

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ATOM ve MOLEKÜL FİZİĞİ BİLİM DALI**

**KUANTUM KİMYASAL ve MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLER
KULLANILARAK (STATİK QM/PCM, QM/MM VE DİNAMİK QM/MM) BOYAR
MADDELERİN FARKLI POLARİTEYE SAHİP ORTAMLARDA SOĞURMA-
IŞIMA ENERJİLERİ VE ELEKTRONİK YAPI HESABI**

Çağlar KARACA

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet ATAÇ**



MANİSA-2022

ÇAĞLAR
KARACA

**KUANTUM KİMYASAL ve MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMLER
KULLANILARAK (STATİK QM/PCM, QM/MM VE DİNAMİK QM/MM) BOYAR
MADDELERİN FARKLI POLARİTEYE SAHİP ORTAMLARDA SOĞURMA-IŞIYMA
ENERJİLERİ VE ELEKTRONİK YAPI HESABI**

2022

TEZ ONAYI

Çağlar KARACA tarafından hazırlanan " Kuantum Kimyasal ve Moleküler Dinamik Yöntemler Kullanılarak (Statik QM/PCM, QM/MM ve Dinamik QM/MM) Boyar Maddelerin Farklı Polariteye Sahip Ortamlarda Soğurma-Işıma Enerjileri ve Elektronik Yapı Hesabı" adlı tez çalışması 14/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak savunulmuş ve **oybirliği** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Murat YILDIZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ahmet ÇETİN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Fehmi BARDAK

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Nesrin Horzum POLAT

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Çağlar KARACA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI.....	İ
TAAHHÜTNAME.....	İ
İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ	X
TEŞEKKÜR.....	XII
ÖZET.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1. ÇOK ELEKTRONLU DALGA FONKSİYONU	9
2.1.1. Yaklaşık Metotlar	9
2.1.2. Hartree Çarpımı	15
2.1.3. Tek ve İki Elektron İntegralleri	17
2.1.4. Tek Elektron Terimler için Spin İntegrasyonu:	22
2.1.5. Çift Elektron Terimler için spin integrasyonu:	23
2.2. HARTREE-FOCK YAKLAŞIMI (HF)	24
2.3. TEMEL (BAZ) SETLER.....	35
2.3.1. Pople Tipi Baz Setler (Valans Kabuğu Yarılmış).....	41
2.4. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT).....	45
2.4.1. Yoğunluk matrisi	45
2.4.2. Yoğunluğu Azaltılmış Matris (RDM).....	49
2.4.3. Hohenberg ve Khon Teoremi	56
2.4.4. Khon-Sham Teoremi	60
2.5. ZAMANA BAĞLI YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (TD-DFT).....	64
2.5.1. Normalizasyon ve Olasılık Genliği.....	64
2.5.2. Akım-Yoğunluk Operatörü.....	65
2.5.3. Runge-Gross Teoremi.....	69

2.5.4. Lineer Tepki Fonksiyonu.....	78
2.5.5. Kubo Formülüzasyonu.....	80
2.5.5.1. Birinci Dereceden Kubo Formülü.....	80
2.5.5.2. Frekans Uzayında Kubo Denklemi	82
2.5.5.3. Dielektrik Tepki	84
2.5.5.4. Dielektrik Lineer Tepki.....	86
2.5.5.6. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde Dielektrik Alınganlık.....	86
2.6. POLARİZE EDİLEBİLİR SÜREKLİLİK MODEL (CONTINUUM MODEL) TEORİLERİ ..	89
2.6.1. Zamandan Bağımsız DFT için PCM Model	103
2.6.2. Denge Durumunda Olmayan Çözeltiler	108
2.6.3. Elektronik Olarak Çözeltilerdeki Uyarılmış Moleküllerin Sürekli Dielektrik Alan İçindeki Denge Durumunda Olamayan Lineer ve Duruma (State) özel (non-eq LR ve SS) metotları	113
2.6.3.1. Solit molekülünün Uyarılmış Durumlar İçin State-Specific Teorisi	113
2.6.4. Dipolar Solit Molekülünün Uyarılma Enerjisi	120
2.7. KLASİK MEKANİK SİMÜLASYONU	125
2.8. COBRAMM İLE QM/MM MD	127
2.8. TİTREŞİM ÇÖZÜMLÜ SPEKTRA(FRACK-CONDON PRENSİBİ)	132
3. DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLER	136
3.1. SEÇİLEN HEDEF MOLEKÜLLER	136
3.2. YÖNTEM	138
3.2.1. DeneySEL Yöntem.....	138
3.2.1.1. UV ve Floresans Spektrumları.....	138
3.2.2. Teorik Yöntemler.....	138
3.2.2.1. Kuantum Kimyasal ve Moleküler Mekanik Hesaplama Yöntemi ..	138
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	146
4.1. DÜŞÜK, ORTA VE YÜKSEK POLARİTELİ ÇÖZELTİ İÇİNDEKİ FARKLI METİL POZİSYONLUNA SAHİP İNDOLE MOLEKÜLLERİNİN KUANTUM MEKANİK CAM-B3LYP-LR VE CAM-B3LYP-SS HESAPLAMALARI VE DENEYSEL SONUÇLARI.....	147
4.2. YÜKSEK POLARİTELİ BİR ÇÖZGEN İLE COUMARİN MOLEKÜL TÜREVLERİNİN KUANTUM MEKANİK B3LYP VE CAM-B3LYP YÖNTEMLERİYLE ORTA VE YÜKSEK TEMEL SETLER KULLANARAK LR VE SS HESAPLAMALARI VE DENEYSEL SONUÇLARI	171

4.30. PROTİK POLAR ÇÖZGEN OLAN SU MOLEKÜLÜNÜN MODELLENDİĞİ ÇÖZELTİLER İÇİNDEKİ METİLİN FARKLI POZİSYONLARINDA İNDOLE MOLEKÜLÜNÜN STATİK QM/MM VE DİNAMİK QM/MM MD YÖNTEMİYLE UYARILMA VE EMİSYON ENERJİLERİ HESAPLAMLARI.	190
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	222
EK A. HEDEF MOLEKÜL VE SU ARASINDAKİ MESAFEYE BAĞLI ETKİLEŞİM HARİTALARI.	229
EK B. HALKA MERKEZİNDEKİ C-C BAĞ UZUNLUK DEĞİŞİMİ	233
KAYNAKLAR	234



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ν	Frekans
ν	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
M	İndirgenmiş kütle
Ψ ve Φ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
j	Akım yoğunluğu
γ	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi A
T	Geçirgenlik (Transmittance)

Kısaltmalar

DFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
TD-DFT	Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
FT-IR	Fourier Dönüşüm Infrared
FT-Raman	Fourier Dönüşüm Raman
HF	Hartree-Fock
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PED	Potential Energy Distribution
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
SCRF	Self Consistent Reaction Field
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
LR	Lineer Response
SS	State Specific
SCRF	Sürekliliği Tutarlı Reaksiyon Alanı
PCM	Kutuplanabilir Sürekli Alan Modeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Çözelti Ortamındaki Molekülün Taban Ve Uyarılmış Durumların Dipol Momentlerinin Değişimi.	3
Şekil 2.1. İki Elektron Ve Çekirdekli Bir Sistemin Vektörel Gösterimi.	9
Şekil 2.2. Ayırt Edilemez Parçacık Benzetimi.	13
Şekil 2.3. Elektron-Elektron Yoğunluk İtmesi.	22
Şekil 2.4. Kontür Grafiği İle Temsil Edilen $F(X,Y)=C$ Fonksiyonun Üzerindeki Sınırlandırılmış Bölge.	25
Şekil.2.5. Bor Atomu İçin Potansiyel Enerjiler:	31
Şekil 2.6. Slater Tipi Orbital Örneği Hesaplama Parametreleri: X Koordinatı İçin -5 İle 5 Arasında 1000 Tane Veri Noktası, $\zeta = 1$ (Phyton Dilinde Kodlanarak Üretilmiştir.).....	37
Şekil2.7. Slater Ve Gaussian Primitif Çekirdekten R-Mesafesinden Uzaklaştıkça ...	38
Şekil 2.8. Sistemin Dış Ve Efektif Potansiyel Altında Etkileşimleri Ve Gözlenebilirlerin Karşılaştırılması.	48
Şekil 2.9. İki Farklı Fonksiyonun Aynı Yük Yoğunluğu Oluşturması/Oluşturmaması Probleminin Gösterimi	56
Şekil 2.10. Elektronlar Arası Korelasyon Enerjisi Şartı Ve Oluştugu Çukurun Temsili Gösterimi.	63
Şekil 2.11. İki Potansiyel $T=0$ Anında Zamanla Değişiminde Birinci Türevinin İki Farklı Akım Yoğunluğu Oluşturması.	71
Şekil 2.12. İki Potansiyel $T=0$ Anında Zamanla Değişiminde İkinci Türevi İki Farklı Akım Yoğunluğu Oluşturması.	72
Şekil 2.13. Dış Elektrik Alan Altında Sistemin Yük Yoğunluğunun Verdiği Değişimi Ve Tepkisi.	84
Şekil 2.14. Taban Ve Uyarılmış Durumlardaki Çözgen Ve Molekül Etkileşimdeki Potansiyel Gösterimi Ve En Sağ Köşedeki Bu Uyarılmanın Zamansal Gösterimi. (Bu Şekil Prof. Dr. Benedetta Mennucci'nin Web Sayfasından Türetilmiştir. https://Molecolab.Dcci.Unipi.It/)	92
Şekil 2.15. Hibrit Bir Sistemin (Qm/Mm) Şematik Ve Sağdaki Üç Katmanlı Cobramm Sisteminin Grafikselleştirilmesi	128

Şekil 2.16. 2-Metilindole Molekülünün Su (Tip3p) İçinde Modellenmiş A) Ve B) Yüksek Orta Düşük (HML) C) Mobil Faz (Hm) İçin Taban Düzeyinde Optimize Edilmiş Geometrik Pozisyonları.	130
Şekil 3.1. ACN İçinde Optimize Olmuş Indole Moleküllerin Geometrik Gösterimi	136
Şekil 3.1. ACN İçinde Optimize Olmuş Coumarin Moleküllerin Geometrik Gösterimi	137
Şekil 4.1. ACN, THF ve CHX İçin Soğurma Ve Emisyon Değerlerinin Spektral Çözümü.....	147
Şekil 4.2. 1MI ve 2MI Moleküllerinin Deneysel Ve Vibronik Fc Spektrumları.....	149
Şekil 4.3. 3MI ve 4MI Moleküllerinin Deneysel Ve Vibronik Fc Spektrumları.....	151
Şekil 4.4. 6MI ve 7MI Moleküllerinin Deneysel Ve Vibronik Fc Spektrumları.....	152
Şekil 4.5. Soğurmanın Farklı Yöntemler Üzerindeki Solvatokromik Kaymaları	153
Şekil 4.6. Emisyonun Farklı Yöntemler Üzerindeki Solvatokromik Kaymaları.....	154
Şekil 4.7. Acn, Dcm Ve Chx Çözgenleri İçinde İndole Türevlerinin Deneysel Emisyonları.	156
Şekil 4.8. Seçili Çözgenler İçin Soğurma Durumunda Homo Ve Lumo Bant Aralık Hesaplamaları.	158
Şekil 4.9. Seçili Çözgenler İçin Emisyon Durumunda Homo Ve Lumo Bant Aralık Hesaplamaları.	159
Şekil 4.10. Yüksek Polariteden Düşük Polariteye Sahip Çözgenlerin Oluşturdukları C _{ie} 1931 Standartlarına Göre Renk Gamları.....	160
Şekil 4.11. Çeşitli Dalga Boylarında Uyarılmış Coumarinler İçin CIE 1931 Xy Standartlarında Oluşturdukları Renk Gamları.....	171
Şekil 4.12. Çeşitli Dalga Boylarında Uyarılmış Coumarinler İçin CIE 1976 U*v'standartlarında Oluşturdukları Renk Gamları	172
Şekil 4.13. C _{ie} Diagramlarından Elde Edilen Sonuca Göre Seçilen Bazı Renk Veren Coumarinlerin Acn Çözeltisi İçinde ve 300 Nm Bir Işık Altında Renk Görünümleri.	173
Şekil 4.14. Coumarin Moleküllerinin Deneysel Uv Ve Floresans Spektrumları Fit Etmek İçin Kullanılan Simetrik Ve Asimetrik Gaussian Fonkiyonları Tanımı.....	174
Şekil 4.15. Coumarin 343, Coumarin6h, Coumarin 120 Ve Coumarin 153 İçin Deneysel Uv Spektrumları ve Simetrik Gaussian Fit Fonksiyonu İle Uyarılma Enerjileri Parçalanması.....	174
Şekil 4.16. 3-Hydroxycoumarin,4-Hydroxycoumarin, 6-Hydroxycoumarin, 4,7-Hydroxycoumarin, 6,7-Hydroxycoumarin ve 7-Hydroxy-4-	

(Triflouromethyl)Coumarin İçin Deneysel Uv Spektrumları Ve Simetrik Gaussian Fit Fonksiyonu İle Uyarılma Enerjileri Parçalanması	175
Şekil 4.17. Coumarin 343, Coumarin6h, Coumarin 120 ve Coumarin 153 Moleküllerinin Çeşitli Dalga Boylarında Uyarılmış Deneysel Emisyon Spektrumları Ve Asimetrik Gaussian Fonksiyonu İle Fit Etme.	176
Şekil 4.18. 3-Hydroxycoumarin,4-Hydroxycoumarin, 6-Hydroxycoumarin, 4,7-Hydroxycoumarin, 6,7-Hydroxycoumarin ve 7-Hydroxy-4-(Triflouromethyl)Coumarin Moleküllerinin Çeşitli Dalga Boylarında Uyarılmış Deneysel Emisyon Spektrumları Ve Asimetrik Gaussian Fonksiyonu İle Fit Etme.	176
Şekil 4.19. 6,7-Hydroxycoumarin Molekülünde Şekil 4.17'deki Tek Fiting Eğrisinin Verdiği Şekil Bozukluğu Yerine İki Asimetrik Gaussian Fonksiyonu İle Düzeltmesi	177
Şekil 4.20. Amber Md 7 İndole Türevi İçin 300 Kelvin'de Dengelenmiş 5,5 Nanosaniyelik Toplam Potansiyel Enerjileri.	190
Şekil 4.21. Amber Md: Yedi İndole Türevi İçin 300 Kelvin'de Dengelenmiş 5,5 Nanosaniyelik Toplam Potansiyel Enerjilerin İstatiksel Normal Dağılımları.	192
Şekil 4.22. Indole Molekülünün Pozisyonlarına Göre Rmsd Değerleri.	193
Şekil 4.23. Su Moleküllerin (TIP3P) Molekülünün Pozisyonlarına Göre Rmsd Değerleri.	194
Şekil 4.24. 1MI Ve Su Moleküllerin (TIP3P) Molekülünün 2 Boyutlu İlk 140 Karedeki (Frame) Hareketinin 2RMSD Haritası.	194
Şekil 4.25. 2MI-3MI Ve Su Moleküllerin (TIP3P) Molekülünün 2 Boyutlu İlk 500 Karedeki (Frame) Hareketinin 2RMSD Haritası.	195
Şekil 4.26. 4MI-5MI Ve Su Moleküllerin (TIP3P) Molekülünün 2 Boyutlu İlk 500 Karedeki (Frame) Hareketinin 2RMSD Haritası.	196
Şekil 4.27. 6MI-7MI Ve Su Moleküllerin (TIP3P) Molekülünün 2 Boyutlu İlk 500 Karedeki (Frame) Hareketinin 2RMSD Haritası.	197
Şekil 4.28. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF); İndole Molekülü Üzerindeki Su Moleküllü ve Atomları ile Radyal Dağılımları.	198
Şekil 4.29. Indole Molekülü Üzerinde Çözücünün Erişebileceği (Dielektrik Etkileşme Yapabileceği) Yüzey Alanı Ve Onların Normal Dağılım İle Ortalama Değerleri. ...	198
Şekil 4.30. 1MI, 2MI VE 3MI: Moleküler Dinamik Simülasyon Boyunca Taban Ve Birinci Uyarılmış Durumların Ortalama Kovalent Olmayan Etkileşimleri (Ardg)..	200
Şekil 4.31. 4MI, 5MI, 6MI ve 7MI: Moleküler Dinamik Simülasyon Boyunca Taban Ve Birinci Uyarılmış Durumların Ortalama Kovalent Olmayan Etkileşimleri (ARDG).	201
Şekil 4.32. Zayıf Etkileşimlerin 3 Boyutlu Gösterimi. Mavi Dağılımlar Hidrojen Bağ Etkileşimlerini, Yeşil Dağılımlar Van Der Waals Etkileşimlerini, Merkezdeki Kırmızı	

Bölge İtme Kuvvetlerini Temsil Eder. A) 1MI, B) 2MI, C) 3MI, D) 4MI, E) 5MI, F) 6MI.....	203
Şekil 4.33. Qm Ve Mm Seviyede Eş Zamanlı Taban Durumunun Optimizasyon Basamaklarının Enerji İle Değişimi.....	204
Şekil 4.34. Qm Ve Mm Seviyede Eş Zamanlı Birinci Uyarılmış Durumun Optimizasyon Basamaklarının Enerji İle Değişimi.	205
Şekil 4.35. Taban Durumunun İlk 200 Femtosaniye Süresince Moleküler Mekanik Enerji Değişimleri, Etot: Toplam Enerji, Eptot: Potansiyel Enerji, Ekin: Kinetik Enerji.	207
Şekil 4.36. Birinci Uyarılmış Durumunun İlk 200 Femtosaniye Süresince Moleküler Mekanik Enerji Değişimleri, Etot: Toplam Enerji, Eptot: Potansiyel Enerji, Ekin: Kinetik Enerji.....	208
Şekil 4.37. Taban Ve Uyarılmış Kararlı Durumların Dengede Olmayan Durumlar İçin 200 Fs Boyunca Enerji Dalgalanması.	209
Şekil 4.38. Taban Durumundaki Kararlı Durumların (S_0 Eq Opt) Enerji Farkının 200 Femtosaniye Süresince Dalgalanması.	210
Şekil 4.39. Enerjideki Dalgalanmaya Göre (Şekil 4.36) Soğurmanın Kernel Yoğunluk Dağılımının Zirve Yaptığı Noktalar.	211
Şekil 4.40. Uyarılmış Durumundaki Kararlı Durumların (S_1 Eq Opt) Enerji Farkının 200 Femtosaniye Süresince Dalgalanması.....	212
Şekil 4.41. Enerjideki Dalgalanmaya Göre (Şekil 4.38) Emisyonun Kernel Yoğunluk Dağılımının Zirve Yaptığı Noktalar.	213
Şekil 4.42. Taban Durumundaki Kararlı Durum (S_0 Eq Opt İle Uyarılmış Durum Arasındaki Uyarılmış Durumundaki Kararlı Durumların (S_1 Eq Opt) Enerji Farkı İle Oluşturulan Denegede Olmayan Emisyonun Kernel Yoğunluk Dağılımının Zirve Yaptığı Noktalar.	214
Şekil 4.43. A) 1MI, B) 2MI, C) 3MI, D) 4MI İçin Moleküler Orbital Gösterimi....	217
Şekil 44. E) 5MI, F) 6MI, G) 7MI İçin Moleküler Orbital Gösterimleri	218
Şekil 45. A) Coumarin, B) Coumarin-6H, C) Coumarin 343 İçin Moleküler Orbital Gösterimleri	219
Şekil 46. A) 6-7-Hydroxycoumarin, B) 6hydroxycoumarin, C) 6-Methylcoumarin, D) 7-Amino-4-Methylcoumarin İçin Moleküler Orbital Gösterimleri	220
Şekil 47. A) Coumarin, B) Coumarin 6h, C) Coumarin 153, D) Coumarin 343.....	221
Elektron Yoğunluk Farkı (Eddm) Ve Yük Transfer Bölgeleri (Ct)	221
Şekil Ek 1a. Su Molekülleri İle 1MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	229

Şekil Ek 2a. Su Molekülleri İle 2MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	229
Şekil Ek 3a. Su Molekülleri İle 3MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	230
Şekil Ek 4a. Su Molekülleri İle 4MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	230
Şekil Ek 5a. Su Molekülleri İle 5MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	231
Şekil Ek 6a. Su Molekülleri İle 6MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	231
Şekil Ek 7a. Su Molekülleri İle 7MI Ligandının 2 Angstrom (Å) Seviyesinde 145 Frame İçin Etkileşim Haritası.....	232
Şekil Ek 1b. Indole Merkezindeki C-C Bağ Uzunlarının Simülasyon Süresince (5,5 Ns) İstatiksel Normal Dağılımları.....	233

TABLO DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1: Kimyacı Ve Fizikçi Notasyonu Çift Elektron İntegrallerinin Permitasyon Simetrileri.....	27
Tablo 4.1. 1-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX İçin LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	162
Tablo 4.2. 2-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX İçin LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	163
Tablo 4.3. 3-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM VE CHX İçin LR VE SS Enerji Hesaplamaları.	165
Tablo 4.4. 4-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX İçin LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	166
Tablo 4.5. 5-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX İçin LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	167
Tablo 4.6. 6-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX İçin LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	168
Tablo 4.7. 7-Methyl Indole Molekülü için Cam-B3LYP Seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS Enerji Hesaplamaları.	169
Tablo 4.8. Cam-B3LYP Metodu Kullanılarak Elde Edilen Deneysel Sonuçların Teorik Hesaplamala Göre Kayma (λ) Miktarları (nm)	170
Tablo 4.9. Hyrdoxy Grubuna Sahip Coumarinler İçin B3LYP ve Cam-B3LYP Ve Cam-B3lyp Metotları için Orta (631+G(d,p)) Ve Yüksek (6311++G(d,p)) Temel Setlerinde Karşılaştırmalı Olarak Acn Çözeltisi İçindeki Soğurma LR ve SS Hesaplamaları ve Deneysle Göre Kaymalar.	180
Tablo 4.10. Renk Gamı Analizinde Belirgin Olan Coumarinler İçin B3LYP ve Cam-B3LYP Metotları için Orta (631+G(d,P)) Ve Yüksek (6311++G(d,p)) Temel Setlerinde Karşılaştırmalı Olarak Acn Çözeltisi İçindeki Soğurma LR ve SS Hesaplamaları ve Deneysle Göre Kaymalar	181
Tablo 4.11. Renk Gamı Analizinde Belirgin Olan Coumarinlerin B3lyp Ve Cam-B3LYP Metotları İçin Orta (631+G(d,p)) ve Yüksek (6311++G(d,p)) Temel Setlerinde Karşılaştırmalı Olarak ACN Çözeltisi İçindeki Emisyonun LR ve SS Hesaplamaları ve Deneysle Göre Kaymalar.	182
Tablo 4.12. Hyrdoxy Grubuna Sahip Coumarinlerin B3LYP ve Cam-B3LYP Metotları İçin Orta (631+G(d,p)) ve Yüksek (6311++G(d,p)) Temel Setlerinde	

Karşılaştırmalı Olarak ACN Çözeltilisi İçindeki Emisyonun LR ve SS Hesaplamaları ve Deneysel Göre Kaymalar.....	183
Tablo 4.13. Coumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.	184
Tablo 4.14. Coumarin 120 için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	184
Tablo 4.15. Coumarin 153 için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	185
Tablo 4.16. Coumarin 343 için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	185
Tablo 4.17. Coumarin 6H için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	186
Tablo 4.18. 3-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	186
Tablo 4.19. 4-7-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	187
Tablo 4.20. 4-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	187
Tablo 4.21. 6-7-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	188
Tablo 4.22. 6-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	188
Tablo 4.23. 7-Hydroxy-4-Trifluoromethylcoumarin için 7 Adımlık Cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.....	189
Tablo 4.24. Su Molekülü için Hesaplanan LR, SS, QM/MM Statik ve QM/MM MD Karşılaştırılmalı Soğurma ve Emisyon Enerjileri.	215

TEŞEKKÜR

İlk önce, bu tezin oluşmasında ve yazılmasında ilham, heyecan, sabır ve sebat etme gücünü verdiği için ALLAH'a hamdederim.

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ATAÇ'a, bilgi ve tecrübesiyle çalışmaların tüm aşamalarında maddi manevi her yönden bilgi ve tecrübesiyle yön veren sevgili Hocam Sayın Doç. Dr. Fehmi Bardak ve Sayın Hocam Dr. Öğr. Üyesi Etem KÖSE'ye, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan annem ve babama, doktora ders aşamasından bu yana benimle birlikte sürecin içindeki tüm heyecan ve duygularımı paylaşan ve gösterdiği sabır ile tezimin nihai sonuca gelmesinde manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşim Sibel KARACA'ya yürekten teşekkür ederim.

Tezimin deneysel olarak tamamlanmasında gerekli cihaz desteğini sağlayan Manisa Celal Bayar Üniversitesi-Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) müdürü Sayın Prof. Dr. Süleyman KOÇAK'a, gerekli laboratuvar imkânlarını kullanımında yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde yer alan değerli hocalarım Doç.Dr. Nesrin Horzum POLAT ve Prof. Dr. Ahmet ÇETİN'e tez dönemi sürecince katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan tüm/kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada TÜBİTAK 121F039 projesinin dolaylı olarak sağladığı destekle tamamlanmış olduğundan dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çağlar KARACA

Manisa, 2022

ÖZET

Doktora Tezi

Kuantum Kimyasal ve Moleküler Dinamik Yöntemler Kullanılarak (Statik QM/PCM, QM/MM ve Dinamik QM/MM) Boyar Maddelerin Farklı Polariteye Sahip Ortamlarda Soğurma-Işıma Enerjileri ve Elektronik Yapı Hesabı

Çağlar KARACA

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

Soğurma ve emisyon olaylarında çözügene bağlı solvatokromik ve Stoke's kaymalarını İndole molekülünün metil sübstitüenti ve Coumarin molekül türevlerinin Asetontiril (ACN), Diklorometan (DCM) ve Siklohekzan (CHX) çözügenleri içinde cam-B3LYP/LR ve SS yöntemleri kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. Aynı şekilde bu moleküllerin soğurma ve emisyon spektraları aynı çözügenler içinde alınmış, polarite artıkça emisyonlarında batokromik (kırmızı) bölgeye doğru kaydığını hem deneysel hem de PCM/SS (non-eq) metodu ile gösterilmiştir. Tüm çözügen kaymaları polaritesi en düşük olan CHX göre referans alınmıştır. Çözügenin polaritesi artıkça SS metottu LR metotuna göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bununla birlikte, soğurmadaki deneysel kaymalar, CHX'e göre 0.17 nm ile 5 nm arasında kalmıştır. Hesaplanan soğurmanın 2 nm'nin altına kaydığında, L.R. teorisinden deneysel ile daha iyi sonuçlar alırken, bu fark 5 nm'ye yükseldikçe S.S. yönteminin daha doğru kaymalar vereceği görülmüştür. Deneysel ve teorik hesaplamalardan elde edilen soğurma bant şekillerinde benzerliği yakalamak ve hesaplanan durumların iç vibronik titreşimini işaretlemek için Franck-Condon (FC) hesaplaması yapılmıştır.

Hesaplamalı yöntemlerde rijit moleküllerin dinamik emisyon olayını aydınlatmak çok zor yöntemdir. Fakat son yıllardaki teknolojik gelişmeler deneysellerle elde edilen sonuçlara yakın gerçekçi bir modelin yapılmasını mümkün kılmıştır. Bu çalışmada

gerçekçi bir yaklaşıma yapmak adına Hibrit yöntem olan kuantum mekanik ve moleküler mekanik yöntemleri birleştirip eş zamanlı çözümüne imkân sunan bir simülasyon tekniği geliştirilerek modellenmiştir. Hibrit yöntem sayesinde hedef molekülü ile onun etrafını saran çözelti molekülleri arasındaki etkileşimler verimli bir şekilde hesaplanmıştır. Bu bağlamda COBRAMM arayüz protokolü kullanılarak mekanik seviyede AMBER, kuantum seviyesinde GAUSSIAN 16 AVX2 paket programları aracılığı ile TIP3P su molekülü içinde ve oda sıcaklığında 50 nanometrelik bir çap içinde su molekülleri mobil faz olarak ayarlanmıştır. Eş zamanlı olarak QM/MM hesabı ile hem taban hem de uyarılmış durumda tüm sistem optimize edilmiştir. S1 optimizasyonu 120 döngü içinde tamamlanırken, S0 optimizasyon döngüsü bazı su moleküllerin ani librasyon hareketlerinden kaynaklı hesaplama süreleri uzamıştır. Böylesi durumlarda optimizasyon RMS/D değerleri kaosa neden olması nedeniyle mobil fazların sayıları azaltılmıştır. Optimizasyon işleminden sonra sistemin S0-S3 arasındaki dört enerji 150 ile 200 femtosaniye (fs) zaman aralığında hesaplanmıştır. Ultra hızlı zaman aralığında hesaplanan bu değerler sayesinde çözücü molekülünün fiziksel olarak hedef molekülden nasıl etkilendiği ve aralarındaki etkileşimleri açıklamak için ortalama zayıf etkileşim analizi (aRDG) ve radyal dağılım fonksiyonları (RDF) hem tek hem de çok boyutlu olarak hesaplanıp açıklanmıştır. Dinamik süreç boyunca taban ve uyarılmış enerji durumlarındaki dalgalanmalardan yola çıkarak soğurma ve emisyon enerjileri, spektrum şekline dönüştürülmüştür. Her yöntemin birbirine göre üstünlüğü ve eksik yanları tartışılmasının yanı sıra hibrit yöntemin istatistiksel bir yorumla daha iyi sonuçlar verdiği kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Soğurma/Emisyon, Lineer Tepki (LR ve SS), TD-DFT, PCM, SCRF-QM/MM MD

2022, 259 sayfa

PhD Thesis

Absorption-Emission Energies and Electronic Structure Calculation of Dyes in Solvent with Different Polarity Using Quantum Chemical and Molecular Dynamic Methods (Static QM/PCM, QM/MM and Dynamic QM/MM md

Çağlar KARACA

**Celal Bayar University
Faculty of Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet ATAÇ

The absorption-emission solvatochromic and Stoke's shifts have been used investigate for methyl substituent of indole (I) embedded acetonitrile (ACN), dichloromethane (DCM) and cyclohexane (CHX) solvents by using the CAM-B3LYP Linear Response (L.R.) and State Specific (S.S.) model. The absorption and emission spectra recorded above-cited solvent and bathochromic (red) shifts are observed for emission spectra in accordance with calculated PCM/S.S(non-eq) model in polar solvent medium. Experimental solvatochromic shifts have been compared by S.S. and L.R. models for emission and absorption energies compared to weakest polarity solvent CHX. As the polarity of the solvent increases, the State-Specific model has given better results for fluorescence emission shifts when compared by L.R. theory. However, the associated experimental shifts in absorption were between 0.17 nm and 5 nm relative to CHX. When the computed absorption shift under 2 nm, the L.R. theory get better results with experimental while the S.S. accurate shifts have been computed as this value rises towards 5nm. The TD-DFT/CAM-B3LYP-PCM/LR and SS model are in very good agreement with experimental shifts. The results show that LR and SS calculations have been consistent as the location of methyl in the molecule has changed and provided more reliable estimate of solvent shifts. Due to the experimental absorption band shapes were found to be in disagreement concerning theoretical, it encouraged us to model overlapping vibronic band shapes based on non-polar and polar solvent effects. This Franck-Condon analysis allowed to rationalize absorption shapes visually similar to UV.

Computational dynamic emission spectroscopy in rigid medium solvents is a very hard technique. But in recent years, technological improvement makes realistic models capable of experimental observables is possible. In this study, we have improved a successful simulation strategy in excitation and emission energies using hybrid models. The selected high layer target molecules and low and mobile layer water molecules are optimized with together. The hybrid QM/MM level is a powerful tool to efficiently is described the interactions of a molecule with its solvent medium. In this context, we simulate static and dynamic excited and emission spectra using COBRAMM interface protocol at the B3LYP/AMBER using Gaussian 16 AVX2 for rigid solvent models, TIP3P models are used within the mobile MM layer up to 50 nanometers radius away, for methyl derivatives of indole to a room-temperature. The QM/MM optimization calculations give us reliable structures both ground and excited states. Energy fluctuation of systems involves four states starting on the S0-S3, computations have been carried out by the same level for 150-200 femtoseconds. These calculated processes in ultrafast time scale have been explained how the evolution of excited and emission spectra when solvent molecules are movable. S0 and S1 geometry optimization of molecule in water droplet consisting of 500 TIP3P water are computed B3LYP/6-311++G(d,p) basis set and all low and mobile layer data was obtained Amber GAFF force field. S1 state geometry is converged approximately within 120 optimization cycles while the S0 optimization cycle taken a long time because of some water libration movement. Due to this libration motion caused chaos at the RMS/D value, the number of mobile molecules has been reduced from the optimization steps. The energy saved in each trajectory result has been converted to UV and emission spectra using statistical Kernel distributions.

Keywords: Emission, linear response, state specific, TD-DFT, PCM, SCRF. QM/MM MD

2022, 259 pages

1. GİRİŞ

Uyarılmış elektronik durumların statik ve dinamik özelliklerinin derinlemesine anlaşılması teknolojide ve biyolojide bu alanda uğraşan bilim insanlarının çalışmalarındaki gelişim göstermesi açısından son derece önemlidir [1–6]. Floresans deneyleri, floresans ve fosferans spektroskopisiyle uyarılmış durumların özellikleriyle ilgili çalışmalar yapan bilim insanlarının kullandığı, güçlü deneysel tekniklerin başında olmuştur. Son yıllarda zaman-çözümlü ultra hızlı (time-resolved ultrafast system) spektroskopilerin gelişmesinden kaynaklanan avantajlarından dolayı, küçük/orta boyutlu organik moleküllerden kompleks makro moleküler sistemlere kadar, uyarılmış durumların dinamik etkisini aydınlatılması noktasında spektroskopik yöntemler bir temel oluşturmaktadır [2,3,7]. Ancak bu sistemlere, çözelti ortamı dahil edildiğinde soğurma (absorpsiyon) ve emisyon enerjilerini kuantum mekanik hesaplamalar kullanıldığında ciddi ek yük ve problemler getirmiştir [8–10]. Bu hesaplamalarda eğer dış çevre faktörlerini, yani çözelti etkileşimi, göz önüne alınmadığı takdirde hesaplama yönteminin sonuçların doğruluğu yetersiz olacaktır. Aslında reel bir sistemin her bir dinamik adımı bir sıvı ortam içinde gerçekleşmektedir. Bunlara biyolojik sistemlerden örnek verirse; DNA ve proteinler [11–13] reaksiyonları bir çözelti (su) ortamında gerçekleşmektedir. Eğer kuantum mekanik hesaplamalara çözgenler eklenerek modellenirse, dalga fonksiyonuna etki eden Hamiltonyenin çözülmesi gereken integrasyonların sayısı oldukça artmış olacağından, hesaplamalar yıllarca sürecektir ek zaman-kaynak ihtiyacı doğuracaktır. Böylesi modellemelerde kullanılan fonksiyonun limitleri de düşünüldüğünde, dalga fonksiyonunun çözümü imkânsız hale gelecektir. Çözgen moleküllerini kullanmak yerine, çözgenlerin oluşturmuş olduğu Örtük parametreleri hem fiziksel hem de kimyasal olarak bileşenlerine ayırmak mümkün hale gelmiştir [14]. Bu yaklaşım metodunda çözgenlerin bir ortamla temsil edilmesi hedef alınmıştır. Bu ortamlar yoğunluk fonksiyonel teorisi gibi metotlar kullanılarak hesaplanabilen karbon aromatikliği, hidrojen asitliği ve bazikliği, elektronegatif halojen ve hesaplamalarının çıkış noktası oluşturan **SCRF** yöntemidir [10,15,24–28,16–23]. Bu yöntem çözelti ortamının sabit ve dinamik dielektrik katsayıların nümerik değerleriyle modellenmesine karşılık gelir. Söz konusu nümerik değerler ile analitiksel yaklaşımların modellenmesi Gaussian 16 (AVX2) içine kodlanıp çalışma yayınlanmıştır [29,30]. Bu makaledeki yöntem tez içindeki çalışmanın bir

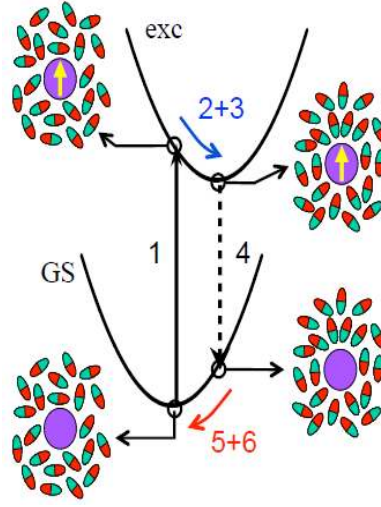
motivasyonudur. Söz konusu çözen ortamının oluşturduğu reaksiyon alanı kullanılarak, hem taban hem de uyarılmış durumların kutuplanabilir sürekli modeli (PCM) [10,14,37,38,23,29,31–36], hem yük hem de dalga fonksiyonundaki nümerik çözümsüzlük limitleri bertaraf edilmiş olacaktır. Yani dışarıdan binlerce çözen moleküllerinin kuantum mekanik seviyede hesaplanmaya dahil etmek yerine, sadece çözeltilerin moleküler elektrostatik potansiyellerinin (MEP) değişimiyle etkileşebilen bir dielektrik alan içinde, pertürbe sistem, oluşturulmuş olacaktır.

Dinamik bir emisyon olayının deneysel olarak gerçekleşen tüm basamakları aşağıdaki Şekil 1.1.'de temsili olarak gösterilmiştir. Mor renk bir kavite içindeki hesaplanacak olan molekülü temsil etmektedir. Molekülün etrafını saran açık mavi ve kırmızı ise dipol momentine göre yönelmiş olan çözen molekülleridir. Taban durumunda molekülün dipol momentini çözen ile denge halinde etkileşmektedir. Eğer dışardan $h\nu$ kadar tek bir foton soğrulduğunda, molekül/çözgenin çekirdeği elektronlara nispeten ağır olduğundan dolayı, ilk önce moleküllerin dipol momentini ile etkileşecektir. Bu süreç femtosaniye mertebesinde gerçekleştiğinden dolayı, sadece çözgenin hızlı bileşenleri olarak adlandırdığımız kısımlar bu zaman aralığında tepki verecektir. Şekil 1'deki dinamik süreç basamakları analiz edecek olduğunda;

1. Adım: Dengede olmayan durumların etkileşimleri olarak adlandırılır. Çünkü molekülün uyarılmış yük yoğunluğu sadece hızlı bileşenler etkileşmiş ve kalan kısımlar etkileşmek için yeterli zaman bulamamıştır.

2. ve 3. Adım: Çözgenin diğer yavaş bileşenleri, yani çözen moleküllerinin oryantasyonu ve moleküler dönü gibi fiziksel hareketlerin relaksasyonu ve molekülün çekirdeğindeki geometrik dengelenme bu zaman aralığında olmaktadır. 3. Basamak sonunda tüm bileşenler denge halindedir.

4. Adım: Bir foton yayımlayarak emisyon olayı gerçekleşir. Bu olay 1. Adımdaki gibi dengesiz durumların etkileşimleri olarak adlandırılır. 1. adımdan farkı, bu sefer molekül taban duruma döndüğünden dolayı çözgenin hızlı bileşenleri taban durumdaki yük yoğunluğu ile etkileşmesi gerekmektedir. 5. ve 6. adımlar, başlangıç geometrisine dönmek için ışımsız iç titreşim geçişleridir.[15,39].



Şekil 1.1. Çözelti ortamındaki molekülün taban ve uyarılmış durumların dipol momentlerinin değişimi.

Bu süreçlerin deneysel olarak izlenmesi ultra hızlı femtosaniye lazerlerin kullanıldığı kompleks düzenekler ile ancak aydınlatılabilir. Çalışmanın hedeflerinden biri de bu dinamik sürecin her bir adımının önce kuantum kimyasal(QM) daha sonra moleküler mekanik (MM) kimyasal ile birleştireceğimiz moleküler hibrit hesaplama yöntemleri kullanarak modellemesini yapmaktır. Özellikle renk veren sıvılarda çözgenin polaritesi değiştikçe hem sıvının renginde değişme olurken bunun bir doğal sonucu olarak soğurma ve emisyon piklerinde polariteye bağlı bato- ve hipso-kromik kaymalar meydana gelmektedir. Bu kaymalar önem arz ettiğinden dolayı 7 basamaklı modellemede bu değerlerin deneysel kaymaları tahmin etmedeki nümerik başarısı istatistiksel açıdan araştırılıp yorumlanmıştır.

Çözgen içinde sistemi dışarıdan bir dalga (optik) ile pertürbe ettiğimizde sistem dinamik ve lineer bir tepki verecektir. Bu olay hesaplama yönteminde kullanılan teoriyi aydınlatılması açısından önem arz etmektedir. Çözgenin serbestlik dereceleri zamana bağlı şekilde iki farklı duruma ayrılabilir.

- i) dengesiz durum/süreç ki buradaki etkileşimler sadece çözgenin elektronik polarizasyonu, uyarılmış durumdaki elektron yoğunluğu arasındaki etkileşimdir. Çözgenin dönü gibi (yavaş tepki) geometriksel etkileşimleri

çözünen maddenin taban durumundaki elektron yoğunluğu ile etkileşmektedir. Bu yüzden bu kısma dengesiz (non-eq.) denir.

- ii) denge durumu; burada çözgenin tüm hızlı ve yavaş bileşenleri (polarizasyon ,geometrik hareketler ve rotasyonel gibi) taban veya uyarılmış durumların tümünde denge halinde olacaktır (eq.) [14,15,24,37,38,40,41]. SCRF-PCM model bu iki dinamik olayı yukarıda bahsettiğimiz gibi iki dielektrik sabitiyle tanımlar. Bu model, non-eq. durumların hızlı tepki veren kısımları için optiksel frekansa bağlı çözümler üretirken, eq. durumları için kırılma indisinin karesiyle doğru orantılı olan bir dielektrik sabiti kullanarak sonuca ulaşır.

Eğer çözeltinin hızlı olan serbestlik dereceleriyle, taban durumundaki elektron yoğunluğunun yavaş olan serbestlik dereceleri etkileşiyor ise, soğurma enerjisi aşağıdaki denklemlere göre hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{abs}} = G_{\text{neq}}^{(2)} - G_{\text{eq}}^{(1)} \quad (1.1)$$

Bu olay adiyabatik gerçekleşen bir ışıma ise

$$\Delta G_{\text{em}} = G_{\text{neq}}^{(2)} - G_{\text{eq}}^{(1)} \quad (1.2)$$

Eğer uyarılma olayı adiyabatik olmayan bir şekilde gerçekleşiyorsa;

$$\Delta G_{\text{em}} = G_{\text{eq}}^{(2)} - G_{\text{eq}}^{(1)n} \quad (1.3)$$

Femtosaniyeden nanosaniye mertebesine kadar tanımlanan dinamik süreçler SCRF yöntemi ile 7 basamakta modellenmiştir. Her basamak, olay gerçekleşirken o anın bir görüntüsünü veya fotoğrafını çekmeye benzetilebilir. Bu bağlamda, zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel (TD-DFT) teorisi kullanılarak, çözgen etkisi altında sürekli kutuplanabilir bir dielektrik alan içindeki molekül için dengede ve dengede olmayan uyarılma ve taban durum enerjileri detaylı olarak analiz edilmiştir.

Çözgen polaritesine bağlı olarak, dielektrik ortamın Stokes kaymaları üzerine etkisini tanımlamada Hibrit Yoğunluk Fonksiyonellerin başarısı test edilip ve

yorumlanmıştır. Uyarılma sonrası moleküllerin başlangıç simetrilerini bozabilirler. Böyle bir durum ile karşılaşıldığında acaba kırılan simetrinin çözgenin polaritesiyle ne kadar ilişkili olup olmadığı önemli bir araştırmadır. Böyle bir durum ile karşılaşıldığında 3-Boyutlu moleküler potansiyelleri, doğru ve kararlı yapı bulunduğundan sonra hesaplamaya düzeltilmiş simetri ile devam edilmesi gerekmektedir. Çalışmalarımızda, deneysel ve teorik emisyon ve soğurma spektrumlarının solvatokromik kaymaları, çözelti etkisinin de dahil edilmesiyle, TD-DFT/cam-B3LYP-SCRF ile birleşen PCM-LR/SS [1,22,36,38] yöntemleri kullanılarak araştırmalar yapılmıştır.

Enerji seviyelerinin ve kaymalarının belirlenmesinden öte, UV spektrumlarının detaylarını belirleyebilmek için Franck-Condon (FC) analizi de yapılmıştır. Doğrudan yapılan bir TD-DFT enerji hesabı sonucunda elde edilebilecek bir UV spektrumunda mavi çubuklar ile belirlenen dipol geçişleri tanımlanamayacağından, deneysel spektrumdan oldukça uzak bir sonuç elde edilebilir. Bu anlamda FC analizi büyük önem arz eder.

Buraya kadar olan kısım çalışmanın ilk aşamasını teşkil etmektedir. İkinci aşamada dinamik süreçleri daha iyi yansıtacağı öngörülen hibrit sistemler (kuantum mekanik+moleküler mekanik) tasarlanmıştır. Molekülün ve çözgenin oluşturduğu dielektrik ortam örtük modelde hesaba katılırken, hibrit modellemede hem molekül hem de onu çevreleyen çözgen molekülleri sistem içinde kurgulanır. Hibrit modellemede çözgen moleküllerini moleküler mekanik seviyede, hedef molekül ise kuantum mekanik seviyede hesaplamaları gerçekleştirildi. Hibrit yöntemde ph ve diğer zayıf etkileşimlerden kaynaklı etkileşimlerin hatalarını minimize etmek için protik polar çözücü olan su çözelti ortamı tercih edilmiştir. Bu kısmı açıklamak gerekirse, örtük modelin, hesaplama iş gücü ve pratikliğinin olmasıyla birlikte, çözelti ortamı dielektrik ortam içinde modellendiğinden dolayı, moleküler içi etkileşimler, ph, sıcaklık gibi faktörlerinde soğurma ve emisyon enerjilerini tahmin etmede yetersiz kalmaktadır. Bu etkilerin hesaplanması Hibrit yöntem kullanılarak mümkün olmaktadır. Böylelikle iki modelin beraber kullanılmasını her ikisinin de avantajlarının yararlanılmasını sağlamıştır.

Tez kapsamında N-Metil-Indole ve Coumarin (103, 6H, 153, 343) veren sıvıları kullanılarak statik QM/MM ve dinamik QM/MM MD soğurma ve emisyon

enerjilerindeki Stoke's kaymaları belirlenecektir. İki model birbiri içinde karşılaştırılmaları yapılarak ÖRTÜK ve HİBRİT modellemelerin başarıları ve eksik kaldığı kısımlar detaylandırıldı.

Hesaplamalı spektroskopik yöntemler deneysel olarak elde edilen verileri analiz etmede ve onları daha iyi yorumlamada çok güçlü bir araç haline gelmiştir [16,42]. Hesaplamalı yöntemlerdeki doğruluk seviyesi ve hassasiyetini artırmak için molekülün çevre faktörlerini katkısını hesaplanmak önemlidir. Bunun yanı sıra çözgen ve çözelti ortamını modellemede hem fiziksel şartların modellenmesi hem de analitik olarak uygun bir modelleme seçilmesi son derece önem arz etmektedir. Özellikle fiziksel şartların modellenmesindeki çözeltiler arasında etkileşimlerin tanımlanması, seçilen analitik kuantum mekanik veya moleküler mekanik yöntemden daha önemli bir basamaktır. Çünkü; çözelti modellemesinde yapılacak bir hata seçilen fonksiyonellerin ne kadar güçlü olmasının önemini yitirecektir.

Çözeltilerin modellemesindeki en hızlı ve pratik yöntemlerin başında kuantum mekanik yöntemler (PCM) [43] gelir. Çözgenlerin ve sıvıların fiziksel ve kimyasal modellemelerini geliştiren araştırma grupları birçok alternatif PCM model ve hesaplama algoritmaları ortaya koymuştur. Ağırlık olarak bu modeller, moleküler dinamik (MD), Kuantum mekanik (QM) ve Monte Carlo (MC) simülasyonları altında yaklaşık olarak karşılaştırmalı bir şekilde çözmeye çalışmışlardır. 1934-1936 [15] (Onsanger ve Kirkwood) 1934-1936 yılları arasında temelleri atılan SCRF [15,29,49–55,34,39,40,44–48] yöntemi, çalışmalarda karşımıza çıkan en yaygın modelleme tekniği olmuştur. Söz konusu QM/SCRF yöntemine en büyük katkıyı sağlayan ve PCM olarak adlandırılan dielektrik modeller kullanılmasıyla, gerçeğe yakın çözümler elde edilmiştir. Geliştirilen bu modelde her bir çözgen molekülünü ayrı ayrı birer moleküller yapı olarak tanımlamak yerine, onları bir dielektrik ortam içinde tanımlanmıştır (ÖRTÜK Model).

Bu modelin en büyük avantajı hesaplama maliyetlerin artması (zaman, fonksiyonellerin limitleri) yerine sadece çözücü içindeki molekül kavitesiyle etkileşen, basit ama etkili bir yaklaşım metoduyla çözümler getirmesidir. Böylelikle ab-initio yöntemindeki hesap maliyeti ve yükünü azaltacak olan çözgenin, tek tek tanımlanması yerine polarize edilebilir bir sürekli alan içinde modellenip hesaplanmasının önü

açılmıştır. Çözelti ortamında emisyon gibi dinamik olayların da modellenebileceği mevcut çalışmaların odağındadır.

Yukarıda bahsettiğimiz yöntem motivasyonu yanı sıra, çalışma sürecinde hipotez olarak belirlediğimiz örtük model ile ilgili şu soruların cevapları aranmıştır.

1. Gaz fazında temel elektronik uyarılmaların çözümlemesi rutin bir işleyiş halinde iken, dinamik süreçlerin ortam etkileri de hesaba katılarak tanımlanması da kolaylaştırılabilir mi?
2. Çözgen molekülleri de kendi içinde protik ve aprotik çözeltiler olarak iki kısma ayrılır. Floresans olayında eğer aprotik bir çözgen kullanıldığı takdirde ve çözgenlerin polaritesi PCM içinde değiştikçe Stokes kayma miktarları doğru bir şekilde tanımlanabilecek midir?
3. Protik çözeltiler kullanılırsa bu yöntemler neden doğru sonuç vermemektedir? Acaba unutulmuş protik çözeltilerde hidrojen etkileşmesi veya diğer zayıf etkileşimlerden kaynaklı fiziksel etkiler olabilir mi?
4. Örtük modellemede çözgen molekülleri fiziksel olarak sistemde bulunmadığından zayıf etkileşimler ihmal edilir. Bu etkileşimleri hesaba katacak bir yaklaşım ise Hibrit yöntemidir. Hibrit yönteminde, dinamik uyarılma ve emisyon olayları ile bir hesaplama nasıl modellenebilir?

Yukarıdaki ortaya konulan hipoteze, 4 farklı çözüm yöntemi ile cevap aranmıştır.

1. **QM/PCM (ÖRTÜK):** Hedef molekülünün kavitesiyle dielektrik model ortamı ile etkileştirmek,
2. **QM/PCM (ÖRTÜK) + ÇÖZGEN MOLEKÜLLERİ:** 1. Yönteme ek olarak protik bir çözelti için temsillemede, molekül etrafına elektronegatifliği yüksek olan azot, oksijen gibi atomlarla etkileşim halinde olan birkaç çözgen molekülünü açık olarak eklemek,
3. **QM/MM Statik (HİBRİT):** Çözgen moleküllerini moleküler mekanik seviyede açık olarak, hedef molekülünü ise kuantum mekanik seviyede tutarak çözmek,

4. **QM/MM MD (HİBRİT):** Üçüncü maddedeki statik çözümlerlerin yerine, olayı femtosaniye saniyeden nanosaniyeye uzanan bir süreçte takip etmek.



2. GENEL BİLGİLER

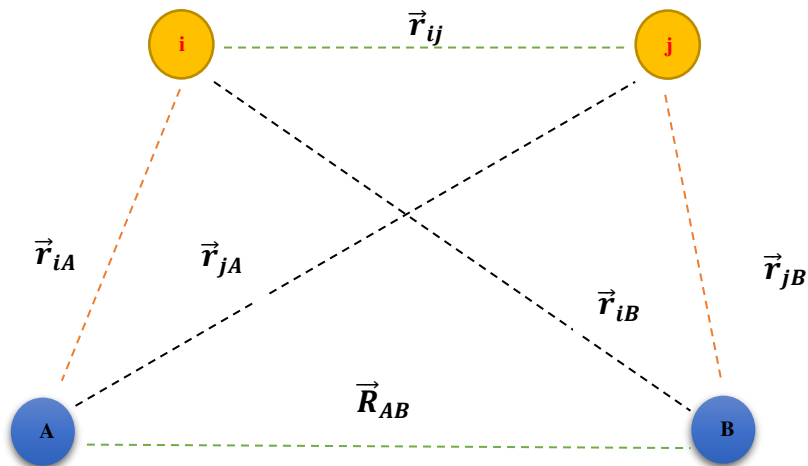
2.1. Çok Elektronlu Dalga Fonksiyonu

2.1.1. Yaklaşık Metotlar

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin gerçek bir çözümünü şu anki teknoloji ve bilgi birikimlerinle çözmek imkânsız olduğundan yaklaşık metotlar kullanarak çözümler aranmaktadır. Bu bölümde çalışmada kullanılan Lineer Tepki hesaplamaları analitik olarak nasıl modellendiği en baştan detaylıca çok elektronlu atom ve moleküllerin dalga fonksiyonun ve Hamiltonyenin yazılmasından başlanılarak tüm ekosistem tartışılacaktır. Bu kısımda denklemler genel hatları ile verilmek yerine basamakların tartışıldığı bir örüntü kurulmuştur. Eğer modellemenin analitik yaklaşımı tam anlaşılmaz ise LR ve SS dediğimiz hesaplar sadece nümerik bir hesaptan öteye gidemeyeceğinden, kör hesaplama ve çıkan bir hata bilimsel olarak askıda kalacaktır.

Burada $\hat{H}$ operatörü Hamiltonyen operatörü, E ise molekülün toplam enerjisi, $|\Phi\rangle$ 'de sistemi tarif eden dalga fonksiyonudur. Moleküler sistemde elektron sayısı N ve çekirdek M olarak temsil edildiğini düşünürsek,

Örnek olarak sistem iki tane çekirdek ve iki elektronlu bir sistem olsun.



Şekil 2.1. İki elektron ve çekirdekli bir sistemin vektörel gösterimi.

Bir sistemin *zamandan bağımsız* Hamiltonyeni rölativistik hareketler göz önüne alınmazsa;

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.1)$$

$N \rightarrow$ elektron $i,j,k, \dots \vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$

$M \rightarrow$ çekirdek $A,B,C, \dots \vec{r}_A = (x_A, y_A, z_A)$

Analitik denklem olarak bir Hamiltonyen operatöründe sistemdeki tüm enerji parametrelerinin toplamı ile ifade edilir. Yukarıdaki Şekil 2.1'e göre en az iki tür etkileşim modellenebilir. Bunlardan çekirdeğin ve elektronların kinetik enerjileri ile çekirdek-çekirdek potansiyel enerjisi, çekirdek-elektron enerjisi ve elektron-elektron arasındaki potansiyel etkileşimdir. Diğer etkileşimler şimdilik göz ardı ettiğimizde sistemin Hamiltonyeni;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

$\hat{T}$: kinetik enerji operatörü; $\hat{V}$: Potansiyel enerji operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \\ & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{AB}} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iA}} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklemdeki potansiyel yaklaşım Coulomb potansiyelidir. Denklemi daha sade bir formda yazmak için atom fiziğinde atomik birimler (a.u.)

kullanılır. Tüm hesaplamalarda aksi söylenmediği takdirde Hartree atomik birimleri kullanılacaktır. İndirgenmiş birimlerin birkaçı aşağıdaki gibidir.

$$1 \text{ Hartree} = 627.5095 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ veya } 27.2114 \text{ eV}$$

$$1 \text{ a.u. (Elektrik alan)} = 5.142206 \times 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$$

$$1 \text{ a.u. kütle (m}_e\text{)} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ a.u. } 4\pi \epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10} \text{ C}^2/\text{Jm}$$

$$1 \text{ a.u. elektron yük} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Yukarıdaki tüm birimleri “1” atomik birim (a.u.) olarak eşitleyip tekrar yazarsak;

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{iA}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{iA}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

1 Nolu denklemin tek çekirdek ve iki elektronlu sistemlerde tam bir çözümü imkânsız hale gelmektedir. Bu yüzden bazı kabullenmeler yapılmıştır. Born-Oppenheimer [56] çekirdeğin hareketinin elektronun hareketine kıyasla çok yavaş olduğundan yukarıdaki Hamiltonyen denklemindeki ilk ifadenin değerini sıfır olarak almıştır. Böylelikle Hamiltonyen bir dalga fonksiyonunu etki ettiğinde 5 terimden sadece 4 tane terim kalmıştır. Yukarıdaki denklemin en sonundaki Z_A ve Z_B bağlı iki çekirdek arasındaki potansiyel enerjide sabit alınır. Bunun nedeni Born-Oppenheimer eğer çekirdeğin hareketini sıfır olarak Kabul ettiğinden iki çekirdek arasındaki mesafede de bir değişiklik olmaması gerekir. R_{AB} = sabit olduğundan, 1. denklemin soldan ket’iyle çarpıldığında,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | V_{NN} | \Psi \rangle &= V_{NN} \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= V_{NN} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Böylelikle bir parametre daha eksildiğinde çözülmesi gereken çekirdek elektron arasındaki potansiyel etkileşimle, elektronların kinetik enerji ifadeleri olur. Burada elektronlar modellenirken spin durumlarını dalga fonksiyonu içinde ifade etmedik. Dalga fonksiyonu en az bir elektronlu ifadesi orbital olarak isimlendirilir. Bu orbitaller iki kısımda; dolu (occupied) yani orbitallerinde elektronların olduğu veya sanal (virtual) orbitallerinde elektronların bulunmadığı durumlardır. O halde

zamandan bağımsız dalga fonksiyonunda konum değişkeninin yanında spin durumları vardır. $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ buna ek olarak w_i spinini.

Spinler $w = |\alpha\rangle$ ‘spin yukarı’ veya $w = |\beta\rangle$ ‘spin aşağı’. Hem spinleri hem de uzaysal konumları bir arada ifade etmek için;

$$\vec{x}_i = (\vec{r}_i, w_i) \quad (2.6)$$

Spinlerdeki ortonormallik şartından

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= 1 \\ \langle \beta | \beta \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

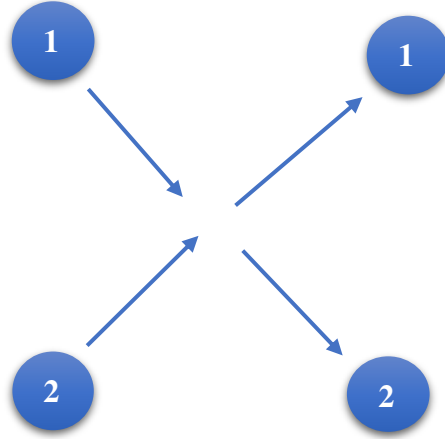
Spin orbital dalga fonksiyonu hem orbitallerin uzaysal hem de orbitallerin spin fonksiyonları cinsinden birleştirilerek yazılırsa,

$$\chi(\vec{x}_1) = \phi(\vec{r}_1)\sigma(w_1) \quad (2.8)$$

Artık yukarıdaki sisteme $\vec{r}_1$ ’deki koordinatlara iki durum eşlik edecektir. Spin yukarı ve spin aşağı durumu.

$$\chi(\vec{x}_1) = \begin{cases} \phi(\vec{r}_1)|\alpha\rangle \\ \phi(\vec{r}_1)|\beta\rangle \end{cases} \quad (2.9)$$

Parçacıklar, ayırt edilebilen veya ayırt edilemeyen olarak iki gruba ayrılırlar. Klasik mekanikte tüm parçacıklar kütlelerinden, renginden vb. şekilde ayırt edilebilmeleri mümkündür. Fakat tüm fiziksel özellikleri aynı olursa bu defa faz uzayındaki yörüngelerine bakılması gerekir.



Şekil 2.2. Ayırt edilemez parçacık benzetimi.

İki tane tüm fiziksel özellikleri aynı olan küresel bir cisim düşünülürse bu cisimlerin yörüngelerini takip ederek hangi cismin hangisi olduğunu ayırt etmek mümkündür. Fakat elektronlar için baktığımızda tüm elektronların yükleri, kütleleri aynıdır. Yukarıdaki cisim yerine 1 ve 2 numaralı elektronlar olsaydı konum ve momentum belirsizliğinden eş zamanlı olarak bunların yörüngelerini takip etmek mümkün olmazdı. Bu iki elektronun dalga fonksiyonlarını dalga paketi olacak şekilde önerilirse;

$$\Psi(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (2.10)$$

Yukarıdaki iki parçacığa ait dalga fonksiyonu test edilirse, iki parçacık değiş tokuş yaptığıında

$$a \rightarrow 1 \text{ 'den } a \rightarrow 2 \text{ 'ye}$$

$$b \rightarrow 2 \text{ 'den } b \rightarrow 1 \text{ 'ye}$$

Konulup tekrar dalga paketi yazılırsa

$$\Psi(2,1) = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2.11)$$

$\Psi(1,2) \neq \Psi(2,1)$ olduğundan iki elektron birbirinden ayırt edilebilen parçacık oldu. Bu iki elektron tıpa tıp aynı olduğundan birbirinden ayırt edilememesi gerekir. O halde hatalı olan kısım, oluşturulan dalga fonksiyonu paketidir. Tekrar bir dalga fonksiyonu tasarlandığında;

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2.12)$$

Aynı işlemi tekrar değiş tokuşu yazılırsa,

$a \rightarrow 1$ 'den $a \rightarrow 2$

$b \rightarrow 2$ 'den $b \rightarrow 1$

$$\Psi(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(2)\psi_b(1) \pm \psi_a(1)\psi_b(2)] \quad (2.13)$$

olur ve $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ olduğundan iki parçacık ayırt edilemez olur. Sadece burada işaret farkı vardır.

$\Psi(1,2) = + \Psi(2,1)$ Simetrik Dalga Fonksiyonu $\Psi(1,2) = - \Psi(2,1)$ Anti-simetrik Dalga Fonksiyonu	(2.14)
---	----------

Söz konusu **Pauli Dışarlanma İlkesi** anti-simetrik parçacıklara uygulanır.

Fermiyonlar için dalga paketi: $\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2.15)$

Bosonlar için dalga paketi: $\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (2.16)$

Pauli Dışarlama İlkesi bize şunu ifade eder; iki fermiyonu aynı kuantum durumunda olamaz. Bundan dolayı iki spine sahip orbital dalga fonksiyonunda spin durumları ortoganeeldir. Eğer sistemde üç elektrona sahip bir fermiyon olsaydı dalga fonksiyon paketi denklen 2.17'de gösterildiği gibi yazılırdı.,

$$\begin{aligned}\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}} & [\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) - \psi_a(1)\psi_b(3)\psi_c(2) \\ & + \psi_a(2)\psi_b(1)\psi_c(3) - \psi_a(2)\psi_b(3)\psi_c(1) \\ & + \psi_a(3)\psi_b(1)\psi_c(2) - \psi_a(3)\psi_b(2)\psi_c(1)]\end{aligned}\quad (2.17)$$

Her elektron yeri değiştiğinde işaret değişmektedir. Eğer sistemde N tane elektron olsaydı normalizasyon şartı denklem 2.18 gibi olacaktı.

$$N \text{ elektron} \rightarrow N! \text{ terim} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (2.18)$$

2.1.2. Hartree Çarpımı

Hangi elektronun hangi orbitalde olduğunu ancak anti-simetrik dalga fonksiyonuyla bulabileceğimiz yukarıda tartışıldı. Şimdi bir yaklaşım daha yaparsak $\hat{V}_{ee} = 0$ olsun. O halde etkin Hamiltonyen,

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (2.19)$$

Burada $h(i)$ elektronun kinetik enerjisi ve elektron-çekirdek arasındaki etkileşimdir.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.20)$$

Operatöre spin-orbital dalga fonksiyonu etki ettiğinde orbital enerji öz değerlerini dışarı çıkartır.

$$\hat{h}_i X(\vec{x}_i) = \epsilon X(\vec{x}_i) \quad (2.21)$$

Elektronlar arasındaki değiş-tokuş sıfır olduğu durumlar gerçekçi sistemler değildir. Şimdilik bunlar göz ardı edildiğinde dalga fonksiyon denklemi,

$$\Psi(\{\vec{x}_i\}) = \prod_{i=1}^N X_i(\vec{x}_i) \quad (2.22)$$

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4, \vec{x}_5 \dots \vec{x}_N) = X_1(\vec{x}_1)X_1(\vec{x}_2)X_1(\vec{x}_3) \dots X_N(\vec{x}_N) \quad (2.23)$$

Buradaki $\vec{x}_i = (x, y, z, w)$ koordinatlar ve spin durumlarıdır.

Bu Hartree çarpımı [57] anti-simetrik dalga fonksiyon şeklinde matris gösterimi,

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) \quad (2.24)$$

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(\vec{x}_1) & X_2(\vec{x}_1) \\ X_1(\vec{x}_2) & X_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

N tane parçacıklı bir sistemde,

$$\begin{aligned} &\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} X_1(\vec{x}_1) & X_2(\vec{x}_1) & \dots & \dots & X_N(\vec{x}_1) \\ X_1(\vec{x}_2) & X_2(\vec{x}_2) & \dots & \dots & X_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ X_1(\vec{x}_N) & X_2(\vec{x}_N) & \dots & \dots & X_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Bu determinant gösterimi “*Slater Determinantı*” olarak adlandırılır [58]. Bu determinant bize hem Pauli Dışarlanma ilkesi hem spin durumları hem elektronların (fermiyonların) anti-simetrik dalga fonksiyonunu ve aynı anda iki elektronun aynı orbitalde veya iki orbitalin aynı spinli elektronlara sahip olamayacağını tarif eden ve kuantum mekaniğinde sıklıkla çoklu fermiyonik sistemleri tanımlayan bir determinanttır.

Uyarılmış durumlarda determinant N-tane elektron orbitalleri doldurmuş olsun. K tane baz fonksiyonu varsa henüz orbitalleri doldurulmamış yani sanal orbitaller 2K-N tane olur. 2K spin orbitali;

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{(2K-N)! N!} = \sigma(K!)$$

$ \psi_0\rangle = X_1 X_2 \dots X_a X_b \dots X_N\rangle$	Taban Durumu
$ \psi_a^r\rangle = X_1 X_2 \dots X_a X_r \dots X_N\rangle$	Uyarılmış Durum (tek)
$ \psi_{ab}^{rs}\rangle = X_1 X_2 \dots X_r X_s \dots X_N\rangle$	Uyarılmış Durum (çift)
$ \psi_{ab\dots gm}^{rs\dots em}\rangle$	Uyarılmış Durum (çoklu)

N elektronlu dalga fonksiyonu spin orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılırsa,

$$|\Psi\rangle = \underbrace{C_0|\psi_0\rangle}_{\text{Taban Durum}} + \underbrace{\sum_{ar} C_{ar}|\psi_r^{rs}\rangle}_{\text{singlet Durumu}} + \underbrace{\sum_{ar} \psi_{ab}^{rs}|\psi_r^{rs}\rangle}_{\substack{r < s \\ \text{doublet Durumu}}} + \dots \quad (2.27)$$

$$\sum_{ar} \rightarrow \sum_{a=1} \sum_{r=N+1} \rightarrow \sigma(N) \cdot \sigma(K) \approx \sigma^2(N) \quad (2.28)$$

Tek bir uyarılmanın derecesi iki $\sigma^2(N)$, üçlü olan uyarılmalar $\sigma^6(N)$ olur. Eğer spin durumlarını kısıtlanırsa alfa ve beta spinleri aynı orbitalde olur.

	$\frac{1\downarrow}{1\downarrow}$	Çözümü basittir.
Kapalı Sistem:		Yaygın olarak kullanılır.
		Kapalı kabuk sistemidir.
	$\frac{1}{1} \frac{1}{1}$	Çözümü komplekstir.
Açık Sistem:		Az yaygın olarak kullanılır.
		Açık kabuk sistemidir.

