

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



**5-BROMO-1,2,3-TRIMETHOXYBENZENE
MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

İsrafil ŞEN

Yüksek Lisans Tezi

FİZİK ANABİLİM DALI

Atom ve Molekül Bilim Dalı

TEMMUZ-2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**5-BROMO-1,2,3-TRIMETHOXYBENZENE MOLEKÜLÜNÜN
SPEKTROSKOPİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Tez Yazarı
İsrafil ŞEN

Danışman
Prof. Dr. Niyazi BULUT

TEMMUZ 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene Molekülünün Spektroskopik Ve Elektronik Özelliklerinin Araştırılması

Yazarı: İsrail ŞEN

İlk Teslim Tarihi: 10/06/2020

Savunma Tarihi: 07/07/2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman: Prof. Dr. Niyazi BULUT
Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi

Başkan: Prof. Dr. Sinan AKPINAR
Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi

Üye: Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ
Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Fen Fakültesi

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20 tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene Molekülünün Spektroskopik Ve Elektronik Özelliklerinin Araştırılması” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan değerli danışmanım Prof. Dr. Niyazi BULUT’a belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

7 Temmuz 2020

İsrafil ŞEN



ÖNSÖZ

Tezimde, yapılan optimizasyon için Hartree-Fock ve Yoğunluk fonksiyonu teoris (DFT) ele alınarak her bir metot için mümkün tüm durumlarda baz setleri dikkate alınarak testler yapıldı. Bu testlerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Tüm hesaplamalarımda Gaussian 09W programını kullandım. Tüm optimizasyon hesaplamaları sonucunda her bir baz ve metot için çalışılan molekülün yasak enerji aralığı hesaplandı.

Tez çalışmamda planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT'a ve değerli arkadaşım Mehmet Hanifi KEBİRĞLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım..

İsrafil ŞEN
2020 ELAZIĞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE METOT	2
2.1. Hartree Fock Yaklaşımı	2
2.1.1. Korelasyon Enerjisi	8
2.1.2. Geometri Optimizasyonu	8
2.1.3. Enerjinin Minimize Edilmesi, Hartree Fock Denklemi	8
2.1.4. Korelasyon Enerjisi	8
2.1.5. Korelasyon Enerjisi	8
2.2. Moleküllerin Spektroskopik Özellikleri	13
2.2.1. Moleküller Spektroskopik Yöntemler	13
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	16
KAYNAKLAR	23
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene Molekülünün Spektroskopik Ve Elektronik Özelliklerinin Araştırılması

İsrafil ŞEN

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı
Temmuz 2020, ix + 024

Bu tez çalışmasında 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülün ele alınıp bu molekülün en uygun geometrisinin elde edilmesi için optimizesi yapıldı. Optimizasyondan sonra Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), elektronlar ile dolu en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve enerji olarak en düşük seviyedeki ve elektronlarca işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) değerleri hesaplandı. 5-Bromo-1,2,3-Trimetoksibenzen bileşiklerinin moleküler yapısı Hartree-Fock (HF) ve 6-311G baz seti kullanılarak incelendi. Molekülün kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) incelenerek titreşim frekansları yorumlanıp literatürde mevcut sonuçlar ile karşılaştırıldı.

Anahtar kelimeler: Optimizasyon, NMR, HOMO, LUMO, DFT.

ABSTRACT

Investigation of Spectroscopic and Electronic Properties of 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene Molecule

İsrafil ŞEN

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics
June 2020, Pages: ix + 024

In this thesis, the optimization of 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molecule was done by using the Hartree-Fock (HF) method. After optimization, with the same basis set we have calculated Nuclear Magnetic Resonances (NMR) , Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of the molecules that considered in this thesis. The 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene compound which is considered here in this thesis was studied with 6-31G(d) basis set. Fourier Transform Infrared (FTIR) calculations also have been done and our results were compared with the available data in literature.

Keywords: Optimization, NMR, HOMO, LUMO, HF

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. HF metodunun α spin ile β spinlerin uzaysal dizilimi.....	7
Şekil 2.2. Elektronik geçişler	14
Şekil 2.3. MPc'nin enerji diyagramı	15
Şekil 3.1. Molekülün optimize olmuş geometrisi.....	17
Şekil 3.2. HOMO'nun Frontier molekülün orbital yapısı	18
Şekil 3.3. LUMO'nun Frontier molekülün orbital yapısı.....	18
Şekil 3.4. Molekülün C atomu için NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.5. Molekülün H atomu için NMR spektrumu	20
Şekil 3.6. Molekülün O atomu için NMR spektrumu	21
Şekil 3.7. Molekülün IR spektrumu	22

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. HOMO, LUMO ve E_g sonuçları	17
---	----



1. GİRİŞ

Moleküler modelleme yoluyla moleküllerin spektroskopik özellikleri, elektronik özellikleri ve üç boyutlu yapılarının bulunması, çalışılacak sistemin büyüklüğüne bağlı olarak güçlü bilgisayarların kullanımını gerektirir. Modellemeler yapılırken kuantum mekaniksel ve klasik yöntem olmak üzere iki temel yöntem kullanılır. Klasik yöntemde Hamilton denklemleri kullanılarak işe başlanılır fakat bir sistem için kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilebilmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerin kullanılması daima avantajlıdır.

Kompleks moleküllerin (yapısında dörtten fazla atom bulunan yapılar) büyüklüğüne bağlı olarak farklı kuantum mekaniksel yöntemler kullanılabilir. Bu anlamda kuantum mekaniksel yöntemler üçe ayrılabilir. Bunlar, Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı (DFT), Yarı DeneySEL yöntemler ve *ab initio* yöntemleridir. *Ab initio* yönteminde/metodunda, Hartree Fock Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) hesaplamaları kullanılır yani deneySEL parametreler kullanılmaz. Hartree Fock Öz Uyum Alan hesaplamalarında elektron-elektron etkileşimlerinin içerisinde yaklaşık ortalama bir potansiyeli esas alınır. Korelasyon enerjisi de ihmal edilir. Yoğunluk Fonksiyonu Kuramında ise moleküler enerji elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak elde edilir. Elektron korelasyonu önemli olması nedeni ile moleküler hesaplamalarda bu korelasyonun (ilişkinin) hesaplara katılması oldukça hassas sonuçlar elde edilmesine yardımcı olur. Yarı DeneySEL yöntem ise *ab initio* metoduna benzerdir ama hesaplamalarda elde edilen matematiksel ifadeler ve bunların çözümü için başlangıç değeri problemi olarak değerlendirilip çözümleri gerekir. Bu nedenle yarı deneySEL yöntemlerde yapılan hesaplamalar *ab initio* yönteminde yapılan hesaplamalara göre çok daha hızlı sonuçlar verir. Bundan başka, elde edilen sonuçlar yaklaşık olduğu için gerçek sonuçlara göre biraz daha hata payı yüksektir [1].

