

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

**3,5-DİMETİLPİRAZOLİNYUM PİKRAAT MOLEKÜLÜNÜN
GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pervin SOYAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU

Eylül 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,5-DİMETİLPİRAZOLİNYUM PİK RAT MOLEKÜLÜNÜN
GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pervin SOYAK

Enstitü Anabilim Dalı

FİZİK

Bu tez 25.09.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Doç. Dr.
Adil BAŞOĞLU**

Jüri Başkanı


**Doç. Dr.
Davut AVCI**

Üye


**Doç. Dr.
Betül USTA**

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Pervin SOYAK

25.09.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Yine değerli katkılarından dolayı değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a, Doç. Dr. Davut AVCI'ya ve Doç. Dr. Ömer TAMER'e de teşekkür ederim.

Değerli arkadaşlarım Çağla ARIÖĞLU, Sümeyye ALTÜRK, Çiğdem GÜNEŞ ve Elif Gizem ÇETİN'e çalışma boyunca desteklerini esirgemedikleri için onlara da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmam boyunca manevi desteğini eksik etmeyen aileme göstermiş oldukları sabırdan dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2017-50-01-046).

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SPEKTROSKOPİ TÜRLERİ	4
2.1. Kızılötesi Spektroskopisi.....	4
2.1.1. Klasik kuram	5
2.1.2. Kuantum kuramı.....	6
2.1.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri	6
2.1.3.1. Gerilme titreşimi	7
2.1.3.2. Açık bükülme titreşimleri	8
2.1.3.2.1. Makaslama	8
2.1.3.2.2. Sallanma.....	9
2.1.3.2.3. Dalgalanma	9
2.1.3.2.4. Kıvrırma	9
2.1.3.2.5. Burulma.....	10
2.1.3.3. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	10
2.1.4. Grup frekansları.....	11

2.1.4.1. Molekül içi etkiler.....	12
2.1.4.1.1. Titreşimsel çiftlenim	12
2.1.4.1.2. Komşu bağ etkisi.....	12
2.1.4.1.3. Elektronik etki.....	12
2.1.4.2. Molekül dışı etkiler	13
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	13
2.2.1. Spektroskopi olarak manyetik rezonans.....	13
2.2.2. Nükleer manyetik rezonansın temel ilkeleri.....	15
2.2.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme	18
2.2.2.2. Spin-spin çiftlenimi	21
2.3. Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi	21
 BÖLÜM 3.	
TEORİKSEL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	23
3.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar	23
3.1.1. Schrödinger denklemi	23
3.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı	24
3.2. Moleküler Spektroskopi Hesaplama Yöntemleri	26
3.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri	26
3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)	26
3.2.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	28
3.2.2.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA).....	29
3.2.3. Hibrit fonksiyonlar	30
3.2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi	30
3.2.3.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli ..	31
3.2.4. Yarı-deneyssel (semi-empirical) moleküler yöntemler	32
3.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması	33
3.3.1. Slater Tip Orbitaller	33
3.3.2. Gaussian tip orbitaller	34
3.3.3. Bölünmüş değerlik temel setleri.....	35
3.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar	35

3.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı.....	36
3.5. Gaussian 09W Programı.....	38
3.6. GaussView 5	39

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	40
4.1. 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP)	40
4.2. DMPP Bileşiğinin Yapısal Parametreleri.....	41
4.3. Kızılötesi Spektrum (İnfrared Spektrum).....	46
4.4. Kimyasal Kayma Değerleri	49
4.5. Elektronik Özellikler ve FMO Enerjileri	53
4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz	57
4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi	58
4.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi	59
4.9. Optiksel Sabitler	62
4.9.1. Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k)	64
4.9.2. Dielektrik Sabitler	68

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

B3LYP	: Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
$c_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
DMPP	: 3,5-dimetilpirazoliniyumpikrat
E	: Elektron yükü ($1e=1,6 \times 10^{-19}C$)
E_{top}	: Sistemin toplam enerjisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrarot
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
Hartree	: Hartree birimi (27,192 eV)
h	: Planck sabiti
$\hbar$	: h Planck sabitinin 2π 'ye bölümü
H_0	: Manyetik alan şiddeti
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HSEH1PBE	: Perdew ile kombine Heyd–Scuseria–Ernzerhof hybrid (Heyd–Scuseria–Ernzerhof hybrid combined with Perdew)
$\vec{l}$	: Açısal momentum
I	: Çekirdek spini
IR	: Infrared
J	: Spin yarıлма sabiti
LSD	: Liserjik Asit Dietilamid

μ	: Etkin kütle
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
$T_{\text{ç}}$	: Çekirdeğin kinetik enerjisi
TMS	: Tetrametilsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)
UV	: Ultraviyole
$V_{\text{çç}}$	: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\text{çe}}$	: Çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi
V_{ee}	: Elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi
W_0	: Larmor frekansı
Γ	: Jiromanyetik oran, düzlem dışı açılı bükülmesi
δ	: Açılı bükülme titreşimi
ΔE	: Enerji farkı
δ_s	: Makaslama
Z	: Relative spin polarizasyonu
λ	: Dalga boyu
ρ_r	: Sallanma
Σ	: Perdeleme sabiti
τ	: Burulma, kıvrılma
ν	: Frekans, gerilme titreşimi
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ω	: Dalgalanma

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. (a) Simetrik gerilme titreşimi. (b) Asimetrik gerilme titreşimi.....	8
Şekil 2.2. Açık bükülme titreşimi	8
Şekil 2.3. Makaslama titreşimi.....	8
Şekil 2.4. Sallanma titreşimi	9
Şekil 2.5. Dalgalanma titreşimi.....	9
Şekil 2.6. Kıvrılma titreşimi.....	10
Şekil 2.7. Burulma titreşimi.	10
Şekil 2.8. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	10
Şekil 2.9. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı	15
Şekil 2.10. Bir atomun enerji soğurması veya salması.	17
Şekil 2.11. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) dış manyetik alandaki enerji seviyeleri.....	18
Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması	35
Şekil 3.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.....	38
Şekil 4.1. DMPP molekülünün reaksiyon ve şematik gösterimi	40
Şekil 4.2. (a) DMPP'nin deneysel tek kristal yapısı [3], (b) ve (c) DMPP'nin CCDB'den alınan [56] deneysel tek kristal yapısının ön ve yan görüntüleri. (d) ve (e) DMPP'nin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen teorik geometrik yapısının ön ve yan görüntüleri	43
Şekil 4.3. DMPP bileşiğinin deneysel [3] ve teorik IR spektrumları.....	47
Şekil 4.4. DMPP bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu [3].	51
Şekil 4.5. DMPP bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu [3]	52
Şekil 4.6. DMPP molekülünün metanol çözücüsü içerisindeki deneysel [3] ve teorik soğurma spektrumları	53

Şekil 4.7. DMPP molekülünün katı haldeki deneysel ($A=-\log T$ [3]) ve gaz fazındaki teorik soğurma spektrumu.....	53
Şekil 4.8. DMPP molekülünün gaz fazına ait teorik HOMO ve LUMO orbitalleri.	56
Şekil 4.9. DMPP bileşiğinin B3LYP/6-++311G(d,p) metodu ile alınan MEP görüntüsü.	59
Şekil 4.10. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ($T=10^{-A}$ [3]) ve teorik yüzdelik geçirgenlik spektrumları.	62
Şekil 4.11. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik yüzdelik yansımaya spektrumları.....	63
Şekil 4.12. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel [3] ve gaz fazındaki teorik yüzdelik geçirgenlik spektrumları.	63
Şekil 4.13. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik yüzdelik yansımaya spektrumları.....	64
Şekil 4.14. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik kırılma indisleri.	65
Şekil 4.15. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik kırılma indisleri.	66
Şekil 4.16. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik sönüm katsayıları.	66
Şekil 4.17. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik sönüm katsayıları.....	67
Şekil 4.18. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabitleri.....	69
Şekil 4.19. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik sanal dielektrik sabitleri.	69
Şekil 4.20. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik gerçek dielektrik sabitleri.....	71
Şekil 4.21. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik sanal dielektrik sabitleri.	71

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Infrared spektral bölgeler.....	4
Tablo 2.2. Bazı grup frekansları.....	11
Tablo 4.1. DMPP molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri.	44
Tablo 4.2. DMPP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm-1).	47
Tablo 4.3. DMPP'ye ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm).	52
Tablo 4.4. DMPP bileşiğine ait deneysel ve teorik maksimum elektronik soğurma değerleri, elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.	55
Tablo 4.5. DMPP bileşiğinin gaz fazındaki teorik elektronik özellikleri.	55
Tablo 4.6. DMPP molekülü için hesaplanan teorik doğrusal olmayan optik parametreler.	58
Tablo 4.7. DMPP bileşiğinin B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) yöntemleri ile NBO analizi.	61

ÖZET

Anahtar Kelimeler: 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat, DFT, HSEH1PBE, B3LYP, ^1H ve ^{13}C NMR, IR, UV-Vis, NLO ve NBO analizi.

Bu çalışmada 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP) molekülü üzerine B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak teorik hesaplamalar yapıldı. Bunun için kararlı hal geometrik yapısı, titreşim spektrumu, morötesi soğurma spektrumu, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve daha önce yapılan deneysel çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Kompleks bileşiğin toplam enerjisi, HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanarak kimyasal sertlik ve yumuşaklık özellikleri incelendi. Doğal bağ orbital (NBO) analizi yapılarak molekül içi yük geçişleri araştırıldı. Bileşiğin NLO özelliklerinin incelenmesi için dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerleri hesaplandı. Elde edilen teorik verilere göre bileşiğin NLO malzemeler için iyi bir aday olduğu görüldü. Ayrıca mor ötesi soğurma ve geçirgenlik spektrumları kullanılarak kırılma indisi ve sönüm katsayısına ek olarak gerçek ve sanal dielektrik sabitleri de hesaplandı. Bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi hesaplanarak elektrofilik ve nükleofilik reaksiyon bölgeleri tespit edildi. Tüm hesaplamalar için Gaussian-09W, GaussView-5 ve Swizard programları kullanıldı.

INVESTIGATION OF GEOMETRIC, SPECTROSCOPIC AND OPTICAL PROPERTIES OF 3,5-DIMETHYLPYRAZOLINIUM PICRATE MOLECULE BY THEORETICAL METHODS

SUMMARY

Keywords: 3,5-Dimethylpyrazolinium picrate, DFT, HSEH1PBE, B3LYP ^1H and ^{13}C NMR, IR, UV-Vis, NLO and NBO analysis.

In this study, theoretical calculations were made on 3,5-Dimethylpyrazolinium picrate (DMPP) molecule using B3LYP/6-311++G(d,p) and HSEH1PBE/6-311++G(d,p) methods. For this purpose, its ground state geometric structure, vibration spectrum, ultraviolet absorption spectrum, ^1H and ^{13}C NMR chemical shift values were calculated and compared with the previously performed experimental study results. Total energy, HOMO and LUMO energies of complex compound were calculated and its chemical hardness and softness properties were examined. Natural bond orbital (NBO) analysis was performed to investigate intramolecular charge transitions. Dipole moment, mean polarizability, anisotropy of polarizability and first order hyperpolarizability parameters were calculated in order to investigate the NLO properties of the compound. According to the obtained theoretical data, it was found that the compound is a good candidate for NLO material. In addition, refractive index and extinction coefficients as well as real and imaginary dielectric constants were calculated using ultraviolet absorption and transmittance spectra. Molecular electrostatic potential surface of the compound was calculated and used to determine the electrophilic and nucleophilic reaction sites. Gaussian-09W, GaussView-5 and Swizard programs were used for all calculations.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun fiziksel sınırları ve kimyasal reaksiyon yeteneği hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamaların amacı moleküllerin bazı özelliklerinin tespit edilmesini sağlamaktadır. Kuantum mekaniğinin temelini oluşturduğu bu hesaplama yöntemi ile moleküllerin başta toplam enerjisi, kararlı durum geometrik yapısı, dipol moment ve titreşim dalga sayıları olmak üzere birçok özellikleri hesaplanabilir. Herhangi bir bileşiğin gerçek yapısı ya da kimyası her zaman deneysel çalışmalarla tespit edilir. Bununla birlikte bilgisayarlı hesaplamalar ile bir öngörü ortaya koymak zaman ve maliyet açısından daha avantajlıdır ve oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle ilaç sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır ve geliştirilmesi planlanan bir ilaç hakkında ön bilgiye çok hızlı ulaşılabilmektedir [1].

İlk teorik hesaplamalar 1927'de Walter Heitler ve Fritz London tarafından yapılmıştır. Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak kuantum teorisi ile bir molekülün birçok kimyasal özellikleri hesaplanabilmektedir. 1950'lerde yarı deneysel atomik orbital hesaplamaları bilgisayar yardımı ile İngiltere'de yapılmıştır [2].

Günümüzde zaman açısından kısa süreli ve maliyet açısından hesaplı en yaygın yöntem paket programlarla gerçekleştirilen moleküler modellemelerdir. Bir molekülün atomik pozisyonlarının (atomların koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), moleküler yüzeylerinin ve enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilmesine moleküler modelleme adı verilmektedir. Moleküler modelleme ile moleküllerin geometrileri, geçiş halleri ve enerjileri, kimyasal reaktivite, IR (infrared), UV (ultraviyole) ve NMR (nükleer manyetik rezonans) spektrumları hesaplanabilmektedir. Moleküler modellemenin uygulamaları ise termokimyasal

hesaplamalar, kinetik hesaplamalar, ilaç tasarımı ve malzeme dizaynı şeklinde gerçekleştirilmektedir.

3,5-Dimetilpirazolinium pikrat (DMPP) molekülü T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından sentezlenerek tek kristal X-ışını kırınımı, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları deneysel olarak çalışılmıştır [3].

Bu çalışmada Gaussian 09W [4] ve GaussView 5 [5] paket programları kullanılarak 3,5-Dimetilpirazolinium pikrat (DMPP) molekülünün geometrik, spektroskopik ve optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Geometrik optimizasyon, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma, infrared titreşim frekansı ve elektronik geçiş hesaplamalarında Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu (B3LYP) [6,7] ve Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen metodu (HSEH1PBE) [8] ile 6-311++G(d,p) baz seti [9] kullanıldı. Kimyasal kayma değerleri nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO (gauge including atomic orbital) yaklaşımı [10] ile hesaplandı. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

DMPP bileşiği [3] içerisinde yük transferi oluşan bir moleküldür. Yük transfer kompleksleri akterisitler, fungusitler, böcek öldürücüler ve çeşitli ışıkla çalışan fiziksel ve kimyasal işlemler gibi biyoelektrik ve biyolojik sistemlerde merkezi bir rol oynar [11-14]. Organik komplekslerin yük aktarım etkileşimleri farklı eczacılık alanlarında [15,16], mikro emülsiyon [17] ve ayrıca organik yarı iletkenlerde [18] kullanılmıştır. Organik doğrusal olmayan optik materyaller (NLO) son yıllarda inorganik materyallerinkine eşdeğer yüksek doğrusal olmayan etkinlikleri nedeniyle dikkat çekmiştir [19,20]. Pikrik asit türevleri yanıkların tedavisi, antiseptik ve kanamayı durdurma gibi insan sağlığında kullanılır [21].

Organik doğrusal olmayan (NLO) materyaller, son yıllarda oldukça dikkat çeken bir konu olmuştur. Dipolar molekül komplekslerde doğrusal olmayan optik özellikler, intramoleküler yük transferinden kaynaklanmaktadır [22,23]. Ayrıca hidrojen bağları ve $\pi \rightarrow \pi$ etkileşimleri moleküllerin NLO özelliklerini göstermede önemli bir rol

oynamaktadır [24,25]. Yapılan deneysel çalışmada [3] DMPP'nin NLO özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodları ile hesaplamalar yapılarak DMPP'nin NLO özelliği teorik olarak da incelenmiştir.



BÖLÜM 2. SPEKTROSKOPİ TÜRLERİ

2.1. Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinde (IR) numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ısıtılarak geçen veya soğurulan ışık incelenmektedir [26]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafından soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemidir. Bu ışın enerjisinin soğrulabilmesi için dipol momentin değişmesi gerekmektedir. Yani molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenmektedir. Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Infrared spektral bölgeler.

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Yakın IR bölgesi molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

Orta IR bölgesi moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} arasındadır.

Uzak IR bölgesi ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilmektedir. Dalga sayısı ise 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır.

2.1.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamikte sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişim varsa, bu sistemde bir radyasyon salınımının olduğunu gösterir. Radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansı ile aynıdır. Soğurma ise salınımın tam tersi bir olaydır. Bir sistem yayımlayabildiği frekansa eş değer frekanstaki bir elektromanyetik dalgayı soğurabilir. Molekülün elektriksel dipol moment μ , Kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y ve μ_z şeklinde üç bileşenli bir vektördür. Bir molekül üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol moment veya bileşenlerden en az biri bu frekansta titreşim yapar. Bu titreşimin spektrumu kızılötesi (infrared) bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim kordinantlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında μ dipol momentinin Taylor serisine göre açılımını veren eşitlik;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (2.1)$$

biçiminde yazılabilir. Burada k tüm titreşim kordinatları üzerinden toplamı ifade etmektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse molekülün elektriksel dipol momentini gösteren formül,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (2.2)$$

olarak yazılabilir. Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin aşağıda verilen eşitlikteki gibi sıfırdan farklı olması gerekir [27].

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.3)$$

2.1.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğinde $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile gösterilen n. ve m. titreşim enerji düzeyleri arasında bir geçiş meydana gelmesi için, elektromanyetik dalganın soğurulma şiddetinin ölçüsü olan μ_{nm} geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir:

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.4)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonunu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonunu, $d\tau$ hacim elemanını, μ ise elektriksel dipol moment operatörünü göstermektedir. Denklem (2.2), (2.4) de yerine konulursa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde bir eşitlik elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduklarından dolayı ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş ihtimali $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu sebeple kızılötesi spektroskopide bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için titreşim sırasında moleküle ait elektriksel dipol momentinde net değişim sıfırdan farklı olmalıdır [28].

2.1.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

İki ve üç atomlu basit moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin soğurmaya neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkün olmaktadır. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde farklı atomlar ve bağlar bulunabileceğinden çok sayıda titreşim vardır. Molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşim veya normal mod olarak adlandırılır. Çok atomlu bir molekülün olası titreşimlerinin sayısı şu şekilde bulunabilir. Uzaydaki herhangi bir konumu belirlemek için üç koordinat

gerekir. N tane konumu belirlemek için ise $3N$ tane koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir: Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ 'dir. Bir molekülün hareketleri tanımlanırken, molekülün kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında dönmesi ve her bir atomunun diğer atomlara göre bağıl hareketi göz önüne alınır. Moleküldeki bütün atomların öteleme hareketini ve dönme hareketini tanımlamak için üçer tane olmak üzere 6 tane serbestlik derecesi gerekir. Geri kalan $3N-6$ tane serbestlik derecesi atomlar arası hareketle ilgilidir ve aynı zamanda molekül içindeki olası titreşimlerin sayısını gösterir [29]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N-5$ 'dir.

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, $N-1$ tane bağ oluşacağından $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi açılı bükülme titreşimi ve geriye kalan $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise $2N-4$ tane açılı bükülme titreşimi ve geriye kalan $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri gerilme, düzlem içi açılı bükülme ve düzlem dışı açılı bükülme olmak üzere temel olarak üçe ayrılmaktadır [30].

2.1.3.1. Gerilme titreşimi

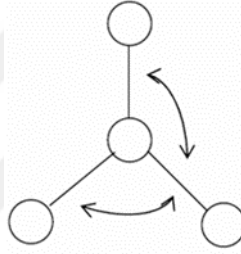
Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması (Şekil 2.1.a) simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa (Şekil 2.1.b) asimetrik gerilme titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.



Şekil 2.1. (a) Simetrik gerilme titreşimi. (b) Asimetrik gerilme titreşimi.

2.1.3.2. Açık bükülme titreşimleri

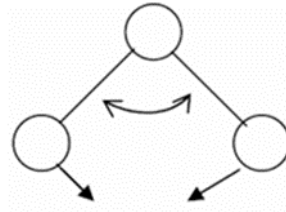
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.2.). Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.



Şekil 2.2. Açık bükülme titreşimi

2.1.3.2.1. Makaslama

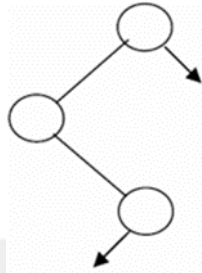
İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir (Şekil 2.3.). Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir ve δ_s ile gösterilir.



Şekil 2.3. Makaslama titreşimi

2.1.3.2.2. Sallanma

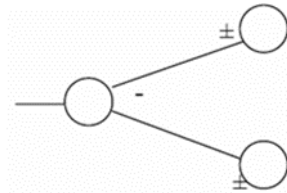
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir (Şekil 2.4.). İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır ve ρ_r ile gösterilir.



Şekil 2.4. Sallanma titreşimi

2.1.3.2.3. Dalgalanma

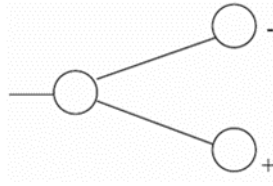
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir (Şekil 2.5). Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir ve ω ile gösterilir.



Şekil 2.5. Dalgalanma titreşimi

2.1.3.2.4. Kıvrırma

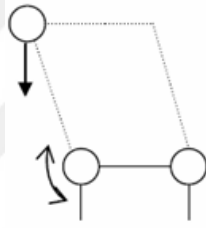
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir (Şekil 2.6.). Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir, bağın deformasyonu söz konusu değildir ve t ile gösterilir.



Şekil 2.6. Kırılma titreşimi.

2.1.3.2.5. Burulma

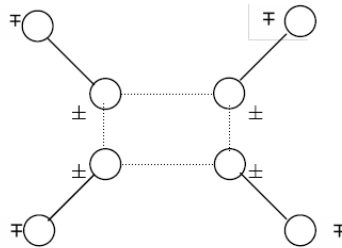
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 2.7.) ve τ ile gösterilir.



Şekil 2.7. Burulma titreşimi.

2.1.3.3. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir (Şekil 2.8.). Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir.



Şekil 2.8. Düzlem dışı açı bükülmesi.

2.1.4. Grup frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmektedir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı genlikleri farklı ise bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [31]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$) veya ağır atomlar ($\equiv\text{C}-\text{Br}$, $\equiv\text{C}-\text{F}$) içeren gruplardır.

Tablo 2.2. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
$-\text{O}-\text{H}$ gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
$-\text{N}-\text{H}$ gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
$-\text{C}-\text{H}$ gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
$-\text{C}-\text{H}$ gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
$-\text{CH}_3$ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 ± 10 ve 2872 ± 5
$-\text{CH}_2$ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ± 10 ve 2853 ± 10
$-\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
$-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
$-\text{C}=\text{O}$ gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
$-\text{NH}_2$ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
$-\text{CH}_2$ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
$-\text{CH}_3$ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
$\text{C}-\text{CH}_3$ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
$-\text{S}=\text{O}$ gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
$-\text{C}=\text{S}$ gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
$-\text{C}-\text{H}$ düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 2.2.'de bazı grup frekansları verilmiştir. Grup frekansları bir kısım faktörlerden etkilenmektedirler. Grup frekanslarına etki eden faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [32].