2.1.3. Tek ve İki Elektron İntegralleri

Yaklaşık metotların ana temelinde tek ve çift elektronlu parametrelerin olasılık genliklerinin nasıl olduğu yatar. Bu analitik denklemlerin nasıl üretildiği anlaşılması

çok önem arz etmektedir. Sistemin enerjisi hesaplanırken etki ettiği Hamiltonyende elektronların hareketlerine bağlı olarak tek bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Buna ek olarak aynı tek bir elektron çekirdek ile potansiyel etkileşim halindedir. Bu tek elektronun etkileşimine tek elektron integrali, diğer elektron-elektron potansiyel etkileşimine ise çift elektron integrali denir.

$$|\psi_0\rangle = |X_1 X_2 \dots X_N\rangle \text{ ise}$$

Sistemin toplam enerjisi; $E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ 'dir. Tek ve çift elektronları Hamiltonyen operatörü içinde parçalarsak,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.29)$$

İlk iki terim $(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne})$ tek elektron terimi : $\hat{O}_1 \rightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne}$

Son terim $\hat{V}_{ee}$ iki elektron terimi: $\hat{O}_2 \rightarrow \hat{V}_{ee}$

Hamiltonyen operatörünün son hali,

$$\hat{H} = \sum_i \hat{O}_1^{(i)} + \sum_{i < j} \hat{O}_2^{(ij)} \quad (2.30)$$

$E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ denkleminde yukarıdaki Hamiltonyeni yerine konulursa,

$$\sum_i \left\langle \psi_0 \left| \underbrace{\hat{O}_1^{(i)}}_{\text{Core-Hamiltonyen}} \right| \psi_0 \right\rangle + \sum_{i < j} \langle \psi_0 | \hat{O}_2^{(ij)} | \psi_0 \rangle \quad (2.31)$$

Core-Hamiltonyenin iki elektronlu bir sistemde tek-elektron integralini yazarsak

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(\vec{x}_1) & X_2(\vec{x}_1) \\ X_1(\vec{x}_2) & X_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_1(\vec{x}_1)X_2(\vec{x}_2) - X_2(\vec{x}_1)X_1(\vec{x}_2)] \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \hat{O}_1^{(1)} | \psi_0 \rangle &= \int dx_1 dx_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} [X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \right. \\ &\quad \left. - X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2)] \right]^* \hat{O}_1^{(1)} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} [X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \right. \\ &\quad \left. - X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2)] \right] \end{aligned}$$

Not: $dx_1 \rightarrow \hat{O}_1^{(1)} \rightarrow r_{1A}$ bağılı, r_{2A} dan bağımsız

$$\frac{1}{2} \left[\begin{aligned} &+ \int \int dx_1 dx_2 X_1^*(\vec{x}_1) X_2^*(\vec{x}_2) \hat{O}_1^{(1)} X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \\ &- \int \int dx_1 dx_2 X_1^*(\vec{x}_1) X_2^*(\vec{x}_2) \hat{O}_1^{(1)} X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2) \\ &- \int \int dx_1 dx_2 X_2^*(\vec{x}_1) X_1^*(\vec{x}_2) \hat{O}_1^{(1)} X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \\ &+ \int \int dx_1 dx_2 X_2^*(\vec{x}_1) X_1^*(\vec{x}_2) \hat{O}_1^{(1)} X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2) \end{aligned} \right]$$

(2.33)

Spin durumlarına göre yukarıdaki 4 tane olan integralleri aşağıdaki gibi ayrıldığında;

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left[\underbrace{\int dx_2 X_2^*(\vec{x}_2) X_2(\vec{x}_2)}_{\hat{1}} \int dx_1 X_1^*(\vec{x}_1) \hat{O}_1^{(1)} X_1(\vec{x}_1) \right] \\ &- \frac{1}{2} \left[\underbrace{\int dx_2 X_2^*(\vec{x}_2) X_1(\vec{x}_2)}_{\hat{0}} \int dx_1 X_1^*(\vec{x}_1) \hat{O}_1^{(1)} X_2(\vec{x}_1) \right] \\ &- \frac{1}{2} \left[\underbrace{\int dx_2 X_1^*(\vec{x}_2) X_2(\vec{x}_2)}_{\hat{0}} \int dx_1 X_2^*(\vec{x}_1) \hat{O}_1^{(1)} X_1(\vec{x}_1) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left[\underbrace{\int dx_2 X_1^*(\vec{x}_2) X_1(\vec{x}_2)}_{\hat{1}} \int dx_1 X_2^*(\vec{x}_1) \hat{O}_1^{(1)} X_2(\vec{x}_1) \right] \end{aligned}$$

(2.34)

Birinci ve ikinci spin fonksiyonlarını daha sade yazılarak ve yukarıdaki denklemde yerine konulduğunda,

$$\int dx_1 X_1^*(\vec{x}_1) \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} X_1(\vec{x}_1) = \langle 1 | \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} | 1 \rangle$$

$$\int dx_1 X_2^*(\vec{x}_1) \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} X_2(\vec{x}_1) = \langle 2 | \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} | 2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} [\langle 1 | \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{\mathcal{O}}_1^{(1)} | 2 \rangle]$$

(2.35)

tek elektronun integrali bize aşağıdaki enerji ifadesini verir.

$$E_1 = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle$$

(2.36)

Yukarıdaki Hamiltonyen operatöründeki birinci terimi elde edilir. Benzer şekilde ikinci terim olan iki elektronlu etkileşimler için benzer çözümden yola çıkıldığında,

$\hat{\mathcal{O}}_1^{(i)}$ → sadece tek elektron bağlı

$\hat{\mathcal{O}}_2^{(ij)}$ → birinci ve ikinci elektrona bağlı

Detaylı şekilde iki elektrona bağlı kısım $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ dir. İkinci elektronları uzaysal koordinat değişimleri ile değişebilen Değiş-Tokuş ve spin bağımlılıklarından dolayı spin durumlarının değişmesiyle korelasyon enerjileri oluşmaktadır. Bu kısım Hartree-Fock denkleminin detaylı çözümlenmesinde tartışılacaktır. Dalga fonksiyonun etki eden $\hat{\mathcal{O}}_2^{(ij)}$ ve ketiyle etki ettirdiğimizde,

$$\langle \psi_0 | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} & \int \int dx_1 dx_2 X_1^*(\vec{x}_1) X_2^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \quad [1] \\ & - \int \int dx_1 dx_2 X_1^*(\vec{x}_1) X_2^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2) \quad [2] \\ & - \int \int dx_1 dx_2 X_2^*(\vec{x}_1) X_1^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2) \quad [3] \\ & + \int \int dx_1 dx_2 X_2^*(\vec{x}_1) X_1^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_2(\vec{x}_1) X_1(\vec{x}_2) \quad [4] \end{aligned} \right]$$

(2.37)

NOT: $X_1(\vec{x}_1)X_2(\vec{x}_2) = -X_1(\vec{x}_2)X_2(\vec{x}_1)$ anti-simetrik dalga fonksiyonunda iki elektron yer değiştirilmesiyle sadece işaret değişir. [1] ve [3] nolu denklemleri benzemesi için ve [2] ve [4] nolu denklemleri benzemesi için bir tanesinde işaret değişimi yani elektronların orbitallerdeki yerlerini deđiřtirmemiz gerekmektedir

$$= \int \int dx_1 dx_2 \underbrace{X_1^*(\vec{x}_1) X_2^*(\vec{x}_2)}_{\langle 12 |} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2)}_{| 12 \rangle} \quad [1 + 3]$$

$$- \int \int dx_1 dx_2 \underbrace{X_2^*(\vec{x}_1) X_1^*(\vec{x}_2)}_{\langle 12 |} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{X_1(\vec{x}_1) X_2(\vec{x}_2)}_{| 21 \rangle} \quad [2 + 4]$$

$\langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle$ o halde iki elektrona bağlı enerji ifadesi;

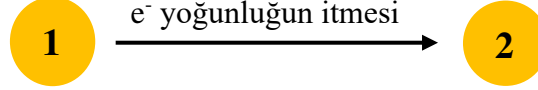
$$= E_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \quad (2.38)$$

$$E_2 = \sum_{i < j}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle = \sum_{i < j}^N V_{ij} \quad (2.39)$$

İki-elektron integrali iki farklı notasyon ile temsil edilir. Kimyacı notasyonuyla yazılımda bra tarafında veya ket tarafında spinler aynı olmak zorundadır.

Fizikçi Notasyonu	$\langle ij kl\rangle = \int \int dx_1 dx_2 X_i^*(1) X_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_k(1) X_l(2)$
Kimyacı Notasyonu	$[ik jl] = \int \int dx_1 dx_2 X_i^*(1) X_k(1) \frac{1}{r_{12}} X_j(2)^* X_l(2)$
	$\langle ij kl\rangle = [ik jl]$

Her iki notasyonda $\frac{1}{r_{12}}$ en sol köşe tarafındaki 1. Elektron yük yoğunluğu, diğer sağ tarafındaki 2. elektronun yük yoğunluğunu temsil eder.



Şekil 2.3. Elektron-elektron yoğunluk itmesi

1. ve 2. Elektronlardaki spinleri değiştiğinde nasıl bir değişim olacağını ancak spin integrasyonu daha açık şekilde yazılarak anlaşılır.

$$E^0 = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i<j}^N V_{ij} \quad (2.40)$$

2.1.4. Tek Elektron Terimler için Spin İntegrasyonu:

$$h(i) = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle = \int dx_1 X_i(1) \hat{h}_1 X_i(1) ; \quad (2.41)$$

$$\text{buradaki } d\vec{x}_1 = d\vec{r}_1 dw_1 \text{ ve } X_i \begin{cases} \psi_{i/2} | \alpha \rangle & i = 1, 3, \dots, N-1 \\ \psi_{j/2} | \beta \rangle & i = 2, 4, \dots, N \end{cases} \quad (2.42)$$

spin durumlarına göre iki farklı durum tek elektron integrali için açılırsa $\delta_{\sigma_i \sigma_j} \langle i | \hat{h}_1 | j \rangle$ olur,

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{h}_1 | j \rangle &= \int \int d\vec{r}_1 dw_1 \psi_{i/2}^*(\vec{r}_1) \sigma_i^*(w_1) \hat{h}_1 \psi_{j/2}(\vec{r}_1) \sigma_j(w_1) \\ &= \underbrace{\int dw_1 \sigma_i^*(w_1) \sigma_j(w_1)}_{\delta_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j}} \int d\vec{r}_1 \psi_{i/2}^*(\vec{r}_1) \hat{h}_1 \psi_{j/2}(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned}
\text{NOT: } \langle \uparrow | \uparrow \rangle &= 1 \\
\langle \downarrow | \downarrow \rangle &= 0 \\
&= \underbrace{\delta_{\sigma_i \sigma_i}}_{\mathbf{1}} \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle
\end{aligned}$$

$$h(i) = (i | \hat{h}_1 | i) \quad (2.44)$$

2.1.5. Çift Elektron Terimler için spin integrasyonu:

Kimyacıların notasyonu ile

$$\begin{aligned}
[ik|jl] &= \int \int dx_1 dx_2 X_i^*(1) X_k^*(1) \frac{\mathbf{1}}{r_{12}} X_j(2) X_l(2) \\
&= \underbrace{\int dw_1 \sigma_i^*(w_1) \sigma_i(w_1)}_{\delta_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j}} \underbrace{\int dw_2 k^*(w_2) \sigma_l(w_2)}_{\delta_{kl} = \delta_{\sigma_k \sigma_l}} \\
&\quad \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{i/2}(\vec{r}_1)^* \psi_{j/2}^*(\vec{r}_1) \frac{\mathbf{1}}{r_{12}} \psi_{k/2}(\vec{r}_2) \psi_{l/2}(\vec{r}_2)
\end{aligned}$$

$$[ik|jl] = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta_{\sigma_i \sigma_j} (ij|kl) \quad (2.45)$$

İki elektron sistemler için iki senaryonun farkı söz konusu olmuştur. Bu iki farklı yapının biri Coulomb diğeri değiş-tokuş enerjisi ile ilgilidir. Yukarıdaki çift elektron terimlerin spin durumları için çıkarılan ifadelerin için yazılırsa;

$$\text{Coulomb İntegrali : } [ii|jj] = \underbrace{\delta_{\sigma_i \sigma_i} \delta_{\sigma_j \sigma_j}}_{1 \times 1 = 1} (ii|jj) = (ii|jj) \quad (2.46)$$

$$\text{Değiş-Tokuş İntegrali: } [ij|ji] = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta_{\sigma_j \sigma_i} (ij|ji) = \delta_{\sigma_j \sigma_i} (ij|ji) \quad (2.47)$$

O halde E_0 enerjisini oluşturan terimler;

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \underbrace{(i|\hat{h}_1|i)}_{\text{Core}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \underbrace{(ii|jj)}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{\delta_{\sigma_j \sigma_i}(ij|ji)}_{\text{Değiş-Tokuş}} \quad (2.48)$$

2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı (HF)

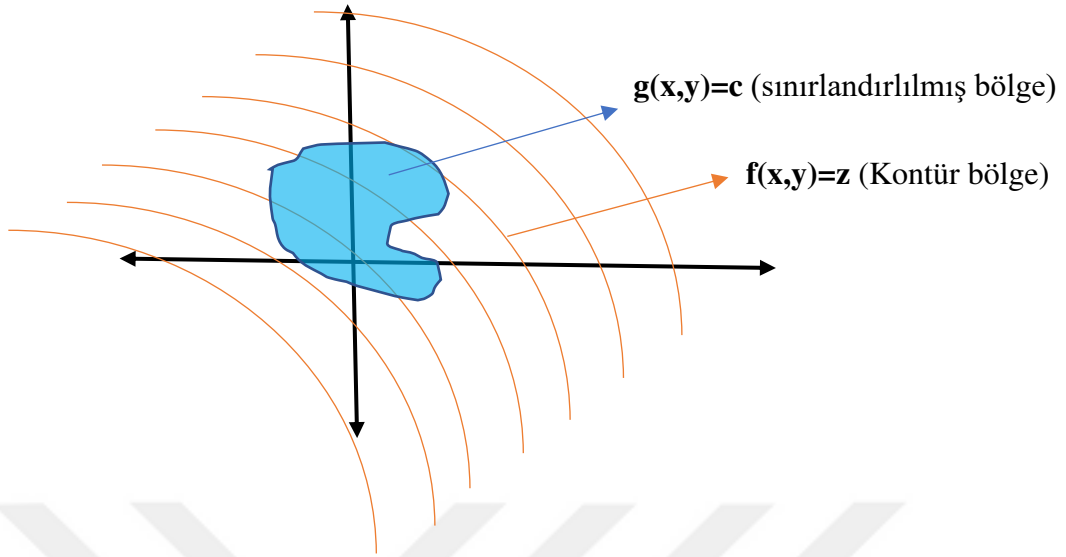
Hesaplamalı fizik veya kimyada Hartree-Fock (HF) metodu, dalga fonksiyonun ve enerjinin yaklaşık olarak durağan ve kararlı durumlarını hesaplama yöntemidir. Literatürde sıklıkla karşımıza SCF denilen kendi içinde tutarlı alan metodu olarak bilinir. Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüne ulaşmaya çalışırken yüklerin en son durum ve ilk durum arasında oluşturduğu alan tutarlılığını hesaplar ve bu alanların tutarlılığı varyasyonel olarak devamlı iteratif olarak hesaplar. Hartree-Fock metodunda Hartree katkısı yukarıda söz edilen Hartree çarpımıdır.

Sistemin elektron durumlarının Hamiltonyeni,

$$\hat{H}_{elec.} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{iA}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\Sigma h_1(i)} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{tam çözümü imkansız}} \quad (2.49)$$

$\hat{O}_1^{(1)} \rightarrow \text{Ayrılabilir}$
 $\hat{O}_2^{(2)} \rightarrow \text{Ayrılamaz}$

Sağ en köşedeki iki-elektron ifadenin tam çözümü yerine yaklaşık çözümler önerilir. Hartree-Fock tam çözümünden önce Lagrange Çarpanı Metodunun bilinmesi gerekir. Çok değişkenli bir fonksiyonun sınırlandırılmış bir eğri yüzeyinde minimum ve maksimum noktalarının bulunması olayıdır. Örnek olarak $f(x,y)=z$ olan iki değişkenli bir fonksiyonun $g(x,y)=c$ olan bir eğri üzerinde bulunması halinde ekstremum noktaların hesaplanma yöntemine verilen yöntem Lagrange Çarpanı metodudur.



Şekil 2.4. Kontür grafiği ile temsil edilen $f(x,y)=c$ fonksiyonun üzerindeki sınırlandırılmış bölge.

Girdileri $g(x,y)$ olduğunda $f(x,y)$ minimum ve maksimum noktası özel bir yöntem olan Lagrange yöntemi ile bilinir. Yukarıdaki denklem bize şunu ifade eder. Sınırlama eğrisine teğet olan en yüksek/düşük değerli eş düzey eğrisi, f fonksiyonu üzerindeki eğimi ile her zaman paraleldir. Buda iki fonksiyonun gradyandı ile temsil edilir. λ değeri ise Lagrange çarpanıdır.

$\nabla f \parallel \nabla g$ maksimum ve minimum olduğu yerlerde iki vektör birbirine paralel olmak zorundadır.

$$\nabla f = \lambda \nabla g \quad (2.50)$$

Bu denklem f fonksiyonun g fonksiyonun sınırlaması halinde geçerlidir. Aynı yaklaşım tarzı kullanarak enerjideki minimum değeri veya değişim noktasını bulmaya çalışalım. Eğer fonksiyoneli oluşturan orbitallerinde bir fonksiyonu ise ve orbitaldeki sonsuz küçüklükte ($\delta\Phi_k$) bir değişim olduğunda orbitalindeki sistemi oluşturan Hamiltonyenle bu orbitallerinde etkisi $\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_k \rangle$ etkilenmez. Yani;

$$\Phi_k \rightarrow \Phi_k + \delta\Phi_k \text{ olduğunda } \delta\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_k \rangle = 0 \quad (2.51)$$

Diğer yandan şöyle yorumlanabilir. Hedefimiz enerjiyi minimize etmektir. Varyasyonel olarak baktığımızda $E[\Phi_k + \delta\Phi_k] = \delta\langle\Phi_k|\hat{H}|\Phi_k\rangle = \delta\langle\Phi_k + \delta\Phi_k|\hat{H}|\Phi_k + \delta\Phi_k\rangle = E[\Phi_k] + \delta E$ olur. Enerji minimum ancak ve ancak $\delta E = 0$ olduğunda bulunabilir. Buradaki bilgiden yola çıkarak Lagrange denklemindeki sınırlayıcı $g(x,y)$ fonksiyonun (buradaki motivasyon orbitallerinde ortonormal olmasıdır.) $\langle\Phi_k|\Phi_k\rangle = 1$

$$\nabla f = \lambda \nabla g \quad (2.52)$$

Denklemden orbitaller cinsinden yerine yazarsak

$$f = E[X_i] = \langle X_i|\hat{H}|X_i\rangle \text{ ve } g = \langle i|j\rangle - 1 \text{ ve } \lambda = \varepsilon_{ij} \quad (2.53)$$

Lagrange çarpanı:

$$\mathcal{L}[x, y, \lambda] = f(x, y) - \lambda g(x, y) - c \quad (2.54)$$

$$\mathcal{L}[X_i] = \langle X_i|\hat{H}|X_i\rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ij}(\langle i|j\rangle - \delta_{ij}) \quad (2.55)$$

Lagrange çok küçük değişim;

$$\delta\mathcal{L}[X_i] = \delta\langle X_i|\hat{H}|X_i\rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ij}(\delta\langle i|j\rangle - 0) \quad (2.56)$$

$$= \delta \left(\overbrace{\sum_{i=1}^N \langle i|\hat{H}|i\rangle}^1 + \overbrace{\frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \left[\underbrace{[ii][jj]}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{[ij][ji]}_{\text{değiş-tokuş}} \right]}^2 \right) - \sum_{ij} \overbrace{\varepsilon_{ij}(\delta\langle i|j\rangle)}^3 \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned}
& \overbrace{\sum_{i=1}^N \langle \delta i | \hat{h} | i \rangle + \langle i | \hat{h} | \delta i \rangle}^{1.durum} + \\
& \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[\delta ii | jj]}_{2a} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[i \delta i | jj]}_{2b} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[ii | \delta jj]}_{2c} + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[ii | j \delta j]}_{2d} \\
= & -\frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[\delta ij | ji]}_{2e} - \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[i \delta j | ji]}_{2f} - \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[ij | \delta ji]}_{2k} - \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \underbrace{[ij | j \delta i]}_{2l} \\
& + \\
& \overbrace{-\sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle i | \delta j \rangle}^{3.durum}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Tablo 2.1: Kimyacı ve Fizikçi notasyonu çift elektron integrallerinin permutasyon simetrisi

$[ik jl]$	$= \int \int dx_1 dx_2 X_i^*(1) X_k(1) \frac{1}{r_{12}} X_j(2) X_l(2)$
Kimyacı Notasyonu	$\frac{[\delta ii jj] = [jj \delta ii] = [jj \delta ii]^*}{[ij kl] = [kl ij] = [ij lk]}$
$\langle ij kl \rangle$	$= \int \int dx_1 dx_2 X_i^*(1) X_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_k(1) X_l(2)$
Fizikçi Notasyonu	$\langle i \hat{h} j \rangle = \langle j \hat{h} i \rangle^*$ eğer orbitaller reel ise $\langle i \hat{h} j \rangle = \langle j \hat{h} i \rangle$ $\langle ij kl \rangle = \langle ji lk \rangle$ $\langle ij kl \rangle = \langle kl ij \rangle^*$ Yukarıdaki iki simetri birleştirilerek $\langle ij kl \rangle = \langle ji lk \rangle = \langle kl ij \rangle^* = \langle lk ji \rangle^*$

NOT: farazi indekslerinden dolayı 2a=2c, 2b=2d, 2e=2k ve 2f=2l olur. Bu permutasyon simetrisini daha detaylandırırsak;

Son terimle biraz oynayıp değişiklik yaparsak

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L}[X_i] = & \sum_{i=1}^N \langle \delta i | \hat{h} | i \rangle + \langle i | \hat{h} | \delta i \rangle \\ & + \sum_{i < j}^N [\delta i i | j j] + \sum_{i < j}^N [i \delta i | j j] \\ & - \sum_{i, j}^N [\delta i j | j i] - \sum_{i, j}^N [i \delta j | j i] \\ & + \overbrace{- \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle i | \delta j \rangle}^{\text{son iki terim}} \end{aligned} \quad (2.59)$$

(not: enerji değerleri reel ve hermitik olduğundan $\varepsilon = \varepsilon^+ \rightarrow \varepsilon_{ab} = \varepsilon_{ab}^*$);

$$\text{Son Terim açılımı} \rightarrow \langle i | \delta j \rangle = \int X_i^*(\vec{x}_1) \delta X_j^*(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \langle i | \delta j \rangle &= \sum_{ij} [\varepsilon_{ij}^* \langle \delta j | i \rangle]^* \\ &= \sum_{ij} [\varepsilon_{ji}^* \langle \delta i | j \rangle]^* = \sum_{ij} [\varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle]^* \end{aligned} \quad (2.61)$$

İndeksler farazi olduğundan son iki terim birbirinin konjuge olmuş haline eşittir. Aynı işlemleri diğer tüm terimler için yapılsa yani kompleks konjugasyonuna uygulanırsa yanındaki terime eşit olduğu görülür. Örnek olarak;

$$[ik|jl] == \int \int dx_1 dx_2 \underbrace{X_i^*(1) X_k(1)}_{\text{kompleks konjugede yandaki yer değiştirir.}} \frac{1}{r_{12}} X_j^*(2) X_l(2) \quad (2.62)$$

Tekrar Lagrange denklemi içine yukardaki kompleks konjulerine göre yazılırsa;

$$\delta\mathcal{L}[X_i] = \sum_{i=1}^N \left\langle \underbrace{\delta i}_{1.terim} \left| \hat{h} \right| I \right\rangle + \sum_{i < j}^N \left[\underbrace{\delta ii}_{2.terim} |jj\rangle \right] + - \sum_{i,j}^N \left[\underbrace{\delta i}_{3.terim} j|ji\rangle \right] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \left\langle \underbrace{\delta i}_{son\ terim} \left| j \right\rangle \right\rangle + k.k. \quad (2.63)$$

Daha anlaşılır olması için yukarıdaki ifadeyi integral formda yazacak olursak,

$$= \sum_{i=1}^N \int \underbrace{d\vec{x}_1 \delta X_i^*(\vec{x}_1)}_{\delta X_i \neq 0} \left[\underbrace{\hat{h} X_i(\vec{x}_1)}_{1.terim} + \sum_j X_i(\vec{x}_1) \int d\vec{x}_2 \underbrace{\frac{1}{r_{12}} X_j^*(\vec{x}_2) X_j(\vec{x}_2)}_{2.terim} \right] - \sum_j X_j(\vec{x}_1) \int d\vec{x}_2 \underbrace{\frac{1}{r_{12}} X_j^*(\vec{x}_2) X_i(\vec{x}_2)}_{3.terim} - \sum_j \underbrace{\varepsilon_{ij} X_j(\vec{x}_1)}_{son\ terim} + k.k. \right] = 0 \quad (2.64)$$

Yukarıdaki denklem $\delta X_i^*(\vec{x}_1)$ bağılı değildir. Çünkü 1. Elektronun orbital değişimi sıfırdan farklı olmak zorundadır. O halde diğer parantez içinde kalan tüm terimler sıfır olacaktır.

İçeriye '0' yapan ifadeyi sadece yazılırsa,

$$\begin{aligned} \hat{h} X_i(\vec{x}_1) + \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{x}_2 |X_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right] X_i(\vec{x}_1) \\ - \sum_{j \neq i} \left[\int d\vec{x}_2 X_j^*(\vec{x}_2) X_i(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] X_j(\vec{x}_1) \\ = \sum_j \varepsilon_{ij} X_j(\vec{x}_1) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Birinci ve ikini terimlerde $X_i(\vec{x}_1)$ bağılı iken diğer terim $X_j(\vec{x}_1)$ bağılıdır fakat değiş-tokuş olması için bir orbital fonksiyonuna daha ihtiyaç vardır. Keyfi olarak istediğimiz spin orbital fonksiyonu seçip etki ettirebiliriz. İki tane operatör tanımlayalım $\hat{f}_j(\vec{x}_1)$ ve $K_j(\vec{x}_1)$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int d\vec{x}_2 |X_j(\vec{x}_2)|^2 \text{ Coulomb operatörü} \quad (2.66)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \underbrace{X_i(\vec{x}_1)}_{\substack{\text{değiş tokuşu} \\ \text{sağlayacak} \\ \text{orbital(keyfi} \\ \text{olarak bunu} \\ \text{seçtik)}}} = \int [d\vec{x}_2 X_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_i(\vec{x}_2)] X_j(\vec{x}_1) \quad (2.67)$$

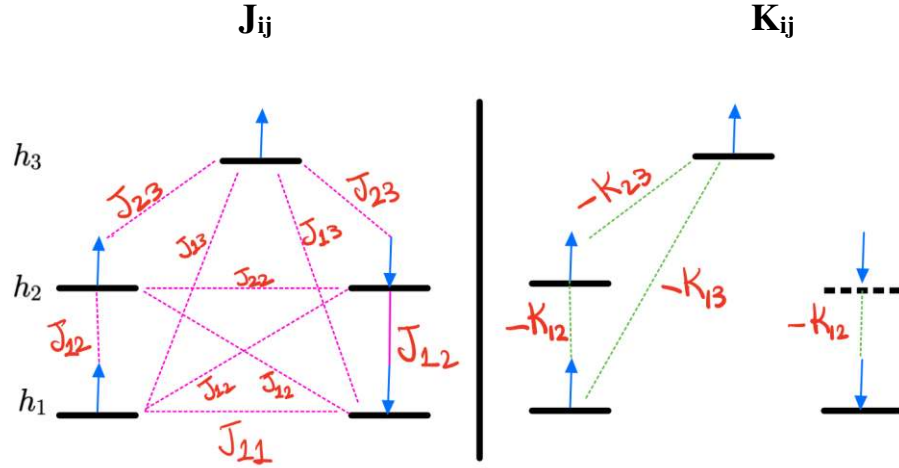
Değiş – Tokuş operatörü

Coulomb operatörü bize $X_i(\vec{x}_1)$ orbitalindeki elektronun diğer elektronların ortalama yük dağılımı ile Coulomb etkileşmesi yaptığını söyler. Bundan dolayı Hartree-Fock yaklaşımına “ortalama alan” teorisi denir. Buda $\hat{J}_j(\vec{x}_1)$ operatör ile temsil edilir.

Fakat diğer kalan terimi açıklamak biraz daha zordur. Coulomb teriminden ayrıldığı yer iki orbital yer değiştirmesidir. $d\vec{x}_2 X_j^*(\vec{x}_2) X_i(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}}$ değiş-tokuştaki bu kısım, i ve j orbitalleriyle ilişkili olan r_2 deki örtüşme yükü (overlap) dağılımına bağlı olan r_1 noktasındaki potansiyel enerjiyi verir. Somut olarak anlaşılması zor olan bir terim olsa da iki farklı orbitaldeki elektronun değiş-tokuşu sistemin toplam enerjisine önemli bir katkısı vardır. İki operatörün potansiyel etkileşimleri benzer tarafını daha rahat görebilmek için farklı bir açıdan yazarsak potansiyellerin birine benzediğini ve ayrıldığı yerleri görmek daha kolay olacaktır.

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(\vec{x}_1) X_i(\vec{x}_1) &= \int [d\vec{x}_2 X_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_j(\vec{x}_2)] X_i(\vec{x}_1) \\ \hat{K}_j(\vec{x}_1) X_i(\vec{x}_1) &= \int [d\vec{x}_2 X_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} X_i(\vec{x}_2)] X_j(\vec{x}_1) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Bunun nasıl hesaplanması gerekliliğini tartışmadan önce daha soyut olan değiş tokuş ve diğer Hamiltonyen potansiyellerini B^5 atomu için örneklersek,



Şekil.2.5. Bor atomu için potansiyel enerjiler:

Şekil 2.5.in toplam Hartre Enerjisi,

$$E^{HF} = 2h_1 + 2h_2 + 2h_3 + 2J_{11} + 4J_{12} - 2K_{12} + 2J_{13} - K_{13} + J_{22} + 2J_{23} - K_{23} \quad (2.69)$$

$X_i(\vec{x}_1)$ orbitaline göre tekrar denklemi düzenlersek ve $\hat{f}(\vec{x}_1)$ bir operator ile temsil edildiğinde denklem,

$$\left[\underbrace{\hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_{j \neq i} \hat{f}_j(\vec{x}_1) - \sum_{j \neq i} \hat{K}_j(\vec{x}_1)}_{\hat{f}(\vec{x}_1)} \right] X_i(\vec{x}_1) = \sum_i \varepsilon_{ji} X_i(\vec{x}_1) \quad (2.70)$$

$$\boxed{\hat{f}(\vec{x}_1) X_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i X_i(\vec{x}_1)} \quad \text{HARTREE - FOCK DENKLEMİ} \quad (2.71)$$

Bu denklemdeki $\hat{f}(\vec{x}_1)$ Fock operatörüdür ve bu denkleme Hartree kendi çarpımıyla birlikte farklı katkı sağladığı ve ayrı ayrı aynı sonuçları elde ettiklerinden dolayı HARTREE-FOCK [58,59] denklemi denir. Burada Fock operatörü $X_i(\vec{x}_1)$ özdeğer ve öz vektörlerini bulunduktan sonra yeni bir dizi elimizde ilkinden farklı

$X_i(\vec{x}_1)$ orbitalleri olacaktır. Bu yeni orbitallerin oluşturduğu enerji ile önceki arasındaki fark nümerik olarak anlam kazanıncaya kadar yani tutarlı oluncaya kadar bir iterasyonlar zinciriyle devam edecektir. Bundan dolayı bu yönteme diğer isimle **SCF** [59] yöntemi denir.

Elektronların her birinin birbiriyle olan çiftlerin etkileşiminden ziyade, elektronların diğer tüm elektronların ortalama pozisyonlarının itmesinden kaynaklı bir yaklaşımdır.

Yukarıdaki HF denklemi analitik bir denklemdir. Nümerik çözümleri veren denklem Hartree-Fock-Roothan denklemdir. Bu denklemi elde etmek için orbitallerin baz fonksiyonları cinsinden yazmamız gerekir. Yani orbital fonksiyonları, önceden bildiğimiz başka bir orbital fonksiyonların lineer toplamı şeklinde yazılması halidir.

$$X_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu i} \tilde{X}_{\mu} \quad (2.72)$$

$\tilde{X}_{i\mu}$: önceden bilinen baz fonksiyonu

$C_{\mu i}$: baz fonksiyonu oluşturan nümerik temel setler (basis set)

HF denkleminde baz fonksiyonlarını yerine yazalım.

$$\hat{f}(\vec{x}_1) \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \tilde{X}_{\nu}(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \tilde{X}_{\nu}(\vec{x}_1) \quad (2.73)$$

Soldan $\tilde{X}_{\mu}^*(\vec{x}_1)$ ile çarpıp ve integre edersek,

$$\sum_{\nu}^K C_{\nu i} \int \underbrace{\tilde{X}_{\mu}(\vec{x}_1) \hat{f}(\vec{x}_1) \tilde{X}_{\nu}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1}_{\substack{\text{Matris operatör} \\ F_{\mu\nu}}} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \underbrace{\int \tilde{X}_{\mu}(\vec{x}_1) \tilde{X}_{\nu}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1}_{S_{\mu\nu}} \quad (2.74)$$

$$\sum_{\nu}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (2.75)$$

$$\sum_{\nu}^K F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^K S_{\mu\nu} C_{\nu i}$$

$$\boxed{FC = SCE}$$

HARTREE-FOCK-ROOTHAN DENKLEMİ

Bu denklem hayali-öz değer problem çözümüdür.

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (2.76)$$

$F = F(C)$ operatörü C 'ye bağlı olduğundan lineer olmayan bir sistemdir. Bu durum denklemin çözümünü zorlaştırmaktadır. Çözüm iteratif bir şekilde olmak zorundadır. Yani başlangıçtaki bölümünde önerilen nümerik baz setlerin orbital değerleri devamlı değişeceği anlamına gelmektedir. Denklemi çözülen bir kanonik denklem haline getirilmesi gerekmektedir.

Her iteratif hamlede C değerinin nasıl değiştiğini daha iyi anlamak için biraz lineer cebir işlemleri kullanılabilir. C katsayısının boyutu, moleküler orbital sayısı kadar olduğundan ilk olarak Roothan'ın denklemini solda $S^{-1/2}$ ile çarpalım (simetrik ortogonizasyon).

$$FC = SCE$$

$$\mathbf{S}^{-1/2}FC = \underbrace{\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{+1/2} \mathbf{S}^{+1/2}}_{\frac{\mathbf{S}}{\sqrt{\mathbf{S}}} = \mathbf{S}^{+1/2}} \mathbf{C}E \quad (2.77)$$

Şimdi F ile C arasına $\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}^{+1/2}$ ifadesini ekleyelim. Buradaki amaç bu matrisi köşegen hale getirmek ve diğer matris çarpımlardaki ortogonizasyonu sağlamaktır.

$$\underbrace{\mathbf{S}^{-1/2}F\mathbf{S}^{-1/2}}_{F'} \underbrace{\mathbf{S}^{+1/2}C}_{C'} = \underbrace{\mathbf{S}^{+1/2}C}_{C'} E \quad (2.78)$$

$C' = S^{+1/2}C$ olursa C ifadesi tekrar geçmek için $S^{-1/2}$ ile denklemin sağ köşesini soldan çarpıldığında, $C = S^{-1/2}C'$ geçiş yapılır. Buda başlangıçtaki baz setlerin oluşturduğu katsayı ile ortaganelleştirilmiş katsayılar arasında farklılık olacağını söyler.

$$\boxed{F' C' = C' E} \quad (2.79)$$

Yukarıdaki denklem; Hartree-Fock denklemini genelleştirilmiş öz-değer problemini kanonik denkleme indirgeyerek iteratif olarak çözüm imkânı sunmuştur. Başlangıçta verilen C baz nümerikleri en sonda C üssü (C') ifadesine dönüştü. Tekrar C' den yeni C değerleri elde edilir. Bu şekilde çözüm kendi içinde tutarlılık gösterinceye kadar devam eder. Yani her iterasyonda F i F' dönüştürmek ardından F' için özdeğerleri çözülüp orbital enerjisi hesabı yapılır ve her seferinde C' özvektörleri değişir. C' elde ettikten sonra $C = S^{-1/2}C'$ göre yeni C elde edilir.

Hesaplama akışı:

- 1- Molekülün spesifik özellikleri belirlenir. Koordinatlar, atom tipleri, seçilen spin orbital fonksiyon türü, elektronların sayısı gibi
- 2- Tüm integraller ve matrisler hesaplanır. $S_{\mu\nu}, T_{\mu\nu}, V_{\mu\nu}, (\mu\nu|\lambda\sigma)$
- 3- S Matrisi köşegen hale getirilir. (X' den gelen verilere göre)

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.80)$$

$$\longrightarrow \phi'_\mu = \sum X_{\mu\nu} \phi_\nu$$

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu} &= \int d\vec{r}_1 \left(\sum_{\lambda=1}^K X_{\mu\lambda}^* \phi_\lambda^*(\vec{r}_1) \right) \left(\sum_{\sigma=1}^K X_{\nu\sigma} \phi_\sigma(\vec{r}_1) \right) \\ &= \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K X_{\mu\lambda}^* X_{\nu\sigma} \int d\vec{r}_1 \underbrace{\phi_\lambda(\vec{r}_1) \phi_\sigma(\vec{r}_1)}_{\textcolor{red}{S}_{\lambda\sigma}} \\ S_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma=1}^K X_{\mu\lambda}^* \textcolor{red}{S}_{\lambda\sigma} X_{\nu\sigma} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$\boxed{X^+ SX = D} \quad (2.82)$$

Simetri ortogonalleri:

$$\begin{aligned} X &= S^{-1/2} = US^{-1/2}U^+ \\ S^{-1/2}SS^{-1/2} &= S^0 = 1 \end{aligned} \quad (2.83)$$

- 4- Başlangıç/tahmini yoğunluk matrisi bulunur. ρ_0
- 5- Fock (F) hesaplanır. $F = H^{\text{core}} + G$ Not: Fock Matrisinde tek değişen yoğunluk matrisindeki moleküler orbital katsayılarıdır.
- 6- F' hesaplanır.

$$F' = S^{-1/2}FS^{-1/2} \quad (2.84)$$

- 7- C' ve ϵ' elde etmek için F' köşegenleştirilir.
- 8- $C = XC'$ hesaplanır.
- 9- C^i den gelen verilerden yük yoğunluğunun ρ^{i+1} 'ninci durumu hesaplanır.
Yani yük yoğunluk matrisi tahmin edilir.
- 10- Eğer $\rho^{i+1} \sim \rho^i$ yaklaşık olarak birbirine eşit olursa son olarak C değerini hesaplayıp artık gözlenebilirlerin hesabı yapılabilir. Genellikle yoğunluk matrisi RMSD değeri 10-6 civarında ya da enerji farkı 10-8 civarında birbirine yakınsama yaparsa tutarlık gösterir.
Eğer bu eşitlik kendi içinde bir tutarlılık göstermezse 5. Adıma tekrar dönüp hesaplama buradan tekrar başlayarak devam eder. Eğer başlangıç tahminiz kötü ise bu sefer sonsuz bir döngüye girebilirsiniz. Bu yüzden hesaplamalarda iterasyon maksimum sayısı verilerek kontrol edilmeye çalışılır.

2.3.Temel (Baz) Setler

Temel setler, matematikte bazı problemlerin çözüm öneri olarak için ortogonal (x,y ve z gibi birbirine 90 derece olan) formda olarak parçalanmış bir dizi vektörlerdir. Kuantum mekaniğinde ise, temel setler dalga fonksiyonunu oluşumunda bir dizi

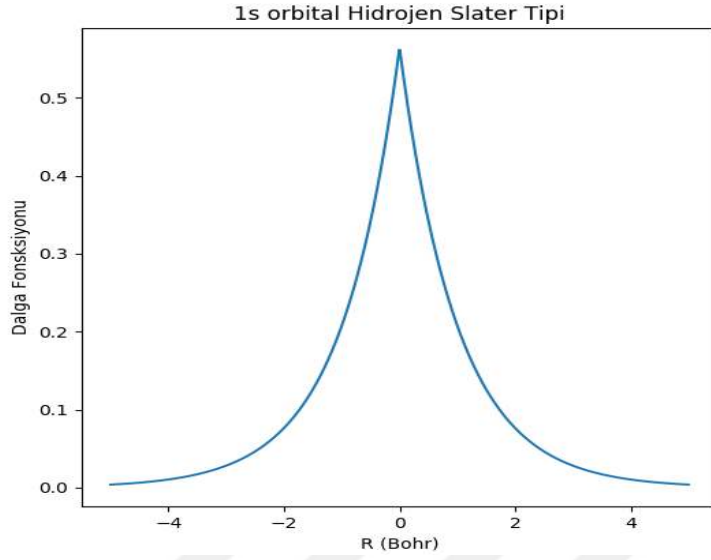
matematiksel fonksiyonlar kümesi, Moleküler orbitalleri oluşturmak için bir dizi atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde (LCAO) yazılmasıdır. LCAO teorisi aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\underbrace{\psi_i}_{MO} = \sum_i C_{i,\mu} \underbrace{\phi_i}_{AO} \quad (2.85)$$

HF-SCF teorisinde iteratif çözümünde hesaplanırken C katsayıları bu baz fonksiyonları lineer kombinasyonu şeklinde hesaplanmıştır. Kuramsal olarak MO oluşumunun başarı oranımız HF denklemindeki sonsuz bir temel setinde yatar. Fakat pratikte sonsuz temel set yapmak imkansızdır. Bunun yerine HF limitlerine ulaşabilecek bazı matematiksel fonksiyonlar tanımlanır. Seçilen baz setlerin büyüklüğü arttıkça doğruluk payı da artar, bunun tersine daha hafif bir baz set kullanılırsa hesaplama hızı artmış olur. Buda bize fiziksel olarak büyük baz (temel) set seçiminin elektron olasılık yoğunluğu büyük genlikte olacağını yada küçük olması durumunda elektronların bulunma olasılık genliklerini yani olasılık yoğunluklarının daha küçük olacağını ifade eder. Şimdi bu matematiksel fonksiyonların formlarını yorumlayalım. Hidrojen atomu için bilinen orbital kesin olarak Slater tipi [60] orbitale benzemektedir. Bu fonksiyonun Radial Dağılım Fonksiyonu;

$$\Phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.86)$$

- r^{n-1} radyal bağlantıları (düğümeleri) verir- 2s orbitali için açık şekilde 1s'den sonra 2s geçtiği sınır bölgeleri arasında düğüm yerleri,
- Gerçek bir H atomu için,
- $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ küresel harmonik,
- n, l ve m : kuantum sayıları, sırasıyla baş kuantum, açısal momentum ve manyetik spin
- N: Normalizasyon katsayısı
- ζ orbitallerin büyüklüğünü kontrol eder, küçük değerleri difüzyon fonksiyonunu verir. Yani orbital fonksiyonu çekirdeğe daha yumuşak/yavaşça yaklaşarak sönümlenir.



Şekil 2.6. Slater tipi orbital örneği hesaplama parametreleri: x koordinatı için -5 ile 5 arasında 1000 tane veri noktası, $\zeta = 1$ (Phyton dilinde kodlanarak üretilmiştir.)

Orbital fonksiyonların radyal kısmın birinci türevi ve Laplasyeni küresel harmonikler ile ayrılabilir ve çözümü yapılabilirken, integralleri, kinetik, nükleer çekim ve itmeler, özellikle iki elektron integralini oluşturan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerin çözümleri nümerik olarak bulma çok zordur ve bu yüzden bu tip orbital çözümlerinde tercih edilmezler. Zaten bu tip orbitaller hidrojenik atomlar için daha uygundur. Çünkü integral indeksler 4'lü olunca uygun bir analitik bir çözümü yoktur. Bu durum HF metodunun diğer limitleri arasındadır. Boys 1950 [61] yılında AO e^{-r} yerine e^{-r^2} değiştirebileceğini gösterdi. Bu tip orbitaller artık GTO dediğimiz Gaussian tipi orbitallerdir.

$$g_{abc} = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (2.87)$$

Bu fonksiyona Gaussian Primitif denir. Teknik olarak şu an orbitallerden değil onun temel setlerinden bahsettiğimiz için bunlar orbital değildir.

- x,y ve z katsayıları açılal momentumu kontrol eden kısımdır.

Örnek: s tipi: x,y ve z=0, $\rightarrow e^{-\zeta r}$

p tipi: x=1 diğerleri 0 $\rightarrow x e^{-\zeta r}$

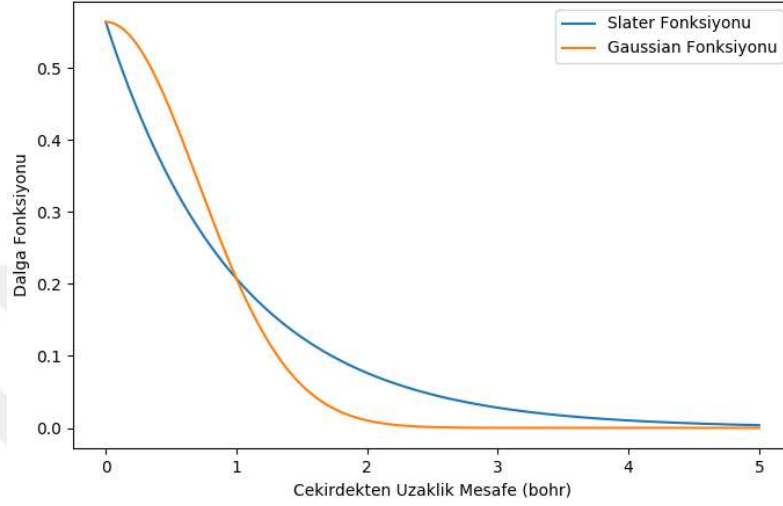
d tipi: x,y=1 ; z=0 $\rightarrow x y e^{-\zeta r}$

L=a+b+c katsayıların toplamında açılal momentumun Kartezyen koordinatlarda hangi orbitali ifade edeceğini söyler.

Örnek L=0 s-tipi , L=1 p-tipi orbitali vb,

- Gaussian Primitif'dir.

Burada karşımıza bir problem çıkmaktadır. Gaussian primitif'i y-eksenine Slater orbitalinden daha hızlı bir şekilde inmektedir. Daha net olarak bu durum aşağıdaki Şekil 2.7 gibidir.

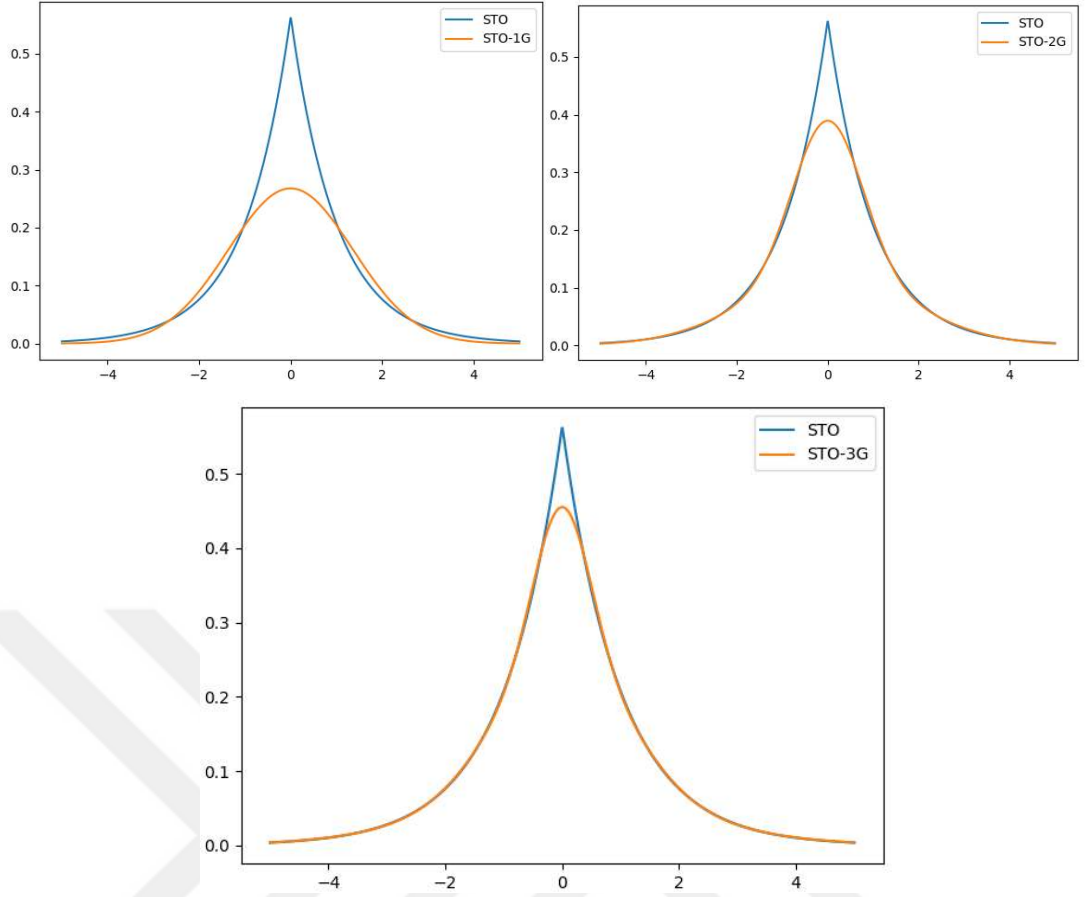


Şekil2.7. Slater ve Gaussian primitif çekirdekten R-mesafesinden uzaklaştıkça

Yukarıdaki şekilden anlaşıldığı gibi Gaussian primitifler Slater tipine net olarak benzemiyor. Bu problemin üstesinden gelebilmek için, Gaussian Primitiflerin lineer kombinasyonu şekli gibi yazılması bir çözüm önerisi veya bir yaklaşımdır. Bu tür baz fonksiyonlara cGTO tipi fonksiyonlar denir.

$$\phi_{abc}^{cGTO}(x, y, z) = N \sum c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} \quad (2.88)$$

Burada çok ilginç bir sonuç vardır. Bu tarz Gaussian primitiflerin yan yana toplamı Slater tipi orbitallere çok yakın sonuçlar vermektedir.



Şekil 2.8. STO'nin yakınsayan Gaussian Primitiflerin Lineer Toplamı-sırasıyla tek Gaussian, iki Gaussian ve 3 Gaussian Fonksiyonu toplamı

Şekil 2.8'de görüldüğü üzere Gaussian fonksiyonların sayısı artıkça Slater tipi orbitallere benzerliğin arttığı açıkça görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere yaklaşım metodu içinde bir yaklaşım daha yapılarak STO orbitallere benzetilmeye çalışıldı. Bu yaklaşımdaki cGTO en büyük avantajı integral hesaplamalardaki kolaylığıdır.

c_i : deneysel veya teorik hesaplamalar sonucu elde edilen ve enerjiyi minimize etmeye yarayan katsayılardır (Dalga fonksiyonunu oluşturan C katsayısıyla karıştırılmamalıdır). Bunların en popüler olan Pople ve Dunning Baz setleridir [62,63].

Minimal Temel Setler :

Her bir atomik orbitalde tek bir baz fonksiyonundan (STO,GTO,cGTO) oluşur.

Double-Zeta Setler:

Her bir atomik orbital iki tane baz fonksiyonundan oluşur.

Triple-Zeta : Her bir atomik orbital üç tane baz fonksiyonundan oluşur.

Örnek: 6-31G baz fonksiyonu, her core orbital 1 tane baz fonksiyonu, her valans orbitali ise 2 adet baz fonksiyonundan oluşur. Fakat core orbitali 6 tane, valans orbitali ise $3+1=4$ tane gaussian primitiften oluşur.

Hidrojen atomu(minimal):

1s atomik orbitali vardır. Bir tane baz fonksiyonu STO, GTO veya cGTO orbital

Karbon Atomu(minimal):

1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z atomik orbitalleri vardır. 5 tane baz fonksiyonundan oluşur.

Karbon Atom(double-zeta):

Her atomik orbitalde iki tane baz fonksiyonu vardır. Dolayısıyla $2*5=10$ tane baz fonksiyonu yani 10 tane orbitali vardır. Aşağıdaki örnekte Karbon için detaylıca gösterilecektir. Avantajı minimal baz sette 5 tane değiştirebileceğimiz fonksiyon var iken double-zeta olduğunda 10 tane değiştirebileceğimiz baz fonksiyonları oluşur. Buda daha gerçekçi bir minimizasyon tahmini sağlar.

Örnek:

- **H:** 1 baz fonksiyonu (1s)
- **C:** 5 baz fonksiyonu (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)
- **Na:** 6 baz fonksiyonu (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s)
- **Cr:** 15 baz fonksiyon (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, d_{xx}, d_{xy}, d_{yz}, d_x²-d_y², d_z²)

Gaussian primitifleri aynı açıl momentum kuantum sayısındaki kabuklara göre gruplamak mümkündür. (12s,9p,1d) anlamı 12 tane primitif s-kabuğundan, 9 tane primitif p-kabuğunda ve 1 tane primitif d-kabuğundadır. Bunları küçülttüğümüzde

(12s,9p,1d) → (5s,4p,1d) indirgenir. Yani 12-s-tipi primitif 5-s-tipi primitifle indirgenmiştir.

Örnek: (12s,9p,1d) → (5s,4p,1d)

63111
5s-orbital
toplam=12 primitif
sırasıyla 6,3,1,1 ve 1 tane primitif

2.3.1. Pople Tipi Baz Setler (Valans Kabuğu Yarılmış)

Pople tipi baz setler atomlar valans orbitallerini bölerek valans veya core orbitallerde birden fazla baz fonksiyonlarıyla periyodik tanımlanır. Bizde çalışmalarımızda bu temel seti kullandığımızdan dolayı ve kuantum kimyasal modellemedeki hesaplamalardaki hassasiyeti açıklamak adına örnekler üzerinden bu kısım detaylıca açıklaması yapılacaktır.

Sembolik gösterimi **n-ijG** yada **n-ijkG**

- **n**: iç kabukta n tane primitif olduğunu söylemektedir.
- **ij** veya **ijk** : valans kabuğunda ij ise iki tane double zeta, ijk ise triple zeta kalitesinde primitiflerden oluştuğunu gösterir.

Örnek **6-31G** : 6 tane iç kabukta, (3+1) ise valans kabuğunda double zeta primitiflerinden oluşur. Karbon atomu için 1s orbitalinden bir tane, valanstan 2s ve 2px, 2py, 2pz den 4*2=8 tane toplam 9 tane baz fonksiyonu vardır..

- **Polarizasyon**: Pople baz setleri polarizasyon fonksiyonları ekleyerek daha kaliteli hale getirmek mümkündür. Valans kabuğuna bir tane açıl momentumu daha yüksek bir orbital fonksiyonu eklenmesine polarizasyon fonksiyonu verir. Bunun çok büyük önemi vardır. Hidrojen atomun elektronu 1s orbitalindeyken bir elektrik alana koyulduğunda artık dalga fonksiyonunda 1s ile 2p orbitalinin birer lineer kombinasyonu olmaktadır. Yani, mevcut açıl momentumdan bir üst seviyedeki açıl momentuma girişim yapmaktadır. ($l \rightarrow l + 1$) hidrojen atomu için bu açıl momentum s'den p dir. Karbon atomu için d orbitali eklenir.

d-tipi polarizasyon hafif atomlarda → **n-ijG***

p-tipi polarizasyon hidrojen atomu → **n-ijG****

Not: unutmamalıdır ki bir p-tipi (p_x, p_y, p_z) eklendiğinde 3 tane baz fonksiyonu, d-tipi eklendiğinde 6 adet daha baz fonksiyonu eklenmiş olacağından hesaplama süresi ve kaynakları artacaktır.

- **Difüzyon:** Bazen difüzyon fonksiyonları eklenerek temel setler artırılabilir. Difüzyon zeta katsayısı çok küçük olduğundan daha uzun mesafelere etki eden orbital olur. Matematiksel olarak difüz fonksiyonu katsayısı küçük olduğunda eksponansiyel eğrinin kuyruğu uzun olur veya diğer bir deyişle geç sönümlenir. Bu da uzun bir etki göstereceği anlamına gelir. Bu yüzden daha ileri difüz eden bir fonksiyon olduğunda dolayı bu isim ile adlandırılır. Difüzyon fonksiyonları s ve p tipi orbitallerinden oluşur. Bunlar çekirdek daha yavaş şekilde uzaklaşmasını istediğimizde eksponansiyel ifadeyi küçültür. En çok kullanım yerleri anyonların olduğu moleküllerde ve zayıf etkileşim türlerini daha iyi hesaplaması için tercih edilir (Hidrojen atomu). Elektronegatif atomlarda örneğin Flor gibi atomlarla çalışırken, yüksek elektron yoğunluğu atomlarda çalışırken ya da uzun mesafe etkileşimler (zayıf etkileşimler H bağı, van der Waals vb) çalışırken kullanmak gerekir. Biz çalışmalarımızda polarizasyon gibi elektriksel özellikleri kullandığımızdan dolayı tercih edilmiştir.

n-ijG+ bir tane s-ve p-tipi Gaussian fonksiyonu hafif atomlar için,

n-ijG++ bir tane s-ve p-tipi Gaussian fonksiyonu hafif atomlar için, bir tane s-tipi Gaussian fonksiyonuda Hidrojen atomu için

Karbon minimal set: $2s1p(1s*1=1 + 2s*1=2 + 2p_x*1=2 + 2p_y*1=2 + 2p_z*1=2; \text{Toplam: } 5)$

Karbon double-zeta: $2s1p(1s*2=2 + 2s*2=4 + 2p_x*2=4 + 2p_y*2=4 + 2p_z*2=4; \text{Toplam: } 10)$

Karbon split-double-zeta: $2s1p(1s*1=1 + 2s*2=4 + 2p_x*2=4 + 2p_y*2=4 + 2p_z*2=4; \text{ Toplam: } 9)$ Sadece valansları ikiye bölür.

Sülfür Atomunun baz set anatomisini 6-31G üzerinden gösterecek olursak,

KABUK	Ekspansiyel	s-Katsayısı	p-Katsayısı
S 0			
S 6 1.00	0.2191710000D+05	0.1869240849D-02	
	0.3301490000D+04	0.1423030646D-01	
	0.7541460000D+03	0.6969623166D-01	
	0.2127110000D+03	0.2384871083D+00	
	0.6798960000D+02	0.4833072195D+00	
	0.2305150000D+02	0.3380741536D+00	
SP 6 1.00	0.4237350000D+03	-0.2376770499D-02	0.4061009982D-02
	0.1007100000D+03	-0.3169300665D-01	0.3068129986D-01
	0.3215990000D+02	-0.1133170238D+00	0.1304519994D+00
	0.1180790000D+02	0.5609001177D-01	0.3272049985D+00
	0.4631100000D+01	0.5922551243D+00	0.4528509980D+00
	0.1870250000D+01	0.4550060955D+00	0.2560419989D+00
SP 3 1.00	0.2615840000D+01	-0.2503731142D+00	-0.1451048955D-01
	0.9221670000D+00	0.6695676310D-01	0.3102627765D+00
	0.3412870000D+00	0.1054506269D+01	0.7544824565D+00
SP 1 1.00	0.1171670000D+00	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
SP 1 1.00	0.4050000000D-01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
D 1 1.00	0.6500000000D+00	1.00000000	

Kaynak: [64]

(17s,11p,1d) → (5s,4p,1d) şeklinde cGTO orbitalden oluşmuştur. Tüm kabuk ve c_i ve dipol katsayıları sütunlarda açıkça görünmektedir.

Kabukta yer alan SP ifadesi s- ve p-kabukları aynı ekspansiyel değeri paylaştıklarından SP olarak adlandırılır. Yani karbon atomunun 2s ve 2p orbitalleri aynı ekspansiyel setlerden oluşacaktır fakat 2s orbitalinde s-katsayısı ve 2p orbitalleri oluşurken p-katsayılarındaki sütunlar dikkate alınacaktır. Fakat tartışma kısmında görüleceği üzere DFT yöntemlerinde temel setlerin büyüklüğüne bağlıdır fakat fonksiyonların seçimi daha önem arz etmektedir. Yani her zaman büyük baz setler daha iyidir sorusunun cevabı genellikle minimal setlerde aramanın yerine Dunning'in korelasyon fonksiyonlarda(cc-pVXZ) aramak daha mantıklı olacaktır.

Örnek: Karbon atomu- 6-31G : $1s^2$ (core orbital), $2s^2 2p^2$ (valans orbital), 5 tane baz fonksiyonu vardır. 1s-orbitali için bir tane, 2s orbitali için bi tane, 2p için 3 tane ($2p_x, 2p_y$ ve $2p_z$) = toplam 5 baz fonskiyonu vardır. double -zeta olduğundan $5*2=10$ adet olur. Bu 5 baz fonksiyonu aşağıdaki cGTO primitif değerleri:

```

C  0
S  6  1.00
    0.3047524880D+04    0.1834737132D-02
    0.4573695180D+03    0.1403732281D-01
    0.1039486850D+03    0.6884262226D-01
    0.2921015530D+02    0.2321844432D+00
    0.9286662960D+01    0.4679413484D+00
    0.3163926960D+01    0.3623119853D+00
SP  3  1.00
    0.7868272350D+01    -0.1193324198D+00    0.6899906659D-01
    0.1881288540D+01    -0.1608541517D+00    0.3164239610D+00
    0.5442492580D+00    0.1143456438D+01    0.7443082909D+00
SP  1  1.00
    0.1687144782D+00    0.1000000000D+01    0.1000000000D+01
****

```

- 1s core orbitali için 6 tane cGTO primitifin lineer kombinasyonu ile,
- 2s,2p valans orbitalleri iki kısma parçalanacaktır. Bunlardan ilki küçük ikincisi büyük orbitaldir. Bu yüzden split-valans olarak adlandırılır. Birinci kısım; 2s ve 2p valans oribtalleri 3 tane cGTO primitif oluşurken, ikinci bölünmüş kısım ise bir tane cGTO primitfen oluşur. Bu eklenen orbitalin amacı, dış çevre faktörlerine daha iyi tepki vermesi ve biraz daha büyük orbital şekiller oluşturmaktır. Burada dikkat edileceği üzere sadece eksponansiyel katsayı küçültülmüş, diğer s-p katsayıları “1” olarak kalmıştır.

2.4.Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

2.4.1.Yoğunluk matrisi

HF metodu bazı matematiksel teknikler veya hesaplama teknikleri ile çözümü genişletmek mümkündür. Fakat daha iyi bir çözüm için elimizde temel setlerden başka bir şey yoktur. Buda HF yönteminin limitlerini bu aralıkta sınırlar. Gerçek bir sistemin olması gereken enerji ile HF yöntemi ile hesaplanan enerji arasında farklılık vardır. Bu bir hatadır. Bu hatanın kaynaklandığı kısım elektronların korelasyon enerjisindendir.

$$E_{korelasyon} = E - E^{HF} \quad (2.89)$$

Buradaki E sistemin gerçek enerjisidir. Hartree-Fock çözümünün hiçbir yerinde korelasyon ile ilgili bir kısım olmadığından bu enerji farkını ihmal eder. Fakat buradaki enerji farkı ne kadar küçük olursa olsun sistemin diğer özelliklerini hesaplamada oldukça büyük katkısı vardır.

DFT yöntemine geçmeden önce bazı kavramların net olarak belirtilmesi gerekir. Aksi halde teorik temeller olmadan DFT anlaşılması çok zor olacaktır.

$$E = E[\{\Psi_i\}] \quad (2.90)$$

Böylesi bir denklemin çözümde gerçek dalga fonksiyonu bilinse bile etkileşim enerjileri göz ardı edildiğinden dolayı hesaplama büyüdükçe hata oranları artacaktır. Burada çözümü aranan şey

$$V \rightarrow \Psi_i(x) \rightarrow \rho \quad (2.91)$$

Şeklinde haritalandırılabilir mi ? Kuantum mekaniği Max-Born yorumundan bir elektronun yoğunluğu aynı spinli iki dalga fonksiyonun çarpımının integre edilmiş halidir. Bunu bir operatör ile gösterecek olursak;

$$\rho(r) = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (2.92)$$

Dalga fonksiyonun bazlar oluşturalım;

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (2.93)$$

Yoğunluk operatörün yerine konulursa;

$$\rho(r) = \sum_{i,k} c_i c_k^* |\phi_i\rangle\langle\phi_k| = \sum_i c_i^2 \underbrace{|\phi_i\rangle\langle\phi_i|}_1 \quad (2.94)$$

Bu sefer herhangi bir A operatörü içinde nasıl görüneceğine önem kazanır (n ve m bazlarından oluşsun);

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_{n,m} \underbrace{c_m^* c_n}_{\rho} \underbrace{\langle n | A | m \rangle}_{A_{nm}} \\ \langle A \rangle &= Tr(A\rho) \end{aligned} \quad (2.95)$$

Diğer yandan yoğunluk matrisinin saf durum denilen ve taban durumda olması gerekmektedir. Saf sistemler zamanla değişmeyen sistemlerdir.

$$\rho^2 \begin{cases} = \rho & \text{saf durum.} \\ \neq \rho & \text{karma durumlar} \end{cases} \quad (2.96)$$

Saf durumlar bir sistemi oluşturan dalga fonksiyonunun tüm bilgilerin yer aldığı ve bulunma olasılık yoğunluğu her zaman genliğin karesiyle orantılı iken, karma durumlarda tüm sistemi oluşturan dalga fonksiyonların herhangi bir durumda olma olasılığı bire eşit ve sistem hakkında tam bilgiye sahip olmadığımız durumlardır. Yoğunluk matrisinin karesi eğer kendisine eşit olursa bu sistem saf değil ise karma sistemdir.

$\rho^2 = ?$ neye eşit olduğu aşağıda gösterilmiştir

$$\text{saf durum yoğunluğu } \rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$$\rho^2 = |\Psi\rangle \underbrace{\langle\Psi||\Psi\rangle}_1 \langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \rho \text{ olur.}$$

$$\text{karma durum yoğunluğu } \rho = \frac{3}{4} |\Psi\rangle\langle\Psi| - \frac{1}{2} |\Gamma\rangle\langle\Gamma|$$

$$\rho^2 \neq \rho$$

Gözlenebilirler sistemi her zaman karakterize eden bilgiler verdiğinden dolayı bir operatör içinde nasıl olacağını göstermekte fayda vardır. Çünkü yoğunluğa bağlı tek ve çift elektronlar içinde benzer şekilde yoğunluk kendilerini gösterecektir. Bu gözlenebilirlerin iyi vermenin birkaç yolu vardır.

Fonksiyonel: bir fonksiyonu başka bir fonksiyonun sayısal değerlerine bire bir haritalandırılmasıdır. Örnek olarak $F[f] = \int f(x)dx$ de f: fonksiyonu F'in bir fonksiyoneli. Hartree-Fock denkleminde görüleceği üzere dalga fonksiyonu enerjinin bir fonksiyoneli olarak çözülmüştür.

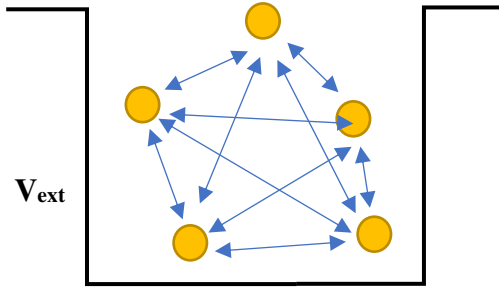
$$E[\{\Psi_i\}] = \mathcal{E}_{bil.}[\Psi_i] + \mathcal{E}_{xc} \quad (2.97)$$

$\mathcal{E}_{bil.}[\Psi_i]$: Kinetik Enerji, Çek-El. Coulomb Enerjisi, El-El Coulomb Enerjisi;

$\mathcal{E}_{xc}$: Değiş Tokuş ve Korelasyon enerjisi: Diğer tüm kuantum mekanik Etkileri içerir.

Değiş tokuş ve Korelasyon Enerjisinde etkileşim halinde olan elektronların potansiyel ve kinetik enerjileri birkaç şeyi düzeltmesini yapar. Bu değiş tokuş enerjisi çoklu dalga fonksiyonu yaklaşımda hesaba katılmadığından hesaplamalarda etkileşimlerden kaynaklı hatalar çıkar. Efektif potansiyel kullanıldığında elektron etkileşimlerinden gelen hatayı telafi eder.

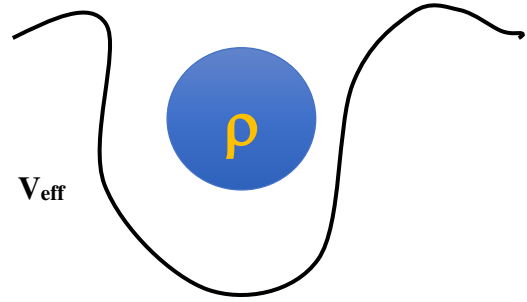
Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı



$$\text{Gözlenebilir} = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} \right) \phi = \varepsilon \phi$$

Fonksiyonel Teori



$$\text{Gözlenebilir} = F[\rho]$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \right) \phi = \varepsilon \phi$$

Şekil 2.8. Sistemin dış ve efektif potansiyel altında etkileşimleri ve gözlenebilirlerin karşılaştırılması

Aynı spinli iki elektron birbirine yaklaştığında Pauli Dışarlanma etkisi nedeniyle tekrar birbirinden uzaklaşır. Bu hareketten oluşan enerjiye değiş tokuş enerjisi denir. Diğer taraftan elektron bu hareketi esnasında diğer kalan tüm elektronların ne kadar etkilendiği ile açıklanan enerjiye korelasyon enerjisi denir. Pauli Dışarlanma ilkesine göre oluşan dalga fonksiyonu için tekrar yoğunluk matrisini yazarsak $\gamma(x, x')$;

$\gamma(xx')$: yoğunluk matrisi ; Anti-simetrik dalga fonksiyonu: $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

$$\gamma(xx') = 2 \int dx_2 \Psi(\vec{x}', \vec{x}_2)^* \Psi(\vec{x}, \vec{x}_2)$$

(2.98)

$$\begin{aligned} &= \int dx_2 [\phi_1(\vec{x}')\phi_2(\vec{x}_2) - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x}')]^* \cdot [\phi_1(\vec{x})\phi_2(\vec{x}_2) \\ &\quad - \phi_1(\vec{x}_2)\phi_2(\vec{x})] \\ &= \phi_1(\vec{x}')\phi_1(\vec{x}) + \phi_2(\vec{x}')\phi_2(\vec{x}) \end{aligned}$$

Genellersek;

$$\gamma(x, x') = \sum_i \phi_i(\vec{x}') \phi_i(\vec{x}) \quad (2.99)$$

Bu birinci dereceden yoğunluk matrisidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinde bir elektron integralleri ile ilgilendiğimizde ve dalga fonksiyonundan yoğunluk fonksiyonu cinsinden yazamaya geçildiğinde birinci dereceden elektron yoğunluğu gerekecektir. Aynı durum iki elektronlu sisteme geçildiğinde ikinci dereceden elektron yoğunluğunun bilinmesi $\gamma(x_1 x_2, x_1' x_2')$

2.4.2. Yoğunluğu Azaltılmış Matris (RDM)

Daha geniş bir ifade olarak söz konusu γ nın en geniş seviyede yazılmasıyla elde edilen ifadeye yoğunluğu azaltılmış matris (RDM) denir. Burada genel amaç tek ve çift elektron integrallerinin oluşturduğu yoğunluk matrislerini birbirlerine benzetmeye ve derece katsayılarını azaltmaya çalışmak denklemleri analitik basitleştirmektedir.

Gilbert 1975 [65] yılındaki makalesinde, tek boyutlu azaltılmış yoğunluk matrisi ifadesi (1-RDM) ile yoğunluğun tanımlanmasıyla lokal olmayan etkileşimlerin daha iyi açıkladığını belirtmiştir. Makalede tüm fonksiyonelleri 1-RDM cinsinden yazıldığında ve gerçek yoğunluğu bilindiğinde enerjiyi minimize etmeyi garantileyeceğini söyler. Fakat pratikte karşımıza XC enerjisi 1-RDM cinsinden fonksiyoneli bilinmediğinden bu enerji bulmaya bir yaklaşım yapmak gereklidir. Yukarıda tanımladığımız RDM en genel formda yazıp ikinci ve birinci dereceden yoğunluklara indirgeyerek bu genel ifadeyi oluşturulması gerekmektedir.

Genel olarak m-derecedeki yoğunluk matrisini yazıldığında,

$$\begin{aligned} & \gamma^{(m)}(\vec{x}_2 \dots \vec{x}_m; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_m') \\ &= \binom{N}{m} \int d\vec{x}_{m+1} \dots d\vec{x}_N \Psi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_m, \vec{x}_{m+1} \dots \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_m', \vec{x}_{m+1}' \dots \vec{x}_N') \end{aligned} \quad (2.100)$$

2. Dereceden yoğunluk matrisine indirgersek:

$$\begin{aligned} & \gamma^{(2)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2; \vec{x}_1' \vec{x}_2') \\ &= \frac{N!}{(N-2)!} \int d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \Psi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_m, \vec{x}_{m+1} \dots \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_m', \vec{x}_{m+1}' \dots \vec{x}_N') \end{aligned} \quad (2.101)$$

1. Dereceden yoğunluk matrisine indirgenildiğinde:

$$\begin{aligned} & \gamma^{(2)}(\vec{x}_1; \vec{x}_1') \\ &= \frac{N!}{(N-1)!} \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \Psi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_m, \vec{x}_{m+1} \dots \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_m', \vec{x}_{m+1}' \dots \vec{x}_N') \end{aligned} \quad (2.102)$$

Burada $\vec{x}$ vektörleri 3 tane parametresi uzaysal koordinatlarda ve bir tane spin den oluşur. $\vec{x} = (r_1, r_2, r_3; s)$

Spinler olmadan yazılınca matrisi $\gamma \rightarrow \rho$ simgesiyle ifade edelim. Bu spin temizliği için spinler (ds) üzerinden integral alındığında,

2. derece için spinsiz RDM:

$$\begin{aligned} & \gamma^{(3)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3') \\ &= \frac{N!}{(N-3)!} \int d\vec{x}_4 \dots d\vec{x}_N \Psi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_m, \vec{x}_{m+1} \dots \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_m', \vec{x}_{m+1}' \dots \vec{x}_N') \end{aligned} \quad (2.103)$$

$$\begin{aligned} & \gamma^{(3)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3') \\ &= N(N-1)(N-2) \int \gamma^{(3)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3') ds_1 ds_2 ds_3 \end{aligned} \quad (2.104)$$

$s_1 = s_1'; s_2 = s_2'; s_3 = s_3'$ köşegenleşmesi için sınır şartlar olduğundan;

$$\rho(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3') = \int \gamma^{(3)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3') ds_1 ds_2 ds_3 \quad (2.105)$$

Spinli diogonize edersek;

$\vec{x}_1' \vec{x}_2' \vec{x}_3'$ üzerinden integre edersek fonksiyonun içinde $\vec{x}_1 \vec{x}_2 \vec{x}_3$ göre köşe gerektiğinden;

$$\gamma^{(3)}(\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3) = \int \gamma^{(3)}(\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3; \vec{x}_1'\vec{x}_2'\vec{x}_3') \delta(\vec{x}_1' - \vec{x}_1) \delta(\vec{x}_2' - \vec{x}_2) \delta(\vec{x}_3' - \vec{x}_3) d\vec{x}_1' d\vec{x}_2' d\vec{x}_3' \quad (2.106)$$

spin temizliği 3. Derece için yapıldığında (spinsiz);

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_1\vec{r}_2\vec{r}_3) = \int \gamma^{(3)}(\vec{x}_1\vec{x}_2\vec{x}_3) ds_1 ds_2 ds_3 \quad (2.107)$$

3. dereceden diyoganlize aynı şekilde yapılırsa;

$$\gamma^{(2)}(\vec{x}_1\vec{x}_2) = \int \gamma^{(2)}(\vec{x}_1\vec{x}_2; \vec{x}_1'\vec{x}_2') \delta(\vec{x}_1' - \vec{x}_1) \delta(\vec{x}_2' - \vec{x}_2) d\vec{x}_1' d\vec{x}_2' \quad (2.108)$$

spin temizliği ikinci derece için yapılırsa (spinsiz);

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \int \gamma^{(2)}(\vec{x}_1\vec{x}_2) ds_1 ds_2 \quad (2.109)$$

1. dereceden diyoganlize aynı şekilde yapılırsa;

$$\gamma^{(1)}(\vec{x}_1) = \int \gamma^{(1)}(\vec{x}_1; \vec{x}_1') \delta(\vec{x}_1' - \vec{x}_1) d\vec{x}_1' \quad (2.110)$$

spin temizliği birinci derece için yapılırsa (spinsiz);

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \int \gamma^{(1)}(\vec{x}_1; \vec{x}_1') ds_1 \quad (2.111)$$

Buda N tane elektron sayısı ile normalize olur. Buda HF denklemindeki yük yoğunluğunun karşılığıdır.

$$1\text{-RDM: } \int \gamma^{(1)}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = N \text{ aynı zamanda } Tr(\gamma^{(1)}) = N \quad (2.112)$$

$$2\text{-RDM: } \int \gamma^{(2)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = N(N-1)/2$$

$$\text{aynı zamanda } (Tr(\gamma^{(1)})) = N(N-1)/2$$

Genel ifadede m derecesi için $d\vec{x}_{m+1}$ dan başlatılmıştı. $d\vec{x}_m$ için yazarsak;

$$\begin{aligned} & \gamma^{(m-1)}(\vec{x}_2 \dots \vec{x}_{m-1}; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_{m-1}') \\ &= \binom{N}{m-1} \int d\vec{x}_m \gamma^{(m)}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_{m-1} \vec{x}_m; \vec{x}_1' \vec{x}_2' \dots \vec{x}_{m-1}' \vec{x}_m') \end{aligned} \quad (2.113)$$

Bu yoğunlukların birbiri cinsinden yazılması için dalga fonksiyonlarının normalize olması gerektiğinde birbiri cinsinden yazmak mümkündür. Yukarıdaki ifadeye göre $\gamma^{(1)}$ ve $\gamma^{(2)}$

$$\gamma^{(1)}(x, x') = \frac{2}{N-1} \int d\vec{x}_2 \gamma^{(2)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2; \vec{x}_1' \vec{x}_2') \quad (2.114)$$

Sonuç olarak ulaşmak istenilen en önemli noktalardan biri budur. Çünkü operatörlere baktığımızda tek elektron operatörlerin 1-RDM, iki elektronlu operatörlerin 2-RDM bağlı olduğunda birbirine dönüştürülmeleri yoğunluğu fonksiyonel olarak tek bir fonksiyonele indirgemek analitik olarak avantaj sağlar.