Bu tez çalışmasında 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülü ele alınıp bu molekölün tüm özellikleri HF metodu kullanılarak elde edilmiştir. Bölüm 2 de Materyal ve Metodu hakkında detaylı olarak açıklanmıştır ve bu tez çalışmasında ele alınan sistemin spektroskopik özelliklerini incelemek için kullanılan spektroskopik ifadeler detaylandırılmış olup Bölüm 3'te ise elde edilen sonuçlar detaylı olarak yorumlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında kullanılan materyal ve metot aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2.1. Hartree Fock Yaklaşımı

Hartree Fock (HF) yaklaşımı, dalga fonksiyonu ψ 'nin yardımıyla belirleyici formu minimum seviyeye indiren orta-normal yörüngelerdeki elektronları bulmaya çalışan bir metottur [2].

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (2.1)$$

Dalga fonksiyonu ψ bir elektronun yörüngesini temsil etmekte olup burada, normalleştirme integrali $\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1$, enerji beklenen değeri formül ile gösterilmektedir. HF enerjisi, beklenen değer

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.2)$$

olmak üzere 2.2 denklemi ile ifade edilebilir. Bu denklemdeki ifadeler daha açık bir şekilde,

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.3)$$

ve

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_1) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.4)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.5)$$

olarak verilir. Denklem 2.4 ve 2.5'te verilen her bir terim sırasıyla aynı ve farklı yörüngelerdeki farklı durumlarda bulunan elektronların etkileşimini temsil etmekte olup sırasıyla, Coulomb ve değişim integralleri olarak isimlendirilirler. $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$, ve J_{ij} 'e Coulomb integralidir. K_{ij} , değişim integralidir. En önemli eşitlik $J_{ij} = K_{ij}$ 'dir. Denklem (2.2)'deki ifadenin minimum seviyeye gelmesi, orta-normalleştirme koşuluna bağlıdır ve bu koşul,

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = S_{ij} \quad (2.6)$$

olarak tanımlanır. HF diferansiyel denkleminde göre dalga fonksiyonuna uygulanan F operatörü,

$$F\psi_i(X') = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(X') \quad (2.7)$$

dalga fonksiyonunu özdeğer ve öz fonksiyon olacak şekilde iki farklı çarpana ayırır. Bu fonksiyon,

$$F = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + g \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $g(x_1)$ Coulomb değişim operatörü olup,

$$\hat{g} = \hat{j} - \hat{k} \quad (2.9)$$

olarak verilir. Buradan bazı matematiksel işlemler ve ifadelerin kullanılması ile,

$$J(X_1) f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2) \psi_k(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} f(X_1) dx_2 \quad (2.10)$$

$$J(X_1) f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2) \psi_k(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} f(X_1) dx_2 \quad (2.11)$$

$$K(X_1) f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2) \psi_k(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} f(X_2) dx_2 \quad (2.12)$$

eşitlikleri elde edilir. Yukarıda verilen $f(X_1)$ ve ε matris sabitleri ile birlikte Lagrange çarpanları

oluşur.

$$\varepsilon_{ji}^* = \varepsilon_{ij} \quad (2.13)$$

burada ε , bir Hermityen bir değerdir [3] ve

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i | F | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.14)$$

olarak ifade edilir. Bu işlemden sonra HF enerji değeri,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.15)$$

olarak elde edilir. Burada V_{ee} , toplam elektron-elektron itme enerjisini ifade eder ve

$$V_{ee} = \int \psi_{HF}^* (X^N) \left(\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_{HF} (X^N) dx^N \quad (2.16)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır. Atom-atom etkileşimleri arasındaki itmelerin toplam molekül enerjisi için,

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nn} \quad (2.18)$$

$$= \sum_{i=1}^N H_i + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.19)$$

ifadeleri yazılabilir. Burada E_{HF} , ve W_{HF} 'nin yörünge enerjilerin toplamına eşit olmadığını dikkat etmemiz gerekir. HF yaklaşım metodu N atomlu bir sistem için, yörüngeleri ψ_i $N/2$,yörüngelerinin formu $\phi_k(r)\alpha(s)$ ve $N/2$, yörüngelerin formu $\phi_k(r')\beta(s')$ düşünülerek, burada spin durumlarına bağlı olarak düşünülen ifadeler gözönüne alınmıştır, enerji değeri [4]

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} H_k + \sum_{k,i=1}^{N/2} (2J_{ki} - K_{ki}) \quad (2.20)$$

olarak verilir. Yukarıdaki denklemde herbir terim ise

$$H_k = \int \phi_k^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 v(r) \right] \phi_k(r) dr \quad (2.21)$$

$$J_{ki} = \iint |\phi_k(r_1)|^2 \frac{1}{\tau_{12}} |\phi_i(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (2.22)$$

$$K_{ki} = \iint \phi_k^*(r_1) \phi_i(r_1) \frac{1}{\tau_{12}} \phi_k(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.23)$$

$$\text{HF, } V_{nm} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \text{ iken,}$$

$$F \phi_k(r) = \sum_{i=1}^{N/2} s_{ki} \phi_i(r) \quad (2.24)$$

şeklinde verilir. Buradan,

$$W = E + V_{nn} \text{ ve } dr^N = dr_1, dr_2, \dots, dr_N; r^N, r_1, r_2, \dots, r^N, \text{ ile } \int \psi_k^* \psi_1 dx^N = \langle \psi_k | \psi_1 \rangle = s_{ki} \text{ ve}$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{ verilen operatör } F \text{ ile değiştirilir.}$$

$$J(r_1) f(r_1) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \int |\phi_m(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dr_2 f(r_1) \quad (2.25)$$

$$k(r_1) f(r_1) = \sum_{m=1}^{N/2} \int \phi_m^*(r_2) f(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_2 \phi_m(r_1) \quad (2.26)$$

N atomlu bir sistem için dalga fonksiyonu ise

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(S_1) & \phi_1(r_1)\beta(S_1) & \dots & \phi_{N/2}(r_1)\beta(S_1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(S_2) & \phi_1(r_2)\beta(S_2) & \dots & \phi_{N/2}(r_2)\beta(S_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_N)\alpha(S_N) & \phi_1(r_N)\beta(S_N) & \dots & \phi_{N/2}(r_N)\beta(S_N) \end{vmatrix} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan, N atomlu bir sistem için HF enerjisi