2.1.4.1. Molekül içi etkiler

2.1.4.1.1. Titreşimsel çiftlenim

Bir molekülde frekans değerleri yakın olan iki titreşim arasında veya aynı atoma bağlı iki titreşim arasında görülmektedir. İki atomlu C=O molekülü buna örnek verilebilir. CO₂ için elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm⁻¹'de gözlenebilmesi hesaplanabilir. Ancak CO₂ molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm⁻¹'de bir pik gözlenmeyip 1340 cm⁻¹ ve 2350 cm⁻¹ olmak üzere iki gerilme titreşimi gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

2.1.4.1.2. Komşu bağ etkisi

Birbirine komşu olan iki bağdan birinin kuvvet sabitinin azalması, diğer bağın kuvvet sabitinin de azalmasına sebep olur ve bundan dolayı bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Nitril (R-C≡N, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiğinde titreşim frekansının düştüğünün gözlenmesi örnek olarak verilebilir.

2.1.4.1.3. Elektronik etki

Elektronik etki atomik bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getirir. Bu indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki bölümde ele alınabilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkilerdir. Rezonans etki elektronların yerlerinin birbirine göre farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Burada yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [33].

2.1.4.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu gaz fazında iken daha iyi gözlemlenir. Çünkü moleküller arası uzaklık fazla olduğundan her bir molekül normal titreşimini sağlamaktadır. Ancak sıvı halde iken daha yakın olan moleküller birbirlerinden etkilenip farklı sonuçlar çıkabilir. Bu durum dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki türdür.

Polar özelliği olan bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşim olarak ifade edilmektedir. Aseton molekülünün $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$ gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı halindeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [34]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki $\text{C}=\text{O}$ grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı biraz daha artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olur. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilir. Hidrojen bağından kaynaklanan kaymalar, dipolar etkilerden kaynaklanan kaymalardan daha büyüktür [35].

2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

2.2.1. Spektroskopi olarak manyetik rezonans

Manyetik Rezonans bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçmektedir.

Spinlerin hem kendi aralarında hem de çevresi ile etkileşimleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları incelenen maddenin yapısını çözümlemeye götürür. Bu

nedenle manyetik rezonans değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Burada moleküler yapı ve etrafındaki elektron bulutlarının dinamiği araştırılmakla birlikte yapıda kaç çeşit proton olduğu, spinin varlığı, halka yapılarının ve molekül gruplarının varlığı belirlenmektedir. Daha sonraları biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları ortaya çıkmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) 1946 yılında ilk kez Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürülmüştür. Bunu izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçilerek organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar elde edilmiştir. NMR spektroskopisinin çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemede gösterdiği bu başarısı onu daha sonraki yıllarda biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

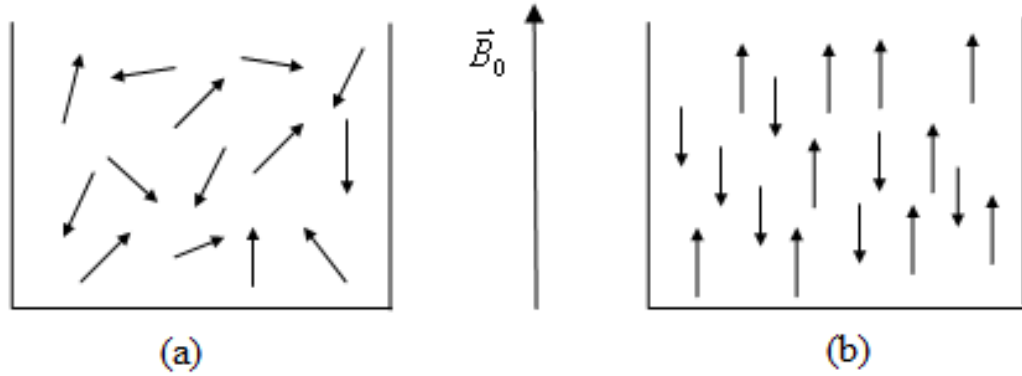
Böylece başlangıçta fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur. Gerçekte, manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

Manyetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi ilk kez 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi Tekniği olarak bilinmektedir. Bugün bu teknik kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir.

2.2.2. Nükleer manyetik rezonansın temel ilkeleri

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle şöyle açıklanabilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal frekansları birbirine eşit oldukları zaman aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans denir.

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ve açısal momentumu olan manyetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Manyetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneğidir. Çoğu çekirdek spine (I) ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma ($\vec{I}$) ve manyetik momente ($\vec{\mu}$) sahip olur.



Şekil 2.9. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı

Manyetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan, kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektriksel yüke sahip, kendi manyetik alanını oluşturan (proton, ^1H vb.) bu çekirdeklere dışarıdan bir $\vec{B}_0$ manyetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Manyetik bir çekirdek bir dış manyetik alana konulduğunda

çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olur. Şekil 2.9.'da gösterilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.

Çekirdek spin kuantum sayısı I olmak üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum bileşeni,

$$I_z = m_{I(\max)} \hbar \quad (2.6)$$

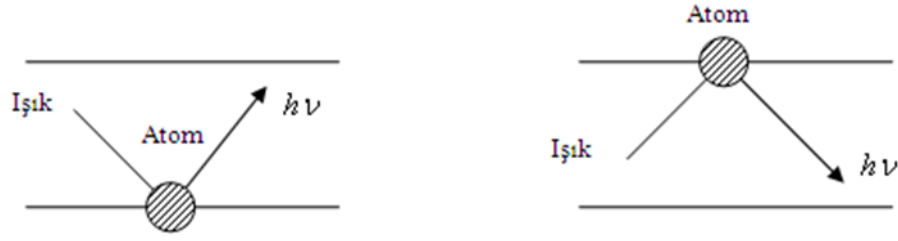
eşitliği ile bulunur. Çekirdekler spinlerine göre gruplandırılabilir. Açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklerde ($I=0$) asla manyetik rezonans gözlenmez. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S izotopları bunlara örnek olarak verilebilir. $I=1/2$ spinine sahip olan çekirdekler ^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , $I=1$ spinine sahip olan çekirdekler ^2H , ^{14}N ve $I>1$ olan çekirdekler ^{10}B , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{35}Cl izotoplardır.

Manyetik moment ile açısal momentum doğru orantılıdır ve aşağıdaki denklem ile aralarındaki ilişki verilmektedir.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.7)$$

Burada γ jiromanyetik orandır ve farklı çekirdekler için değeri değişmektedir. Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler dış manyetik alanda iken farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Bu enerji seviyeleri arasındaki farkı ν frekanslı elektromanyetik dalganın $\Delta E = h\nu$ eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da gösterilen bu ifade manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır.

Kuantum mekaniğinde rezonans elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesidir. Atom ile elektromanyetik dalga birbiri ile bütünleşen iki periyodik sistem olarak düşünülmektedir. Elektromanyetik dalgadan atoma enerji aktarılır veya uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik dalga yayılımı meydana gelir. Bunlara sırasıyla enerji soğurma ve salınımı denir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Bir atomun enerji soğurması veya salması.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde ν rezonans frekansının değeri radyo frekans bölgesine karşılık gelmektedir.

Manyetik moment $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan dış $\vec{B}_0$ manyetik alan ile etkileşmesi Zeeman etkileşmesi olarak isimlendirilir. Zeeman etkileşmesinde hamiltoniyen ($\hat{H}$) işlemcisi

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir. (2.6) ve (2.7) eşitlikleri kullanılarak yeniden düzenlenirse,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (2.9)$$

olarak elde edilir. Burada $\vec{I}$ 'nin büyüklüğü $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ ile ifade edilir.

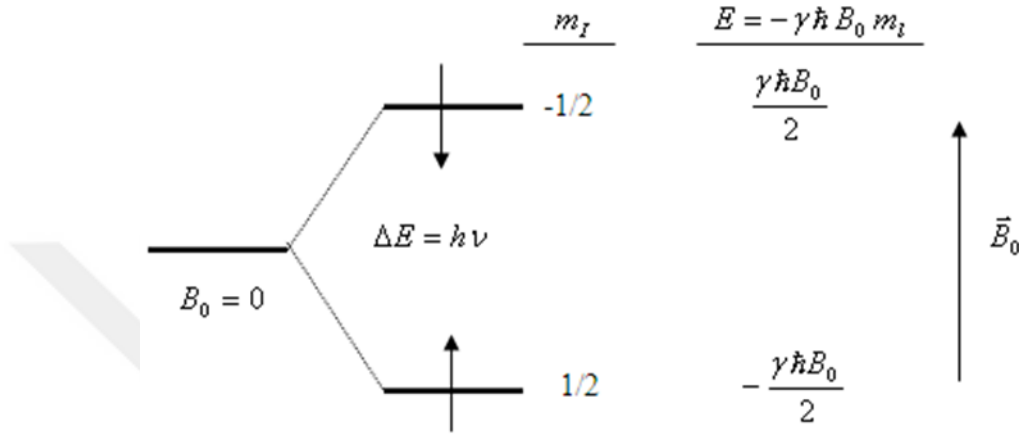
Uygulanan dış $\vec{B}_0$ manyetik alanı z eksenı yönündedir ve çekirdek spininin z bileşeni $I_z = m_I \hbar$ şeklinde olduğundan,

$$E = -\gamma \vec{B}_0 m_I \hbar \quad (2.10)$$

ifadesiyle hamiltoniyene karşılık gelen enerjili özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı rezonans şartı olan ($E=h\nu$) ile birleştirilirse $\Delta E=h\nu=\hbar\gamma B'$ dan,

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.11)$$

denklemleri elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı olan m_I , $-I$, $-I + 1$, ... $I - 1$, I değerlerini alıp toplam olarak $2I + 1$ tanedir. Buna göre spin kuantum sayısı I olan çekirdek, dış manyetik alan içerisinde $2I + 1$ tane farklı enerji seviyesine ayrılır. Şekil 2.11.'de verilen örnekte çekirdek spin kuantum sayısı $1/2$ olan proton için iki farklı enerji seviyesi görülmektedir.



Şekil 2.11. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) dış manyetik alandaki enerji seviyeleri.

NMR'da etkileşme hamiltoniyen ifadesi sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda hamiltoniyen iki terimden ibarettir.

$$\hat{H} = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (2.12)$$

Yukarıdaki eşitlikteki birinci terim kimyasal kayma, ikinci terim ise spin-spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Ayrıca Ω_I , I spini için Larmor frekansıdır.

2.2.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme

Elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan

değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Elektronların, çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir.

Atom manyetik alana maruz kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönelir.

$$B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) = H \quad (2.13)$$

eşitliğine göre dıştan uygulanan B_0 manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir.

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle δ^{C-H} değeri, δ^{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler. Bir çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise (elektron verici) meydana gelecek manyetik alan şiddeti o kadar fazla olacağından kimyasal kayma daha düşük değerde yani yukarı alanda gözlenir. Ters durum olan çekirdek etrafında elektron yoğunluğunun az olması (elektron çekici) durumunda ise kimyasal kayma daha yüksek değerde yani aşağı alanda gözlenecektir. Kimyasal kayma, bir protonun

rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim alan şiddeti ile doğru orantılı olacaktır. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazla ise, bu fark o oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve bu değer 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü ortaya çıkar.

$$\delta = (\nu_{num} - \nu_{stan}) \times 10^6 / \nu_{cihaz} \quad (2.14)$$

Yukarıdaki eşitlikteki δ kimyasal kayma, ν_{num} numunenin rezonans frekansı, ν_{stan} standardın rezonans frekansı ve ν_{cihaz} cihazın çalıştığı frekans olarak adlandırılır.

Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]. Bu maddenin kullanılmasının bir çok nedeni vardır. Bunlar sırası ile ucuz ve teminin kolay olması, kimyasal maddelerle rezonansa girmemesi, kaynama noktası düşük olduğu için ölçümden sonra ortamdan hemen uzaklaştırılması, 12 eşdeğer protona sahip olduğundan ^1H NMR'ının singletten (tek pik) oluşması ve bu singlet değerinin çalışılan bileşiklere göre daha yukarı alanda olmasından dolayı piklerin birbirine karışmaması ve ^1H NMR'ının da aynı şekilde singletten oluşması şeklinde sıralanabilir. TMS ile karşılaştırma yapılırken TMS' nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir. Diğer piklerin kimyasal kayma değerleri ise TMS'nin kaynama değerine göre eşitlik 2.15'deki bağıntı ile verilir.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6 \quad (2.15)$$

Karbon-13 (^{13}C) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi verir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren ^{12}C izotopu iken spini olan ^{13}C karbon izotopu % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir ^{13}C çekirdeğinin paralelden paralel olmayana geçişi düşük enerji geçişidir. Sonuç olarak ^{13}C NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir. ^{13}C çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken, ^1H NMR spektrumları ile karşılaştırılınca, ^{13}C -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu ^{13}C çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini

yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle ^{13}C NMR spektrumlarında ^{13}C - ^{13}C yarıma örnekleri hiç gözlenmez. ^{13}C -NMR' daki kimyasal kaymalar ^1H NMR' da gözlenenden daha büyüktür. ^{13}C soğurması TMS' den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [36].

2.2.2.2. Spin-spin çiftlenimi

Çekirdeklerin spin enerji seviyeleri bunlara komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından sağlanır. Kimyasal ve manyetik çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirlerinin NMR hatlarını değişikliğe uğratmazlar. Spin-spin etkileşmesiyle bir çekirdeğin NMR sinyali I spin değerli n tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından $2nI + 1$ farklı enerji düzeyine yarılır. Bu olaya spin-spin yarıması denir. OH bağındaki H atomunun çekirdeği hareketli olduğundan komşu çekirdeklerden etkilenmez. Birbirine komşu olan iki eşdeğer H arasında kalan Hidrojenler, komşu Hidrojen sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılır. Eğer komşu Hidrojenler eşdeğer değilse komşu Hidrojen sayısı toplamının 2 katına yarılır. Bu spin-spin yarıma miktarı birimi Hz olan ve J ile gösterilen spin-spin yarıma sabiti ile belirlenir. Burada n proton spinini etkileyen eşdeğer durumdaki $I = 1/2$ spin değerine sahip çekirdeklerin sayısıdır.

2.3. Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Bu spektroskopide yaklaşık olarak 160–780 nm aralığındaki elektromanyetik dalga kullanılır. Şiddeti I_0 olan bir elektromanyetik dalga b kalınlığındaki bir hücrede bulunan çözelti halindeki molekül tarafından soğurulur ve I şiddeti ile hücreyi terk eder. Organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılan bu spektroskopi hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya soğurmanın (A) ölçümüne dayanır. Bu spektroskopide molekülün soğurduğu enerji elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığı için morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisine elektronik spektroskopi de denilmektedir [37].

Elektronlar bulundukları orbitallere göre farklı çekim kuvvetlerinin etkisindedir. Bundan dolayı soğurma yapan değerlik elektronları üç farklı elektronik geçiş yaparlar. Bu geçişler π , σ ve n orbitalleri arasında meydana gelen yüksek enerjili geçişlerdir. Organik moleküllerdeki σ ve π bağı geçişlerini oluşturan atomik orbitaller σ^* ve π^* karşı bağ orbitallerini de oluştururlar. Bağ yapmayan orbitaldeki elektronlara n elektronu denir ve bağ yapmadıkları için karşı bağ orbitaline sahip değildirler.

d-d elektronik geçiş tipi koordinasyon komplekslerinde d ve f orbitalleri arasında gözlenmektedir. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu değildir. Bu geçişler yakın IR ve UV-Vis bölgesinde meydana gelir. Metalin d orbitalindeki bir elektron aynı metalin diğer bir d orbitaline geçmesi olayıdır. Genelde yasaklı geçişler olmasından dolayı ışık soğurması zayıftır.

Yük aktarım geçişleri ligand orbitali olan bir molekülden metal orbitali olan diğer bir moleküle veya tersine gerçekleşen bir elektronik geçiş türüdür. Bu geçiş sonucunda atomların başlangıç ve son durumdaki yüklerinde önemli değişiklik olur. Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli olduğu için geçiş olasılığı fazladır ve ışık soğurması çok şiddetlidir [38].

BÖLÜM 3. TEORİKSEL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası Schrödinger denkleminin çözümüdür. Schrödinger denklemini tam olarak çözebildiğimiz tek sistem hidrojen atomudur. Çok elektronlu bir atom veya molekül için Schrödinger denklemi içerdiği matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Çözüm için yaklaşık yöntemler kullanmak gerekir. Bu bölümde moleküler modellemede kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerin dayandığı temel ilkeler ve yaklaşım yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar

3.1.1. Schrödinger denklemi

Doğadaki tüm kavramlar hem dalga hem de parçacık özelliği göstermektedir. Enerjinin kesikli değerlerde olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi olayların açıklanmasında kuantum mekaniğine ve Schrödinger denklemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini belirlemek için Schrödinger eşitliğinin sağlanması gerekir. Sisteme ait bütün fiziksel özellikler bu dalga fonksiyonu ile bulunabilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (3.1)$$

olarak verilir. Denklem 3.1.'de belirtildiği gibi Ψ dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve $\hat{H}$ Hamiltoniyen operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve $\hbar$, h Planck sabitinin 2π ye bölümü olmak üzere Hamiltoniyen operatörü:

$$\hat{H} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (3.3)$$

formundadır. Schrödinger denkleminin tam çözümü bir elektronlu atomlar için mevcuttur. Bu eşitliğin birden fazla elektron içeren bir sistem için çözülebilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$E_{Top} = T_{\text{ç}} + T_e + V_{\text{çe}} + V_{ee} + V_{\text{çç}} \quad (3.4)$$

Burada E_{top} sistem toplam enerjisini, $T_{\text{ç}}$ çekirdek kinetik enerjisini, T_e elektron kinetik enerjisini, $V_{\text{çe}}$ çekirdek-elektron çekim enerjisini, V_{ee} elektron-elektron itme enerjisini, $V_{\text{çç}}$ çekirdek-çekirdek itme enerjisini temsil etmektedir. Çok elektronlu (parçacıklı) bir sistemin Schrödinger denklemi tam olarak çözülememektedir. Bu nedenle bazı yaklaşımlar yapmak gerekmektedir. Bunlardan en yaygın olanı, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümündeki yaklaşımlardan birincisidir ve moleküler problemi elektronik ve nükleer hareketleri ayırarak basitleştirir.

Bir protonun kütlesi (1.673×10^{-27} kg), bir elektronun kütlesinden (9.11×10^{-31} kg) 1840 kat daha fazla olduğundan dolayı bu yaklaşım yapılmaktadır. Çekirdek elektrona göre çok yavaş hareket etmektedir. Bu yüzden bir moleküler sistemdeki elektronların dağılımını, elektronların hızlarına göre değil, çekirdeklerin konumuna göre

incelenmelidir. Başka bir görüşe göre çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltoniyen denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (3.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne olanak sağlar. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilir. Çekirdekler arası itme etkileşimi ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak isimlendirilir ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir. Bu Hamiltoniyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılarak çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim seviyeleri ifade edilebilir. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi $E = E_e + E_\chi$ olarak ifade edilmektedir.

Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilmektedir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üç kısma ayrılabilir. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilmektedir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olduğu için titreşim-dönü enerjileri etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi $E_\chi = E_{tit} + E_{dönü}$ şeklinde yazılabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$E_{Top} = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (3.6)$$

3.2. Moleküler Spektroskopi Hesaplama Yöntemleri

3.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Ab-initio moleküler kuantum mekaniksel yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab-initio metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine Planck sabiti, ışık hızı ve elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler kullanılarak Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne ulaşılmaktadır [39].

Ab-initio hesaplamalarının avantajları ve tercih edilmesi, geniş aralıklı sistemler için elverişli olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Bu hesaplama yöntemi birçok sistem için elverişli sonuçlar sağlamakta ve tercih edilen molekül küçüldükçe doğruluk oranı artmaktadır.

Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metotları moleküllerin yapılarının belirlenmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri hesaplamak için ideal metotlardır.

3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Bu yöntem, 1970’lerde katıhal hesaplamaları için yaygın olarak kullanılmıştır. Kuantum kimyasında 1990’lara kadar doğru bir metot olarak kabul edilmemiştir [40].

Günümüzde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında kullanılan bir hesaplama yöntemidir. Ancak bu metot molekülün temel hal özelliklerini ve uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplayamamaktadır.

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT metoduna ilginin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini

içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermektedir [41].

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanmaktadır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 senesinde Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori üzerine inşa edilmiştir. Temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilmektedir. Yani sistemin enerjisi ile elektron yoğunluğu arasında birebir ilişki vardır. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsız bir şekilde aynı sayıda değişkene bağlıdır. Farklı yoğunluklar farklı temel hal enerjileri vermektedir. Buna rağmen buradaki tek problem bu iki niceliği birbirine bağlayacak fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metodunun amacı elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir [37,38].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [42]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylelikle toplam elektronik enerji ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Kohn ve Sham yaptıkları çalışmada elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir [43].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.7)$$

eşitliğindeki E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimini, E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimini göstermektedir. E^J : Elektron-elektron itme terimidir (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi). E^{XC} : Değiş-tokuş korelasyon (exchange correlation) terimi geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir. Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. E^J aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.8)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar. E^{XC} değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun asimetrik olmasından doğan değişim enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur. Hohenberg ve Kohn, E^{XC} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir. E^{XC} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (3.9)$$

ρ_α : α spin yoğunluğudur, ρ_β : β spin yoğunluğudur, $\rho_\alpha + \rho_\beta$: elektron yoğunluğudur. E^{XC} genelde iki kısma ayrılmaktadır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren değişim ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren korelasyon kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.10)$$

Buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Değişim ve korelasyon kısımları da yerel fonksiyonlar ve gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

3.2.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham 1965'te yayınladıkları makalelerinde aynı zamanda değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini de (E^{XC}) tanımlamaya çalıştılar. Bu çalışmada her bir bölümlenmiş yerel bölge elektron yoğunluğunun aynı yoğunlukdaki homojen elektron gazının davranışına yakın özellikler gösterdiği kabul eden LDA yaklaşımını önerdiler.

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

eşitliğindeki ρ elektron yoğunluğu r 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

3.2.2.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımındaki elektron yoğunluğu ile ilgili yaklaşım bazı durumlarda istenen keskinlikte sonuçlar vermemektedir. Bu durumu düzeltmek amacıyla LDA' dan sonra atılan ilk adım genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır (GGA). Becke; 1988'lerde LDA değişim fonksiyonuna dayandırılan bu (gradient-corrected exchange) fonksiyonu formüle etmiştir. Bu yaklaşımda E^{XC} fonksiyoneli yük yoğunluğunun gradyanı da eklenerek geliştirilmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.12)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\nabla \rho| \quad (3.13)$$

γ : soy gaz atomlarının bilinen değişim enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree bulmuştur. (3.12.) denkleminde bakılırsa Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir. Aynı tür fonksiyonlar korelasyon fonksiyonları için de verilebilir.

Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (3.14)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3.16)$$

şeklindedir. r_s yoğunluk parametresi, ζ relative spin polarizasyonudur. $\zeta=0$ α ve β yoğunluklarına uymaktadır. $\zeta=1$ tüm α yoğunluklarına uymaktadır. $\zeta=-1$ tüm β yoğunluklarına uymaktadır. GGA tabanlı çalışmalar genellikle bağ uzunluklarını, moleküllerin bağlanma enerjilerini ve örgü sabitleri gibi nicelikleri LDA'dan daha doğru hesaplayabilir. Fakat yoğunluğun homojen olduğu bazı durumlarda LDA deneysel kristal örgü sabitlerine çok daha yakın sonuçlar elde edebilmektedir.

Hem GGA hem de LDA örgü parametrelerini istenen hassaslıkta hesaplasa bile materyalin bazı elektronik özelliklerini tanımlamada yeterli değildir. Örneğin, bant aralığını gerçek değerinin çok altında bulurlar. DFT bir temel durum teorisidir. İletim bandı gibi uyarılmış durumun özelliklerini doğru vermesi beklenemez. Ayrıca HF teorisinde olduğu gibi elektronların kendisi ile etkileşimini sadeleştirecek bir değiş-tokuşa sahip değildir. Bu durum özellikle geçiş metal oksitleri ve nadir elementlerde daha fazla görülmektedir. Bu nedenle hibrit fonksiyonları ortaya çıkmıştır.

3.2.3. Hibrit fonksiyonlar

Hibrit fonksiyonlar Schrödinger Dalga Denklemi'nin çözümü için problemin değiş-tokuş kısmı için sunulan tam sonuçları, korelasyon için sunulan yaklaşımlarla birleştirilerek elde edilen hesaplama metotlarıdır. Toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi değerleri diğer yöntemlere göre daha iyi hesaplamaktadırlar. Hibrit fonksiyonlar iki şekilde kullanılır.

3.2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

En yaygın kullanılan hibrit fonksiyonudur. B, fonksiyonun değiş-tokuş kısmını çalışan Becke' nin kısaltmasıdır. LYP ise fonksiyonun korelasyon kısmını çalışan Lee, Yang ve Parr' ın kısaltmasıdır. Becke, değişim ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır [44,45].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (3.17)$$

Burada c' ler sabitlerdir. B3LYP modelinde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.18)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Böylece B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.19)$$

3.2.3.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli

Standart DFT metodundaki E^{xc} enerjisi tam olarak ifade edilememektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri standart DFT'de LDA veya GGA yaklaşımlarıyla ele alınmaktadır. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu E^{xc} enerjisinin daha doğru hesaplanması için geliştirilen hibrit yöntemlerden biridir. DFT-GGA'da E^{xc} fonksiyoneli geliştirilmek için HF değiş-tokuş enerjisi belirli bir oranda katılmaktadır. HSE, HF metodunun uzun menzil (long range, LR) kısmının perdelenmesi için Coulomb potansiyelini yalnızca değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önermektedir. Bu durumda elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğer tüm Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatöründe eşitlikteki ilk terim kısa menzil (SR) ve ikinci terim ise uzun menzil (LR) olmak üzere,

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.20)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ 'dir ve ayarlanabilir menzil ayırma parametresidir. HSEH1PBE ise literatürde HSE06 olarak bilinir. HSE fonksiyonunun yeniden parametrize edilmiş halidir. HSE fonksiyonunun denklemi ise;

$$E_{HSE}^{XC} = \alpha E_{HF,SR}^X(\omega) + (1 - \alpha) E_{PBE,SR}^X(\omega) + E_{PBE,LR}^X(\omega) + E_{PBE}^C \quad (3.21)$$

şeklinde verilmektedir. Burada α , karıştırma katsayısıdır ve pertürbasyon teorisi hesapları ile $\frac{1}{4}$ olarak belirlenmiştir [46,47].

3.2.4. Yarı-deneysel (semi-emprical) moleküler yöntemler

Yarı-deneysel metotlar, deneysel sonuçların yanı sıra ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için incelenen moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden ve deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Başka bir deyişle yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözmektedirler.

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilmektedir.

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır [48].

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması sırasıyla: i) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılması, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilmesi, iii) Enerji minimumlaştırılması şeklinde yapılır.

3.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Temel setler, bir atomun orbital şekillerini tanımlamada kullanılan fonksiyonlar topluluğudur. Moleküler orbitaller temel fonksiyonlarının doğrusal bileşimi alınarak oluşturulur. Yarı-deneysel yöntemlerin çoğu sabit temel seti kullanır. HF ya da DFT hesaplamaları ise temel set seçimine dayalı yöntemlerdir. Kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalarda seçilen yöntem ne kadar önemli ise kullanılan temel set de o kadar önemlidir [49,50].

Çok elektronlu bir sistemin özelliklerini belirleyebilmek için yapılan hesaplamalarda birçok moleküler integral ile karşılaşılır. Bu integrallerin çözümü zordur ve zaman almaktadır. Bu nedenle moleküler hesaplamalarının başarısı, doğru temel set seçimine bağlıdır. İyi bir temel set moleküle ait orbitalleri iyi bir şekilde tanımlamalı ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamalıdır. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistemler için en yaygın kullanılan temel setler Slater tip orbitaller ve Gaussian tipi orbitallerdir [51].

3.3.1. Slater Tip Orbitaller

Hartree-Fock hesaplamalarında bilinen en iyi tür orbitaller, Slater tip orbitallerdir (STO). Slater tip orbitaller,

$$\chi(r, \theta, \phi, \eta, n, l, m) = \frac{(\eta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.22)$$

şeklinde tanımlanır. Burada n , baş kuantum sayısı, l orbital açısal momentum kuantum sayısı, m orbital manyetik kuantum sayısı ve η , atom numarasına bağlı Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir. $Y_l^m(\theta, \phi)$, küresel harmonik fonksiyonlarıdır ve orbitallerin şeklini belirler.

STO'lar atomlara ve küçük moleküler yapılara ait hesaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak orta büyüklükteki moleküler yapılara doğru gidildikçe, kullanılan baz seti sayısı N olmak üzere, işlemlerdeki integrallerin sayısı N^4 olarak artmaktadır. STO ile yapılan hesaplamalar çok iyi sonuç vermesine rağmen karşılaşılan integraller zor olmakta ve zaman almaktadır. Bu problemi halledebilmek için 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gaussian tipi orbitaller geliştirilmiştir [52].

3.3.2. Gaussian tip orbitaller

Moleküler integral işlemlerinde karşılaşılan temel problem çok merkezli integrallerin çözümüdür. Gaussian tipi orbitaller (GTO),

$$\chi(x, y, z, \eta, i, j, k) = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\eta)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\eta(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.23)$$

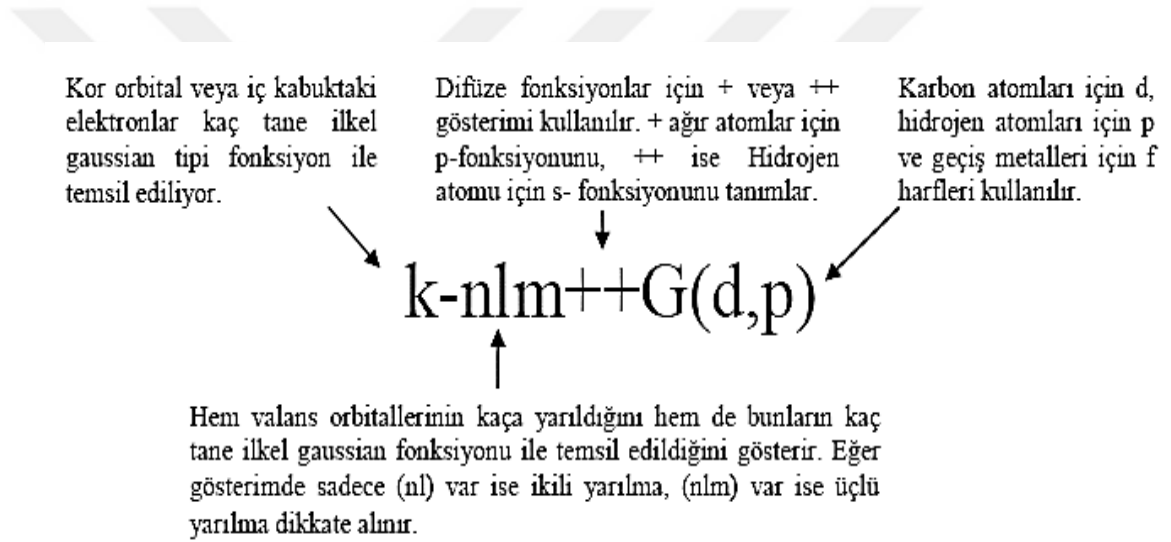
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (3.24)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada r , kartezyen koordinatları gösterir. Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan Gaussian fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi Gaussian orbitali olarak adlandırılır. GTO'lar, $\exp(-\eta r^2)$ ile karakterize edildiklerinden elektron itme integrallerinin kolay hesaplanmasını sağlarlar. Ayrıca farklı noktalarda merkezlenmiş herhangi iki Gaussian integralinin çarpımı, üçüncü bir noktada merkezlenmiş tek bir Gaussian integrali gösterilebilir. O halde dört-merkezli integraller her zaman iki merkezli integraller olarak ifade edilebilir [50-52]. GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edemezler. Bu yüzden moleküler integral hesaplamalarında GTO kadar kolay ve STO kadar doğru sonuç veren temel setlere ihtiyaç duyulmuştur.

Bu problemlerin üstesinden gelebilecek günümüzde birçok temel set geliştirilmiştir. Bu temel setlerin dayandığı temel kural GTO'nun doğrusal bileşimlerini kullanarak STO'lar kadar doğru sonuçlar verebilecek fonksiyonlar elde etmektir.

3.3.3. Bölünmüş değerlik temel setleri

Bir molekülün oluşumu sırasında atomların değerlik orbitalleri bağ yapımına alt kabuk orbitallerinden daha çok katkıda bulunmaktadır. Bu durumda atomun değerlik orbitalleri daha esnek özelliğe sahip olmalıdır. $k-nlmG$ temel seti ifadesinde, k iç kabuktaki elektronların temsil edileceği ilkel gaussian tipi fonksiyonların sayısını gösterir. nlm ise hem değerlik orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bu orbitallerin kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini göstermektedir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarılmayı, (nlm) var ise üçlü yarılmayı dikkate almaktadır. (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.

3.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar

Molekül içinde çekirdeklerin birbirleri etrafındaki elektron yoğunluğunu bozduğu için s , p , d , f gibi serbest atom orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekmektedir. Bu nedenle temel fonksiyonlara daha yüksek açısai momentum kuantum sayısı eklemek en iyi çözümdür. Ekleme yapılan bu temel fonksiyonlar polarize fonksiyonlar olarak adlandırılır. Bunlara 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) temel fonksiyonları örnek verilebilir. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtirken karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' sembolleri kullanılır.

Eksi yüklü sistemlerde (anyonlar), yalın çiftli moleküllerde, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak olan sistemlerde, düşük iyonlaşma enerjili sistemlerde ve uyarılmış hallede atomik orbitaller daha büyük bir uzay bölgesini kapladıkları için sadece sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz olacaktır. Bunun giderilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılmaktadır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş bir yer kaplamasına olanak sağlar. Difüze fonksiyonlar '+' veya '++' işaretleriyle temsil edilir. Hidrojen atomu dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomu için '++' işareti kullanılır. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setine sadece ağır atomlar için difüze fonksiyonun eklendiğini ve 6-31++G(d) temel seti ise 6-31G(d) temel setine hem hidrojen atomu hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonun eklendiğini gösterir.

3.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı

Bir molekülün kararlı enerji durumundaki geometrik yapısını bulmak için optimizasyon yapılır. Bu geometrilerinin hesaplanması, gradyan optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır [53].

Molekülün yapısal değişimleri enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde de değişiklikler meydana getirir. Bu enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak ifade edilir. Molekülün yapı parametreleri ve enerji arasındaki matematiksel ilişki sonucunda oluşan potansiyel enerji yüzeyi aynı zamanda geometrinin bir fonksiyonu olarak moleküle ait potansiyel enerjiyi verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir yerel minimum değerine kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimum enerji noktaları ortaya çıkabilir. Bunların en düşük değeri global minimum olarak isimlendirilir [54]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (3.25)$$

eşitliği ile verilir. Burada G , enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.26)$$

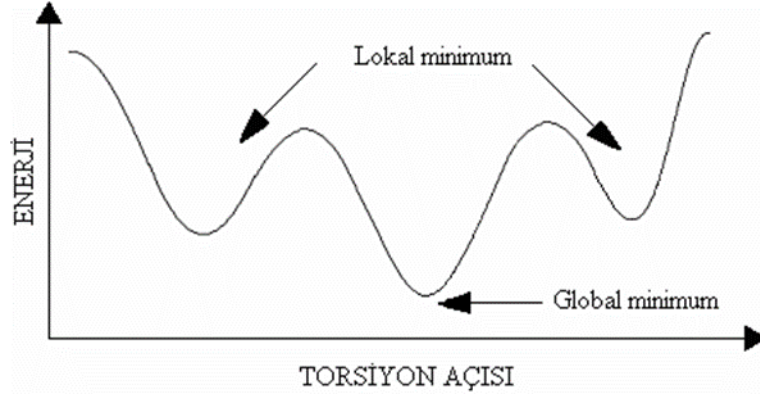
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyan vektörü g 'yi bulmak gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.27)$$

Daha sonra ise gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır. Buna göre,

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.28)$$

eşitliğindeki gibi gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak adlandırılır. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelenirse maksimum ve minimumlar noktalar görülebilir (Şekil 3.2.). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimum noktaları sistemin denge yerleridir ve farklı konformasyon ya da yapısal izomerlere karşılık gelen noktalardır. Eyer noktaları adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyan) sıfırdır. Kuvvet gradyanın negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyan vektörü g' nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denir [55].

3.5. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğini ihtiva eden oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [4] paket programı kullanılmıştır.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Ayrıca termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında ve çözelti içinde hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

3.6. GaussView 5

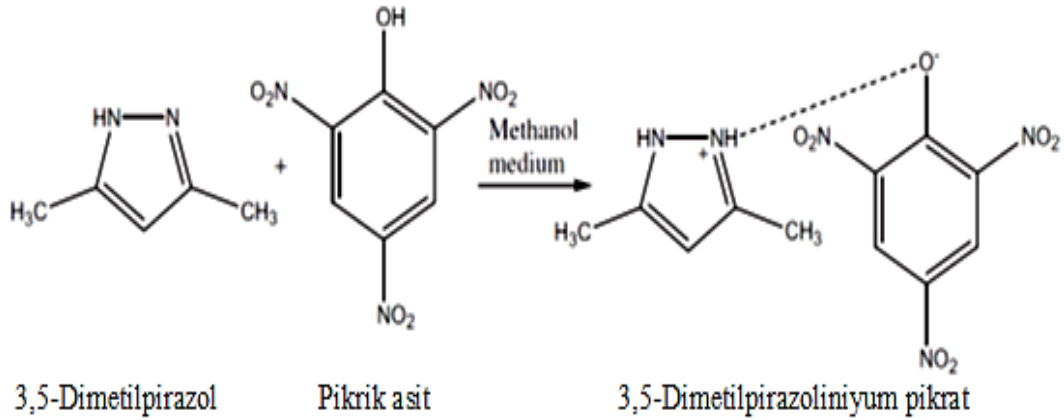
GaussView-5 programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan vermektedir. Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik programıdır [4]. Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlamaktadır. Bu sonuçlar, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, UV-Vis spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP)

Bu çalışmada ele alınan 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP) molekülünün tek kristal X-ışını kırınımı, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları deneysel olarak T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu molekülün reaksiyon düzeneği ve şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir [3].



Şekil 4.1. DMPP molekülünün reaksiyon ve şematik gösterimi.

Pikrik asite ait –OH grubundaki proton 3,5-Dimetilpirazol'deki azot atomu tarafından transfer edilerek 3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP) molekülü oluşmuştur. DMPP molekülüne ait teoriksel bir çalışma literatürde mevcut değildir. Bu çalışmada B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak DMPP molekülünün kararlı durumdaki geometrik yapısı, spektroskopik ve optik özellikleri üzerine hesaplamalar yapıldı.

4.2. DMPP Bileşiğinin Yapısal Parametreleri

DMPP molekülünün hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEH1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(dp) temel seti kullanılarak optimize edilen yapısal parametre sonuçları (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) deneysel çalışmadaki veriler ile birlikte Tablo 4.1.'de listelenmiştir. Bu deneysel veriler T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan [3] ve Cambridge kristalografik veri merkezinden (CCDC No. 838802) [56] alınmıştır. DMPP molekülünün en kararlı geometrik yapısı hesaplanırken molekülün giriş geometrik yapısı için CCDC'den yüklenen deneysel cif dosyası kullanılmıştır. Şekil 4.2.a [3] ve Şekil 4.2.b,c [56] DMPP molekülünün deneysel geometrik yapısını, Şekil 4.2.d,e ise B3LYP/6-311++G(dp) metodu ile hesaplanan geometrik yapısını göstermektedir.

Pikrat anyonundaki C1-O1 bağ uzunluğu 1,250 Å olarak gözlenmiştir. Bu sonuç tekli ve çift bağ uzunluklarının ortasında yer alan anyon C-O bağının karakteristik değerlerini göstermektedir. Pikrik asitten bir protonun eksilmesi C-C bağlarının uzaması ile doğrulanmaktadır. Standart aromatik C-C bağ uzunluğundan (1.400 Å) sapan C1-C2 ve C1-C6 bağları sırasıyla 1.457 Å ve 1.442 Å uzunluğundadır. Bu farklar nötürden anyonik duruma dönüşmesine neden olan O1 atomundaki bir hidroksil protonunun kaybına bağlanır [3]. Ancak bu çalışmadaki teorik optimizasyon işlemlerinde bileşiğin pikrat kısmında O1 atomu hem yüklü değildir hem de C1 ile O1 atom bağı çift bağ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.2.d,e). Bundan dolayı C1=O1 bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(dp) metodunda 1,218 Å ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu ile 1,214 Å değerindedir ve deneysel değerden oldukça küçük bulunmuştur. C1-C2 ve C1-C6 bağ uzunlukları sırasıyla B3LYP/6-311++G(dp) metodunda 1,482 Å ve 1,476 Å, HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda 1,481 Å ve 1,474 Å olarak hesaplanmıştır. Bu teoriksel sonuçlar birbirine çok yakın fakat deneysel sonuçlardan daha büyüktür.

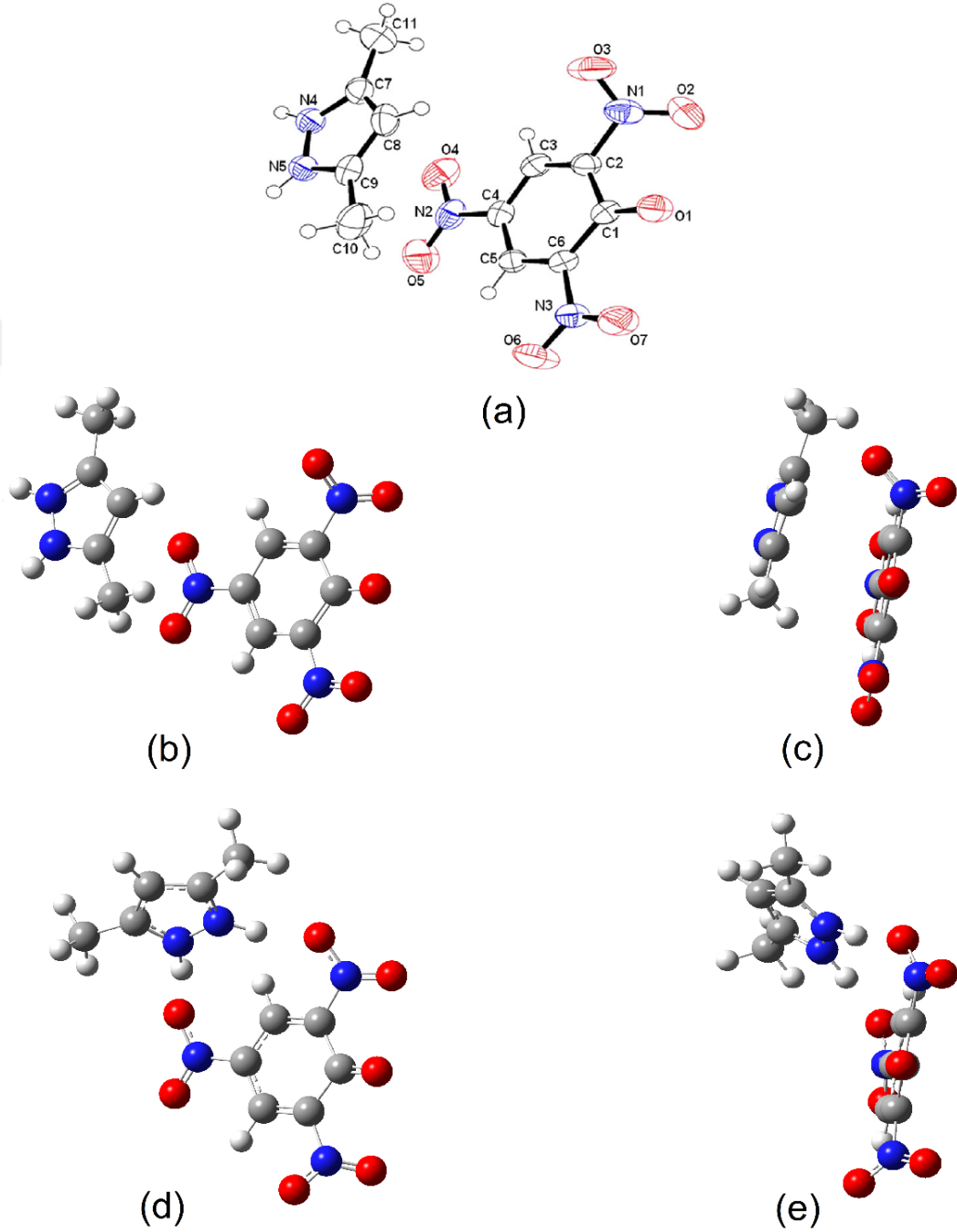
Protonu eksilen O1 oksijen atomu ile orto pozisyonlarındaki elektron çekici NO₂ grupları arasındaki itici etkileşimler C2-C3 ve C5-C6 bağlarının kısılmasına ve de halka içindeki C-C-C açıları arasındaki önemli farklara sebep olmaktadır. Tablo 4.1.

incelendiğinde C2-C3 bağ mesafesi deneysel olarak 1,363 Å, teorik olarak 1,373 Å ile 1,370 Å değerinde, C5-C6 bağ mesafesi deneysel olarak 1,396 Å, teorik olarak 1,360 Å ve 1,358 Å uzunluğunda elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre teorik değerlerin standart aromatik C-C bağ uzunluğundan (1,400 Å) küçük olması deneysel değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte teorik C2-C3 bağ uzunlukları deneysel sonuçtan büyük iken teorik C5-C6 bağ uzunlukları deneysel sonuçtan oldukça küçüktür.