Tek elektron için beklenen değer:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \hat{a}(\vec{x}_1) \gamma^{(1)}(x, x') d\vec{x}_1 \quad (2.115)$$

İki elektron için beklenen değer:

$$\langle \hat{G} \rangle = \int \hat{g}(\vec{x}_1 \vec{x}_2) \gamma^{(2)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2; \vec{x}_1' \vec{x}_2') d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.116)$$

Enerji ifadesi Hamiltonyenin beklenen değeri ve kinetik enerji ve elektron-çekirdek potansiyeli tek elektronlu terime bağlı iken elektron-elektron etkileşimi iki elektronlu terime bağlıdır. Bu yüzden enerji hesaplanırken tüm elektron yoğunluğunu hesaplamak yerine indirgenmiş 1-RDM bağlı yazmaya çalışalım.

$$\begin{aligned}
E = & \int d\vec{x}_1 \int \hat{T}(\vec{r}_1) \gamma^{(1)}(\vec{x}_1; \vec{x}_1') \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_1') d\vec{x}_1' \\
& + \int v(\vec{r}_1) \gamma^{(1)}(\vec{x}_1; \vec{x}_1') d\vec{x}_1 \\
& + \iint \widehat{V}_{ee}(\vec{x}_1 \vec{x}_2) \gamma^{(2)}(\vec{x}_1 \vec{x}_2; \vec{x}_1' \vec{x}_2') d\vec{x}_1 d\vec{x}_2
\end{aligned} \tag{2.117}$$

Diğer yandan $\gamma^{(1)}$ in $\gamma^{(2)}$ cinsinden yazılabildiğini yukarıda ispatlamıştık. O halde enerjimiz yoğunluğun bir fonksiyoneli olur.

$$E = E[\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}] = E[\gamma^{(1)}] \tag{2.118}$$

Elektronun kinetik enerjisinin ve elektron-çekirdek potansiyelin spin bağımlılığı olmadığından uzaysal koordinatlarda yazdık ayrıca $\vec{x}_1 = \vec{x}_1'$ ve $\vec{x}_2 = \vec{x}_2'$ olduğundan diyogonal formda tekrar yazılmaya çalışılırsa;

$$\begin{aligned}
E = & \int \hat{T}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \int v(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\
& + \iint \underbrace{\widehat{V}_{ee}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)}_{r_{12}} \rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2
\end{aligned} \tag{2.119}$$

O halde enerjiyi hesaplamak için sadece 1-RDM ihtiyacımız var. Gilbert'in fonksiyoneli ile daha genelleştirilmiş denklem ile enerjiyi minimize etmeyi garanti ediyor. Ayrıca elektron boyutuna bakmaksızın problemin boyutu artmamaktadır. $\gamma^{(1)}$ sadece dört değişkene bağlı, spinsiz hesaplama yapıldığında problemin boyutu sadece üç değişkene inmesi mümkün olacaktır.

$$E[\rho^{(1)}, \rho^{(2)}] = T[\rho^{(1)}] + V_{eN}[\rho^{(1)}] + V_{ee}[\rho^{(2)}] \tag{2.120}$$

Sürekli yükler için Coulomb etkileşimi $dq = \rho dv$;

o halde $J[\rho]$ için yazılırsa;

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.121}$$

Bu da bize aşağıdaki ifadeyi vereceğinden,

$$V_{ee}[\rho^{(2)}] = \iint \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.122)$$

O halde burada bu iki benzerlikten şöyle bir yaklaşım yapılabilir. V_{ee} potansiyeli klasik $J[\rho]$ eşit olsun ve diğer kalan ifadelerde klasik olmayan tüm etkileşimler. Bu enerji değiş-tokuş ve korelasyon V_{xc} etkisi olarak ifade edilmişti. Bu ifadeyi tekrar yazılırsa,

$$V_{ee} = J[\rho] + V_{xc} \quad (2.123)$$

V_{ee} potansiyel ifadesinin içine $J[\rho]$ cinsinden dönüştürmek için önce yoğunlukları birbiri cinsinden yazılması gerekir. Birkaç cebir hareketi yardımıyla bilinmeyen tüm diğer kuantum etkileşimleri $h(r_1, r_2)$ tanımlandığında;

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2)}_{\text{klasik etk.}} + \underbrace{h(\vec{r}_1 \vec{r}_2)}_{\text{kuantum mekanik etk.}} \right) \quad (2.124)$$

Yukarıdaki matematiksel oyunu Yang-Parr tanımı cinsinden yazılırsa,

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) [1 + h(\vec{r}_1 \vec{r}_2)] \quad (2.125)$$

$\rho^{(2)}$ ile $\rho^{(1)}$ arasında bir bağıntı kurmuştuk. Bunları tekrar yazılırsa;

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) &= \frac{2}{N-1} \int \rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\ \rho^{(1)}(\vec{r}_2) &= \frac{2}{N-1} \int \rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.126)$$

Bu bağıntıları $\rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$ içine yazılırsa;

$$\begin{aligned}
\rho^{(1)}(\vec{r}_1) &= \frac{2}{N-1} \int \frac{1}{2} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\
&\quad + \frac{2}{N-1} \int \frac{1}{2} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\
&= \frac{1}{N-1} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \int \underbrace{\rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}_N \\
&\quad + \frac{1}{N-1} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \int \rho^{(1)}(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \tag{2.127}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N}{N-1} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) + \frac{1}{N-1} \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \int \rho^{(1)}(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \\
&\quad 1 = \frac{N}{N-1} + \frac{1}{N-1} \int \rho^{(1)}(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_2
\end{aligned}$$

$$\boxed{\int \underbrace{\rho^{(1)}(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1 \vec{r}_2)}_{\rho_{xc}} d\vec{r}_2 = -1 \text{ Değiş Tokuş Çukuru}} \tag{2.128}$$

Bu özellik sayesinde $h(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$ özellikleri belirlenir ve yeni fonksiyoneller bu denklemi sağlayacak şekilde türetilir.

Enerji ifadesini ρ_{xc} cinsinden yazılırsa,

$$E[\rho^{(1)}] = T[\rho^{(1)}] + V_{eN}[\rho^{(1)}] + J[\rho^{(1)}] + E_{xc}[\rho, \rho_{xc}] \tag{2.129}$$

Son olarak E_{xc} enerjisinin de iki kısma ayırabiliriz. $E_{xc} = E_x + E_c$ Burada E_x için zaten HF yönteminden $K(r)$ için çözümü biliyoruz. Aranılan tek nicelik Korelasyon enerjisidir.

$$E_{korrelasyon} = E - E^{HF} \tag{2.130}$$

2.4.3.Hohenberg ve Khon Teoremi

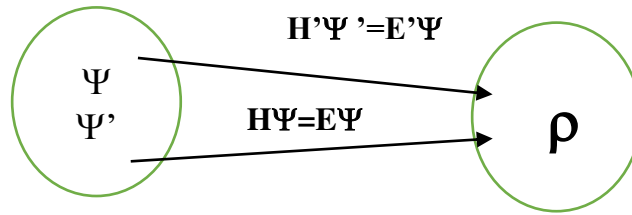
Bu kısımdaki amaç, yoğunluk fonksiyonellerini klasik terimlere kadar bulmak, en son bir takım ampirik formüller yardımıyla E_{xc} enerji ifade edildiğinde her şeyi yoğunluk fonksiyoneli cinsinden hesaplanacak forma getirmektir. Hohenberg ve Khon 1964 [25] ve Khon ve Sham 1965 [66] iki tane teorem ortaya koymuştur.

Birinci Teorem: Çok elektronlu bir sistemin taban durumdaki özellikleri sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır.

İkinci Teorem: Bir sistem için doğru taban durum yoğunluğu bilinirse bu fonksiyonel olarak toplam enerjiyi minimize eder.

Yukarıdaki denkleme göre her şey yoğunluk cinsinden yazılabilir. Fakat en temelde bu yoğunluk ana parametre olarak seçmek doğru mudur? N tane elektronu olan bir adet ikili bir sistem olsun. İki sistemin Hamiltonyenleri birbirinden ayırt edecek nicelik sadece V_{eN} dış potansiyelleridir.

O halde iki farklı sistem için, iki farklı yoğunluk aynı dış potansiyeli verirse sistem “eş” (nor unique) olmayandır. Fakat her bir dış potansiyele karşılık gelen tek bir potansiyel olursa bu seferde her bir yoğunluk tek bir Hamiltonyene karşılık gelir. Böylesi bir durumda yoğunluğu hesaplamak için dalga fonksiyonu yerine ana parametre olarak yoğunluk kullanılmasına imkan sağlar. Bu durumda yoğunluk “eşsiz(unique)” olur Hohenberg 1964 yılında, bu şart sağlandığını ve molekülün tüm özelliklerini bu yoğunluk cinsinden yazmanın mümkün olacağını öne sürmüştür.



Şekil 2.9. İki farklı fonksiyonun aynı yük yoğunluğu oluşturması/oluşturmaması probleminin gösterimi

N Elektronlu bir sistemde iki farklı dış potansiyel dalga fonksiyonelleri sırasıyla olsun. $\Psi, \Psi' (E_0)$ ve $\Psi', \Psi' (E_0)$ olsun.

Varyasyon prensibinden 1. Denklem

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (2.131)$$

Hamiltoniyene $\hat{H}' - \hat{H}$ ekleyip çıkarılıp düzenlenirse;

$$E_0 < \underbrace{\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle}_{E'_0} + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (2.132)$$

Denklem 2.132'in en sağ köşedeki ifade sadece ve sadece dış potansiyellerin farkı olacağından,

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})) \quad (2.133)$$

varyasyon denklemini tam tersi şekilde yazılırsa 2. Denklem,

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle \quad (2.134)$$

Hamiltoniyene $\hat{H}' - \hat{H}$ arasındaki farkı düzenlenirse

$$E'_0 < \underbrace{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}_{E_0} + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.135)$$

Denklem 2.135'in sağ köşedeki ifade tek fark dış potansiyelleri farkı olacağından

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})) \quad (2.136)$$

1.Denklem ile 2. Denklemin toplanmasıyla;

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.137)$$

Bu ifade matematiksel olarak anlamsız bir ifadedir. İki farklı Hamiltonyen iki farklı potansiyele karşılık geldiğini denklem 2.137 sonuncundan görüyoruz. Bu durum, iki farklı dış potansiyelin olduğu iki farklı Hamiltonyen yoğunluğu

olamayacağını ispatlar. O halde yoğunluk “eşsiz”dir. Eğer bu eşsiz olacak yoğunluk bulunursa molekülün temel hal enerjisi ve molekülün tüm elektronik özellikleri belirlenebilir. Dış potansiyeli bağlı enerji;

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{eN}[\rho] + J[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ E_v[\rho] &= F_{HK}[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (2.138)$$

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.139)$$

Şeklinde yazılabilir. Yoğunluk matrisinin N-elektron durumu bilinirse bu denklem çözülür.

Varyasyon hesabından deneme fonksiyonu yerine deneme yoğunluk matrisi $[\tilde{\rho}]$ üzerinden hesaplanırsa;

$$E_0[\rho] \leq E_0[\tilde{\rho}] \quad (2.140)$$

HF denklemindeki gibi bir Lagrange ile minimizasyon oluşturulduğunda;

$$\mathcal{L}[x, y, \lambda] = f(x, y) - \lambda g(x, y) - c$$

$$\text{Sınır şartı: } \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.141)$$

$$f = E_0[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ee}[\rho] \text{ ve } g = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N$$

Lagrange-Eular Denklemi yazıldığında;

$$\mathcal{L}[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ee}[\rho] - \lambda \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N$$

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \rho} = 0 \text{ olması gerektiğinden}$$

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho} - \lambda = 0 \quad (2.142)$$

$$\lambda = \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho}$$

Bu ifadelerin içlerini açıldığında;

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{eN}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.143)$$

$$V_{eN}[\rho] = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.144)$$

$$\frac{\delta V_{eN}[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) \quad (2.145)$$

Yukarıda yerine konulursa;

$$\lambda = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.146)$$

$\frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho}$ iç kısmı açıldığında, $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{xc}[\rho]$ yukarıdaki denkleme türevini konulursa

$$\lambda = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.147)$$

$\frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ bunun ne olduğunu henüz bilinmediğinden, $J[\rho]$ için ifadenin integral halini açarak diferansiyel kesitine sadece içinde bir tane türevi kalacak şekilde,

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.148)$$

Yerine tekrar konulursa,

$$\lambda = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.149)$$

Lagrange denkleminin çözümünü yapabilmek için δV_{xc} ne olduğunu bilinmesi gereklidir. Hohenberg-Sham teoremi burada çıkmaza giriyor. Buradaki çıkmazı çözmek için Khon 1965 yılında ikinci makalesinde Sham ile farklı bir yaklaşım ile orbital teorisiyle çözüm önerileri getiriyorlar.

2.4.4. Khon-Sham Teoremi

Khon-Sham, referans bir sistem ile dalga fonksiyonu çözümü kullanılarak yoğunluk matrisini oluşturabilirse ve oluşturulan bu denklemin bir yoğunluk çözümü olabileceğini Khon-Sham Teorisi'nin temeli olarak göstermişlerdir.

Sadece çekirdek-elektron potansiyeli ile kinetik enerji potansiyeli içeren referans sistemin Hamiltoniyeni $\hat{H}_s$ olsun;

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_{eN} \quad (2.150)$$

Bu ifadeyi daha açık açarsak;

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_s(i) \quad (2.151)$$

$$\hat{h}_s(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_s(r_i) \text{ ise } \hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_s(i) \text{ şeklde yazılabilir.}$$

Orbital enerjileri bulmak için kanonik denklem cinsinden yazılıp çözüldüğünde orbital enerjileri bulunabilir.

$$\hat{h}_s(i)\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.152)$$

Burada referans sistemin kinetik enerjisi;

$$T_s[\rho] = \langle \phi_s | \hat{T} | \phi_s \rangle \quad (2.153)$$

Referans sistemin kinetik enerjisinde elektron etkileşimleri olmadığına dikkat edilmelidir.

$$E_s = T_s[\rho] + V_{Ne}^s[\rho] \quad (2.154)$$

Gerçek F_{hk} içindeki V_{Ne} ile referans sistem arasındaki V_{Ne}^s aynıdır. Fakat kinetik enerjide farklılık vardır. Çünkü gerçek kısmın kinetik enerji kısmında

elektronların etkileşimden kaynaklı hareket etkilerini de içerdüğinden bunun ne olduğunu bilinmez.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (2.155)$$

Bu denklemi bilinen referans sistemi kinetik enerji cinsinden yazılırsa;

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.156)$$

Burada tek bilinmeyen E_{xc} korelasyon fonksiyonu geriye kalan tüm klasik olmayan etkileşimlerini içine alan fonksiyoneldir. Bu fonksiyoneli tekrar yazarsak;

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.157)$$

$E[\rho]$ denklem bize enerjideki korelasyon hariç tüm parametrelerin fonksiyonel olarak hesaplanabileceğini kalan $E_{xc}[\rho]$ için ise farklı yaklaşık metotlar veya deneysellerle fit edilmiş değerler kullanarak enerjiyi minimize edilebilir.

Parçacık başına düşen XC enerjisi;

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho] \rho(r)dr \quad (2.158)$$

Korelasyon ve değiş-tokuş olarak ikiye parçalırsa;

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x + E_c \\ E_x[\rho] &= \int \epsilon_x[\rho] \rho(r)dr \\ E_c[\rho] &= \int \epsilon_c[\rho] \rho(r)dr \end{aligned} \quad (2.159)$$

Bu enerji ifadesini Euler-Lagrange denklemine uyarlandığında,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr' + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$\lambda = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}}_{V_{xc}} \quad (2.160)$$

Bir tane $V^{KS}(r)$ diye potansiyel tanımlandığında; $V^{KS}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}$

$$\lambda = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V^{KS}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.161)$$

HF yaptığımız gibi yoğunluk fonksiyoneli kanonik çözüme dönüştürmek fock operatörü gibi bir $\hat{F}^{KS}$ operatörü tanımlanırsa;

$$\hat{F}^{KS} = \hat{T} + V(r) + \hat{V}^{KS}$$

$$\boxed{\hat{F}^{KS}(i)\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i} \quad (2.162)$$

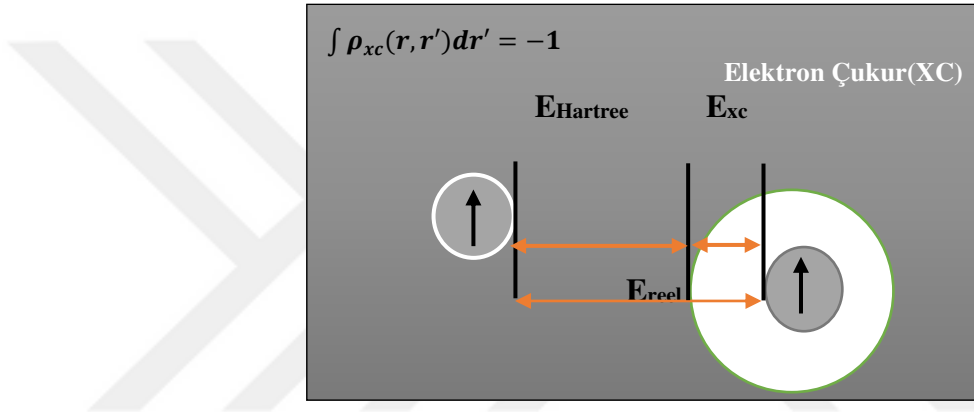
Khon-Sham Çözümü

Bu denklem SCF için çözümü

$$\mathbf{F}^{KS} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{SCE} \quad (2.163)$$

Kanonik denkleme dönüştürülüp nümerik hesaplamaya geçilebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi esasen bakıldığında Hartree-Fock yanına korelasyon enerjisinin eklenmiş halidir. Korelasyon ve değiş tokuş enerjisi ikiye ayrıldığında değiş-tokuş enerjisinin korelasyondan çok büyük bir enerji olduğu ve tüm diğer kinetik olsun diğer potansiyel enerjiler olsun yanında çok küçük bir enerjiye denk geldiği hesaplanmıştır. İlk akla gelen birkaç kcal bu enerji görmezden gelip ihmal ederek sonuca gitmek olabilir. Bu büyük bir yanılgıdır. Çünkü bu küçük enerji, gerçekte nicel olarak küçük ama kimyasal olayları açıklamada önemi çok büyüktür. Örneğin molekülünüzde bir reaksiyon meydana geldiğinde ya da bir yapının farklı bir enerji seviyesine geçmesinde (elektronik geçişler, cis formdan trans forma geçiş gibi) gerçekleşen enerji miktarlarına karşılık geldiğinden, korelasyon enerjisinin önemi büyük olmuş olur. Bu

yüzden korelasyonu tanımlayan birçok fonksiyoneller, yaklaşımlar geliştirilmiş ve hala geliştirilmeye devam etmektedir. Bunlardan biri yerel yoğunluk yaklaşımı ki bu tüm fonksiyonel yaklaşımların ana temelidir. Diğer yaklaşımlar genelleştirilmiş gradient yaklaşımı, hibrit yaklaşımlar gibi. Bu yaklaşımlar hepsini sağlaması gereken yoğunluk çukuru olarak adlandırılan ve denklem 2.128’de ispatı verilen -1 değerini sağlayacak şekilde türetilmiştir.



Şekil 2.10. Elektronlar arası korelasyon enerjisi şartı ve oluştuğu çukurun temsili gösterimi.

Bu çalışmada kullanılan hibrit yaklaşım korelasyon enerjisi B3LYP’dir. Bu korelasyon fonksiyoneli literatürde sıkça kullanılan bir yaklaşımdır [67,68].

2.5. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT)

2.5.1. Normalizasyon ve Olasılık Genliği

m kütleli bir parçacık ile temsil edilen bir dalga fonksiyonu $\Psi(x, t)$ zamana bağlı bir $V(x, t)$ potansiyeli altında;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \Psi(x, t) \quad (2.164)$$

Hamiltonyen operatörü cinsinden yazarsak,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (2.165)$$

Tüm uzay üzerinde bulunma olasılığı,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = N \quad (2.166)$$

Eğer başlangıç anında t_0 normalize olursa $N=1$ olur. Zamana bağlı yoğunluk olasılık yazıldığında,

$$\rho(x, t) \equiv \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 \quad (2.167)$$

Zamana bağlı normalizasyon,

$$N(t) \equiv \int \rho(x, t) dx \quad (2.168)$$

t_0 anında bu değerin $N(t_0) = 1$ eşit olduğunu biliyoruz ve sonraki tüm zamanlarda bu değer bire eşit olacağından zamanla değişimi olmayacaktır.

$$\frac{dN(t)}{dt} = 0 \quad (2.169)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} dx \quad (1.170)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi dx + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx \quad (2.171)$$

Schrödinger denklemini zamana bağlı ($\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi$ yada $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \Psi)^*$) dalga fonksiyonu değişimini üsteki ifadenin içine yazıldığında,

$$\frac{dN(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \Psi)^* \Psi dx - \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \Psi) \Psi^* dx = 0 \quad (2.172)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\hat{H} \Psi)^* \Psi = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{H} \Psi) \Psi^* \quad (2.173)$$

H operatörü Hermitik olduğundan içeriden dışarıya rahatlıkla çıkabilir.

2.5.2. Akım-Yoğunluk Operatörü

Yük yoğunluğunun zamanla değişimi,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} ((\hat{H} \Psi)^* \Psi - \Psi^* (\hat{H} \Psi)) \quad (2.174)$$

Hamiltonyeni kinetik potansiyel enerji operatörlerini daha açık ifadesi;

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + V(x, t) \Psi^* \Psi - \Psi^* V(x, t) \Psi \right] \quad (2.175)$$

Potansiyel katkıları birbirini götürür,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) \quad (2.176)$$

Türev operatör derecesini göre parçalanır;

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] \quad (2.177)$$

Kompleks denklemden $z - z^* = 2i \operatorname{Im}(z)$ olduğundan en sağdaki ifade bu şekilde benzetildiğinde;

$$\begin{aligned} &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{2mi} 2i \operatorname{Im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] \\ &\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.178)$$

Bu denklemde yük yoğunluğu sürekliliği korunumu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad (2.179)$$

olduğundan akım yoğunluğu;

$$\boxed{j(x, t) \equiv \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)} \quad (2.180)$$

Bunu genel ifade olarak akım yoğunluk operatörü cinsinden yazmak için önce yük yoğunluk operatörün zamana bağlı ifadesini yazılması gerekir.

$$\hat{\rho}(r, t) = \sum_i \delta(r - \hat{r}) \quad (2.181)$$

Momentum operatörü $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ve yoğunluk operatörleri cinsinden ifade edilirse,

$$\begin{aligned} j(x, t) &= -\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi^* \Psi \right) \end{aligned} \quad (2.182)$$

$$= \frac{1}{2m} (\Psi^* \hat{p} \Psi - \hat{p} \Psi^* \Psi) \quad (2.183)$$

Parametrik akım-yoğunluk denklemi:

$$j(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\mathbf{p}}) \quad (2.184)$$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.185)$$

$$\hat{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_i^N [\nabla_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \nabla_i] \quad (2.186)$$

Akım yoğunluğunu zamana bağlı olarak yazıldığında (Interaction Picture),

$$j(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{j}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (2.187)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (2.188)$$

Zamana bağlı operatörün beklenen değerinin zamanla değişimi,

$$i \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \hat{\mathcal{O}}(t) | \Psi(t) \rangle = \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{d}{dt} \hat{\mathcal{O}}(t) + [\hat{\mathcal{O}}(t), H(t)] \right| \Psi(t) \right\rangle \quad (2.189)$$

Akım-yoğunluğunun zamanla değişimi,

$$i \frac{\partial j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | \hat{j}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle$$

$$= \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{d}{dt} \hat{j}(\mathbf{r}) + [\hat{j}(\mathbf{r}), H(t)] \right| \Psi(t) \right\rangle \quad (2.190)$$

$$i \frac{\partial J(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \langle \Psi(t) | [\hat{j}(\mathbf{r}), H(t)] | \Psi(t) \rangle \quad (2.191)$$

Yukarıdaki denklemin içine bakıldığında dalga fonksiyonu akım-yoğunluk içinde sandviç yaptığı ve bunun beklenen değere karşılık geldiği görülür. Paramagnetik akım yoğunluğu operatörünün beklenen değeri " $\langle \hat{j}(\mathbf{r}) \rangle$ " ile zamana bağlı akım yoğunluğu arasında bir bağlantı vardır. Bu ilişki göstermek için N elektronlu bir sistemin paramagnetik akım operatörü

$$\hat{j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{a=1}^N [\nabla_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \nabla_a] \quad (2.192)$$

$$\langle \hat{j}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{x}_a, t) | \hat{j}(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{x}_a, t) \rangle$$

$$= \frac{1}{2i} \sum_{a=1}^N \langle \Psi(\mathbf{x}_a, t) | \nabla_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \nabla_a | \Psi(\mathbf{x}_a, t) \rangle \quad (2.193)$$

$\mathbf{x}_a$: uzaysal bazlardan ve spinlerden oluştuğundan $(\mathbf{r}, \sigma_a)$ spinleri açarak $\mathbf{r}$ bağlı ifadesi açıkça görüleceğinden,

$$\langle \hat{j}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2i} \sum_{a=1}^N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, t) [\nabla_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \nabla_a] \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N, t) d\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N \quad (2.194)$$

Basitleştirmek için N=1 için ve Dirac-Delta denklemini $\int f(x) \delta'(x - a) = -f'(a)$

$$\langle \hat{j}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2i} \sum_{a=1}^N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, t) [\nabla_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \nabla_a] \Psi(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1 \quad (2.195)$$

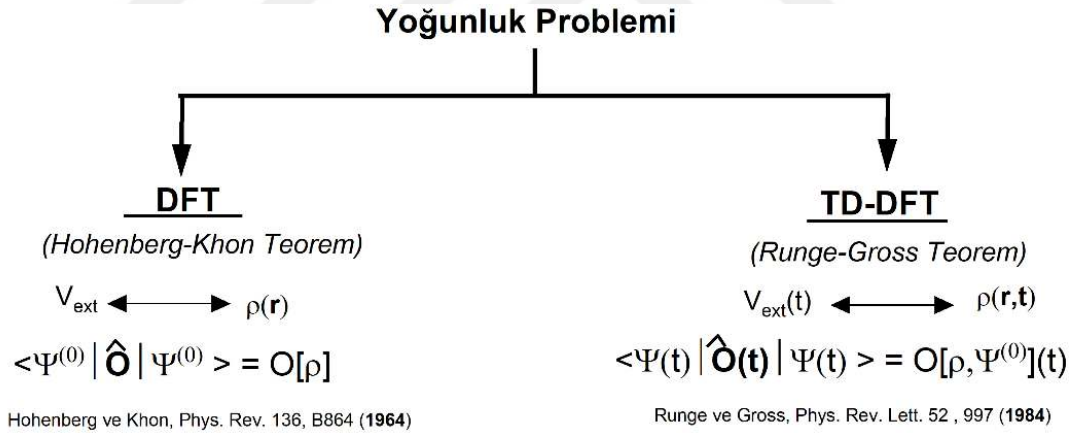
$$= \frac{1}{2i} (-\Psi^*(\mathbf{x}, t) \nabla \Psi(\mathbf{x}, t)) + \Psi(\mathbf{x}, t) \nabla \Psi^*(\mathbf{x}, t)$$

Olacağından beklenen değer ile zamana bağlı ifadeler eşit olacaktır.

$$\langle \hat{j}(\mathbf{r}) \rangle = j(\mathbf{r}, t) \quad (2.196)$$

Matematiksel yapı olarak bunlar bilindiğinden zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisini temelini oluşturan Runge-Gros teorimi anlamak ve oradan tezin başlığını oluşturan Lineer Tepki (LR) modeli anlaşılması bu kavramların tanımlanmasından sonra daha kolay olacaktır.

2.5.3. Runge-Gross Teoremi



Yoğunluk fonksiyonel teorisinde fonksiyoneli oluşturan yoğunluğun bir dış potansiyel ile bire bir haritasından fonksiyonele geçilebileceğini tartışıldı. Zamana bağlı ifade de birebir haritalandırma yapmakta mümkündür. Başlangıç anında (t_0) sabit bir dalga fonksiyonu Ψ_0 yine zamana bağlı $V(t)$ $\Psi(t)$ üretebilirse ve o $\Psi(t)$ 'lerden yoğunluğun zamana bağlı sandviç edilip sistem dinamik halde çözülebilir. Bunu aşağıdaki gibi analogik olarak gösterimi,

$$\begin{array}{ccccc}
i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi(t) & & \langle \Psi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \\
V(\mathbf{r}, t) \xrightarrow{\text{Sabitlenmiş } \Psi_0} \Psi(t) & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \rho(\mathbf{r}, t)
\end{array}$$

Fiziksel olarak bunun anlamı, sistemin dinamikleri zamana bağlı Schrödinger denklemini ve zamana bağlı potansiyel ile belirlenebilir. Bu denklemin yukarıdaki gibi haritalandırılıp çözülmesi için zamana bağlı yoğunluğunun $\rho(\mathbf{r}, t)$ tüm sistemin dinamiklerini belirleyen parametre, tüm sistem üzerinde eşit derecede geçerli olması gerekmektedir. Zamana bağlı böyle bir potansiyel ile yoğunluk arasında haritalandırmanın eşsiz “unique” olduğunu Runge ve Gross [69] tarafından 1984 yılında TD-DFT teorisi modern bazda göstermişlerdir. Bu potansiyellerin nasıl olduğu tartışmak emisyon ve soğurma dinamiklerini anlamada çok önem arz eder.

Bunun önemi göstermek adına iki tane farklı potansiyelli bir sistem için; sabit bir başlangıç fonksiyonu etrafında hareket ediyor olsun. Bunlar zamanla farklı yoğunluk fonksiyonları vermesi gerekecektir. Diğer bir deyişle bir potansiyel sadece eşsiz bir tane yoğunluğa sahip demektir. Bunun olup olmadığını bakılırsa;

$$V'_{ext} = ? V_{ext} + C(t) \quad (2.197)$$

İki potansiyel farklı ise iki farklı akım yoğunluğu oluşturması gerekmektedir. Akım yoğunluğun hareket denklemini iki potansiyel şeklinde yazıldığında,

$$i \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \langle \Psi(t) | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), H(t)] | \Psi(t) \rangle \quad (2.198)$$

$$i \frac{\partial \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \langle \Psi'(t) | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), H'(t)] | \Psi'(t) \rangle \quad (2.199)$$

t_0 anında iki sistemin oluşturan dalga fonksiyonu Ψ_0 verir. ($\Psi'(t) = e^{-i\alpha(t)}\Psi(t)$)

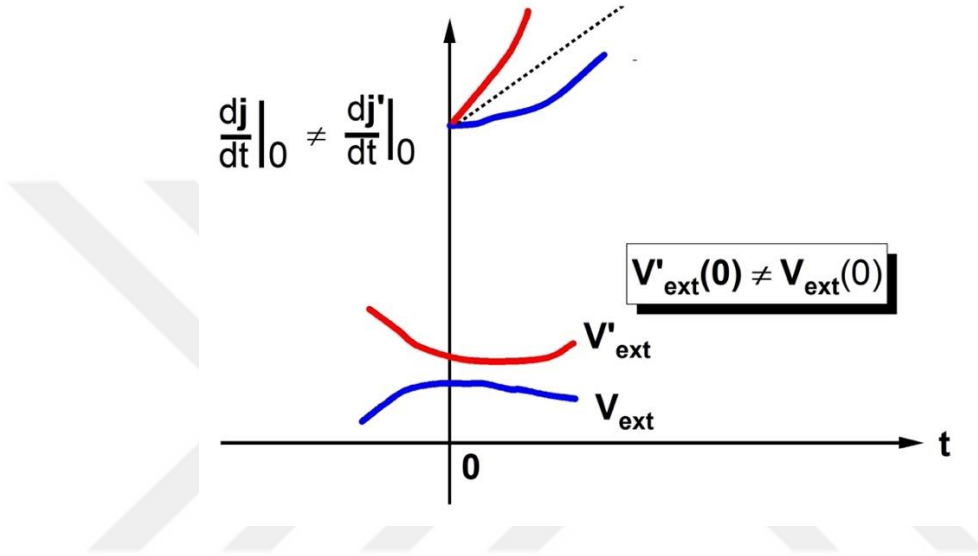
$t=0$ anından iki akım yoğunluğun farkı;

$$i \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} = \langle \Psi_0 | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), H(0) - H'(0)] | \Psi_0 \rangle \quad (2.200)$$

Hamiltoniyeni oluşturan tek fark potansiyeller olduğundan tekrar düzenlendiğinde;

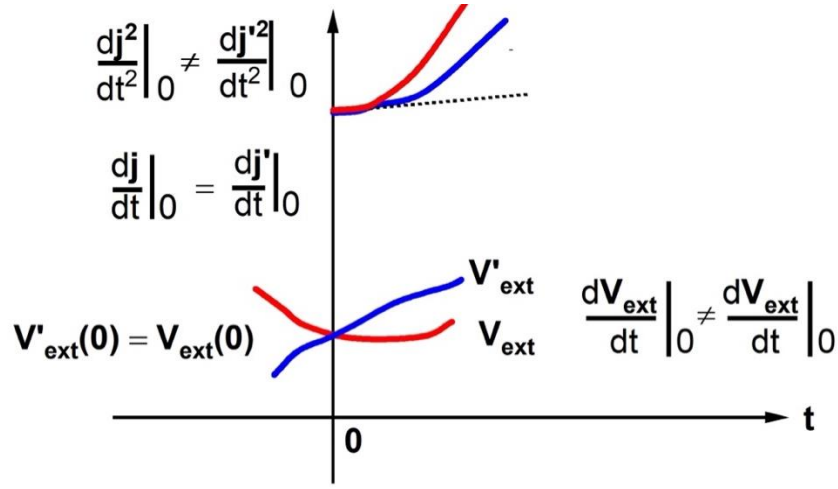
$$i \frac{\partial}{\partial t} [j(r, t) - j'(r, t)] \Big|_{t=0} = -\rho_0(r) \nabla [V'_{ext}(r, 0) - V_{ext}(r, 0)] \quad (2.201)$$

$t=0$ da eğer iki potansiyel bir sabitten daha fazla farklılık gösteriyorsa, bunlar zamanla iki farklı akım yoğunluğu oluşturacaktır. Bunları Şekil 2.11 ve 2.12 üzerinde gösterilirse;



Şekil 2.11. İki Potansiyel $t=0$ anında zamanla değişiminde birinci türevinin iki farklı akım yoğunluğu oluşturması.

Farklı bir senaryo olarak iki potansiyeli $t=0$ 'da birbirine eşit olan ama zamanla değişiminde birbirine ıraksayan iki potansiyel olması durumunda potansiyelin birinci türevine bakılırsa Şekil 2.11. gibi olacaktır.



Şekil 2.12. İki Potansiyel $t=0$ anında zamanla değişiminde ikinci türevi iki farklı akım yoğunluğu oluşturması.

Bu adımda akım yoğunluğunun zamanla ikinci türevi Şekil 2.12 deki gibi ıraksayacaktır.

$$i \frac{\partial^2 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \langle \Psi(t) | [\mathbf{j}(\mathbf{r}), H(t), H(t)] | \Psi(t) \rangle \quad (2.202)$$

$$i \frac{\partial^2 \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \langle \Psi'(t) | [\mathbf{j}'(\mathbf{r}), H'(t), H'(t)] | \Psi'(t) \rangle \quad (2.203)$$

Yukarıdaki iki denklemin $t=0$ anında farkı;

$$\begin{aligned}
 i \frac{\partial^2 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)]|_{t=0} \\
 = -i\rho_0(\mathbf{r}) \nabla \frac{\partial}{\partial t} [V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, 0) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, 0)]
 \end{aligned} \quad (2.204)$$

Aynı sonuç burada da görülmektedir. Eğer zamanla potansiyel değişimi farklı olursa, yine farklı akım yoğunlukları oluşacaktır. Daha genel ifade de türev derecelerini artırmak bizi Taylor Serisine götürecektir. Buda potansiyelin seriye açılması anlamına gelir.

Genel formda,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^{k+1} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^{k+1}} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} \\ = -i\rho_0(\mathbf{r}) \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} [V'_{ext}(\mathbf{r}, 0) - V_{ext}(\mathbf{r}, 0)] \end{aligned} \quad (2.205)$$

Denklem 2.205 bize, iki farklı potansiyelin her zaman iki farklı akım yoğunluğu oluşturacağını ifade eder. Buda Runge-Gross'un makalesinde açığa kavuşturduğu iki ana teoremden birinin ispatıdır.

Runge-Gross ikinci teoremi; iki farklı akım yoğunluğu, iki farklı yük yoğunluğu oluşturur. Süreklilik denkleminde,

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (2.206)$$

$$\frac{\partial \rho'(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \quad (2.207)$$

Zamana bağlı ikinci türevlerinin ardından Denklem 2.206 ile denklem 2.207 arasındaki fark,

$$\begin{aligned} i \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} \\ = \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} \end{aligned} \quad (2.208)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} = \rho_0(\mathbf{r}) \nabla [V_{ext}(\mathbf{r}, 0) - V'_{ext}(\mathbf{r}, 0)] \Big|_{t=0}$$

$$i \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} = \nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla [V'_{ext}(\mathbf{r}, 0) - V_{ext}(\mathbf{r}, 0)]] \quad (2.209)$$

Denklem 2.209, kısaca, eğer iki potansiyel $t=0$ da farklı ise, akım yoğunluğunun ıraksayacağını ifade eder. Yine tüm potansiyeller için bu durumun değişmeyeceğini $t=0$ çevresi etrafında Taylor Serisi şeklide genel formu,

$$\begin{aligned}
& i \frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho(\mathbf{r}, t) - \rho'(\mathbf{r}, t)] \Big|_{t=0} \\
& = \nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla \frac{\partial^k}{\partial t^k} [V_{ext}(\mathbf{r}, 0) - V'_{ext}(\mathbf{r}, 0)]]
\end{aligned} \tag{2.210}$$

Runge -Gross ikinci teoremi, herhangi bir gözlenebilirin $t=0$ durumdaki stabil dalga fonksiyonu ve yük yoğunluğuna bağlı olarak, sistemi tanımlanın yanında, söz konusu gözlenebilirleride teorik olarak hesaplanabileceğini ifade eder.

$$\begin{aligned}
& V_{ext} \longrightarrow \rho(t) \\
& \langle \Psi(t) | \hat{O}(t) | \Psi(t) \rangle = O[\rho, \Psi^0](t)
\end{aligned} \tag{2.211}$$

Teoeremden yola çıkarılırsa elimizde üç ana parametre vardır.

- TD yoğunluk $\rho(\mathbf{r}, t)$ ve başlangıç durumunun Ψ^0 fonksiyonelleri
- Taylor Serisine açılabilen potansiyel V_{ext}
- Yok edilmeyen bir diverjans operatörü: $\nabla \cdot [\rho_0(\mathbf{r}) \nabla_k$

Bilinen bu elementlerden yola çıkarak şu soru sorulabilir. Khon-Sham Denklemi şeklinde ya da içine entegresi yapılabilir mi? Buradaki amaç durağan bir durumdaki Khon-Sham denklemlerini her zaman zamana bağlı yoğunlukları üretecek şekilde genelleyeabilmektir.

Şu ana kadar bahsedilen potansiyel dışında hiçbir şekilde elektron – elektron etkileşimlerini bahsedilmedi Başlangıçta $V_{ee}=0$ olarak tanımlandı.

Etkileşimlerin ihmal edildiği Kohn-Sham Potansiyeli içinde yük yoğunlukları eşsiz olacağından ve başlangıç durum fonksiyonun etkileşim sistemini içermediğini ve Φ_0 ‘ın bir Slater determinantın oluştuğunu varsayarak,

$$V_{KS}([\rho, \Phi_0], \mathbf{r}, t) \xrightarrow{V_{ee}=0} \rho(\mathbf{r}, t) \quad \text{buradaki } \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N, t = 0)$$

Φ_0 Slater Determinantı ile çözüldüğünde yük yoğunluğuna geçilebilir.

$$\Phi_0(\{\mathbf{r}_i\}, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (2.212)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$$

Kohn-Sham Potansiyelinde olduğu gibi iki farklı potansiyel aynı yoğunluğu vermez. Daha açık ifade ile,

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho, \Phi_0](\mathbf{r}, t) \\ = V_{ext}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ + V_{xc}[\rho, \Phi_0, \Psi_0](\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.213)$$

Yani uygun bir $V_{xc}=0$ yaklaşımı yapmak için V_{KS} başlangıç yoğunluğundan oluşturabiliriz ($V_{ext} // V_{KS}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ paralel bir şekilde benzetmeye çalıştık. Böylelikle aranan $\rho(\mathbf{r}, t)$ hem V_{ext} hem de V_{KS} aynı olacaktır.) Bu Potansiyeli zamana bağlı Schrödinger Denklemin içine yazıldığında, zamana bağlı KS denklemi,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) \right] \Psi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.214)$$

Dikkat edildiğinde Denklem 2.214 Statik Kohn-Sham Denklemi'nden farklıdır. SCF ve varyasyonel şekilde çözümü yoktur. Çünkü V_{KS} potansiyeli bir minimizasyondan gelmemektedir. Dalga fonksiyonu ve potansiyel uzay ve zamanda lokaldir ama fonksiyonel olarak tüm sisteme bakıldığında lokal değildir. Şu ana kadar olan kısımda Runge-Gross teoreminin açıklandı.

Zamana bağlı gözlenebilirler soğurma olayları açıkladığından dolayı önce Kohn-Sham denklemini ve V_{xc} için nasıl bir yaklaşım yapıldığını tartışalım. V_{xc} potansiyeli potansiyele Φ_0, Ψ_0 bağlı olmasının yanında, yoğunluğun zamana bağlı kısmı tüm zamanlara (geçmişte) (time memory) bağlı oluğunda iki zaman bağımlılığı vardır.

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r}', t' < t), \Phi_0, \Psi_0](\mathbf{r}, t) \quad (2.215)$$

İlk yaklaşım olarak yoğunluğun tüm geçmişteki zaman bağımlılıkları yok sayarsak ve sadece t anında yoğunluğa odaklanırsak t' , Φ_0 ve Ψ_0 ihmal edilir. Bu yaklaşıma Adiyabatik yaklaşım denir. Adiyabatik yaklaşım bize tek fotonun soğurmaya (**OPA**) anlamına gelir. Bu da tezin modellemeye kullanılan yaklaşımdan biridir.

$$V_{xc}^A[\rho(\mathbf{r}', t)](\mathbf{r}, t) \text{ Adiyabatik} \quad (2.216)$$

Buna benzer birçok yaklaşım (orbital bağı, ALDA, AGGA vb) yaklaşım yöntemleri vardır.

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözerken zaman ötelemeli operatörleri $U(t, t_0)$ ihtiyacımız vardır. Başlangıç durumuna ya da dalga fonksiyonun geçmişteki bir durumuna etki ettiğinde onu t zamanındaki duruma doğru öteleme yapar.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t) \xrightarrow{\text{Zamanda öteleme}} \Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0)$$

$$i\hbar \frac{dU(t, t_0)}{dt} = H(t)U(t, t_0) \text{ Diferansiyel denklemi çözümünden,}$$

$$U(t, t_0) = U(t_0, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(\tau) U(\tau, t_0) d\tau \quad (2.217)$$

En sondaki $U(\tau, t_0)$ ifadesi aynı şekilde açılımı yapılabilir.

$$\begin{aligned} U(t, t_0) = U(t_0, t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau_1) d\tau_1 \\ + (-i)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} \hat{H}(\tau_2) U(\tau_2, t_0) d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.218)$$

Bu şekilde seri açılımı sonsuz kere yapılırsa Dyson-Serisi olur. Bu serinin en genel hali;

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{H}(\tau_1) \hat{H}(\tau_2) \dots \hat{H}(\tau_n) \quad (2.219)$$

Bu ifadeyi n-faktöriyel kombinasyon ve integral üstü $\tau_n \rightarrow t$ bağlı cinsinden yazılıp sistemlik bir denklem elde edilebilir ($\mathcal{T}$: zaman evrilme opratörü),

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \mathcal{T} \left[\int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{H}(\tau_1) \hat{H}(\tau_2) \dots \hat{H}(\tau_n) \right] \quad (2.22)$$

Bu formda yazıldığında ve limit tanımından $\left[\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n} \right)^{nt} = e^t \right]$

$$U(t, t_0) = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} \quad (2.221)$$

O halde $\Psi(t) = U(t, t_0) \Psi(t_0)$ zamanda öteleme operatörü yardımıyla $\Psi(t)$ bir T ve basit bir eksponansiyel hesaplama ile bulunması mümkün hale gelmiştir. $t=0$ anından $t=t'$ durumunda sistemin neye benzediğini, eğer bu operatörün analitik denklemi çözülürse bulunur.

Bu analitik denklemin nümerik çözümü için Castro ve arkadaşları [70,71] iki ayrıştırma ile çözüm önermiştir. Üstel operatörde Taylor serisi ve birkaç özel polinom tekniği, diğer operatör için ise bir çok matematiksel teknik ile (Crank-Nicholson örtük modeli, ikinci derece fark alma yöntemi, vb.) hesaplanabilir.

2.5.4. Lineer Tepki Fonksiyonu

Lineer tepki teorisi temel veya uyarılmış durumlarda spektroskopik bir deneyin açıklanmasında, zayıf bir pertürbe sisteme verilen tepkisinde geniş çapta kullanılan bir metottur. Çalışmanın ana içeriğini oluşturan Lineer Tepki (LR) teorisi, uyarılma spektrumunu ve onunla ilgili etkilerini tanımlayan üst düzey bir yaklaşımdır. Lineer tepkinin ne anlam ifade ettiğini somutlaştırmak gerekirse,

- Sisteme voltaj uygulandığında sistemin tepkisi Akımdır (Ohm Kanunu).
- Aynı şekilde yaylı bir sisteme stres uygulanırsa, elastik bir gerilme tepkisi olur (Hook's Kanunu).
- Bir dielektrik ortama elektrik alan uygulanırsa, ortamda polarizasyon oluşarak tepki verir (Elektrik Alan). Buda bizim modellememizde kullandığımız lineer tepkidir. Lineer olmasının sebebi ise elektrik alanın oluşturduğu pertürbasyonda küçük olduğundandır. Bu elektrik alanın şiddeti büyüdükçe bu sefer ana Hamiltonyenin değerine doğru gideceğinden sistem lineer tepki yerine, lineer olmayan (non-linear effect) etki verecektir.

Bu kısımda LR teorisine kısa bir genel bakış sunulacaktır. Tepki fonksiyonunu genel bir formda tanımlarsak,

$$\underbrace{R(t)}_{\text{Tepki}} = \int_{-\infty}^t dt' \underbrace{\phi(t, t')}_{\text{Tepki Fonksiyonu}} \underbrace{F(t')}_{\text{Lineer Tepki}} \quad (2.222)$$

Fourier dönüşümü yardımıyla frekans bağımlı olarak Denklem 2.222 yazarsak,

$$R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \underbrace{\tilde{R}(\omega)}_{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} R(t)} \quad (2.223)$$

$$F(t') = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t'} \underbrace{\tilde{F}(\omega)}_{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} F(t)} \quad (2.224)$$

Denklem 2.223 tanımlar Denklem 2.222 yerine konulduğunda,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \tilde{R}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \phi(t-t') \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t'} \tilde{F}(\omega) \quad (2.225)$$

$$= \int_{-\infty}^t dt' \phi(t-t') e^{-i\omega t'} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{F}(\omega) \quad (2.226)$$

İntegral sınır dönüşümü: $t' = t - \tau$ ve $dt' = -d\tau$ sınırlar $\begin{matrix} t \rightarrow \infty \\ -\infty \rightarrow 0 \end{matrix}$

$$= \int_0^{\infty} d\omega \tilde{F}(\omega) \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) e^{-i\omega(t-\tau)} \quad (2.227)$$

t ve τ ayrı yazıldığında,

$$= \int_0^{\infty} d\omega \tilde{F}(\omega) e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) e^{i\omega \tau} \quad (2.228)$$

Denklem 2.228 eşitliğindeki en soldaki $\tilde{R}(\omega)$ tarafını içe aktarırsak,

$$\int_0^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \left\{ \tilde{R}(\omega) - \left(\int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) e^{i\omega \tau} \right) \tilde{F}(\omega) \right\} = 0 \quad (2.229)$$

! Ancak birbirine eşit olduğunda sıfır "0" olur

$$\tilde{R}(\omega) = \int_0^{\infty} d\tau \phi(\tau) e^{i\omega \tau} \tilde{F}(\omega) \quad (2.230)$$

$$\tilde{R}(\omega) = \chi(\omega) \tilde{F}(\omega) \quad (2.231)$$

Denklem 2.229 daki simetri çok önemlidir.

$$Simetri \begin{cases} Re\chi(-\omega) = Re\chi(\omega) \\ Im\chi(-\omega) = -Im\chi(\omega) \end{cases} \quad (2.232)$$

Laboratuvar ortamında normal bir ölçümde kırılma indisi bulunur. Fakat yüksek frekanslara gidildikçe farklı frekanslara bağlı olacaktır. Yani kırılma ile emilim olduğunu söyler. Reel kısım bize dispersiyonu, Sanal kısım ise soğurma ifade etmektedir. Bu yüzden çalışmanın giriş kısmında sözünü ettiğimiz sabit dielektiriğin, soğurma olduğundan dinamik yani kırılma indisini veren ifadeye neden dönüşmesi gerektiğini açıklar.

2.5.5. Kubo Formülizasyonu

Bu küçük elektrik alan pertürbasyonunu yani Hamilton yendeki zamanla küçük bir değişiklik olduğunda,

$$\hat{H}_t = \hat{H}_0 + \theta(t - t_0)\delta\hat{H}_t \quad (2.233)$$

Beklenen değerlerine bakalım. not: $\theta(t - t_0)$ step fonksiyonudur,

$$\text{Eğer sistem dengede ise } (t < t_0), \langle \hat{A} \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} Tr[e^{-i\beta H_0} \hat{A}]$$

$$\text{Eğer sistem Dengede değilse } (t > t_0), \langle \hat{A} \rangle(t) = \langle \hat{A} \rangle_0 + \delta\langle \hat{A} \rangle(t)$$

2.5.5.1. Birinci Dereceden Kubo Formülü

Kubo formülü yoğunluk fonksiyonel teorisinin zamana bağlı beklenen değerlerini çözümünde lineer tepki fonksiyonun yoğunluk-yoğunluk tepki fonksiyonunun nasıl komite edeceğini dengede olmayan durumların dielektrik tepkisi açıklanması açısından bu kısım detaylandırılacaktır.

Zamana bağlı bir operatörün etkileşim penceresinden (Interaction Picture) beklenen değeri bulmak için birkaç tanım yaparsak,

$$\hat{A}_I(t) \equiv e^{+i\hat{H}_0 t} \hat{A} e^{-i\hat{H}_0 t} \quad (2.234)$$

Bu etkileşim A operatörü yerine $\delta\hat{H}_t$ de gibi yazıldığında,

$$(\delta\hat{H}_t)_I(t) \equiv e^{+i\hat{H}_0 t}(\delta\hat{H}_t)e^{-i\hat{H}_0 t} \quad (2.235)$$

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)\psi_I(t_0)\rangle \text{ buradaki } \hat{U}(t, t_0) \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t (\delta\hat{H}_t)_I(t') dt'$$

Operatörlerin beklenen değerlerini Schrödinger perspektifinden, etkileşim perspektifinde dönüşür,

$$\langle\hat{A}\rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum e^{-iE_0} \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (2.236)$$

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle(t) &= \frac{1}{Z_0} \sum e^{-i\beta E_0} \langle\psi_I(t)|\hat{A}_I(t)|\psi_I(t)\rangle \\ &= \langle\psi_I(t)|e^{+i\hat{H}_0 t}\hat{A}e^{-i\hat{H}_0 t}|\psi_I(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.237)$$

$\psi_I(t)\rangle$ yerine,

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\psi(t_0)|\hat{U}^+(t, t_0)\hat{A}_I(t)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (2.238)$$

$\hat{U}(t, t_0) \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t (\delta\hat{H}_t)_I(t') dt'$ serisi yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle(t) &= \frac{1}{Z_0} \sum e^{-i\beta E_0} \left\langle\psi(t_0)\left|1 + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \delta\hat{H}_t(t') \hat{A}_I(t) + 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \delta\hat{H}_t(t') \hat{A}_I(t)\right|\psi(t_0)\right\rangle \end{aligned} \quad (2.239)$$

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle(t) &= \frac{1}{Z_0} \sum e^{-i\beta E_0} \underbrace{\langle\psi(t_0)|\hat{A}|\psi(t_0)\rangle}_{\langle\hat{A}\rangle_0} \\ &+ \frac{1}{Z_0} \sum e^{-i\beta E_0} \left\langle\psi(t_0)\left|\underbrace{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \delta\hat{H}_t(t') \hat{A}_I(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \delta\hat{H}_t(t') \hat{A}_I(t)}_{\text{KOMİTE EDERLER}}\right|\psi(t_0)\right\rangle \end{aligned} \quad (2.240)$$

$$\langle\hat{A}\rangle(t) = \langle\hat{A}\rangle_0 + \int_{t_0}^t dt' \langle[\hat{A}_I(t), \delta\hat{H}_t]\rangle_{|\psi(t_0)} \text{ Kubo Denklemi} \quad (2.241)$$

2.5.5.2. Frekans Uzayında Kubo Denklemleri

Kubo Denklemindeki zamana bağılı ifadeleri frekans cinsinden yazıldığında (Fourier İntegral Dönüşümü yardımıyla);

$$\langle \hat{A} \rangle(t) \approx \int_{t_0}^t dt_1 C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t_1) \quad (2.242)$$

Burada $C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R$ korelasyon fonksiyonu olarak tanımlayalım ve step fonksiyonunda $\theta(t - t_0)$ başlangıç ve t anındaki durumları kontrol eden bir fonksiyon olsun

$$C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t_1) = -i\theta(t - t_0) \langle [\hat{A}_I(t), \delta \hat{H}_t] \rangle \quad (2.243)$$

Fourier dönüşümü,

$$C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') e^{i\omega(t-t')} C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t - t') \quad (2.244)$$

$$\delta \langle \hat{A} \rangle(t) \approx \int_{t_0}^{\infty} dt' C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t') \quad (2.245)$$

$\delta \hat{H}_t = \hat{A}f(t)$ olsun ve $C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t')$ ifadesinde komitenin içinde komite etsin,

$$C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t') = -i\theta(t - t_0) \langle [\hat{A}_I(t), \hat{A}f(t)] \rangle \quad (2.246)$$

A operatörleri komite edeceğinden (yani sıfır olacağından dolayı) en son ifade

$$C_{\hat{A}, \delta \hat{H}_t}^R(t, t') = C_{\hat{A}, \hat{A}}^R(t - t') f(t) \quad (2.247)$$

Dikkat edilirse son yazılan denklem Lineer Tepki fonksiyonuna benzemeye başladı. Bu ifadeyi de frekans cinsinden Fourier dönüşümü,

$$C_{\hat{A},\hat{A}}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{d(t-t')}_{d\omega} e^{i\omega(t-t')} C_{\hat{A},\hat{A}}^R\left(\underbrace{t-t'}_{\omega}\right) \quad (2.248)$$

$$C_{\hat{A},\hat{A}}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\omega) e^{i\omega(t-t')} C_{\hat{A},\hat{A}}^R(\omega) \quad (2.249)$$

$\delta\langle\hat{A}\rangle(t) \approx \int_{t_0}^{\infty} dt' C_{\hat{A},\delta H_t}^R(t, t')$ ifadesini ω frekans cinsinden yazılırsa,

$$\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \delta\langle\hat{A}\rangle(t) \quad (2.250)$$

$$\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t)} \int_{t_0}^{\infty} dt' \underbrace{C_{\hat{A},\delta H_t}^R(t, t')}_{C_{\hat{A},\hat{A}}^R(t-t')f(t')} \quad (2.251)$$

$$\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t)} \int_{t_0}^{\infty} dt' C_{\hat{A},\hat{A}}^R(t-t') f(t') \quad (2.252)$$

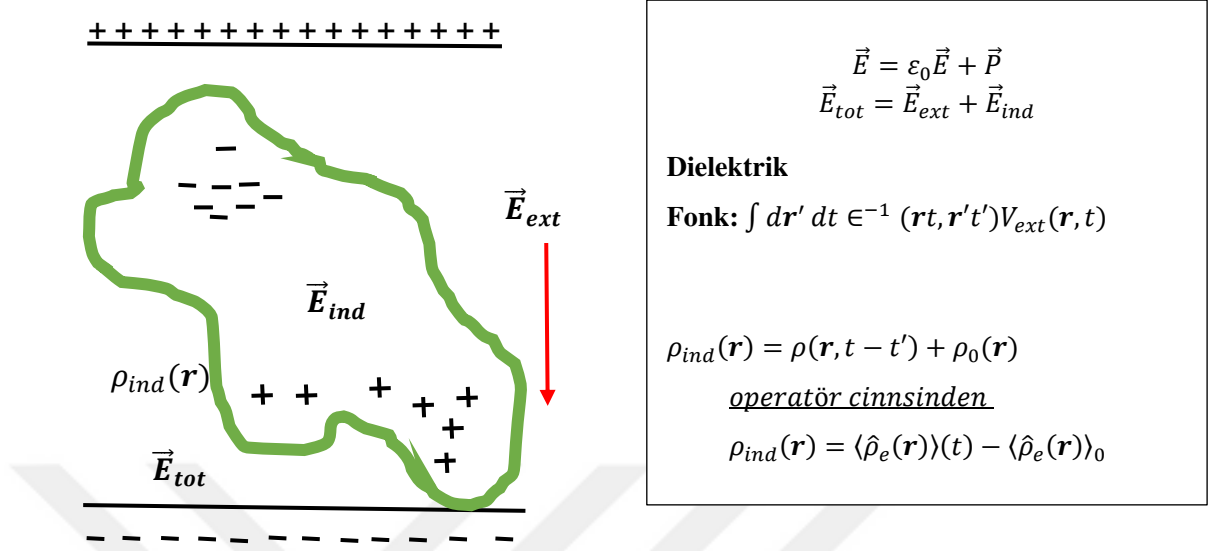
Denklemin en sağ tarafını $e^{i\omega t'} e^{i\omega t'}$ ile çarpıldığında,

$$\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \left[\underbrace{\int_{t_0}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} C_{\hat{A},\hat{A}}^R(t-t')}_{\substack{\text{Bu ifade Fourirer} \\ \text{Dönüşüm integrali (w)}}} \right] \underbrace{f(t' e^{i\omega t'})}_{f(\omega)} \quad (2.253)$$

$C_{\hat{A},\hat{A}}^R(\omega)$: ifadesi $\chi_{\hat{A}}^R(\omega)$ dinamik yük yoğunluk süsebilitesi olacaktır.

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle(\omega) = C_{\hat{A},\hat{A}}^R(\omega) f(\omega)} \quad (2.254)$$

2.5.5.3. Dielektrik Tepki



Şekil 2.13. Dış elektrik alan altında sistemin yük yoğunluğunun verdiği değişimi ve tepkisi.

Sisteme dışarıdan verilen ekstra potansiyel ile tedirgin edildiğinde, madde buna polarizasyon tepkisi olarak karşılık verir. Eğer kullanılan pertürbasyon durumu yani elektrik alan küçük ise lineer tepki olarak, bu alan büyük ise yani yüksek bir pertürbasyon olursa lineer olmayan bir tepki verir. Bu örnekte küçük bir pertürbasyonu $\delta \hat{H}_t$ potansiyel cinsinden ifade edildiğinde yoğunluk-yoğunluk polarizasyonu fonksiyonu tanımlaması yapılmış olur. Daha sonra bu yoğunluk-yoğunluk itmesi TD-DFT içinde sıkça görüleceğinden ve seçilen modelimiz oluşturan ana birinci ana omurgası bu polarizasyon korelasyon fonksiyonudur.

$$\delta \hat{H}_t = \int d\mathbf{r} \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (2.255)$$

$\rho_{ind}(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle(t) - \langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle_0$ aralarındaki fark kadar bir değişme olacağından

$$\rho_{ind}(\mathbf{r}) = \delta \langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle(t) \quad (2.256)$$

$\delta\langle\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\rangle(t)$ yukarıdaki ifanın içine $\delta\langle\hat{A}\rangle(t) = \int_{t_0}^{\infty} dt' C_{\hat{A},\delta\hat{H}_t}^R(t,t')$ yazıldığında

$$\delta\langle\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\rangle(t) = \int_{t_0}^{\infty} dt' -i\theta(t-t_0)\langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r}),\delta\hat{H}_t]\rangle \quad (2.257)$$

$\delta\hat{H}_t$ ifadesinin eşitliği içeride komitasyon içine aktarılırsa,

$$\delta\langle\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\rangle(t) = \int_{t_0}^{\infty} dt' -i\theta(t-t_0)\langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r},t),\int d\mathbf{r}' \hat{\rho}_e(\mathbf{r}')V_{ext}(\mathbf{r}',t)]\rangle_0 \quad (2.258)$$

$$\begin{aligned} & \delta\langle\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\rangle(t) \\ &= \int_{t_0}^{\infty} dt' \int d\mathbf{r}' \underbrace{-i\theta(t-t_0)\langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r},t),\hat{\rho}_e(\mathbf{r}',t)]\rangle_0}_{\chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}t,\mathbf{r}',t') : \text{elektron yoğunluk "Süsebilite"}}} V_{ext}(\mathbf{r}',t) \end{aligned} \quad (2.259)$$

Yukarıdaki denklem 2.259 ifade $\chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}t,\mathbf{r}',t') = -i\theta(t-t_0)\langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r},t),\hat{\rho}_e(\mathbf{r}',t)]\rangle$. Bu denklemi frekans alanı cinsinden yazarsak (Fourier integral dönüşümü $\rightarrow \tilde{R}(\omega) = \chi(\omega)\tilde{F}(\omega)$)

$$\begin{aligned} & \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) \\ &= -i \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d(t-t_0) \theta(t-t_0) \langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r},t),\hat{\rho}_e(\mathbf{r}',t)]\rangle e^{i\omega(t-t_0)}}_{\text{Step Fonksiyon integrali}} \end{aligned} \quad (2.260)$$

Step Fonksiyon integrali: $\theta(t-t_0) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'(t-t_0)}}{\omega' - i\eta}$ ve

$\langle[\hat{\rho}_e(\mathbf{r},t),\hat{\rho}_e(\mathbf{r}',t)]\rangle$ ifadeside taban ve n. uyarılmış durumdaki dalga fonksiyonlarına göre komitasyon açılıp tanımdan gelen step fonksiyon integralide yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned}
& \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \\
&= -i \sum_{n=1}^{\infty} i \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t_0) \theta(t) \\
& \quad - t_0) e^{i\omega(t-t_0)} \{ \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle e^{-i\omega'(t-t_0)} \\
& \quad - \langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle e^{i\omega'(t-t_0)} \}
\end{aligned} \tag{2.261}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \underbrace{(E_n - E_0)}_{\omega'} + i\eta} \right. \\
\left. - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \underbrace{(E_n - E_0)}_{\omega'} + i\eta} \right\}
\end{aligned} \tag{2.262}$$

$$\boxed{\omega' = E_n - E_0 \text{ UYARILMA ENERJİSİ}} \tag{2.263}$$

O halde χ yani alınganlığın frekans ω' cinsinden yazılır ve bu taban durum ile n. durumdaki enerji farkına yani uyarılma enerjisine denk gelmektedir.

2.5.4.4. Dielektrik Lineer Tepki

2.5.5.6. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde Dielektrik Alınganlık

Yukarıdaki dielektrik örneğinin devamı olarak toplam potansiyel, indüklenmiş potansiyel ile dışardan uygulanan potansiyelin toplamı kadar olacaktır.

$$\vec{V}_{tot} = \vec{V}_{ext} + \vec{V}_{ind} \tag{2.264}$$

Buradaki $\vec{V}_{tot} = \int d\mathbf{r}' dt \in^{-1} (\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ ve indüklenmiş potansiyel Coulomb potansiyeli ile ilişkilidir, $\vec{V}_{ind} = \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}_{ind}(\mathbf{r}, t)$ dir. İndüklenmiş yoğunluk operatörü dinamik polarizasyonu $\hat{\rho}_{ind}(\mathbf{r}, t) =$

$\int_{t_0}^{\infty} d\mathbf{r}' dt' \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}t, \mathbf{r}', t') V_{ext}(\mathbf{r}', t)$ bunların hepsi toplam potansiyelde içine aktarıldığında,

$$\vec{V}_{tot}(\mathbf{r}, t) = \vec{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\rho}_{ind}(\mathbf{r}, t) \quad (2.265)$$

$$= \vec{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int_{t_0}^{\infty} d\mathbf{r}_1 dt_1 \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}'t, \mathbf{r}_1 t_1) V_{ext}(\mathbf{r}_1 t_1) \quad (2.266)$$

$$= \int_{t_0}^{\infty} d\mathbf{r}_1 dt_1 \left[\underbrace{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(t - t_1) + \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}'t, \mathbf{r}_1 t_1)}_{\substack{\text{Dielektrik Lineer tepki} \\ \epsilon^{-1}}} V_{ext}(\mathbf{r}_1, t_1) \right] \quad (2.267)$$

$$\boxed{\epsilon^{-1}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1 t_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(t - t_1) + \int d\mathbf{r}' U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}'t, \mathbf{r}_1 t_1)} \quad (2.268)$$

Denklem 2.268'deki ifadeden yola çıkarak Fourier dönüşümü yapılırsa frekans cinsinden $\epsilon^{-1}(\omega)$ bağlı ifadesi birçok spektroskopik olayı açıklamada ana etmen olarak kullanılabilir. Bu denklemin en sağ tarafındaki integrali bir fonksiyon cinsinden yazalım $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$,

$$f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 dt_1 U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{r}_2 t, \mathbf{r}_1 t_1) \quad (2.269)$$

$(\mathbf{q} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ olursa ve Fourier integral dönüşümü için $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ integrale edildiğinde;

Tanım: $f(\mathbf{q}) \equiv \int e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ iki tarafı bu fonksiyonla çarpıp $d\mathbf{q}$ üzerinden integre edelim.

$$\int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)} f(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r}_2 U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.270)$$

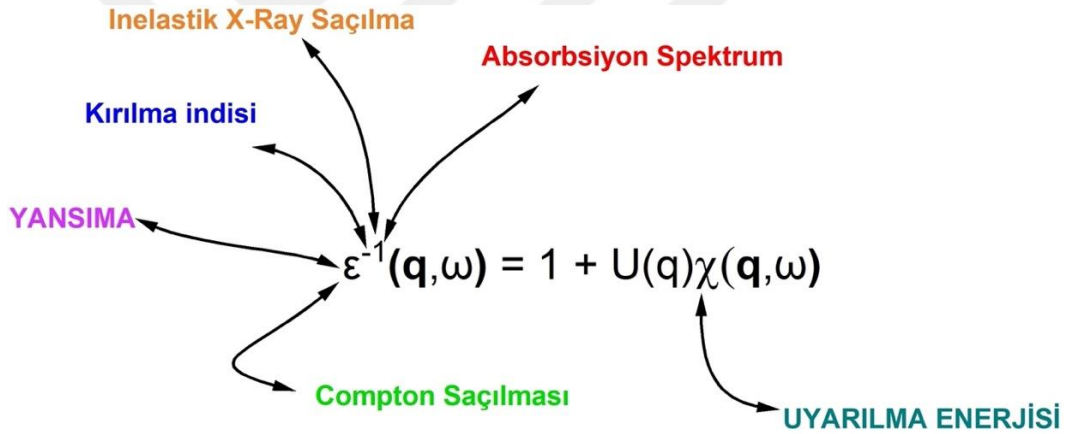
$e^{iq(r_2-r_1)}$ ifadesinin üstel ifadesine $\mp \mathbf{r}$ ekleyerek denklemi ayırılırsa
 $e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)+(\mathbf{r}_2-\mathbf{r})}$,

$$= \int d\mathbf{q} e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)} \underbrace{\int d\mathbf{r}_2 U(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) e^{iq(\mathbf{r}_2-\mathbf{r})}}_{U(\mathbf{q})} \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.271)$$

$$= \int d\mathbf{q} e^{iq(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)} U(\mathbf{q}) \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.272)$$

Fourier integral dönüşümü $\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ şekilde yazılınca Lineer Elektrik Tepki,

$$\boxed{\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + U(\mathbf{q}) \chi_{\hat{\rho}_e}^R(\mathbf{q}, \omega)} \quad (2.273)$$



Dielektrik fonksiyonun tersi doğrudan spektroskopik yöntemlere bağlıdır. Bunlardan biri optiksel soğurma, elektron enerji kayıpları (EELS), x ışınları saçılması ve tezimizdeki kırılma indisleri örnek olarak sabit ve dinamik indisler gibi. Bir dielektrik tepkinin frekans ve diğer fonksiyon bağımlılıkları açıklandığından dolayı artık kutuplanabilir sürekli alan teorileri (PCM) açıklamak mümkündür.