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{jj} - K_{jj})$$

olarak verilir[5-7]. Kapalı kabuk durumunda (son yörünge elektronlarının tam dolu olması) is yapılacak işlem yine HF yaklaşımın tanımına eş değerdir ve sınırlandırılmış HF yaklaşımı kullanılabilir. Sınırlandırılmış HF yörüngesinin maksimum iten veya minimum inter-yörünge değişen etkileşimli yörüngeleridir. Yani $\psi = \sum_k C_k \psi_k$ 'un elektron itme ifadesi, ve çekirdek-elektron etkileşme potansiyelleri $\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$ olarak verilir. Elektron-elektron etkileşmeleri ise

$$V_{ee} = J - K \quad (2.28)$$

şeklinde olup buradaki terimler

$$J = \sum_{k,i=1}^{N/2} 2J_{ki} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_k J_{kk} + \sum_{k \neq i} J_{ki} \right] \quad (2.29)$$

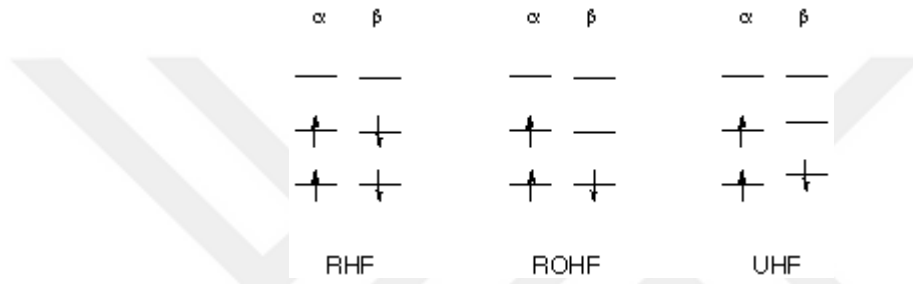
$$K = \sum_{k,i=1}^{N/2} K_{ki} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_{k+1} K_{ki} \right] \quad (2.30)$$

olacak şekilde tanımlıdır. J , ve K 'nin her biri yapısal dönüşümüne sabit, ancak denklemlerde köşeli parantez içindekiler terimler değildir; sınırlandırılmış yörüngeler dönüşümünde maksimum edilerek etkilenmesi mümkündür [8]. Başlangıçta, Schrödinger denklemi $\hat{H}\psi = E\psi$ veya

$$H_i = \int \psi^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx$$

'nın antisimetrisine dönülmüş ürünün dalga fonksiyonu olarak yörüngelerin ürünü kullanmakla ziyade HF metodundaki bütün iç yörünge değişim tanımı ihmal edilirse, ortogonalize dönüşmüş HF metoduna değişmiş olur. Kapalı kabuk

$\delta[\langle\psi|H|\psi\rangle - E\langle\psi|\psi\rangle] = 0$ değiştirilmiştir [9]. Elektronların sayıları standart HF değilse bu sınırlanmamış açık kabuk HF metodu (UHF) diyebiliriz. α spin ile β spin yörüngeleri arasında uzaysal kısımları, β spin ise elektronun bir tek çift bile, uzaysal kısımlarda spin yörüngeleri farklı olmasına izin verir. Yaşanan tek sorun Hartree Fock denkleminde tüm N yörüngelerinin taşıma problemidir. Açık kabuk HF metodu istediğinde elektron sayılarını kullanabilir. Sınırlanmamış açık kabuk HF metodu, sınırlanmış HF metodu üzerinde enerjisi bitmesi olmadan verir. Ayrıca, temel fonksiyonlara $X_q(r)$ dersek, Gerekli integralleri olduğu formunu görebiliriz, benzeşen integraller [10],



Şekil 2.1. HF metodunun α spin ile β spinlerin uzaysal dizilimi [10].

$$S_{pq} = \int x_p(r) x_q(r) dr \quad (2.31)$$

olarak verilip kinetik enerji integrali ise,

$$T_{pq} = \int X_p^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) X_q(r) dr \quad (2.32)$$

şeklinde tanımlanır. Atom-elektron çekim integrali,

$$(A \setminus pq) = \int X_p^*(r_1) \frac{1}{r_{1A}} X_q(r_1) dr_1 \quad (2.33)$$

Elektron- elektron itme integrali,

$$(pq \setminus rs) = \iint X_p(r_1) X_q(r_1) \frac{1}{r_{12}} X_r(r_2) X_s(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.34)$$

olarak verilir. Yukarıda verilen denklemler HF metodu için geçerli olup *ab initio* metodunda ise hiçbir kısıtlama ve yaklaşım yapılmadan tüm etkileşmelerin dikkate alınması gerekir ki bu tür hesaplamalar incelenen molekülün atomik olarak büyüklüğüne bağlı olarak bilgisayar zamanı olarak çok uzun hesaplama zamanı gerektirir.

2.1.1. Korelasyon Enerjisi

Kendi aralarında etkileyen birçok elektronun sistemi için gerçekte dalga fonksiyonun tek başına belirleyici veya minimum miktarda belirleyicilerin kolay kombinasyonu değildir. Bu enerji hatasının hesaplanmasına korelasyon denir, tanımlarken negatiftir.

$$E_{corr}^{HF} = E - E_{HF} \quad (2.35)$$

Korelasyon enerjisi, kimyasal bağların türü ve koruyan moleküler değişimler ve fakat atom için değişim göstermezler. Sadece bağlar değiştiğinde kuvvetli bir şekilde değişen belirleyici olurlar [11].

2.1.2. Geometri Optimizasyonu

Fonksiyonun kararlı haldeki noktaları bulma işlemine optimasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi (PEY) üzerinden minimum enerjili noktaları ve moleküler koordinatları bulma yöntemine geometrik optimasyonu denir. Geometri optimasyonu ilk başlangıç geometrisinden başlayarak süreç boyunca yoğunluk enerji yüzeyi tarar ve minimum bulmaya çalışır. Enerji minimum olduğu değere karşılık gelen uygun değer geometridir [12].

2.1.3. Enerjinin Minimize Edilmesi, Hartree Fock Denklemi

Bu alt başlık altında Hartree Fock eşitliği adım adım türetilen [13,4]. Sistemdeki elektronları temsil eden dalga fonksiyonu

$$\psi_i = \sum_{K=1}^N c_{iK} \chi_K(r) \quad (2.36)$$

olarak yazılabilir. Enerjinin en minimum değerine karşılık gelen c_{iK} katsayısı bulunmaya çalışılır. Bu yüzden varyasyon hesabı kullanılır.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.37)$$

Burada, δ_{ij} , kroneker deltasıdır. $i = j$, ise 1 dir, $i \neq j$, ise de 0 değerini alır.