Tablo 4.1.'deki DMPP molekülüne ait deneysel tek kristal sonuçlarına göre [3], sp^2 hibritleşmiş bir karbon için beklenen açıdan (120°) C1-C2-C3 ($125,10^\circ$) ve C1-C6-C5 ($123,56^\circ$) açıları belirgin şekilde daha büyük ve portonsuz hidroksil grubuna birleşen C2-C1-C6 ($111,9^\circ$) açısı ise önemli ölçüde daha küçüktür. Yine bu bağların teorik değerlerine bakıldığında C1-C2-C3 ve C1-C6-C5 açıları sp^2 hibritleşmiş karbon açısından büyük, C2-C1-C6 açısı ise küçük olarak hesaplanmış ve deneysel sonuçlar ile çok iyi uyum gösterdiği anlaşılmıştır.

3,5-Dimetilpirazolinyum ve pikrat halka düzlemlerine ait deneysel dihedral açılar Tablo 4.1.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre hemen hemen halkalarının düzlemsel olduğu görülmüştür. C8-C7-N4-N5, C8-C9-N5-N4, C1-C2-C3-C4 ve C1-C6-C5-C4 dihedral açıları sırasıyla teorik olarak $0,1^\circ$, $0,2^\circ$, $0,2^\circ$ ve $3,8^\circ$ B3LYP/6-311++G(dp) metodunda hesaplanmıştır. Diğer HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar deneysel değerler ile oldukça uyumludur. Bunların dışında, Şekil 4.2.a,b,c.'de görüldüğü gibi deneysel X-ışını kırınımına göre iki halka birbirine paralel durumdadır. Şekil 4.2.d,e.'deki teorik hesaplamalarda ise iki halkanın düzlemleri birbirine göre çok farklı bulunmuştur. Bunun için Tablo 4.1.'deki, C1-C2-C3-C7, C1-C2-C3-C8, C1-C2-C3-C9, C1-C2-C3-N4 ve C1-C2-C3-N5 dihedral açılarının deneysel ve teorik sonuçlarına bakmak yeterlidir. Geometrik optimizasyon için genel bir değerlendirme yapıldığında her iki teorik metotta çok yakın sonuçlar bulunmuştur. Bununla beraber B3LYP/6-311++G(dp) metodu bağ uzunluklarında, HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu ise bağ açıları ve dihedral açıları deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu doğrusal R^2 korelasyon katsayılarından görülmektedir. Dihedral açılarda her iki halkanın kendi içindeki

düzlem açıları deneysel yapının sonuçlarına çok yakın iken halka düzlemlerinin birbirlerine göre pozisyonları teorik olarak oldukça farklı hesaplanmıştır (Şekil 4.2.d,e).



Şekil 4.2. (a) DMPP'nin deneysel tek kristal yapısı [3], (b) ve (c) DMPP'nin CCDB'den alınan [56] deneysel tek kristal yapısının ön ve yan görüntüleri. (d) ve (e) DMPP'nin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen teorik geometrik yapısının ön ve yan görüntüleri.

Tablo 4.1. DMPP molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri.

Parametreler	Deneysel [3,56]	B3LYP/ 6-311++G(dp)	HSEH1PBE/ 6-311++G(dp)
Bağ Uzunluğu (Å)		(R ² =0,9550)	(R ² =0,9491)
C6-C5	1,396(4)	1,360	1,358
C6-N3	1,441(3)	1,471	1,462
C6-C1	1,442(3)	1,481	1,474
O1-C1	1,250 (3)	1,218	1,214
N3-O6	1,229(3)	1,229	1,219
N3-O7	1,232 (3)	1,219	1,209
C1-C2	1,457 (3)	1,482	1,476
C4-C5	1,372(3)	1,415	1,409
C4-C3	1,400 (3)	1,394	1,390
C4-N2	1,456 (3)	1,419	1,412
N5-N4	1,349 (3)	1,352	1,340
N5-C9	1,351(3)	1,343	1,338
N5-H5N	0,850 (3)	1,043	1,045
C2-C3	1,363 (4)	1,373	1,370
C2-N1	1,464 (3)	1,443	1,435
C5-H5	0,930	1,082	1,084
C3-H3	0,950 (3)	1,080	1,083
N4-C7	1,341 (3)	1,343	1,338
N4-H4N	0,960 (4)	1,043	1,046
N2-O5	1,240 (3)	1,223	1,213
N2-O4	1,229 (3)	1,267	1,255
C8-C9	1,377 (4)	1,397	1,393
C8-C7	1,389 (4)	1,397	1,393
C8-H8	0,930	1,077	1,078
N1-O3	1,219 (3)	1,266	1,254
N1-O2	1,219 (4)	1,210	1,200
C9-C10	1,489	1,492	1,485
C10-H12A	0,960	1,092	1,093
C10-H12B	0,960	1,092	1,093
C10-H12C	0,960	1,091	1,092
C7-C11	1,489(4)	1,492	1,485
C11-H13A	0,960	1,093	1,093
C11-H13B	0,960	1,092	1,092
C11-H13C	0,960	1,091	1,092
Bağ açıları (°)		(R ² =0,9468)	(R ² =0,9492)
C5-C6-N3	115,9(2)	117,1	117,0
C5-C6-C1	123,56 (19)	124,9	124,9
N3-C6-C1	120,6 (2)	117,9	118,1
O6-N3-O7	121,2 (2)	125,5	125,6
O6-N3-C6	118,5 (2)	117,3	117,2
O7-N3-C6	120,3(2)	117,2	117,1
O1-C1-C6	127,0 (2)	124,2	124,4
O1-C1-C2	121,0 (2)	124,7	124,5
C6-C1-C2	111,9 (2)	111,1	111,0
C5-C4-C3	121,4(2)	120,2	120,2
C5-C4-N2	118,9(2)	120,4	120,3
C3-C4-N2	119,7	119,4	119,5
N4-N5-C9	109,8(2)	109,4	109,6
N4-N5-H5N	121,0(19)	122,3	122,6
C9-N5-H5N	129,2(19)	128,3	127,8
C3-C2-C1	125,1(2)	123,5	123,8
C3-C2-N1	118,0(2)	116,8	116,8
C1-C2-N1	116,8(2)	119,7	119,4

Tablo 4.1. (Devam)

C4-C5-C6	119,5(2)	119,4	119,4
C4-C5-H5	120,2	120,1	120,2
C6-C5-H5	120,2	120,6	120,4
C2-C3-C4	118,4(2)	120,7	120,4
C2-C3-H3	120,9(18)	119,6	119,6
C4-C3-H3	120,6(18)	119,7	119,8
C7-N4-N5	108,7(2)	109,4	109,5
C7-N4-H4N	130,1(18)	128,3	128,0
N5-N4-H4N	121,1(18)	122,3	122,5
O4-N2-O5	123,5(2)	121,8	122,1
O4-N2-C4	118,6(2)	118,1	117,9
O5-N2-C4	117,9(2)	120,1	120,0
C9-C8-C7	107,8(2)	106,9	106,6
C9-C8-H8	126,1	126,6	126,7
C7-C8-H8	126,1	126,5	126,7
O2-N1-O3	124,1(2)	122,3	122,6
O2-N1-C2	118,26(19)	120,2	120,1
O3-N1-C2	117,6(2)	117,5	117,4
N5-C9-C8	106,5(2)	107,5	107,3
N5-C9-C10	121,0(2)	121,6	121,4
C8-C9-C10	132,5(3)	131,3	131,4
C9-C10-H12A	109,5	110,3	110,4
C9-C10-H12B	109,5	110,4	110,4
H12A-C10-H12B	109,5	107,8	107,8
C9-C10-H12C	109,5	111,1	111,1
H12A-C10-H12C	109,5	108,5	108,6
H12B-C10-H12C	109,5	108,6	108,6
N4-C7-C8	107,2(2)	107,2	107,2
N4-C7-C11	120,2(3)	121,6	121,5
C8-C7-C11	132,5(3)	131,2	131,4
C7-C11-H13A	109,5	110,4	110,4
C7-C11-H13B	109,5	110,4	110,4
H13A-C11-H13B	109,5	107,9	107,8
C7-C11-H13C	109,5	111,2	111,1
H13A-C11-H13C	109,5	108,3	108,4
H13B-C11-H13C	109,5	108,7	108,7
Dihedral açıları (°)		(R ² =0,9366)	(R ² =0,9447)
C8-C7-N4-N5	0,01	0,1	0,2
C8-C9-N5-N4	0,5	0,2	0,2
C11-C7-N4-N5	178,2	179,5	179,8
C10-C9-N5-N4	-178,7	-179,9	-179,8
C11-C7-C8-C9	-177,6	-179,4	-179,6
C10-C9-C8-C7	178,6	-179,9	179,9
C10-C9-C7-C11	3,3	2,4	1,4
C1-C2-C3-C4	-1,25	0,2	0,1
C1-C6-C5-C4	-0,7	3,8	3,7
O1-C1-C2-C3	-177,6	-171,4	-171,5
O1-C1-C6-C5	178,4	169,3	169,6
O1-C1-C2-N1	1,1	5,8	5,9
O1-C1-C6-N3	0,3	-8,6	-8,5
C4-C3-C2-N1	-179,9	-177,0	-177,4
C6-C1-C2-N1	178,9	-178,4	-178,9
C2-C3-C4-N2	179,8	174,6	174,9
C6-C5-C4-N2	-178,9	-176,5	-176,7
C2-C1-C6-N3	-177,3	175,5	175,6
C4-C5-C6-N3	177,5	-178,2	-178,3

Tablo 4.1. (Devam)

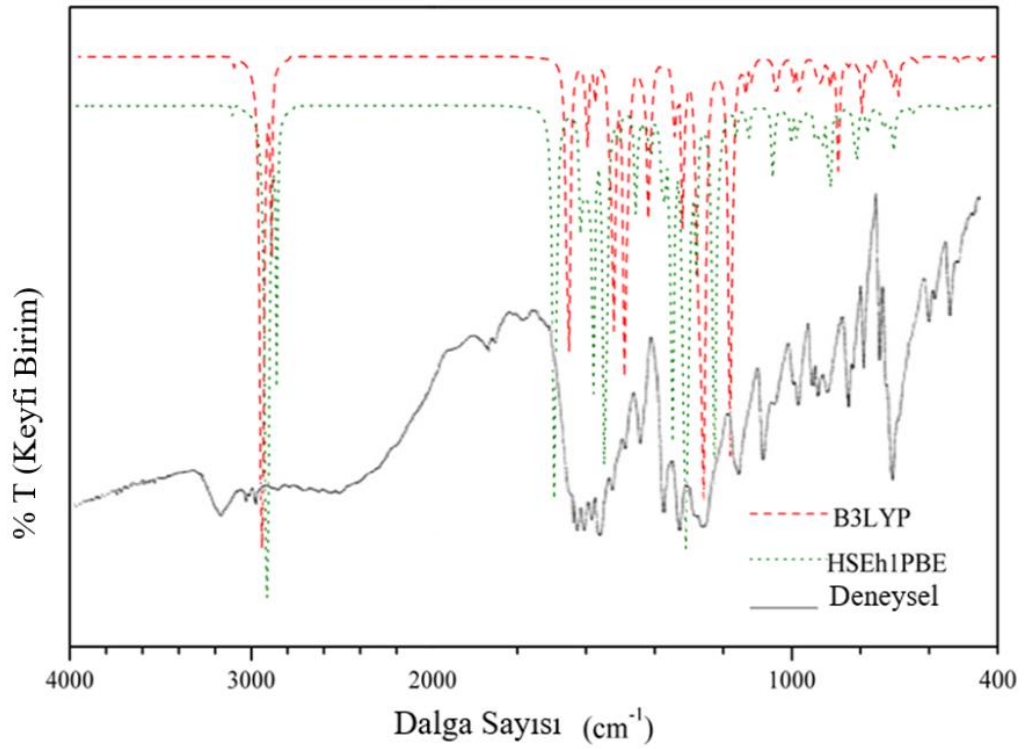
C1-C2-C3-C7	105,8	130,4	127,1
C1-C2-C3-C8	91,4	124,6	120,6
C1-C2-C3-C9	70,1	120,5	116,4
C1-C2-C3-N4	91,6	132,7	130,0
C1-C2-C3-N5	71,0	124,8	121,7
C1-C2-N1-O2	55,7	30,0	30,2
C1-C2-C3-O3	-124,9	-149,8	-149,5

4.3. Kızılötesi Spektrum (İnfrared Spektrum)

DMPP molekülünün titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta IR bölgesinde incelenmiştir [3]. Bu kısımda, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için aynı bölgede teorik olarak B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(dp) baz seti kullanılarak titreşim frekanslarının hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Gauss View-5 simülasyon programı ile titreşim frekanslarının modları görüntülenerek işaretlemeleri yapılmıştır. DFT hesaplamaları molekülün gaz halinde olduğu kabul edilerek yapılmıştır. Bu nedenle deneysel frekanslardan farklı değerler hesaplanmaktadır. Bu durumda deneysel frekans değerlerine yaklaşması için teorik olarak hesaplanan frekanslar 0,9615 [57] ile skala edilmiştir. Burada skala faktörü sadece baz setinin eksikliklerini gidermek ve elektron korelasyonunun ihmalini düzeltmek için değil, aynı zamanda titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi için de kullanılmaktadır.

Şekil 4.3. DMPP'nin deneysel ve teorik B3LYP/6-311++G(d,p) ile HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotlardaki IR spektrumlarını göstermektedir. DMPP molekülü 34 atomlu bir moleküldür. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, 3N-6 bağıntısı gereği 96 tane temel titreşim frekansı elde edilmiştir. Bu teorik frekanslardan deneysel frekanslara karşılık gelenler titreşim modları ile birlikte Tablo 4.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. DMPP bileşiğinin deneysel [3] ve teorik IR spektrumları.

Tablo 4.2. DMPP için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm-1).

İşaretlemeler	Deneysel [3]	B3LYP/6-311++G(d,p)			HSEh1PBE/6-311++G(d,p)		
		Frekans	I _{IR}	I _R	Frekans	I _{IR}	I _R
		R ² =0,9573			R ² =0,9545		
v (N-H)	3271	2943	283,34	50,389	2919	291,73	41,30
v (N-H)	3128	2891	3716,60	467,44	2864	3778,28	435,79
v (C-H)	3065	3093	9,39	36,92	3018	10,75	35,46
β (N-H)	1867	1598	86,33	2,40	1617	104,84	4,81
v (C=C)	1626	1573	33,81	101,11	1608	80,24	41,19
v (N-O)	1587	1519	309,32	84,74	1580	312,96	85,76
v (N-O)	1550	1486	544,81	69,05	1547	621,00	66,73
w (C-H)	1363	1407	25,82	6,53	1413	30,54	6,97
v (C-N)	1319	1317	187,03	198,30	1312	949,79	132,85
v (C-C)	1253	1257	885,02	97,78	1281	140,70	68,42
v (C-O)	1149	1652	552,20	111,66	1695	621,81	111,92
v (C-O)	1080	-	-	-	-	-	-
γ (C-H)	979	930	12,88	6,46	931	39,71	4,05
γ (C-H)	922	922	23,92	22,21	914	33,12	15,39
ρ(C-H)	835	-	-	-	-	-	-
β (N-H)	742	863	116,21	3,80	891	104,37	4,29
β (N-H)	707	832	6,87	1,67	862	13,97	1,67
β (N-H)	632	-	-	-	-	-	-
ρ(N-O)	513	537	5,43	1,70	545	4,09	1,40

Heterosiklik moleküllerde N-H gerilme titreşimi 3500-3300 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir [58]. DMPP yük transfer bileşiğinin deneysel çalışmasında [3] N-H gerilme titreşimleri 3271 cm^{-1} ve 3128 cm^{-1} olarak belirtilmektedir. Teorik çalışmada ise N-H gerilme titreşimleri için 2943 cm^{-1} ile 2891 cm^{-1} ve 2919 cm^{-1} ile 2864 cm^{-1} sonuçları sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G (d,p) metotlarında elde edilmiştir. Burada her iki metottaki frekanslar birbirine yakın fakat deneysel değerlerden oldukça küçüktür.

Aromatik C-H titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} 'de görülmektedir [59]. DMPP'nin FTIR spektrumunda C-H gerilme titreşimi 3065 cm^{-1} 'de gözlemlenirken yapılan hesaplamalarda C-H titreşimleri B3LYP ile 3093 cm^{-1} ve HSEH1PBE ile 3018 cm^{-1} olarak bulunmuştur. C=C ve C-C gerilme titreşimleri 1626 ve 1253 cm^{-1} 'de deneysel olarak gözlenmiştir [3]. Bu çalışmada C=C titreşimi için HSEH1PBE metodu 1608 cm^{-1} ve C-C titreşimi için B3LYP metodu 1257 cm^{-1} değeri ile daha yakın sonuç hesaplanmıştır. FTIR spektrumunda 1587 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} 'deki frekanslar NO_2 gruplarındaki N-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [3]. Teorik hesaplamalarda nitro gruplarındaki N-O gerilme titreşimleri deneysel olduğu gibi iki farklı frekans değeri bulunmuştur. Bu titreşim modu için B3LYP/6-311++G(dp) metodu ile 1519 cm^{-1} ve 1486 cm^{-1} ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu ile 1580 cm^{-1} ve 1547 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır ve bu sonuçlara göre HSEH1PBE metodu deneysel karşılığı ile daha uyumludur. C-C-O' daki C-O gerilme titreşimi 1149 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} 'de gözlemlendi [3]. Bu çalışmada ise C-O gerilme titreşimi için her iki metotta birer frekans hesaplandı. Tablo 4.2.'ye bakıldığında bu titreşim frekansı 1652 cm^{-1} ve 1695 cm^{-1} olarak sırasıyla B3LYP/6-311++G(dp) ile HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodlarında elde edilmiştir. Buna ek olarak bu değerlerin deneysel olanlardan çok büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi teorik hesaplamalarda molekülün kararlı yapısında C1 ile O1 atomları arasının çift bağ olarak elde edilmesi şeklinde yorumlanabilir. 1363 cm^{-1} 'deki pik CH_3 grubunda C-H deformasyon titreşiminin karakteristiğidir [3]. B3LYP metodunda 1407 cm^{-1} ve HSEH1PBE metodunda 1413 cm^{-1} değerinde hesaplanan titreşim bandlarının simülasyonu incelendiğinde deformasyon hareketinin CH_3 gruplarındaki C-H dalgalanma hareketi olduğu görülmüştür. C-N gerilme titreşimi 1319 cm^{-1} 'de

görülmüştür [3]. Bu titreşim teorik olarak B3LYP ile 1317 cm^{-1} ve HSEH1PBE'de 1312 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır. Son olarak her iki metodun korelasyon katsayıları çok yakın olmakla beraber HSEH1PBE/6-311++G(dp) deneysel değerlerle daha uyumludur.

4.4. Kimyasal Kayma Değerleri

3,5-Dimetilpirazolinyum pikrat (DMPP) bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu tetrametilsilan (TMS) ve çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak Bruker DRX 50-400 MHz spektrometresi ile gerçekleştirildi [3]. Bu çalışmada DMPP molekülünün teorik NMR kimyasal kayma değerlerini bulmak için öncelikle kararlı geometrik yapıları B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak DMSO çözücü içerisinde elde edilmiştir. İkinci aşamada ise yine DMSO çözücü içerisinde aynı metot ve setlerde GIAO [60] (gauge including atomic orbital) yaklaşımıyla ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Son aşamada ise bu değerlerden aynı temel set ve metotlar ile tetrametilsilan (TMS) molekülü için hesaplanan ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri çıkartılarak Tablo 4.3.'de deneysel sonuçlar ile birlikte sunulmuştur.

Deneysel ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri 8,7-2,5 ppm aralığında gözlenirken [3], bu aralık B3LYP metodu için 13-3,1 ppm ve HSEH1PBE için 9,8-2,7 ppm aralığındadır. Şekil 4.4.'deki deneysel spektrumda bir tane çözücünün olmak üzere DMPP molekülüne ait dört ayrı ^1H -NMR sinyalinin görüldüğü belirtilmiştir. Bu durum DMPP kompleks bileşiğinin dört farklı proton ortamına sahip olduğunu göstermektedir [3]. Teorik hesaplamalarda ise protonların ortamı deneysel ile tamamen aynı olmadığından B3LYP metodunda sekiz tane ve HSEH1PBE metodunda altı tane NMR pik değeri hesaplanmıştır. Ancak bununla birlikte Tablo 4.3.'de birbirine yakın olan teorik değerler birlikte düşünülürse deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülebilir.

Deneysel olarak en büyük ^1H -NMR kimyasal kayma 8,7 ppm değeriyle azot atomlarına bağlı protonlarda gözlenirken [3] yine aynı protonlarda B3LYP metodunda

13,0 ppm ve HSEH1PBE metodunda 9,8 ppm hesaplanmıştır. Bu teorik değerler deneyseldeki gibi kendi içinde en büyük kimyasal kayma değerleridir. Deneysel değerlerden en farklı hesaplanan protonlar B3LYP metodunda 13,0 ve 12,7 ppm ile azot atomlarına bağlı protonlar ve HSEH1PBE metodunda ise 9,5 ppm ile C3 ve C5 atomlarına bağlı protonlardır.

En küçük ^1H -NMR değerleri metil gruplarındaki protonlarda ölçülmüştür [3]. Benzer şekilde teorik kimyasal kaymalarda da en küçük sonuçlar metil gruplarında bulunmuştur. Her iki metot ile hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kaymaların hepsi deneyseldekilerden daha büyüktür. Bunlara ek olarak hem sayısal hem de deneyseldeki aynı ortama sahip protonlara karşılık gelen değerler açısından incelendiğinde HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu daha uyumludur.