2.6. Polarize edilebilir süreklilik model (Continuum Model) Teorileri

Polarize edilebilir süreklilik modeli (PCM) hesaplamalı kimyada çözülme etkilerini modellemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Her bir çözücü molekülünü ayrı ayrı bir molekül olarak düşünmek gerekirse, çözücü vasıtalı bir kimyasal reaksiyon modellemenin hesaplama maliyeti büyük ölçüde artacaktır. Bunun yerine ab-initio hesaplamadaki hesap maliyet/kaynaklarını ve hesaplama süresini azaltacak olan çözgen molekülleri tek tek moleküller yerine polarize edilebilir bir sürekli bir alan (PCM) olarak modellenmesi hesaplama yapmak için uygundur. Bu bağlamda iki tür popüler PCM model kullanılmaktadır; dielektrik PCM (D-PCM), sürekliliğin polarize olduğu (dielektrik ortam içindeki) ve sürekliliğin iletken olduğu (COSMO çözümlü PCM) C-PCM modeli [72]. Bu yöntem, hesaplamalı kimyada, çözülme etkilerini modellemek için yaygın olarak kullan yöntemlerden arasındadır. Çalışmada çözgenin dielektrik ortam durumunda hesaplandığı için COSMO tarafı detaylandırılmayacaktır. PCM modele detaylandırılmadan önce Hamiltonyen etkileşimlerini çözelti ortamında yazılırsa;

$$\hat{H}^{top}(r_m, r_s) = \hat{H}^M(r_m) + \hat{H}^S(r_s) + \hat{H}^{SS}(r_s) + \hat{H}^{MS}(r_m, r_s) \quad (2.274)$$

burada M: tek bir molekül , S: çözgen (solvent) , $\hat{H}^{SS}$: solvent moleküllerinin etkileşimi ve son terim molekül ve solvent arasındaki etkileşimdir. r_m , r_s çekirdeğin nükleer koordinatlarını temsil etmektedir. Buradaki Hamiltonyen formülasyonu oldukça basitleştirilmesine rağmen bunların nümerik çözüm problemi oldukça zordur. Bundan dolayı yaklaşık bir yöntem kaçınılmazdır. Buradaki Hamiltonyeni

$$\hat{H}^{top}(r_m, r_s) = \hat{H}^M(r_m) + \hat{H}^{MS}(r_m, r_s) \quad (2.275)$$

düzeyinde iki terime indirgeyebiliriz. $\hat{H}^M$ kısmını vakum ortamında HF veya DFT yöntemlerle çözümü çok benzerdir. $\hat{H}^{MS}$ ise her bir molekül ile çözgen arasındaki tüm fiziksel etkileşimi ifade eden operatördür. Bu kısım Schrödinger denkleminin bir çözümü olan HF veya DFT metotları kullanılarak etkileşimler iteratif bir şekilde çözülecektir. Buda bizi PCM modele götürür. Çözeltideki M serbest enerjisi, moleküler çerçevenin termal hareketlerinden dolayı katkıları tarif eden “”

beşinci bir operatör ile desteklenen bu dört terimin toplamı olarak tanımlanır. Bu enerji;

$$G(M) = G_{cav} + G_{el} + G_{dis} + G_{rep} + G_{tm} \quad (2.276)$$

Birinci terim; avite enerjisidir. Molekülün çevresinde bir fiziksel boşluk oluşturan ve molekülün şekline göre şekillenen bir kavite oluşur ve bu kavite yüzeyi çözgen ile etkileşiminden kaynaklanan PCM modelinin temellerini inşa eder. Yine, çözücüyü karakterize eden parametre çözücü eşdeğer yarıçapıdır.

İkinci terim; elektrostatik enerjidir. Ab-initio formülasyonunda yükler, etkileşim halinde olmayan çekirdek-çekirdek etkileşimi ve etkileşim halindeki elektronlar çözgenin elektriksel polarizasyonu ve bunun yanında tüm molekülün elektrostatik yoğunluğu birbiriyle etkileşim halindedir. Buda doğrudan çözelti ve molekül arasındaki polarizasyon etkisidir. Ortama tepki P fonksiyonu olan G_{el} için polarizasyon vektör fonksiyonu $\vec{P}$ 'dir.

$$\vec{P} = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \vec{E} \quad (2.277)$$

Burada $\vec{E}$ doğrudan üretilen veya kavite yüzeyindeki yüklerin oluşturduğu elektrik alandır, ϵ elektriksel geçirgenliktir. Bu denklem ile ilgili elektrostatik ilişki Poisson denklemi ile verilir.

Üçüncü terim; itme terimidir. Bu terim, moleküller arasındaki etkileşimler QM seviyesinde tanımlandığı zaman ortaya çıkan elektron değiş tokuş katkısı olan fiziksel bir ilişkilidir.

Dördüncü terim; dispersiyon terimidir. Küçük moleküler kümelerdeki etkileşim enerjisine dispersiyon katkısı, son yıllarda yoğun bir şekilde incelenmiştir. PCM'de kullanılan bu ifade, dinamik kutupsallık açısından ifade edilen teoremin formülasyonuna dayanmaktadır.

Son terim; termal hareketin sisteme yapmış olduğu katkılardan gelen enerjidir. Polarize edilebilir süreklilik modeli (PCM), aslında 30 yıl önce formüle edilmiş

hesaplamalı bir yöntemdir ancak bugün hala bunu bu model diğerlerinin arasında en başarılı örneklerden birini temsil etmektedir. Bu bağlamda ilk gelişmeyi Onsager [15] reaksiyon alanı adı verdiği dipol-dipol etkileşimiyle formalize edilen yaklaşık yöntem metodur. Her molekülün çevresi bir küresel yapı ya da kavite denilen ve dışarıyla Coulomb etkileşebilen yapıya sahiptir. Bu yapıyı oluşturan kavitenin dışı düzgün bir dielektrik sabitine sahip olduğu varsayılır. Molekül bu ortam içindeki polarizasyonu indükler, ki bu da bizim reaksiyon alanı adı verdiğimiz teoriye götürür. Onsager'ın adı genellikle bu teknik ile adlandırılmış olmasına rağmen, dielektrik sabiti teorisinde böyle bir geometri olduğunu düşündüğü için, yöntem ilk kez 1973 yılında Barker [73] ve Watts [74] tarafından tanıtıldı.

Moleküler orbital teorisinde elektrostatik çözen etkisi H_0 ile izole olmuş ek bir terim olan H_1 eklediğinde;

$$\hat{H}_I = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.278)$$

buradaki H_1 pertürbasyon terimidir. Molekülün dipol operatörü ile μ reaksiyon alan $\vec{R}$ arasındaki ilişki ise;

$$\hat{H}_I = -\hat{\mu}\vec{R} \quad (2.279)$$

burada $\vec{R} = g \cdot \vec{\mu}$ g : molekül ve çözen arasındaki eşleşme katsayı sabitidir ve reaksiyon alanının gücü ile orantılıdır. Bu g sabiti küresel kavitenin yarıçapı ve ortamın oluşturduğu dielektrik sabiti ile orantılıdır.

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot \frac{1}{a_0^3} \quad (2.280)$$

Öz uyumlu alan teorisi (SCF) dalga fonksiyonundaki içindeki Fock matrisine bu reaksiyon alanı içine eklendiğinde

$$F_{\sigma\lambda} = F_{\lambda\sigma}^0 - g \cdot \vec{\mu} \langle \Phi_\lambda | \vec{\mu} | \Phi_\lambda \rangle \quad (2.281)$$

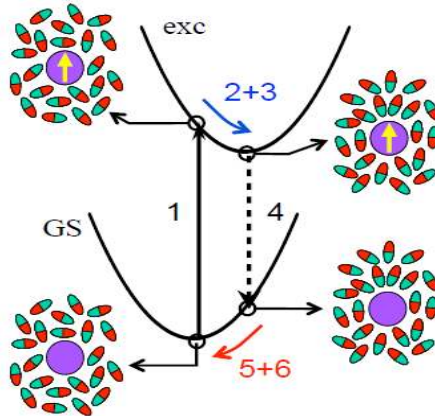
Φ_σ ve Φ_λ temel setlerdir. Sisteme çözenin polarizasyonu eklendikten sonraki enerji ifadesi

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{R} \quad (2.282)$$

Ψ molekülün tüm dalga fonksiyonlarıdır.

Çözgenin serbestlik dereceleri zamana bağlı şekilde iki farklı duruma ayrılabilir. i) dengesiz durum/süreç ki burada sadece Çözgenin elektronik polarizasyonu (hızlı tepki) uyarılmış durumdaki elektron yoğunluğu ile etkileşmesi, çözgenin dönü gibi (yavaş tepki) geometriksel dönüşümü vb çözünen maddenin taban durumunun elektron yoğunluğu ile etkileşmesidir. Bu yüzden bu kısma dengesiz (non-eq) denir. ii) denge durumu; burada çözgenin tüm hızlı ve yavaş bileşenleri (polarizasyon ve geometrik hareketler, rotasyonel vb) taban veya uyarılmış durumda denge halinde olacaktır (eq). SCRF-PCM model bu iki dinamik olayı yukarda bahsettiğimiz gibi iki dielektrik sabitiyle tanımlar. Non-eq durumların hızlı cevap veren (polarizasyon) kısımları için optiksel frekansa bağlı ve kırılma indisinin karesiyle doğru orantılı olan bir dielektrik sabiti kullanır.

Denge durumunda olmayan çözeltilerin elektriksel polarizasyonunu bu çözgenin zamansal rahatlama kısımları birbirinden farklıdır ve bunu giriş kısmında iki bölüm(parti) olarak ayırmıştık. Bunların analitik denklemleri detaylıca bakmadan önce bu olayın nasıl gerçekleştiği deneysel olarak aşağıdaki Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14. Taban ve Uyarılmış durumlardaki çözgen ve molekül etkileşimdeki potansiyel gösterimi ve en sağ köşedeki bu uyarılmanın zamansal gösterimi. (Bu şekil Prof. Dr. Benedetta Mennucci'nin web sayfasından türetilmiştir. <https://molecolab.dcci.unipi.it/>)

Şekil 2.14’de olay deneysel olarak gerçekleşen olayı temsil etmektedir. Taban durumda molekül ve çözgen hem dönü geometrileri hem de dipollerin etkileşimleri dengededir. Dışarıdan bir foton absorbladığında femtosaniye zaman ölçüsü içerisinde uyarılmış durumdaki potansiyeli sıçrama gerçekleşir. Bu sıçrama esnasında çözgenin dipol momentlerinde ani değişiklik olurken molekülün elektron yoğunluğu hızlı bir şekilde değişir. Bu iki değişiklik kendi aralarında etkileşirken yani çözgenin polarizasyonu ile molekülün uyarılmış durumundaki elektron yoğunluğunun değişimi etkileşecektir. Bu duruma dengede olmayan lineer soğurma olayı denir. Çözgenin geometrik dönüşü tamamlandıktan ve moleküldeki çekirdekdeki nükleer koordinatları uyarılmış durumdaki potansiyele dengede gelince çözgen ve molekülün tüm serbestlik dereceleri denge haline dönüşecektir. Artık bu durumda hem çözgen hem de molekül uyarılmış durumdaki potansiyelin tabandaki minimum değerine çökmüş olacaktır. Bu süreçten sonra yukarıda bahsettiğimiz olayın tam tersi olacak ve emisyon olayı gerçekleşecektir. Bu toplam süreç bazı durumlarda piko saniyede bazı durumlarda mikro saniye kadar olabilmektedir. Biz projede bu süreci yaklaşık bir metot olan SCRF yöntemi ile modellemektir [14]. Bir elektronik geçiş esnasındaki çözücü içindeki molekülün elektronları hızlarından dolayı Aguilar bu dinamik süreci çözgenin polarizasyonu çözgenin kararlı dengedeki durumu ile dengede olmayan durumlar için iki karakteristik terime bölmüştür. Burada birinci bileşen çözgen molekülünün hareketiyle ilgili olan kısım çözünen molekülün yük dağılımı ile dengededir. Diğer bileşen ise çözünen molekülün çekirdeğinin hareketiyle olan kısım elektron geçişi esnasında sabit kalan kısımdır. Hızlı olan bileşen genellikle elektronik veya optik polarizasyon olarak adlandırılırken, yavaş bileşen nükleer, ataletsel veya oryantasyonel polarizasyon olarak bilinir. Aslında Cossi ve arkadaşları [38] dielektrik geçişleri daha genel bölümlere ayırmasına rağmen iki bileşende hesaplanması bu alanda çalışanlar için yeterli bir tanım olmaktadır. Yukarıda ifade edilen üzere molekül bir çözgeni içine konulduğunda ve çözgen tarafından dipollerinin oluşturduğu dielektrik alana cevap veren reaksiyon alan faktörü denklem 2.36 tarafından verilmiştir. Bu denklemdeki ϵ_{statik} dielektrik sabiti ve ise çözünen molekül çevresi tarafından oluşturulan kavite yarıçapıdır. Buradaki ϵ_{opt} optiksel dielektrik katsayısı kırılma indisi ile orantılıdır, $\epsilon_{opt} = \eta^2$. Brady ve Carr [21] çözültideki toplam dielektrik alınganlığı

$$\chi = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \quad (2.283)$$

olarak yorumlamışlardır. Bundan dolayı bu kısım $\chi = \chi_{hızlı} + \chi_{yavaş}$ olarak iki kısma ayrılabilir. Buradaki hızlı ve yavaş kısımları yukarıdaki tanımladığımız kırılma indisleriyle ilişkilendirildiğinde;

$$\chi_{hızlı} = \frac{(n^2 - 1)}{4\pi}, \quad \chi_{yavaş} = \frac{(\epsilon - n^2)}{4\pi} \quad (2.284)$$

olarak iki partisyon fonksiyonuna ayrılabilir. Esasen bu ayrışmadaki mantık yüksek frekanslarda $\epsilon \approx n^2$ yaklaşıklığı kullanıldığında yukarıdaki fonksiyonların elde edilmesi mümkün hale gelmektedir. Böylelikle solvatokromik (çözgene bağlı kaymalar) Aguilar Onsanger'in reaksiyon alan teorisine bu iki partisyon fonksiyonunu uygulayarak doğru denklemleri, lineer tepki teorisinde ise bu hızlı ve yavaş bileşenleri uyguladığında farklı sonuçlar elde etmiştir. Bunun nedeni bileşenlerin sadece çekirdek hareketinden kaynaklanan katkısını değil, aynı zamanda nükleer polarizasyon ile dengede olan elektron bileşeninin parçasını da içermesi nedeni olarak açıklanmaktadır. Aguilar önerdiği model, statik bir dielektrik katsayısına sahip olan ϵ ve kırılma indisi n^2 olan bir $\vec{\mu}_0$ dipol bir a_0 bir kavite içinde elektronik geçişinde $\vec{\mu}_0 \rightarrow \vec{\mu}$ dipol geçiş olur. Dielektrik polarizasyonun elektronik (hızlı) kısmının uyarma anında eşzamanlı olarak ayar yapabildiğini varsayıyoruz. Yavaş olarak ayırdığımız kısmın elektronik geçiş esnasında sabitlenmesi gerekir. Böylelikle çözgen molekülünün taban durumundaki yoğunluğu ile dengede kalabilir. Onsanger'in reaksiyon alan tanımı $\vec{R}_0 = g(\epsilon)\vec{\mu}_0$. Pekar'ın partisyonunu dielektrik sabiti yerine kırılma indisi ile karakterize ettiğinden, yavaş olan kısmın arasındaki fark Reaksiyon alanını verecektir. $\vec{R}_{yavaş} = [g(\epsilon) - g(n^2)]\vec{\mu}_0$. Hızlı olan kısım ise molekülün uyarılmış durumdaki yük yoğunluğu ile dengede olan kısımdır ve $\vec{R}_{hızlı} = g(n^2)\vec{\mu}$. Toplam reaksiyon alanı

$$R = \vec{R}_{yavaş} + \vec{R}_{hızlı} = [g(\epsilon) - g(n^2)]\vec{\mu}_0 + g(n^2)\vec{\mu} \quad (2.285)$$

Brady ve Carr partisyon fonksiyonunu yukarıda bahsettiğimiz gibi iki tane polarizasyon fonksiyonuna ayrıldıktan sonra bunları toplam bileşen ile yavaş bileşenlerini oranladığımızda $P_{yavaş}/P = \chi_{yavaş}/\chi = (\epsilon - n^2)/(\epsilon - 1)$ olur. Aynı

ilişkiyi kavite yüzeyi ve indüklenmiş yükler için geçerlidir ve böylelikle reaksiyon alan denklemi

$$\vec{R}_{yavas} = \frac{(\epsilon - n^2)}{(\epsilon - 1)} R_0 = \frac{(\epsilon - n^2)}{(\epsilon - 1)} g(\epsilon) \mu_0 = \frac{(2\epsilon - n^2)}{(2\epsilon + 1)} \frac{1}{a_0^3} \vec{\mu}_0 \quad (2.286)$$

Burada görüldüğü üzere Pekar'ın yavaş partisionundan farklı bir değer üretmiş olduk. Daha nümerik bir örnek verecek olursak dielektrik sabiti $\epsilon = 78$ ve $n^2=2$ olan iki değer düşündüğümüzde Pekar'ın $0.58 \vec{\mu}_0/a_0^3$ Brady ve Carr partisionunda $0.97 \vec{\mu}_0/a_0^3$ olur.

Elektronik geçişten hemen sonra uyarılmış durumdaki toplam reaksiyon alanını ve hızlı bileşenin katkısını elde etmek için Laplace denklemini çözmemiz gerekmektedir. Buradaki V_1 ve V_2 içerideki ve dışardaki elektrostatik potansiyel, σ_{yavas} kavite yüzeyindeki yük yoğunluğu sınır şartlarına göre sistem

$$n^2 \left(\frac{\partial V_1}{\partial r} \right) = \left(\frac{\partial V_2}{\partial r} \right) - 4\pi \sigma_{yavas} \quad (2.287)$$

Bir küresel kavite ve keyfi yük dağılımının reaksiyon potansiyeldeki durumunda oluşacak matematiksel problemin çözümünü Aguilar [39] ve arkadaşları aşağıdaki gibi çözümünü önermiştir.

$$\begin{aligned} V_{hızlı}(r) &= \sum_l \sum_m \left[\frac{(l+1)(1-n^2)}{l+n^2(l+1)} E_l^m(\rho) \right. \\ &\quad \left. - \frac{(l+1)^2(1-n^2)(\epsilon-n^2)}{[l+n^2(l+1)][l+\epsilon(l+1)]} E_l^m(\rho_0) \right] \frac{r^n}{a^{2l+1}} P_l^m(\cos v) e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (2.288)$$

burada $E_l^m(\rho) = \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int \rho(r) r^n P_l^m(\cos v) e^{-im\varphi} dr^3$ molekül yük dağılımı

çok kutup açılım momenti temsil etmektedir. $l=1$ için dipol momenti için $\vec{R}(r) = -\nabla V(r)$ hesabı yapıldığında (Legendre polinomu çözümünden)

$$\begin{aligned}\vec{R}_{hızlı} &= g(n^2)\vec{\mu} + \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \vec{R}_{yavaş} \\ &= g(n^2)\vec{\mu} + \frac{4(n^2 - 1)(\epsilon - n^2)}{(2n^2 + 1)(2\epsilon + 1)} \frac{1}{a_0^3} \vec{\mu}_0\end{aligned}\quad (2.289)$$

Yukarıdaki denklemde görüldüğü üzere hızlı bileşene iki katkı gelmektedir. İlk katkı, dielektrik alana sahip elektronların çözünen moleküldeki yük dağılımları tepkisidir. İkinci, elektrik polarizasyonunun yavaş bileşeni tarafından oluşturulan yüzey yükündeki tepkidir. Buradaki son terim Pekar – Brady & Brady sunduğu iki modelde farklılık gösterir. Pekar modelinde nükleer polarizasyonu denge halindeki hızlı polarizasyon kısmı, aynı denklemin son terimindeki yavaş kısmının tepkisi olarak düşünülebilir. Bu kısım $\vec{R}_{hızlı}$ olarak adlandırılır ve ihmal edilmeyecek kadar fark vardır. Örneğin dielektrik sabiti $\epsilon = 78$ ve kırılma indisi n^2 olan bir çözgen için bu değer $\vec{R}_{hızlı} = 0.39 \vec{\mu}_0 / a_0^3$ olacaktır. Buda çözgenin solvatokromik denen uyarılma anı için ciddi bir kayma değerine sahip olacağı anlamına gelir. Lineer tepki (Lineer Response: LR) teorisinde yukarıdaki her iki terimde birbirinden bağımsızdır. Yani $\vec{R}_{hızlı}$ molekülün geçiş zamanında yük dağılımından etkilenmez. Böylelikle taban ve uyarılmış durumdaki değeri aynı kalır. Bu yüzden iki modelde reaksiyon alanı oluşumunda aynı değeri vermiş olur. Aigular $R_{yavaş}$ ve $R_{hızlı}$ kısımları yeniden düzelterek Brady ve Carr partiyon modelleri için uyarılmış durumlarda aşağıdaki denklemi türetmişlerdir.

$$\vec{R}_{hızlı} = g(n^2)\vec{\mu} + \frac{6(\epsilon - n^2)}{(2\epsilon + 1)(2n^2 + 1)} \frac{1}{a_0^3} \mu_0 \quad (2.290)$$

$$\vec{R}_{hızlı} = g(n^2)\vec{\mu} + [g(\epsilon) - g(n^2)]\vec{\mu}_0 \quad (2.291)$$

Buda Pekar'ın öngördüğü değerler ile örtüşmektedir. Özetle iki model aynı değeri vermektedir. Fakat kafa karıştıran farklı iki kelime olan hızlı ve yavaş kelimeleri ortaya konduğu için ortaya çıkmaktadır. Çözgene bağlı kaymalar için hem taban durumdaki hem de uyarılmış durumlardaki enerjiler hesaplanıp aradaki fark alınmalıdır. Taban durumundaki dielektrik sabitimiz denge durumundadır ve polarizasyonu kendi içinde bileşenlerine ayırmaya gerek yoktur. Serbest çözülme enerjisi basitçe $-1/2 g(\epsilon)\vec{\mu}_0^2$. Bunun tam aksi uyarılmış durumda ise çözgen ve

molekül serbestlik dereceleri birbirleriyle denge halinde değildir. Bu problemin çözümü Aigular 1993 yılında [39] ve arkadaşları molekül keyfi bir kavite şekli içindeki durumlar için bir önerisi olmuştur. Brady ve Carr modelleri kullanılarak aşağıdaki ifade çıkarıldı.

$$\Delta G = \frac{1}{2} \int V(r) \rho(r) d^3r - \frac{1}{2} \int V_{yavas}(r) [\rho_0(r) - \rho(r)] d^3r - \frac{1}{2} \int V_{yavas}(r) [\sigma_{hizli,0} - \sigma_{hizli}] d^2r \quad (2.292)$$

ilk üç terimin integrali şu şekilde alınır.

Birinci terimdeki integral;

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int V(r) \rho(r) d^3r = & -\frac{1}{2} \sum_m \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \frac{\mu}{a_0^3} \int r P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \rho d^3r \\ & - \frac{6(\epsilon - n^2)}{(2\epsilon + 1)(2n^2 + 1)} \sum_m \frac{\mu_{0,m}}{a_0^3} \int P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \rho d^3r \\ & = \frac{1}{2} g(\epsilon) \vec{\mu}^2 - \frac{1}{2} [g(\epsilon) - g(n^2)] \vec{\mu} \vec{\mu}_0 \end{aligned} \quad (2.293)$$

İkinci terimdeki integral;

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int V(r) [\rho_0(r) - \rho(r)] d^3r = & \frac{1}{2} \frac{2(\epsilon - n^2)}{(2\epsilon + 1)} \sum_m \frac{\mu_{0,m}}{a_0^3} \int r P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} (\rho_0 - \rho) d^3r \\ & \frac{1}{2} \frac{2(\epsilon - n^2)}{2\epsilon + 1} \frac{1}{a^3} \vec{\mu}_0 (\vec{\mu}_0 - \vec{\mu}) \end{aligned} \quad (2.294)$$

Son terimdeki integrali almak için aşağıdaki dönüşüm kullanılmalıdır.

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \int V_{yavas} [\sigma_{hızlı,0} - \sigma_{hızlı}] d^2r \\
& = -\frac{1}{2} \int \sigma_{yavas} (V_{hızlı,0} - V_{hızlı}) dr^2
\end{aligned} \tag{2.295}$$

buradaki σ_{yavas}

$$\sigma_{yavas}(r) = \frac{-6(\epsilon - n^2) \mu_0}{4\pi(2\epsilon + 1) a^3} \cos v \tag{2.296}$$

ve yukarıda bahsettiğimiz özel bir kavite içindeki ve keyfi yük dağılımına sahip olan reaksiyon potansiyelindeki $V_{hızlı}(r)$ denkleminde gelmektedir. Bu denklem $\rho = \rho_0$ olduğunda da $V_{hızlı,0}$ için aynı sonucu verecektir. Bunları yerine koyup tümünün integrali alınır

$$-\frac{1}{2} \int V_{yavas} [\sigma_{hızlı,0} - \sigma_{hızlı}] d^2r = -\frac{1}{2} \frac{2(\epsilon - n^2)}{2\epsilon + 1} g(n^2) \vec{\mu}_0 (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0) \tag{2.297}$$

Burada, $V(r)$ çözünen bir molekülün yük dağılımı ρ tarafından uyarılmış durumda elde edilen toplam reaksiyon potansiyelidir. $V_{yavas}(r)$ yavaş bileşenin reaksiyon potansiyelidir ki bu da ρ_0 taban durumundaki molekülün dengesindeki yük dağılımındaki potansiyeldir. $\sigma_{hızlı,0}$ ve $\sigma_{hızlı}$ sırasıyla taban ve uyarılmış durumlardaki polarizasyonun hızlı bileşenlerine bağlı yüzey yükleridir.

Şimdi bu iç integralin sonuçlarını alt alta yazıp toparlarsak elektron transferi sonrasında uyarılmış durum için en nihayetinde serbest enerjisi bulunmuş olacaktır.

$$\Delta G = -\frac{1}{2} g(\epsilon) \vec{\mu}^2 + \frac{1}{2} [g(\epsilon) - g(n^2)] (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0)^2 \tag{2.298}$$

ikinci terimin en sağındaki terim genellikle yeniden geometrik düzenlenme enerjisi olarak bilinir.

Pekar'ın partiyon göz önüne alındığında V_{yavas} , $\sigma_{hızlı,0}$ ve $\sigma_{hızlı}$ kısımları doğrudan denklem 2.299'a uygulanamaz çünkü bunların farklı bir anlam karşılığı vardır.

$$\Delta G = \frac{1}{2} \int V(r) \rho(r) d^3r - \frac{1}{2} \int V_{yavas}(r) [\rho_0(r) - \rho(r)] d^3r - \frac{1}{2} \int V_{yavas}(r) [\sigma_{hizli,0} - \sigma_{hizli}] d^2r \quad (2.299)$$

bağlamda dengede olmayan sistemler için, doğru enerji ifadesini, Newton ve Friedman, [45] taban ve uyarılmış durumlar için tersinebilir dönüşüm bağlantısı tanımlayarak aşağıdaki enerji ifadesini türetmişlerdir.

$$\Delta G = -\frac{1}{2} g(\epsilon) \vec{\mu}_0^2 - \int_0^1 (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0) \vec{R}(\theta) d\theta \quad (2.300)$$

buradaki $\vec{R}(\theta) = g(\epsilon) \vec{\mu}_0 + g(n^2) \theta (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0)$ ve $\vec{\mu}(\theta) = \vec{\mu}_0 + \theta (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0)$ 'dır. Θ değeri sıfır olduğunda reaksiyon alanı taban durumunda eğer 1' e eşit olursa uyarılmış durumda olduğunu göstermektedir. $R(\theta)$ ifadesini yerine konulup tekrar çözüldüğünde,

$$\Delta G = -\frac{1}{2} g(\epsilon) \vec{\mu}_0^2 - g(\epsilon) \vec{\mu}_0 (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0) - \frac{1}{2} g(n^2) (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0)^2 \quad (2.301)$$

bu denklemi daha düzgün ayarlamak adına $1/2 g(\epsilon) \vec{\mu}_0^2$ terimini eklenip çıkartılmasıyla Brady ve Carr için elde ettiğimiz denklemin aynısını bulunmuş oluruz.

$$\Delta G = -\frac{1}{2} g(\epsilon) \vec{\mu}^2 + \frac{1}{2} [g(\epsilon) - g(n^2)] (\vec{\mu} - \vec{\mu}_0)^2 \quad (2.302)$$

Sonuç olarak iki farklı gruptaki bir dielektrik sabitinin iki bileşeninin elektrik polarizasyonu iki farklı biçimde ayrılmış şekliyle karşılaştırıldı. Bunlarda biri hızlı diğeri yavaş tepki dediğimiz modellerdir. Bunlardan ilki Pekar'ın partisionun bileşenlerinden biri dielektrik sabitine, diğeri kırılma indisinin karesine bağlı olan reaksiyon alan denklemlerine bağlıdır. İkinci şemada ise dielektrik alana bağlı elektriksel alınganlık iki terime ayrılmıştır. Fakat bu reaksiyon alanları Pekar'ınkinden farklı verimde değerler üretmiştir.

Burada iki farklı yaygın hata göze çarpmaktadır. Birincisi yavaş bileşeni elde etmek için Pekar'ın partiyonunu kullanırken, hızlı bileşeni elde etmek için ise Laplace dağılımına sahip denklemden elde edilen dağılımı kullanmaktır. Bu prosedürü takip etmek doğru değildir. Pekar partiyonun hızlı bileşeni sadece katı molekülünün yük dengesindeki dielektrik alanın verdiği etkileşimi hesaplanır. Yavaş bileşen asla yüzey yüküyle ilişkilendirilmemelidir. Bu hata sonucu $R_{hızlı}$ bileşen iki defa hesaplanmış olunacaktır. İkinci tür hata ise, Pekar bölümünün, yukarıda bahsettiğimiz gibi doğrudan serbest enerji ifadesiyle birlikte kullanılmasıdır. Özetle bu iki tür partiyon fonksiyonu düzgün kullanıldığında toplam reaksiyon alanı çözgen-çözelti dengede olmadığı durumlarda aynı enerji değerini üretir. Buradaki tek şart dielektrik sabiti lineer bir tepki vermesidir. Dielektrik ortamı lineer davranış göstermediğinde iki model arasındaki eşitlik bozulmuş oluyor. Doğrusal olmayan sistemler için ise Pekar partiyonu varsayımı geçerliliğini yitirilmesinden dolayı Pekar'ın modeli yanlış sonuçlar verebilmektedir. Bu bağlamda Brady ve Carr partiyonu kullanımı kaçınılmaz hale gelmektedir.

Bunların nasıl hesaplandığı ilgili yukarıda bahsettiğimiz madde içindeki elektrostatik potansiyel tekrar gözden geçirmek gerekirse kürenin merkezini koordinat sistemi orijini, kürenin dışında V_1 ve kürenin içindeki V_2 elektrostatik potansiyeller için

$$V_1 = \sum_n \sum_m \left(A_n^m r^n + \frac{B_n^m}{r^n + 1} \right) P_m^n(\cos\theta) e^{-im\varphi} \quad (2.303)$$

$$V_2 = \sum_n \sum_m \left(C_n^m r^n + \frac{D_n^m}{r^n + 1} \right) P_m^n(\cos\theta) e^{-im\varphi} \quad (2.304)$$

4 tane sınır koşulları yazıldığında;

$$1- (V_1)_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.305)$$

$$2- (V_1)_{r=a} = (V_2)_{r=a} \quad (2.306)$$

$$3- \epsilon_\infty \left(\frac{\partial V_1}{\partial r} \right) = \left(\frac{\partial V_2}{\partial r} \right) - 4\pi\sigma_{yc} \quad (2.307)$$

4- Kürenin merkezinde V_2 singüler (tekillik) sahip değildir. (2.308)

Buradaki σ_{yc} yönelimsel yüzey yükleridir ve molekülün yük yoğunluğunun $\rho_{eq}(r)$ oluşturduu denge potansiyel kısmı V

$$\sigma_{yc} = \chi_{yc} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=a} =$$

$$- \sum_n \sum_m (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{(n+1)(2n+1)}{n + \epsilon_0(n+1)} x \frac{(E_n^m(\rho_{eq}))}{(4\pi a^{n+2})} P_n^m(\cos(\theta)) e^{im\phi}$$
(2.309)

Burada;

$$E_n^m(\rho_{eq}) = \frac{(n - |m|)!}{(n + |m|)!} \int \rho(R) R^n P_n^m(\cos(\theta')) e^{im\phi'} dR$$
(2.310)

ϕ_2 içindeki $D_n/r^{n+1} P_n(\cos\theta)$ terim kavitenin sahip olduğu yük tarafından bulunur. Diğer bileşenler ise,

$$A_n^m = 0$$
(2.311)

$$B_n^m = \frac{2n+1}{n + \epsilon_\infty(n+1)} \frac{E_n^m(\rho^A)}{a^{2n+1}} - \frac{(n+1)(2n+1)(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[n + \epsilon_\infty(n+1)][n + \epsilon_0(n+1)]} \frac{E_n^m(\rho^E)}{a^{2n+1}}$$
(2.312)

$$C_n^m = \frac{(n+1)(1 - \epsilon_\infty)}{n + \epsilon_\infty(n+1)} \frac{E_n^m(\rho^A)}{a^{2n+1}} - \frac{(n+1)(2n+1)(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[n + \epsilon_\infty(n+1)][n + \epsilon_0(n+1)]} \frac{E_n^m(\rho^E)}{a^{2n+1}}$$
(2.313)

dengedeki toplam elektrostatik potansiyel

$$V(r; \sigma) =$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_n \sum_m \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_\infty)}{n+\epsilon_\infty(n+1)} E_n^m(\rho^A) \right. \\
& \left. - \frac{(n+1)(2n+1)(\epsilon_0-\epsilon_\infty)}{[n+\epsilon_\infty(n+1)][n+\epsilon_0(n+1)]} E_n^m(\rho^E) \right] x \frac{r^n}{a^{2n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.314)
\end{aligned}$$

Bu potansiyel iki terimin toplamıdır. Biri yönelimsel hareketli yüklerin oluşturduğu, diğeri elektronik yüklerin oluşturduğu, yönelimsel katkı potansiyeli;

$$\begin{aligned}
& V(r; \sigma_{yön}) \\
& = - \sum_n \sum_m \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_\infty)}{n+\epsilon_\infty(n+1)} E_n^m(\rho^A) E_n^m(\rho^E) \right] x \frac{r^n}{a^{2n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.315)
\end{aligned}$$

yüzey yüklerinin oluşturduğu potansiyel ise,

$$\begin{aligned}
& V(r; \sigma_{kavite}) = \\
& - \sum_n \sum_m \left[\frac{(n+1)(1-\epsilon_\infty)}{n+\epsilon_\infty(n+1)} E_n^m(\rho^A) \right. \\
& \left. - \frac{(n+1)^2(1-\epsilon_\infty)(\epsilon_0-\epsilon_\infty)}{[n+\epsilon_\infty(n+1)][n+\epsilon_0(n+1)]} E_n^m(\rho^E) \right] x \frac{r^n}{a^{2n+1}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.316)
\end{aligned}$$

buradan elektronik yüzey yükleri sınır koşullarından,

$$\sigma_e = \chi_e \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=a} = - \sum_n \sum_m \frac{B_m^n(n+1)\chi_e}{a^{n+2}} P_n^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.317)$$

toplam yüzeydeki elektronik yük,

$$Q_e = \int_s \sigma_e d^2r \quad (2.318)$$

n=0 hariç tüm Legendre polinomlarının terimleri sıfır olacağından dolayı

$$Q_e = \frac{1 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} q^A - \frac{(1 - \epsilon_0)(1 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_\infty \epsilon_0} q^E$$

$$= \frac{1 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} (Q^A + Q^{yönelimsel}) \quad (2.319)$$

Bizim elektrik alanımız sistemin tüm yük yoğunluğuna ve molekülün yük dağılımından kaynaklanan yönelimsel yüzeydeki yüklerine ve yüzeydeki dengedeki yüklere bağlıdır.

2.6.1. Zamandan Bağımsız DFT için PCM Model

Çözüşme ortamında çözünen molekülle çözücü arasındaki tek sınır molekülün kavitesidir. Bu kavite içinde (yüzeyin içinde) dielektrik katsayısı 1 eşitken ki bu da bir vakum ortamına benzetilebilir, hemen sınırın dışında ise farklı değerlere sahip olacaktır. Örneğin oda sıcaklığında su için bu değer 78.4 olur.

Molekül ile çözügen arasındaki elektrostatik etkileşim enerjisi Poisson denklemi ile verilir.

$\rho(\vec{r}) = \rho^{el}(\vec{r}) + \sum_n^{çekirdek} Z_n \delta(\vec{R} - \vec{r})$ solitin (elektron-çekirdek) yük yoğunluğu ve toplam elektrostatik potansiyel sınır şartlarına tekrar burada bakıldığında

$$\phi(\vec{s}_{iç}) = \phi(\vec{s}_{dış}) \quad (2.320)$$

$$\nabla \phi(\vec{s}_{iç}) \cdot \hat{n} = \epsilon \phi(\vec{s}_{dış}) \nabla \phi(\vec{s}_{dış}) \cdot \hat{n} \quad (2.321)$$

Bu Poisson denklemi yüzeydeki ve bulk kütlelerinde üzerindeki görünür yük yoğunlukları açısından çözümü yapılırsa,

$$\sigma(s) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \nabla \phi(s) \cdot \hat{n} \quad (2.322)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \nabla \Phi(s) \cdot \hat{n} \quad (2.323)$$

$\beta(r) = -\frac{\epsilon-1}{\epsilon} \rho^{el}(r)$ kavite dışında bu ifade görünür yüzey yüklerini temsil etmektedir ve sadece kavitenin dışında kalan molekülün elektron yoğunluğunun küçük bir parçasına bağlıdır. Tüm reaksiyon alanı etkin görünür yüzeyleri tarafından bir yaklaştırma sayesinde $\sigma'(s)$ hesaplama yükündeki önemli derecede iyileştirme yapılabilir. Böylesi bu etkin yüzey yükleri solit molekülünün elektrostatik potansiyeli açısından tanımlanabilir.

$$\hat{T}\sigma'(s) = \hat{R}\phi(s) \quad (2.324)$$

$$\Phi(s) = \int_{R^3} \frac{\rho^{el}(r)}{|s-r|} dr + \sum_n^{\text{çekirdek}} \frac{Z_n}{|s-R_n|} \quad (2.325)$$

Buradaki yüzey üzerinde dağılmış olan sonlu taneli nokta yükleridir. Bunu yapmak için bu parçalar bir I noktasındaki s_1 parçasındaki merkezi noktasını a_1 ise o parçanın bölgesini temsil etmektedir. T ve R dönüşüm operatör matrisleridir ve boyutları yüzeydeki bölünmüş parçaların matrisine eşittir. Bu etkin çözülme yük yoğunluğu T ve R operatörleri tarafından verilen solit molekülüyle ilişkilidir. Buradaki T ve R operatörleri solit molekülünün elektrostatik potansiyelidir.

$$\hat{T} = \frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} \hat{S} - \frac{1}{2\pi} \hat{S} \hat{D}^* \quad (2.326)$$

Kavite yüzeyinde tanımlanmış olan bir f fonksiyona bu S ve D operatörlerini etkilersek (integral denklemler)

$$\begin{aligned} [\hat{S}f](s) &= \int_r \frac{f(s')}{|s-s'|} ds', \\ [\hat{D}^*f](s) &= - \int_r \frac{f(s') \cdot \hat{n}'_s}{|s-s'|^3} ds', \\ [\hat{D}f](s) &= \int_r \frac{f(s') \cdot \hat{n}'_s}{|s-s'|^3} ds' \end{aligned} \quad (2.327)$$

Yukarıdaki terimler çözüşme yüklerinden kaynaklanan operatörlerdir ve bunların ilki elektrostatik potansiyel diğerleri elektrik alanın normal bileşenleridir.

Eğer yüzeyi daha küçük elementlere bölersek çözüşmeden kaynaklı yük yoğunluğu noktasal q_I yüklerin toplamı şeklinde olacağından,

$$q_I = \sum_J^{parçalar} Q_{IJ} \phi_J \quad (2.328)$$

Buda,

$$Q = T^{-1}R \quad (2.329)$$

$$T = \frac{\epsilon + 1}{\epsilon - 1} S - \frac{1}{2\pi} SAD^* \quad (2.330)$$

$$R = -1 + \frac{1}{2\pi} DA \quad (2.331)$$

Buradaki **A** operatörü küçük parça bölgelerden elde ettiğimiz diyagonal matristir,

$$D_{ii} = D_{ii}^* \quad (2.332)$$

$$D_{ij} = D_{ji}^* \quad (2.333)$$

Q PCM modelde etki-tepki matrisidir ve kavitenin genel şekli için dışardan tanımlanmaz ama tüm parçaların alanları sıfıra gittiği zaman, q_I sınır ve limit değerlerinde tanımlanabilir

$$\sigma'(s_I) = \lim_{maks\{a_j\} \rightarrow 0} q_I = \lim_{maks\{a_j\} \rightarrow 0} Q_{IJ} \phi_J = \int_{\Gamma} Q(s_I, s_J) \phi(s_J) ds_J \quad (2.334)$$

Çözelti – çözgen molekülünün arasındaki etkileşim enerjisi aşağıdaki denklem ile hesaplanırsa;

$$E_{etk} = \int_{\Gamma} \sigma'(s) \phi(s) ds \quad (2.335)$$

buradaki Γ işareti integralin kavite yüzeyi boyunca genişlediğini söyler. Buradaki yüzey yükleri,

$$\sigma'(s) = \tilde{T}^{-1} \tilde{R} \phi(s) = \int_{\Gamma} \mathcal{Q}(s, s') \phi(s') ds' \quad (2.336)$$

sonlu yük durumunda;

$q_I = \sum_J^{parçalar} \mathcal{Q}_{IJ} \phi_J$ yukarıdaki tanımlandığı gibi $\mathcal{Q} = T^{-1}R$. Bu etkileşim enerji ile yüzey yüklerin olduğu hemen yukardaki iki denklemi bir arada toplandığında

$$E_{etk} = \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s) \mathcal{Q}(s, s') \phi(s') ds ds' \quad (2.337)$$

Bu denklem açıkça PCM modelindeki, solit-çözgen etkileşiminin, kavite yüzeyinin farklı noktalarının solitin potansiyeliyle bağlantılı olan bir tepki operatörü olarak tanımlanabileceğini göstermektedir. Dahası, bu Q operatörü kaviteyle ilişkin yüzey noktalarında simetrik olduğundan denklemimiz;

$$\begin{aligned} E_{etk} &= \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \frac{1}{2} [\phi(s) \mathcal{Q}(s, s') \phi(s') ds ds'] \\ &\quad + \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \frac{1}{2} [\phi(s') \mathcal{Q}(s', s) \phi(s) ds ds'] \\ &= \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s) Q(s, s') \phi(s') ds ds' \end{aligned} \quad (2.338)$$

Yine Q operatörü, bundan sonra $Q(s, s') = \frac{1}{2} [\mathcal{Q}(s, s') + \mathcal{Q}(s', s)]$ şeklinde kullanılacaktır. Bu şekilde bir SCF prosedürünün içine PCM modelin nasıl tepki vereceği gösterilmiş olundu. Bu optimize edilmiş olan etkileşim enerjisinden daha ziyade serbest etkileşimin enerjisidir. ($G_{etk} = E_{etk} - W$, buradaki W: dielektrik alanı polarize etmek için harcanan yükleme enerjisidir.) Eğer bir solit molekülünün elektriksel dağılımı ve görünür çözülme yükleri dengede ise $W = \frac{1}{2} E_{etk}$ olacağından

$$E_{etk} = \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s) \mathcal{Q}(s, s') \phi(s') ds ds' \text{ olur ve noktasal yükler,} \quad (2.339)$$

$$\text{burada ki operatör } Q_{IJ} = \frac{1}{2}(\mathcal{Q}_{IJ} + \mathcal{Q}_{JI}) \quad (2.340)$$

En nihayetinde bunu Fock matrisine entegre edebiliriz. Kavite yüzeyinde çözülme yük yoğunluğunun varlığı sadece serbest enerjiyi değil solit molekülünün elektronik yük dağılımında etkileyeceğinden dolayı solit molekül polarizasyonu Kohn-Sham operatörü içinde bir PCM terimi olarak eklenebilir.

$$\hat{F}_{\mu\nu} = \hat{F}_{\mu\nu}^0 + v_{\mu\nu}^{PCM} \quad (2.341)$$

$$\begin{aligned} v^{pcm}(r) &= \frac{\delta G_{etk}}{\delta \rho^{el}(r)} = \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s) Q(s, s') \left(\frac{\delta \phi(s)}{\delta \rho^{el}(r)} \right) ds ds' \\ &= \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s) Q(s, s') \frac{1}{|s' - r|} ds ds' \end{aligned} \quad (2.342)$$

atomik temel baz fonksiyonlarını $\rho^{el}(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r)$ yukarıdaki Fock (Kohn-Sham) her biri matrisi ile tanımlanırsa,

$$\hat{F}_{\mu\nu} = \hat{F}_{\mu\nu}^0 + v_{\mu\nu}^{PCM} \quad (2.343)$$

$$v_{\nu\mu}^{PCM} = \int_{\Gamma} \int_{\Gamma} \phi(s') Q(s, s') \phi_{\mu\nu}(s) \quad (2.344)$$

$$\phi_{\mu\nu}(s) = - \left\langle \chi_{\mu} \left| \frac{1}{s - r} \right| \chi_{\nu} \right\rangle \quad (2.345)$$

Gerçek uygulamalarda PCM model operatörü nokta yükleri açısından ifade edilir.

$$v_{\nu\mu}^{PCM} = \sum_{IJ}^{par\text{ça}} \phi(s_I) Q_{IJ} \phi_{\mu\nu}(s_J) \quad (2.346)$$

2.6.2. Denge Durumunda Olmayan Çözeltiler

PCM tepki fonksiyonu (Response Function) ve söz konusu $\mathbf{Q}$ matrisi dielektriksel sabit ϵ bağlıdır. Bu bağlı fonksiyonları daha belirgin bir şekilde $Q(\epsilon, \mathbf{s}, \mathbf{s}')$ ve $Q_{IJ}(\epsilon)$ şeklinde yazarsak.

$$\sigma'(s_I) = \lim_{maks\{a_j\} \rightarrow 0} q_I = \lim_{maks\{a_j\} \rightarrow 0} Q_{IJ} \phi_j = \int_{\Gamma} Q(s_I, s_j) \phi(s_j) ds_j \quad (2.347)$$

denklemini yukarıda tartışmıştık ve PCM matrisi $\mathbf{T}$ operatörü içinde görünen $(\epsilon+1/\epsilon-1)$ içindeki çarpım faktöründeki çözgenin dielektrik alanına bağıllığı açıkça yazılmıştı. Sıklıkla sıcaklığa ve basınca bağlı statik bulk çözeltiler için ϵ ifadesi kullanılır. Fakat dinamik süreçleri incelediğimiz zaman çözgenin farklı polarizasyon süreçleri göz önüne alınması gerekmektedir. Bu bağlamda eğer bu aşamalı süreç çözgenin relaksasyon zamanından daha küçük bir karakteristik süreye sahipse çözgenin cevap vermesinde bir gecikme gözlenir. Bu dielektrik sabitinin “hızlı, ϵ_f ” bileşeni olarak adlandırılan kısım polarizasyonu ile ilişkilidir ve solit molekülünün uyarılmış elektrostatik potansiyeli ile dengede veya etkileşim halindeyken, diğer tüm serbestlik derecelerinde (geometrik dönme hareketleri gibi) bir gecikme söz konusu olur. Hızlı dielektrik sabiti çözgenin relaksasyon mekanizmasına (moleküler dönmeler, atomik titreşimler, polarizasyon, vb) bağlıdır.

Şu ana kadar çözgen ve çözeltiler arasındaki etkileşimleri görmüştük. Fakat dinamik süreçler için çözültideki enerjiye bakacak olursak PCM modelde solit molekülü için belirgin katkıları

$$G = G_{el} + G_{cav} + G_{dis} + G_{rep} \quad (2.348)$$

G_{cav} kavite enerjisidir ve $G_{cav} = \sum_i^{kaviteşekli} \frac{A_i}{4\pi R_i^2} G_i^{RS}$, R_i = kürenin Radius yarıçapı, A_i çözgen tarafından maruz açık bırakılan bölge G_i^{RS} ise bu R yarıçap tarafından oluşturulan kavite enerjisidir.

$G_{dis(rep)} = \sum_a^{solitmol.atomları} \sum_b^{çözültiatomları} \rho_s \sum_i^{parçalar} a_i \Gamma_{as}$ Tomassi ve Floris tarafından [50] detaylıca tartışılmıştır.

Asıl en önemli etkileşim katkısı elektrostatik etkileşim G_{el} katkısıdır. Çünkü çözgen molekülünün içindeki etkisi ile molekülün Hamiltonyen operatöründe değişiklik olur.

$$\hat{H}^0 \quad \text{vakum ortamı}$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}_{el} \quad \text{çözümlü ortamı} \quad (2.349)$$

buradaki V_{el} yüzey yükler merkezlerinin yerleşmiş olan bir dizi “çözünme yükleri” temsil eden elektrostatik etkileşim operatörüdür.

$$\hat{V}_{el}(r) = \sum_i \frac{q_i}{|r - r_i|} \quad (2.350)$$

buradaki r_i mozaik şeklinde parçalanmış olan parçaların pozisyonlarıdır. Böylelikle,

$$G_{el} = \langle \Psi | \hat{H}^0 | \Psi \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i q_i V_{i,sol} \quad (2.351)$$

buradaki V_{NN} solit molekülünün nükleer itme enerjisi $\langle \Psi \rangle$ çözgen molekülü tarafından pertürbe edilmiş olan solit molekülünün dalga fonksiyonudur. $\frac{1}{2}$ katsayısı hesaplamada nicel olarak çözgeni polarize etmek için gereken yük hesabını gösterir. Çözünme yükleri solit molekülünün dalga fonksiyonuna bağlıdır ve dalga fonksiyonu kendisinden etkilenir ve prosedür olarak kendi içinde öz tutarlı dediğimiz SCF HF, DFT, CASSCF, CI,...sistemler için tanımlanmıştır. Yukarıda sözünü ettiğimiz gibi PCM versiyonları çözünme yüklerini belirleme açısından fiziksel ve matematiksel farklı tanımlamalar yapılabilir. Genel tanımla,

$$Dq = -b_{sol} \quad (2.352)$$

q dikey vektörleri yükleri gösterir, Dielektrik model için (D-PCM) b_{sol} yüzeyin mozaik parçaları içindeki solit molekül elektrik alanını formalize ederken iletken model ve integral formül denkleminde (C-PCM ve IEF-PCM) solit molekülünün

elektrostatik potansiyelini temsil eder. D kare köşegen matrisi ise kavitenin geometrik parametresi ve çözgenin dielektrik sabiti ile ilişkilidir.

$$Dq = -V_{sol} \quad (2.353)$$

$$D_{ii} = \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} 1.07 \sqrt{\frac{4\pi}{a_i}} ; \quad D_{ij} = \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.354)$$

Denklem 2.353-354 sadece denge durum yüklerindeki solit molekülünün dalga fonksiyonuna uygulanabilir. Yukarıda çok kez bahsettiğimiz gibi uyarılma anında hızlı bileşen çözgenin polarizasyonu (elektron bulutları) solitin dalga fonksiyonuna eşzamanlı olarak değişimini takip edebiliyor. Burada continuum model için (PCM) çözüşmeden gelen yükleri iki kısma parçalandığında;

$q_i = q_f + q_s$ burada f ve s sırasıyla hızlı ve yavaş bileşenleri temsil eder. Hızlı bileşen optiksel veya elektronik olarak adlandırılabilir. Bu hızlı kısım çözgenin optiksel dielektrik sabiti $\epsilon = \eta^2$ kırılma indisinin karesiyle orantılıdır. Diğer q_i dediğimiz statik dielektrik sabiti ile orantılıdır. Yavaş bileşen ise toplam yük ile hızlı bileşen arasındaki farka bağlıdır. Basitlik olsun diye C-PCM üzerinden türetme yapmak daha kolay olacaktır çünkü farklı PCM formülasyon olduğundan bu hızlı ve yavaş bileşenleri ayırt etmek çok zor olacaktır.

$$Dq_i = -V_{sol} \quad (2.355)$$

$$D_{opt}q_f = -(V_{sol} + V_s) \quad (2.356)$$

Burada yaptığımız $q_i = q_f + q_s$ D operatörü ile etki ettirip birbirinin yerine koyduk. Artık hızlı bileşen için D_{opt} optiksel kullanıyorsak denklem 2.110 için ϵ_{opt} kullanılabilir. Elektrostatik potansiyeli veren Ω matris operatörü tanımlayalım.

$$\Omega_v q_x = V_x; x = f, s \quad (2.357)$$

$$(\Omega_v)_{ii} = 1.07 \sqrt{\frac{4\pi}{a_i}} \quad (2.358)$$

$$(\Omega_V)_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.359)$$

o halde denklem aşağıdaki hale gelir,

$$D_{opt}q_f = -(V_{sol} + \Omega_V q_s) = -V_{sol} - \Omega_V(q - q_f) \quad (2.360)$$

Denklem 2.116 dağıtıp denklem 2.111 yerine Dq yazılırsa

$$(D_{opt} - \Omega_V)q_f = (D - \Omega_V)q \quad (2.361)$$

$$q_f = (D_{opt} - \Omega_V)^{-1}(D - \Omega_V)q \quad (2.362)$$

$$q_s = q - q_f \quad (2.363)$$

Denklem 2.353'deki D_{ii} ve D_{ij} tanımından

$$D_{ii} = \frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \Omega_V, \quad D_{ij} = \frac{\epsilon_{opt}}{\epsilon_{opt} - 1} \Omega_V \quad (2.364)$$

Denklem 2.362'de yerine konulduğunda;

$$q_f = \frac{\epsilon_{opt} - 1}{\epsilon - 1} q \quad (2.365)$$

$$q_f = \left(\frac{\epsilon_{opt}}{\epsilon_{opt} - 1} - 1 \right)^{-1} \Omega_V^{-1} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon - 1} \right) \Omega_V q \quad (2.366)$$

Bu prosedür iki kısımdan oluşur. Birincisi başlangıç durum (taban durumu) kendi içinde tutarlılık hassasiyeti sağlanıncaya kadar (SCRF) denge halindeki çözümlerden yükler hesaplanıp hızlı ve yavaş kısımlara ayrıldıktan sonra yavaş kısmın yükleri depolanır. İkinci aşamada uyarılmış durum için dengede olmayan enerji hesabı yapmak için önceden depoladığımız yavaş yüklerin varlığında ve uyarılmış durumdaki dengede olan hızlı bileşenleriyle birlikte hesaba katılır.

Şimdi bu dengede ve dengede olmayan durumların elektrostatik enerjisini yazalım. Üst indisler sırasıyla (1) ve (2) taban ve uyarılmış durumları ifade etmektedir.

$$G_{el}^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^0 | \psi^{(1)} \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i (q_{i,f}^{(1)} + q_{i,s}^{(1)}) V_{i,sol}^{(1)} \quad (2.367)$$

$$D_{opt} q_f^{(1)} = -(V_{sol}^{(1)} + V_s^{(1)}) \quad (2.368)$$

Denklem 2.367 ve denklem 2.368’de uyarılmış dengedeki uyarılmış durumlar içinde uygulanabilir. Basitçe (1) yerine (2) yapılarak yerine tekrar konulup düzenlenebilir. Şimdi diğer taraftan dengede olmayan uyarılmış durumlar için denklem,

$$D_{opt} q_f^{(2)} = -(V_{sol}^{(2)} + V_s^{(1)}) \quad (2.369)$$

$$\begin{aligned} G_{non-eq}^{(2)} = & \langle \psi^{(2)} | H^0 | \psi^{(2)} \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i (q_{i,f}^{(2)}) V_{i,sol}^{(2)} \\ & + \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,sol}^{(2)} + \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,f}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.370)$$

Denklem 2.370 son iki terim taban durumundaki yavaş bileşen yükleri ile solit molekülünün uyarılmış durumundaki potansiyeli ve $V_{i,f}^{(2)}$ uyarılmış durumundaki yüklerin oluşturduğu potansiyel ile etkileşim halindedir. $\frac{1}{2}$ Çarpanı burada düşmüştür çünkü solit ve hızlı bileşenler (q_f) dengede olmayan bir dizi yükler ile etkileşimi ifade ederler. Ancak dengede olmayan $G_{non-eq}^{(2)}$ ile $G_{eq}^{(1)}$ karşılaştırma yapmak için özellikle referans enerjileri tanımlanmalıdır. Bu yukarıdaki 2.370 nolu denklemin genellikle çözelti ortamındaki solit molekülünün etkileşmeyen elektronları ve çekirdekleri ve polarize olmamış dielektrik ortamları için kullanılabilir. Burada dikkat edilmesi gereken şey yavaş yüklerin yapılanma işinde (şekillenmesi) hesaba katılmak zorundadır. Bundan dolayı taban durumda oluşan hızlı yüklerin potansiyeli ($V_{i,f}^{(1)}$) ve yine taban durumundaki solit molekülünün ($V_{i,sol}^{(1)}$) kaynaklanan potansiyelleri ile bu q_s arasındaki etkileşim enerjisinin yarısından denklem 2.370 yazdığımız son iki terim çıkartılırsa doğru olan serbest enerji tanımı yapılmış olur. Bu eşitlik aşağıdaki **denklem 2.371** ki gibidir. Buda tezde tanımlanan bu uyarılmış durumlar için çözgen kaymalarından kaynaklanan enerji farkını oluşturan denklemdir.

$$\begin{aligned}
G_{non-eq}^{(2)} = & \langle \psi^{(2)} | H^0 | \psi^{(2)} \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i (q_{i,f}^{(2)}) V_{i,sol}^{(2)} \\
& + \sum_i \left(q_{i,s}^{(1)} V_{i,sol}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,sol}^{(1)} \right) \\
& + \sum_i \left(q_{i,s}^{(1)} V_{i,f}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,f}^{(2)} \right)
\end{aligned} \tag{2.371}$$

2.6.3. Elektronik Olarak Çözüldüğündeki Uyarılmış Moleküllerin Sürekli Dielektrik Alan İçindeki Denge Durumunda Olamayan Lineer ve Duruma (State) özel (non -eq LR ve SS) metotları

Bu kısımda continuum model dediğimiz sürekli düzgün bir dielektrik ortamdaki solit molekülü için iki türlü muntazam iki yaklaşım vardır. Bunlar LR ve SS yaklaşımlarıdır ve biri solit molekülünün uyarılmış durumdaki dalga fonksiyonuna ve diğeri lineer tepki teorisine dayanır. Bu ikisi arasındaki en belirgin özellik solvatokromik kaymalardaki hassasiyeti artmasıdır. Tarihsel gelişimine baktığımızda 1974’de Yomosa [49] bu kayma etkisini klasik olarak ilk öncülük etmiş akabinde continuum modeller için doğrusal tepki (Lineer Response) teori gelişmeye başlamıştır [24,34,37,39,44,47,48,75,76]. State-Specific metotta (SS) ise ilgilendiğimiz taban veya uyarılmış durumlar için lineer olmayan Schrödinger denklemini çözülür. Bu SS metodu geçiş enerjilerinin, serbest enerji fonksiyonel değeri ile QM continuum modellerin temel enerji miktarı arasındaki farklar var olduğunu varsayar. Bunun aksine LR yaklaşımı, doğrudan uyarılmış durumların enerjilerini belirler. Buradaki en büyük problem Hamiltonyenin doğrusal olmayan etkisinden dolayı iki metot arasında bir bağlantı yoktur. İlk olarak bu LR ile SS arasındaki doğrudan bir bağlantı kurmak için pertürbasyon analizi teorisi yapılarak daha uyumlu hale getirilebilir.

2.6.3.1. Solit molekülünün Uyarılmış Durumlar İçin State-Specific Teorisi

Bu bölümde uyarılmış bir solit molekülü için doğrusal olmayan (non-linear) Schrödinger denkleminin Rayleigh–Schrödinger pertürbasyon teorisini geliştirmektir. Bu pertürbasyon teorisi Angyan [46] tarafından genelleştirilmiş bir yaklaşım olarak göz önüne alınabilir. Bunun yanı sıra bu pertürbasyon teorisinin yanında tüm SS ve

LR çıkarımları Cammi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [40]. $H_M|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$ buradaki solit ile solvent molekülü arasındaki etkileşmeden kaynaklı doğrusal olmayan operatör ve izole olmuş Hamiltonyenin toplamı $H_m = H_M^{vac} + V$ olarak alalım.

Yukarıdaki denklemi dalga fonksiyonun bir serbest enerji fonksiyoneli $G(\Psi_i)$ şeklide yazarsak;

$$G(\Psi_i) = \langle \Psi_i | \hat{H}_M(\Psi_i) | \Psi_i \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi_i | \hat{V}(\Psi_i) | \Psi_i \rangle \quad (2.372)$$

Bu denklem çözgen molekül ortamının pertürbe edilmediği çekirdek ve elektronlardan oluşan sistemin etkileşme girmedığı ve bunların kinetik enerjilere sahip olmadığı bir referans durumuna göre bütün çözünen molekül ile çözücü sisteminin serbest enerjisini temsil eder. Daha basit temsil için Ψ_i yerine i harfiyle temsil edeceğiz. Elektronik uyarılma enerjisi;

$$\Delta G_{0i} = G(i) - G(0) \quad (2.373)$$

Denklem 2.373 tarafından verilen uyarılma enerjileri dolaylı olarak çözücü taban durumdan $|0\rangle$ dan $|i\rangle$ uyarılan solit molekülünün dalga fonksiyonu değişikliğine anında yeniden ayarlanabilir bir duruma refere eder. Bu neden dolayı uyarılmış durumların dengedeki hali olarak bilinir.

Basitlik olması için birinci dereceden pertürbatif yaklaşıma kadar bakacağız. Sıfırıncı dereceden Hamiltonyen

$$\hat{H}_M(0)|i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|i^{(0)}\rangle \quad (2.374)$$

Pertürbe edilmiş Schrödinger. denkleminin genel $|i\rangle$ durumları için;

$$\{H_M(0) + \lambda[V(i) - V(0)]\}|i\rangle = E|i\rangle \quad (2.375)$$

λ parametresi 0 durumunda taban enerjisini 1 durumunda uyarılmış durumu ayarlamaya yarayan bir anahtar parametredir. Bundan dolayı denklem 2.131'deki fonksiyoneli buna göre tekrar yazarsak

$$G^\lambda(i) = \langle i | H_m(0) + \lambda[V(i) - V(0)] | i \rangle - \frac{1}{2} \lambda [\langle i | V(i) | i \rangle - \langle 0 | V(0) | 0 \rangle] \frac{1}{2} \langle 0 | V(0) | 0 \rangle \quad (2.376)$$

Denklem 2.376'de çözümleri kuvvet serisi açısından elde edilirse;

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda E^{(2)} + \dots \quad (2.377)$$

$$|i\rangle = |i^{(0)}\rangle + \lambda |i^{(1)}\rangle + \dots \quad (2.378)$$

aynı şekilde $V(i)$ operatörde doğrusal olmayan (non-linear) etkileşim doğasından dolayı kuvvet serisine açıldığında;

$$V(i) = V^{(0)}(i) + \lambda V^{(1)}(i) \quad (2.379)$$

$$V^{(0)}(i) = \hat{V} \cdot \langle i^{(0)} | \hat{Q} | i^{(1)} \rangle = V(i^{(0)}) \quad (2.380)$$

$$V^{(1)}(i) = 2\hat{V} \cdot \langle i^{(0)} | \hat{Q} | i^{(1)} \rangle \quad (1.381)$$

Sıfırıncı mertebeden:

$$H_M(0) | i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} | i^{(0)} \rangle \quad (2.382)$$

Birinci mertebeden:

$$\hat{H}_M^{vac} | i^{(1)} \rangle + [V(i^{(0)}) - V(0)] | i^{(0)} \rangle = E_i^{(0)} | i^{(1)} \rangle + E_i^{(1)} | i^{(0)} \rangle \quad (2.383)$$

Birinci mertebedeki denklemi $|i^{(0)}\rangle$ eşleniği ile çarparsak birinci dereceden enerji ifadesi aşağıdaki gibi olur.

$$\langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) - V(0) | i^{(0)} \rangle = E^{(1)} \quad (2.384)$$

Burada ilgilendiğimiz birinci derecedeki uyarılma enerji olduğundan $|i^{(1)}\rangle$ ile ilgili kısımları yok edilir.

$$E_i^I = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \\ = \langle i^{(0)} | \hat{H}_M(0) | i^{(0)} \rangle + \langle i^{(0)} | V(i^{(0)} - V(0)) | i^{(0)} \rangle \quad (2.385)$$

$$H_M(0) = H_M^{vac} + V(0) \quad (2.386)$$

eşitliğini kullanırsak

$$E_i^I = \langle i^{(0)} | H_M^{vac} | i^{(0)} \rangle + \langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle \quad (2.387)$$

Bu denklemin fiziksel anlamı çok açıktır. Birinci dereceden düzeltilmiş enerji reaksiyon alanına maruz bırakılmış olan pertürbe edilmemiş $|i^{(0)}\rangle$ daki solit molekülünün enerjisine karşılık gelir.

Dalga fonksiyonun ve doğrusal olmayan (non-lineer) etkileşimlerin kuvvet serilerini açarak sıfırıncı ve birinci mertebeden enerji ifadelerini türetebiliriz;

$$G^{(0)}(i) = \langle i^{(0)} | \hat{H}_M(0) | i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | V(0) | 0 \rangle \quad (2.388)$$

$$G^{(1)}(i) = \langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) - V(0) | i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | V(i^{(0)}) | 0 \rangle \\ + \frac{1}{2} \langle 0 | V(0) | 0 \rangle \quad (2.389)$$

Uyarılmış durum Gibbs serbest enerjisi $|i\rangle$ birinci mertebeden düzeltilmiş $G^I(i)$;

$$G^I(i) = G^{(0)}(i) + G^{(1)}(i) \\ = E_i^{(0)} + \langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle - \langle i^{(0)} | V(0) | i^{(0)} \rangle \quad (2.390)$$

Böylelikle birinci dereceden düzeltilmeden kaynaklı uyarılmış durumun enerjisi $\Delta G_{0i}^I = G^I(i) - G(0)$ türetilmiş oldu ve bu da bize;

$$\Delta G_{0i}^I = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)} | V(i^{(0)}) | i^{(0)} \rangle - \langle i^{(0)} | V(0) | i^{(0)} \rangle] \\ - \langle i^{(0)} | V(0) | i^{(0)} \rangle \quad (2.391)$$

Bu denklemin fiziksel anlamı ilk terim ΔE_{0i}^0 $V(0)$ taban durumdaki fikslenmiş olan reaksiyon potansiyelin varlığındaki taban durumdan ilk uyarılmış taban duruma geçiş $|0\rangle \rightarrow |i^{(0)}\rangle$ elektronik geçişteki enerjisidir.

D denklem 2.371 $\hat{V}$ ve $\hat{Q}$ operatörleri ile tekrar yazılırsa;

$$\Delta G_{0i}^I = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle] \cdot [\langle i^{(0)} | \hat{Q} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{Q} | 0 \rangle] \quad (2.392)$$

Bu denklem çözücü etkisi altında gerçekleşen elektronik geçişin kuantum mekaniksel tanımındır.

Dengede olmayan sistemin pertürbatif enerjisi;

$$\begin{aligned} G^{non-eq}(i, 0) &= \langle i | \hat{H}_M^{vac} | i \rangle + \frac{1}{2} \langle i | V_d(i) | i \rangle + \langle i | V_{i\zeta}(0) | i \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | V_i(0) | 0 \rangle \\ &= \langle i | H_M^{vac} - V(0) | i \rangle + \frac{1}{2} \langle i | V_d(i) | i \rangle - \langle i | V_d(0) | i \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | V_i(0) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.393)$$

Burada çözgenin tepki fonksiyonu partisyonu $V(\Psi)$ iki kısma ayrılır. $V(\Psi) = V(\Psi_i) + V(\Psi_d)$. Bu kısımdaki detayları yularındaki kısımlarda detaylı şekilde açıklanmıştı. Burada sınır şartları altında dengede olmaya Schrödinger denklemi;

$$[\hat{H}_M^{vac} = V_i(0) + V_d(i)] | i \rangle = E_i^{non-eq} | i \rangle \quad (2.394)$$

Aynı şekilde bu problemimde pertürbatif bir şekilde çözersek sıfırıncı dereceden katkı;

$$\{\hat{H}_M^{vac} + V(0) + \lambda[V_d(i) - V_d(0)]\} | i \rangle = E_i^{non-eq} | i \rangle \quad (2.395)$$

buradaki sıfırıncı dereceden Hamiltonyen $H_M(0) = H_M^{vac} + V(0)$. Pertürbatif enerji ise;

$$G^{non-eq,\lambda}(0) = \langle i | \hat{H}_M^{vac} + V(0) + \lambda[V_d(i) - V_d(0)] | i \rangle - \frac{1}{2} \lambda [\langle i | [V_d(i)] | 0 \rangle - \langle 0 | [V_d(0)] | 0 \rangle - \frac{1}{2} \langle 0 | [V(0)] | 0 \rangle] \quad (2.396)$$

Denklem 2.395 ce 2.396'deki i'ye göre durağan olduğu kabul edilerek elde edilebilir. Burada ki en kritik nokta λ denge civarında kuvvet serisine açılırsa birinci dereceden düzeltme (dengede olmayan durum için) elde edilmiş olur $[\Delta G_{0i}^{non-eq,I} = G^{non-eq,I}(i, 0) - G(0)]$;

$$\Delta G_{0i}^{non-eq,I} = \Delta E_{0i}^{(0)} + \frac{1}{2} [\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle] + [\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{Q}_d | 0 \rangle] \quad (2.397)$$

Buradaki Q_d çözgen molekülünün dinamik tepkisinin oluşturduğu açık yük operatörüdür.

Hamiltonyene zamana bağlı terim eklendiğinde daha etkin resmi bir lineer tepki fonksiyonu çözümü elde edilir [40]

$$\hat{H}_M(\Psi) = \hat{H}_M^{vac} + \hat{W}(t) + \hat{V}(\Psi) \quad (2.398)$$

V bize hedef molekül ile çözgen molekülü arasındaki bağıntıyı verirken zamana bağlı olan W fonksiyonu dış bir potansiyeli temsil eder. Zamana bağlı non-lineer denklemleri çözüldüğü sonuç olarak bu denklemin fiziksel anlamı birinci terim taban durumda sabitlenmiş olan reaksiyon alanı varlığındaki uyarılma enerjisini temsil ederken, diğer terim $(\Delta E_{0j}^{(0)} + v_j^{[1]} q_j^{[1]})$ lineer tepki durumunda reaksiyon alanı ile elektronik uyarılma çiftlenim katsayısını verir. Denklem 2.153 denklem 2.154'deki gibi operatörlerle yazacak olursak birinci dereceden düzeltme terimi;

$$\omega_j^I = sgn(j) (\Delta E_{0j}^{(0)} + \langle j^{(0)} | \hat{V} | 0 \rangle \cdot \langle 0 | \hat{Q} | j^{(0)} \rangle) \quad (2.399)$$

şimdi bu denklem 2.395 ve denklem 2.399 [40] yardımıyla elde ettiğimiz bu LR ve SS yaklaşımları karşılaştırıp yorumlayabiliriz. Yukarıdaki denklem 2.399 karşılığı gerçek LR yaklaşımı olarak adlandırılırken denklem 2.395 denklem 2.399 SS

yaklaşımıdır. Bu iki yaklaşım $\Delta G_{oi}^{non-eq,l}$ ve ω_j^l arasında fiziksel farklılıklar vardır. Denklem 2.395 'de çözgen terimi taban durumda beklenen değer ve pertürbe olmamış uyarılmış durum operatörleri $\hat{V}$ ve $\hat{Q}_d$ bağılıyken, denklem 2.399 sadece bu operatörlerde ortaya çıkan geçiş matris elementlerine bağlıdır.