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$, verilen determinantın enerjisidir.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (2.38)$$

HF eşitliği üretilirken $E_0[\{\chi_a\}]$, enerjisi spin yörüngelere göre minimum hale getirilir.

$$\int dx_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a | b \rangle = \delta_{ab} \quad (2.39)$$

olmak üzere,

$$\langle a | b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2.40)$$

$E_0, |\Psi_0\rangle$, tek bir determinantın beklenen değeri,

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle a | b \rangle - \delta_{ab} \quad (2.41)$$

Enerjinin beklenen değeri,

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle a | b \rangle - \langle ab | ba \rangle \quad (2.42)$$

ε_{ba} , Lagrange çarpan setinden oluşur. L , reel olduğundan Lagrange çarpanı bir Hermitian matris elemanları olmasıdır.

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (2.43)$$

Varyasyona göre,

$$\delta L = 0 \quad (2.44)$$

δ , bir türev operatörü gibi davranır. Buna göre $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$, dönüşümü yapılır ve L , ise varyasyon sıfıra alınır,

$$\delta L = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle a | a \rangle = 0 \quad (2.45)$$

Denklem (2.45)'te δ , uygulanır, sonrasında düzenlemeler yapılırsa,

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complex conjugate} = 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$

Denklem (2.46) eşitliğinde coulomb ve değişim etkileşimi göz önüne alınır sade forma elde edilir.

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta\chi_a^*(1) \left[h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (j_b(1) - K_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right] \\ & + \text{complex conjugate} = 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Denklem (2.47)' deki $\delta\chi_a^*$, keyfi olduğundan parantez kısmı sıfır olmalıdır.

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N j_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (2.48)$$

Denklem (2.48)'de parantez içindeki Fock operatörü denir ve f ile gösterilir. Aynı denklemdeki kavramları karşılaştırdık. Coulomb ve değişim etkileşmesidir. Coulomb etkileşme $|\psi_a(r_1)|^2$ ve $|\psi_b(r_2)|^2$ arasındaki klasik etkileşmesine iki elektron integrali veya coulomb integralidir.

$$j_{ij} = \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_j(r_2) \quad (2.49)$$

Paralel spinli elektronlar arasında değişim vardır, anti paralel spinli elektronlar arasında etkileşim

yoktur.

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) r_{12}^{-1} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) \quad (2.50)$$

sade şeklini de yazabiliriz,

$$f |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle \quad (2.51)$$

$\{\chi_a\}$, spin yörünge setinde bir matris dönüşümü ile elde edilen $\{\chi'_a\}$ spin yörünge seti ön plana alınır. Matrisler, ters adjointine eşittir.

$$U^+ = U^- \quad (2.52)$$

A bir matris olmak üzere,

$$A' = AU \quad (2.53)$$

Böylece,

$$\det(A') = \det(U) \det(A) \quad (2.54)$$

Dalga fonksiyonu denklem (2.53)'a benzer,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(U) |\Psi_0\rangle \quad (2.55)$$

$U^+U = 1$, olduğunda,

$$\begin{aligned} \det(U^+U) &= \det(U^+) \det(U) = (\det(U))^* \det(U) \\ &= |\det(U)|^2 = \det(1) = 1 \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\det(U) = e^{i\phi} \quad (2.57)$$

Spin yörüngelerin keyfi dönüşümüne alternatif, tek bir determinant dalga fonksiyonun beklenen değeri invaryant olur. Toplam enerji düzenli yapan spin yörüngeleri tek değil de ona özel bir fiziksel anlamı da sahip değildir. Yerel ya da yerel olmayan spin yörüngelerden daha iyi bir fiziksel anlama sahip değildir. İlk durum ile sonraki durum özdeşdir. Bu yüzden dolayı Fock operatörü kendi spin yörüngelere üniter dönüşümüne karşı invaryant kalır. Lagrange çarpımı etkisi belirlemek için denklem (2.55)' deki $\langle \chi_c |$ ile çarpılır.

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ab} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \varepsilon_{ca} \quad (2.58)$$

Bu nedenle,

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ab} &= \int dx_1 \chi'_a(1) f(1) \chi'_b(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \chi_c(1) f(1) \chi_d(1) \\ &= \sum_{cd} U_{ca}^* \varepsilon_{cd} U_{db} \end{aligned} \quad (2.59)$$

veya matris formatında,

$$\varepsilon' = U^\dagger \varepsilon U \quad (2.60)$$

ε , Hermitian olduğunu, ε 'yi köşegen yapan U matrisi $\{\chi_a\}$ setini $\{\chi'_a\}$ setine dönüştürür.

$$f | \chi'_a \rangle = \varepsilon'_a | \chi'_a \rangle \quad (2.61)$$

Böylece Hartree Fock denklemlerinin kanonik formu,

$$f | \chi_a \rangle = \varepsilon_a | \chi_a \rangle \quad (2.62)$$

olur.

2.2. Moleküllerin Spektroskopik Özellikleri

Moleküler spektroskopide, bir molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde molekülün bağ uzunlukları, simetrisi ve yapısı hakkında bilgiye ulaşılabilir. Spektroskopide atom, molekül ya da iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan ya da yayılan elektromanyetik ışınlar ölçülebilir. Spektroskopik çalışmalar temelde soğurulma ve yayılma olarak da bilinmektedir.

Bu geçişte molekülün toplam enerjisi; dört kısımdan oluşur, elektronik enerjisi, titreşim enerjisi, dönme enerjisi ve öteleme enerjisidir. Öteleme enerjisi, sürekli enerjisi olduğundan dolayı ihmal edilir ve nükleer dönme enerjisi de diğerine göre minimum seviyede olduğundan ihmal edilebilir [14]. Dönme, elektronik ve titreşim enerjileri birbirinden farklı olduklarından Born-Oppenheimer yaklaşımı olmaktadır. Enerji arasındaki etkileşme ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişleri farklı olarak incelenmelidir.

Bu durumda;

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. Toplam enerjisi;

$$\Delta E_T = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} \quad (3.2)$$

ile belirlenir [15]. İncelenecek olan maddelerin üzerine gelen elektromanyetik dalganın türüne göre spektroskopi çeşitleri de değişir. Örnek vermek gerekirse, maddenin X-ışınları ile etkileşmesini inceleyen dalına “X-ışınları spektroskopi” adı verilir.