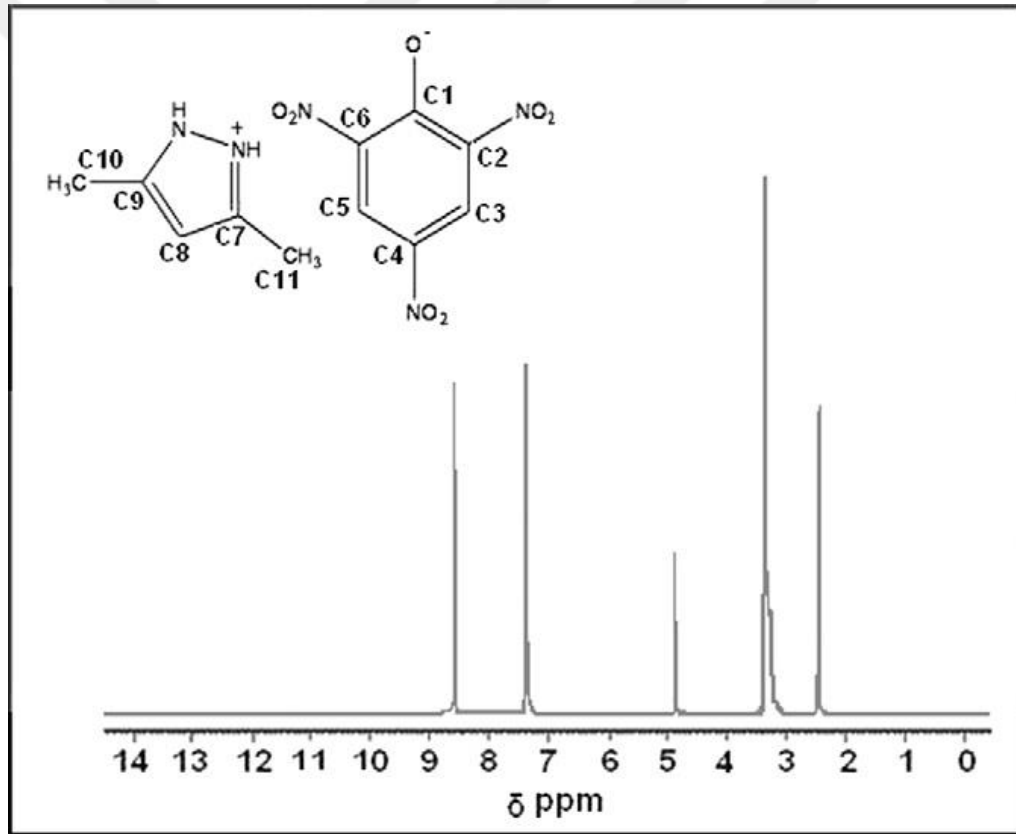
^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel çalışmada 160-12 ppm [3], B3LYP metodunda 172,6-15,1 ppm ve HSEH1PBE metodunda 170,3-14,4 ppm aralığındadır. Şekil 4.5.'deki deneysel spektrumda bir tane çözücünün olmak üzere DMPP molekülündeki 11 tane karbon atomu için 7 farklı ^{13}C -NMR pik sinyali görülmektedir [3]. Teorik hesaplamalarda B3LYP metodunda 11 ve HSEH1PBE metodunda 7 tane farklı kimyasal kayma değeri hesaplanmıştır ve Tablo 4.3.'de verilmiştir.

En yüksek ^{13}C -NMR kimyasal kayma değeri 160 ppm ile bileşiğin pikrat anyonundaki C1 atomu için tespit edilmiştir [3]. B3LYP ve HSEH1PBE metotlarında ise C1 atomu için sırasıyla 172,6 ve 170,3 ppm olarak hesaplan kimyasal kaymalar deneyseldeki gibi en büyük kimyasal kayma değerleridir. Kimyasal kayma değeri 136 ppm olarak ölçülen C6 atomu için B3LYP metodundaki 155,8 ppm ve HSEH1PBE metodundaki 150,3 ppm en farklı bulunan değerlerdir.

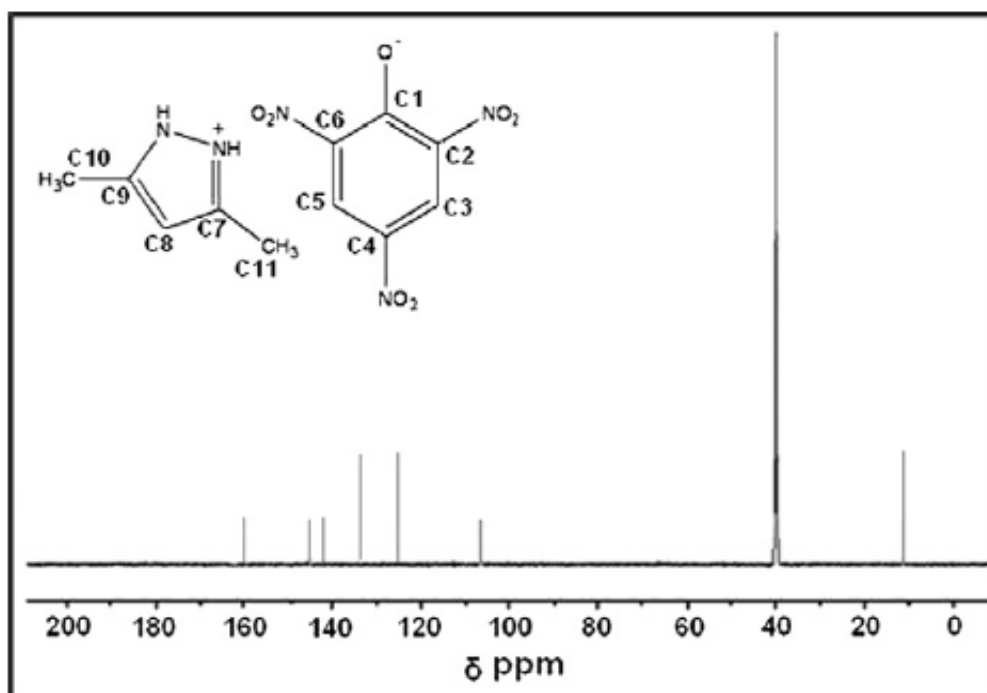
Tablo 4.3.'de ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kaymalarda olduğu gibi en küçük ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri yine metil gruplarındadır. C10 ve C11 atomlarının deneysel ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları 12 ppm olarak gözlenirken [3] B3LYP metodunda 14,8 ile 15,1 ppm ve HSEH1PBE metodunda 14,4 ppm olarak hesaplanmıştır. C4 atomu hariç teorik metotlar ile hesaplanan tüm ^{13}C -NMR kimyasal

kayma değerleri deneysel kimyasal kayma değerlerinden büyüktür. Sayısal değer ve aynı ortama sahip atomların eşit kimyasal kayma değerleri açısından bakıldığında HSEH1PBE metodunun deneysel sonuçlarla çok uyumlu olduğu dikkat çekmektedir. Bu metot ile hesaplanan C7 ile C9 atomlarının 157,5 ppm, C2 ile C6 atomlarının 150,3 ppm, C3 ile C5 atomlarının 137,2 ppm ve son olarak C10 ile C11 atomlarının 14,4 ppm’lik kimyasal kaymaları bu durumu göstermektedir.

Deneysel olarak aromatik karbonların kimyasal kayma değerleri 160-106 ppm arasında verilmektedir [3]. Bu teorik çalışmada ise B3LYP ile 172,60-117,20 ppm arasında ve HSEH1PBE ile 170,30-117,70 ppm arasında hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. DMPP bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu [3].



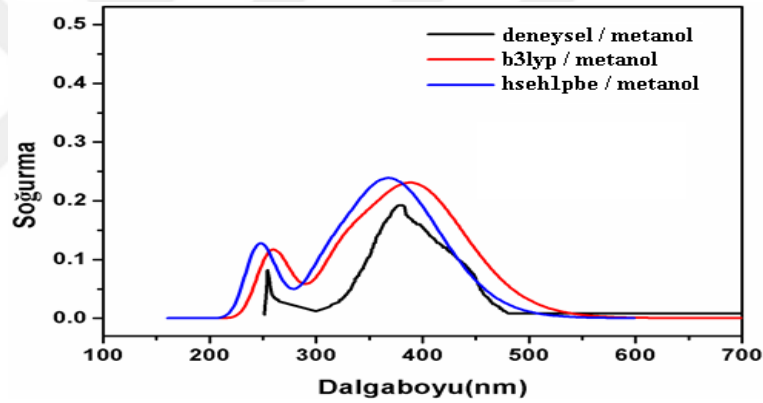
Şekil 4.5. DMPP bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu [3].

Tablo 4.3. DMPP'ye ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm).

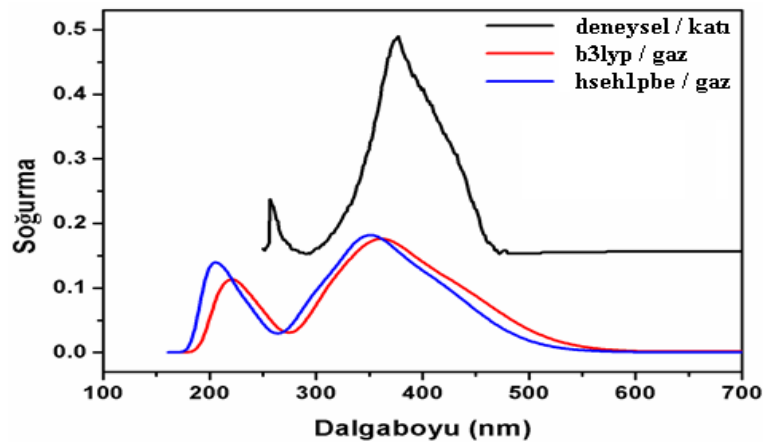
Atom	Deneysel [3]	B3LYP	HSEH1PBE
^1H		6-311++G(dp)	6-311++G(dp)
H(N4)	8,7	13,0	9,8
H(N5)	8,7	12,7	9,8
H(C3)	7,4	9,8	9,5
H(C5)	7,4	9,6	9,5
H(C8)	4,8	7,1	6,8
H12A(C10)	2,5	3,3	2,7
H12B(C10)	2,5	3,2	2,9
H12C(C10)	2,5	3,2	3,4
H13A(C11)	2,5	3,1	3,4
H13B(C11)	2,5	3,2	2,9
H13C(C11)	2,5	3,2	2,7
^{13}C			
C1	160	172,6	170,3
C7	145	159,5	157,5
C9	145	159,7	157,5
C4	142	135,7	131,7
C2	136	152,7	150,3
C6	136	155,8	150,3
C3	125	138,5	137,2
C5	125	139,2	137,2
C8	106	117,2	117,7
C10	12	14,8	14,4
C11	12	15,1	14,4

4.5. Elektronik Özellikler ve FMO Enerjileri

DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisinde UV-Vis soğurma spektrumu ve katı kristal haldeki UV-vis geçirgenlik spektrumu 250-900 nm aralığında T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından alınmıştır [3]. Bu kısımda ise teorik UV-Vis hesaplamaları metanol çözücüsü içerisinde ve gaz fazda TD-B3LYP/6-311++G(d,p) ile TD-HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen UV-Vis soğurma grafikleri Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Burada metanol çözücüsü içerisindeki deneysel UV-Vis grafiği ile yine metanol çözücüsü içerisinde hesaplanan teorik grafikler birarada verilirken, katı haldeki deneysel UV-Vis grafiği ile teorik gaz fazındaki UV-Vis grafikleri birlikte sunulmuştur.



Şekil 4.6. DMPP molekülünün metanol çözücüsü içerisindeki deneysel [3] ve teorik soğurma spektrumları



Şekil 4.7. DMPP molekülünün katı haldeki deneysel ($A=-\log T$ [3]) ve gaz fazındaki teorik soğurma spektrumu.

Deneysel çalışmada bileşiğin metanol çözücü içerisinde alınan UV-Vis soğurma spektrumu için 376 nm'deki molar soğurma katsayısı $12500 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak verilmektedir [3]. Bu grafik dikkatli incelendiğinde 376 nm'deki soğurma değeri yaklaşık 0,2 olarak görülmektedir. Bununla birlikte Gaussian 09W programı kullanılarak TD-B3LYP/6-311++G(dp) ve TD-HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodlarıyla elde edilen tüm teoriksel UV-Vis grafikleri ϵ molar soğurma katsayısına göre hesaplanmaktadır. Bu nedenle burada yarı deneysel bir yaklaşım yapılabilir. Aşağıda verilen denklem kullanılarak bu grafikler teorik UV-Vis soğurma grafiklerine dönüştürülmüştür ve deneysel UV-Vis grafikleri ile birlikte Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.

$$A_{teo} = \frac{0,2 \cdot \epsilon_{teo}}{12500} \quad (4.1)$$

Ayrıca çalışmanın bu kısmında SWizard programı [61] kullanılarak elektronik geçişler ve başlıca katkılar teorik olarak hesaplanarak Tablo 4.4.'de verilmiştir. Deneysel çalışmadaki metanol çözücüsü içerisinde 376 nm ile 256 nm soğurma piklerine karşılık teorik olarak metanol çözücüsü içerisinde B3LYP için 381 nm (H $\rightarrow$ L+1 (%74)/H $\rightarrow$ L (%16)) ve 258 nm (H-4 $\rightarrow$ L (%26)/H-12 $\rightarrow$ L (%16)), HSEH1PBE için 361 nm (H $\rightarrow$ L+1 (%85)/H $\rightarrow$ L+2 (%12)) ve 245 nm (H-4 $\rightarrow$ L (%43)/H-12 $\rightarrow$ L (%14)) değerleri bulundu. Benzer şekilde deneysel çalışmada katı kristal haldeki 380 nm ile 265 nm'deki en yüksek elektronik soğurmalar karşılık teorik olarak gaz fazında sırasıyla B3LYP metodunda 363 nm (H $\rightarrow$ L+1 (%63)/H $\rightarrow$ L+2 (%13)) ve 223 nm (H-5 $\rightarrow$ L+2 (%32)/H-4 $\rightarrow$ L+2 (%17)), HSEH1PBE metodunda ise 349 nm (H $\rightarrow$ L+1 (%68)/H $\rightarrow$ L+2 (%10)) ve 214 nm (H-5 $\rightarrow$ L+2 (%34)/H-4 $\rightarrow$ L+2 (%17)) elde edilmiştir. Her iki metotta teorik olarak hesaplanan maksimum soğurmanın dalga boyları karşılaştırıldığında, hem metanol çözücüsü içerisindeki hemde gaz fazındaki hesaplamalarda B3LYP'deki dalga boyları daha büyüktür. Deneysel maksimum soğurmanın dalga boyları ile kıyaslandığında ise her iki faz durumunda B3LYP metodunun sonuçları daha uyumludur. Soğurmanın şiddetleri incelendiğinde Şekil 4.6.'da metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik grafikler birbirine çok yakın iken Şekil 4.7.'de gaz fazındaki teorik şiddetler katı haldeki deneysel şiddetten oldukça küçüktür.

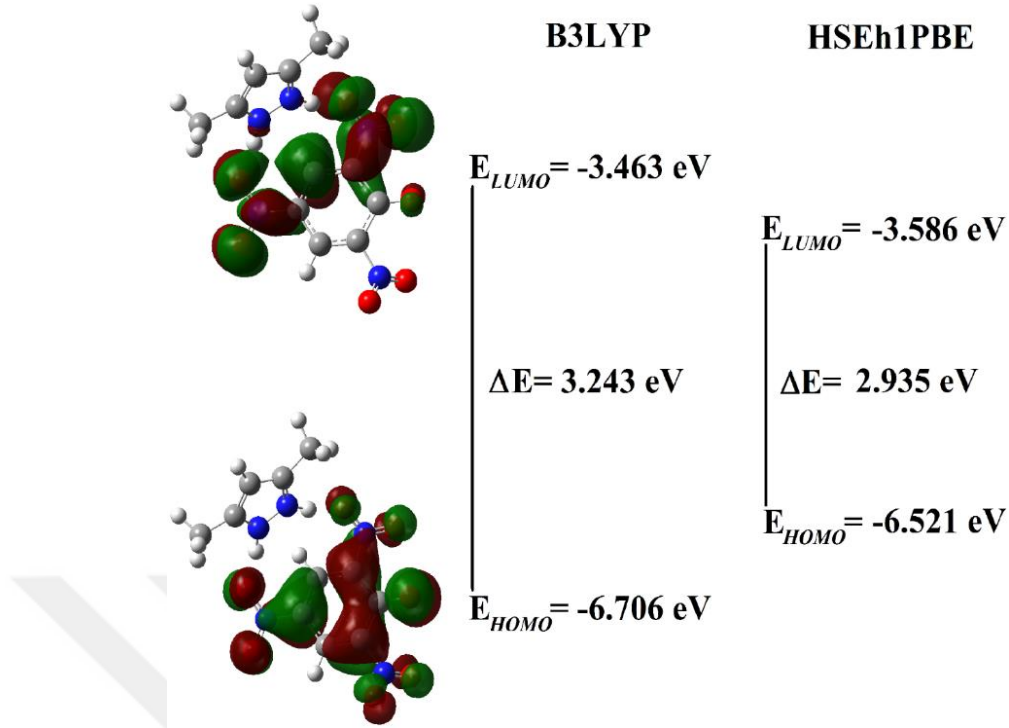
Tablo 4.4. DMPP bileşiğine ait deneysel ve teorik maksimum elektronik soğurma değerleri, elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.

Deneysel Metanol çözücü λ (nm) [3]	TD-B3LYP/6-311++G (d,p) / Metanol			TD-HSEh1PBE/6-311++G(d,p) / Metanol		
	λ (nm)	Os. Şiddeti	Başlıca katkılar	λ (nm)	Os. şiddeti	Başlıca katkılar
376	381	0,1978	H→L+1 (%74) H-1→L (%16)	361	0,2405	H→L+1 (%85) H→L+2 (%12)
256	258	0,0820	H-4→L (%26) H-12→L (%16)	245	0,0672	H-4→L (%43) H-12→L (%14)
Deneysel Kırtı λ (nm) [3]	TD-B3LYP/6-311++G (d,p) / Gaz			TD-HSEh1PBE/6-311++G(d,p) / Gaz		
	λ (nm)	Os. Şiddeti	Başlıca katkılar	λ (nm)	Os. şiddeti	Başlıca katkılar
380	363	0,2100	H→L+1 (63%) H→L+2 (%13)	349	0,2308	H→L+1 (%68) H→L+2 (%10)
265	223	0,0589	H-5→L+2 (%32) H-4→L+2 (%17)	214	0,0577	H-5→L+2 (%34) H-4→L+2 (%17)

Tablo 4.5. DMPP bileşiğinin gaz fazındaki teorik elektronik özellikleri.

Parametreler	B3LYP 6-311++G(dp)	HSEH1PBE 6-311++G(dp)
E_{LUMO} (eV)	-3,463	-3,586
E_{HOMO} (eV)	-6,706	-6,521
ΔE	3,243	2,935
I (eV)	6,706	6,521
A (eV)	3,463	3,586
χ (eV)	5,084	5,053
η (eV)	1,623	1,468
S (eV) ⁻¹	0.616	0,681
E_{TOPLAM} (a.u)	-1226,16	-1224,93

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), sınır moleküler orbitalleri (FMOs) olarak da adlandırılır. Bir molekölün HOMO ve LUMO orbital enerji değerleri kullanılarak iyonlaşma potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatifliği (χ), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (S) hesaplanabilir [62]. Bu değerler DMPP molekölü için Tablo 4.5.'de verilmiştir. Her iki metottaki HOMO ve LUMO orbitallerinin görüntüsü aynı olduğundan Şekil 4.8.'de sadece B3LYP/6-311++G(dp) ile hesaplanan orbitaller verilmiştir.



Şekil 4.8. DMPP molekülünün gaz fazına ait teorik HOMO ve LUMO orbitalleri.

HOMO orbitali molekülün pikrat kısmının tamamına yerleşirken LUMO orbitali yine pikrat kısmındaki iki nitro grubu ile aralarındaki karbon ve pirazolinyumdaki N5 atomları üzerinde bulunmaktadır. HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 4.8.'den de görüldüğü gibi B3LYP ile -6,706 ve -3,463 eV olarak hesaplanırken, HSEH1PBE ile de -6,521 ve -3,586 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkı B3LYP metodunda 3,243 eV ve HSEH1PBE metodunda 2,935 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji farkının büyüklüğü molekülün kararlılığı ile doğru orantılıdır. Yaklaşık olarak B3LYP metodunda yüzde 10 daha fazla bulunmuştur. Buna göre B3LYP metodunda hesaplanan moleküler yapı daha karardır. Tablo 4.5.'e bakıldığında diğer parametrelerin her iki metot için yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Ayrıca, HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı malzemelerin elektriksel özelliklerinde önemli bir rol oynar. HOMO-LUMO enerji aralığının değeri molekül içi yük transfer olasılığını gösterir ve azaldıkça en yüksek dolu orbitalden (HOMO) en düşük boş orbitale (LUMO) bir elektronun uyarılması için gerekli olan enerji azalır. Bu sayede molekül daha kolay uyarılmış duruma geçirilebilir. HOMO-LUMO enerji aralığı ne kadar düşük olursa molekülün kutuplanabilirliği dolayısıyla da doğrusal olmayan optik özelliklerinin daha üstün olacağı bildirilmektedir.

4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz

Doğrusal olmayan optik (NLO) madde ortamında ışığın davranışını inceleyen temel bilimsel ve teknolojik uygulamalı fiziğin bir dalıdır [22,63,64]. Bu doğrusal olmama sadece lazerler tarafından sağlanan çok yüksek (elektrik alan değerinin atomlar arası elektrik alanla kıyaslanabilir mertebede) ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Bu doğrusal olmayan optik etkiler yoğun bir ışık demetindeki elektrik alana karşı dielektrik malzemelerin atomik seviyelerde gösterdiği tepkilerdir. Bir materyal boyunca yayılan bir dalganın elektromanyetik alanı elektrik yüklü elektronlar ve atomlarla etkileşerek yük dağılımında uzaysal ve zamansal değişiklikler meydana getirir. Yüklü parçacıklara alan tarafından uygulanan kuvvetin en önemli etkisi değerlik elektronlarının bulundukları orbitallerinde yer değiştirmelerine sebep olmasıdır. Bu düzensizlik polarizasyonun makroskopik belirtisi olan elektrik dipollerini oluşturur. Bu yüzden doğrusal olmayan optik, giriş dalgasından frekans, faz veya genlik olarak farklı dalgalar üretilmesi için madde ile elektromanyetik dalganın arasındaki etkileşimleri inceleyen bilim dalıdır [65].

Doğrusal olmayan optik malzemeler bilgi işlem teknolojisinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Bununla birlikte geçen 10 yıl boyunca uygulamalı doğrusal olmayan optik ilgisi de artmaktadır. Bu durum artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nano maddenin kayda değer biçimde doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [66].

Dipol moment molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır. Moleküler sistemlerin kutuplanabilirliğinin ve birinci dereceden yüksek kutuplanabilirliğinin önemi molekül içi yüklerin belirlenmesinde hayati bir role sahip olan alıcı-verici gruplar arasındaki elektronik iletişimin etkinliğinden kaynaklanmaktadır [67]. DMPP'nin B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEh1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri ile teorik olarak hesaplanan toplam statik dipol momenti (μ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$, esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\langle\Delta\alpha\rangle$, esu) ve birinci mertebeden statik yüksek

kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$, esu) değerleri Tablo 4.6.'da pNA (para-nitroanilin) molekülünün değerleriyle [68,69] birlikte gösterilmektedir.

Tablo 4.6. DMPP molekülü için hesaplanan teorik doğrusal olmayan optik parametreler.