Bu iki yaklaşım arasındaki farklar iki sürecin basamağı olarak ayırabiliriz. Birinci basamak, molekül en başta taban durumda çözücü içinde denge durumundayken uyarılır. $V(0)$ reaksiyon alanı varlığında $|i^{(0)}\rangle$ dalga fonksiyonuna) yani tüm solvent polarizasyonu solitin taban durumda donduruldu ve bu süreçteki enerji değişimi $\Delta E_{oi}^{(0)}$ 'dir. Buraya kadar olan noktada uyarılmış durum ile tepki durumunda hiçbir fark bulunamamıştır. İkinci basamaktaki uyarılmış durum prosedüründe solventin hızlı bileşenleri solit molekülünün uyarılmış durumdaki yük yoğunluğu ile dengelenmedeki dönüşümler gerçekleşir. Tam bu noktada LR ile SS arasındaki fark ortaya çıkar. Çözgen molekülün hızlı bileşenlerinin relaksasyonuna ilişkin enerji varyasyon SS hesabında hesabı $\frac{1}{2}[\langle i^{(0)}|\hat{V}|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{V}|0\rangle][\langle i^{(0)}|\hat{Q}_d|i^{(0)}\rangle - \langle 0|\hat{Q}_d|0\rangle]$ ile verilirken LR teorisinde bu terim açık bir şekilde hesaplanmaz. Bu durumun aksine, doğrusal tepki (LR) hesaplamaları uyarılmış durum enerjisini dinamik bir düzeltme olarak hesaplar. Buda Bohr frekansında salınımlı solit molekül yükünün çözgen molekülündeki yük yoğunluğuna verdiği tepki ile ilişkili terimdir. Bu terimde $\langle i^{(0)}|\hat{V}|0\rangle\langle 0|\hat{Q}_d|i^{(0)}\rangle$ ile verilir. Buradaki LR ve SS farkın temeli kuantum mekanik sürekli alan (continuum) modellerinin temel varsayımlarına dayanmaktadır. Bu yaklaşımlar yapıldığı takdirde tüm sistem üzerindeki lineer Schrödinger denklemi iki tane efektif lineer olmayan denklemlerle yer değiştirmesi gerekmektedir. Bunlarda biri solit molekülü diğeri çözgen molekülü ve her ikisinde kapsayan bir kendi içinde tutarlı etkileşim terimidir. Sürekli alan modelleri (SCRF) dışarıdan eklenecek çözgen atom/moleküllerinin serbestlik derecelerini ihmal ettiğinden dolayı çözgen için lineer olmayan efektif denklemi tam manasıyla çözülemez, bundan dolayı SCRF modeli uygulamasında SS ve LR fonksiyonları için denklem 2.395 ve 2.399 elde edilen farklı dinamik terimler elde edilir. Bunun tam aksine Hartree partiyon fonksiyonları kullanırlarsa tüm sistem tek bir doğrusal Schrödinger denklemi ile tanımlanabilir ve iki yaklaşım için aynı uyarma enerjisini vermektedir. Bu iki yaklaşım metotları farklı fiziksel kökenden türetilmiştir yani SS terimi için solit molekülü uyarıldığında çözücü bu anda tepki vermek için

çözücünün serbestlik dereceleri tüm özellikleri kullanılırken; LR terimi dinamik solit-çözelti korelasyon bir sonucudur. Buda Bohr frekansında salınım yapan solit molekülünün yük yoğunluğunun çözgen molekülüne verdiği tepki ile ilişkilidir. Dikkat çekici şekilde bu terimin Liptay ve McRae [41,77] tarafından yarı klasik olarak iyileştiren dispersiyon enerjisi olarak sınıflandırdıkları şeyin içine gömüldüğü görülmektedir. Bu yüzden dolayı dispersiyon katkısı elektrostatik SS sonuçlara eklediği zaman, LR yaklaşımının geçiş matris terimi iyileştirilmiş olur. Bunun tam zıttı mümkün değildir yani LR formülizasyonundaki yaklaşımı SS dinamik terimi hesaplanamaz.

2.6.4. Dipolar Solit Molekülünün Uyarılma Enerjisi

Yukarıdaki denklemleri daha karmaşık sistemler için çalıştığımızda türetilen bu denklemlerin daha anlaşılabilir ve açık olması için daha basit formda yazılması gerekmektedir. Bir R yarıçapına sahip küresel bir kavite içindeki solit molekülünün çözgenin dipol momentleriyle etkileştiğini varsayalım (daha yüksek dereceden momentler ihmal ediyoruz). Solit ve çözgen arasındaki etkileşmeyi gösteren potansiyel $V(\Psi)$ dersek;

$$V(\Psi) = -\vec{\mu} \cdot g(R, \epsilon) \langle \Psi | \vec{\mu} | \Psi \rangle \quad (2.400)$$

Burada $g(R, \epsilon)$ çokça tekrar ettiğimiz reaksiyon alan faktörüdür ve çözgenin R yarıçaplı kavitesine ile dielektrik sabitine bağlıdır.

$$g(R, \epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \frac{1}{R^3} \quad (2.401)$$

$V(\Psi)$ operatörünün dinamik olan eşitliği $V_d(\Psi)$ olarak yazarsak denklemimiz basitçe

$$V_d(\Psi) = -\vec{\mu} \cdot g(R, \epsilon_{opt}) \langle \Psi | \vec{\mu} | \Psi \rangle \quad (2.402)$$

Bu sefer denklem 2.399 için enerji ifadesini yeniden tanımlarsak;

$$\Delta G_{0i}^{non-eq,I}$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta E_{0i}^{(0)} - \frac{1}{2} (\langle i^{(0)} | \vec{\mu} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \vec{\mu} | 0 \rangle) \cdot (g_d \langle i^{(0)} | \vec{\mu} | i^{(0)} \rangle \\
&\quad - g_d \langle 0 | \vec{\mu} | 0 \rangle) \\
&\Delta E_{0i}^{(0)} - \frac{1}{2} g_d (\vec{\mu}_{0i}' - \vec{\mu}_{00})^2
\end{aligned} \tag{2.403}$$

denklem 2.397 kısa şeklindeki notasyonunu yazdık. Dik uyarılma enerjisi uyarılma durumunda çözgenin tepkisine karşı değişmediği göz önüne alınarak hesaplanır. Modelde dış etmenlere bağlı çözgen atomların etkisi yukarıdaki denklem 2.403 'in en sağdaki $(g_d/2)(\vec{\mu}_{0i}' - \vec{\mu}_{00})^2$ ile temsil edilir. Bu yüzden dış etkiler uyarılmış durum ile taban durumun dipol momentlerinin beklenen değerleri arasındaki farka bağlıdır.

Burada $\Delta E_{0i}^{(0)}$ ve $\omega_i^{(0)}$ iki eşdeğer iyileştirme birbirine eşittir. ω_i^I olan dış katkı

$$\langle i^{(0)} | \hat{V} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{Q}_d | i^{(0)} \rangle \tag{2.404}$$

bu operatörleri A ve B olarak tanımlarsak

$$A = \hat{\mu} \text{ ve } B_d = -g_d \hat{\mu}. \text{ ise } \langle i^{(0)} | A | 0 \rangle \langle 0 | B | i^{(0)} \rangle \tag{2.405}$$

O halde bir dipolar solit ve küresel bir kavite için dış etkiye bağlı çözgen terimi;

$$\langle i^{(0)} | A_d | 0 \rangle \langle 0 | B_d | i^{(0)} \rangle = -g_d |\vec{\mu}_{0i}|^2 \tag{2.406}$$

denklem 2.403 dış etkenlere bağlı çözgen katkısı uyarılmış ve taban durumların arasındaki dipol momentin varyasyonuna bağlıdır. Doğrusal tepki (LR) formülizasyondaki çözgen terimi iki durum arasındaki dipol momentleri geçişi ile ifade edilir. Bundan dolayı denklem 2.403 LR yaklaşımı ω_i^I ile karşılaştırılması yapılan $\Delta G_{0i}^{non-eq,I}$ uyarılma enerjisi;

$$\omega_i^I = \omega_i^{(0)} - g_d |\vec{\mu}_{0i}|^2 \tag{2.407}$$

Yukarıda bahsettiğimiz gibi farklı yarı klasik tanımlamalar solvatokromik çözgen kaymaları gösterildi. Bu yarı klasik tanımlama deneysel verileri tanımlamada

oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu denklemin içeriği proje dışında kaldığından bu kısım tartışılmayacaktır.

Sonuç itibariyle daha formel bakış açısından bakıldığında aynı pertürbasyon oranları ve aynı sıfıncı dereceden enerji miktarlarına ΔE^0 sahip olan pertürbasyondan faydalanarak iki farklı yaklaşım çerçevesinde uyarılma enerjileri için karşılaştırılabilir nicel ifadeler elde edilebilir. Uyarılma enerjisi için teorik analizin izin verdiği ölçüde uyarılma enerjilerini içsel olarak SS ve LR olmak üzere iki parçaya böldük. SS yaklaşımında çözücünden kaynaklı Stokes kayması farklı beklenen değerler verirken LR yaklaşım geçiş matrisleri ile ilgili olarak tanımlandı. Yine her iki yaklaşım için dengede olmayan şartlar kullanılırsa (non-eq) çözgen ortamının hızlı bileşenlerinin sadece solit molekülüyle etkileştiği içsel olarak farklılaştığı ortaya çıkar. SS terimi solit molekülünün uyarılmış dalga fonksiyonundaki çözgenin serbestlik dereceleri ile değişimini hesaplayabilirken LR terimi bunu gerçekleştiremez. Yukarıda sık sık vurguladığımız gibi bu terim solit molekülünün yük yoğunluğunun (Bohr frekansı ile salınım yapan) çözgen molekül ortamına tepkisi hesaplanabilir. SS yaklaşımındaki çözgene bağlı iyileştirmeler solvatokromik kaymalar uygun dispersiyon terimleri eklenerek tamamen yapılabilirken, LR yaklaşımı için bu iyileştirme çözgen molekülünün hızlı bileşeni olan polarizasyonun relaksasyonuna ilişkin terim hesaplanması için gerçekten uygun değildir.

Nümerik analizlerin hesaplanması için Gaussian 16 bakış açısıyla olaylara bakmak gerekmektedir. Çünkü hesaplamalarımızda bu yaklaşımı analitiksel olarak koda dönüştürüp implemente etmiştir. Bizde hesaplamalarımızda bu paket programı kullanacağımızdan dolayı SS kutulanabilir modelini çözgen ortamları için analiz etmemiz gerekmektedir.

Cammi ve arkadaşları [40] yukarıda bölümdeki denklem 2.395 ve denklem 2.399 olduğunu formülize etmiş ve çıkartmıştır ve ΔG^{01} çözelti dengede olmayan uyarılma enerjisini (non-eq) ilk olarak iki terime ayırmıştır. SS ve LR her ikisi için sıfıncı-dereceden katkı taban durumun çözgen reaksiyon alanı varlığında elektronik geçişlerle ilişkilidir. İkinci katkı uyarılmış durumdaki solit molekülünün yük yoğunluğu çözgenin serbestlik dereceleri ile dengelenmeye çalışmasından kaynaklanmaktadır. SS yaklaşımı aşağıdaki terim ile hesaplanır.

$$\frac{1}{2}[(\langle 1|\hat{V}|1\rangle - \langle 0|\hat{V}|0\rangle)[(\langle 1|\hat{Q}_d|1\rangle - \langle 0|\hat{Q}_d|0\rangle)] \quad (2.408)$$

LR yaklaşımında yukarıdaki katkı hesaplanmaz. Dinamik korelasyon terimi;

$$\langle 1|\hat{V}|0\rangle \cdot \langle 0|\hat{V}|1\rangle \quad (2.409)$$

Bu terim fiziksel bakış açısıyla geçiş yoğunluğu ve reaksiyon alanı arasındaki etkileşim enerjisidir. Bu denklemin fiziksel anlamı yukarıdaki bölümde küresel bir kavite içinde dipolar solit için sonuçlarını detaylıca tartıştık. Burada R. Improta ve arkadaşları [29] aynı stratejiyi λ katsayısına odaklanarak LR ve SS yaklaşımı incelemiştir. SS başlarsak denge halinde çözelti taban durumu $|0\rangle$ ve uyarılmış durum için $|1\rangle$ enerjileri sırasıyla;

$$\Delta G^{eq} = -\frac{1}{2}g(\epsilon)\hat{\mu}_1^2 \quad (2.410)$$

$$\Delta G_0^{eq} = -\frac{1}{2}g(\epsilon)\hat{\mu}_0^2 \quad (2.411)$$

Basit bir şekilde dengede halinde olmayan çözeltinin serbest enerjisi;

$$\begin{aligned} \Delta G_1^{non-eq} = & -\frac{1}{2}g(\epsilon)\vec{\mu}_0^2 - g(\epsilon)\vec{\mu}_0(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0) \\ & -\frac{1}{2}g(\epsilon_{opt})(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0)^2 \end{aligned} \quad (2.412)$$

Çözgenden kaynaklı kayma yukarıdaki denklem 2.168 ile denklem 2.166 arasındaki farka eşittir.

$$\Delta G_1^{non-eq} - \Delta G_0^{eq} = -g(\epsilon)\vec{\mu}_0(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0) - \frac{1}{2}g(\epsilon_{opt})(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0)^2 \quad (2.413)$$

Bu terim iki katkının toplamıdır ve uyarılmış ve taban durumun dipol moment farkının karesine bağlıdır.

LR yaklaşımında sıfıncı derecedeki uyarılma enerjisinin birinci düzeltmesi;

$$\Delta\omega'^{non-eq} = -g(\epsilon_{opt})|\vec{\mu}_{01}^{tr}|^2 \quad (2.414)$$

Artık LR yaklaşımı için çözültideki uyarılmış durum enerjisi iki durum arasındaki dipol moment ($|\vec{\mu}_{01}^{tr}|^2$) ile orantılıdır. Buda bize LR ile SS yaklaşımının neden çözgen ortamında farklı olacağını veya kaymaların gerçekleşeceğini açıklar.

Şimdi SS yaklaşımı için denklem 2.413 düzenlemek için bu denkleme $\frac{1}{2}g(\epsilon)\vec{\mu}_1^2$ ekleyip çıkartırsak;

$$\begin{aligned} \Delta G_1^{non-eq} = & -\frac{1}{2}g(\epsilon)\hat{\mu}_1^2 - g(\epsilon)\vec{\mu}_0(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0) \\ & -\frac{1}{2}g(\epsilon_{opt})(\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0)^2 \end{aligned} \quad (2.415)$$

Denklem 2.411 ile denklem 2.415 karşılaştırsak arasındaki farkın;

$$\lambda = \frac{1}{2}[g(\epsilon_{opt}) - g(\epsilon)](\vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_0)^2 \quad (2.416)$$

λ katsayısı bize elektronik geçiş ile alakalı olan dipol moment kaymasının karesiyle orantılı olduğunu söylüyor. Hatta $\epsilon_{opt} \simeq \epsilon$ yaklaştığı zaman (sikloheksan gibi non-polar) çözgenler için bu katsayı yok olur.

LR yaklaşımında denge ve dengede olmayan sistemlerin arasındaki tek fark ϵ_{opt} 'nın ϵ 'nın birbiryle ikame etmesidir. Buyüzden dolayı denge halindeki uyarılmış enerji ve λ değeri

$$\Delta\omega'^{eq} = -g(\epsilon)|\vec{\mu}_{01}^{tr}|^2 \quad (2.417)$$

$$\lambda = -[g(\epsilon) - g(\epsilon_{opt})]|\vec{\mu}_{01}^{tr}|^2 \quad (2.418)$$

Denklem 2.418 sayesinde geçiş dipol momentindeki artışın uyarılmış durumun önemli bir derecede stabilizasyonuna sebep olduğu sonucu çıkar. Yani LR sistemlerde parlak geçişler çözgenin tamamen denge olduğu durumlarda daha güçlü olacaktır. Bunun tam aksi çözgen denge durumunda olması SS yaklaşımlarda etkili değildir ve

ΔG^{eq} enerjisi geçiş dipol momentlerinden etkilenmez. Bu yüzden yukarıdaki denklemin LR yaklaşımlar için λ değerin neden daha fazla parlak ışımalı geçiş dipollerine sahip olduğunu açıklar. Çalışmalarımızda polaritesi yüksek çözeltilerin SS yaklaşımının daha gerçekçi sonuçlar vermesi gerektiğı sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Projenin amacı burada bu etkileri yüksek polariteden düşük polariteye gidildikçe ve hatta çeşitli organik sıvılar için doğruluğı araştırılmıştır. Bu kısım bulgular bölümünde detaylıca hem grafik hem tablolar üzerinden gösterilip tartışılmıştır.

2.7. Klasik Mekanik Simülasyonu

Klasik mekanik çözümlerinde atomun yapı taşlarını birer Q yükü gibi modellemesi yapılır. Buda potansiyel altına hareket eden Newton denklemleriyle çözüm aranabilir.

$$m_i \vec{a}_i = -\nabla_i U(\vec{R}_1, \vec{R}_1, 2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N) \quad (2.419)$$

- Atomlar klasik parça olarak modellenir.
- Newton Denklemi Çözölür.
- Pozisyonlar ve hızlar -> sıcaklık, istatistiksel ortamlar, zamana göre evrilme vb
- Önemli : Moleküler dinamik sadece klasik mekanikle değil, herhangi bir yaklaşım seviyesinde yapılabilir.
- Uygun bir potansiyel enerji modeli gereklidir.

Çok Parçacıklı Açılım

$$U = \sum_{ij} V_2(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \sum_{ijk} V_3(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k) + \sum_{ijkl} V_4(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k, \vec{R}_l) + \dots \quad (2.420)$$

Lennard-Jones Potansiyeli:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} 4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} - \frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} \right) \quad (2.421)$$

Organik ve biyolojik moleküller – 2. + 3. + 4. terimler (bağ,açı ve torsiyon)
(CHARMM, AMBER ...)

$$U = \sum_{bağ} k_{bağ}(d - d_0)^2 + \sum_{açı} k_{açı}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{bükülme} k_{bükülme}(1 + \cos(\eta\xi - \delta)) \quad (2.422)$$

Newton Denkleminin Çözümü-Verlet Algoritması

Türevlerin kesikli gösterimi(dt -> Dt)

$$\begin{aligned} \vec{R}_i(t + \Delta t) = \vec{R}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \\ + \frac{1}{6}\vec{b}_i(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (2.423)$$

$$\begin{aligned} \vec{R}_i(t - \Delta t) = \vec{R}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \\ - \frac{1}{6}\vec{b}_i(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (2.424)$$

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = 2\vec{R}_i(t) + \vec{R}_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.425)$$

Hata payı 4. derecedir.

Bir sonraki adımdaki pozisyonlar, önceki iki adımdaki kuvvetlerden elde edilebilir.

Zamanla enerjideki hata payları birikerek enerjide sapma oluşturur.

Sıcaklık Kontrol

$$T = \frac{2}{3Nk_b} \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.426)$$

Sıcaklık için Termostat adı verilen mekanizmaların kullanılması gereklidir.

Termostat: fazla ya da az kinetik enerji durumunda atomik hızları değiştirerek gerekli sistemin gerekli sıcaklığına erişmesini sağlar.

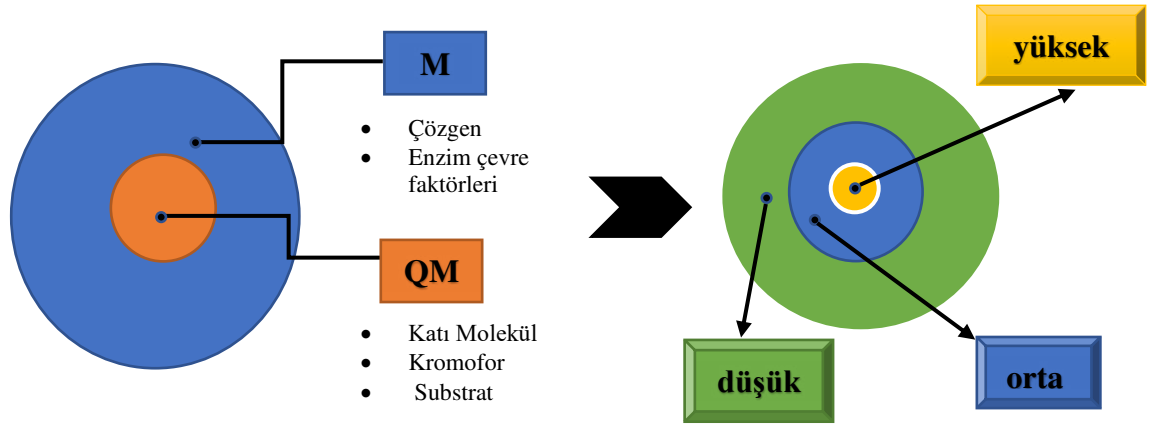
Nose-Hover, Langevin, Enderson, Brendsen vb birçok termostat çeşidi vardır.

Simülasyon Seçilen Ortam

- İstatiksel Simülasyon Kümeleri, Termodinamik Haller: hesaplanması istenen mikroskobik özelliklerin belirlenmesi açısından önem taşır. Bunlar;
- (N,V,E) :mikrokanonik küme –izole sistemler
- (N,V,T) :kanonik küme – termostat ile belirlenmiş
- (N,P,T) :izotermal-izobarik küme- termostat ve barostat ile dengelenmiş

2.8. COBRAMM ile QM/MM MD

Moleküler yapı hesaplamalarını nano ölçekli simülasyonlara (QM/MM) uyarlamak için geliştirilen modüler bir ara yüz yazılımıdır. Tüm kuantum mekanik ve moleküler mekanik (QM/MM) hesaplamalarında seçilen yöntem hesaplama yöntemi bakımından parçalanarak sistemin bölünmesine esneklik kazandırır. Örneğin bir yandan sistemin enerjisi ve kuvvetleri hesaplanması gerekirken diğer yandan bunlarla eş zamanlı sistemin aynı zamanda geometrileri değişkenlerin de hesaplanması gerekebilmektedir. Böylesi bir durumda Şekil2.15 deki gösterilmiştir.

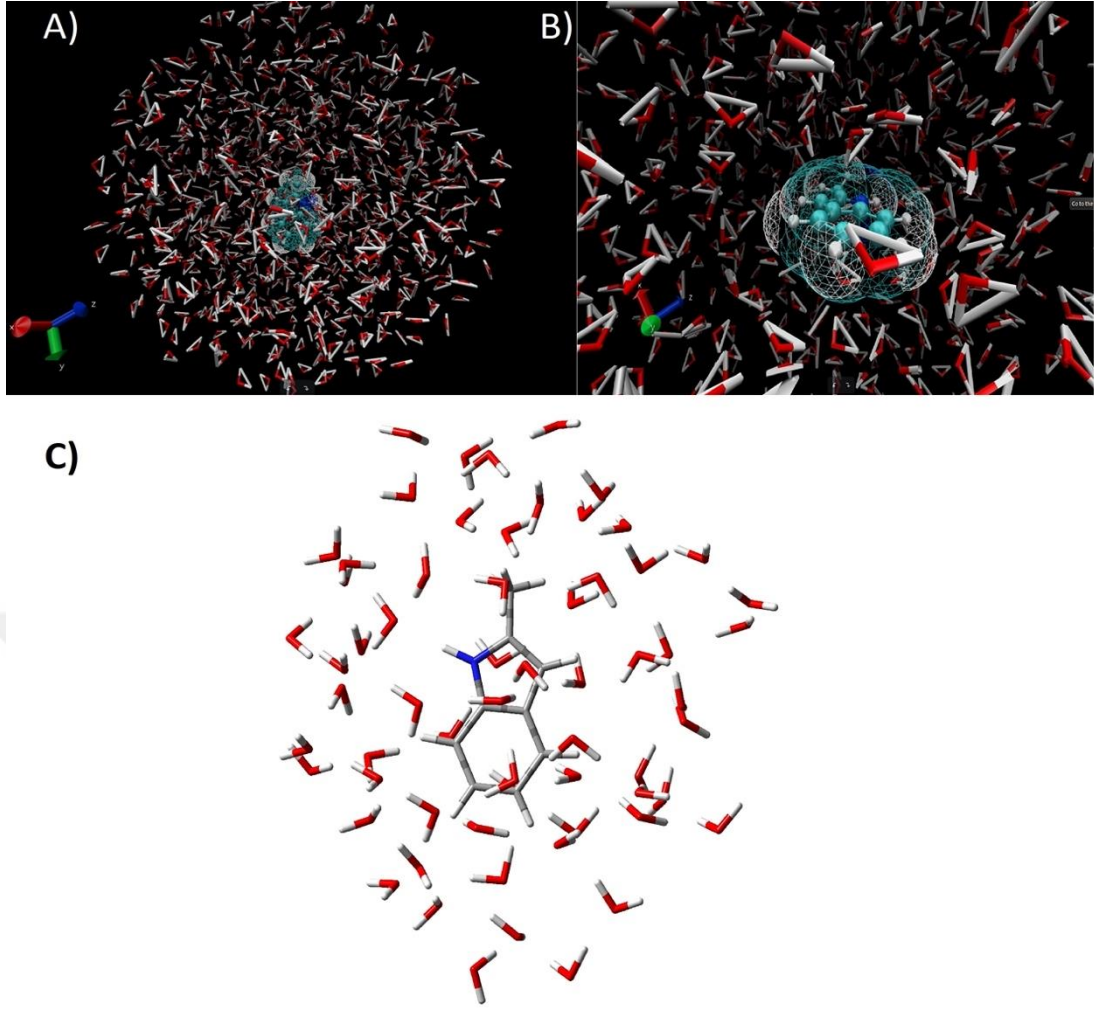


Şekil 2.15. Hibrit bir sistemin (QM/MM) şematik ve sağdaki üç katmanlı Cobramm sisteminin grafiksel gösterimi

Yukarıdaki yaklaşımda QM bölgesi üst bölgesinin alt kümesidir. QM ve MD sistemleri çakıştığı zaman sistem iki parçaya ayrılır. Bunlardan ilki Yüksek (High) ki bu QM seviyesindeki optimizasyon algoritmaları, diğeri ise MM seviyesindeki hızlı bir şekilde optimizasyon algoritmalarıyla sistemin iyileştirilmesidir. Eğer yukarıda bahsettiğimiz çakışmalar olmadığı zaman yani seçilen bölge sistemi QM'den daha büyük sistemler olduğunda MM ve QM atomları birbirine bağlanır, yani bazı MM atomları QM atomları ilişkili olur ve bölgede kalan kısımdaki atomlara Orta (Medium) bölge olarak adlandırılır. Böylelikle söz konusu üç tane alan olmuş olur, sırasıyla Yüksek, Orta, düşük -QM, QM/MM bağlı olan atomlar ve MM. Buradaki en sofistike kısım olan seçilen bölge optimizasyon algoritmaları için Beeman ve Velocity-Verlet moleküler dinamik kodları yer almaktadır.

Cobramm'ın [78,79] üç katmanlı sistemi Morokuma'nın çok katmanlı sistemi (Oniom) sistemine benzerdir. En içteki kısım QM seviyesinde, en dıştaki kısım MM seviyesinde orta kısım ise QM seviyesindeki iyileştirmeler yapar. Bu ara bölge iki yaklaşımda farklılık gösterir. Oniom sistem QM ile MM arasında kalan ara bölgedeki QM ve MM arasındaki etkileşimleri simüle ederken daha düşük QM (yarı-amprik metotlar) ile iyileştirme yapar. Cobramm kodunu geliştirenlerin deneyimlerine göre, uygun bir MM kuvvet alanı ve elektrostatik etkileşmeyi göz önüne alan Cobramm daha güvenli bir sonuç vereceğini makalesinde sunmuştur. Bu Yüksek-Orta katmanlaşma özellikle reaktif bölge etrafındaki büyük moleküller hareketlerin işlenmesine

hesaplama maliyeti (zaman, kaynak ,CPU) artırmaksızın olanak sağlar. Çünkü seçilen sistem bölgesindeki MM atomların enerji ve kuvvetleri MM seviyede hesaplanır. Benzer şekilde, Yüksek katmanın MM atomları üzerindeki etkisi QM elektronik yük yoğunluğu tarafından üretilen elektrik alana maruz kalan her bir MM nokta yükün kuvvetlerinin hesaplanması göz önüne alınır. Dahası Yüksek-Orta katmanın her optimizasyon basamağında düşük olan katmanın optimizasyonu bağımsız olarak yapmasına izin verir. Bu Oniom sistemindeki “mikro iterasyon” tekniğine benzer. Mesela enzimlerin proteinin yeniden yapılanma enerjisine katkısını hesaba katmanın gerekli olduğu karmaşık sistemlerin incelenmesini izin verir. Reaksiyon koordinatlarıyla protein hareketinin lineer tepkisini anlamada yukarıdaki söz konusu optimizasyon kullanılır. Bu en çok **H**(igh)**M**(edium)**L**(ow) üçlü katmanı refere eder. Enzimatik reaksiyon mekanizmasını anlamaya çalışırken substrat ve aktif alanın küçük kısmı **H** içinde, aktif alanın kalan kısmı **M** içinde, enzimin diğer bütün kalan residüleri **L** kısmın içinde yer almaktadır. **HM** sistemleri için tüm moleküler sistemi doğru bir şekilde optimizasyonu veya moleküler dinamik simülasyonlar yaparken kullanılabilir. Burada QM seviyesinde yalnızca alt reaktif bölgelerini geriye kalan tüm sistem için MM seviyede hesaplayarak hesaplama maliyetlerini düşürebiliriz. **HL** seviyesindeki hesaplamalarda çok sayıda çözücünden oluşan molekülleri **L** seviyesinde çözgenimiz **H** seviyede seçerek çevre faktörleri etkisini iyi bir şekilde tanımlayarak etkili sonuçlar alınabilir.



Şekil 2.16. 2-metilindole molekülünün su (tip3p) içinde modellenmiş A) ve B) Yüksek Orta Düşük (HML) C) Mobil faz (HM) için taban düzeyinde optimize edilmiş geometrik pozisyonları.

Sınır Bölgesi

Fiziksel olarak olumsuz sonuçlara yol açmaması için QM ve MM bölgelerinin bağlantı yapılan kısımlarına çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda sınır bir kovalent bağ olarak tanımlanmaz, bu çözgen ve çözeltinin olduğu durumlara karşılık gelir. Esasen bu en kolayıdır ancak enzimatik bir sistem için bir veya birden fazla bağı kesmeden geçmek mümkün olamaz. Böylesi durumda iki tane çözüm yöntemi vardır.

- Atom-link yaklaşımı
- Modifiye orbital metot

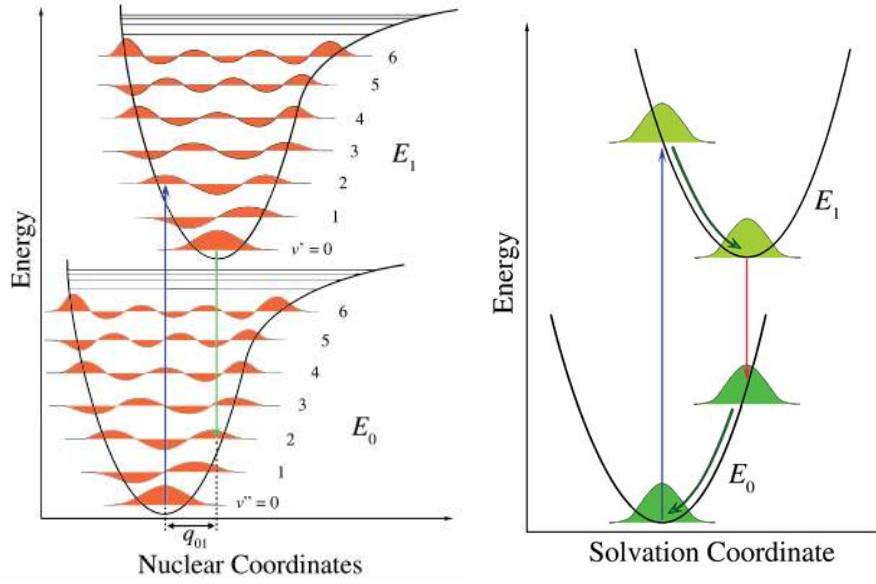
Cobramm sadece 1. Kısım olan yaklaşımı kullanır. Eğer sınır QM/MM sınırından geçerse yani buradan kesilirse uçta olan QM atom(ları) valansı boşta kalır. “**model**” doymamış valansa sahip QM yapı olarak adlandırılır. QM hesaplamasını gerçekleştirmek için bu bağı bir “sınır atomu” ile doyurmamız gerekir. Genellikle link atomu Hidrojen atomu olmaktadır (**model-H**). Doğru QM/MM enerjisi elde etmek zor olabilir, çünkü QM hesaplamasındaki **model-H** yüksek katman **H** ile çakışmaz. Burada **pod** (M1, M2, M3...) olarak etiketlenmiş sınır bölgesindeki MM bağlantı yüklere yakınlığı nedeniyle bu yüklerden kaynaklı olacak olan fiziksel olmayan elektrostatik etkinin büyümesini modifiye edilmelidir. Bu durum emb denilen bir dizi yeni MM yük tanımlanmasına yol açar. Moleküler dinamik ve geometrik optimizasyon sırasında atom-link bağlantılarından sakınmak için Q1 ve M1 atomuna yakın grandyanları atarak ekstra serbestlik derecelerini ortadan kaldırırız. Buda, atom link konumlarına kısıtlamalar koymamızı sağlar. Böylelikle optimizasyon veya moleküler dinamik esnasında atom-link Hidrojen atomunun konumu her bir hesaplama basamağında yeniden tayin edilir ve Q1 ile M1 bağlaya çizgi boyunca seçilir. Böylelikle Q1-H uzunluğu C-H 1.09 Å, O-H 0.947 Å ve O-H 1.008 Å olarak fikslenir. Q1/M1 C(sp³)-C(sp³), C(sp³)-N veya C(sp³)-O bağlanmaları arasında olması önerilir. Q1 ve M1 arasındaki bağı klasik olarak hesaplandığını ve kuvvet alanı parametreleri tarafından bozulmadan tutulduğunu belirtmek gerekir. Son olarak H-link MM için kördür. Çünkü standart olmayan atom tipi olarak tanımlandığından hiçbir kütle ve yük ve kuvvet sabitleri sıfır olarak tanımlanmıştır. Ayrıca bağlanma ve van der-Waals çapraz-terimleri MM seviyede hesaplanırken, QM ile MM arasındaki elektrostatik etkileşimler QM seviyesinde hesaplanır.

Nükleer koordinatlar açısından dalga fonksiyonun ikinci türev hesaplamaları potansiyel enerji yüzeyinin eğimiyle hesaplanır ve buradan IR, sıfır nokta enerjisi, rezonans Raman frekansı gibi moleküler özellikler doğrudan bu eğime yani ikinci türevlere bağlıdır. Cobramm yazılımındaki bu Hessien matris hesabı nümerik bir prosedüre göre gerçekleşir. Yüksek ve orta (H ve M) katmanlardaki atomların seçilen nokta etrafındaki bölgedeki enerjinin ve ilk türevin basit bir değerlendirmesi bu hesaplama oluşur. 6N : N sayısı H ve L katmandaki atomların sayısıdır. Tek bir noktalı hesaplamayı gerçekleştirmek oldukça hesaplaması çok yüksek kaynak gerektirmektedir. Aslında her atom hareketi için dalga fonksiyonunu yeniden değerlendirmeliyiz. Bu darboğazdaki sıkıntıyı gidermek için hareket sadece MM

içerdiğinde QM dalga fonksiyonu ve gradyanını bağımsız tutarak Cobramm bir yaklaşım getirmiştir. Böylelikle 6N tek nokta hesaplamasını sadece yüksek katmandaki (**H**) atomların sayılarıyla gerçekleştirilmektedir. Böylelikle enerji hesabındaki varyasyonlarda çok ufak bir değişiklik olduğunda zamandan büyük tasarrufu sağlanmaktadır. Moleküler dinamik hesaplamaları mikro-kanonik küme içindeki Verlet algoritmasını ile gerçekleştirilirken, kuantum mekanik algoritmada Berny-Schlegel optimizasyon algoritmasını kullanır. Literatürde Surface-hopping olarak adlandırılan yüzey sıçramalarındaki algoritmalar adiyabatik (ısıya bağlı) sıçramalar ve Tully (**FSSH**) algoritmaları kullanılır. Bu iki algoritmada Molcas paket programlarında kodlanarak CASSCF metot için analitik ve nümerik, SS-CASPT2 nümerik ve MS-CASPT2 için nümerik çözümler sunarken, **FSSH** için Molpro'nun CASSCF analitik çözüm önerisi vardır. Bizim kullandığımız Gaussian paket programı içindeki kodlarda, kısmi bir nümerik hesaplamayı gradyanlar ve adiyabatik olmayan durumlar için, Gaussian 16 revizyonlarında paralel hesaplama ve tek node üzerinden paylaşımlı hafıza üzerinden gerçekleştirmektedir.

2.8. Titreşim Çözümlü Spektra(Frack-Condon Prensibi)

Franck-Condon prensibi [55,80], soğurma veya emisyon olayının en hızlı basamağında gerçekleşen vibronik titreşimlerinin deneysel sonuçlarının açıklandığı kuantum kimyasal yollarla hesaplanan bir ilkedir. Bu ilke elektronik geçişler esnasında, taban ve uyarılmış durum seviyelerindeki titreşimlerine ait dalga fonksiyonlarının, birbiriyle örtüşmesi sayesinde, bir titreşim seviyesinden diğer titreşim seviyesine geçişin olasılık genlikleri ile belirlenir.



Şekil 2.17. A) Franck-Condon enerji geçiş diyagramları B) Çözelti ortamına bağlı enerji geçişlerinin Morse-Potensiyeli üzerinde gösterimi Alıntı:

https://en.wikipedia.org/wiki/Franck%E2%80%93Condon_principle#cite_note-1

Bir molekülün elektronik geçişi dipol momentin beklenen değeriyle belirlenir. Geçişlerdeki şiddet dipol momentini beklenen değerinin karesiyle hesaplanırken, geçiş olasılıkların zamanla değişimi ise Fermi-Golden seçim kuralı ile belirlenir.

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle \quad (2.427)$$

Burada ψ_1 ve ψ_2 ,sırasıyla, taban ve uyarılmış durumun toplam dalga fonksiyonlarıdır. Dipol moment elektronik ve çekirdeğin oluşturduğu yüklerin toplamı cinsinden,

$$\hat{\mu} = \sum_{i=1} q_i r_i = - \sum_{j=1} e r_j + \sum_{k=1} e z_k R_k \quad (2.428)$$

Denklemin sağı elektronların, sol tarafı çekirdek tarafından oluşan dipol momentler olduğunda daha kısa formda,

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N \quad (2.429)$$

O halde dipol momentin geçiş olasılık genliği,

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \langle \psi_2 | \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N | \psi_{21} \rangle \quad (2.430)$$

olur ve ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonları çekirdek ve titreşimlerin oluşturduğu dalga fonksiyonlarının arpımından oluşacağından,

$$\psi_1 = \psi_{e,1} + \psi_{N,1} \quad (2.431)$$

$$\psi_2 = \psi_{e,2} + \psi_{N,2}$$

Yukarıdaki dipol momentin beklenen değeri içinde yazıldığında,

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \langle \psi_{e,2} + \psi_{N,2} | \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N | \psi_{e,1} + \psi_{N,1} \rangle \quad (2.432)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \psi_{e,2} + \psi_{N,2} | \hat{\mu}_e | \psi_{e,1} + \psi_{N,1} \rangle + \langle \psi_{e,2} + \psi_{N,2} | \hat{\mu}_N | \psi_{e,1} + \psi_{N,1} \rangle \\ &= \langle \psi_{N,2} | \psi_{N,1} \rangle \langle \psi_{e,2} | \hat{\mu}_e | \psi_{e,1} \rangle + \underbrace{\langle \psi_{e,2} | \psi_{e,1} \rangle}_{0} \langle \psi_{N,2} | \hat{\mu}_N | \psi_{N,1} \rangle \end{aligned} \quad (2.433)$$

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \underbrace{\langle \psi_{N,2} | \psi_{N,1} \rangle}_{FC \text{ faktörü}} \underbrace{\langle \psi_{e,2} | \hat{\mu}_e | \psi_{e,1} \rangle}_{\text{Şiddet Faktörü}} \quad (2.434)$$

Yukarıdaki denklem 2.434’de geçişin şiddeti elektronik seviye arasında belirlenirken, vibronik titreşimler anahtar kilit rol oynayan çekirdeğin oluşturduğu dalga fonksiyon örtüşme, Franck-Condon faktörü, integralleridir. Bu iki vibronik dalga fonksiyonu örtüşmediği durumda sıfır olacağından geçiş olmayacaktır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü üzere taban ve uyarılmış durumları çeşitli titreşim enerji seviyelerine bölünmüştür. Her titreşim seviyesindeki bantlar birer dalga fonksiyonları ile temsil

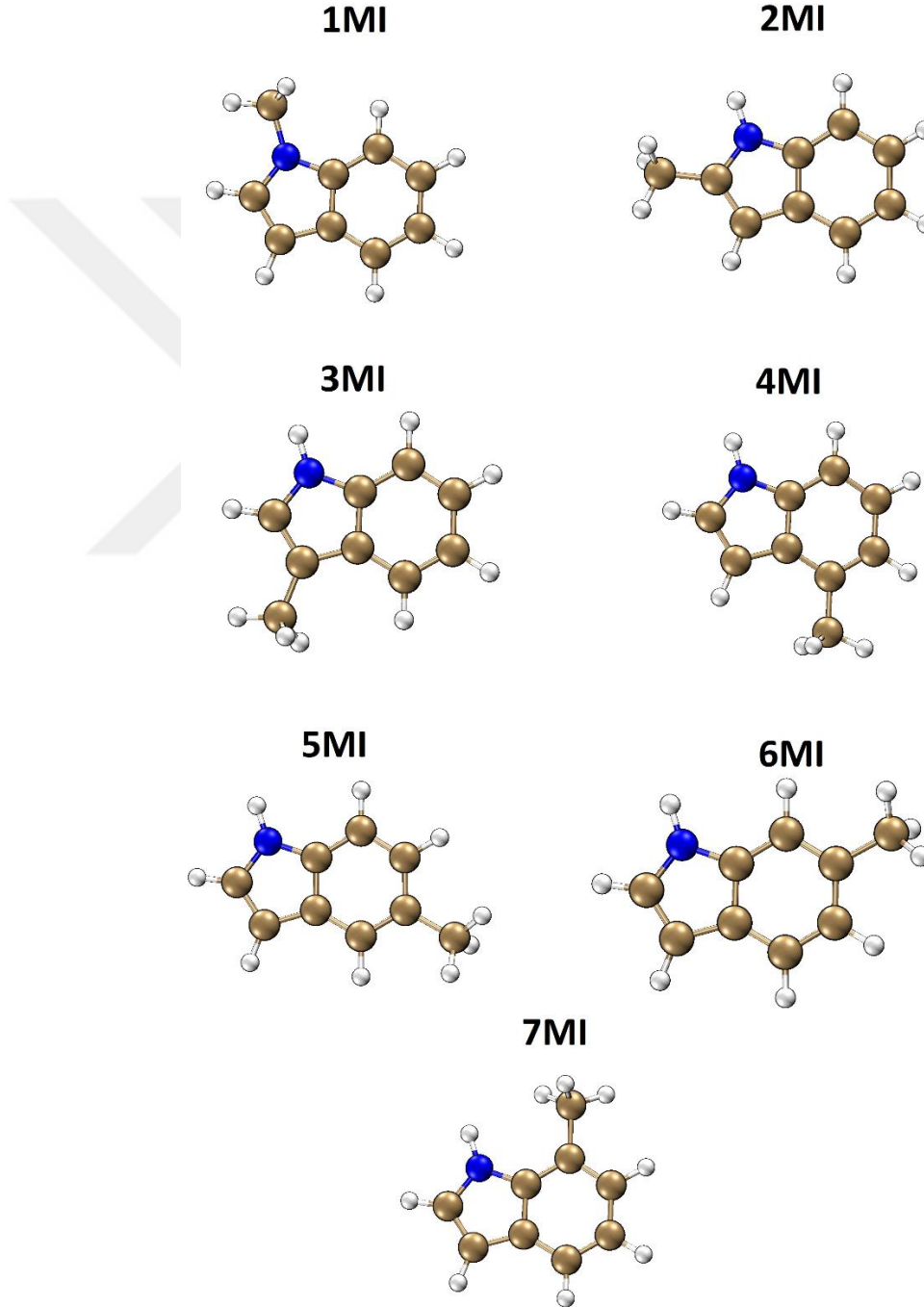
edilmektedir. İki harmonik potansiyel yaklaşımı üzerindeki enerji bantlarıyla örtüşen dalga fonksiyonları, olası her geçiş olasılıklarını verir. Çalışmalarımızda titreşim seviyelerinde örtüşme oranını yüzde 90 ve üzeri olarak sınırlandırılmıştır.



3. DENEYSEL ve TEORİK YÖNTEMLER

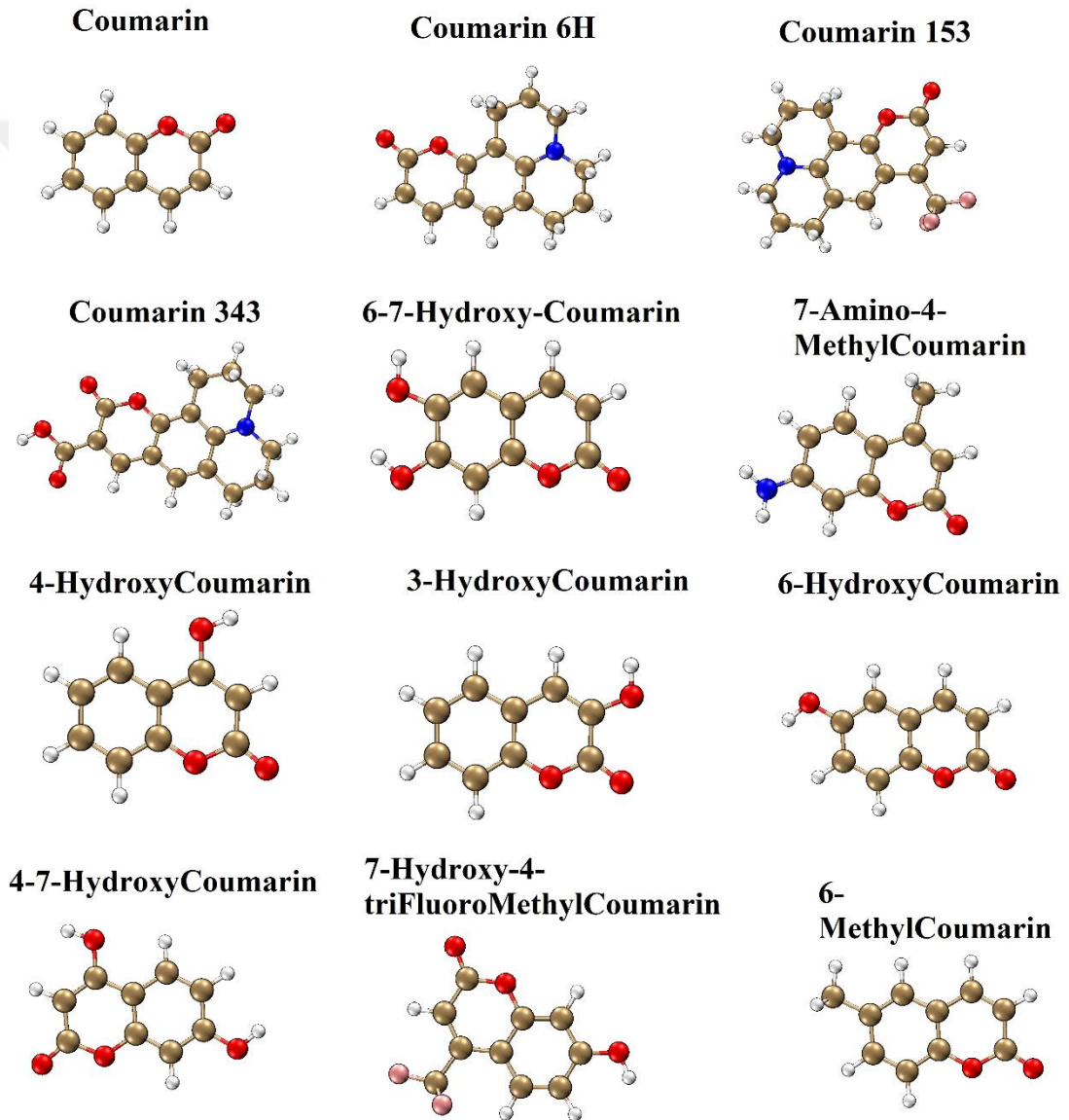
3.1. Seçilen Hedef Moleküller

Tez kapsamında iki farklı molekül grup ile çalışılmıştır. Birinci grupta metil molekülünün indole molekülü üzerindeki farklı pozisyonudur. Bunlar uluslararası isimleriyle aşağıdaki sırasıyla gibi sıralanmıştır.



Şekil 3.1. ACN içinde Optimize olmuş Indole moleküllerin geometrik gösterimi

Tezin ikinci kısımda daha kompleks yapıya sahip boyar moleküler yapılar tercih edilmiştir. Moleküldeki elektronegatif bölge artıkça ortamı modellediğimiz dielektrik nasıl bir tepki vereceğini ve stabil ve dinamik değişimlerin LR ve SS hangisinin daha iyi tanımlanacağını ve dalga boyu kaymalarını 7 basamaklı hesaplamada birinci gruptaki gibimi yoksa daha farklı sonuçların vereceği araştırmak adına seçildi. Diğer yandan Coumarin grupları görünür bölgede soğurma ve emisyon özelliği de diğer yandan çalışma konusu olmada çekici olmuştur. Söz konusu bu bileşiklerin yapısı,



Şekil 3.1. ACN içinde Optimize olmuş Coumarin moleküllerin geometrik gösterimi

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel Yöntem

3.2.1.1. UV ve Floresans Spektrumları

Moleküllerin UV-Vis spektrumları Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) Agilent Cary 60 UV-Vis spektrometresinde Asetonitril, Diklorometan(DCM) ve Sikloheksan çözücülerinde alınmıştır.

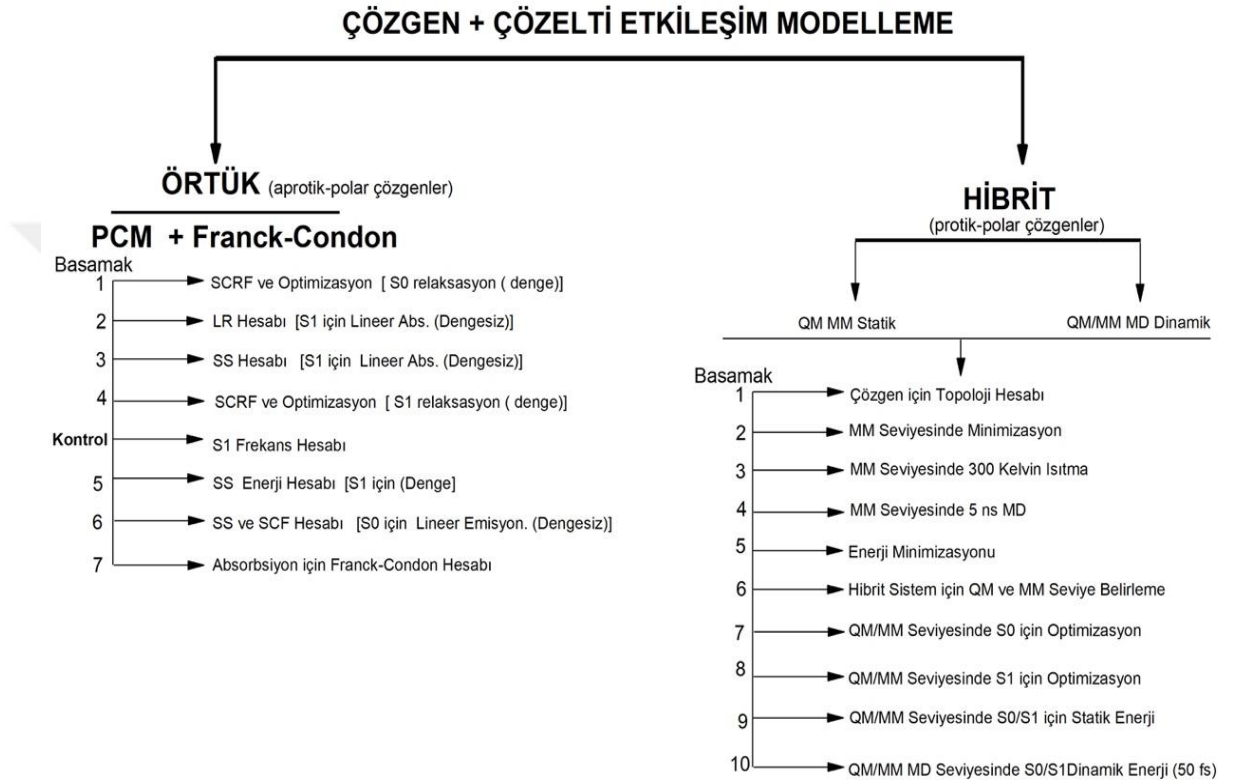
Moleküllerin Floresans emisyon spektrumları Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) Agilent Carry Eclipse spektrometresinde Asetonitril (ACN), Diklorometan (DCM) ve Sikloheksan (CHX) çözücülerinde alınmıştır.

3.2.2. Teorik Yöntemler

3.2.2.1. Kuantum Kimyasal ve Moleküler Mekanik Hesaplama Yöntemi

Kuantum mekanik hesaplamalar Gaussian 16 [36] ve moleküler dinamik hesaplamalar AMBER 18 [81–83] programları kullanılarak, detayları aşağıda sunulan yedi adımlık bir döngü içerisinde, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi (TRUBA) kaynaklarında hesaplanmıştır. İki programı senkron çalışmasını sağlayacak bir betik dosyası oluşturuldu. Hesaplama DFT/TD-DFT/PCM LR ve SS fonksiyonel ve temel set olarak B3LYP ve CAM-B3LYP[84,85] hibrit fonksiyonelleri seçildi. Temel setlerde, Pople 6-31G+(d) ve 6-311G++(d,p) [62] orta seviye setler hesaplama verimliliği açısından hesaplama maliyetini azalttığı için seçildi. Programların senkron çalışabilmesi, her bir basamakta önceki basamaklarda elde edilen verilerin yeni durumda kullanabilmesini sağlandı. Örnek olarak, değişen geometri ve simetrisi, molekülün elektro-statik potansiyeli ve yük yoğunlukları, dipol momentleri, statik ve dinamik dielektrik sabitleri, çözeltinin oluşturduğu dipol

momentiyle etkileşen molekülün kavitesi, Franck-Condon [55] hesaplamaları için taban ve uyarılmış durumlardaki normal titreşim modları ilgili basamaklarda kaydedilip sonraki basamaklarda kullanılır. Modellemelerde takip edilecek iki temel yöntem ve işlem basamakları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.



ÖRTÜK :

Adım 1) Taban durumda geometrik optimizasyon ve frekans hesabı; bu adımda bütün serbestlik dereceleri molekülün taban durum yoğunluğu etkileşimiyle dengededir (eq).

Adım 2) Linear-Response (LR) [29,39,44,46] dik uyarılma enerjisi; çözeltinin hızlı serbestlik derecesi (polarizasyon) uyarılmış durumun elektron yoğunluğu ile dengededir. Diğer bileşenler (yavaş) taban durumun elektron yoğunluğu ile dengededir (non -eq) bu adımın enerjisi LR non-eq ile adlandırılır.

Adım 3) State-Specific (SS) [29,39,44,46] yaklaşım başlıca iki kısım ayrılır. Birinci kısımda “*Externaliteration*” kullanılarak birinci adımdaki çözügen reaksiyon

alanları tekrar hesaplanıp, sadece hızlı bileşenler uyarılmış durum etkileşebilecek şekilde çözümlenip ayrıştırılır. İkinci bölümde, yavaş bileşenlerin taban durum elektron yoğunluğundaki etkileşmeler aynı kalır, diğer polarizasyonlar seçtiğimiz uyarılmış duruma göre (S=1,2,3..) özel olarak hesaplanır. Böylelikle 2. adımdan kaynaklanan uyarılma enerjisi seçilen durumlar için tekrar düzeltilmiş olur.

Adım 4) Adım 2’de elde edilen geometri, spin ve yüklerine göre uyarılmış durumda optimize edilir.

Adım 5) Uyarılmış durumların kararlı yapıda olup olmadığı titreşim modlarına bakılarak analiz edilir. Kırılan simetriler varsa bir önceki adıma geri dönülerek gerekli düzeltmeler yapılır.

Adım 6 ve 7) Bu iki basamak emisyon hesabıdır. Adım 3’ün manuel olarak tersten ikiye ayrılmış şeklidir ve enerji farkı bize çözelti etkisinde dik emisyon enerjisini verecektir.

Bu hesaplama döngüsünde bir emisyon olayının dinamik adımları, Şekil 1’deki dinamik süreçlerin tüm adımlarını temsil etmektedir.

Çözgen etkisi dahil edildiğinde çözümü yapılacak Hamiltonyen denklemi;

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{R} \quad (3.1)$$

Burada $\vec{R} = g \cdot \vec{\mu}$; g: molekül ve çözgen arasındaki eşleşme katsayı sabitidir. Buradaki g sabiti küresel kavitenin yarıçapı ve ortamın oluşturduğu dielektrik sabiti ile orantılıdır.

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot \frac{1}{a_0^3} \quad (3.2)$$

Yukarıdaki formül, reaksiyon alanının dipol-dipol etkileşimiyle formalize edilmiş yaklaşımıdır. Hedef molekülünün oluşturduğu kavite dielektrik ortamlarla etkileşim yapar. Bu yapıyı oluşturan kavitenin dışı düzgün bir dielektrik sabitine sahip olduğu varsayılır. Molekül bu ortam içindeki polarizasyonu indükler ve bu reaksiyon alanı adı verilen teoriyi oluşturur. Yüksek frekanslarda yukarıdaki reaksiyon alanı, $\vec{R}$, bağlı olduğu dielektrik kırılma indisinin karesine yaklaştığında, dinamik olaylarda

çözgenin kırılma indisiyle hesaplama yapılır. Bu durumda, uyarılmış durumlar için dielektrik sabiti çözgenin kırılma indisine eşit olur.

Birinci basamak hesaplama çözgen ve çözeltinin taban durumdaki denge halinin minimum enerji düzeyini temsil etmektedir. Sistem dengedeki iken zamandan bağımsız DFT için PCM’de çözülen Serbest Enerji denklemi:

$$G_{el}^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^0 | \psi^{(1)} \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i \left(q_{i,f}^{(1)} + q_{i,s}^{(1)} \right) V_{i,sol}^{(1)} \quad (3.3)$$

Yukarıdaki denklem, çözgenin hızlı ve yavaş olarak temsil edilen tüm q yükü molekülün taban durumdaki elektrostatik potansiyelinin denge halleriyle etkileşimini temsil eder.

İkinci basamakta ise bir elektromanyetik dalga soğurulduğunda, sistem, LR teorisine göre, bir anda dengede olmayan duruma geçer. Eğer modellemedeki çözgen etkisi zamana bağlı Hamiltonyen olarak çözülürse söz konusu teorinin ismi LR, eğer zamandan bağımsız lineer olmayan Schrödinger denkleminin [46] bir çözümü ise SS olarak adlandırılan teori seçilerek modelleme yapılmış demektir. Her iki teori, çözeltilerin polaritesi sıfır veya sıfıra çok yakın çözücü grupları için aynı sonucu vermektir. Fakat polarite arttığında iki yöntemin sonuçların birbirinden ayrışmaya başlar. Hesaplamalarda çözeltinin polaritesi değiştikçe deneysel batokromik veya hipsokromik etkileri hangisinin daha iyi vereceği hesaplanmış olacaktır.

Sistemin denge olmadığı durumlarda DFT için serbestlik enerjisi;

$$\begin{aligned} G_{non-eq}^{(2)} = & \langle \psi^{(2)} | H^0 | \psi^{(2)} \rangle + V_{NN} + \frac{1}{2} \sum_i \left(q_{i,f}^{(2)} \right) V_{i,sol}^{(2)} \\ & + \sum_i \left(q_{i,s}^{(1)} V_{i,sol}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,sol}^{(1)} \right) \\ & + \sum_i \left(q_{i,s}^{(1)} V_{i,f}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,s}^{(1)} V_{i,f}^{(2)} \right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Eğer Hamiltonyen zamana bağlı değilse:

$$\begin{aligned} \Delta G_{oi}^{non-eq,I} = & \Delta E_{oi}^{(0)} + \frac{1}{2} \left[\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle \right] \\ & + \left[\langle i^{(0)} | \hat{V} | i^{(0)} \rangle - \langle 0 | \hat{Q}_d | 0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Eğer Hamiltonyen zamana bağlı ise:

$$\omega_j^I = \text{sgn}(j) \left(\Delta E_{0j}^{(0)} + \langle j^{(0)} | \hat{V} | 0 \rangle \cdot \langle 0 | \hat{Q} | j^{(0)} \rangle \right) \quad (3.6)$$

Burada w_j Bohr frekansında salınım yapan hedef molekülünün yük yoğunluğunun çözgen molekülüne verdiği tepki ile ilişkilidir. LR sistemlerde parlak geçişler, çözgenin tamamen denge halinde olduğu durumlar için daha kararlı sonuçlar verecektir. Bunun tam aksi olduğu durumlarda çözeltinin serbestlik derecelerinin denge durumunda olması halinde SS yaklaşımı etkili olmayacaktır. Özetle seçilen yöntem:

- Çözelti molekülünün hızlı bileşenlerinin relaksasyonuna ilişkin enerji varyasyonu SS hesaplanırken, LR teorisinde bu terim açık bir şekilde hesaplanmaz.
- LR hesaplamaları uyarılmış durum enerjisini dinamik bir düzeltme olarak hesaplar.
- LR yaklaşımı için polaritenin artması durumunda, çözgen molekülünün hızlı bileşeni olan polarizasyonun relaksasyonuna ilişkin terimi hesaplamada SS kadar başarılı değildir.

Özetle LR ve SS baz alınarak uyarılmış durumların enerjilerinin belirlenmesi seçilen moleküller için çözgen polaritesine bağlı olarak tartışılacak ve seçilen DFT yönteminin içindeki fonksiyonel ve temel set bağımlılıkları aranmıştır.

Hesaplama sonuçlarından elde edilen verilerin dalga fonksiyonu analizi programları kullanılarak nitel ve nicel analizleri yapıldı. Bunlardan biri python dili yazılımı olan açık kaynaklı GaussSum 3.0 [86] programı ve Tian Lu tarafından Fortran ile derlenmiş Multiwfn 3.6 [87] analiz programları vasıtasıyla gerçekleştirildi.

Hibrit Yöntem:

Moleküler dinamik hesaplamalar ÖRTÜK modelde olduğu gibi 7 basamağı AMBER programı ile modellenenecektir. Ayrıca kuantum mekanik hesaplamalar ile

moleküler mekanik hesaplamalar arasındaki köprü yazılım olan COBRAMM 2.0 [79] ile kullanıldı.

COBRAMM moleküler yapı hesaplamalarını nano ölçekli simülasyonlara (QM/MM) uyarlamak için geliştirilen modüler bir ara yüz yazılımıdır. Tüm kuantum mekanik ve moleküler mekanik (QM/MM) hesaplamalar, seçilen seviyeye göre, sistemin parçalamasına veya bölünmesine esneklik kazandırır. Örneğin bir yandan sistemin enerjisi ve kuvvetleri hesaplanması gerekirken, diğer yandan bunlarla eş zamanlı olarak sistemin aynı zamanda geometrilerindeki değişimlerin hesaplanması gerekebilmektedir. COBRAMM ara yazılımı bu bağlamda sistemi üç katmanlı olarak bölünmesine yardımcı olur. Bu katman mantığı Morokuma'nın çok katmanlı sistemine (Oniom) [88] benzetilebilir.

Bu ara bölge COBRAMM ile ONIOM yaklaşımları arasında farklılık gösterir. ONIOM sistemlerde QM ile MM arasında kalan ara bölge QM ve MM arasındaki etkileşimleri simüle eder ve orta seviyeler için QM (yarı-ampirik metotlar) ile iyileştirme yapar. COBRAMM'da hem orta (mobil fazlar) hem de düşük seviyeler tamamen moleküler mekanik seviyede kalır. COBRAMM'ın sağladığı bu hesaplama kolaylığı sayesinde QM seviyesinden gelen yük yoğunluğuna göre AMBER programını eş zamanlı çalışmasını sağlayacaktır. Çıkan tüm moleküler dinamik sonuçlar AMBER içindeki araçlar kullanılarak istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Bunun yanı sıra çözgen molekülleri moleküler mekanik seviyede modellendiğinden soğurmadaki Stoke's kaymaları değerleri tespit edilmiştir. Hibrit modellemenin hedeflerinden bir tanesi, dielektrik sabiti gibi parametreler hesaplanmadan, harici olarak eklenen çözgenlerin, uyarılmış ilk durumunun (S1) birkaç piko saniyedeki enerji dağılımları görülmesi olacaktır. İlk 150 femtosaniye içindeki taban (S0) ve uyarılmış birinci durum (S1) enerjisindeki değişim grafiği oluşturulmuştur. S1 seviyesi için QM optimizasyonu ve eş zamanlı MM minimizasyon yapıldıktan sonra tüm femtosaniye aralığının içine giren Emisyon dağılımı analiz edilmiştir.

Tez toplam altı bölümden oluşmaktadır.

1. Bölüm: Örtük Hesaplama, Soğurma ve Emisyon için SCRF 7 basamağın hesaplandı (ACN yüksek polarite, DCM/THF (orta polarite) ve CHX (çok düşük polarite) bu kısım iki iş yükünden oluşmaktadır.

- 1.1. Örtük hesaplama için yukarıda bahsettiğimiz 7 (Franck-Condon hesapları hariç) tüm Indole ve Coumarin grupları için hesaplandı. Çözgenin polaritesi değiştikçe Stoke's kaymaları değişim gözlemlendi. Burada bazı başarı kriterleri ön görüldü. Soğurulmada polarite artıkça 1-10 nm arası, SS-noneq modeli için <8nm küçük olma koşulu. Bu koşuldaki yöntem, deneysellerden elde edilen verilere göre tasarlanmıştır.
- 1.2. İkinci olarak temel setler değiştirmek yerine uzun etkileşimleri iyi tanımlayan fonksiyonellerde hesaplamalar en 7 basamak şeklinde en baştan hesaplanmıştır.
2. Örtük hesaplamalar bittikten sonra, deneysel verilere göre Franck-Condon hesaplamaları 2 basamak daha artırarak tekrar hesaplanmaktadır. Buradaki yöntemimizin asıl amacı, sadece soğurma spektrumlarındaki şekilsel ya da dağılımsal olarak teorik ve deneysel spektrumları birbirine yaklaştırmaktır. Diğer yandan titreşim seviyeleri arasındaki dipol geçişlerini ve titreşim modlarını spektrum üzerinde işaretlemektir.
3. Hesaplamalar çok uzun süreçler ve bunun yanı sıra hata, TRUBA'daki belirttiğimiz zaman kaynakları yetmemesi gibi durumlardan kaynaklı gecikmeler olacağından, hesaplama süreçleri ortalarına gelindiğinde deneysel UV-vis ve Emisyon spektrumları toplanmaya başlandı. Bu deneysel ölçümler aprotik polar çözgenler tercih edilerek yapılmıştır. Protik çözgenlerin burada seçilmemesinin nedeni Hidrojen, ph gibi etkileri LR ve SS tanımlanmamasından dolayıdır. Bu bağlam da su gibi bu çözgenleri hibrit yöntemde her bir su molekülü ve kuvvet alanları oluşturularak o kısımda modellenmiştir.
4. Hibrit Hesaplama:
 - 4.1. Moleküler mekanik seviye hesaplamalar: Tezde dinamik hesaplamalar yapılması için hedef moleküllerin RESP yükleri, kuvvet alanları (GAFF, ff14SB), topoloji ve koordinat dosyalarının oluşturuldu. Bu basamakta yöntemde bir hata yapılması durumunda bundan sonraki tüm hesaplamaları doğrudan etkiler. Tüm topoloji dosyaları AMBER 18 kullanılarak hatasız bir şekilde yapıldı. MM yöntemi: önce minimizasyon daha sonra sabit sıcaklık altında 5 nanosaniyelik (ns) bir moleküler dinamik (MD) hesaplanması

yapıldı. Kinetik ve potansiyel enerji dalgalanmalarına bakarak toplam enerji bir plato çizip çizmediği bize bu adımın başarısını belirtti. Sonuçlar kısmında detaylandırılmıştır. 5 ns içinde yapının minimuma sahip olduğu koordinatlar (tek bir yapı) kaydedilip, bir sonraki hesaplanacak olan iş için, giriş koordinatları olarak kullanıldı.

4.2. Bir önceki adımdan elde edilen sonuçlara göre Hibrit sistem için QM ve MM seviyelerinin belirlenmesi. Çözgen molekülünden sonra MM seviyesinin 5 Å 'a kadar mobil faz olarak belirlendi, Geriye kalan su molekülleri (10 Å) MM seviyede sabitlendi. Çözültü ve hedef molekülünün, kuantum ve moleküler mekanik seviyede kısımlarına COBRAMM kullanılarak ayrıldığı kısım oluşturmuş olundu. Yüksek katmanlar QM programı Gaussian 16'da, düşük seviyeler için MM programı ise AMBER 18'de gerçekleştirildi. Bu hesaplama statik olarak yapıldı.

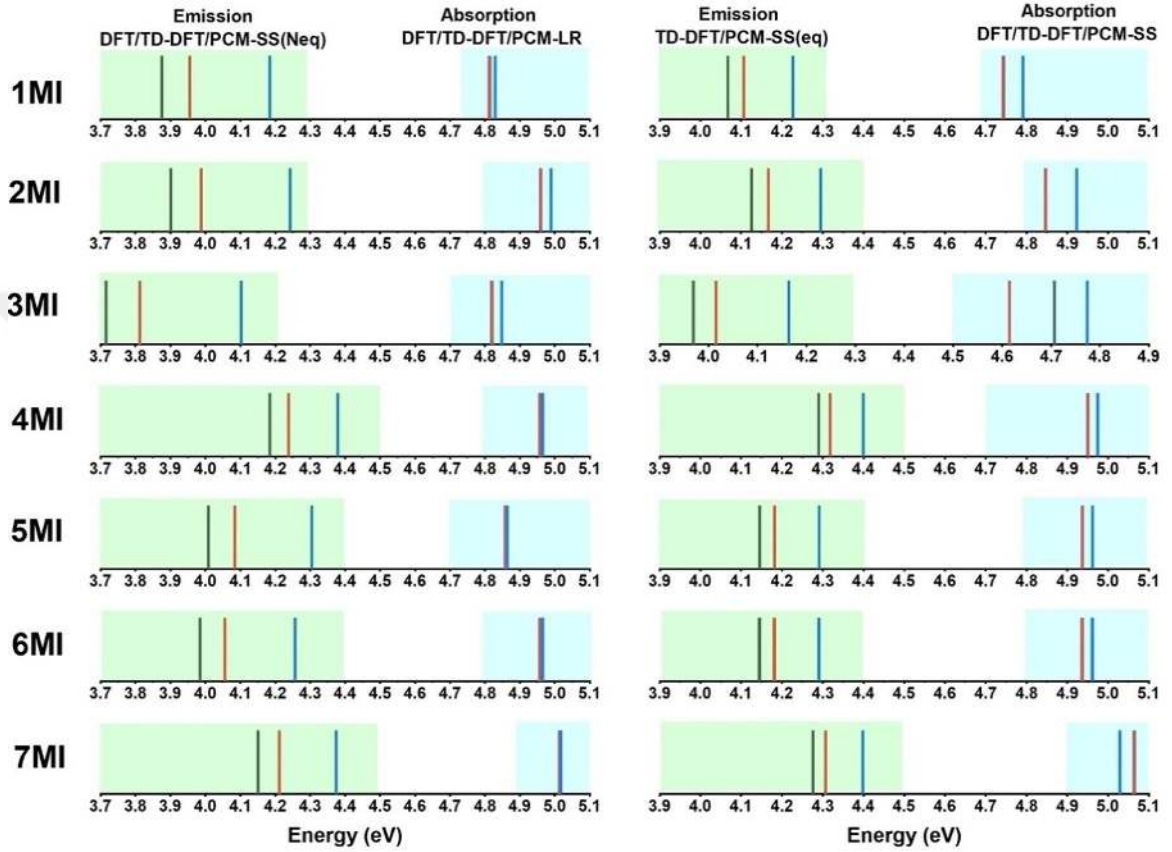
5. Hibrit Dinamik Hesaplama: Çalışmada gerçekleştirilen modellemede her basamak kendi içinde zorlayıcı olmasına rağmen bu kısımda sürdürülebilir bir modelleme yapmak çalışmaya başka bir seviyeye getirmiştir. Alışlagelmiş yöntemlerin aksine her adımı 2 femtosaniyede hem taban veya uyarılmış durumların eş zamanlı olarak moleküler mekanik hesaplama yapması imkansızdır. Bu bağlamda modellemede yöntem olarak ilk önce 4.2 maddeden elde ettiğimiz yapıyı optimize yapı olarak kabul etmedik. Tekrar QM ve MM seviyede eş zamanlı bir optimizasyon ile taban durum geometrileri belirlendi. Bu optimize yapının uyarılmış durumdaki optimizasyonu ikinci olarak hesaplandı. Normalde optimizasyonun her basamağındaki seçilen algortimanın kriterleri tartışma konusu değilken, bu optimizasyon basamaklarındaki değişimleri kaydedilip beklenenin dışında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Her iki optimizasyon tamamlandıktan sonra ilk 150 femtosaniye içinde taban ve uyarılmış durumların enerji dağılımları elde edildi. Elde edilen istatistik dağılım (Normal/Kernel dağılım) ile analizler yapıldı. Böylelikle zamanla emisyonundaki enerjisinin nasıl değiştiği gözlemlenip deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Burada hidrojen bağı, ph gibi etikleri daha iyi görebilmek adına protik polar çözücü "Su" molekülleri modellenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında çalışma grupları kendi içinde üç farklı kategoride hesaplamaları yapıldı. Birinci bölümde, metil molekülünün farklı pozisyonlarında indole molekülü için, daha sonra elektro negatifliği ve renk gamı yüksek Coumarin moleküllerini için 7 basamaklı DFT çalışması yapıldı. Çalışmanın ikinci kısmında sadece indole moleküllerinin protik çözeltiler içindeki çözümleri araştırıldı. Molekül ilk etapta moleküler mekanik seviyede çözümlendi ve 5 nanosaniyedeki durumları fiziksel değişimleri ve enerjileri analiz edildi.