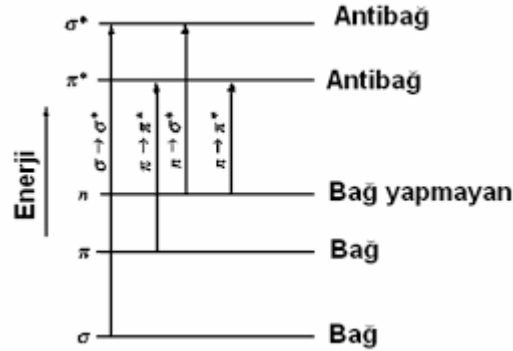
2.2.1. Moleküler Spektroskopik Yöntemler

Bir spektroskopik çalışmada, elde edilen spektrumlar band şeklinde görülür. Çalışılan sistemin içinde atom ve moleküllerin olduğunu tespit etmek için spektrumdaki piklerin hangi dalga boyuna karşı geldiğini bakılır. Piklerin en tepesine bakılırsa, atom grupları ve molekül miktarı hakkında bilgi elde edilir. Spektrumun incelenmesiyle daha fazla önemli bilgilere ulaşabiliriz. Molekülün simetrisi, molekülün üç boyutlu geometrik diziliş yapısı, bağ uzunlukları, elektronik yapısı özellikleri, kimyasal reaksiyonları ve bağlarına ait kuvvet sabitleri, enerjileri (dönme, titreşim ve elektronik) gibidir [16-17] Moleküler spektroskopi aşağıdaki alt birimlerden oluşmaktadır.

- a) Morötesi (görünürbölge/ultraviyole) Spektroskopisi
- b) Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi
- c) Raman Spektroskopisi
- d) Mikrodalga Spektroskopisi

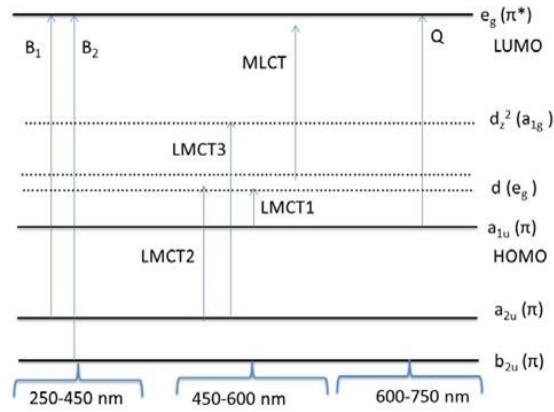
a) Morötesi (Görünür bölge/Ultraviyole) Spektroskopisi

Ultraviyole (UV) spektroskopisi, elektromanyetik ışımaları 190 nm ile 800 nm arasında kullanılmaktadır. UV ışımaları 200-400 nm arasındadır. Işığın molekül üzerine absormasıyla elektronların minimum durumdan maksimum duruma uyarılır. Enerjinin artışı ile molekülde dönme, titreşim ve elektronik uyarılma yapar. Elektron maximum enerjili dolu orbitalden (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO), minimum seviyeli boş orbitale (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) geçiş yapar. Fakat bu tüm geçişlerin ihtimalleri spektrumda görünmez, temel sebebi yasaklı geçişler bulunması ya da yoğunlukların minimum seviyesinde olmasından kaynaklanmaktadır. Dört çeşit elektronik geçişi vardır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.



Şekil 2.2. Elektronik geçişler.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: s bağ orbitalindeki bir elektron, UV bölgesindeki ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi olur. Diğer geçişler kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ gereken enerji oldukça maksimumdur. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri π bağ orbitalinden karşılık gelen π^* antibağ orbitaline uyarılır. Örnek olarak, Alkenler, alkiller, karboniller ve aromatik bileşik gibi çoklu bağ yapısına sahiptir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: geçişlerinde minimum enerji gerektirir. Örneğin O,N,S ve 7A halojenler gibi tek elektron çiftine sahip atomları içeren doymuş bileşiklere sahiptir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri π bağ yapmayan orbitalinden karşılık gelen π^* antibağ orbitaline uyarılır.



Şekil 2.3. MPc'nin enerji diyagramı [19].

UV-görünür bölge spektrumları 650-720 nm aralığında Q bandı, 300-450 nm aralığında minimum şiddette B bandı olarak adlandırılır [18]. Q bandının minimum hali HOMO ve uyarılmış hali LUMO enerji seviyeleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden sebep olur. HOMO'dan LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde 600-700 nm aralığında Q bandı soğurması oluşur. Şekil 2.2'de verilen geçişlerin enerji diyagramı verilmiştir. Bu enerji diyagramında görülen diğer pikler Metal-ligand (metal ligand charge transfer - MLCT), Ligand-Metal (ligand metal charge transfer - LMCT) yük transfer geçişlerinden kaynaklanabilmektedir [19].

b) Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı spektroskopisi; belirli frekans aralığında soğurma ile atom gruplarının ve molekül bağlarının dipol momentin farklılaşmaya neden olan titreşimlerin incelenmesidir. Moleküllerin titreşim ve dönme enerjileri uyarılmaların değerine bağlıdır. Yakın IR bölgesinde 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Orta IR bölgesinde 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Uzak IR bölgesinde 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır [20].

c) Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi aslında, Kırmızı altı spektroskopisinin tekniğinin tamamlayıcısıdır. Moleküller üzerine UV-görünür bölgedeki tek frekanslı bir elektromanyetik dalga yayılarak saçılan ışınım incelenir. Bu frekanstaki bu değişim titreşim frekansına eşittir [20].

d) Mikrodalga Spektroskopisi

Moleküllerin dönme enerji geçişlerinin görüldüğü bölgedir. Mikrodalga bölgesinde, dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin manyetik özelliklerindeki değişmelerde bu bölgede gözlenir [20].

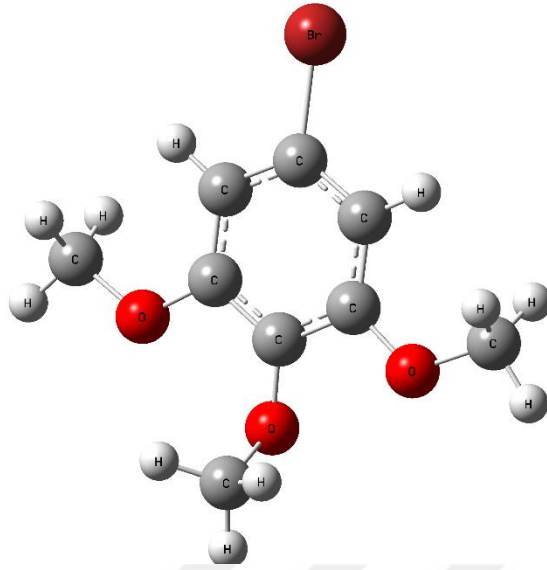
3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yukarıda teorisi verilen yöntemler kullanarak 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülü çalışıldı. Molekülün çalışılabilmesi için öncelikle molekülün optimize edilerek en uygun geometrisi elde edildi. Yapılan optimizasyon için Hartree-Fock ve Yoğunluk fonksiyonu teoris (DFT) ele alınarak her bir metot için mümkün tüm durumlarda baz setleri dikkate alınarak testler yapıldı. Bu testlerden elde edilen sonuçlar, Tablo 3.1’de verilmiştir. Tüm hesaplamalarımızda Gaussian 09W programını kullanıldı. Tüm optimizasyon hesaplamaları sonucunda her bir baz ve metot için çalışılan molekülün yasak enerji aralığı hesaplandı. Bu hesaplanan enerji değerleri de Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. HOMO, LUMO ve E_g sonuçları