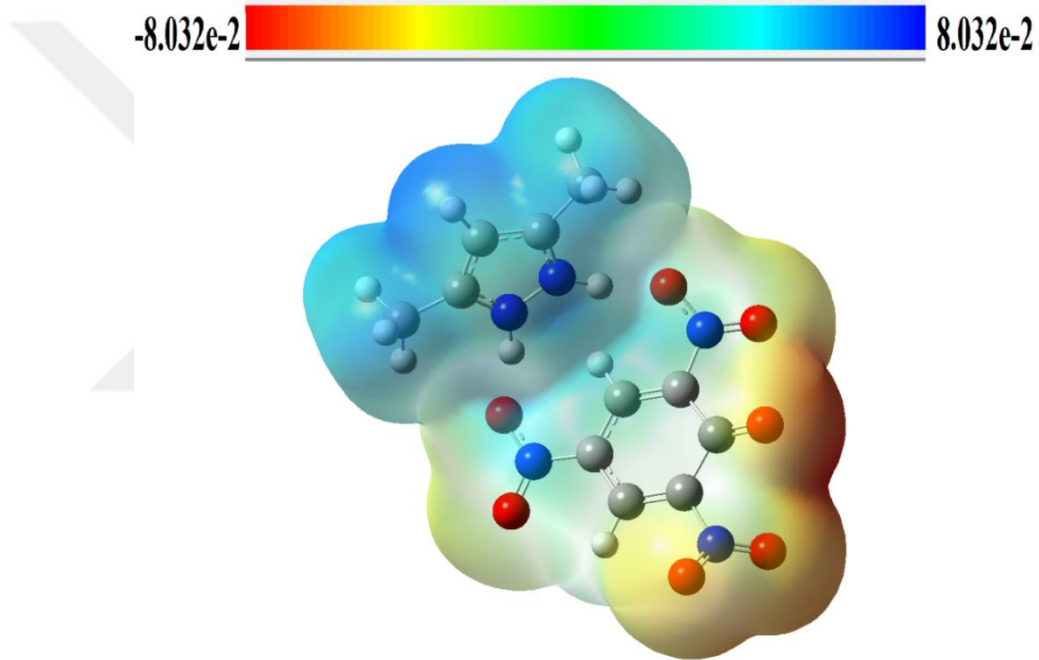
Özellik	pNA [68,69]	B3LYP 6-311++G(d,p)	HSEh1PBE 6-311++G(d,p)
μ	6,2	15,9	15,2
$\langle\alpha\rangle$	22×10^{-24}	$32,9 \times 10^{-24}$	$32,1 \times 10^{-24}$
$\Delta\alpha$	-	$14,6 \times 10^{-24}$	$18,5 \times 10^{-24}$
$\langle\beta\rangle$	8×10^{-30}	$8,7 \times 10^{-30}$	$8,2 \times 10^{-30}$

Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi DMPP'nin her iki metotta μ toplam statik dipol momenti, $\langle\alpha\rangle$ ortalama kutuplanabilirlik ve $\langle\beta\rangle$ birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri çok yakın iken $\langle\Delta\alpha\rangle$ yönelime bağlı kutuplanabilirliği daha farklı hesaplanmıştır. Bununla beraber pNA molekülünün sonuçları ile kıyaslandığında ortalama olarak DMPP molekülünün μ değerlerinin 2,5 kat, $\langle\alpha\rangle$ değerlerinin 1,5 kat ve $\langle\beta\rangle$ değerlerinin 1,1 kat daha büyüktür. Buna göre DMPP molekülünün iyi bir NLO materyali olduğu görülmektedir.

4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Ayrıca kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimleri göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [70]. Moleküler elektrostatik potansiyel haritası hesaplanan elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış biçimidir. MEP yüzey haritası üzerindeki kırmızı renkli bölgeler negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun en fazla olduğu bölgeyi temsil eder. Mavi ile belirtilen bölgeler ise pozitif yüklü ve elektron yoğunluğunun en az olduğu bölgelerdir [71]. MEP haritası moleküldeki elektrofil ve nükleofil tepkimelerin meydana gelebileceği bölgelerin öngörülmesinde ve hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Mavi renkli en yüksek potansiyele sahip pozitif bölgeler nükleofil reaksiyonlarla ilgiliyken, kırmızı renkli en düşük potansiyele sahip negatif bölgeler ise elektrofil ataklarla ilgilidir. [72]. Şekil 4.9.'da DMPP'nin B3LYP/6-311++G(dp) metodundaki hesaplamalarından elde edilen

MEP görüntüsü verilmektedir. Buna göre potansiyeli en düşük kırmızı bölge O1 atomu üzerindeyken, potansiyeli en yüksek mavi bölgeler C8-H8, N4-H4 ve N5-H5 hidrojen atomlarının üzerinde hesaplanmıştır. Buna göre pozitif ve negatif potansiyel bölgelerinin molekülün iki zıt kutubunda toplanmış olması, molekülün dipol momenti, kutuplanabilirliği ve birinci mertebe yüksek kutuplanabilirlik parametrelerinde artışa sebep olmaktadır. Buna ek olarak, pozitif potansiyele sahip olan NH grubu ile negatif potansiyele sahip olan O atomları arasında oluşan hidrojen bağlarının da molekülün NLO özelliklerinde iyileşmeye sebebiyet verdiği bilinmektedir.



Şekil 4.9. DMPP bileşiğinin B3LYP/6-++311G(d,p) metodu ile alınan MEP görüntüsü.

4.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ orbital analizi molekül içi ve moleküller arası bağları, moleküler sistemdeki yük transferini ya da konjugatif etkileşimleri incelemek için etkili bir yöntemdir [73]. Moleküller arası etkileşimleri anlayabilmek için minimum enerjideki kararlı yapı üzerine doğal bağ orbitali (NBO) analizi gerçekleştirildi. Kararlılık enerjisi $E^{(2)}$ her bir verici (i) ve alıcı (j) için aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [74-77].

$$E^{(2)} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4.2)$$

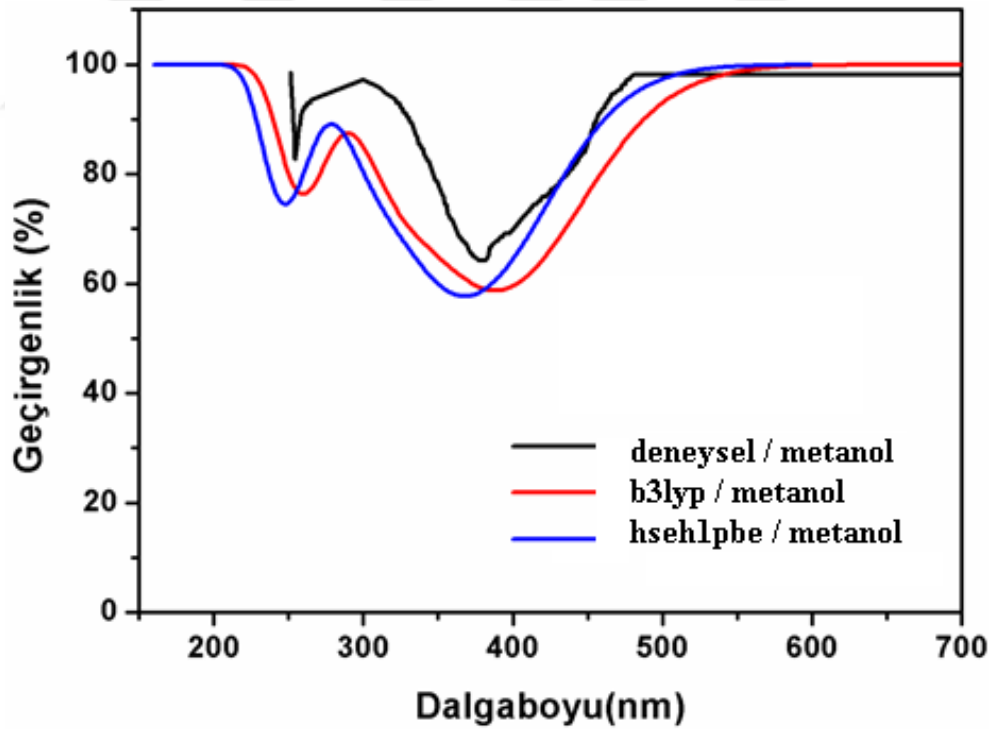
Burada q_i verici orbitalin nüfus yoğunluğu ε_i ve ε_j NBO Fock matrisindeki köşegen elemanları, $F(i,j)$ NBO Fock matrisindeki köşegen olmayan elemanları gösterir. DMPP molekülünün NBO'su elektron yoğunluk yerelliğinin bozulmasını ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Elde edilen veriler Tablo 4.7.'de gösterilmektedir. Bu tablo incelendiğinde molekül içerisinde güçlü etkileşimlerin ve yük geçişlerinin varlığı açıkça gözlenmektedir. En yüksek enerji değeri LP(1) C4 ile $\pi^*(N2-O5)$ arasında 676,76 kcal/mol ve 606,56 kcal/mol olarak sırasıyla B3LYP ve HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanmıştır. Diğer en büyük enerji değerleri ise LP(1) C8 ile $\pi^*(N5-C9)$ ve $\pi^*(N4-C7)$ arasında B3LYP için 181,89 ve 180,58 kcal/mol, HSEH1PBE için 177,07 ve 174,81 kcal/mol olarak elde edilmiştir. NBO analizi ile belirlenen ve Tablo 4.7.'de listelenen kuvvetli yük aktarım etkileşimlerinin, incelenen yapının NLO özelliklerinin kayda değer olmasına katkı sağlamaktadır.

Tablo 4.7. DMPP bileşiminin B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) yöntemleri ile NBO analizi.

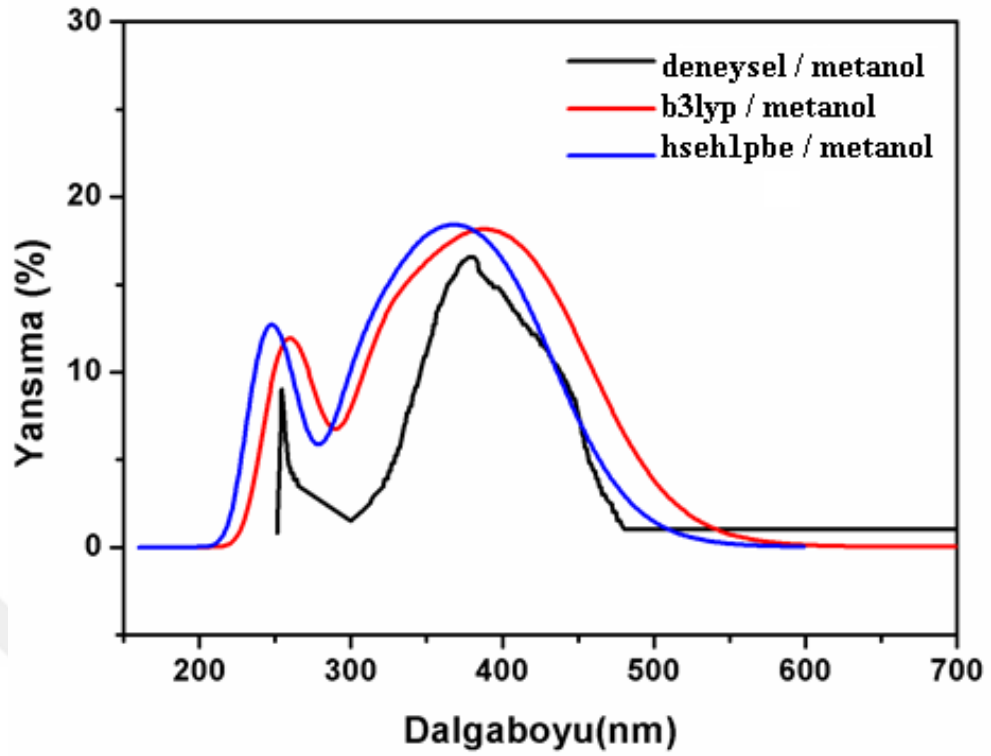
Verici	ED(i) (e)		Alıcı	ED(j) (e)		E ⁽²⁾ a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(i,j) ^c (a.u.)	
	B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
π (C6-C5)	1,79234	1,78968	LP(1) C4	1,16458	1,16986	30,97	31,44	0,13	0,13	0,080	0,080
π (C2-C3)	1,75291	1,75724	LP(1) C4	1,16458	1,16986	31,16	30,96	0,14	0,14	0,81	0,081
LP(1)C4	1,16458	1,16986	π^* (C6-C5)	0,22347	0,22620	54,66	55,63	0,18	0,17	0,105	0,105
LP(1)C4	1,16458	1,16986	π^* (C2-C3)	0,32900	0,33108	76,39	76,14	0,15	0,15	0,112	0,111
LP(1)C4	1,16458	1,16986	π^* (N2-O5)	0,64459	0,63271	676,76	606,56	0,02	0,02	0,098	0,098
LP(3)O4	1,60630	1,60483	π^* (N2-O5)	0,64459	0,63271	99,66	98,76	0,16	0,17	0,122	0,122
LP(3)O6	1,98192	1,45669	π^* (N3-O7)	0,58532	0,58312	144,06	141,65	0,16	0,16	0,137	0,137
LP(3)O3	1,59337	1,59311	π^* (N1-O2)	0,55524	0,54513	95,29	94,19	0,18	0,18	0,121	0,121
LP(1)C8	1,11390	1,11633	π^* (N5-C9)	0,54079	0,54270	181,89	177,07	0,08	0,08	0,121	0,119
LP(1)C8	1,11390	1,11633	π^* (N4-C7)	0,53941	0,53958	180,58	174,81	0,08	0,08	0,121	0,119

4.9. Optiksel Sabitler

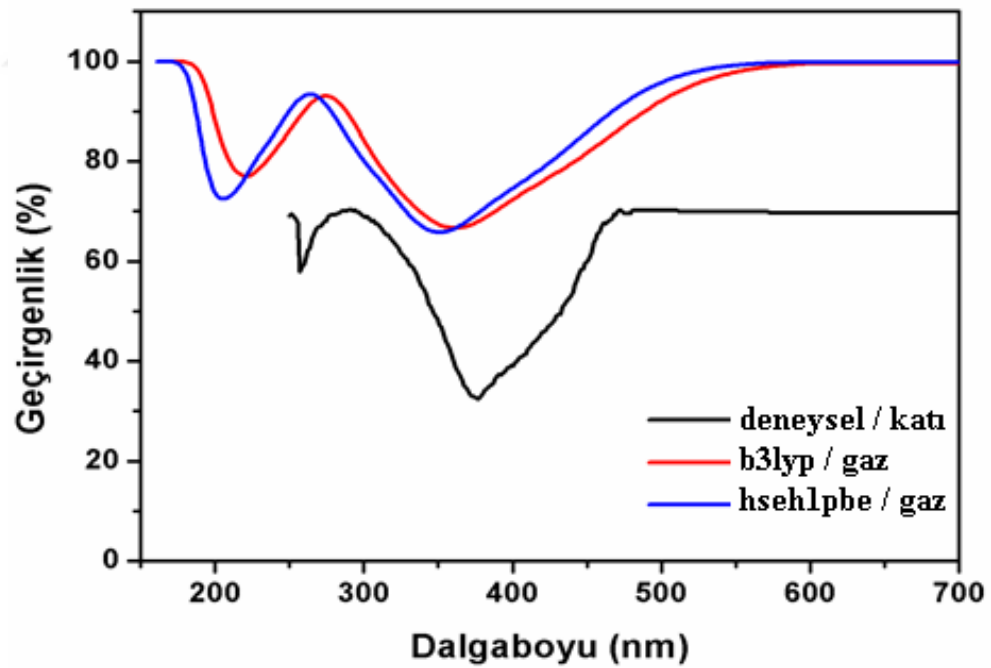
3,5-Dimetilpirazolinium pikrat bileşiği T. Dhanabal ve arkadaşları tarafından sentezlenerek metanol çözücüsü içerisinde ve katı kristal halde UV-Vis spektrumları alınmıştır [3]. Fakat deneysel olarak molekülün n kırılma indisi, k sönüm katsayısı, ϵ_r gerçek dielektrik katsayısı ve ϵ_i sanal dielektrik katsayısı gibi optiksel özellikleri ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada hem deneysel [3] hem de B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotları ile teorik olarak elde edilen UV-Vis spektrumlarından yararlanarak optiksel sabitler incelenip karşılaştırma yapılmıştır. Bunun için metanol çözücüsü içerisindeki teorik hesaplamalar yine metanol çözücüsü içerisindeki deneysel sonuçlarla ve gaz fazındaki teorik hesaplamalar ile katı haldeki deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aşağıda tüm deneysel ve teorik çalışmalara ait olan yüzdelik geçirgenlik ve yansıma grafikleri verilmiştir.



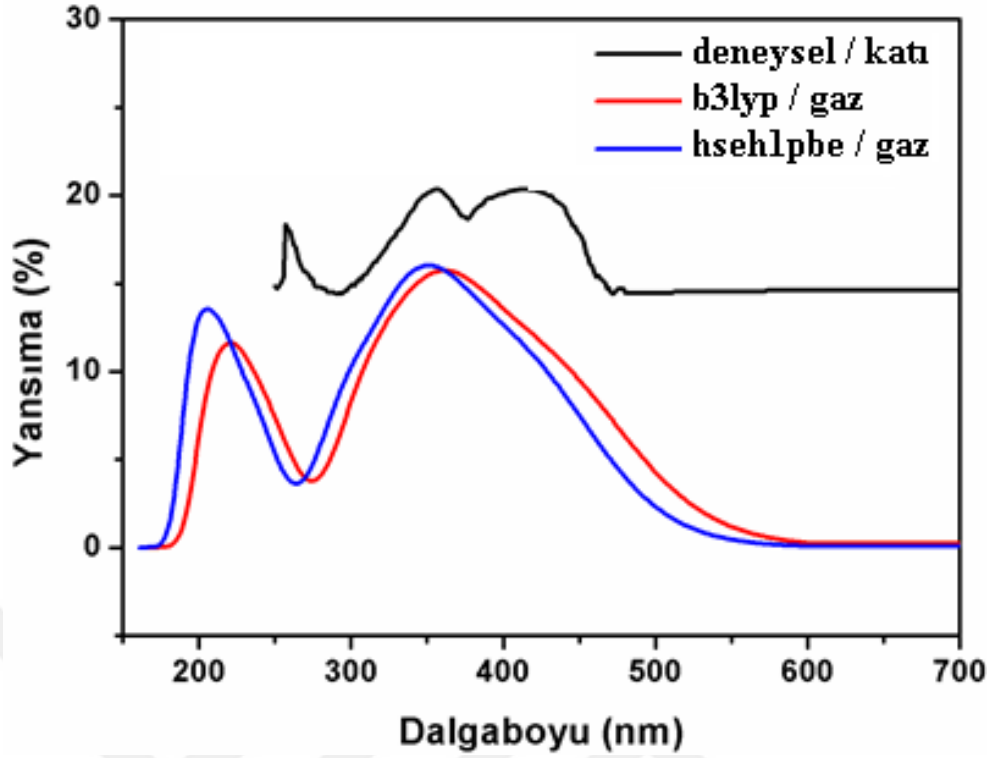
Şekil 4.10. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ($T=10^{-A}$ [3]) ve teorik yüzdelik geçirgenlik spektrumları.



Şekil 4.11. DMPP bileşiğinin metanol çözütüsü içerisindeki deneysel ve teorik yüzdelik yansımaya spektrumları.



Şekil 4.12. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel [3] ve gaz fazındaki teorik yüzdelik geçirgenlik spektrumları.



Şekil 4.13. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik yüzdelik yansımaları.

4.9.1. Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k)

Gerçek ve sanal kırılma indislerinin toplamı kompleks kırılma indisi olarak adlandırılmaktadır.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (4.3)$$

Formüldeki n gerçek kırılma indisini, k ise sanal kırılma indisini göstermektedir ve sönüm katsayısı olarak da ifade edilir. Kırılma indisi optiksel malzeme tasarımı için önemli ve değerli bilgiler içerir. Bu nedende kırılma indisindeki değişiklikleri incelemek materyallerin optiksel özelliklerinin kontrolünü sağlamaktadır [78].

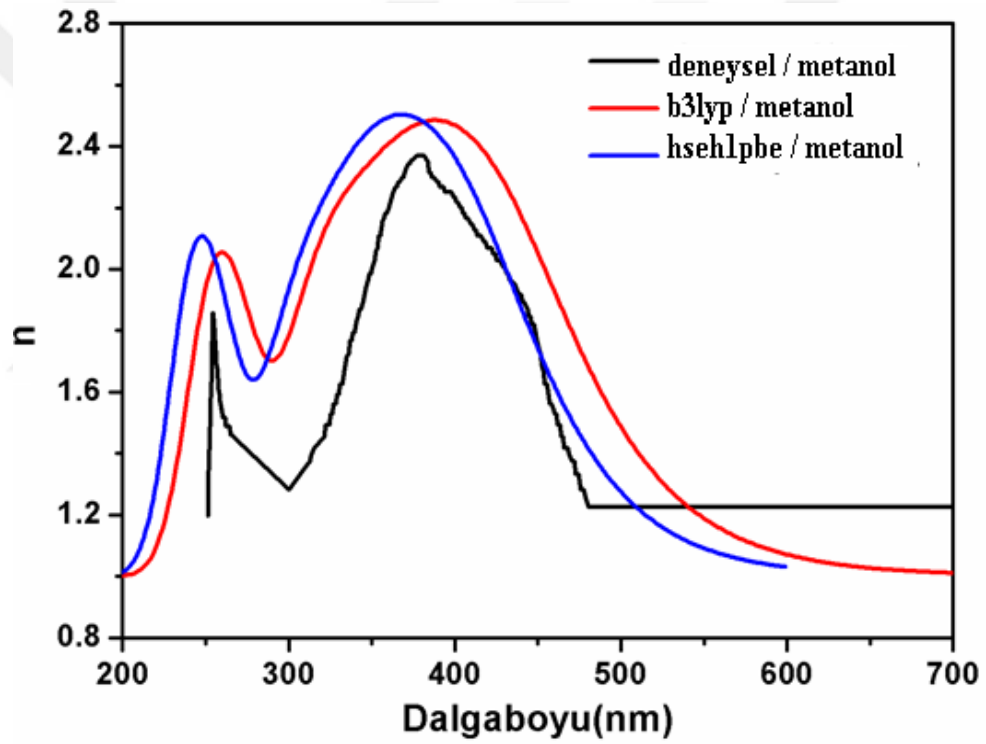
Bileşiğin UV-Vis bölgesindeki n kırılma indisini ve k sönüm katsayısını aşağıdaki denklemlerde Şekil 4.10.-13.'deki T geçirgenlik ve R yansımaları spektrum değerlerini kullanarak bulabiliriz [79,80].

$$\alpha = \frac{2,303}{d} \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.4)$$

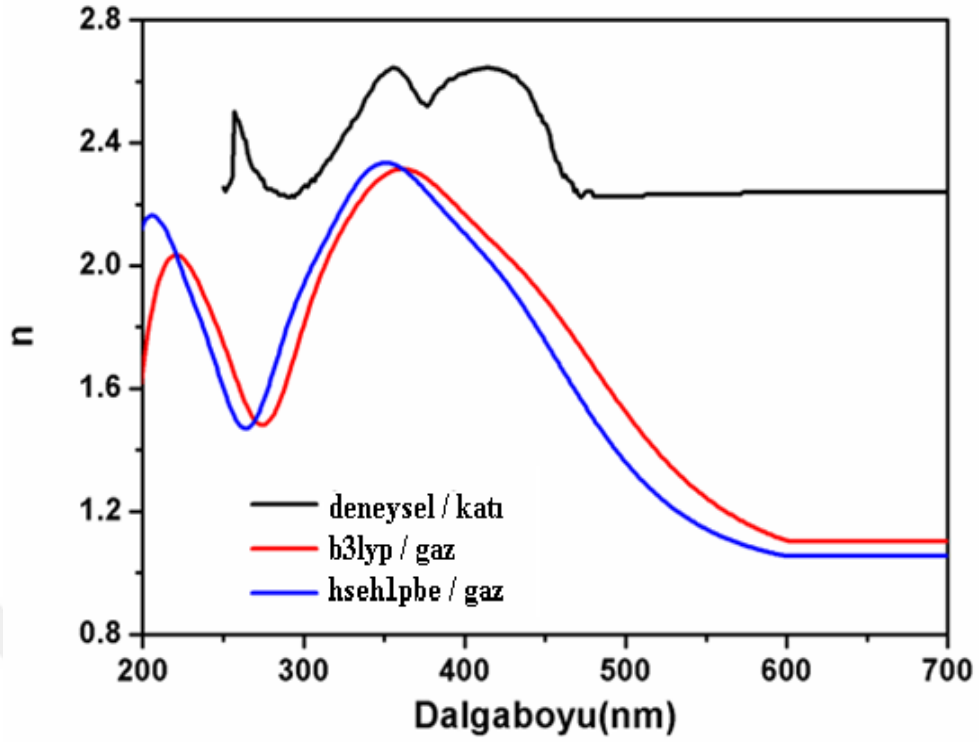
$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4.5)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.6)$$