Kuantum mekanik seviyedeki çözgen moleküllerin için aprotik çözgenler tercih edildi. Bunun sebebi protik çözgenlerin oluşturduğu zayıf etkileşimler, yani hidrojen bağı etkileşimleri, pH etkileşimleri vb, hesaba katılmadığından dolayıdır. Seçilen çözgenler polaritesine göre gruplandırıldı. Aprotik çözgenler; sırasıyla Asetonitril (ACN), Dikolarametan (DCM), Siklohekzan (CHX). Hipotezlerden bir tanesi, çözgenlerin polaritesi artmasıyla LR ve SS yöntemleri statik ve dinamik dielektrik katsayıları kullanılarak taban ve uyarılmış durumlar için DFT/TD-DFT yöntemi ile başarısının ölçütleridir. Giriş kısmında açıklandığı üzere binlerce çözgen moleküllerini tek tek modellemek ve kuantum mekanik yöntemlerle çözmek hem zaman ve kaynak hem de DFT atom sayısı yükselmesinden kaynaklı doğru çözüme başarısı düşmesinden dolayı, söz konusu çözgenlerin dielektrik ortam ile etkileşen hedef molekülünün lineer tepki modeline dayanmaktadır. Bu yüzden optiksel dielektrik katsayıları $\epsilon_{opt} (ACN) > \epsilon_{opt} (DCM) > \epsilon_{opt} (CHX)$ farklı olduğundan LR ve SS yaklaşımları arasında çözgene bağlı kaymalar belirgin hale gelecektir. Çözgen molekülü bir ışık soğurup-yayma süreci, hem taban hem de uyarılmış durumların lineer tepkileri kullanılarak, 7 basamaklı bir yöntem ile modellenmiştir. Bunun yanı sıra, ikinci araştırma hipotezi, protik bir çözgen olan su ile modellediğimizde hem DFT hem de Hibrit bir yöntem olan QM-M MD yöntemlerinin hangisinin daha iyi sonuç vereceği ikinci kısımda tartışılmıştır. Burada ilk aşamada sistem önce statik daha sonra dinamik olarak 150 femtosaniye (fs) boyunca taban ve uyarılmış durumların enerji değişimleri hibrit yöntem ile hesaplanmıştır.

4.1. Düşük, Orta ve Yüksek Polariteli Çözelti İçindeki Farklı metil pozisyonluna Sahip İndole Moleküllerinin Kuantum Mekanik cam-B3LYP-LR ve cam-B3LYP-SS Hesaplamaları ve Deneysel Sonuçları

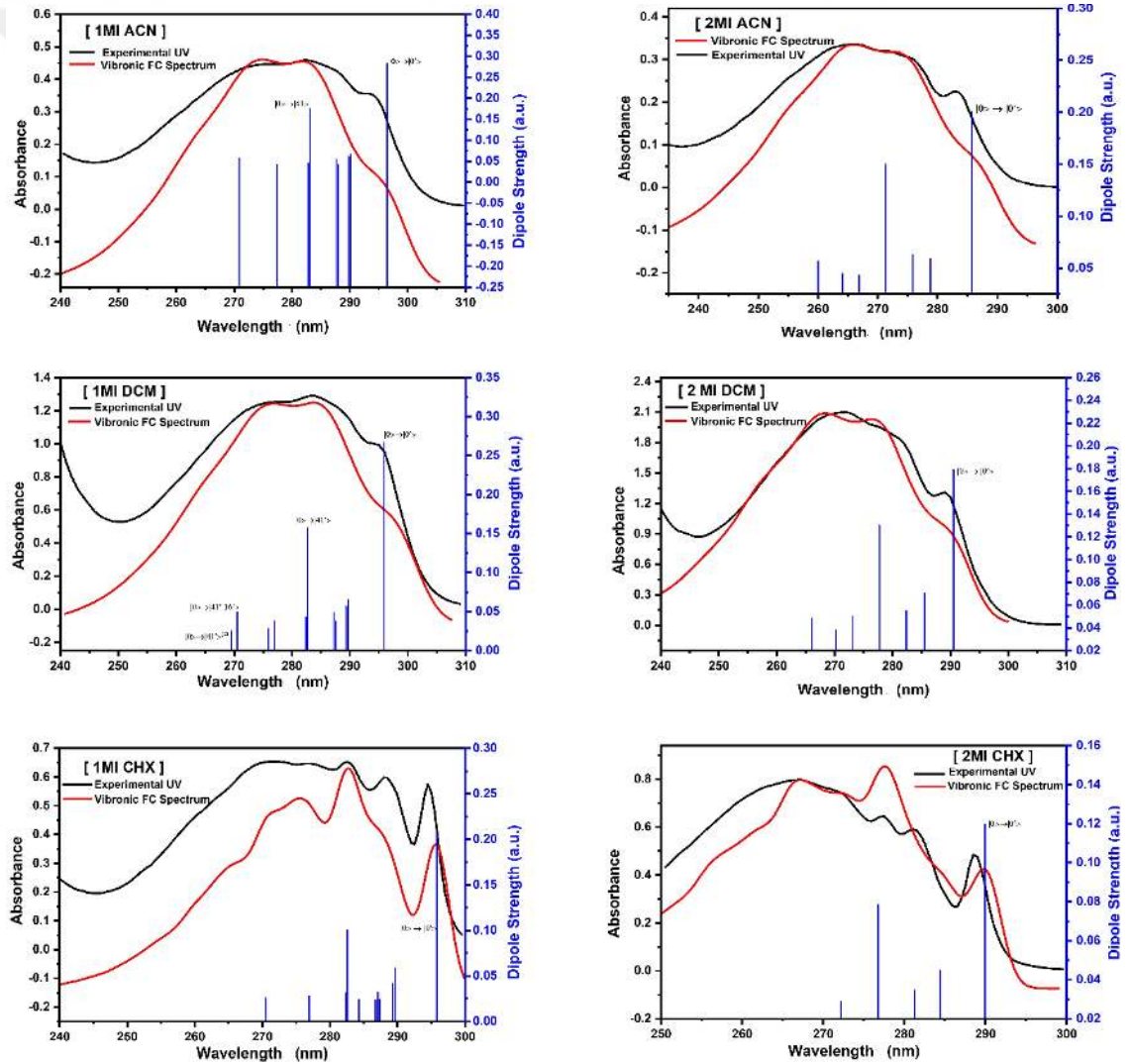


Şekil 4.1. ACN, THF ve CHX için Soğurma ve Emisyon Değerlerinin Spektral Çözümü.

Yukarıdaki Şekil 4.1’de birinci uyarılmış bant ($S_0 \rightarrow S_1$) mavi alan içindeki çizgiler ile gösterilirken, emisyon bantları ($S_1 \rightarrow S_0$) ise yeşil alan içindeki çizgiler ile temsil edilmektedir. Bu bantlar birçok yaklaşımın teorik olarak hesaplanması ile elde edilmiş olan enerjinin (eV) spektral dağılımıdır. Yani, hesaplanan çözgenin polaritesi değişmesiyle spektral olarak kaymaların hem soğurma hem de emisyon süreçlerinin nasıl değiştiğini hızlı bir şekilde anlamamızı kolaylaştıran bir grafik yöntem geliştirilmiştir. Diğer yandan hem yeşil hem de mavi alan içinde kalan mavi, kırmızı ve siyah çizgiler sırasıyla, CHX, DCM ve ACN çözeltilerini temsil etmektedir. Şekil

4.1'den görüldüğü üzere, soğurma için sistemin dengede olmayan durumların PCM-LR ve PCM-SS hesaplamaları, emisyon olayı için ise hem denge de hem de dengede olmayan durumların PCM-SS(eq) ve PCM-SS(non-eq) olmak üzere toplam 4 gruba bölünmüştür. Araştırmamız kapsamında tüm geçişlerin ultra hızlı olduğu varsayıldığında LR-non-eq ile SS-non-eq hesaplamalarına ek olarak; emisyon geçişlerinin yavaş gerçekleşme ihtimali veya adiyabatik olmayan geçişlerin de olabilme ihtimali sebebiyle emisyondaki SS-eq hesaplamalarına grafikte yer verilmiştir. Bu bağlamda SS-eq hesapları da önem sadece ilk tartışmalarda önem arz edecektir. Birinci uyarılmış durumdaki SS ve LR ifadesi, taban durumdaki hedef molekülü olan Indole türevlerinin doğrudan oluşturduğu, reaksiyon alanına verdiği **lineer tepki**dir. Bu hesaplama türündeki dengede olmayan (non-eq) ifadesi ise uyarılmış durumdaki hedef molekülünün henüz geometrik, dönü gibi tüm hareketlerinin taban durumunda kaldığı ve çözgen molekülünün tamamen uyarılmış durumda olduğu polarizasyonu ile etkileşimini ifade etmektedir. Bir başka ifade ile molekülünün ağır/yavaş hareketlerinin henüz rahatlamamış (unrelaxed) durumuna denk gelir. Şekil 4.1, dielektrik ortam içindeki hedef moleküllerin çok basamaklı bir mekanizmadan geçtiği ve hedef moleküllerin elektron yoğunluklarının polar çevreden etkilendiği sonucuna ulaşılır. Buda doğrudan çözgenin ulaşılabilir yüzey etkileşimi olan (SAS) kısmı ile ilişkilidir. Çünkü uyarılmış durumlardaki relaksasyon süresince SAS yüzeyleri hedef molekülünün geometrisi değişmesiyle farklılaşacaktır. Çalışmada DFT yöntemi ile hesapladığımız sadece o anki statik etkileşimin yüzey alanıdır. Değişen SAS yüzeyleri detaylı olarak QM/MM hesaplamalarında analiz edilmiştir. Yukarıdaki grafikten anlaşılabileceği gibi, birinci bant uyarılmanın gaz faz hesaplamalarına göre hipsokromik bir eğilimde, emisyon durumunda ise batokromik bir eğilime sahip olduğu görülmektedir. Soğurma hesaplamalarında tüm metil indol türevlerinde LR non-eq hesabında polarite değişikçe çözgene bağlı kayda değer bir kayma görünmemişken, SS-noneq hesabında, özellikle 3MI molekülünde, spektral olarak ciddi bir ayrışmanın olduğu görülmektedir. Buradan anlaşılabileceği gibi SS hesabı çözgene bağlı kromik etkileri soğurmada daha iyi çözdüğü görülmektedir. İki yöntem arasındaki polariteye bağlı oluşan farklar 0,22 eV seviyesine kadar çıkmıştır. Emisyon olayında 7. basamakta ise SS hem eq hem de non-eq yöntemlerinde çözgene bağlı kaymalar spektral analizde görülmektedir. Fakat çözgene bağlı spektral kaymayı en iyi sonucu SS-noneq yöntemi vermiştir. Şekil 4.1'deki emisyon bantlarına bakıldığında CHX göre spektral kaymaların uzunlukları (farkları) SS-noneq

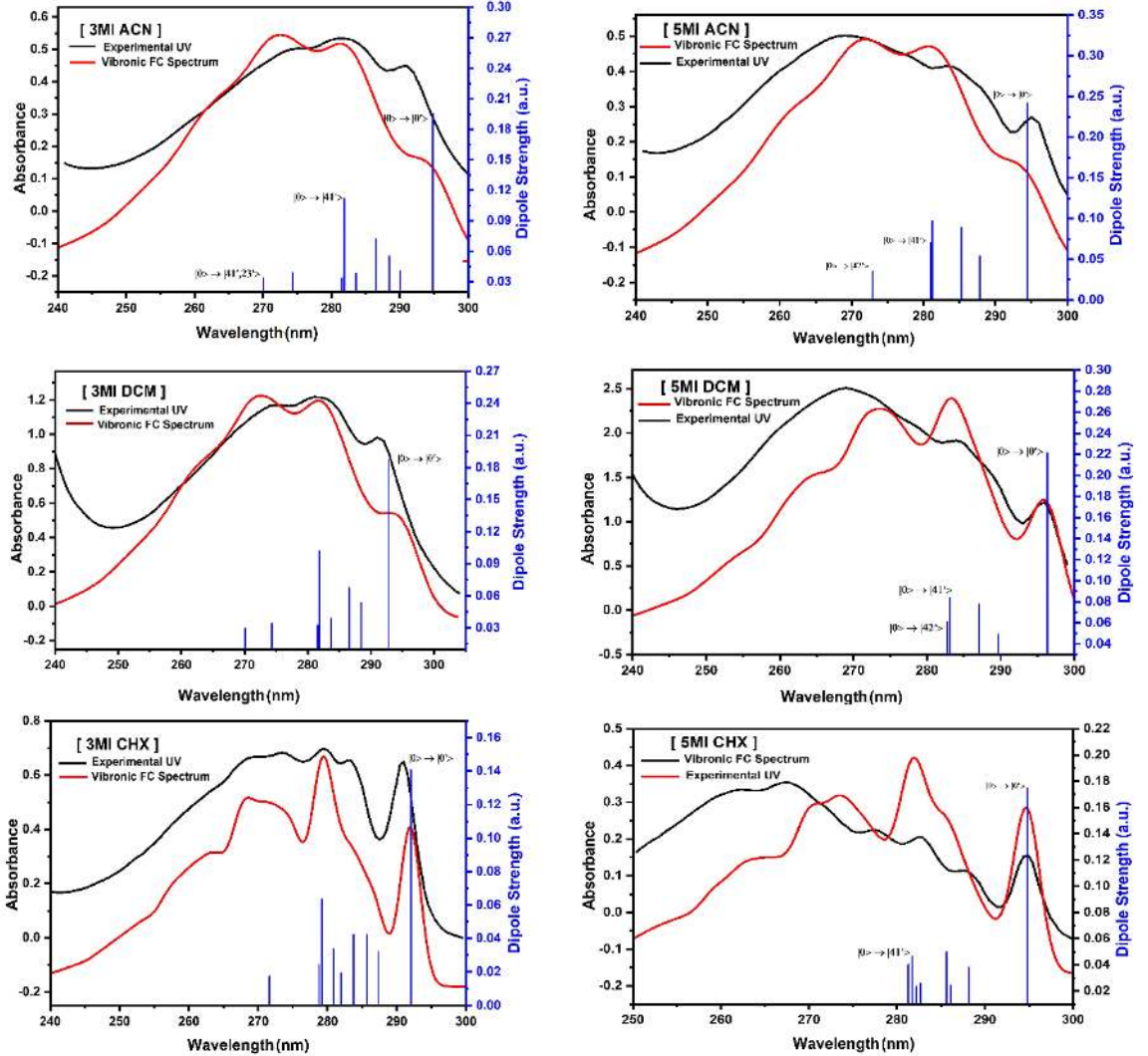
yönteminde açıldığı görülmektedir. 1MI için ACN'in CHX göre spektral kayması 0,31 ev iken, SS-noneq yöntemine göre hesaplandığında 0,15 eV vardır. Aradaki bantların enerjileri (0,31-0,15) 0,16 eV bir fark ile birbirinden uzaklaştığı nicel olarak görülmektedir. Benzer bir durum aynı şekilde diğer tüm Indole metil türevlerinde görülmektedir. Bu bölümde sadece seçilen modelin birbirinden farkı enerji spektral çizgi yöntemi kullanılarak karşılaştırılmalı ve görsel bakış açısıyla analiz edilmesi gösterilmiştir. Teoride kullanılan SS ve LR yöntemlerinin çözelti polaritesi artması ile birbirinden farklılaşması bu kısımda açıkça görülmüştür. Fakat seçilen SS ve LR teorilerinden hangisinin deneysel olarak daha iyi sonuç verdiği tablolar aracılığı ile cam-B3LYP yöntemi kullanılarak tekrar hesaplatılmıştır.



Şekil 4.2. 1MI ve 2MI moleküllerinin deneysel ve Vibronik FC spektrumları

Elektronik spektralar (UV-vis, fotoelektron vb) simüle edilirken taban durumda optimize olmuş yapının dik enerji geçişi hesaplanarak gerçekleşir. Bu geçişler çubuk gösterimleri Gaussian veya Lorentz fonksiyonuna dönüştürülerek görsel bir formda sunulur. Hesaplamanın bir basamağı kullanılarak çizilen UV spektrumunun deneysel UV spektrumuna benzemeye çalışması için sadece dönüştürülen Gaussian fonksiyonun tam genişlik-yarı açıklığı gibi birkaç parametrelerle oynamak bir yöntemdir. Fakat, uyarılma sürecinde bazı dinamik olaylar gerçekleştiğinden dolayı söz konusu çubuk spektrumlarına bu dinamik değişken parametreleri eklemekten ihmal etmekteyiz. Böylesi bir durumun üstesinde gelebilmek ve dönüştürdüğümüz çubuk spektrumuna bu etkileri de koyarak deneysel UV'lere ciddi anlamda benzeyen grafikler elde edilebilir. Bu doğrulamayı yapmak adına Franck-Condon adı verilen taban durumdan uyarılmış duruma geçerken, uyarılmış durumun iç titreşimsel elektronik etkileşimlerini hesaplayarak daha gerçekçi bir UV spektrumları elde etmiş oluruz. Franck-Condon olayındaki dinamik süreç şu şekilde ilerlemektedir. Uyarılma ultra hızlı zaman aralığında olmaktadır. Bu sürede, uyarıma ilk tepki veren elektron bulutlarıdır. Yani, sistem ilk önce elektronlardan kaynaklı polarizasyon olarak tepki vermekte ve doğal olarak elektronların pozisyonlarında bir büyüme veya değişme meydana gelmektedir. Fakat çekirdek ultra hızlı bu tepkiye, elektrona nispeten kütsel olarak çok ağır kaldığından, neredeyse pozisyonlarında hiçbir değişiklik olmadan konumları aynı kalmaktadır. İşte bu ultra hızlı uyarılma anında, kuantum dinamiği, taban durumdaki ilk titreşim seviyesinin oluşturduğu dalga fonksiyonunun, uyarılmış durumdaki titreşim seviyeleri arasındaki dalga fonksiyonları ile örtüştüğü ya da üst üste geldiği bölgeler geçişin bu dinamik basamağı belirler. Böylesi hesaplar yapıldığında bu vibronik geçişten kaynaklanan deneysel spektrumları açıklamak daha kolay olmaktadır. Tez kapsamında metil Indole türevlerinin deneysel sonuçlarından elde ettiğimiz verilere göre, titreşimsel elektronik geçişlerin yüksek seviyede olmuş olacağı kanısına varılmıştır. Bu durumu kanıtlamak ve simüle ettiğimiz spektrumları benzetebilmek adına FC etkisi ek bir basamak ile (7+1) 8. basamak olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda tüm deneysel UV spektraları teorik modelleme ile şekil itibariyle benzemiştir. Şekil 4.2- Şekil 4.4 arasında spektrumlardan görüleceği üzere, çözgene bağlı değişimlerin FC olayı üzerindeki etkisi, ve iç titreşim enerji bantlarının ve geçiş olasılık genliklerinin değişimleri açıkça görülmektedir. 1-Metil-Indole için baktığımızda çözgenin polaritesinin artmasıyla 0-0' arasındaki dipol geçişi 0,10 a.u. kadar artış göstermiştir. Şekil 4.2'de dipol geçiş

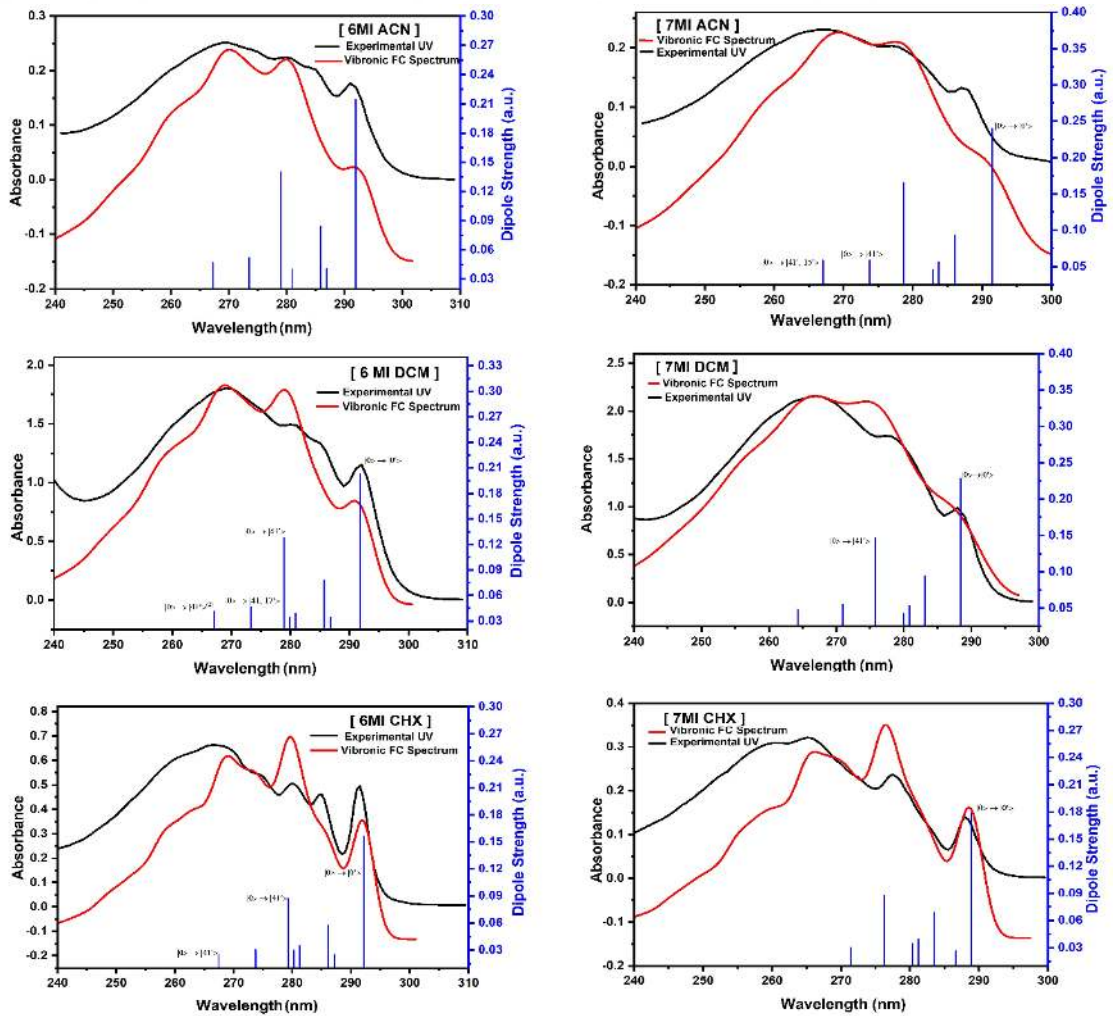
artışları polarite ile arttığı kolayca görülmektedir. Bu durumun benzeri, diğer Indole türevlerinin hepsinde istisnasız bir şekilde, CHX göre, arttığını ispatlamaktadır. Diğer yandan tüm Indole türevlerinde en olası titreşimsel seviye uyarılmış durumun 41. titreşim seviyesine olan geçiş olarak kaydedilmiştir.



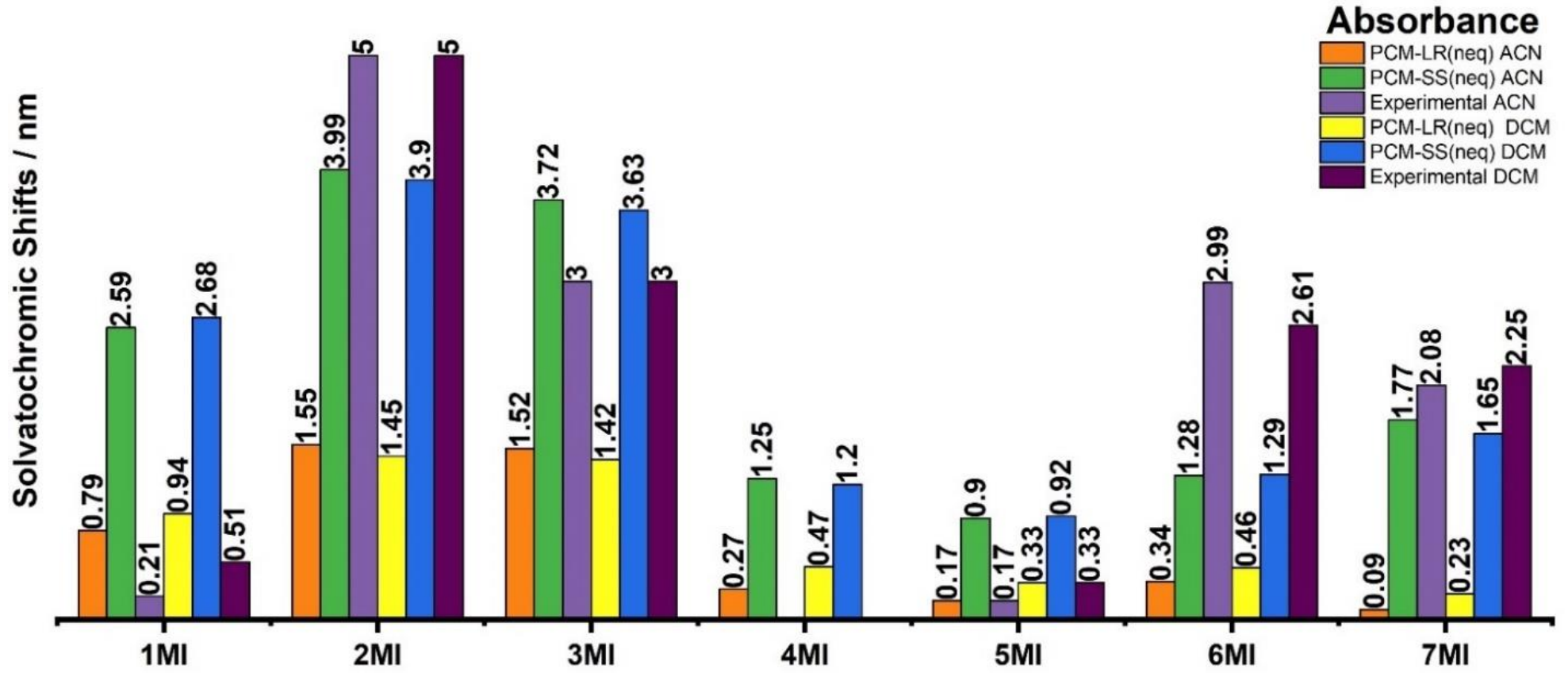
Şekil 4.3. 3MI ve 4MI moleküllerinin deneysel ve Vibronik FC spektrumları

Hesaplanan maksimum titreşimsel bant sayıları 8 ile 10 arasında değişmektedir. Bazı bantların, örneğin Şekil 4.2'deki 1MI DCM içindeki 270 nm sağ ve solunda kalan bant üzerinde iki farklı titreşimin kombinasyonundan oluşmaktadır. Bunun sebebi hesaplama kriterlerimizde FC kısıtlama faktörünü 0.9 ve üzeri seçilen dalga örtüşmeleridir. Bu değerın anlamı iki seviye arasında örtüşen dalga fonksiyonlarındaki integral alanların örtüşme faktörüdür. Bu kısıtlama faktörü aşağıya çekildiğinde overton olmuş olan kombinasyon sayısı çok artacağından deneysel spektruma benzerliğindeki gerçekliğini yitirecektir. Teorik olarak simüle edilen tüm

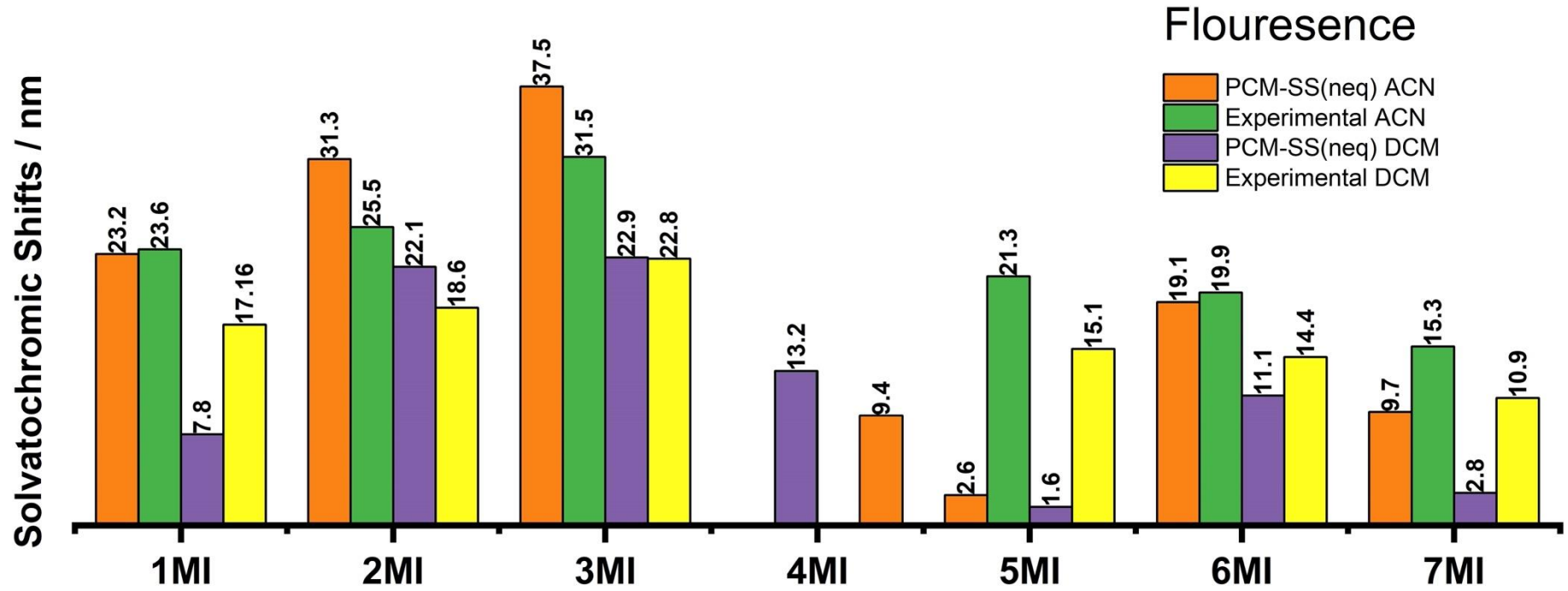
spektralardaki 0-0' geçiş enerjileri, deneysel spektrumlardaki en düşük enerjili pike uyum gösterecek şekilde seçilmiştir. Yani taban durum potansiyeli ile uyarılmış durum potansiyeli arasındaki enerji yukarı/aşağıya değiştirilmesiyle, ki dalga fonksiyonu örtüşmeleri bu hareketten etkilenmez, referans olarak seçilmiştir. Tek bir banttaki bu hareketin uyumu, şekil itibariyle deneysel spektrumla görsel bir uyumu yakalamıştır. Teorik ve deneysel spektraların alanları yaklaşık %10-15 hata civarında kalmıştır. Vibronik titreşimlerde baskın olan 41. titreşim modu 1641 cm^{-1} fenil grubundaki C=C titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Diğer bir vibronik titreşim seviyesi olan 16. ile 18. Mod ($796\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) ise yine halka içi C-C gerilmeleridir. Polaritenin artması ile vibronik titreşim modların nümerik değerlerinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Polariteye bağlı değişim sadece iç geçiş titreşim ve dipol şiddetlerinde olmuştur.



Şekil 4.4. 6MI ve 7MI moleküllerinin deneysel ve Vibronik FC spektrumları



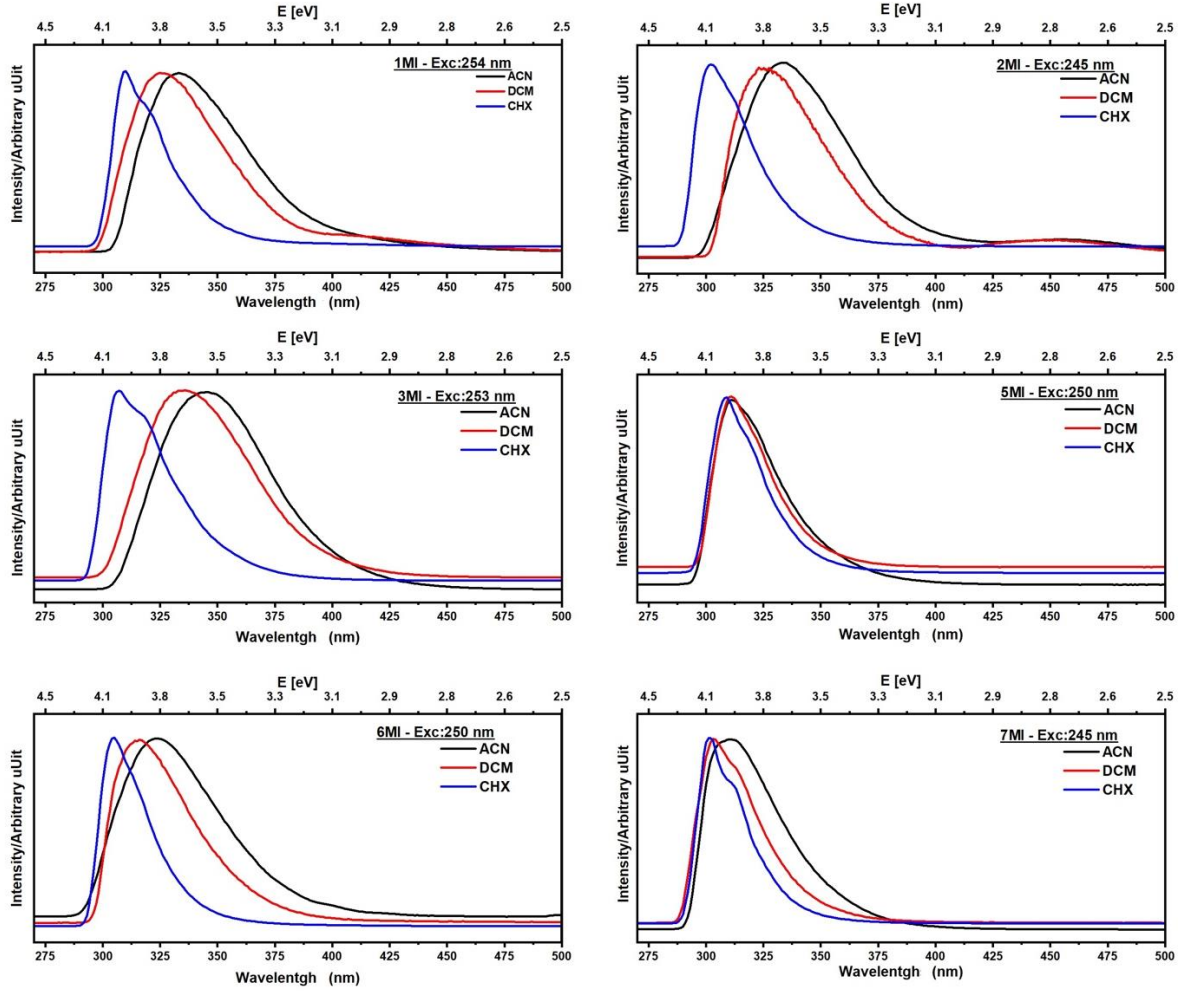
Şekil 4.5. Soğurmanın farklı yöntemler üzerindeki Solvatokromik Kaymaları



Şekil 4.6. Emisyonun farklı yöntemler üzerindeki Solvatokromik Kaymaları

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 teorik ve deneysel olarak soğurma ve emisyon değerlerinin, polaritesi sıfır olan, CHX göre ne kadar farkla ile kaydıklarını gösteren çubuk grafiğidir. Şekil 4.1'den elde edilen sonuçlardan soğurma için LR ve SS arasında, emisyon için ise sadece SS yöntemi ile deneyseller arasındaki farkı karşılaştırmak teorik açıdan daha mantıklı olacağı sonucu çıkmıştır. Soğurma için baktığımızda 1MI molekülünde kayma miktarları 1 nm'den düşüktür. SS hesabı daha iyi sonuç vermesini beklerken, çözgene bağlı kaymayı LR-noneq hesabı daha iyi vermiştir. Fakat burada kayma miktarları deneysel olarak da çok düşük olduğundan yöntemlerin üstünlüğü açısından doğru bir karşılaştırma olmaz. Daha yüksek seviyede deneysel kayma gösteren 2MI molekülüne bakıldığında, deneysel olarak ACN ve DCM çözümleri polaritesi çok düşük olan CHX'na göre 5 nm'lik kayma göstermiştir. Teorik olarak baktığımızda LR-noneq (ACN) 1,55 nm iken SS-noneq hesabı 3.99 nm kayma ile deneyselle en yakın sonucu vermiştir. Benzer bir durum orta polariteye sahip DCM çözgeni 3.9 nm'lik bir kayma göstermiştir. Bu molekül için elde edilen bulguların sonuçları 3MI, 6MI ve 7MI içinde geçerlidir. Diğer çıkarılabilecek önemli bir sonuç ise çözgen kaymaları deneysel olarak <1nm olduğunda, SS ve LR çözeltiye bağlı kaymalarda belirgin bir fark oluşmamasıdır. Fakat, çözgenler arasında deneysel kaymaların arttığı moleküllerde, özellikle >2nm, her iki teoride de(LR-noneq ve SS-noneq) çözeltiye göre kaymalar belirginleşirken, SS-noneq hesabı daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Şekil 4.5'teki emisyon modellemesindeki teorik tüm kaymalar SS-noneq ve non-polar çözgen CHX göre hesaplanmıştır. 1MI ACN'deki deneysel olarak kayma miktarı 23.6 nm iken, teorik SS-noneq yöntemiyle 23.2 nm ile mükemmel bir sonuç elde edilmiştir. DCM çözeltisindeki deneysel kayma miktarı teorik hesaba göre 9nm lik bir fark ile kaydedilmiştir. Diğer yandan 2MI molekülündeki orta polariteli DCM teorik olarak 22.1 nm iken deneyselden ufak bir yanılğı ile 3 nm kadar fark oluşmuştur. DCM için 3MI molekülüne baktığımızda deneysel ile teori arasında çok küçük bir değer olan <0.01 nm kadar bir ayırım ile mükemmel bir sonuç vermiştir. İstatiksel olarak diğer uyumlu molekül 6MI molekülüdür. Bu 3 molekül orta polariteli çözgenlerde kabul edilebilir bir fark olan ortalama 3nm küçük bir fark çıkmıştır. 5MI de oluşan emisyon farkı ise çok büyüktür. Burada teorinin çökmesi anlamına gelmemektedir. Çünkü hesaplamalar sadece birinci uyarılmış durum ile taban durumu arasındaki geçişleri hesaplayarak yapılmıştır.

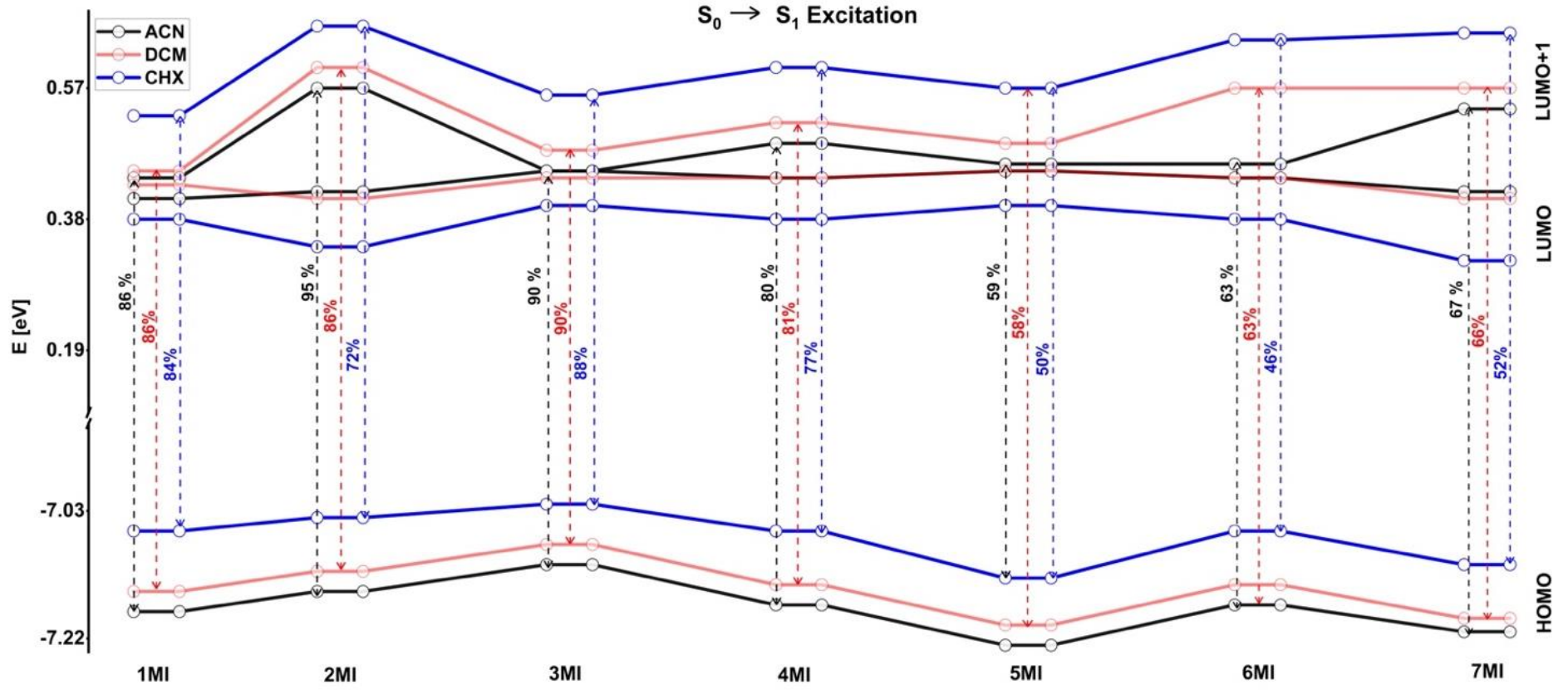


Şekil 4.7. ACN, DCM ve CHX çözenleri içinde İndole türevlerinin deneysel emisyonları.

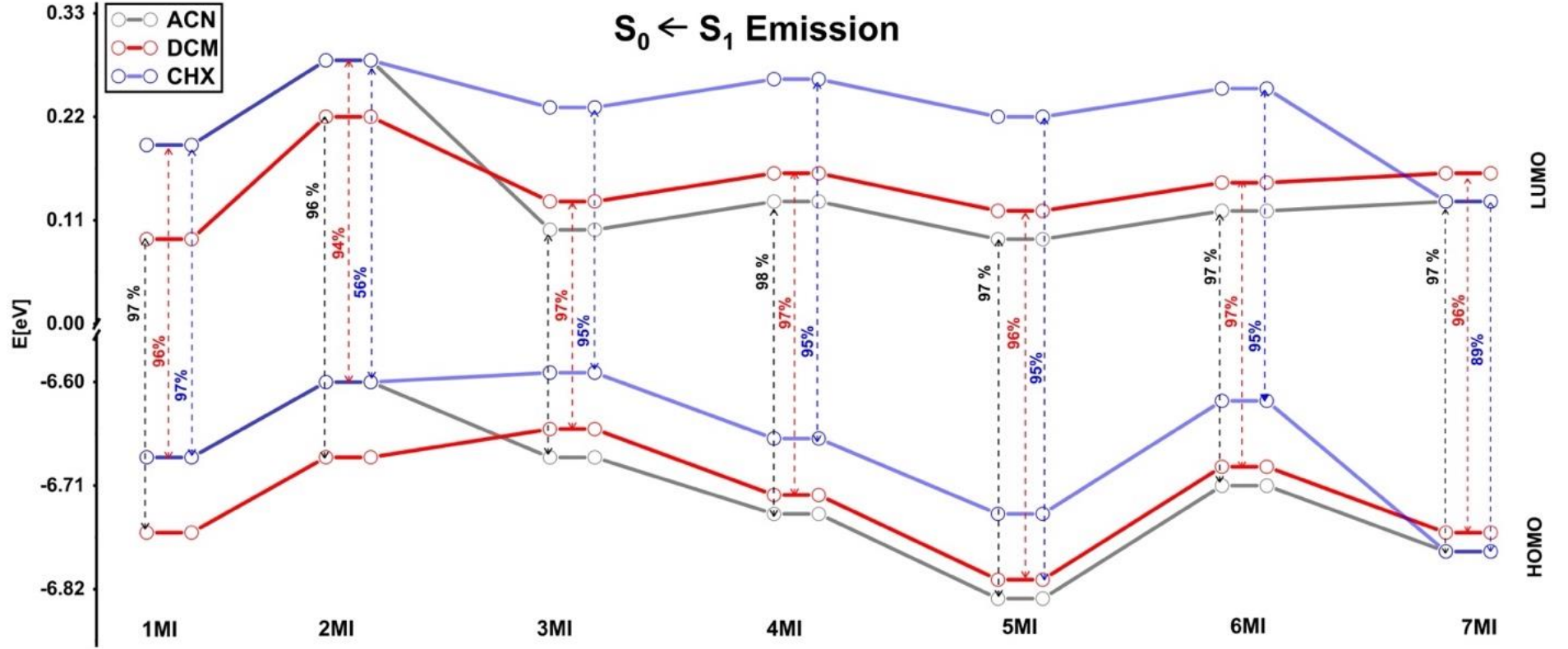
5MI molekülünde Şekil 4.7 de görüldüğü üzere hiçbir çözene bağlı bir kayma yoktur. 5MI molekülü +4 derece koşullarında saklanması gerektiğinden zamanla molekül stabil halini yitirmiş olması da muhtemel sonuçlardandır. Böylesi bir olumsuz durumun oluşmamış olması durumunda ise emisyon süresince dinamik olarak bir takım farklı senaryoların (iki state birbiriyle etkileşimi, adiyabatik olmayan geçişler, ışınlımsız yüzey potansiyel atlamaları gibi) meydana gelmiş olabilme ihtimali vardır. Buradaki ciddi fark eğer dinamik bir olaydan kaynaklı olması olasılığından QM/MM md seviyesinde hibrit hesaplamalarda tekrar ele alınmıştır. Genel itibariyle baktığımızda emisyondaki 5MI için CHX göre kayma gözlenmemişken, 7MI için 3 nm lik bir minimum kayma vardır. 3MI için 37 nm çok büyük bir kaymayı SS-noneq

modeli mükemmel bir şekilde simüle etmiştir. Burada çıkarılacak ikinci büyük sonuç ise polaritesi çok düşük bir çevre faktörünün, polaritesi çok yüksek bir çevreye göre yüksek bir kayma miktarları olduğunda, SS-noneq modeli hem emisyon hem de soğurmanın teorik olarak çok güçlü bir yöntem ile hesaplanabileceği sonucu çıkmaktadır.

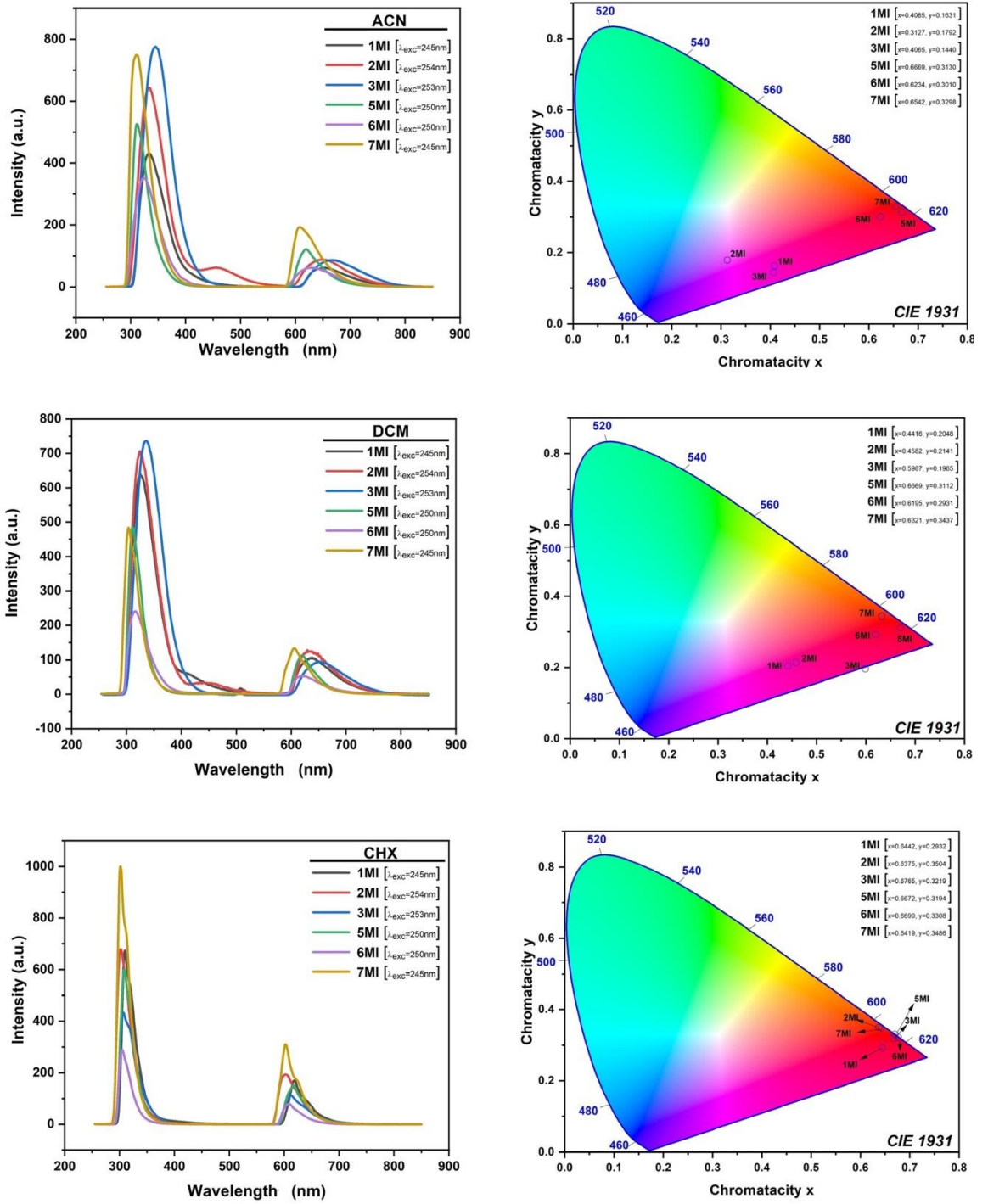
Şekil 4.8-4.9 metil türevli Indole moleküllerinin orbital geçişleri ve geçiş olasılıkları verilmiştir. Çözgenlerin polaritesi değiştikçe HOMO ve LUMO/+1 orbital geçiş bant enerjileri değişmesi önem arz etmektedir. Örneğin çalışma tezindeki moleküllerini gruplarını kullanmak isteyen araştırmacılar eğer fotovoltaiik ya da güneş enerji sistemleri üzerinde uygulama çalışmaları yapıyorsa HOMO-LUMO arasındaki bant enerjisinin, katot/anot malzemenin iletken bandından büyük olmasını ister. Bu bağlamda, eğer polaritesi yüksek bir çözgen ile çalışıldığında soğurma bant aralıklarının değişmesi verimi çok etkileyecektir. Aynı zamanda tek foton soğurma/emisyonunda hangi orbitallere geçiş olacağı ve orbitaller arasındaki etkileşimler, elektron transfer yönü ve uzunluğu, orbitaller arası elektron geçiş bölgeleri gibi olaylar açıklama açısından çok önemlidir bakınız Şekil 4.43-4.46. Yapılan hesaplamalar sonucunda tüm metil indol molekülleri bant geçişleri HOMO->LUMO ve HOMO-> LUMO +1 olarak kaydedilmiştir. Orbital geçişlerindeki farkı oluşturan çözgen CHX'dır. CHX olduğu tüm geçişler HOMO'dan LUMO+1 geçişleridir. Orta ve yüksek polariteli çözgenlerdeki geçişler HOMO-> LUMO orbitalleri arasındaki beklenen geçişlerdir. Çözgenlerin polaritesi arttıkça HOMO ve LUMO seviyelerinde azalma olmuştur. Ancak HOMO orbitallerinin enerji seviyeleri, LUMO enerji seviyesinden daha yavaş azaldığından, HOMO-LUMO bant aralığı polarite arttıkça doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Bu durumun tam tersi emisyon sürecinde görülmektedir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi emisyondaki LUMO-> HOMO bant geçiş seviyeleri polarite arttıkça daha hızlı bir şekilde azalmıştır. Bu da teorik uyarılma enerji seviyelerinin maviye kaydığını, emisyon için ise polarite değişimi ile kırmızıya kaydığını gösterir. Diğer yandan tüm geçiş olasılıkları Indole molekülündeki metil grubu yer değişmesiyle 1MI, 2MI, 3MI ve 4MI kadar azaldığı, daha sonra 7MI pozisyonundaki elektronegatifliği yüksek azot atomundaki bölgeye yaklaştıkça artmaya başladığı görülmüştür. Polarite artmasıyla hem soğurma hem de emisyonda hesaplanan geçiş olasılıkları $\geq$ % 90 üzerine kadar çıkmıştır.



Şekil 4.8. Seçili çözenler için Soğurma durumunda HOMO ve LUMO bant aralık hesaplamaları.



Şekil 4.9. Seçili çözümler için Emisyon durumunda HOMO ve LUMO bant aralık hesaplamaları.



Şekil 4.10. Yüksek polariteden düşük polariteye sahip çözümlerin oluşturdukları CIE 1931 standartlarına göre renk gamları.

Şekil 4.7. gösterilen deneysel emisyon analizleri 270 nm -500nm arasında yapılmıştır. Belirli bir dalga boyunda uyarılmalarda daha geniş bir spektrumda ölçümler daha faydalı bilgiler verecektir. UV ışık altında oluşan renk görünümü farklı

deneysel çalışma yapan (güneş hücreleri panelleri, fotovoltaiik hücreler, DSSCs, vb) araştırma grupları yarı nicel yöntemlerle belirleyebilirler. Fakat LED gibi ışık yayan diyotlarla çalışan ekipler için uyarılma sonrası renk görünümü önemlidir. Bu bağlamda CIE 1931 standartlarında renk gamı analizi yapılmıştır. Renk gamı, oluşan spektrumun insan gözünün algılayabileceği standartlara matematiksel olarak indirgenmiş halidir. Şekil 4.10'da 1MI ve 2MI için 245 nm ile 254 nm arasında uyarılma yapıldığında, polariteye bağlı renk değişimi olmuştur. CHX içinde tüm molekül türleri diyagramın en sağ tarafında toplanmışken, ACN gibi polaritesi yüksek bir çözelti ortamında, özellikle 2MI molekülü, renk farklılaşması mor renge doğru yaklaşmıştır. Fakat metil Indole sıvı molekülleri genel itibariyle 300-400 nm arasında ışığı daha şiddetli saldığından dolayı renk görünümelerini düşürmüştür. 2MI Indole molekülünde CHX çözeltisinde 400 nm-550 nm arası hiçbir pik oluşumu gözlenmemişken, polaritenin artması ile hem DCM hem de ACN çözeltisindeki bu bölgede 245 nm ışığı emite etmiştir. Bu bölgede oluşan renk 600 nm-700 nm arasında oluşan renk ile birleştiğinde CIE diyagramında $x=0.64$ 'ten $x=0.31$ değerine doğru evirilmiştir.

Tablo 4.1. 1-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

1 Methyl Indole				
	cam- B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoyu
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,00786			
2. Adım	-402,83096	Abs LR non-eq	4,814	257,570
3. Adım	-402,83354	Abs SS non-eq	4,744	261,409
4. Adım	-402,84617	Em LR eq	4,050	306,160
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85026	Em SS eq	4,068	304,830
7. Adım	-402,99269	Em SS non- eq	3,876	319,948
DCM				
1. Adım	-403,00689			
2. Adım	-402,83010	Abs LR non-eq	4,811	257,720
3. Adım	-402,83263	Abs SS non-eq	4,742	261,494
4. Adım	-402,84398	Em LR eq	4,089	303,220
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,84731	Em SS eq	4,106	301,980
7. Adım	-402,99268	Em SS non- eq	3,956	313,478
CHX				
1. Adım	-403,00380			
2. Adım	-402,82636	Abs LR non-eq	4,829	256,780
3. Adım	-402,82773	Abs SS non-eq	4,791	258,817
4. Adım	-402,83695	Em LR eq	4,216	294,140
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,83809	Em SS eq	4,227	293,370
7. Adım	-402,99187	Em SS non- eq	4,185	296,330

Yukarıdaki tablolar, teorinin kendi içindeki uyumu anlamak için oluşturulmuştur. Deneysel olarak kaymalar yukarıda detaylıca bahsedildiğinden dolayı bu kısımda hiçbir deneysel veri ile karşılaştırma yapılmaksızın modellemedeki 7 basamak üzerinde durulmuştur.

1MI molekülü için hesaplanan 7 adımdaki tüm enerji değerleri Tablo 4.1 deki gibidir. Soğurma için polaritenin artması ile LR-noneq hesapları arasındaki fark 1 nm

kadar artmıştır. SS-noneq sonuçları ise ACN doğru gidildikçe 3,50 nm yakın fark görülmüştür. Çözgenlerin kendi içindeki değerleri LR-noneq ile SS-noneq yaklaşık 4 nm düzeltme yapmıştır. Emisyonda ise sadece SS-noneq hesapları için baktığımızda emisyon enerjisinin polarite artmasıyla azaldığı ve dengede olan SS ile dengede olmayan SS hesapları arasında 15 nm kadar ulaşan farkların olduğu görülmektedir. Buda SS-dengede ve dengede olmayan kısımlarının hesaplanan Bohr salınım frekansında farklı sonuçlar çıkardığı görülmüştür.

Tablo 4.2. 2-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

2 Methyl Indole				
	cam-B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	Dalga Boyu
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,02132			
2. Adım	-402,83913	Abs LR non-eq	4,959	250,070
3. Adım	-402,84324	Abs SS non-eq	4,846	255,890
4. Adım	-402,85606	Em LR eq	4,120	300,990
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,86159	Em SS eq	4,125	300,570
7. Adım	-403,00497	Em SS non- eq	3,902	317,819
DCM				
1. Adım	-403,02016			
2. Adım	-402,83789	Abs LR non-eq	4,961	249,970
3. Adım	-402,84203	Abs SS non-eq	4,847	255,815
4. Adım	4,15990	Em LR eq	4,160	298,050
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85816	Em SS eq	4,166	297,630
7. Adım	-403,00470	Em SS non- eq ground	3,987	310,973

CHX				
1. Adım	-403,01646			
2. Adım	-402,83312	Abs LR non-eq	4,990	248,520
3. Adım	-402,83556	Abs SS non-eq	4,923	251,903
4. Adım	-402,84541	Em LR eq	4,288	289,190
5. Adım		-	-	-
6. Adım	-402,84707	Em SS eq	4,295	288,700
7. Adım	-403,00297	Em SS non- eq	4,242	292,297

Tablo 4.2 de 2MI için hesaplanan 7 basamaklı ve düşük, orta ve yüksek polariteye sahip çözenlerin oluşturduğu dielektrik ortamda 7 basamaklı hesaplamalar cam-B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Çözenler arasında LR-noneq hesabından 0.03 eV solvatokromik kayma vardır. SS-noneq hesabında ise 0.1 eV kadar büyük bir enerji farkı oluşmuştur. Bu değer ilk başta çok küçük bir değer görünse de 0.1 eV bir soğurma farkı 2MI Indole metal oksit bir yapıya bağlayıp bir pil düzeneği kurulduğunda, metal oksidin iletkenlik bandının altına çekecek kadar bir farkın oluşmasına sebebiyet verebilir. Bu bağlamda bir model enerji farkını 0.03 eV olarak bulurken diğer model 0.1 eV bulması, doğru modellemenin seçilmesi noktasında çok önemlidir. Emisyondaki enerji kaymalarına baktığımızda CHX'na göre ACN arasındaki fark soğurmanın üç katı kadardır. Emisyondaki enerji>0.3 eV fark Tablo 4.1- Tablo 4.7 görünmektedir.

Düşük polarite ile yüksek polariteli çözenlerin arasındaki farklar çok yüksek iken, orta ve yüksek polariteli çözenlerde belirgin bir dalga boyu kayması yoktur. DCM ile ACN arasındaki 0,01 eV kadar bir fark oluşmuştur. Buda enerjideki farklılaşma polaritenin git gide artması ile kapandığını göstermektedir.

Tablo 4.3. 3-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

3 Methyl Indole				
Çözgen	cam-B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy
ACN	(Hartree)		(eV)	(nm)
1. Adım	-403,01786			
2. Adım	-402,84080	Abs LR non-eq	4,819	257,330
3. Adım	-402,84489	Abs SS non-eq	4,707	263,455
4. Adım	-402,85700	Em LR eq	4,010	309,240
5. Adım				-
6. Adım	-402,86498	Em SS eq	3,969	312,420
7. Adım	-403,00150	Em SS non- eq	3,715	333,786
DCM				
1. Adım	-403,0167695			
2. Adım	-402,8396388	Abs LR non-eq	4,821	257,230
3. Adım	-402,84374	Abs SS non-eq	4,708	263,366
4. Adım	-402,85459	Em LR eq	4,051	306,100
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,86138	Em SS eq	4,015	308,830
7. Adım	-403,00149	Em SS non- eq	3,813	325,231
CHX				
1. Adım	-403,01332			
2. Adım	-402,83521	Abs LR non-eq	4,847	255,810
3. Adım	-402,83788	Abs SS non-eq	4,774	259,732
4. Adım	-402,84702	Em LR eq	4,178	296,780
5. Adım		-	-	-
6. Adım	-402,84980	Em SS eq	4,164	297,820
7. Adım	-403,00056	Em SS non- eq	4,102	302,261

Tablo 4.4. 4-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

4 Methyl Indole				
	cam-B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoyu
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,01859			
2. Adım	-402,83630	Abs LR non-eq	4,961	249,950
3. Adım	-402,83668	Abs SS non-eq	4,950	250,495
4. Adım	-402,85199	Em LR eq	4,171	297,270
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85021	Em SS eq	4,290	289,030
7. Adım	-403,00397	Em SS non- eq	4,184	296,373
DCM				
1. Adım	-403,0174649			
2. Adım	-402,8353196	Abs LR non-eq	4,957	250,150
3. Adım	-402,83551	Abs SS non-eq	4,951	250,447
4. Adım	-402,84961	Em LR eq	4,213	294,340
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,84782	Em SS eq	4,318	287,170
7. Adım	-403,00357	Em SS non- eq	4,238	292,589
CHX				
1. Adım	-403,01388			
2. Adım	-402,83139	Abs LR non-eq	4,966	249,680
3. Adım	-402,83105	Abs SS non-eq	4,975	249,242
4. Adım	-402,84197	Em LR eq	4,348	285,160
5. Adım		-	-	-
6. Adım	-402,84084	Em SS eq	4,399	281,880
7. Adım	-403,00176	Em SS non- eq	4,379	283,182

Tablo 4.5. 5-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

5 Methyl Indole				
	cam-B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,01649			
2. Adım	-402,83757	Abs LR non-eq	4,861	255,100
3. Adım	-402,83804	Abs SS non-eq	4,856	255,366
4. Adım	-402,85086	Em LR eq	4,153	298,590
5. Adım				-
6. Adım	-402,85391	Em SS eq	4,188	296,110
7. Adım	-403,00121	Em SS non- eq	4,008	309,362
DCM				
1. Adım	-403,0153553			
2. Adım	-402,8365482	Abs LR non-eq	4,858	255,260
3. Adım	-402,83692	Abs SS non-eq	4,856	255,379
4. Adım	-402,84844	Em LR eq	4,195	295,580
5. Adım		-		
6. Adım	-402,85097	Em SS eq	4,225	293,500
7. Adım	-403,00106	Em SS non- eq	4,084	303,614
CHX				
1. Adım	-403,01177			
2. Adım	-402,83274	Abs LR non-eq	4,864	254,930
3. Adım	-402,83269	Abs SS non-eq	4,873	254,457
4. Adım	-402,84075	Em LR eq	4,331	286,310
5. Adım		-	-	
6. Adım	-402,84170	Em SS eq	4,344	285,430
7. Adım	-402,99990	Em SS non- eq	4,305	288,044

Tablo 4.6. 6-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

6 Methyl Indole				
	cam-B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,01715			
2. Adım	-402,83496	Abs LR non-eq	4,959	250,070
3. Adım	-402,83574	Abs SS non-eq	4,937	251,189
4. Adım	-402,85270	Em LR eq	4,100	302,450
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85488	Em SS eq	4,146	299,080
7. Adım	-403,00130	Em SS non- eq	3,984	311,217
DCM				
1. Adım	-403,0160291			
2. Adım	-402,8339114	Abs LR non-eq	4,956	250,190
3. Adım	-402,83462	Abs SS non-eq	4,936	251,199
4. Adım	-402,85030	Em LR eq	4,141	299,440
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85203	Em SS eq	4,181	296,550
7. Adım	-403,00108	Em SS non- eq	4,056	305,745
CHX				
1. Adım	-403,01244			
2. Adım	-402,82998	Abs LR non-eq	4,965	249,730
3. Adım	-402,83009	Abs SS non-eq	4,962	249,901
4. Adım	-402,84270	Em LR eq	4,273	290,220
5. Adım		-	-	-
6. Adım	-402,84331	Em SS eq	4,291	288,980
7. Adım	-402,99971	Em SS non- eq	4,256	291,355

Tablo 4.7. 7-Methyl Indole Molekülü için cam-B3LYP seviyesindeki ACN, DCM ve CHX için LR ve SS enerji hesaplamaları.