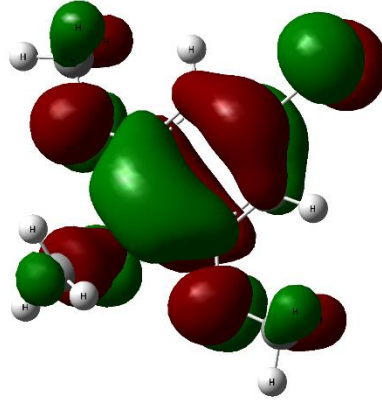
T. SETLERİ	HOMO		LUMO		E_g (EV)	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
STO-3G	-0,24302	-0,13109	0,24969	0,08848	13.40742	5.97485
3-21G	-0,31123	-0,21060	0,14069	0,00253	12.29746	5.79960
6-31G	-0,31573	-0,21820	0,13208	-0,00651	12.18562	5.76042
6-31G⁺	-0,31573	-0,21820	0,13208	-0,00651	12.18562	5.76042
6-311G	-0,31966	-0,22646	0,12131	-0,02055	11.99949	5.60314
LANL2DZ	-0,32096	-0,22390	0,11851	-0,01648	11.95868	5.64423
LANL2MB	-0,27010	-0,15226	0,22114	0,02913	13.36742	4.93591
SDD	-0,32168	-0,22505	0,09378	-0,02280	11.30533	5.50354

Literatürde mevcut olan yasak enerji aralığı 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülü için 0.1223 eV’tur. Tablo 3.1’e bakıldığında, bu değere en yakın olan metot ve baz seti sonucu 6-311G/HF değerinde elde edilmiştir. Bu değer, molekülün literatürde mevcut olan yasak enerji aralığına en yakın olan enerji değeridir. Bu değer belirlendikten sonra aynı metot ve baz seti bundan sonraki tüm hesaplamalarımızda kullanıldı. Optimize olmuş molekülümüzün yapısı, Şekil 3.1’de görülmektedir.

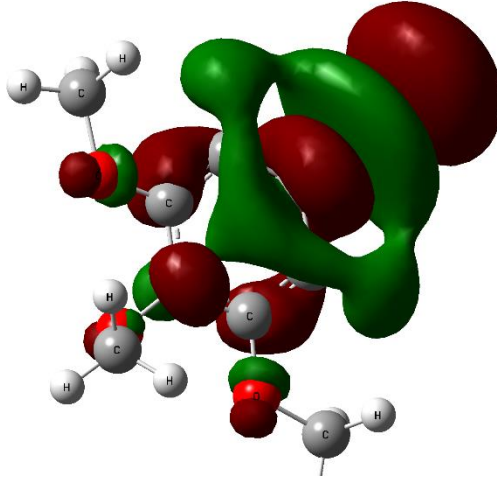


Şekil 3.1. Molekülün optimize olmuş geometrisi

Şekil 3.1’de 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülü minimum enerjili durumda olacak şekilde denge bağ uzunlukları, açılar en uygun hale gelmiştir. Çalışılan 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülünde Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi dört farklı atomdan oluşmuş bir yapıya sahiptir. Yapıdaki her bir renk, yapıdaki atomları kolayca ayırabilmek için farklı renklerle birbirlerinden ayrılmışlardır. Ayrıca atomun büyüklüğüne bağlı olarak ilgili atomu sembolize eden yapı da büyümekte ya da küçülmektedir. Bu molekülün elektronik yapısını tanımlamak için, yani elektron dağılımı ile ilgili bir bilgiye sahip olabilmek için en yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronların işgal ettikleri molekül orbital (HOMO) ve en düşük enerji seviyesinde fakat elektronlarca işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) yapıları hesaplandı. Bu yapılar, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’te gösterildiği gibidir. HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital enerjisi) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. Bu orbitallere Frontier (Öncü) orbitaller denilmektedir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi molekülün elektron alma yeteneği olarak tanımlanır. Frontier Moleküler Orbital (FMO) teorisine göre, kimyasal reaktivitenin oluşması reaktif bölgelerin frontier orbitalleri arasındaki (HOMO ve LUMO) etkileşimi nedeniyle. Böylece diğer orbitallerden farklı olarak frontier moleküler orbitallerin davranışları, kimyasal reaksiyonların doğasını yöneten genel prensiplere dayanır. Ayrıca HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark ve simetri özellikleri molekülün kimyasal kararlılığını tanımlamada önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 3.2. HOMO'nun Frontier molekülün orbital yapısı



Şekil 3.3. LUMO'nun Frontier molekülün orbital yapısı

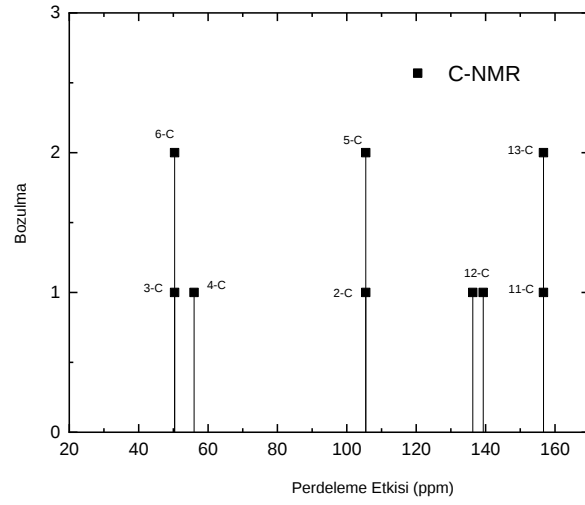
Şekil 3.2 ve 3.3'teki yeşil bölgeler en az elektron yoğunluğunu kırmızı bölgeler ise en fazla elektron yoğunluğunun olduğu bölgeleri temsil etmektedir. İki molekül arasındaki reaksiyonlarda enerjinin yükselmesi çoğunlukla, reaksiyona giren molekülün HOMO'su ile ikinci molekülün LUMO'sunun etkileşmesine Frontier Moleküler Orbital (FMO) etkileşimi denir. HOMO, enerji değeri açısından yüksek ve LUMO, enerji değeri düşük olduğundan dolayı öncelikli olarak sayılır.