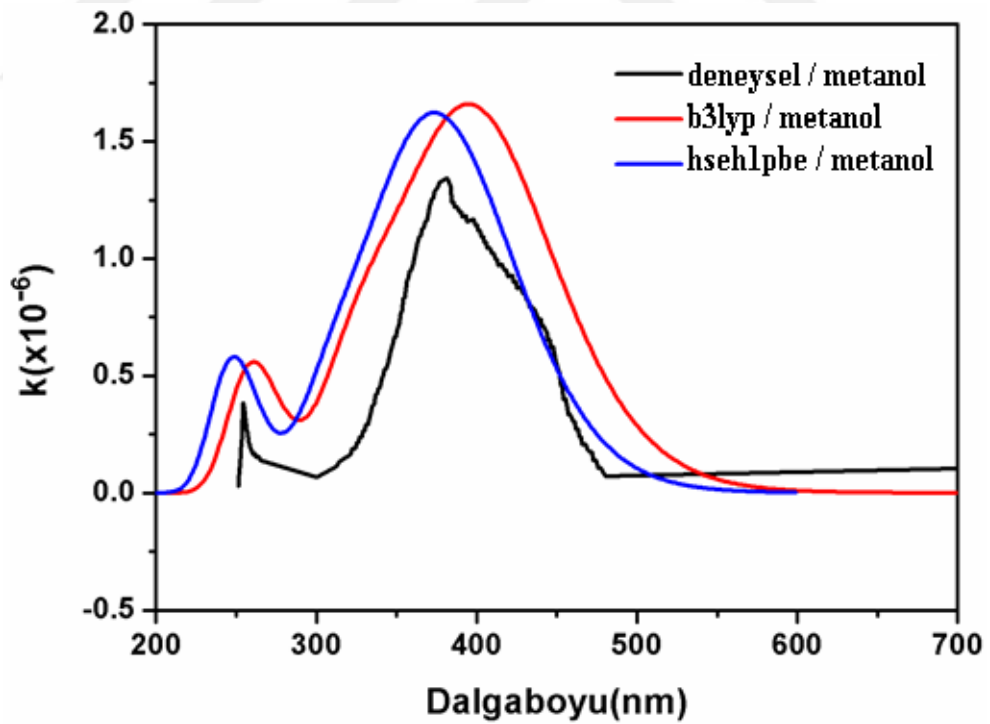
Burada α soğurma katsayısı, λ dalga boyu ve d ışığın numuneden geçerken aldığı mesafe olarak ifade edilmektedir.



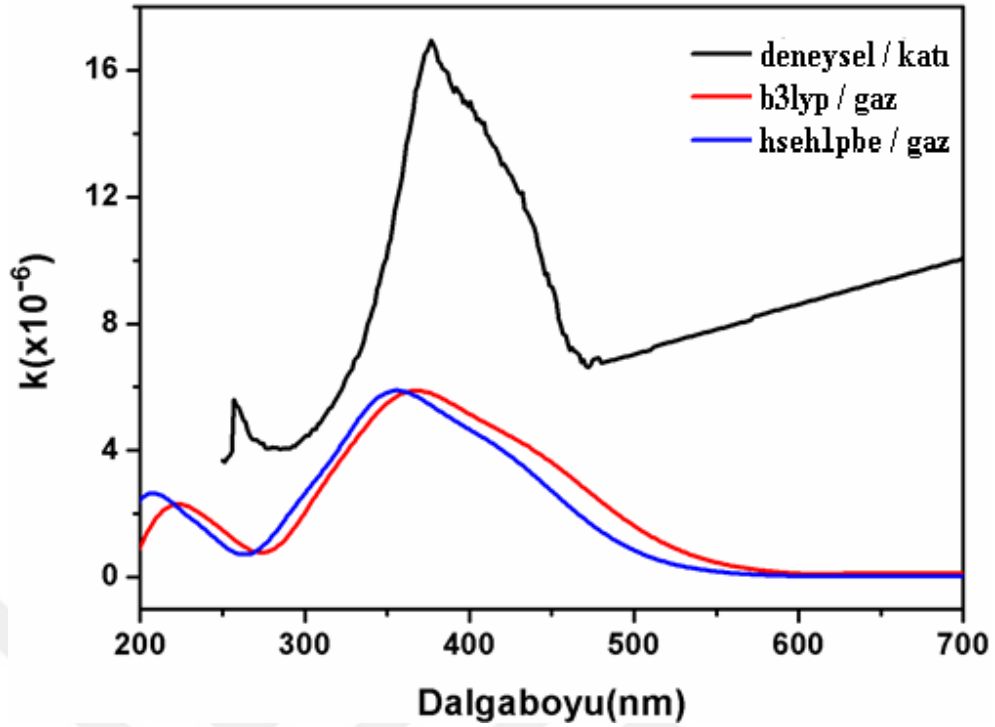
Şekil 4.14. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsündeki deneysel ve teorik kırılma indisleri.



Şekil 4.15. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik kırılma indisleri.



Şekil 4.16. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik sönüm katsayıları.



Şekil 4.17. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik sönüm katsayıları.

DMPP molekülünün n kırılma indisi ve k sönüm katsayıları farklı değerlerde dalga boyuna bağımlılık gösterdi. Şekil 4.14.'de molekülün metanoldeki deneysel kırılma indisi eğrisi teorik kırılma indisi eğrilerine yakın olmakla beraber 200-500 nm aralığında daha küçüktür ve 700 nm'ye kadar sabittir. Bu aralıkta yaklaşık olarak deneysel kırılma indisi en az 1,2 ve en fazla 2,3 iken B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarında minimum 1,0 ve maksimum 2,6 olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel ve teorik metotlardaki kırılma indisi eğrilerinin maksimum ve minimum noktalarına karşılık gelen dalga boyları da birbirlerine çok yakındır. Diğer taraftan Şekil 4.15.'de katı haldeki deneysel kırılma indisi 200-700 nm aralığında gaz fazındaki teorik kırılma indisi değerlerinden büyüktür. Buna ek olarak deneysel kırılma indisi değerleri 2,2-2,6 aralığında iken teorik sonuçlar 1,02'den 2,2 değerine kadar değişmektedir.

Şekil 4.16. ve 4.17. grafiklerinde k sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimi incelendiğinde kendi fazındaki n kırılma indislerindeki duruma benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Metanol çözücüsü içerisindeki teorik sönüm katsayısı değerleri deneysel sönüm katsayısı değerlerine ve maksimum soğurma piklerindeki

dalgaboylarına çok yakın bulunmuştur. Katı haldeki deneysel sönüm katsayısı ise teorik metotlarla hesaplanan gaz fazındaki sönüm katsayılarından daha büyüktür. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı için tüm teorik sonuçlar kendi aralarında genel olarak kıyaslandığında her iki metodun n ve k değerleri birbirlerine çok yakın olduğu gözlemlendi. Deneysel sonuçlar birbiri ile kıyaslandığında ise bileşiğin katı durumdaki n kırılma indisi metanol çözücüsü içerisindeki kırılma indisine göre daha büyüktür. Sönüm katsayılarındaki sonuç ise Şekil 4.16. ve Şekil 4.17. grafiklerine bakıldığında daha net olarak ortaya çıkmıştır. Katı haldeki deneysel sönüm katsayısının değerleri metanol çözücüsü içerisindeki sönüm katsayısı değerlerinden oldukça büyüktür.

4.9.2. Dielektrik Sabitler

Gerçek ve sanal dielektrik sabitlerinin toplamı kompleks dielektrik sabiti olarak adlandırılmaktadır.

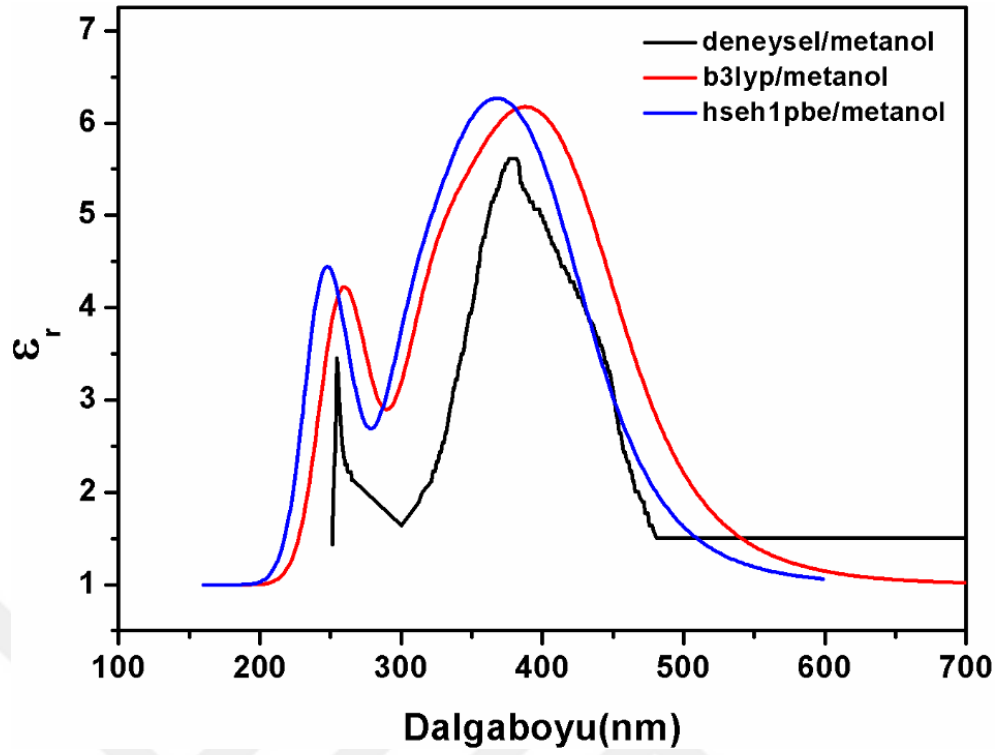
$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (4.7)$$

Eğer bir materyalin kırılma indisi ve sönüm katsayısı biliniyorsa aynı materyalin dielektrik sabitleri aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak bulunur [78-82].

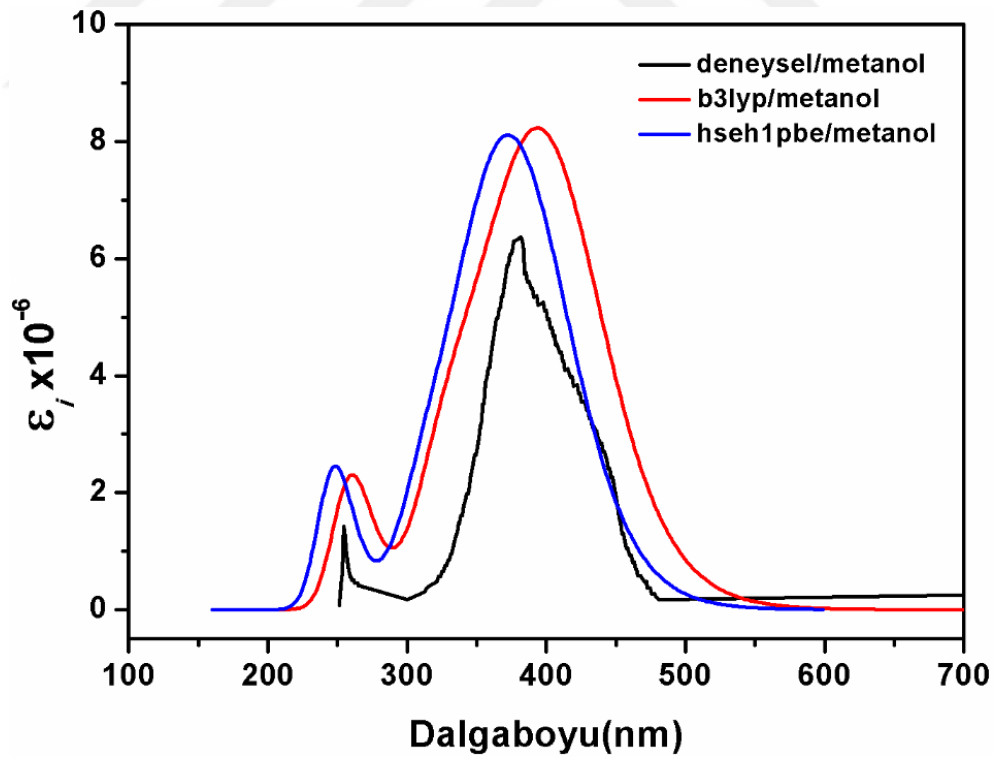
$$\epsilon_r = n^2 + k^2 \quad (4.8)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (4.9)$$

Dolayısıyla Şekil 4.18. ile Şekil 4.20.'deki gerçek dielektrik sabitlerinin ve Şekil 4.19. ile Şekil 4.21.'deki sanal dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler daha önce elde edilen Şekil 4.14. ile Şekil 4.15.'deki n kırılma indisi ve Şekil 4.16. ile Şekil 4.17.'deki k sönüm katsayıları kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabitleri.

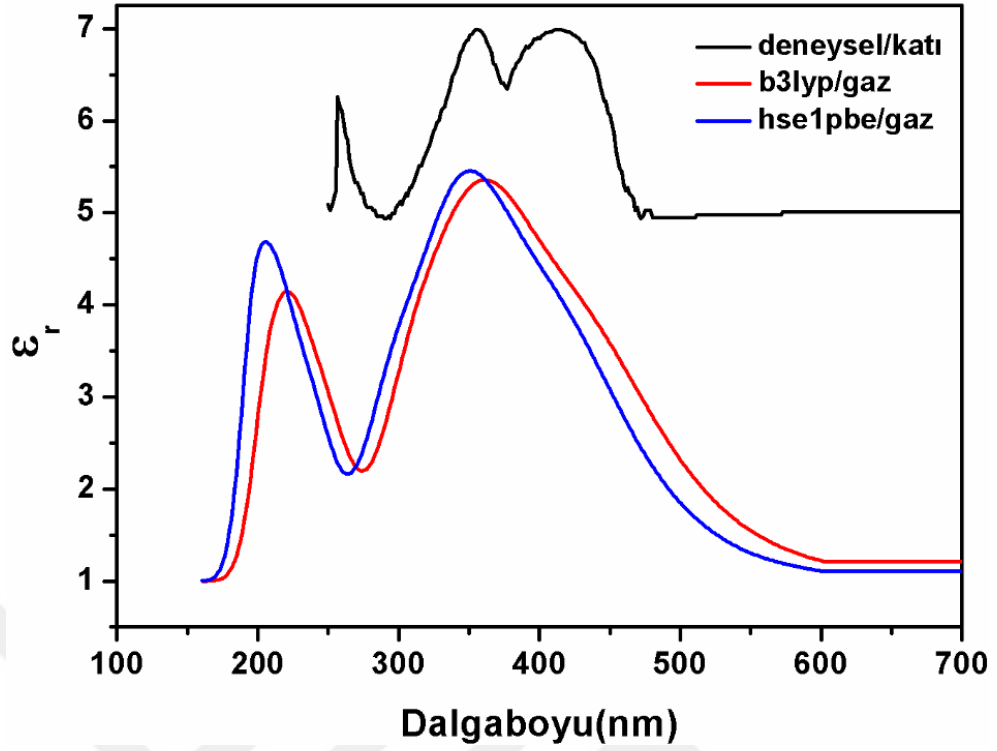


Şekil 4.19. DMPP bileşiğinin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel ve teorik sanal dielektrik sabitleri.

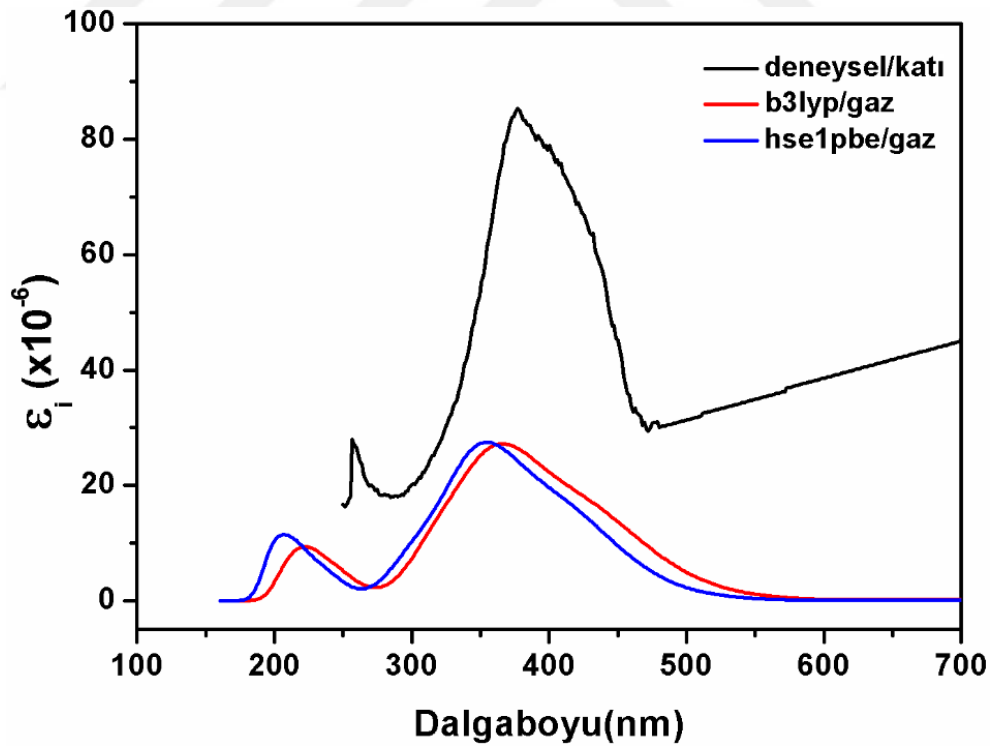
Şekil 4.18. ve 4.19.'da ortaya konan grafiklerden de anlaşıldığı üzere metanol çözücüsü içerisindeki deneysel gerçek dielektrik sabitleri ve sanal dielektrik sabitleri teorik olanlar ile karşılaştırıldığında herbiri dalga boyuna göre benzer davranış sergilemektedir ve maksimum dielektrik değerlerine karşılık gelen dalga boyları çok yakındır. Sanal dielektrik sabitleri 10^{-6} mertebesinde olduğundan gerçek dielektrik sabitlerinden çok küçük olduğu da çizilen grafiklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca bu iki şekildeki grafiklerde teorik metotlarla bulunan sonuçların deneysel sonuçlardan büyük olarak hesaplandığı görülmektedir.

Şekil 4.20.'deki grafikler incelendiğinde teorik olarak gaz fazında iki yöntemle hesaplanan gerçek dielektrik sabitlerinin sonuçları çok yakındır. Şekilden teorik eğrilerin pik şiddetleri ve bunlara karşılık gelen dalga boylarının yakınlığı görülmektedir. Deneysel katı fazdaki gerçek dielektrik eğrisinin ise teorik eğrilerin üstünde büyük değerlere ve de bir tane fazla maksimum gerçek dielektrik pikine sahip olduğu gözlenmektedir. Deneysel gerçek dielektrik katsayısı 5 ila 7 değerleri aralığında iken B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodlarında hesaplanan teorik değerler 1'den 5'e kadar farklı dalga boylarında değişim göstermektedir.

Şekil 4.21.'e bakıldığında Şekil 4.20.'deki duruma benzer olarak teorik sanal dielektrik sabitlerinin birbirine çok yakın ve deneysel sanal dielektrik değerlerinden küçük hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca yaklaşık olarak 500 nm'den sonra teorik değerler değişmez iken deneysel değerler büyük dalga boylarına gidildiğinde doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 4.20. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik gerçek dielektrik sabitleri.



Şekil 4.21. DMPP bileşiğinin katı haldeki deneysel ve gaz fazındaki teorik sanal dielektrik sabitleri.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

3,5-Dimetilpirazolinium pikrat (DMPP) molekülü daha önce sentezlenerek deneysel olarak tek kristal X-ışını kırınımı, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları elde edilmiştir [3]. Bu çalışmada ise DMPP kompleks bileşiği için teorik hesaplamalar yapılarak deneysel sonuçlarla arasındaki uyum incelenmiştir. Teorik hesaplamalar, hibrit yoğunluk fonksiyoneli olarak bilinen B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bileşiğin minimum enerji durumundaki kararlı geometrik yapısını elde etmek için her iki metotta gaz fazında optimizasyon hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak elde edilen yapıların bağ uzunlukları deneysel sonuçlarla kıyaslandığında genellikle deneysel sonuçlardan büyük olduğu görüldü. Özellikle teorik C-H ve N-H bağlarının tamamı deneysel karşılıklarından büyük bulundu. Pikrat anyonunda deneysel olarak 1,250 Å gözlenen C1-O1 bağ uzunluğu tekli ve çift bağ uzunluklarının ortasında yer alan anyon C-O bağının karakteristik değeridir [3]. Bu bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarında sırasıyla 1,218 Å ve 1,214 Å olarak hesaplanmıştır ve deneysel değerden oldukça küçüktür. Bunun sebebi teorik hesaplamalarda O1 atomunun yüksüz ve C1 ile O1 atom bağının çift bağ olması şeklinde yorumlanabilir. Standart aromatik C-C bağ uzunluğu 1.400 Å değerindedir. Ancak yine O1 atomundaki bir hidroksil protonunun kaybından dolayı C1-C2 ve C1-C6 bağları normal değerden saparak sırasıyla 1.457 Å ve 1.442 Å uzunluğunda bulunmuştur [3]. Bu bağ uzunlukları B3LYP/6-311++G(dp) metodunda 1,482 Å ve 1,476 Å, HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda ise 1,481 Å ve 1,474 Å değerlerinde ve bir önceki C1=O1 durumunun tersine deneysel karşılıklarından daha büyük olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte teorik olarak hesaplanan C1-C2 ve C1-C6 bağ uzunluklarının C1=O1 bağ uzunluğundan büyük olması deneysel durum ile paralellik göstermektedir. Her iki hibrit metot ile elde edilen teorik bağ uzunlukları birbirine

yakın olmakla birlikte deneysel sonuçlarla yapılan korelasyon katsayıları kıyaslandığında B3LYP ($R^2=0,9550$) metodunun HSEH1PBE ($R^2=0,9491$) metodundan daha uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 4.1.'e bakıldığında teorik açıların deneysel açılardan hem büyük hem de küçük olan sonuçları mevcuttur. Deneysel sonuçlara göre bunlardan en dikkat çeken açılar sp^2 hibrit karbonu açısı değerinden (120°) büyük olan C1-C2-C3 ($125,10^\circ$) ve C1-C6-C5 ($123,56^\circ$) açıları ve küçük olan C2-C1-C6 ($111,9^\circ$) açısıdır [3]. Bu açıların her iki metottaki teorik değerlerinin deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Tüm teorik açıların deneysel sonuçlar ile arasındaki doğrusal korelasyon katsayılarına bakıldığında HSEH1PBE ($R^2=0,9492$) metodunun B3LYP ($R^2=0,9468$) metodundan biraz daha yakın olduğu görülmüştür. Bileşiğin pirazolinyum ve pikrat halkalarına ait her iki metottaki teorik dihedral açıları birbirine çok yakın hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlardaki gibi her iki halka neredeyse düzlemseldir. Ancak teorik olarak hesaplanan halkaların birbirine göre pozisyonları deneysel sonuçtan çok farklıdır (Şekil 4.2.a-e). Buradaki korelasyon katsayılarında HSE1PBE ($R^2=0,9447$) metodu B3LYP ($R^2=0,9366$) metoduna göre deneysel sonuçlarla daha uyumludur. Tüm teorik yapı parametreleri göz önüne alındığında önemli bir fark olmamakla beraber HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu B3LYP/6-311++G(dp) metoduna göre deneysel sonuçlara daha yakın sonuçlar vermektedir.