7 Methyl Indole				
	cam- B3LYP/6311++G(d,p)	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy
Çözgen	(Hartree)		(eV)	(nm)
ACN				
1. Adım	-403,01846			
2. Adım	-402,83419	Abs LR non-eq	5,015	247,260
3. Adım	-402,83232	Abs SS non-eq	5,065	244,804
4. Adım	-402,85078	Em LR eq	4,173	297,130
5. Adım		-		-
6. Adım	-402,85005	Em SS eq	4,276	289,990
7. Adım	-403,00259	Em SS non- eq	4,151	298,748
DCM				
1. Adım	-403,0173155			
2. Adım	-402,8331485	Abs LR non-eq	5,012	247,400
3. Adım	-402,83126	Abs SS non-eq	5,063	244,923
4. Adım	-402,84828	Em LR eq	4,217	294,020
5. Adım		-		
6. Adım	-402,84745	Em SS eq	4,307	287,910
7. Adım	-403,00222	Em SS non- eq	4,212	294,429
CHX				
1. Adım	-403,01371			
2. Adım	-402,82937	Abs LR non-eq	5,017	247,170
3. Adım	-402,82891	Abs SS non-eq	5,029	246,581
4. Adım	-402,84040	Em LR eq	4,357	284,590
5. Adım		-	-	
6. Adım	-402,83977	Em SS eq	4,398	281,930
7. Adım	-403,00051	Em SS non- eq	4,374	283,493

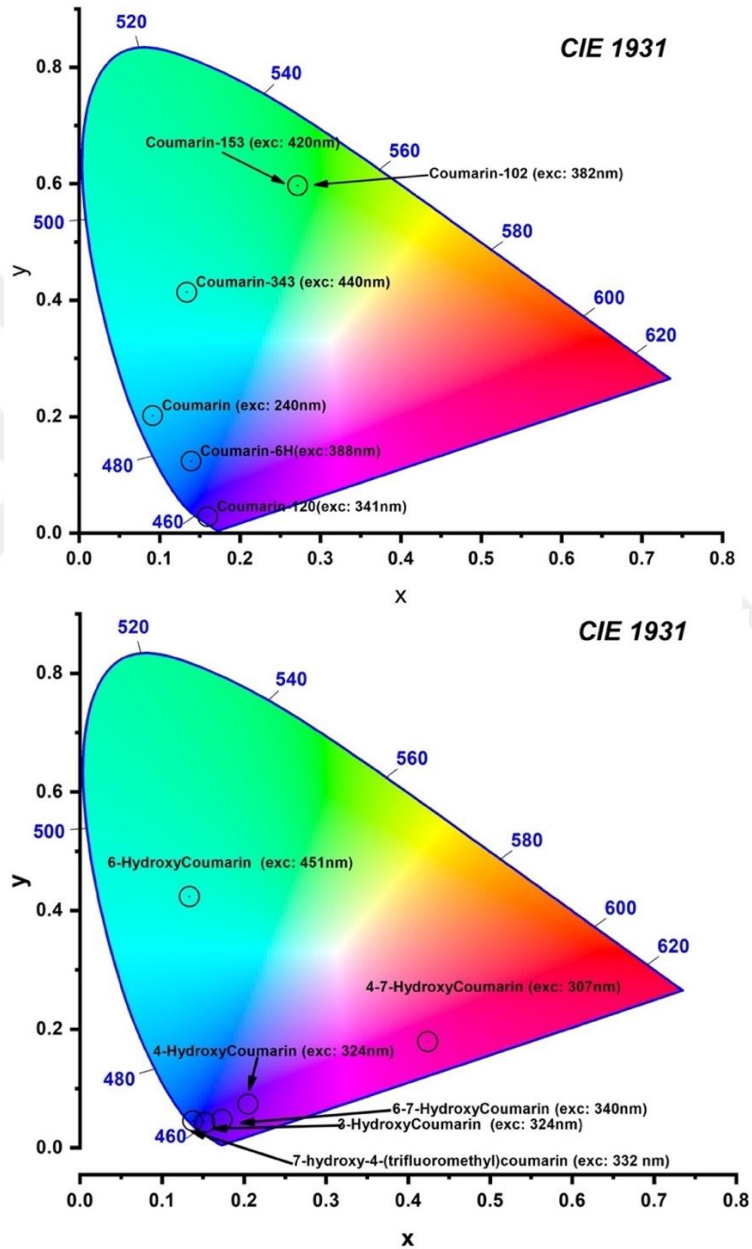
Tablo 4.8. cam-B3LYP metodu kullanılarak elde edilen deneysel sonuçların teorik hesaplamalara göre kayma (λ) miktarları (nm)

Bileşik	Çözelti	Soğurma			Emisyon			λ
		LR(neq)	SS(neq)	Deneysel	LR (eq)	SS(neq)	Deneysel	
1MI	ACN	257,57	261,41	282,30	306,16	319,95	333,50	13.79
	DCM	257,72	261,49	283,00	303,22	313,48	325,67	10.26
	CHX	256,78	258,82	282,50	294,14	296,33	310,27	2.19
2MI	ACN	250,07	255,89	271,00	300,99	317,82	333,5	16.83
	DCM	249,97	255,81	271,00	298,05	310,97	324,24	12.92
	CHX	248,52	251,90	266,00	289,19	292,30	302,20	3.11
3MI	ACN	257,33	263,46	282,00	309,24	333,79	344,69	24.55
	DCM	257,23	263,37	282,00	306,10	325,23	335,06	19.13
	CHX	255,81	259,73	279,00	296,78	302,26	307,16	5.48
4MI	ACN	249,95	250,50	-	297,27	296,37	-	-
	DCM	250,15	250,45	-	294,34	292,59	-	-
	CHX	249,68	249,24	-	285,16	283,18	-	-
5MI	ACN	255,10	255,37	269,28	298,59	309,36	311,00	10.7
	DCM	255,26	255,38	269,22	295,58	303,61	310,00	8.03
	CHX	254,93	254,46	268,26	286,31	288,04	308,40	1.73
6MI	ACN	250,07	251,19	269,49	302,45	311,22	323,82	8.77
	DCM	250,19	251,20	269,11	299,44	305,74	315,96	6.30
	CHX	249,73	249,90	266,50	290,22	291,35	304,79	1.13
7MI	ACN	247,26	244,80	267,23	297,13	298,75	310,89	1.62
	DCM	247,40	244,92	267,40	294,02	294,43	304,02	0.41
	CHX	247,17	246,58	265,15	284,59	283,49	301,24	-1.10

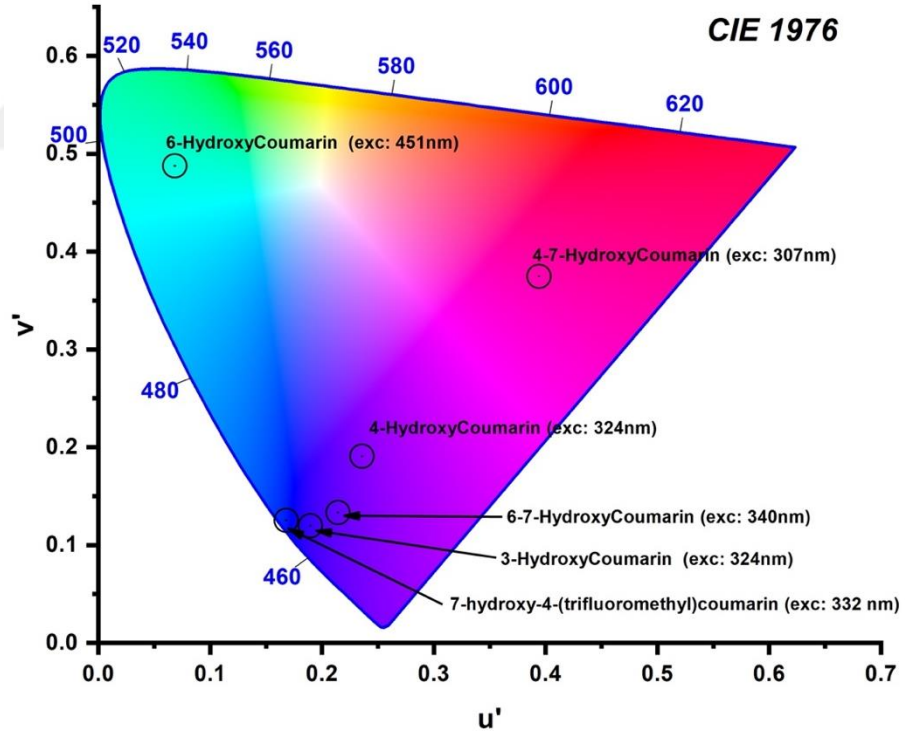
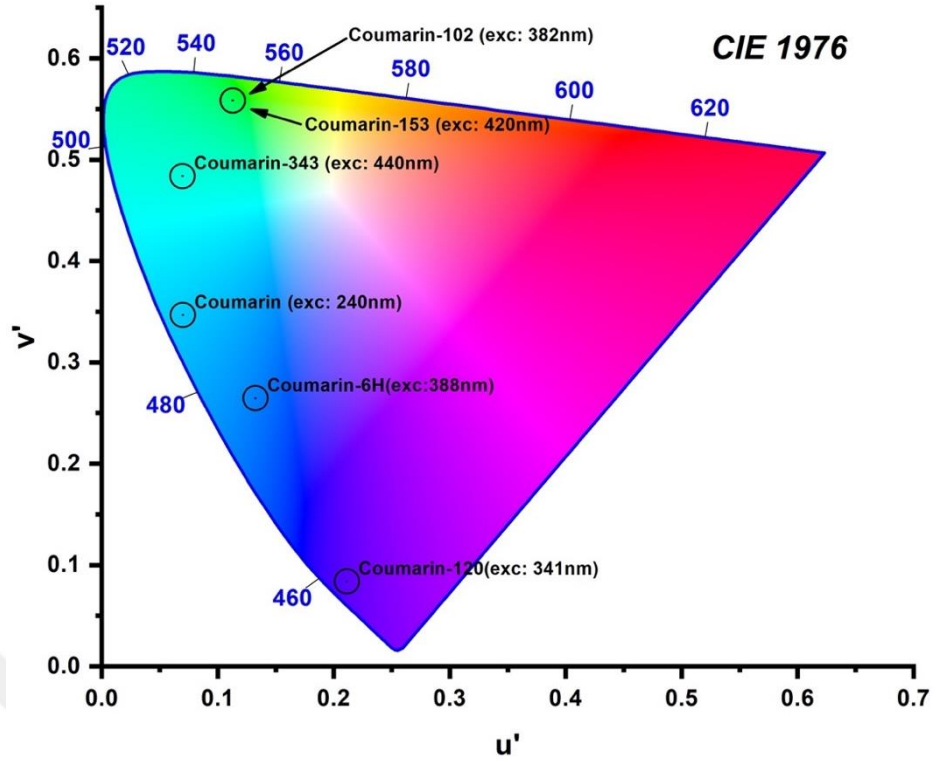
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da deneysel değerler ile teorik değerler arasındaki kaymaların miktarlarını CHX göre tartışıldı. Tablo 4.8’de ise deneysel olarak elde edilen tüm piklerin teoriye yakın olan piklere göre karşılaştırılmalı olarak verilmiş şeklindedir. Teori ve deneysel arasındaki farklar λ ile gösterilmiştir. Emisyon değerindeki en az fark olan molekül 7MI iken, 2MI için teori ile deneysel değer arasında 17 nm’lik bir fark vardır. Aradan çıkan yüksek farkın nedeni bir göstergesi seçilen fonksiyonel ve temel setten

kaynaklanmaktadır. Tablo 4.9-Tablo 4.13 de bu durum sebepleri detaylıca araştırılmıştır.

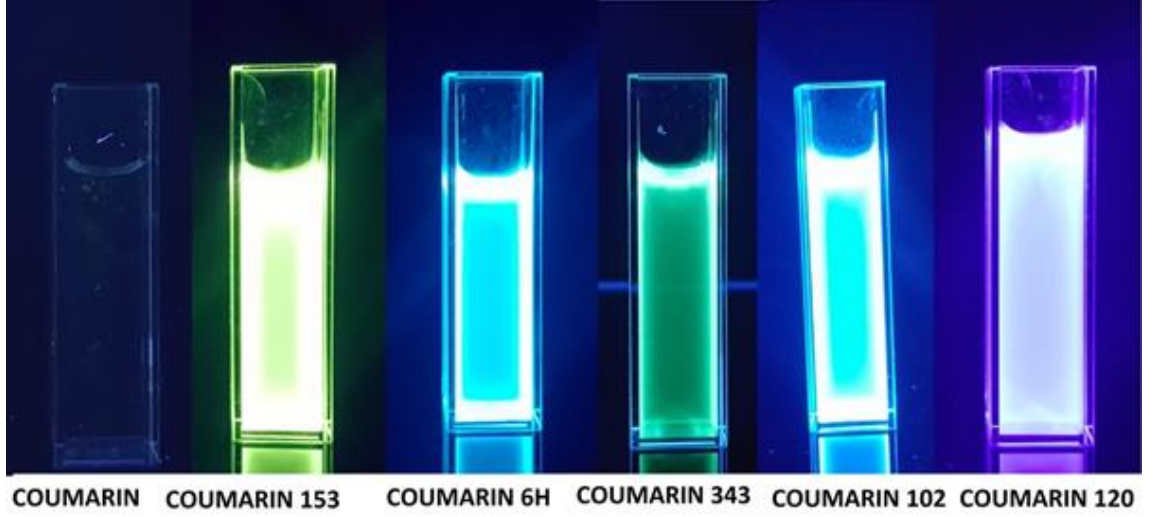
4.2. Yüksek Polariteli Bir Çözgen ile Coumarin Molekül türevlerinin Kuantum Mekanik B3LYP ve cam-B3LYP yöntemleriyle Orta ve Yüksek Temel Setler Kullanarak LR ve SS Hesaplamaları ve Deneysel Sonuçları



Şekil 4.11. Çeşitli dalga boylarında uyarılmış Coumarinler için CIE 1931 xy standartlarında oluşturdukları renk gamları

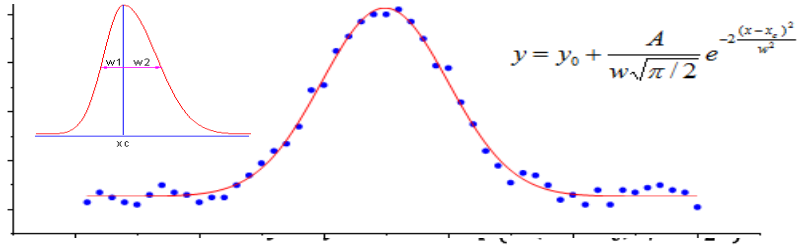


Şekil 4.12. Çeşitli dalga boylarında uyarılmış Coumarinler için CIE 1976 u' v' standartlarında oluşturdukları renk gamları

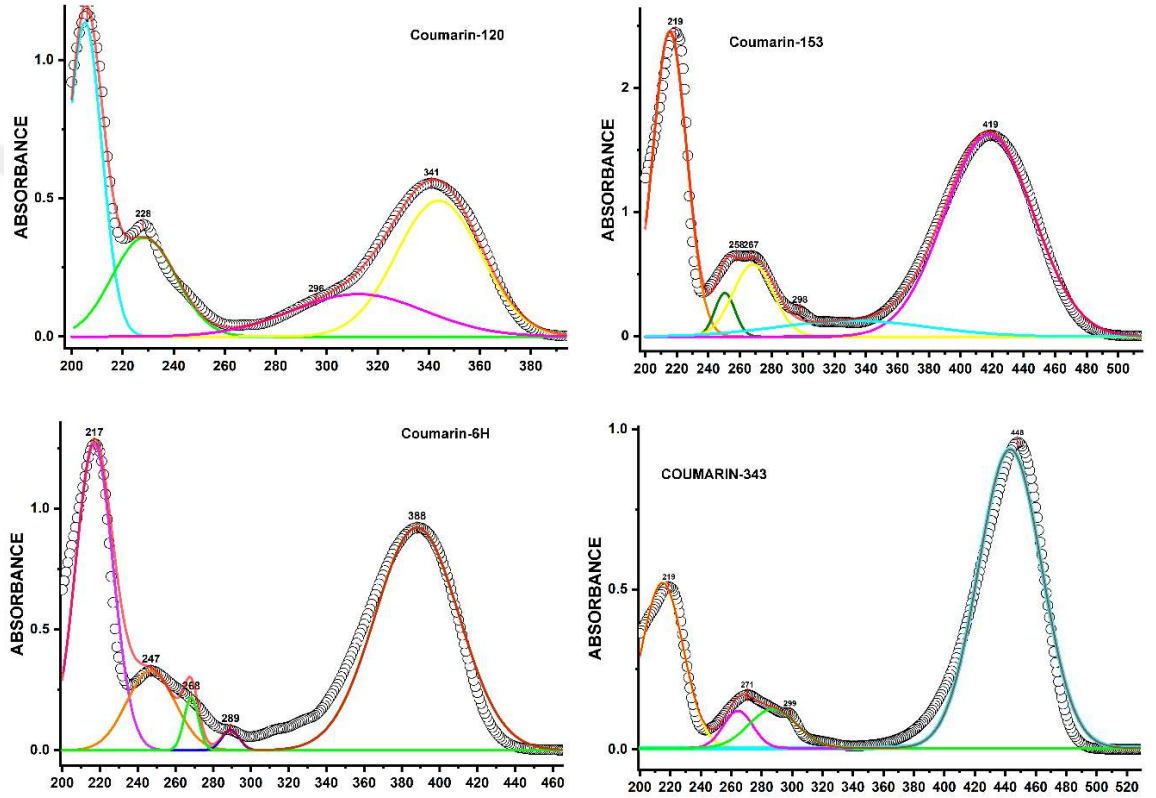


Şekil 4.13. CIE Diagramlarından elde edilen sonuca göre seçilen bazı renk veren Coumarinlerin ACN çözeltisi içinde ve 300 nm bir ışık altında renk görünüşleri.

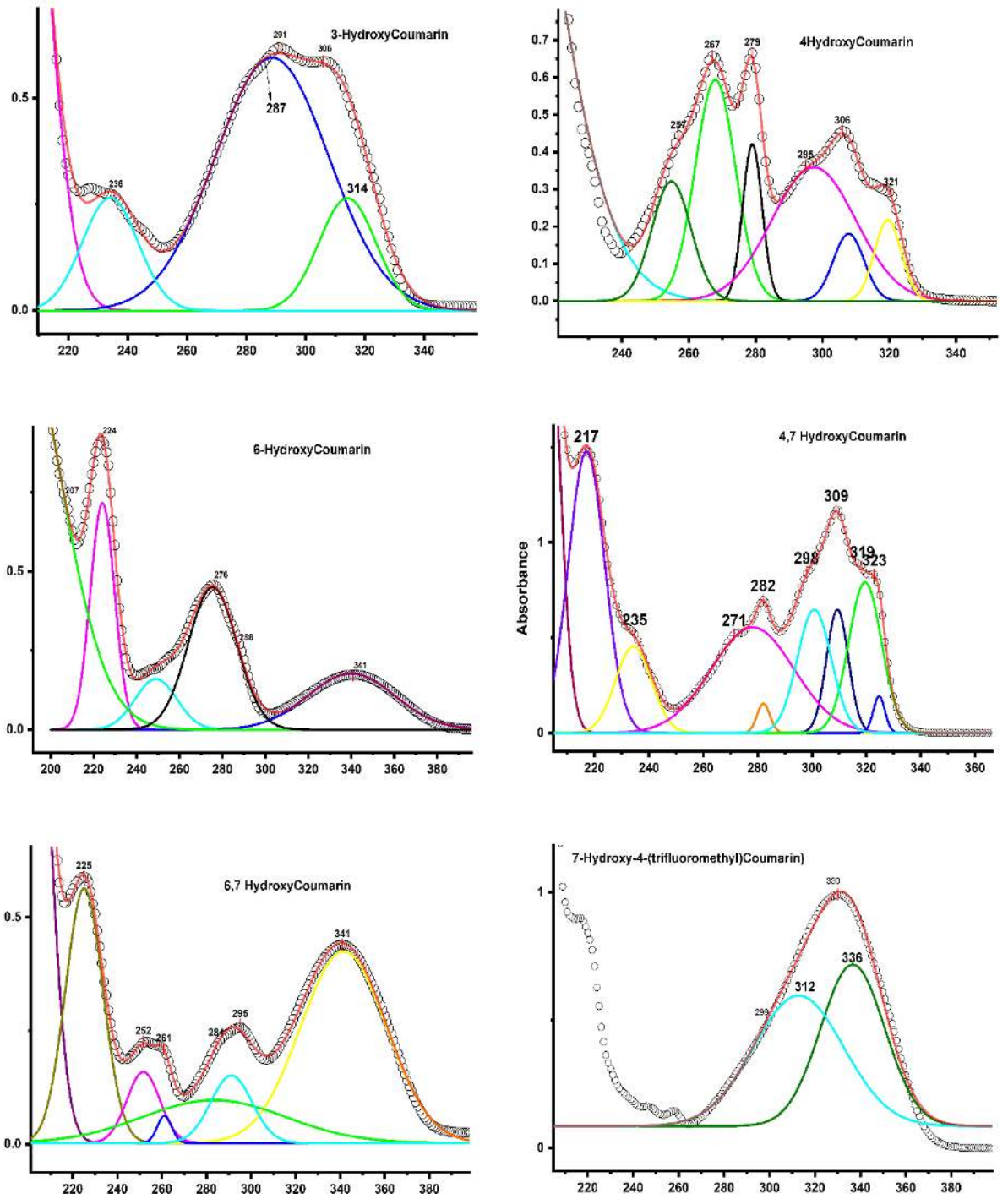
Yukarıdaki Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de Coumarin türevlerinin emisyon değerlerini en yüksek verecek olan Rayleigh saçılmasına göre maksimum emisyonu veren çeşitli dalga boylarında uyarılmıştır. Aynı mantıklı 360 nm bir UV kaynağın altında Şekil 4.13 gibi bir uyarılma sonrası renklenme vermiştir. Bu renklenme önem arz ettiğinden dolayı iki farklı standart olan biri CIE 1931 ile CIE 1976 renk gamları için analizleri yapıldı. Coumarin’e göre, farklı renk tonları olan Coumarin 153, Coumarin 6H, Coumarin 343, Coumarin 102 ve Coumarin 120’nin insan gözüne duyarlı renk gamları oluşturduğunu Şekil 4.12 de ve Şekil 4.13 de gösterilmiştir. Bu moleküller sarı, yeşil ve mavi/mor olan üç tonda ışığı emite etmektedir. Buda tezimizde renk veren boyar maddelerin ispatlarından biridir. Diğer yandan bu boyar maddeleri karıştırdığımızda, örneğin mor renkteki Coumarin 120 ile Coumarin 153, renk gamı değişecektir. Bu karışımındaki renk gamının CIE diyagramındaki iki noktanın oluşturduğu lineer çizginin orta noktası bize yeni oluşacak rengin tonunu verecektir. Bu da CIE diyagramları sayesinde renk veren sıvıları kendi içlerinde karıştırarak farklı renkte boyar maddeler etmeyi mümkün kılacaktır. Diğer yandan karışımında, eğer emite eden Coumarin’lerden birinin şiddeti artırıldığında, yeni oluşacak renk gamı artırma oranındaki Coumarin’e yaklaşacaktır. İki CIE diyagramına göre en saf iki rengi veren Coumarin gurubu Coumarin 120 ve 7-Hydroxy-4-(triflouromethyl)Coumarin’dir.



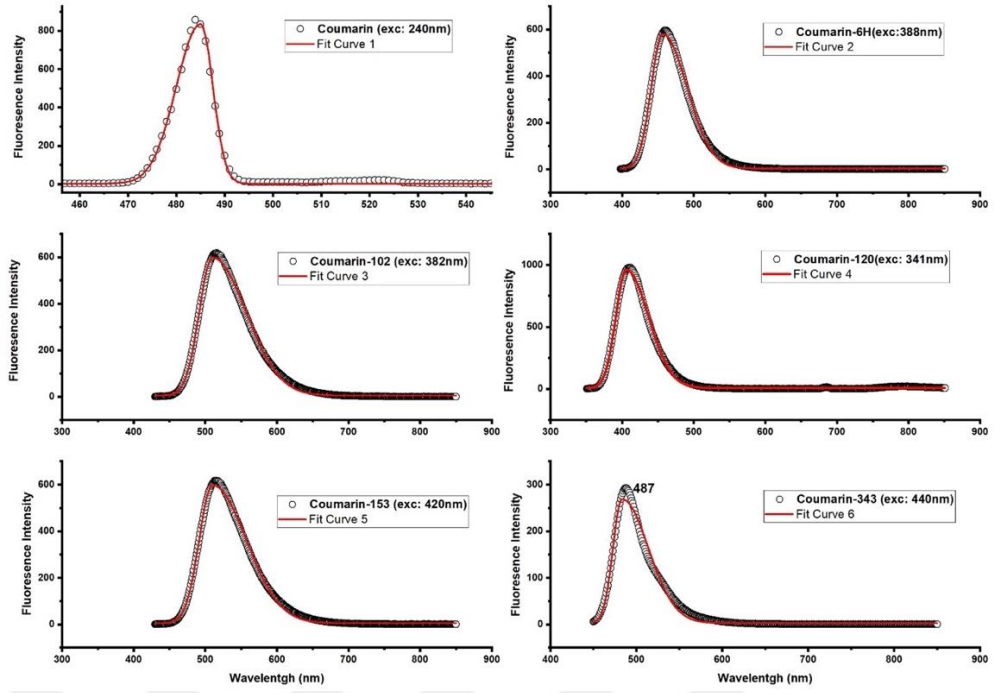
Şekil 4.14. Coumarin moleküllerinin deneysel UV ve Fluoresans spektrumları fit etmek için kullanılan Simetrik ve Asimetrik Gaussian Fonkiyonları tanımı.



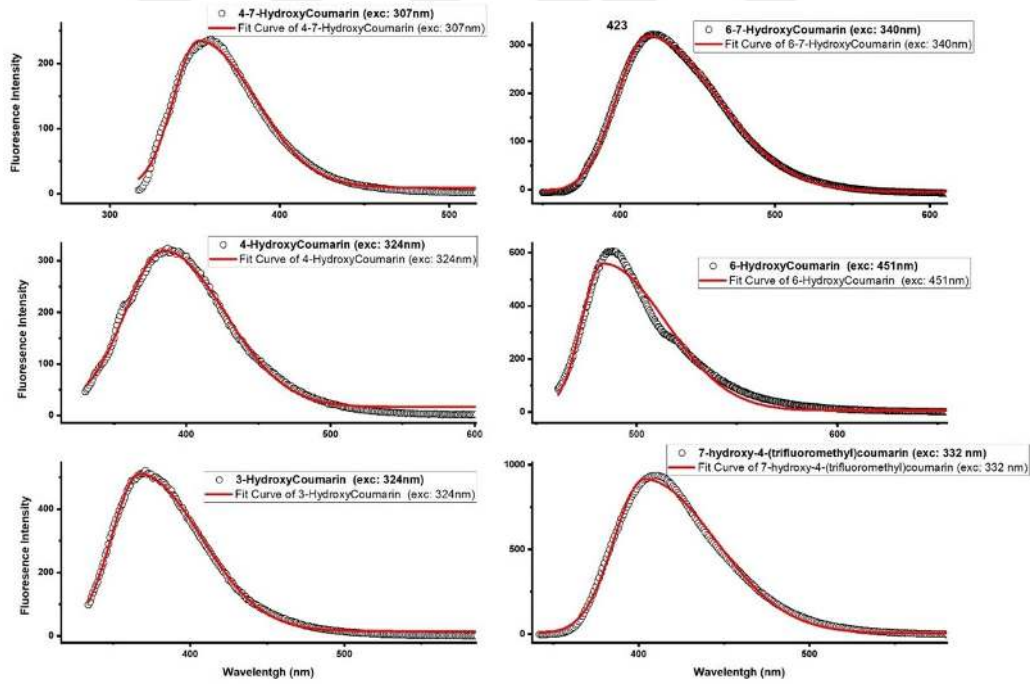
Şekil 4.15. Coumarin 343, Coumarin6H, Coumarin 120 ve Coumarin 153 için deneysel Uv Spektrumları ve Simetrik Gaussian fit fonksiyonu ile uyarılma enerjileri parçalanması



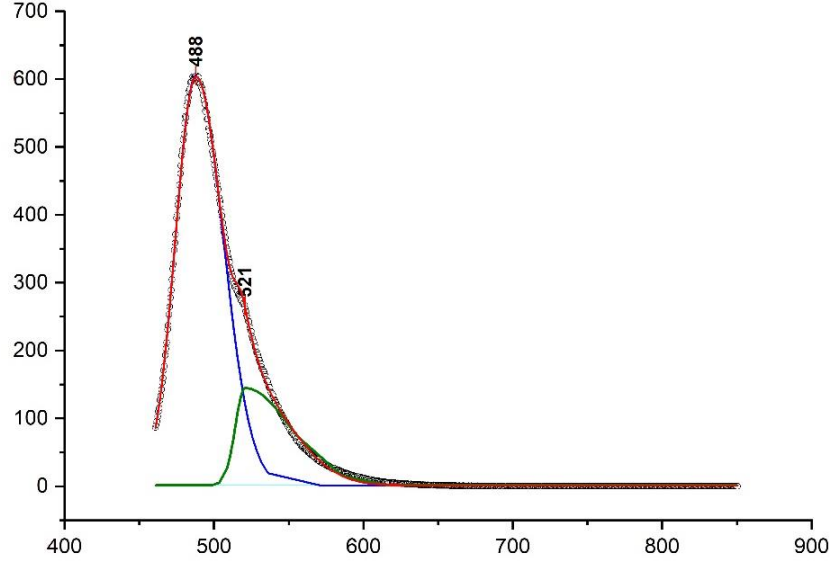
Şekil 4.16. 3-HydroxyCoumarin, 4-HydroxyCoumarin, 6-HydroxyCoumarin, 4,7-HydroxyCoumarin, 6,7-HydroxyCoumarin ve 7-Hydroxy-4-(trifluoromethyl)Coumarin için deneysel Uv Spektrumları ve Simetrik Gaussian fit fonksiyonu ile uyarılma enerjileri parçalanması



Şekil 4.17. Coumarin 343, Coumarin6H, Coumarin 120 ve Coumarin 153 moleküllerinin çeşitli dalga boylarında uyarılmış deneysel Emisyon Spektrumları ve Asimetrik Gaussian fonksiyonu ile fit etme.



Şekil 4.18. 3-HydroxyCoumarin,4-HydroxyCoumarin, 6-HydroxyCoumarin, 4,7-HydroxyCoumarin, 6,7-HydroxyCoumarin ve 7-Hydroxy-4-(trifluoromethyl)Coumarin moleküllerinin çeşitli dalga boylarında uyarılmış deneysel Emisyon Spektrumları ve Asimetrik Gaussian fonksiyonu ile fit etme.



Şekil 4.19. 6,7-HydroxyCoumarin molekülünde şekil 4.17’deki tek fitting eğrisinin verdiği şekil bozukluğu yerine iki Asimetrik Gaussian fonksiyonu ile düzeltilmesi

Deneyssel olarak oluşan UV ve Flüoresans spekralarının kümülatifliği Gaussian pikleri cinsinden Şekil 4.14 gösterildiği gibi iki kısımda analiz edilmiştir. Bunlardan eğer rezonans genişliği (FWHM) simetrik oluşmuş ise w_1 göre hesaplama yapılır. Eğer asimetrik bir şekilde eviriliyorsa w_2 deki frekans genişliğine göre fit edileceği anlamına gelmektedir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’ da UV-vis pikleri simetrik Gaussian piklerinin kümülatif toplamından oluşurken, flüoresans pikleri asimetrik Gaussian Gaussian pikinden oluşmuştur. En olası bant geçişlerinin veya ilk uyarılmış durumlara geçişler için en sağ uç tarafında oluşan tek bir Gaussian piki Coumarin 343 (448 nm), Coumarin6H (388nm), Coumarin 120 (341 nm), Coumarin 153 (419 nm) 6-HydroxyCoumarin (341 nm) ve 6,7-HydroxyCoumarin (341 nm) oluşmaktadır. Birden fazla simetrik Gaussian pikinin olduğu gruplar Şekil 4.16’da görülmektedir. Bunlardan en ilginç olanı ilk bakışta simetrik bir dağılım gösteren 7-Hydroxy-4-(triflouromethyl)Coumarin molekülüdür. Eğer Gaussian fit işlemi olmasaydı 300 nm tek bir soğurma yapmış olacağı kanısına varılacaktı. Fakat istatistiksel bir analiz ile birçok iteratif hareket burada iki adet 312 nm ve 336 nm piklerinin kümülatif toplamından oluştuğunu gösterir. Bu durum fiziksel olarak 312nm ve 336 nm en az iki uyarılmış durumun (S1 veya S2 gibi) birbiriyle etkileşim gösterdiğini veya bu durumda nükleer koordinatlara birden fazla iç titreşim enerji seviyelerine geçişler olduğunu (FC etkisi) söyler. Emisyon sürecindeki Flüoresans spektraları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir. Bir molekül hariç, tüm Coumarin grupları tek bir asimetrik

Gaussian pikinden oluşmuştur. Normalde ışığın uyarılması ve sönümlemesi ultra zaman ölçeklerinde olmaktadır. Fakat emisyon süreçlerinde boyar maddelerin içindeki tuzaklardan, triplet durumlardan, potansiyel yüzeyler arası zıplamalardan, dik emisyon enerjisinin azaldığı bölgeye doğru uzayabilir. Bu yüzden asimetrik Gaussian piklerinin kullanılması şekil itibarıyla oldukça mantıklı olmuştur. İstisnai olan tek molekül, Şekil 4.19 da detaylı olarak çizilmiştir. Bu şekilden anlaşılabileceği gibi, iki farklı asimetrik Gaussian piklerinin toplamından oluşan 488 nm ve 521 nm emisyonlardır. Bunun benzer nedeni, emisyondaki Franck-Condon titreşimlerinden olacağı gibi, 6,7-HydroxyCoumarin molekülü ACN çözeltisi içinde uyarılmış durumdaki geometrisi denge potansiyel şekline dönerken, yani sistem dengeye giderken, iki farklı minimum çukura oturup, o noktadan iki farklı emisyon yapmış olabilme ihtimali vardır. Bunların daha net anlaşılması ancak ultra hız çözümü lazerler veya QM/MM dinamik modellemesi ile (surface hopping) anlaşılması mümkündür. Böylesi bir çalışma detaylı olarak aşağıdaki bölümlerde detaylıca tartışılmıştır.

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da görüldüğü üzere soğurma için, iki farklı fonksiyonel olan B3LYP ve cam-B3LYP kullanılarak, 6-311G++(d,p) ve 631+G(d,p) seviyelerinde her molekülün 7 basamağı kullanılarak toplam 4 adet hesaplama yapılmıştır. Yüksek ve düşük seviyeler tercih durumlarına göre deneysel değerlere yaklaşma miktarları ölçülmüştür. Hesaplama maliyetleri açısından cam-B3LYP yüksek yöntemi çok kaynak tüketirken, B3LYP daha kısa sürede ve az maliyetle hesaplamalar yapmıştır. Bu bakımdan tezde bu sorunun cevabı da aranmıştır. Seçtiğimiz tüm Coumarin türevleri için $\lambda_{\text{teorik}} = \Delta_{\text{LR-noneq}} - \Delta_{\text{SS-noneq}}$, $\lambda_{\text{LR-Deneysel}} = \Delta_{\text{LR-noneq}} - \Delta_{\text{Deneysel}}$ ve $\lambda_{\text{SS-Deneysel}} = \Delta_{\text{SS-noneq}} - \Delta_{\text{Deneysel}}$ farklar analiz edilmiştir. Hidroksi grubuna ait moleküllerde iki yöntem arasında " λ_{teorik} " farkı yüksek olan daha anlamlı olacaktır. Çünkü SS-noneq yöntemi ACN gibi yüksek kutuplayıcı ortamlardaki hesaplamaları LR-noneq göre daha iyi veya aradaki farkı daha yüksek vermesi beklenir. Örnek olarak Tablo 4.9'daki 1 nolu örnek için cam-B3LYP yöntemleri 6,5 nm bir fark varken, B3LYP yöntemi 13 nm λ_{teorik} bir kayma vardır. Bu değerlerden yola çıkarak deneysel farkı en aza indirmiştir. Bu deneysel fark cam-B3LYP de 25 nm iken, yöntemin fonksiyonel seviyesi azaltıldığında daha kötü bir sonuç vermesi beklenirken tam tersi bu fark 13 nm kadar düşmüştür. Tablo 4.9'daki hidroksi gruplarının tümüne bakıldığında B3LYP yönteminin daha iyi sonuç verdiği

görülmüştür. Buradan elde edilen bu kazanımsal işaretlemenin ardından iki temel set arasında, gözlenebilir yüksek fark olup olmadığı analiz edilmiştir. Bu şu açıdan önemlidir; cam-B3LYP'den seviyemizi B3LYP çekildiğinde hesaplama maliyeti azaltılmış olacaktır. Fakat yüksek bir temel setin de getirdiği ekstra kaynak tüketimi vardır. Hesaplamalar sonucu düşük temel setler tercihiyle teorik yöntemler arasındaki fark en fazla 1 nm kadar olduğu görülmektedir. Deneysel kayma miktarlarında da $\lambda_{LR-Deneysel}$ ve $\lambda_{SS-Deneysel}$ önemsenmeyecek kadar küçük kalmıştır.

Renk gamı yüksek olan özel Coumarin gruplarının soğurma sonuçları Tablo 4.10 da verilmiştir. Renk gamı yükseldikçe bir önceki durumun tersi olarak, yüksek seviye ve yüksek temel set hesaplarında SS-noneq daha iyi sonuç vermiştir. Emisyon durumunda ise Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'den görüldüğü üzere deneysel tahminleri, SS-noneq yöntemi ve düşük seviye ve düşük temel sette daha iyi sonuç vermiştir. Böylelikle yüksek hesaplama maliyetleri (zaman, birim amandaki işlemci, güç tüketimi, vb.) azaltmak ve yüksek seviyede hesaplamadan sadece birkaç nm fark verildiği düşünüldüğünde düşük seviyeler tercih edilmesi kaynak maliyeti açısından mantıklı bir modelleme yöntemi olacaktır.

ACN çözeltisinin oluşturduğu dielektrik ortama göre 7 adımlık soğurma ve emisyon hesaplamaları Tablo 4.13 ile Tablo 4.14 arasında verilmiştir. Bu tablolarda dört farklı yöntem olan biri yüksek cam-B3LYP/6-311G++(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) diğeri orta cam-B3LYP/6-31G+(d,p) ve B3LYP/6-31G+(d,p) yöntemleri arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu tablolar yukarıda tartıştığımız Tablo 4.9-4.12 arasındaki hesaplamaların tüm ara basamaklarını ve her adımdan elde edilmiş olan enerjileri içerir. Kırmızı ile işaretlenmiş 3. Adım ve 7. Adımdaki dalga boyu enerjileri soğurma ve emisyon enerjileri ile ilişkilidir. Örneğin, Tablo 4.14 de Coumarin 120 molekülünün soğurma enerjisini cam-B3LYP yüksek 310 nm olarak hesaplamışken, B3LYP yüksek metodu 40 nm yüksek bir fark ile hesaplamıştır. İki yöntemin orta seviyesindeki hesaplama farkıda hem soğurma hem de emisyon değerlerindeki hesaplamalarda aynı sapmalar vardır.

Tablo 4.9. Hyrdoxy grubuna sahip Coumarinler için B3LYP ve cam-B3LYP metotları için orta (631+G(d,p)) ve yüksek (6311++G(d,p)) temel setlerinde karşılaştırmalı olarak ACN çözeltisi içindeki soğurma LR ve SS hesaplamaları ve deneysel göre kaymalar.

		Soğurma					
Yöntem		LR(neq)	SS(neq)	Deneysel.	λ_{teorik}	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (LR)	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (SS)
1	CAM-B3LYP Yüksek	297,86	304,316	330,00	6,46	32,14	25,68
	CAM-B3LYP Orta	298,66	305,42	330,00	6,76	31,34	24,58
	B3LYP Yüksek	329,76	342,02	330,00	12,26	0,24	-12,02
	B3LYP Orta	330,69	343,58	330,00	12,89	-0,69	-13,58
2	CAM-B3LYP Yüksek	301,43	305,21	341,00	3,78	39,57	35,79
	CAM-B3LYP Orta	301,48	305,49	341,00	4,01	39,52	35,51
	B3LYP Yüksek	341,21	357,15	341,00	15,94	-0,21	-16,15
	B3LYP Orta	341,39	357,71	341,00	16,32	-0,39	-16,71
3	CAM-B3LYP Yüksek	300,8	302,73	341,00	1,93	40,20	38,27
	CAM-B3LYP Orta	300,92	302,89	341,00	1,97	40,08	38,11
	B3LYP Yüksek	332,53	342,99	341,00	10,46	8,47	-1,99
	B3LYP Orta	332,680	343,18	341,00	10,50	8,32	-2,18
4	CAM-B3LYP Yüksek	268,25	262,88	306,00	-5,37	37,75	43,12
	CAM-B3LYP Orta	268,41	263,02	306,00	-5,39	37,59	42,98
	B3LYP Yüksek	289,50	283,99	306,00	-5,51	16,50	22,01
	B3LYP Orta	289,74	284,08	306,00	-5,66	16,26	21,92
5	CAM-B3LYP Yüksek	273,81	270,80	319,00	-3,01	45,19	48,20
	CAM-B3LYP Orta	274,07	271,19	319,00	-2,88	44,93	47,81
	B3LYP Yüksek	294,49	291,94	319,00	-2,55	24,51	27,06
	B3LYP Orta	294,96	292,59	319,00	-2,37	24,04	26,41
6	CAM-B3LYP Yüksek	282,39	281,53	306,00	-0,86	23,61	24,47
	CAM-B3LYP Orta	282,90	282,18	306,00	-0,72	23,10	23,82
	B3LYP Yüksek	304,7	303,31	306,00	-1,44	1,25	2,69
	B3LYP Orta	305,34	304,00	306,00	-1,34	0,66	2,00

1) 7-Hydroxy-4-trifluoromethylCoumarin ; **2)** 6 HydroxyCoumarin ; **3)** 6-7-HydroxyCoumarin ; **4)** 4-Hydroxycoumarin **5)** 4-7-Hydroxycoumarin; **6)** 3 Hydroxycoumarin

Tablo 4.10. Renk Gamı analizinde belirgin olan Coumarinler için B3LYP ve cam-B3LYP metotları için orta (631+G(d,p)) ve yüksek (6311++G(d,p)) temel setlerinde karşılaştırmalı olarak ACN çözeltisi içindeki soğurma LR ve SS hesaplamaları ve deneysele göre kaymalar

		Soğurma					
Yöntem		LR(neq)	SS(neq)	Deneysel.	λ_{teorik}	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (LR)	I_{deneysel} (SS)
1	CAM-B3LYP Yüksek	276,62	273,68	278,00	-2,94	-1,38	2,94
	CAM-B3LYP Orta	276,87	273,93	278,00	-2,94	-1,13	2,94
	B3LYP Yüksek	301,13	303,54	278,00	2,41	23,13	-2,41
	B3LYP Orta	301,50	303,931	278,00	2,43	23,50	-2,43
2	CAM-B3LYP Yüksek	301,94	309,72	344,00	7,78	-42,06	-7,78
	CAM-B3LYP Orta	302,42	310,72	344,00	8,30	-41,58	-8,30
	B3LYP Yüksek	333,94	351,09	344,00	17,16	-10,06	-17,16
	B3LYP Orta	334,71	352,54	344,00	17,83	-9,29	-17,83
3	CAM-B3LYP Yüksek	363,17	390,66	421,00	27,49	-57,83	-27,49
	CAM-B3LYP Orta	363,73	392,04	421,00	28,31	-57,27	-28,31
	B3LYP Yüksek	421,450	456,74	421,00	35,29	0,45	-35,29
	B3LYP Orta	422,71	458,78	421,00	36,07	1,71	-36,07
4	CAM-B3LYP Yüksek	371,41	379,39	448,00	-7,98	-76,59	-7,98
	CAM-B3LYP Orta	372,20	380,67	448,00	-8,47	-75,80	-8,47
	B3LYP Yüksek	402,74	409,96	448,00	7,22	-45,26	-7,22
	B3LYP Orta	404,12	411,67	448,00	7,55	-43,88	-7,55
5	CAM-B3LYP Yüksek	338,04	353,90	390,00	15,86	-51,96	-15,86
	CAM-B3LYP Orta	337,97	354,40	390,00	16,43	-52,03	-16,43
	B3LYP Yüksek	381,42	405,72	390,00	24,30	-8,58	-24,30
	B3LYP Orta	381,93	406,91	390,00	24,98	-8,07	-24,98

1) Coumarin ; 2) Coumarin 120; 3) Coumarin 153 4) Coumarin 343; 5) 3 Coumarin 6H

Tablo 4.11. Renk Gamı analizinde belirgin olan Coumarinlerin B3LYP ve cam-B3LYP metotları için orta (631+G(d,p)) ve yüksek (6311++G(d,p)) temel setlerinde karşılaştırmalı olarak ACN çözeltisi içindeki emisyonun LR ve SS hesaplamaları ve deneysele göre kaymalar.

		Emisyon					
Yöntem		LR(neq)	SS(neq)	Deneysel.	λ_{teorik}	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (LR)	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (SS)
1	CAM-B3LYP Yüksek	339,59	324,27	484,00	-15,32	144,41	159,73
	CAM-B3LYP Orta	337,63	321,92	484,00	-15,70	146,37	162,07
	B3LYP Yüksek	393,72	421,48	484,00	27,76	90,28	62,52
	B3LYP Orta	369,41	411,39	484,00	41,98	114,59	72,61
2	CAM-B3LYP Yüksek	363,07	354,25	411,00	-8,82	47,93	56,75
	CAM-B3LYP Orta	362,42	355,09	411,00	-7,33	48,58	55,91
	B3LYP Yüksek	381,40	401,43	411,00	20,03	29,60	9,57
	B3LYP Orta	381,62	403,69	411,00	22,07	29,38	7,31
3	CAM-B3LYP Yüksek	441,15	463,57	514,00	22,42	72,85	50,43
	CAM-B3LYP Orta	440,63	465,19	514,00	24,56	73,37	48,81
	B3LYP Yüksek	511,05	578,07	514,00	67,02	2,95	-64,07
	B3LYP Orta	511,53	578,97	514,00	67,44	2,47	-64,97
4	CAM-B3LYP Yüksek	417,93	399,64	487,00	-18,29	69,07	87,36
	CAM-B3LYP Orta	418,16	400,93	487,00	-17,24	68,84	86,08
	B3LYP Yüksek	450,54	447,79	487,00	-2,75	36,46	39,21
	B3LYP Orta	420,43	449,68	487,00	29,25	66,57	37,32
5	CAM-B3LYP Yüksek	396,25	396,76	459,00	0,51	62,75	62,24
	CAM-B3LYP Orta	395,48	397,76	459,00	2,28	63,52	61,24
	B3LYP Yüksek	429,51	466,91	459,00	37,40	29,49	-7,91
	B3LYP Orta	429,92	468,67	459,00	38,75	29,08	-9,67

1) Coumarin ; **2)** Coumarin 120; **3)** Coumarin 153 **4)** Coumarin 343; **5)** 3 Coumarin 6H

Tablo 4.12. Hyrdoxy grubuna sahip Coumarinlerin B3LYP ve cam-B3LYP metotları için orta (631+G(d,p)) ve yüksek (6311++G(d,p)) temel setlerinde karşılaştırmalı olarak ACN çözeltisi içindeki emisyonun LR ve SS hesaplamaları ve deneysel göre kaymalar.

		Emisyon					
Yöntem		LR(neq)	SS(neq)	Deneysel.	λ_{teorik}	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (LR)	$\lambda_{\text{deneysel}}$ (SS)
1	CAM-B3LYP Yüksek	368,46	360,65	410,00	-7,81	41,540	49,351
	CAM-B3LYP Orta	368,46	360,51	410,00	-7,95	41,540	49,488
	B3LYP Yüksek	389,89	407,75	410,00	17,86	20,110	2,245
	B3LYP Orta	389,73	411,26	410,00	21,53	20,270	-1,258
2	CAM-B3LYP Yüksek	381,00	409,82	520,00	28,82	139,00	110,177
	CAM-B3LYP Orta	376,54	405,46	520,00	28,92	143,460	114,545
	B3LYP Yüksek	431,86	523,80	520,00	91,94	88,140	-3,799
	B3LYP Orta	426,70	519,91	520,00	93,21	93,300	0,095
3	CAM-B3LYP Yüksek	363,93	360,49	423,00	-3,44	59,070	62,508
	CAM-B3LYP Orta	361,70	357,99	423,00	-3,71	61,300	65,011
	B3LYP Yüksek	397,62	445,31	423,00	47,69	25,380	-22,305
	B3LYP Orta	394,42	441,01	423,00	46,59	28,580	-18,010
4	CAM-B3LYP Yüksek	318,71	300,55	390,00	-18,16	71,290	89,453
	CAM-B3LYP Orta	317,53	298,86	390,00	-18,67	72,470	91,143
	B3LYP Yüksek	342,10	345,39	390,00	3,29	47,900	44,614
	B3LYP Orta	335,88	328,26	390,00	-7,62	54,120	61,744
5	CAM-B3LYP Yüksek	323,76	303,16	359,00	-20,60	35,240	55,843
	CAM-B3LYP Orta	322,70	302,67	359,00	-20,03	36,300	56,331
	B3LYP Yüksek	337,79	315,51	359,00	-22,28	21,210	43,492
	B3LYP Orta	337,24	315,41	359,00	-21,83	21,760	43,592
6	CAM-B3LYP Yüksek	362,98	339,24	373,00	-23,74	10,020	33,755
	CAM-B3LYP Orta	361,33	337,94	373,00	-23,39	11,670	35,064
	B3LYP Yüksek	372,20	348,37	373,00	-23,83	0,800	24,627
	B3LYP Orta	371,00	347,63	373,00	-23,37	2,000	25,369

1-) 7-Hydroxy-4-trifluoromethylCoumarin ; **2)** 6 HydroxyCoumarin ; **3)** 6-7-HydroxyCoumarin ; **4)** 4-Hydroxycoumarin **5)** 4-7-Hydroxycoumarin; **6)** 3 Hydroxycoumarin

Tablo 4.13. Coumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

Coumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-496,92221				-497,16799		
2. Adım	-496,75749	Abs LR non-eq	4,483	276,620	-497,01669	4,118	301,130
3. Adım	-496,75570	Abs SS non-eq	4,531	273,680	-497,01787	4,085	303,539
4. Adım	-496,90997	Em LR eq	3,651	339,590	-497,03205	3,290	376,880
5. Adım							
6. Adım	-496,76873	Em SS eq	3,822	324,450	-497,04166	3,149	393,720
7. Adım	-496,90926	Em SS non- eq	3,824	324,273	-497,14978	2,942	421,485
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-496,81603				-497,063466		
2. Adım	-496,65146	Abs LR non-eq	4,479	276,870	-496,912346	4,113	301,500
3. Adım	-496,64968	Abs SS non-eq	4,527	273,934	-496,91353	4,080	303,931
4. Adım	-496,66931	Em LR eq	3,673	337,630	-496,92692	3,357	369,410
5. Adım							
6. Adım	-496,66203	Em SS eq	3,847	322,330	-496,93641	3,226	384,340
7. Adım	-496,80359	Em SS non- eq	3,852	321,926	-497,04718	3,014	411,386

Tablo 4.14. Coumarin 120 için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

Coumarin 120							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-591,58972				-591,88280		
2. Adım	-591,43882	Abs LR non-eq	4,107	301,940	-591,74636	3,713	333,940
3. Adım	-591,44259	Abs SS non-eq	4,004	309,724	-591,75301	3,532	351,098
4. Adım	-591,45623	Em LR eq	3,415	363,070	-591,75872	3,251	381,400
5. Adım							
6. Adım	-591,45213	Em SS eq	3,661	338,660	-591,76275	3,362	368,790
7. Adım	-591,58077	Em SS non- eq	3,500	354,249	-591,87627	3,089	401,429
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-591,46273				-591,757838		
2. Adım	-591,31207	Abs LR non-eq	4,100	302,420	-591,621711	3,705	334,710
3. Adım	-591,31608	Abs SS non-eq	3,991	310,722	-591,62858	3,517	352,537
4. Adım	-591,31608	Em LR eq	3,421	362,420	-591,63392	3,249	381,620
5. Adım							
6. Adım	-591,32559	Em SS eq	3,662	338,640	-591,63848	3,354	369,760
7. Adım	-591,45392	Em SS non- eq	3,492	355,087	-591,75136	3,072	403,687

Tablo 4.15. Coumarin 153 için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

Coumarin 153							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-1122,74075				-1123,21612		
2. Adım	-1122,61529	Abs LR non-eq	3,414	363,170	-1123,10801	2,942	421,450
3. Adım	-1122,62411	Abs SS non-eq	3,174	390,660	-1123,11635	2,715	456,744
4. Adım	-1122,63010	Em LR eq	2,811	441,150	-1123,11977	2,426	511,050
5. Adım							
6. Adım	-1122,63345	Em SS eq	2,971	417,420	-1123,12815	2,455	505,000
7. Adım	-1122,73175	Em SS non- eq	2,675	463,572	-1123,20698	2,145	578,065
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-1122,48945				-1122,96801		
2. Adım	-1122,36418	Abs LR non-eq	3,409	363,730	-1122,86022	2,933	422,710
3. Adım	-1122,37321	Abs SS non-eq	3,163	392,039	-1122,86868	2,703	458,776
4. Adım	-1122,37881	Em LR eq	2,814	440,630	-1122,87187	2,424	511,530
5. Adım							
6. Adım	-1122,38259	Em SS eq	2,969	417,710	-1122,88030	2,454	505,340
7. Adım	-1122,48054	Em SS non- eq	2,666	465,189	-1122,95901	2,142	578,968

Tablo 4.16. Coumarin 343 için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

Coumarin 343							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-974,24838				-	-	-
2. Adım	-974,12570	Abs LR non-eq	3,339	371,410	-	-	-
3. Adım	-974,12827	Abs SS non-eq	3,268	379,394	-	-	-
4. Adım	-974,13646	Em LR eq	2,967	417,930	-	-	-
5. Adım							
6. Adım	-974,13078	Em SS eq	3,242	382,470	-	-	-
7. Adım	-974,24481	Em SS non- eq	3,103	399,640	-	-	-
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-974,71189				-974,504626		
2. Adım	-974,59876	Abs LR non-eq	3,079	402,740	-974,39188	3,068	404,120
3. Adım	-974,60074	Abs SS non-eq	3,025	409,962	-974,39393	3,012	411,665
4. Adım	-974,60820	Em LR eq	2,752	450,540	-974,40127	2,744	451,960
5. Adım							
6. Adım	-974,60659	Em SS eq	2,959	418,990	-974,39977	2,949	420,430
7. Adım	-974,70835	Em SS non- eq	2,769	447,786	-974,50111	2,758	449,680

Tablo 4.17. Coumarin 6H için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

Coumarin 6H							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-785,67069				-786,07324	-	-
2. Adım	-785,53591	Abs LR non-eq	3,668	338,040	-785,95379	3,251	381,420
3. Adım	-785,54193	Abs SS non-eq	3,504	353,898	-785,96093	3,056	405,717
4. Adım	-785,54978	Em LR eq	3,129	396,250	-785,96338	2,887	429,510
5. Adım				-			-
6. Adım	-785,54870	Em SS eq	3,341	371,140	-785,96987	2,955	419,640
7. Adım	-785,66355	Em SS non- eq	3,125	396,762	-786,06747	2,656	466,907
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-785,51100				-785,91606		
2. Adım	-785,37619	Abs LR non-eq	3,669	337,970	-785,796762	3,247	381,930
3. Adım	-785,38243	Abs SS non-eq	3,499	354,399	-785,80407	3,047	406,913
4. Adım	-785,38991	Em LR eq	3,135	395,480	-785,80631	2,884	429,920
5. Adım				-			-
6. Adım	-785,38929	Em SS eq	3,341	371,140	-785,81305	2,948	420,560
7. Adım	-785,50386	Em SS non- eq	3,117	397,755	-785,91028	2,646	468,670

Tablo 4.18. 3-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

3-Hydroxycoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-572,14935				-572,41473	-	-
2. Adım	-571,98800	Abs LR non-eq	4,391	282,390	-572,26522	4,069	304,750
3. Adım	-571,98748	Abs SS non-eq	4,404	281,531	-572,26449	4,088	303,308
4. Adım	-572,00955	Em LR eq	3,416	362,980	-572,28211	3,332	372,200
5. Adım				-			-
6. Adım	-572,00041	Em SS eq	3,697	335,390	-572,27340	-	-
7. Adım	-572,13474	Em SS non- eq	3,655	339,245	-572,40421	3,559	348,373
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-572,020926				-572,288245		
2. Adım	-571,85989	Abs LR non-eq	4,383	282,900	-572,139024	4,061	305,340
3. Adım	-571,85944	Abs SS non-eq	4,394	282,180	-572,13835	4,079	303,999
4. Adım	-571,88096	Em LR eq	3,432	361,330	-572,15553	3,342	371,000
5. Adım				-			-
6. Adım	-571,87188	Em SS eq	3,713	333,920	-572,14695	3,606	343,870
7. Adım	-572,00673	Em SS non- eq	3,669	337,936	-572,27803	3,567	347,631

Tablo 4.19. 4-7-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

4-7-Hydroxycoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-647,39325				-647,67735	-	-
2. Adım	-647,22685	Abs LR non-eq	4,529	273,810	-647,52263	4,211	294,490
3. Adım	-647,22498	Abs SS non-eq	4,579	270,796	-647,52126	4,247	291,942
4. Adım	-647,24285	Em LR eq	3,830	323,760	-647,53529	3,671	337,790
5. Adım				-			-
6. Adım	-647,23303	Em SS eq	4,086	303,440	-647,52554	3,912	317,000
7. Adım	-647,38334	Em SS non- eq	4,090	303,157	-647,66997	3,930	315,508
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-647,243183				-647,529395		
2. Adım	-647,076933	Abs LR non-eq	4,524	274,070	-647,374921	4,204	294,960
3. Adım	-647,07515	Abs SS non-eq	4,572	271,189	-647,37365	4,238	292,595
4. Adım	-647,09259	Em LR eq	3,843	322,700	-647,38731	3,677	337,240
5. Adım				-			-
6. Adım	-647,08295	Em SS eq	4,095	302,810	-647,37773	3,914	316,790
7. Adım	-647,23351	Em SS non- eq	4,097	302,669	-647,52220	3,931	315,408

Tablo 4.20. 4-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

4-Hydroxycoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-572,15998				-572,42466	-	-
2. Adım	-571,99013	Abs LR non-eq	4,623	268,250	-572,26728	4,283	289,500
3. Adım	-571,98664	Abs SS non-eq	4,717	262,880	-572,26420	4,366	283,986
4. Adım	-572,00606	Em LR eq	3,891	318,710	-572,28048	3,625	342,100
5. Adım				-			-
6. Adım	-571,99702	Em SS eq	4,067	304,900	-572,28024	3,638	340,830
7. Adım	-572,14864	Em SS non- eq	4,126	300,547	-572,41218	3,590	345,386
cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta			
1. Adım	-572,031925				-572,298481		
2. Adım	-571,86217	Abs LR non-eq	4,620	268,410	-572,141224	4,280	289,740
3. Adım	-571,85867	Abs SS non-eq	4,714	263,024	-572,13807	4,365	284,076
4. Adım	-571,87768	Em LR eq	3,905	317,530	-572,15393	3,692	335,880
5. Adım				-			-
6. Adım	-571,86832	Em SS eq	4,085	303,540	-572,14985	3,768	329,080
7. Adım	-572,02080	Em SS non- eq	4,149	298,857	-572,28867	3,778	328,256

Tablo 4.21. 6-7-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

6-7-Hydroxycoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-647,38472				-647,66923	-	-
2. Adım	-647,23325	Abs LR non-eq	4,122	300,800	-647,53221	3,729	332,530
3. Adım	-647,23419	Abs SS non-eq	4,096	302,734	-647,53637	3,615	342,991
4. Adım	-647,24952	Em LR eq	3,407	363,930	-647,54531	3,119	397,620
5. Adım				-			-
6. Adım	-647,24713	Em SS eq	3,552	349,100	-647,55486	3,068	404,120
7. Adım	-647,37354	Em SS non- eq	3,440	360,492	-647,65719	2,785	445,305
	cam-B3LYP Orta				B3LYP Orta		
1. Adım	-647,23456				-647,521209		
2. Adım	-647,083144	Abs LR non-eq	4,121	300,920	-647,384251	3,727	332,680
3. Adım	-647,08411	Abs SS non-eq	4,094	302,887	-647,38843	3,613	343,184
4. Adım	-647,09898	Em LR eq	3,428	361,700	-647,39692	3,144	394,420
5. Adım				-			-
6. Adım	-647,09649	Em SS eq	3,575	346,880	-647,40643	3,098	400,270
7. Adım	-647,22378	Em SS non- eq	3,464	357,989	-647,50976	2,812	441,010

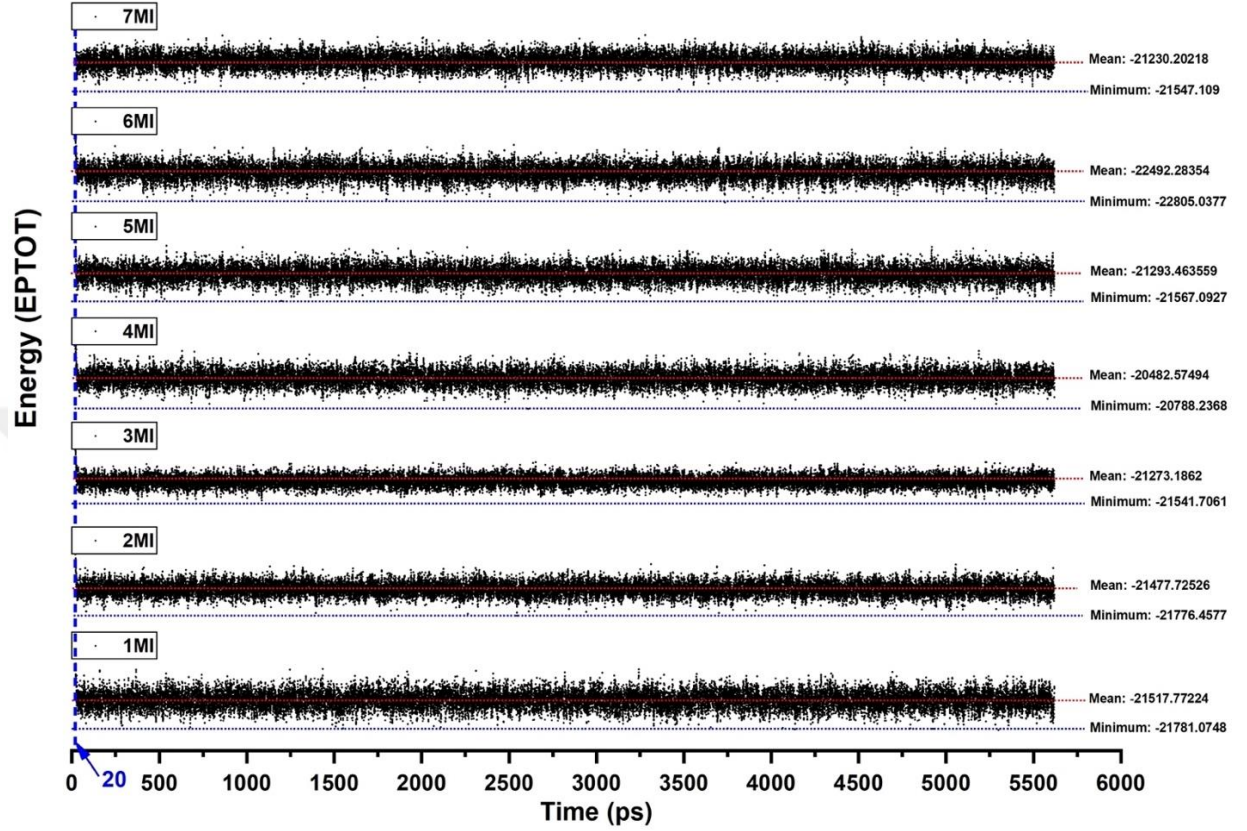
Tablo 4.22. 6-Hydroxycoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

6-Hydroxycoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-572,15191				(Hartree)	-	-
2. Adım	-572,00076	Abs LR non-eq	4,114	301,430	-572,41715	3,634	341,210
3. Adım	-572,00261	Abs SS non-eq	4,063	305,211	-572,28362	3,472	357,147
4. Adım	-572,01808	Em LR eq	3,255	381,000	-572,28956	2,871	431,860
5. Adım				-	-572,29846		-
6. Adım	-572,02391	Em SS eq	3,205	386,860	-572,31313	2,666	465,100
7. Adım	-572,13510	Em SS non- eq	3,026	409,823	-572,40012	2,367	523,799
	cam-B3LYP Orta						
1. Adım	-572,02376				-572,29090		
2. Adım	-571,872626	Abs LR non-eq	4,113	301,480	-572,15743	3,632	341,390
3. Adım	-571,87459	Abs SS non-eq	4,059	305,488	-572,16351	3,467	357,707
4. Adım	-571,88931	Em LR eq	3,293	376,540	-572,17169	2,906	426,700
5. Adım				-			-
6. Adım	-571,89535	Em SS eq	3,243	382,360	-572,18692	2,695	460,040
7. Adım	-572,00774	Em SS non- eq	3,058	405,455	-572,27457	2,385	519,905

Tablo 4.23. 7-Hydroxy-4-TriFluoroMethylCoumarin için 7 Adımlık cam-B3LYP Yüksek ve Orta Seviye Enerji Hesaplaması.

7-Hydroxy-4-TriFluoroMethylCoumarin							
	(Hartree)		(eV)	(nm)	(Hartree)	(eV)	(nm)
	cam-B3LYP Yüksek	Yöntem Adı	Enerji	DalgaBoy	B3LYP Yüksek	Enerji	DalgaBoy
1. Adım	-909,22357				(Hartree)	-	-
2. Adım	-909,07060	Abs LR non-eq	4,163	297,860	-909,56140	3,760	329,760
3. Adım	-909,07382	Abs SS non-eq	4,075	304,316	-909,42323	3,626	342,018
4. Adım	-909,08917	Em LR eq	3,356	369,440	-909,42817	3,180	389,890
5. Adım				-	-909,43687		-
6. Adım	-909,08524	Em SS eq	3,575	346,830	-909,44011	3,282	377,870
7. Adım	-909,21159	Em SS non- eq	3,438	360,649	-909,55186	3,041	407,755
cam-B3LYP Orta							
1. Adım	-909,003916				-909,344289		
2. Adım	-908,8513579	Abs LR non-eq	4,152	298,660	-909,206507	3,750	330,690
3. Adım	-908,85471	Abs SS non-eq	4,060	305,417	-909,21166	3,609	343,580
4. Adım	-908,86950	Em LR eq	3,365	368,460	-909,21989	3,182	389,730
5. Adım		-					
6. Adım	-908,86583	Em SS eq	3,581	346,240	-909,22400	2,454	505,340
7. Adım	-908,99223	Em SS non- eq	3,440	360,512	-909,33480	3,015	411,258

4.30. Protik Polar Çözgen olan Su Molekülünün modellendiği çözeltiler içindeki metilin farklı pozisyonlarında Indole molekülünün statik QM/MM ve dinamik QM/MM MD yöntemiyle Uyarılma ve Emisyon Enerjileri Hesaplamaları.

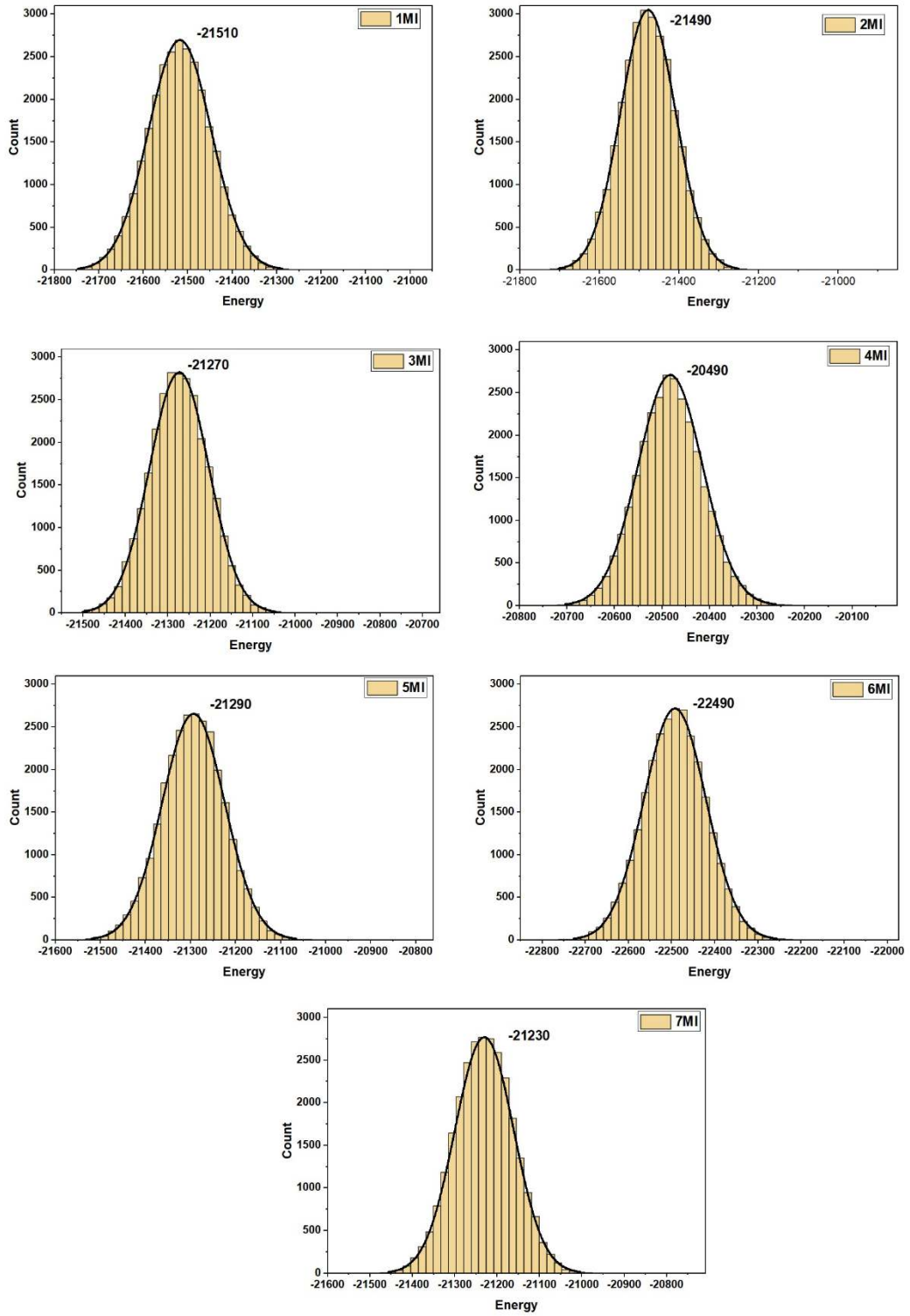


Şekil 4.20. Amber MD 7 indole türevi için 300 Kelvin’de dengelenmiş 5,5 nanosaniyelik Toplam Potansiyel Enerjileri.

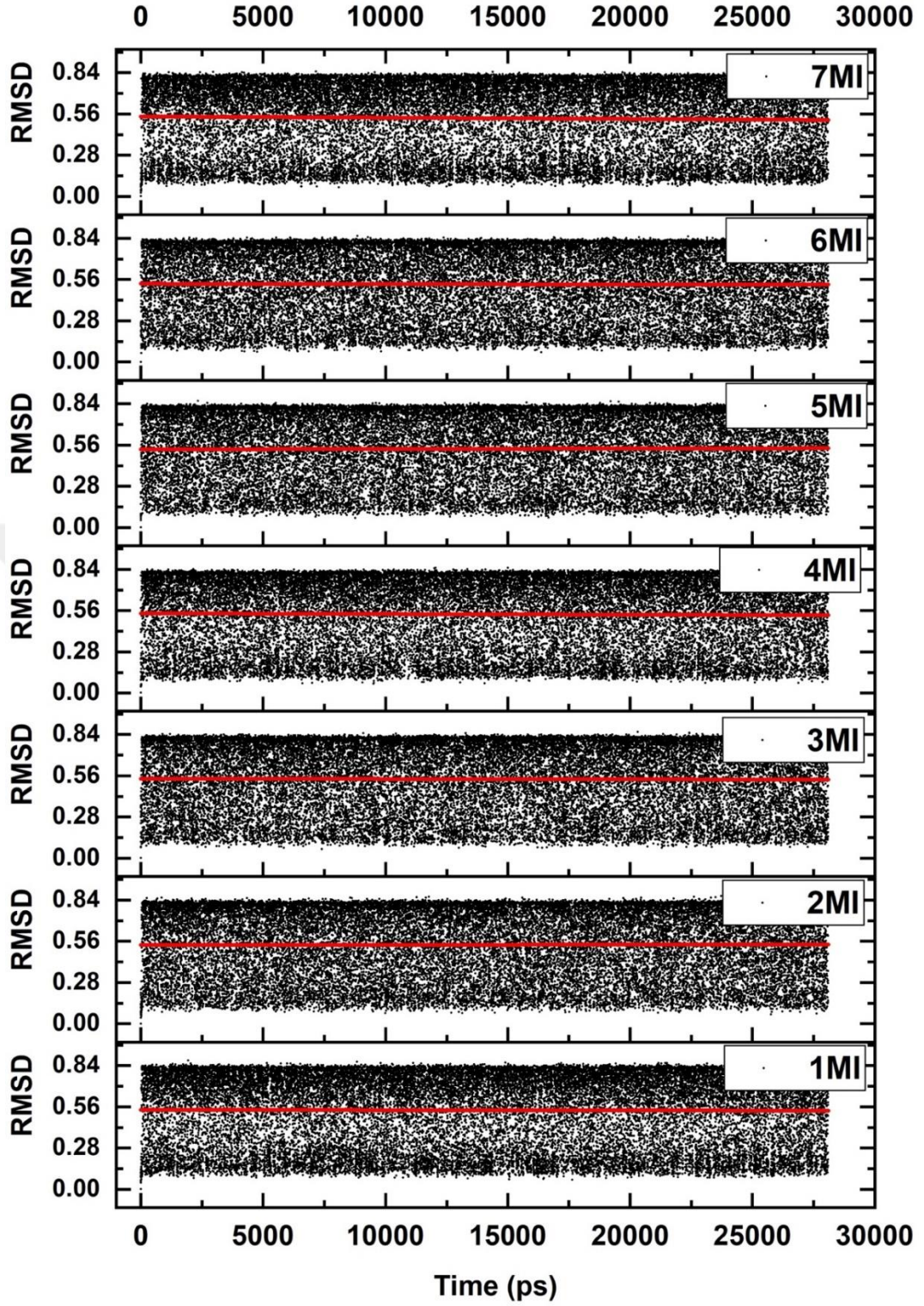
QM/MM hesabının ilk bölümünde enerjinin minimizasyonu sonrası birkaç nanosaniyelik sistemin belirli enerjide karalı olduğunun gösteren hesaplama yapılmıştır. Bu noktada, 20 pikosaniye (ps) (NPT) ile 5,5 nanosaniyelik (ns) (NVT) 300 Kelvin sıcaklığı çevresinde su molekülleri içindeki 1MI ile 7MI hedef ligandları hesaplanması yapılmıştır. Toplam potansiyeldeki değişimin minimum ve ortalama enerjileri Şekil 4.20 deki gibidir. Her ligandın minimum enerjiye sahip durumu saptanmıştır. Minimum enerjiye karşılık gelen frame yani o anki sistemin hali dışa aktarılmıştır. Böylelikle 5,5 ns boyunca minimum enerjideki tek yapı saptanmıştır. Diğer yandan 5,5 ns boyunca enerjinin istatistiksel dağılımı Şekil 4.21 deki gibidir. Burada olası en muhtemel enerji değerleri işaretlenmiştir. Bir sonraki basamakta normal dağılıma sahip maksimum değer seçilip, o değere ait frame bulunması mantıklıdır. Fakat bu hesaptan elde edilen sonuçlar istatistiksel bir gösterge olduğundan

ve bir dağılımın içine fit edildiğinden dolayı, bu enerjilere tam karşılık gelmeyen frameler olacaktır. Bu yüzden dağılımın ortalaması yerine Şekil 4.20 deki minimum enerjiye sahip yapı baz alınmıştır.