NMR spektrumları genel olarak moleküldeki H ve C atomlarının çevresi, atomların bağlanış sırası ve molekülün streokimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. Moleküldeki protonların çevresindeki elektronların dönüşünden kaynaklanan manyetik alanın farklı değerlerine sahip olan protonlar, ^1H -NMR spektrumunda farklı frekans değerlerinde rezonansa gelerek farklı yerlerde pikler oluştururlar. Protonun çevresinde bulunan elektron yoğunluğu ne kadar yüksek ise proton

sinyali o kadar düşük frekansta gözlenir. Ayrıca protonların elektronik çevresi perdeleme sinyallerinin belirlenmesinde etkilidir. Değişik elektronik çevrelere sahip olan H'ler için rezonans alanı değişir ve spektrumda değişik yerlerde pikler verirler. NMR spektroskopisi, moleküllerdeki bazı çekirdeklerin bir manyetik alanda iken radyo dalgalarını soğurması temeline dayanır. Proton sayısı ve kütle numarasından en az biri tek olan çekirdekler NMR aktiftir ve böyle çekirdekleri içeren türler NMR spektrumu verirler. NMR spektrumundaki piklerin sayısı, şiddetleri ve konumu, moleküler yapı hakkında bilgi verir. Pik sayısı ve pik şiddeti eşdeğer atom sayısı ile ilgilidir. Bir moleküle bir dönme işlemi uygulandığında birbirini yerine geçen atomlara eşdeğer atomlar denir. Eşdeğer atomların kimyasal çevreleri aynıdır. Bu nedenle eşdeğer atomlar, NMR spektrumunda tek pik verirler. Pikin şiddeti eşdeğer atom sayısı ile artar. NMR spektrumunda pikin konumu kimyasal kayma olarak verilir. Kimyasal kayma değerleri δ ile gösterilir ve δ ppm olarak ifade edilir. ppm uygulanan radyo dalgaları frekansının milyonda biri olarak tanımlanır. Spine sahip bir çekirdeğin rezonans frekansının kimyasal çevresine bağlı olarak değişmesine kimyasal kayma denir. Bir molekülde bulunan spine sahip çekirdek çevresinde kuvvetli elektron çekiciler varsa çekirdek elektronlar tarafından daha az perdelenir. Daha az perdelenen çekirdek daha yüksek frekansta soğurma yapar. Moleküllerin NMR spektrumları hesaplamalı kimya yöntemleriyle hesaplanabilir. NMR spektrumu hesaplanacak molekül önce uygun bir seviyede optimize edilir. Optimize yapı giriş dosyası yapılır. İş tipi olarak NMR, yöntem olarak ise GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital) ve CSGT (Continuous Set of Gauge Transformations) gibi yöntemlerinden biri seçilerek hesap yapılır ve spektrum elde edilir. Spektrum üzerinden veya çıktı dosyalarından faydalanarak NMR kimyasal kayma değerleri bulunur. Referans olarak kullanılacak madde için de aynı hesap yapılır. Örneğin kimyasal kayma değerleri referansa göre denklem 3.1'deki gibi eşitlikten hesaplanır.

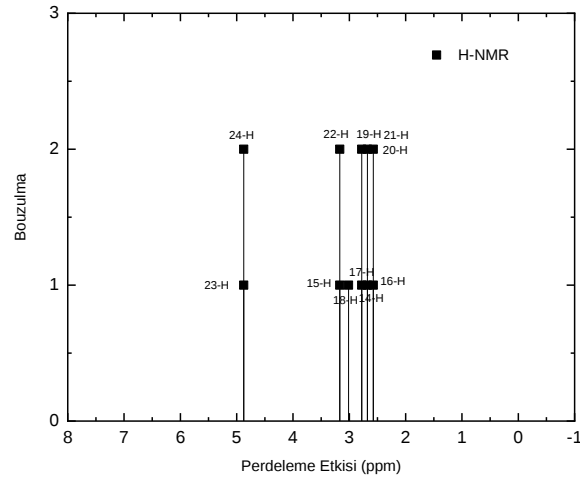
$$\delta = \sum_0 - \sum \quad (3.1)$$

Burada δ kimyasal kaymayı, $\sum_0$ referansın mutlak perdelemesini ve $\sum$ ise örneğin mutlak perdelemesini göstermektedir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi molekülün beş farklı kimyasal karbon atomu vardır. C-NMR spektrumundan görüldüğü gibi C13 ve C11 atomları en yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir. C5 ve C2 karbonları da elektronegatifliği en yüksek kimyasal kayma değerinde pik vermişlerdir.



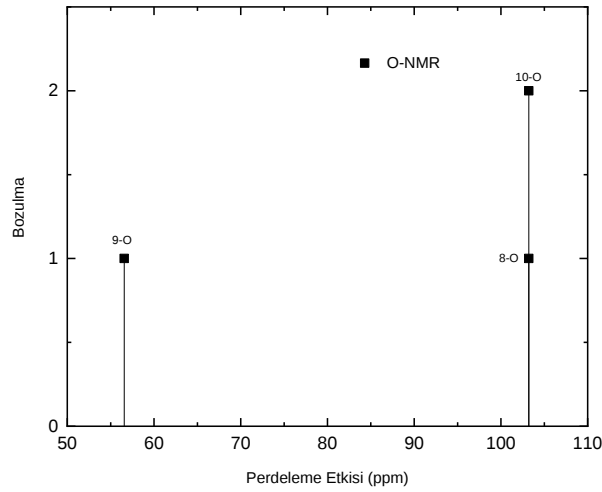
Şekil 3.4. Molekülün C atomu için NMR spektrumu

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi molekülün üç farklı kimyasal hidrojen atomu vardır. H-NMR spektrumundan görüldüğü gibi H24 ve H23 atomları en yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir. H22 ve H15 karbonları da elektronegatifliği en yüksek kimyasal kayma değerinde pik vermişlerdir.



Şekil 3.5. Molekülün H atomu için NMR spektrumu

Şekil 3.6’te görüldüğü gibi molekülün iki farklı kimyasal oksijen atomu vardır. O-NMR spektrumundan görüldüğü gibi O10 ve O8 atomları en yüksek kimyasal kayma değerine sahiptir. O9 karbonu da elektronegatifliği en yüksek kimyasal kayma değerinde pik vermişlerdir.