Teorik hesaplamalarda gaz fazındaki frekans sonuçları deneysel frekanslardan farklı olduğu için teorik frekanslar 0,9615 [57] ile çarpıldı. DMPP molekülü 34 atomludur ve 3N-6 bağıntısına göre 96 tane teorik temel titreşim frekansı bulunmuştur. Bu teorik frekanslardan yalnızca deneysel olarak verilen frekanslara karşılık gelenler incelenmiştir. Her iki metodun sonuçlarında 3000 cm^{-1} 'den yukardaki bölgede B3LYP metodunun, $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise HSE1PBE metodunun frekansları daha büyük hesaplanmıştır. N-H gerilme ve N-H sallanma titreşimleri için teorik değerlerin deneysel değerlerden oldukça küçük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca teorik hesaplamalarda C=O gerilme titreşiminin frekansı yaklaşık olarak deneysel değerden 500 cm^{-1} daha fazla bulunmuştur. Bunun nedeni olarak her iki metotta C1 ile O1 atom bağının çift bağ olarak hesaplanması ve O1 atomunun yüksüz olması gösterilebilir. Deneysel frekans değerlerinin teorik frekans değerleri ile korelasyonu sonucunda

B3LYP ($R^2=0,9573$) metodu az bir farkla HSEH1PBE ($R^2=0,9545$) metoduna göre daha uyumludur.

DMPP molekülün deneysel NMR sonuçları incelendiğinde aynı tür ve benzer kimyasal çevreye sahip olan atomların NMR spektrumunda aynı pik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak teorik hesaplanan geometrik yapılarda bu durum tamamen mevcut olmadığından aynı tür ve benzer kimyasal ortamı olan atomların NMR değerleri farklı olabilmektedir. HSEH1PBE/6-311++G(dp) hesaplamalarında çoğunlukla bu durumdaki atomların NMR değerleri deneysel sonuçlardaki gibi birbirine eşit olurken B3LYP/6-311++G(dp) metodunda farklı olduğu görülmüştür. C4 atomu hariç her iki metottaki teorik olarak hesaplanan tüm ^1H ve ^{13}C NMR değerleri deneysel ^1H ve ^{13}C NMR değerlerinden büyüktür. Bununla birlikte deneysel değerlerdeki büyüklük sıralamasına benzer olduğu görülmüştür. İki metodun sonuçları kıyaslandığında ^1H NMR'da iki atom, ^{13}C NMR'da bir atom hariç HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodundaki değerlerin tümü B3LYP/6-311++G(dp) metodundaki değerlerden küçük çıkmıştır. Buna göre büyük çoğunlukla HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunun ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmektedir.

DMPP molekülünün deneysel UV-Vis spektrumları metanol çözücüsü içerisinde soğurma spektrumu ve katı kristal halde geçirgenlik spektrumu olarak kaydedilmiştir [3]. HSEH1PBE/6-311++G(dp) ile B3LYP/6-311++G(dp) metotlarında metanol çözücüsü içerisindeki ve gaz fazındaki teorik UV-Vis spektrumları molar soğurma katsayısına göre hesaplanmaktadır. Yarı deneysel yaklaşım yapılarak teorik UV-Vis spektrumları deneysel spektrumlardaki gibi hem soğurmaya hem de geçirgenliğe bağlı olarak dönüştürülmüştür. Metanol çözücüsü içerisindeki teorik UV-Vis spektrumları maksimum soğurma dalga boyu ve şiddet olarak deneysel spektrum ile çok iyi uyum içindedir. Diğer taraftan gaz fazındaki teorik UV-Vis spektrumları katı haldeki deneysel soğurma piklerinden sadece bir tanesine oldukça yakınken şiddet açısından büyük fark ortaya çıkmıştır. Bu durum teorik ve deneysel durumlardaki faz farkına bağlanabilir. Tüm teorik soğurma piklerinin dalga boylarında önemli bir fark olmamakla birlikte B3LYP metodunda hesaplanan dalga boyları HSEH1PBE

metodundaki dalgalıboylarından büyüktür. Ayrıca teorik UV-Vis spektrumları hesaplamalarında, SWizard programı kullanılarak elektronik geçişlere gelen katkıları elde edilmiştir. Deneysel çalışmada metanol çözücüsü içerisinde 256 nm ile 376 nm'deki ve katı kristal haldeki 265 nm ile 380 nm'deki geçişler sırasıyla $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ şeklinde belirtilmiştir [3]. HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini ifade etmektedir. Ancak teorik maksimum soğurma piklerinde HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişleri görülmemektedir. Bununla beraber B3LYP metodunda 381 nm ile 363 nm ve HSEH1PBE metodunda 361 nm ile 349 nm dalgalıboylarındaki HOMO $\rightarrow$ LUMO +1 geçişleri HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişleri için bir işaret olarak düşünülebilir. Bunun devamında her iki metot için toplam enerji, HOMO-LUMO orbital enerjileri, ΔE enerji farkı ve diğer elektronik özellikler hesaplandı. Her iki metot için bu parametrelerin değerleri yakın bulunurken ΔE enerjisi B3LYP metodunda yaklaşık olarak yüzde 10 daha fazla hesaplandı. Dolayısıyla B3LYP metodundaki moleküler yapının daha kararlı olduğu anlaşıldı.

DMPP kompleks bileşiğinin deneysel çalışmasında kristalden yayılan yeşil radyasyonun genliği ölçülmüş ve ikinci harmonik üretimin varlığı tespit edilerek iyi bir NLO malzemesi olduğu doğrulanmıştır [3]. Teorik hesaplamalarda $\langle \alpha \rangle$ ortalama kutuplanabilirlik ve $\langle \beta \rangle$ birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin iyi bir NLO materyali olan pNA' nın değerlerinden yüksek olması deneysel sonuçları desteklenmiştir.

Aynı metotlar ile bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel enerji haritası (MEP) hesaplandı ve birbirine çok yakın olduğu görüldü. MEP yüzey haritası üzerindeki elektron yoğunluğu fazla olan negatif bölgeler kırmızı, turuncu ve sarı renk ile elektron yoğunluğu az olan pozitif bölgeler ise mavi renk ile belirtilmiştir. Buna göre her iki metotta O1 atomu en yüksek negatif potansiyele sahip kırmızı bölge, C8-H8, N4-H4 ve N5-H5 hidrojen atomları en yüksek pozitif potansiyele sahip mavi bölgeler olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle pozitif ve negatif bölgelerin ikili yapı şeklindeki molekölün zıt kutuplarında olması dipol momentin ve kutuplanabilirliğin artmasını sağladığı görülmüştür. Buna göre pozitif potansiyele sahip olan NH grupları ile negatif

potansiyele sahip olan O atomları arasında oluşabilecek hidrojen bağlarının da molekülün NLO özelliklerine katkı verebileceği anlaşılmıştır.

DMPP molekülünün NBO analizi ile molekül içerisinde güçlü etkileşimlerin ve yük geçişlerinin varlığı ortaya çıkarıldı. B3LYP/HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanan en yoğun etkileşmeler $LP(1)C4 \rightarrow \pi^*(N2-O5)$, $LP(1)C8 \rightarrow \pi^*(N5-C9)$ ve $LP(1)C8 \rightarrow \pi^*(N4-C7)$ arasında bulunmuş ve enerji değerleri sırasıyla 676,76/606,56 kcal/mol, 181,89/180,58 kcal/mol ve 177,07/174,81 kcal/mol olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın son kısmında hem deneysel olarak [3] hem de B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotları ile teorik olarak elde edilen UV-Vis spektrumlarını kullanarak n kırılma indisi, k sönüm katsayısı, ϵ_r gerçek dielektrik katsayısı ve ϵ_i sanal dielektrik katsayısı gibi optiksel sabitleri bulundu. Bu sabitlerin metanol çözücüsü içerisindeki deneysel spektrumları ile yine metanol çözücüsü içerisindeki teorik spektrumları ve katı haldeki deneysel spektrumları ile gaz fazındaki teorik spektrumları karşılaştırıldı.

Tüm optiksel sabitlerin spektrumlarına genel bir bakış yapıldığında deneysel ve teorik eğriler arasındaki ilişki soğurma spektrumlarındaki deneysel teorik ilişkisi ile aynıdır. Daha açık bir ifadeyle metanol çözücüsü içerisindeki tüm deneysel optiksel sabitlerin eğrileri metanol çözücüsü içerisindeki teorik eğrilerin altındadır ve maksimum soğurma dalga boyları birbirine yakındır. Diğer taraftan katı haldeki tüm deneysel optiksel sabitlerin spektrumları da tüm gaz fazındaki teorik optiksel sabit spektrumların üstündedir ve genelde soğurma pik dalga boyları farklıdır.

Aynı faz durumundaki teorik optiksel sabitler karşılaştırıldığında birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. Kırılma indisi 1-2,6 ve gerçek dielektrik sabiti 1-7 aralığında iken sönüm katsayısı ve sanal dielektrik sabiti 10^{-6} mertebesinde dir. Buna ek olarak kompleks bileşiğin sadece deneysel spektrumları incelendiğinde sıvı (metanol çözücüsü içerisinde) fazından katı fazına geçtiğinde tüm optiksel sabitlerin arttığı görülmüştür. Son olarak teorik hesaplamalarda B3LYP/6-311++G(dp) ile

HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarının her ikisinin birbirine göre önemli ölçüde bir farklarının olmadığı ve deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu kanaatine varılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Thorn H. Dunnğng, JR., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, 1988.
- [2] Smith, S.J. and Sutcliffe B.T., The development of Computational Chemistry in the United Kingdom. Reviews in Computational Chemistry 70, pp. 271–316, 1997.
- [3] Dhanabal, T., Amirthaganesan, G., Dhandapani, M. and Das, S.K., Spectral, crystal structure, thermal and antimicrobial characterisation of an organic charge transfer complex-3,5-dimethylpyrrazolinium picrate, Journal of Molecular Structure 1035, pp. 483–492, 2013.
- [4] Frisch, M.J. et al. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [5] Dennington, R., Keith, T. and Millian, J., Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, 2009.
- [6] Becke, A.D., Density functional thermo chemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [7] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37, pp. 785–789, 1988.
- [8] Heyd, J. and Scuseria, G., Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, J. Chem. Phys. 121, pp. 1187–1192, 2004.
- [9] Frisch, M.J., Pople, J.A. and Binkley, J.S., Self- consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, J. Chem. Phys. 80, pp. 3265–3269, 1984.
- [10] Ditchfield, R., Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, J. Chem. Phys. 56, pp. 5688–5691, 1972.
- [11] Roy, D.K., Saha, A. and Mukherjee, A.K., Spectroscopic and thermodynamic study of charge transfer complexes of cloxacillin sodium in aqueous ethanol medium, Spectrochim. Acta A 61, pp. 2017-2022, 2005.

- [12] Brown, D.J. and Mason, S.F., *The Pyrimidines*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [13] Sevenard, D.V., Khomutov, O.G., Kodess, M.I., Pashkevich, K.I., Loop, I., Lork E. and Röschenhalterpp, G.V., Condensation of 2-Polyfluoroacylcycloalkanones with Aldehydes and Dimethylformamide-Dimethylacetal, *Australian Journal of Chemistry* Volume 54, pp. 157-163, 2001.
- [14] Zhao, F.L., Xu, B.Z., Zhang, Z.Q. and Tong, S.Y., Study on the charge-transfer reaction between 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and drugs, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 21, pp. 355-360, 1999.
- [15] Amin, A.S., and El-Beshbesy, A.M., Utility of Certain σ and π -Acceptors for the Spectrophotometric Determination of Sildenafil Citrate (Viagra), *Microchimica Acta* 137, pp. 63-69, 2001.
- [16] Andrade, S.M., Costa, S.M.B., Pansu, R. and Colloids, J., Structural Changes in W/O Triton X-100/Cyclohexane-Hexanol/Water Microemulsions Probed by a Fluorescent Drug Piroxicam, *Journal of Colloids and Interface Science* 226/2, pp. 260-268, 2000.
- [17] Eychmuller, A. and Rogach, A.L., Chemistry and photo physics of thiol-stabilized II-VI semiconductor nanocrystals, *Pure and Applied Chemistry* 72, pp. 179-188, 2000.
- [18] Petrosyan, H.A., Karapetyan, H.A., Yu Antipin, M. and Petrosyan, A.M., Nonlinear optical crystals of L-histidine salts, *Journal of Crystal Growth*, Volume 275/1, pp.1919-1925, 2005.
- [19] Xue, D. and Ratajczak, H., Effect of hydrogen bonds on physical properties of ammonium dihydrogen phosphate crystals, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 716, pp. 207-210, 2005.
- [20] Maurya, R.C., Sharma, P. and Roy, S., Synthesis and Characterization of Some Mixed- Ligand Picrate Complexes of Nickel(II) Involving Heterocyclic Nitrogen Donors, *Journal Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, Volume 33/4, pp. 683-698, 2003.
- [21] Koopmans, B., Janner, A.M., Jonkman, H.T., Sawatzky, G.A. and Van der Woude, F., Strong bulk magnetic dipole induced second-harmonic generation from C60, *Phys. Rev. Lett.* 71, pp. 3569-3580, 1993.
- [22] Prasad, P.N. and Williams, D.J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [23] Ashwell, G.J. and Bloor, D., *Organic Materials for Nonlinear Optics III*, Royal Society of Chemistry Press, Cambridge, 1993.

- [24] Dega-Szafran, Z., Dutkiewicz, G., Kosturkiewicz, Z., Petryna, M. and Mol, J., Molecular structure of the unusual complex of 1-piperidineacetic acid with 2,4,6-trinitrophenol studied by X-ray, FTIR and ^1H , ^{13}C and ^{13}C CP MAS NMR, *Journal of Molecular Structure* 708, pp. 15-21, 2004.
- [25] Bertolasi, V., Gilli, P., and Gilli, G., Hydrogen Bonding and Electron Donor–Acceptor (EDA) Interactions Controlling the Crystal Packing of Picric Acid and Its Adducts with Nitrogen Bases. Their Rationalization in Terms of the pKa Equalization and Electron-Pair Saturation Concepts, *Crystal Growth & Design* 11/7, pp. 2724-2735, 2011.
- [26] Atkins, P. W., Quanta. Oxford University Clarendon press, Oxford, 1985.
- [27] Bransden, B.H. and Joachim, C.J., *Physics of Atom and Molecules*. Logman, London, 1983.
- [28] Woodward, L.A., *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford University Press, UK, 1972.
- [29] Cotton, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*. 2nd ed Wiley, London, 1971.
- [30] Gans, P., *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [31] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, VRN Company, 35, pp. 190-241, 1945.
- [32] Colthup, N.B., Daly, L.H. and Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman*, Academic Press Inc., 1964.
- [33] Davies, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, 1963.
- [34] Albert. N.L., Keiser, W.E. and Szymanski., H.A., *IR theory and practice of infrared spectroscopy*, Second edition, Plenum press, 1970.
- [35] Rao, C., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., pp. 50-85, 1963.
- [36] Uyar, T., *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, 405, 1992.
- [37] Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989.
- [38] Bartolotti, L.J. and Flurchick, K., *An Introduction to Density Functional Theory*. *Rev. Comp. Chem.*, 7, pp. 187-216, 1996.

- [39] Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, pp. 26-38, 1999.
- [40] Piecuch, P., Kucharski, S. and Bartlett, R.J.J., Coupled-cluster methods with internal and semi-internal triply and quadruply excited clusters: CCSDt and CCSDtq approaches, Chem. Phys. 110, pp. 6103-6122, 1999.
- [41] Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136 (3B), pp. B864–B871, 1964.
- [42] Leach, A.R., Molecular Modeling: Principles and Applications, Addison Wesley Longman Ltd., 1996.
- [43] Kohn, W. and Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. A, 140(4), pp. 1133–1138, 1965.
- [44] Becke, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [45] Cramer, J.C., Essential of computational chemistry: theories and models, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., pp. 266-267, 2004.
- [46] Heyd, J. and Scuseria, G., Efficient hybrid density functional calculations in solids: The HS-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, J. Chem. Phys., 121, pp. 1187-1192, 2004.
- [47] Henderson, T.M., Izmaylov, A.F., Scalmani, G. and Scuseria, G.E., Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?, J. Chem. Phys., 131, 044108, 2009.
- [48] Leininger, M.L., Allen, W.D., Schaefer, H.F. and Sherrill, C.D., Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?. J. Chem. Phys. 112 (21), pp. 9213–9222, 2000.
- [49] Hehre, W.J., Radom, L.P., Schleyer, R. and Pople, J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [50] Schaefer, H.F., The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [51] Boys, S.F., Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. Proc. R. Soc. London Ser. A, 200-542, 1950.
- [52] Hinchliffe, A., Ab-initio Determination of Molecular Properties. Adam Hilger, 164 s, Bristol, UK, 1987.

- [53] Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 147-156, 1999.
- [54] Allinger, N.L. and Allinger, J., Structures of Organic Molecules, Prentice Hall, 1965.
- [55] Pulay, P. Analytical derivative methods in quantum chemistry, *ab initio* Methods in quantum Chemistry-II, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 225- 268, 1987.
- [56] Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No. 838802), 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or [www: http://www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).
- [57] Socrates, G., Infrared and Raman Characteristic Group Wave Numbers – Tables and Charts, third ed., John Wiley and sons, New York, 2001.
- [58] Wang, Y., Saebo, S. and Pittman, C.U., The structure of aniline by *ab initio* studies, *J. Mol. Struct.*, pp.281, 91–288, 1993.
- [59] Varsanyi, G., Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Academic Kiado, Budapest, 1973.
- [60] Sebag, A.B., Forsyth, D.A. and Plante, M.A., Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived ¹³C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis, *J. Org. Chem.*, 66, pp. 7967-7973, 2001.
- [61] Gorelsky, S.I., SWizard program revision 4.5, (ed); University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- [62] Pearson, R., *J.Org.Chem.*, 1989; 54, 1423-1430.
- [63] Zyss, J., *Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices*, Academic Press Newyork, 1993.
- [64] R. W. BODY, *Nonlinear Optics* Academic press, 2002.
- [65] Boyd, R. W; *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [66] Prasad, P.N., *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [67] Tamer, Ö., Dege, N., Demirtaş, G., Avcı, D., Atalay, Y., Macit, M. and Şahin, S., Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2- (4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study, *J. Mol. Struct.* 1063, pp. 295–306, 2014.

- [68] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G. and Marder, S.R., Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives, *J. Phys. Chem.*, 95, pp. 10631-10643, 1991.
- [69] Sümeyye Altürk, Davut Avcı, Adil Başoğlu, Ömer Tamer , Yusuf Atalay , Necmi Dege Copper(II) complex with 6-methylpyridine-2-carboxylic acid: Experimental and computational study on the XRD, FT-IR and UV-Vis spectra, refractive index, band gap and NLO parameters *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 190 220–230, 2018.
- [70] Politzer, P. and Truhlar, D.G., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum, New York, 1981.
- [71] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential, *J. Phys. Chem.*, 97:9380- 9384, 1993.
- [72] Politzer, P., Laurencei P.R., Jayasuriya, K., *Molecular Electrostatic Potentials: An Effective Tool for the Elucidation of Biochemical Phenomena*, *Environ. Health Perspect.*, 61:191-202, 1985.
- [73] Weinhold, F., Landis, C., *Valency and bonding: A natural bond orbital donor–acceptor perspective*, (ed); Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [74] Pir, H., Gunay, N., Avcı, D., Atalay, Y., Molecular structure, vibrational spectra, NLO and NBO analysis of bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide, *Spectrochim. Acta A*, 96:916–924, 2012.
- [75] Nandi, P.K., Mandal, K., Kar, T., Theoretical study of static secondorder nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimmers, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 760:235-244, 2006.
- [76] Hurst, G.J.B., Dupuis, M., Clementi, E., Ab initio analytic polarizability, first and second hyperpolarizabilities of large conjugated organic molecules: Applications to polyenes C₄H₆ to C₂₂ H₂₄, *J. Chem. Phys.*, 89: 385-395, 1988.
- [77] Perrin, E., Prasad, P.N., Mougnot, P., Dupuis, M., Ab initio calculations of polarizability and second hyperpolarizability in benzene including electron correlation treated by Møller-Plesset theory, *J. Chem. Phys.*, 91: 4728-4732, 1989.
- [78] Yakuphanoğlu, F. and Şekerçi, M., Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8diaminonaphthalene thin film by infrared spectra, *J. Mol. Str.*, 751, pp. 200-203, 2005.

- [79] Şişman, İ. and Başoğlu, A., Effect of Se content on the structural, morphological and optical properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films electrodeposited by under potential deposition technique, Elsevier Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 54, pp. 57-64, 2016.
- [80] Y.Atalay,A.Başoğlu, D.Avcı, M.Arslan,T.Ozturk,E.Ertas,Determination and analysis of the dispersive optical constants of the 5,5',6,6'-tetraphenyl-2,2'-bi([1,3] dithiolo[4,5-b][1,4]dithiinylidene)–DDQ complex thin film, Physica B 403 1983–1989, 2008.
- [81] Yakuphanoglu, F., Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., Determination and analysis of the dispersive optical constants of some organic thin films, Physica B, 351, pp. 53–58, 2004.
- [82] Yakuphanoglu, F., Atalay, Y. and Sekerci, M., Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole by Hartree– Fock and density functional method (B3LYP), J. Mol. Str., 779, pp. 72– 76, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Pervin Soyak 15.04.1989 yılında Balıkesir'in Sındırgı İlçesinde doğdu. İlköğretim, ortaöğretim ve lise eğitimini Sındırgı'da tamamladı. 2008 yılında kazandığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı.