Şekil 3.6. Molekülün O atomu için NMR spektrumu.

Moleküllerdeki atomların bağ uzunluklarını veya bağ açılarını değiştirecek şekilde yaptıkları hareketlere titreşim hareketleri denir. Doğrusal olmayan moleküllerin 3N-6 ve doğrusal moleküllerin 3N-5 tane hareketine molekülün temel titreşim hareketleri denir.

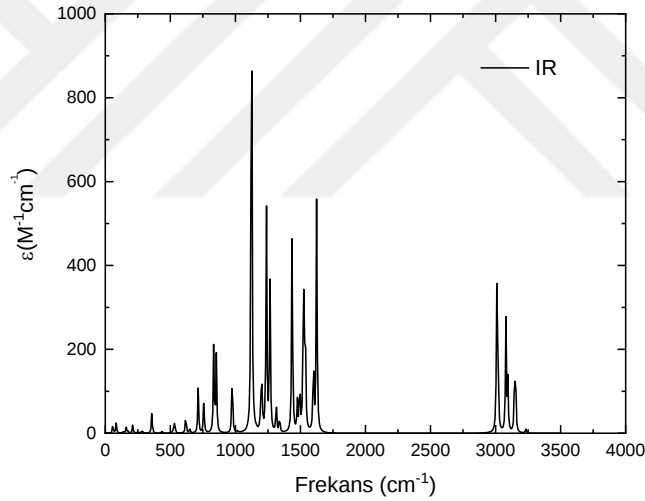
Moleküllerin titreşim spektrumlarındaki piklerin konumu, sayısı ve şiddetleri moleküler yapı hakkında önemli bilgiler verir. Pik sayısı temel titreşim hareket sayısı ile, pik konumu titreşim frekansı ile pik şiddeti ise molar soğurma katsayısı ile ilgilidir. Moleküler titreşimlerin harmonik olduğu düşünüldüğünde titreşim frekansı cm^{-1} olarak

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem 3.2’de μ indirgenmiş kütle olup bağlı atomların kütlelerinden bulunur. k ise bağ kuvvet sabitidir. Bağ kuvvet sabiti bağ kuvvetinin nicel bir ölçüsüdür. Burada $\bar{\nu}$ dalga sayısıdır. Ancak geleneksel olarak titreşim spektroskopisinde frekans olarak adlandırılır. Bu bağıntıya göre kuvvet sabiti büyük ve indirgenmiş kütlesi küçük olan bağların titreşim frekanslarının büyük olacağı görülür. Hesaplamalı kimyada bütün temel titreşim modlarının frekansları hesaplanır. Ancak bazı titreşim modlarının soğurma katsayıları çok düşüktür. Soğurma katsayısı düşük olan titreşim modları infrared inaktif kabul edilir ve değerlendirmeye alınmaz. Molar soğurma katsayısının tanımı Denklem 3.3’dedir.

$$\varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{1}{cm \frac{mol}{L}} = \frac{L}{mol.cm} \quad (3.3)$$

Şekil 3.7’de molekülün temel durumda olduğunda tüm titreşim frekansları pozitiftir. Hesaplamalı kimyada moleküllerin titreşim frekansları titreşimlerin harmonik olduğu varsayılarak hesaplanır. Bu nedenle sadece temel titreşim frekansları elde edilir. Bu ölçü faktörü ile harmonik frekanslar çarpılarak anharmonik frekanslar elde edilir. Şekil 3.6.’da görülmekte olan her bir pik molekülde atomlar arasındaki titreşim frekansına tekabül eder. En yüksek pik, tüm sistemdeki moleküllerin bağ uzunlukları doğrultusunda titreşim hareketi yaptığını, 3000 cm⁻¹ değerindeki pikler ise C-H gerilme moduna karşılık gelmektedir. Bir pik şiddetinin büyüklüğü molekülün titreşim modu büyüklüğü ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.7. Molekülün IR spektrumu.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında 5-Bromo-1,2,3-Trimethoxybenzene molekülü ilk önce farklı baz setleri ve metotlar kullanılarak optimize edildi. Daha sonra optimize edilen yapı kullanılarak molekülün elektronik ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] “Lewars, E. (2003). *Computational Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, 471s, Dordrecht
- [2] Foresman, J. B., Frisch, E., (1996.) *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.
- [3] Hanna, M. W., (1981). *Quantum Mechanics in Chemistry*. Benjamin/Cummings Pub. Co., 3. Baskı, 151s-155s, Massachusetts.
- [4] Born M., Oppenheimer R., (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*. 389(20), 457-484.
- [5] Roothaan C. C. J., (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2) 69-89.
- [6] Leach, A.R., (2001). *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2. Baskı, 744s, Harlow-England.
- [7] Hartree D. R., (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1) 89-110
- [8] “Slater J. C., (1930). Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 35 210-211.
- [9] Roothaan, C.C.J., (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 32(2) 179-185.
- [10] Atkins, P.W., Friedman, R.S., (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc., 588 s, New York.
- [11] Slater, J.C., (1931). Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38(6) 1109-1144.
- [12] Hohenberg, P., Kohn, W., (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
- [13] Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., (2002). The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) 19-27.
- [14] Whiffen, D.H., (1971). “Spectroscopy”, 2nd ed. , Longman, London, 550-60
- [15] Bransden, B. H., Joachim, C. J., (1983). “Physics of Atom and Molecules”, Longman, London, 1-100 , 453-600
- [16] Yeliz Gören, (2009). “Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi ve Abİnitio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi
- [17] Kubilay Balcı, (2003). “Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki titreşim Frekanslarının Hesaplanması” Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi
- [18] Stillman, M. J., Nyokong, T., (1989). in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York: VCH Publishers.
- [19] Huang, T. H., Rieckhoff, K. E. and Voigt, E. M., (1982). “Shpolski effect and vibronic spectra

of the phthalocyanines”, Journal of Chemical Physics, 77 (7), 34243441.

- [20] Çağlar ÇAĞLAYAN, (2015). 5-fluorourasil molekülünün su komplekslerinin titreşim frekanslarının ab-initio dft yöntemi ile hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Kültür Üniversitesi



ÖZGEÇMİŞ

İsrafil ŞEN

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : ILICA ERZURUM
Doğum Yılı : 1992
Uyruğu : T.C.
E-posta : israfil.sen@icloud.com
Dil : İngilizce (A2)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Erzurum Üniversitesi, .Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2013
Lise : ILICA Lisesi, /Erzurum, 2010