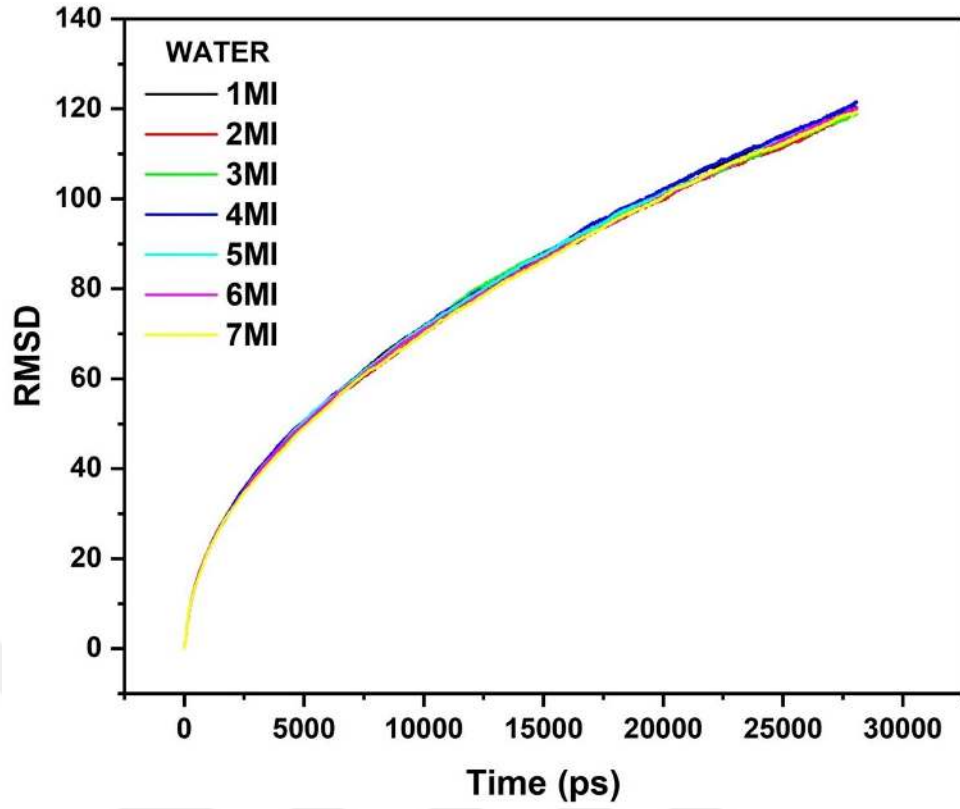
Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 de 2,5 ns Indole ve su moleküllerinin RMSD değerlerine MM seviyede hesaplanmıştır. Indole molekülleri Şekil.4.22 açıkça görüldüğü üzere 0,14 ile 0,84 arasında bir sapma göstermiştir. Buda metil molekülünün biraz salınımdan ve halkaların biraz esnemesinden kaynaklı ufak değişimlerdir. RMSD değerlerinde en büyük sapma su molekülleri oluşturmuştur. Simülasyon boyunca RMSD değerleri 120 değerine kadar çıkmıştır. Bu da modeldeki su moleküllerinin devamlı pozisyon değiştirdikleri anlamına gelmektedir. Bu etkinin tam olarak nerede birbirine göre ayrıştığını analiz edebilmek için Şekil 4.24- Şekil 4.27 arasında iki boyutlu analiz yapılmıştır. Su molekülleri kendisine göre keskin değişimi 80 framedeki durumundan sonra başlamaktadır. 120 framedeki kendisi ile 80 framedeki kendisi arasındaki fark maksimum olmuştur. Tüm grafikler simülasyondaki modellenen hacmin maksimum genişliğine doğru yayıldığını fakat ilk pozisyonundan uzaklaşan su moleküllerinin belirli periyotlarda yapısal olarak benzer konum ve etkileşimler yaptığı sonucuna varılır. Indole molekülleri ile etkileşim halinde olan su moleküllerin değişimleri EK-A'da bir örneği verilmiştir. Ek Şekil 1'de 1MI Indole molekülündeki 8 numaralı karbon atomu ile 1103 ve 1105 numaralı su moleküllerinin 140 frame içindeki ilk 10 framde bir tane, 60 ile 100 frame arasında 5 kere daha etkileştikleri görülmektedir. Buda akışkan su molekülleri koordinatları ne kadar çok değişim içinde olsada tekrar hedef moleküle yaklaştığı koordinatlara tekrar geldiğinin bir ispatıdır. Diğer tüm Ek A'daki Şekil Ek 1- Şekil Ek 7 arasında 2 Angstrom (Å) civarında su moleküllerinin hedef moleküllerinin atomları ile etkileşim haritaları yer almaktadır.



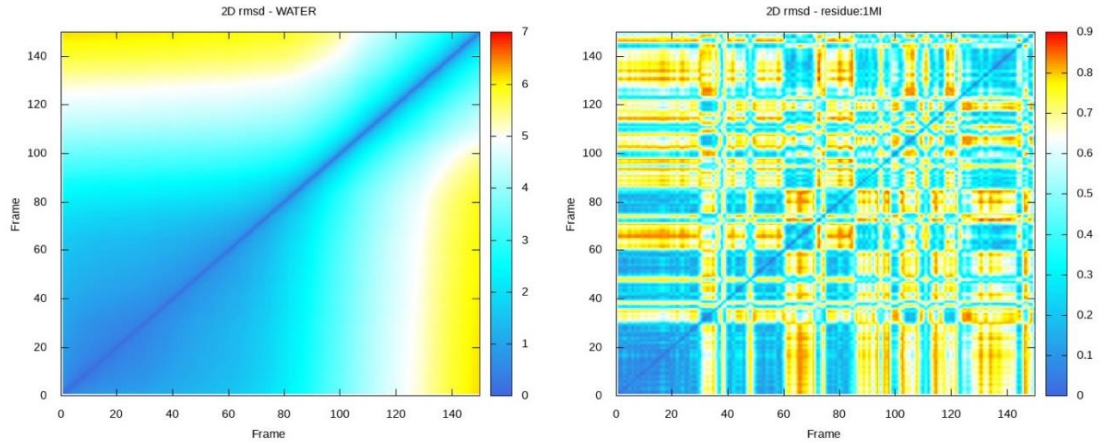
Şekil 4.21. Amber MD: yedi indole türevi için 300 Kelvin’de dengelenmiş 5,5 nanosaniyelik Toplam Potansiyel Enerjilerin İstatiksel Normal Dağılımları.



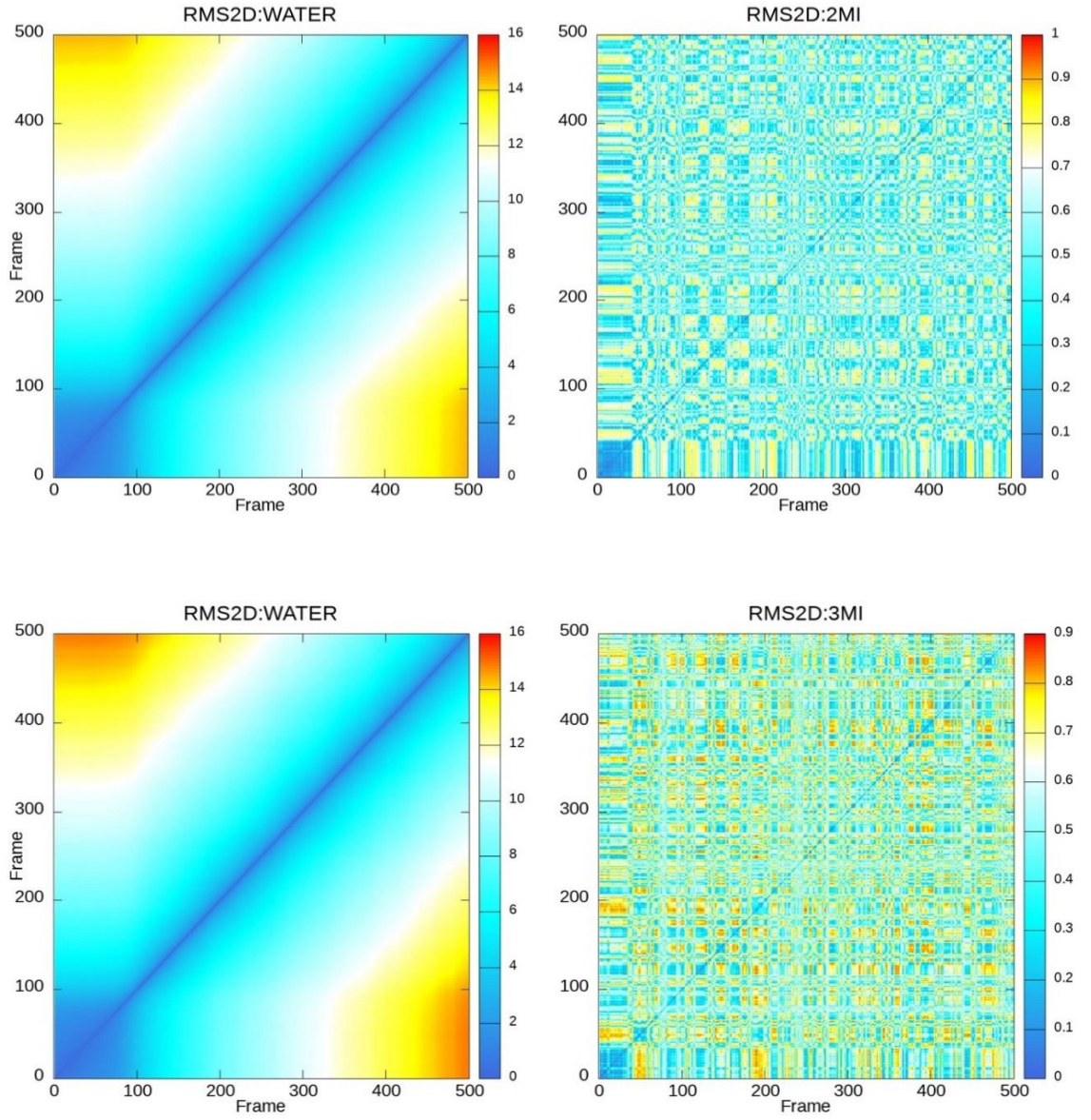
Şekil 4.22. Indole molekülünün pozisyonlarına göre RMSD değerleri.



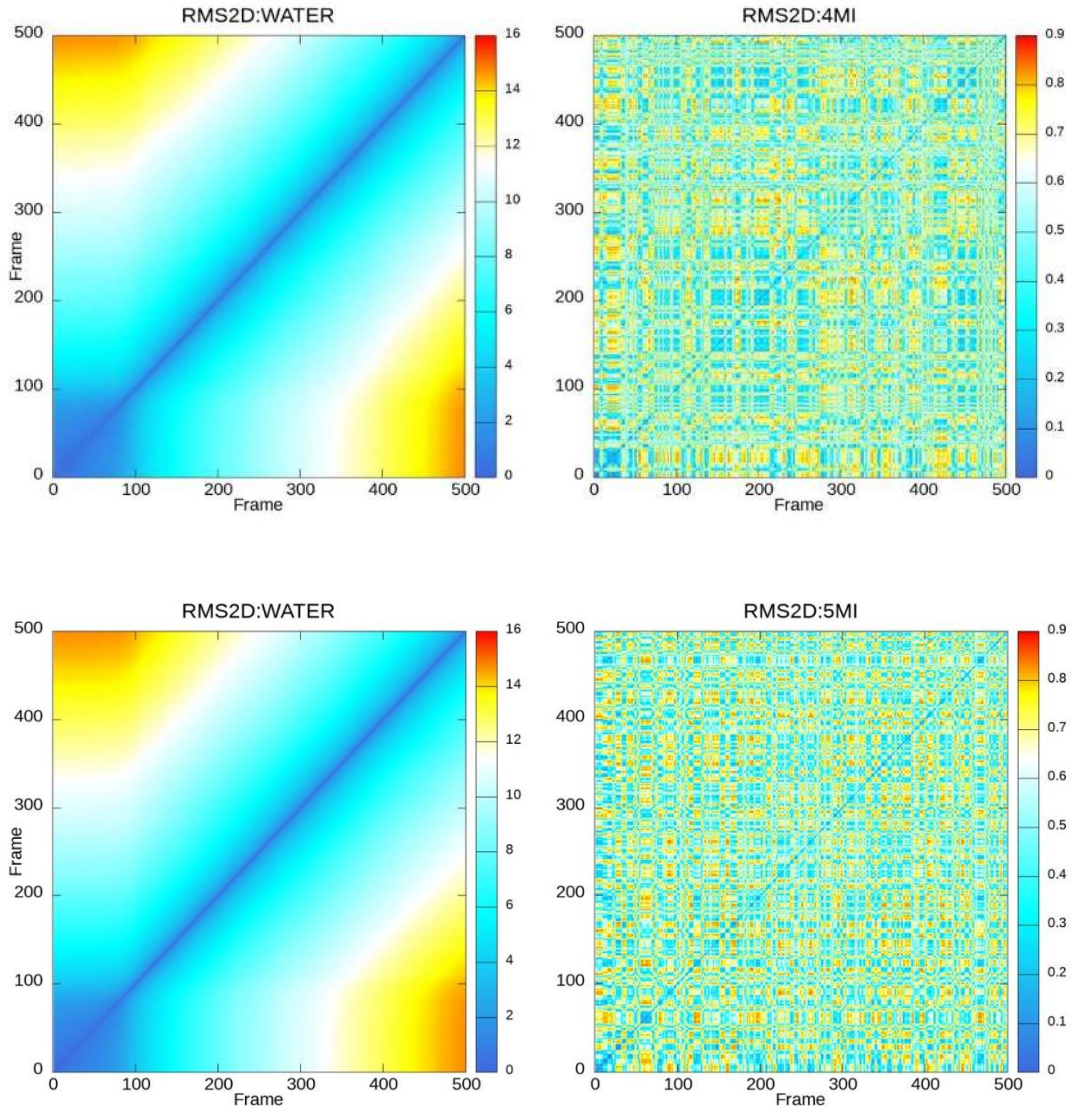
Şekil 4.23. Su Moleküllerin (TIP3P) molekülünün pozisyonlarına göre RMSD değerleri.



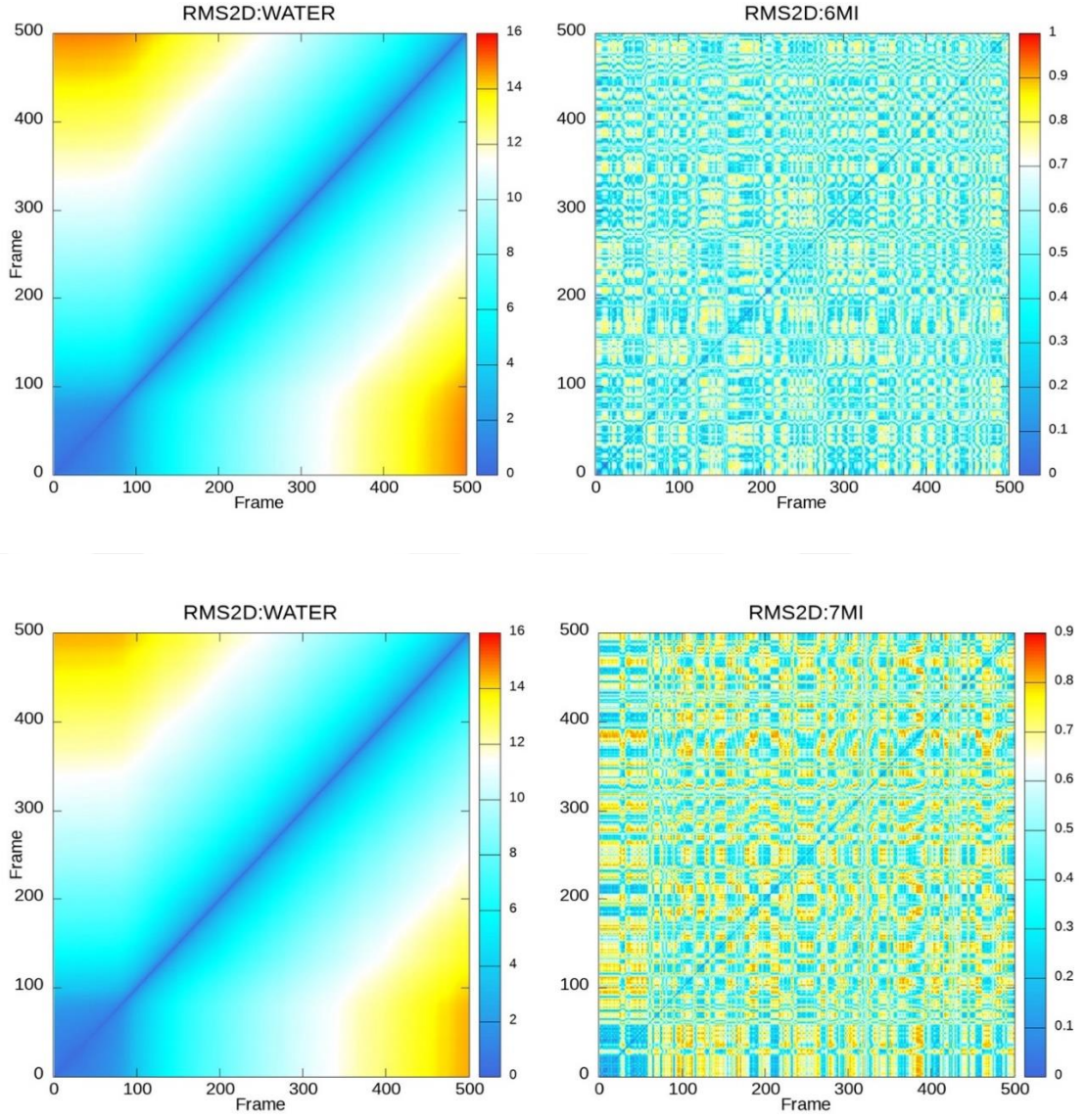
Şekil 4.24. 1MI ve Su Moleküllerin (TIP3P) molekülünün 2 boyutlu ilk 140 karedeki (Frame) hareketinin 2RMSD haritası.



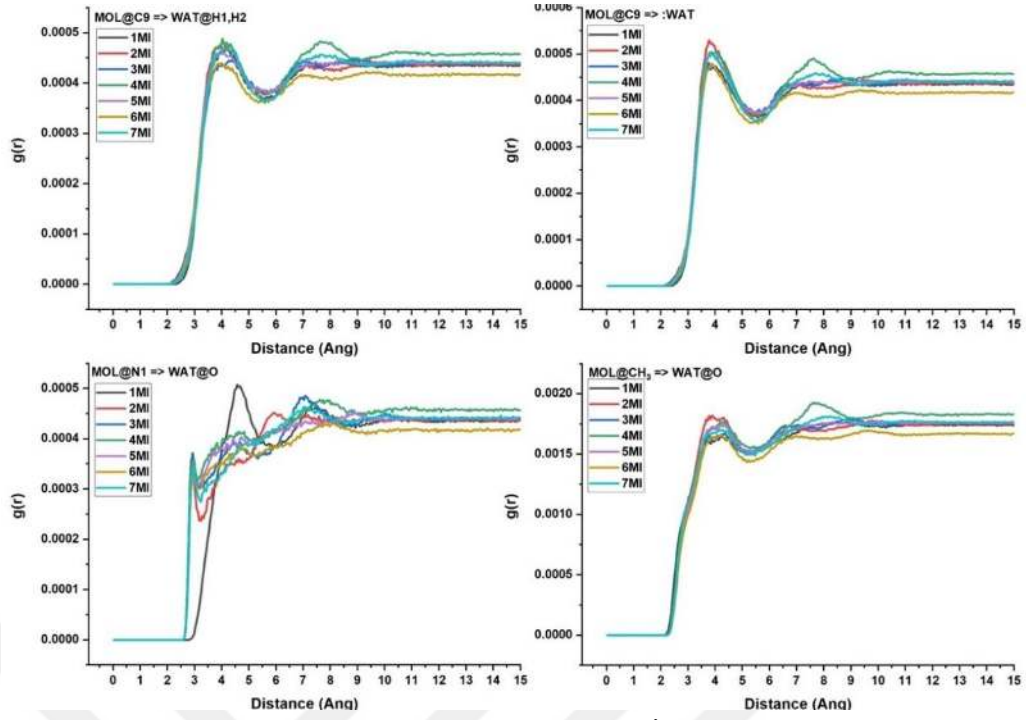
Şekil 4.25. 2MI-3MI ve Su Moleküllerin (TIP3P) molekülünün 2 boyutlu ilk 500 karedeki (Frame) hareketinin 2RMSD haritası.



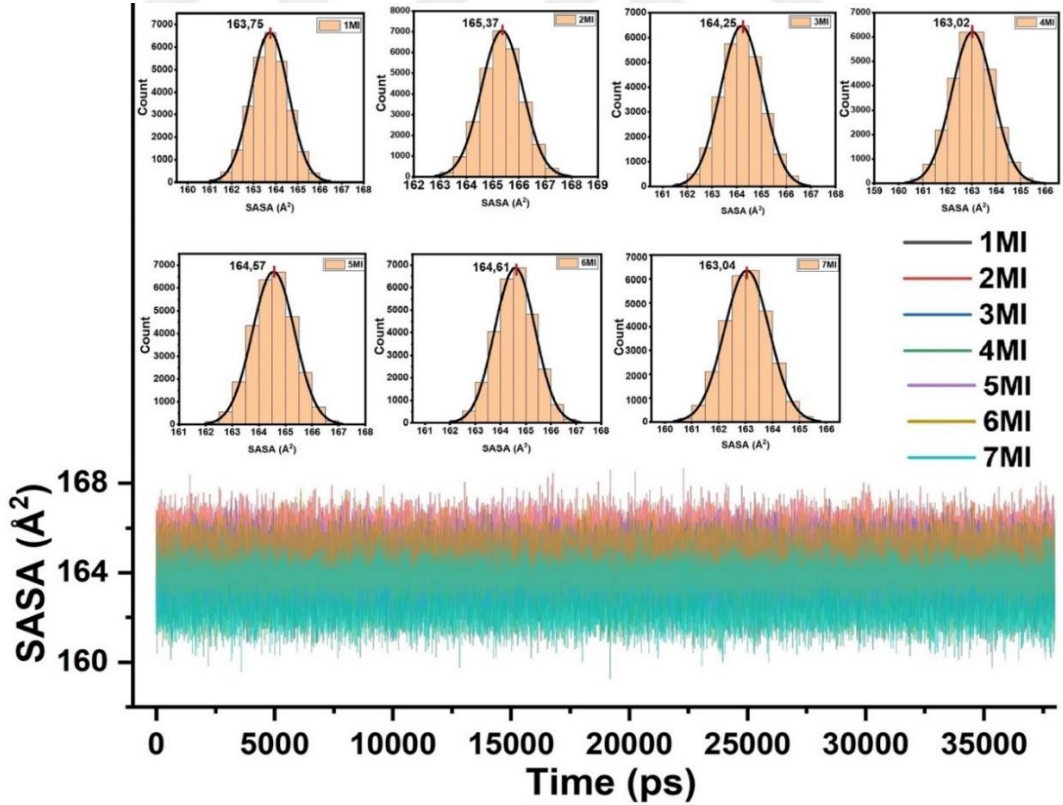
Şekil 4.26. 4MI-5MI ve Su Moleküllerin (TIP3P) molekülünün 2 boyutlu ilk 500 karedeki (Frame) hareketinin 2RMSD haritası.



Şekil 4.27. 6MI-7MI ve Su Moleküllerin (TIP3P) molekülünün 2 boyutlu ilk 500 karedeki (Frame) hareketinin 2RMSD haritası.



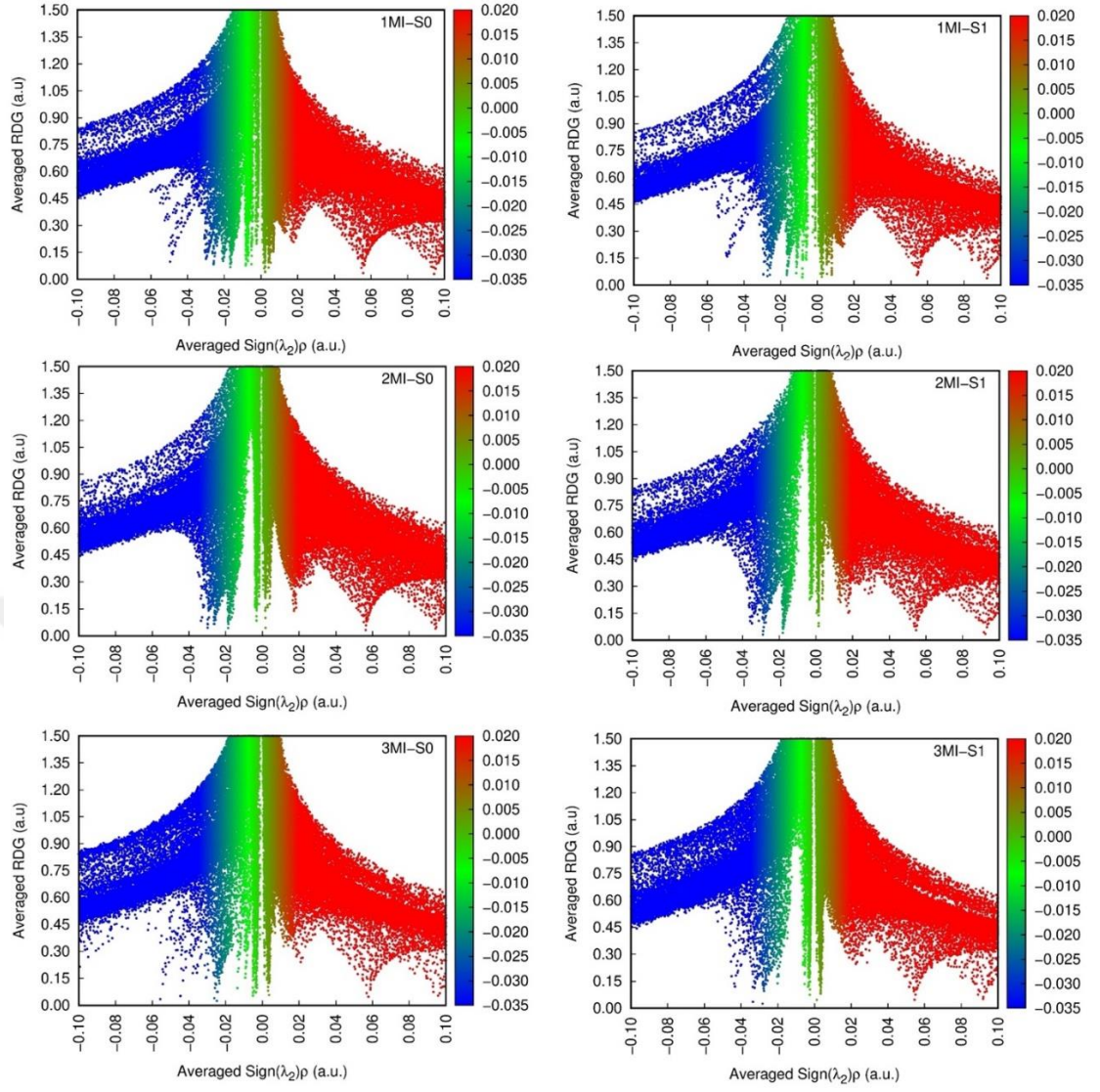
Şekil 4.28. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF); İndole molekülü üzerindeki su molekülü ve atomları ile radyal dağılımları.



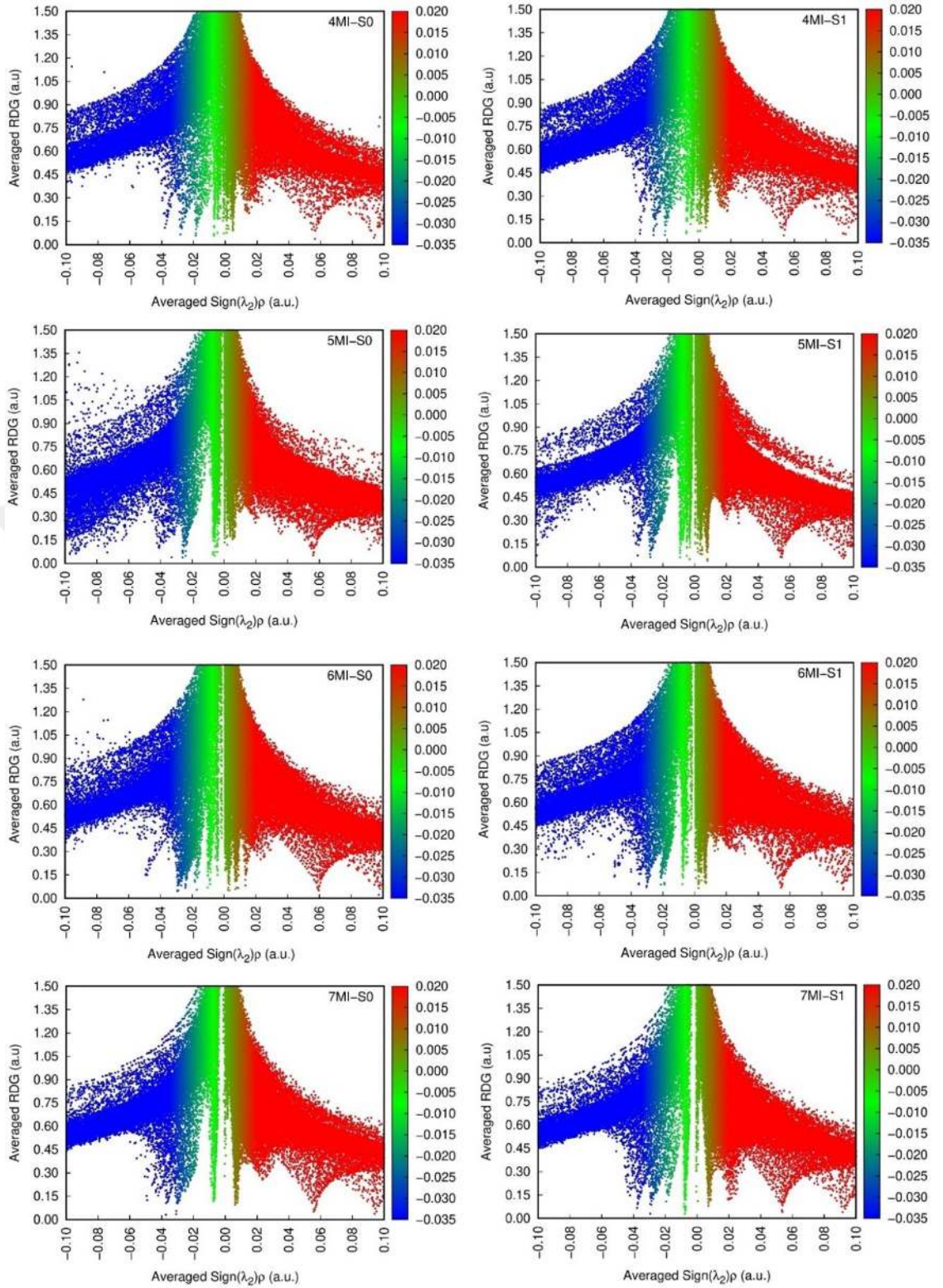
Şekil 4.29. Indole molekülü üzerinde çözücünün erişebileceği (dielektrik etkileşme yapabileceği) yüzey alanı ve onların Normal dağılım ile ortalama değerleri.

MM seviyesinde 5,5 ns zaman zarfında molekülün metil grubu ve azot atomunun su molekülü ile seçilen referans noktasından dağılımları radyal dağılım fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. Şekil 4.28’de gösterildiği gibi, Metil grubundaki karbon atomları ile su moleküllerinin hidrojenleri tüm hacim içinde ortalama 3,5 Å dağılım yapmıştır. Elektronegatifliği yüksek iki molekül olan azot ve su molekülünün oksijenleri 2,2 Å ortalama dağılım gösterirken, 1MI bunun dışında kalmıştır. Çünkü 1MI molekülündeki azot atomuna bağlı metil grubu olduğundan ancak 4 Å -5 Å arasında difüze etmiştir. Şekil 4.28 tüm grafikler hedef molekülünün akışkan bir çözelti içinde olduğunu ispatlamaktadır.

Hedef ligandın atomik çaplarının oluşturduğu van der Waals yüzey alanı ile çözelti atomun etkileşebileceği bölgelerin nümerik değerleri Şekil 4.29’daki gibi hesaplandı. Bu yöntemin adına çözeltinin yüzeyde erişebildiği bölge (SASA) olarak adlandırılır. SASA bölgeleri simülasyon boyunca 160 -168 Å² arasında olduğundan kayda değer bir değişim sergilenmemiştir. Çıkan dağılımın sonucu normal bir Gaussian dağılımı içine yerleştirildiğinde ortalama 164 Å² lik bir alan yüzeyi maksimum değere ulaşmıştır.



Şekil 4.30. 1MI, 2MI ve 3MI: Moleküler dinamik simülasyon boyunca taban ve birinci uyarılmış durumların ortalama kovalent olmayan etkileşimleri (aRDG).

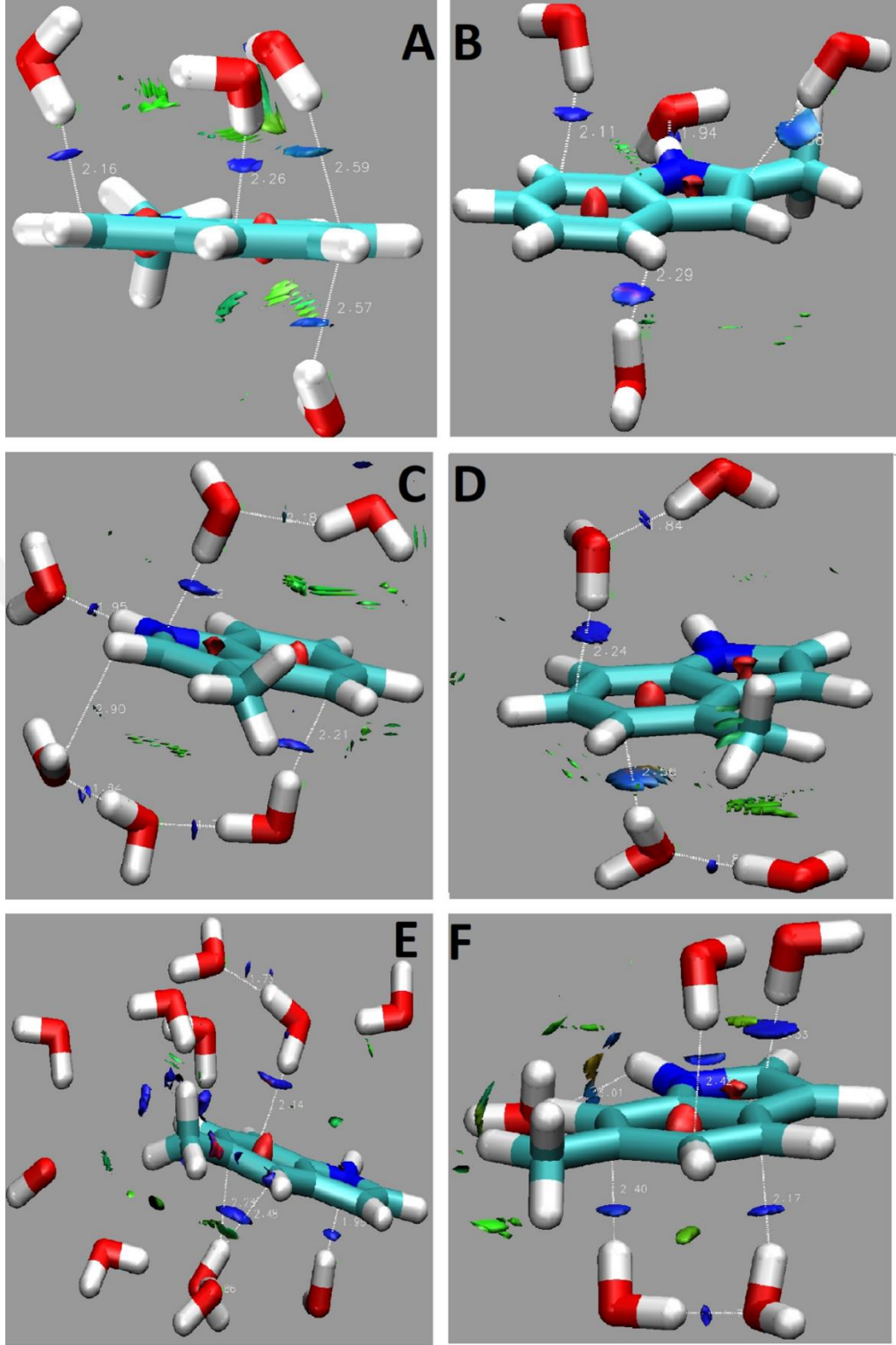


Şekil 4.31. 4MI, 5MI, 6MI ve 7MI: Moleküler dinamik simülasyon boyunca taban ve birinci uyarılmış durumların ortalama kovalent olmayan etkileşimleri (aRDG).

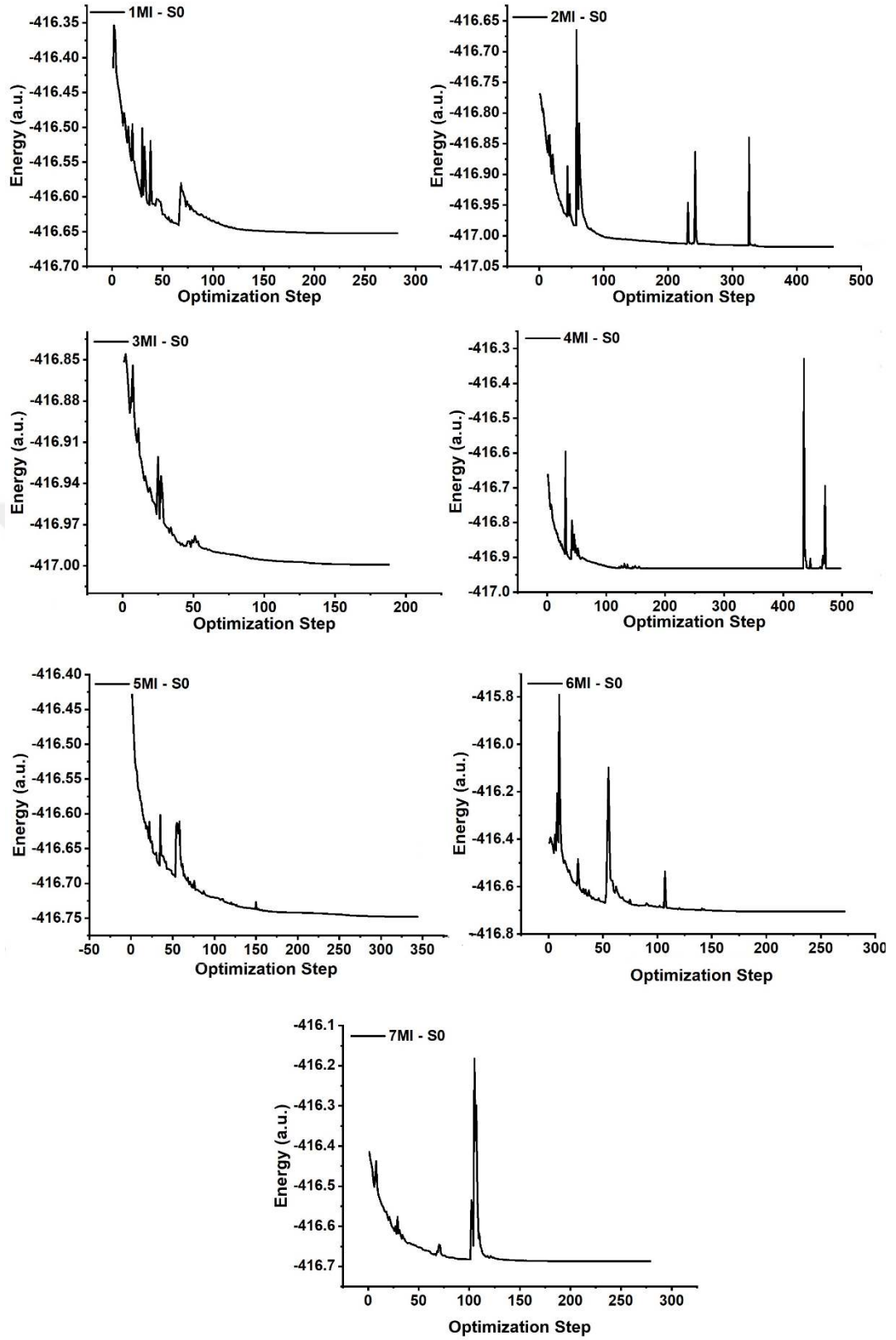
Taban ve uyarılmış durumların zayıf etkileşimleri Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 de gösterilmiştir. Moleküler arası etkileşimler yoğunluğu azaltılmış gradyant metodu

(aRDG) ile yapılmıştır. Tüm çizimler renk spektrumu kırmızı ile mavi arasında olacak şekilde modellenmiştir. Renklerin anlamı, mavi: hidrojen bağı etkileşimlerini, yeşil: vander Waals etkileşimlerini ve kırmızı: itme etkileşimlerini simgeler. Nümerik değerler olarak bakıldığında ± 0.02 arasında zayıf van der-Waals etkileşimleri gösterir. Bu değerin sol tarafına doğru etkileşen moleküller artmakta iken, sağ tarafa doğru ise siterik etki artmaktadır. Çalışma kapsamında QM/MM optimize edilmiş yapılar kullanılarak hem taban durumda ve hem de uyarılmış durumdaki Indole moleküllerinin su molekülleriyle 140 femtosaniye boyunca ortalama zayıf etkileşimleri (aRDG) hesaplanmıştır. 3MI molekülünün taban durumunda Hidrojen bağı yapmış su molekülleri, uyarılmış duruma geçildiğinde bir 0,06 a.u. kuyruğunun birinin yok olduğu görülmektedir. Diğer kuyruklardaki değişimler Şekil 4.31’de açıkça görülmektedir.

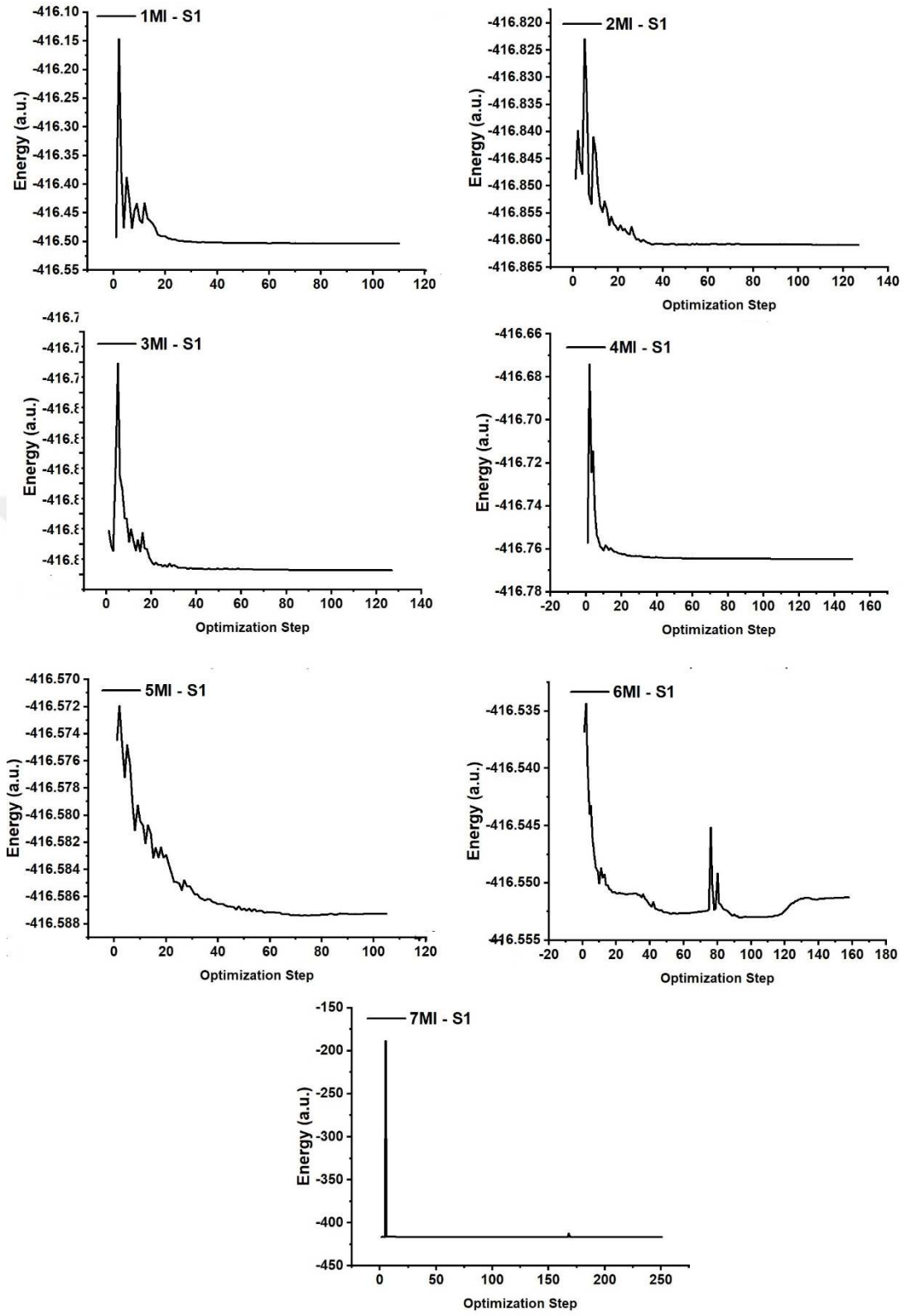
aRDG grafiksel halinin üç zayıf etkileşiminin 3 boyutlu görünümü Şekil 4.32 görülmektedir. Taban durumda 5 Å civarındaki ortalama etkileşimler kısıtlanarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu yaklaşım seviyesinde 1MI molekülünde 4 adet su molekülü Hidrojen bağı etkileşimi yapacak kadar yakınlaşmıştır. Buda ortalama 2,10 Å ile 2,59 arasında mesafelerde kalmıştır. 2MI molekülünde bu etkileşim mesafesi 1.94 Å kadar düşerek daha güçlü bir hidrojen bağı etkileşimi yapmıştır. Bu mesafeler Şekil 4.30 da açıkça görülmendiğinden dolayı üç boyutlu analizlerin önem arz etmektedir. Diğer Indole metil türevlerinin taban durumdaki etkileşim mesafeleri Şekil 4.32 de gösterilmiştir. Su molekülleriyle en çok zayıf etkileşim halinde olan molekül 6M’dır. 6MI merkezli, yarı çapı 5 Å civarında 16 adet su molekülü hem kendi içinde hem de 6MI ligandıyla zayıf etkileşimleri vardır.



Şekil 4.32. Zayıf etkileşimlerin 3 boyutlu gösterimi. Mavi dağılımlar Hidrojen bağı etkileşimlerini, yeşil dağılımlar van der Waals etkileşimlerini, merkezdeki kırmızı bölge itme kuvvetlerini temsil eder. A) 1MI, B) 2MI, C) 3MI, D) 4MI, E) 5MI, F) 6MI



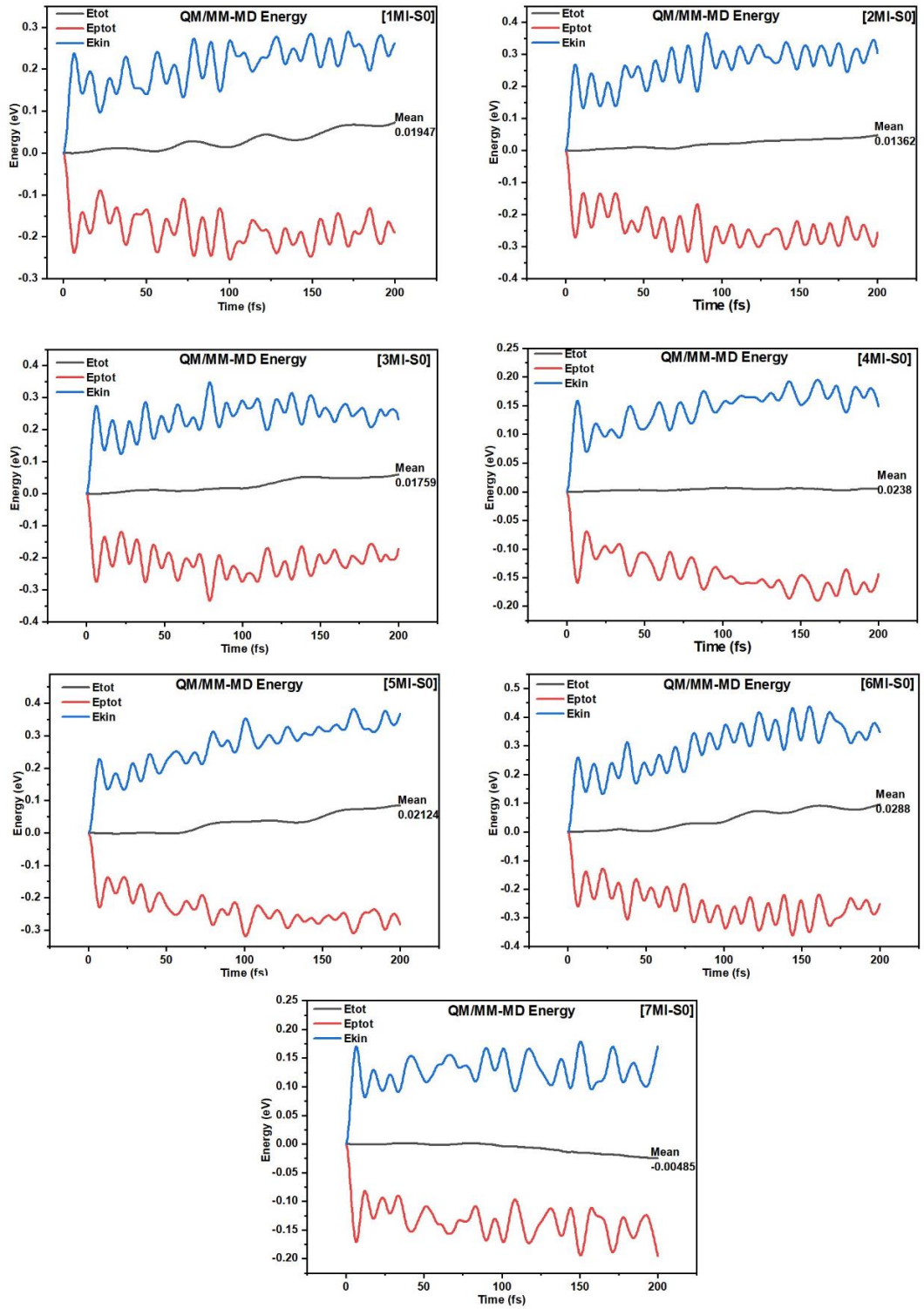
Şekil 4.33. QM ve MM seviyede eş zamanlı taban durumunun optimizasyon basamaklarının enerji ile değişimi.



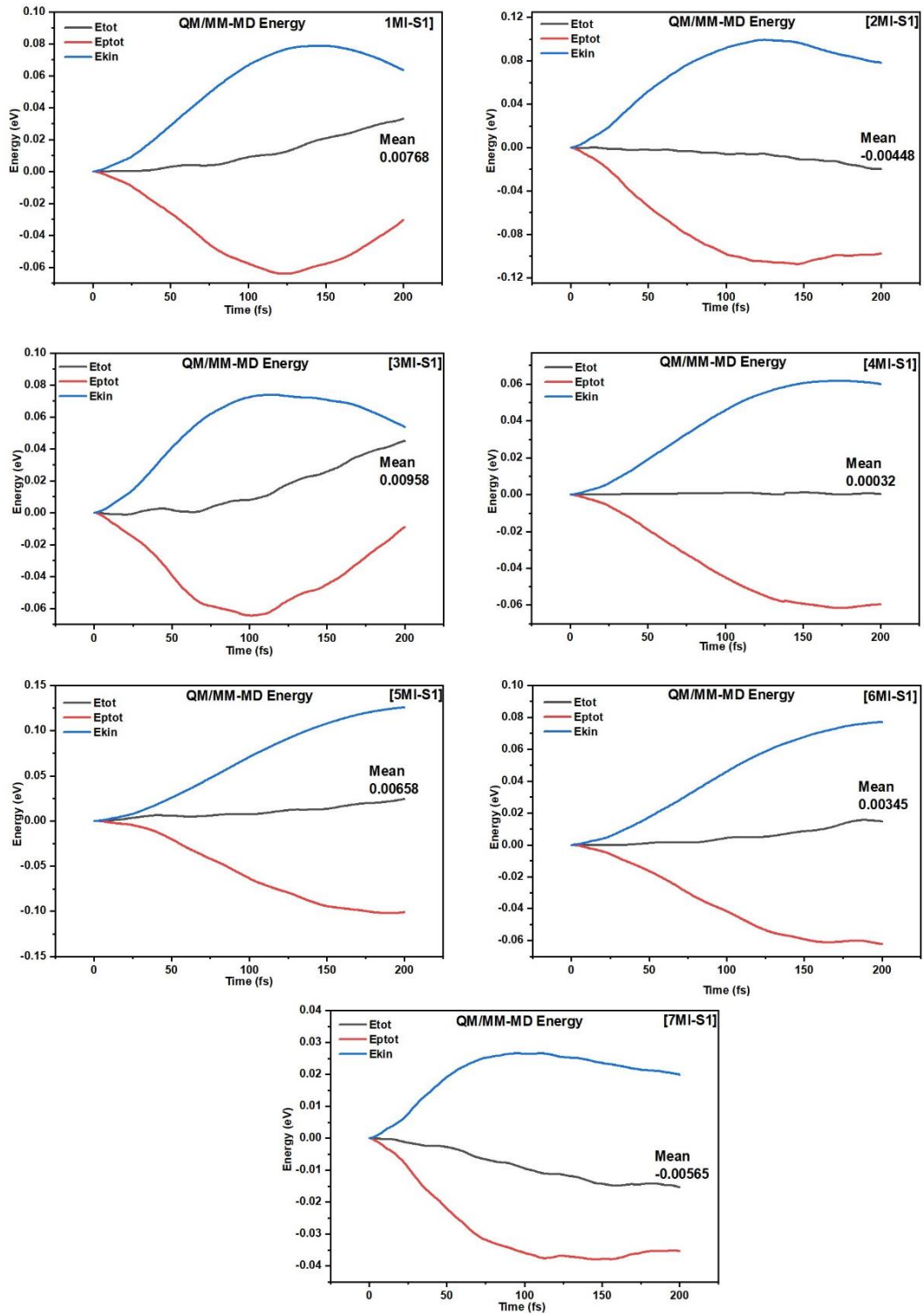
Şekil 4.34. QM ve MM seviyede eş zamanlı birinci uyarılmış durumun optimizasyon basamaklarının enerji ile değişimi.

Uyarılmış durumların elektronik geçiş özellikleri araştırılması ancak doğru bir optimize yapı sayesinde sağlanabilir. Bu bağlamda eş zamanlı olarak MM minimizasyonla birlikte QM optimizasyon geometrileri hesaplandı. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de toplam taban ve birinci uyarılmış durumların optimizasyon basamakları ile enerjide değişimi görülmektedir. Her iki şekilde de tüm başlangıç durumları enerji seviyelerden başlanmıştır. Bu normalde QM olarak optimizasyon basamaklarında beklenen bir durum olmasına rağmen, optimizasyona seçilen başlangıç yapısı MM seviyesindeki, yani Şekil 4.20’deki minimum enerjiye sahip geometrik yapıdır. Özellikle taban durumdaki 2MI ve 4MI “ikiyüzüncü” optimizasyon basamağından sonra enerjide kararlı bir plato çizmeye başlamışken, aniden enerjide yüksek bir sıçrama hareketleri görülmüştür. Bu sıçramanın nedenini anlayabilmek için moleküllerin tüm optimizasyon basamakları VMD programında görsel bir analizi yapılmıştır. Değerlendirme sonucunda, ligand molekülüne yaklaşan bazı su moleküllerin ani bir geometrik sıçrama hareketi olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu bu hareketin bir benzeri uyarılmış durumdaki optimizasyon basamağındaki 6MI molekülünde de görülmektedir. Enerjide ani sıçrama yapan librasyon hareketleri belli bir optimizasyon belirli basamak sonrasında durağan hale gelerek QM/MM seviyesinde optimize yapılar elde edilmiştir.

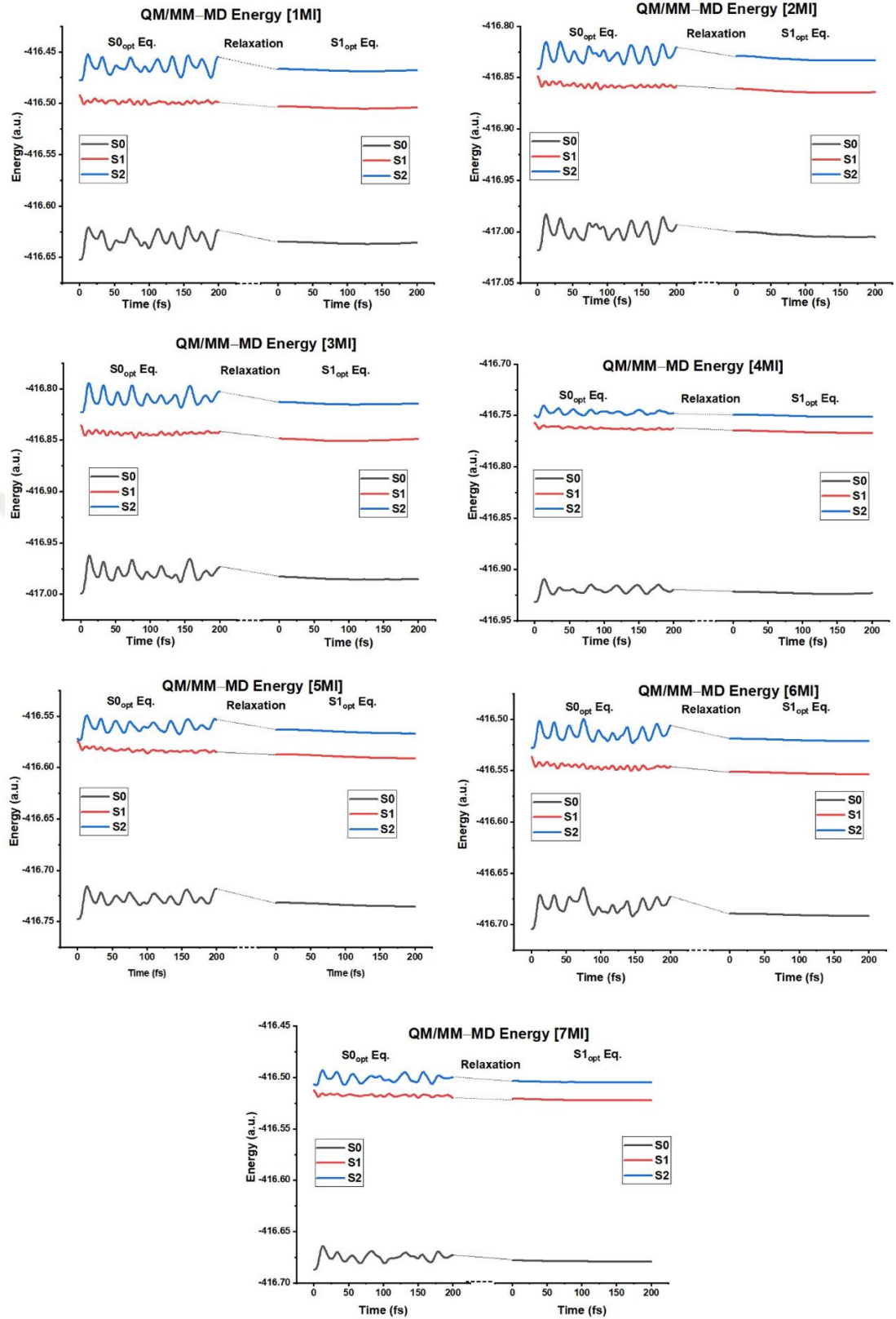
QM/MM optimizasyonun elde edilen optimize geometriler kullanılarak statik ve dinamik (200 fs) enerji hesaplanması gerçekleştirildi. Statik hesaplama ise, optimize olmuş taban ve uyarılmış durumun sadece o anki yapının elektronik enerji bantları hesaplanarak soğurma ve emisyon enerjileri elde edilmiştir. Bu hesabın adı QM/MM statik hesaplamasıdır. Bir sonraki aşama olarak, MM seviyesinde yapılan modellemenin bir benzeri gibi, toplam potansiyel enerjinin dalgalanması araştırıldı. Elde edilen bulgular Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’ daki gibidir. Her iki şekilde de ortalama değerden sapmalar nümerik olarak çok küçüktür. Taban durumdaki potansiyel enerji 200 fs boyunca değişkenliği dalgalı bir yapıda iken, birinci uyarılmış durumundaki kinetik ve potansiyel enerji 100 fs kadar azaldığı daha sonra yükseldiği görülmektedir. Uyarılmış durumda sistemdeki enerji değişimi taban duruma göre daha yavaş kalmıştır.



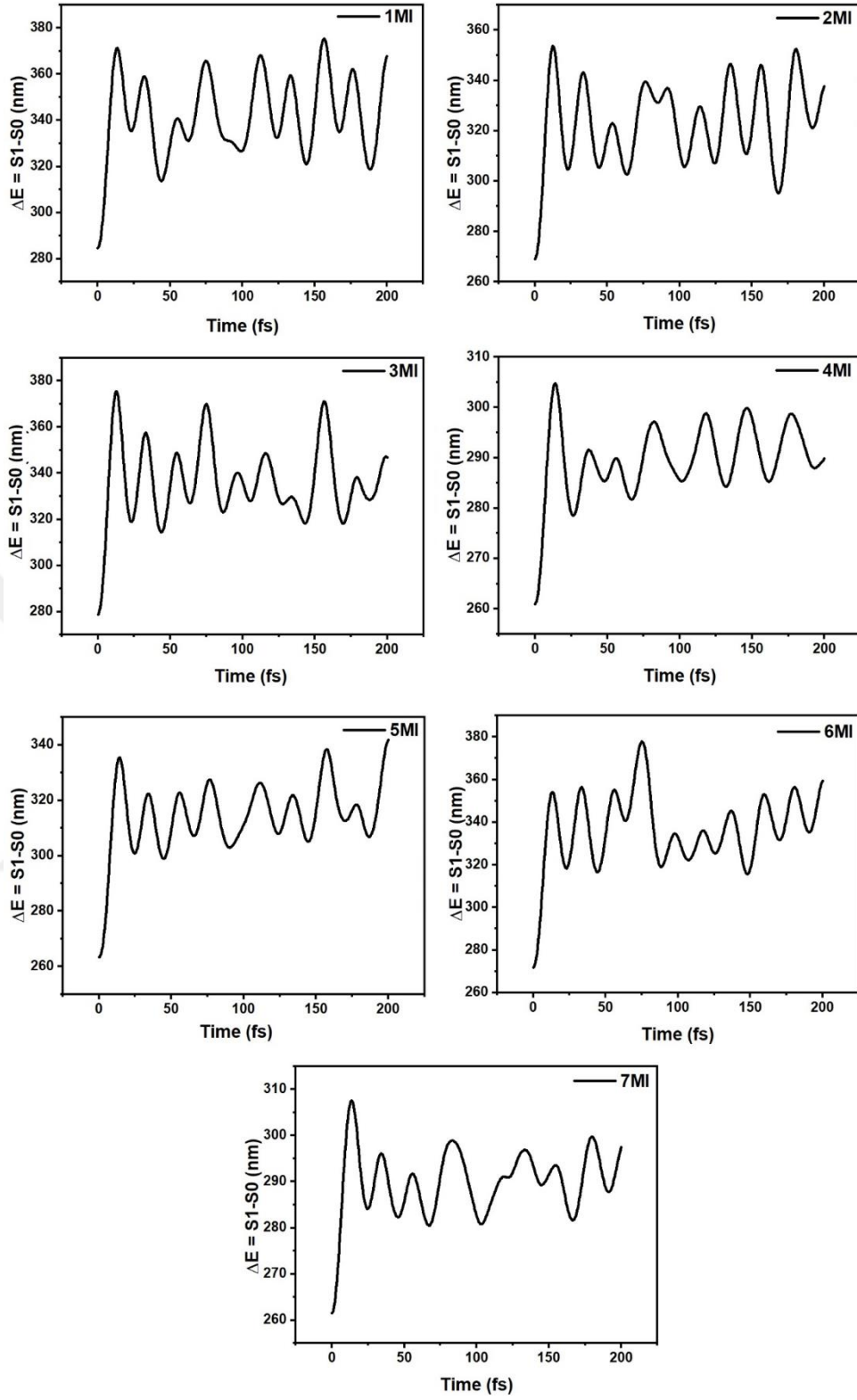
Şekil 4.35. Taban durumunun ilk 200 femtosaniye süresince moleküler mekanik enerji değişimleri, Etot: Toplam Enerji, Eptot: potansiyel enerji, Ekin: kinetik enerji.



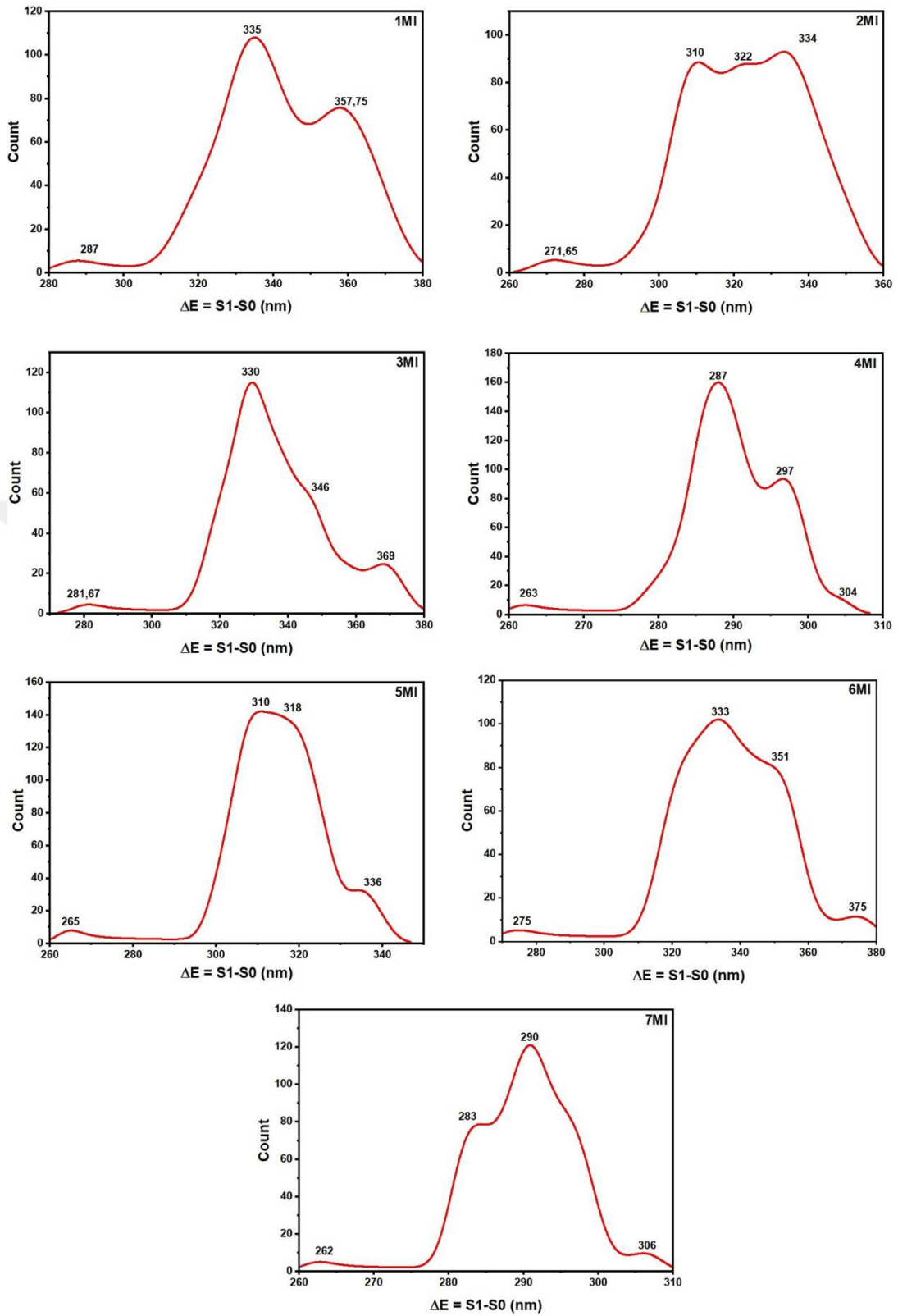
Şekil 4.36. Birinci uyarılmış durumunun ilk 200 femtosaniye süresince moleküler mekanik enerji değişimleri, Etot: Toplam Enerji, Eptot: potansiyel enerji, Ekin: kinetik enerji.



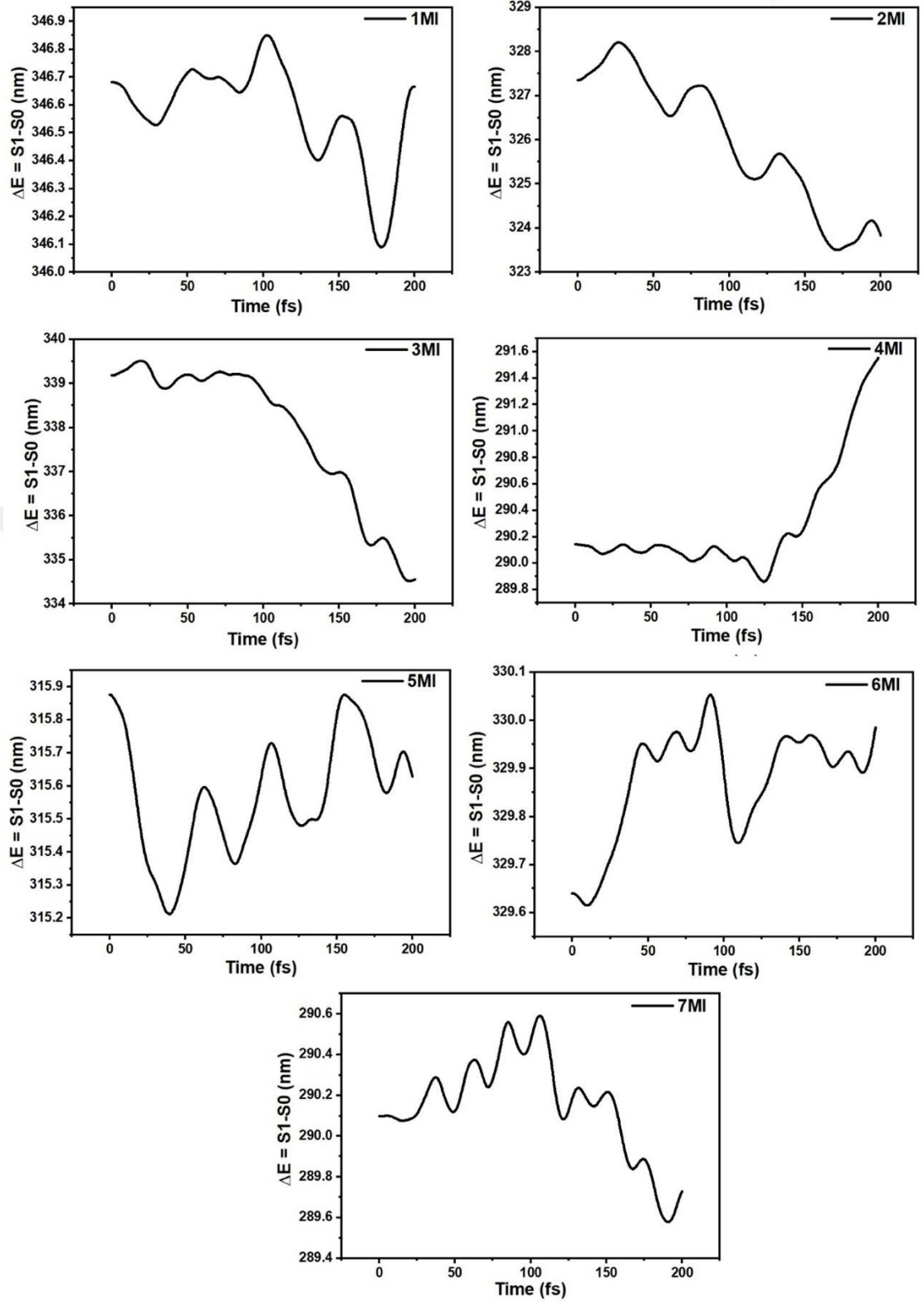
Şekil 4.37. Taban ve uyarılmış kararlı durumların dengede olmayan durumlar için 200 fs boyunca enerji dalgalanması.



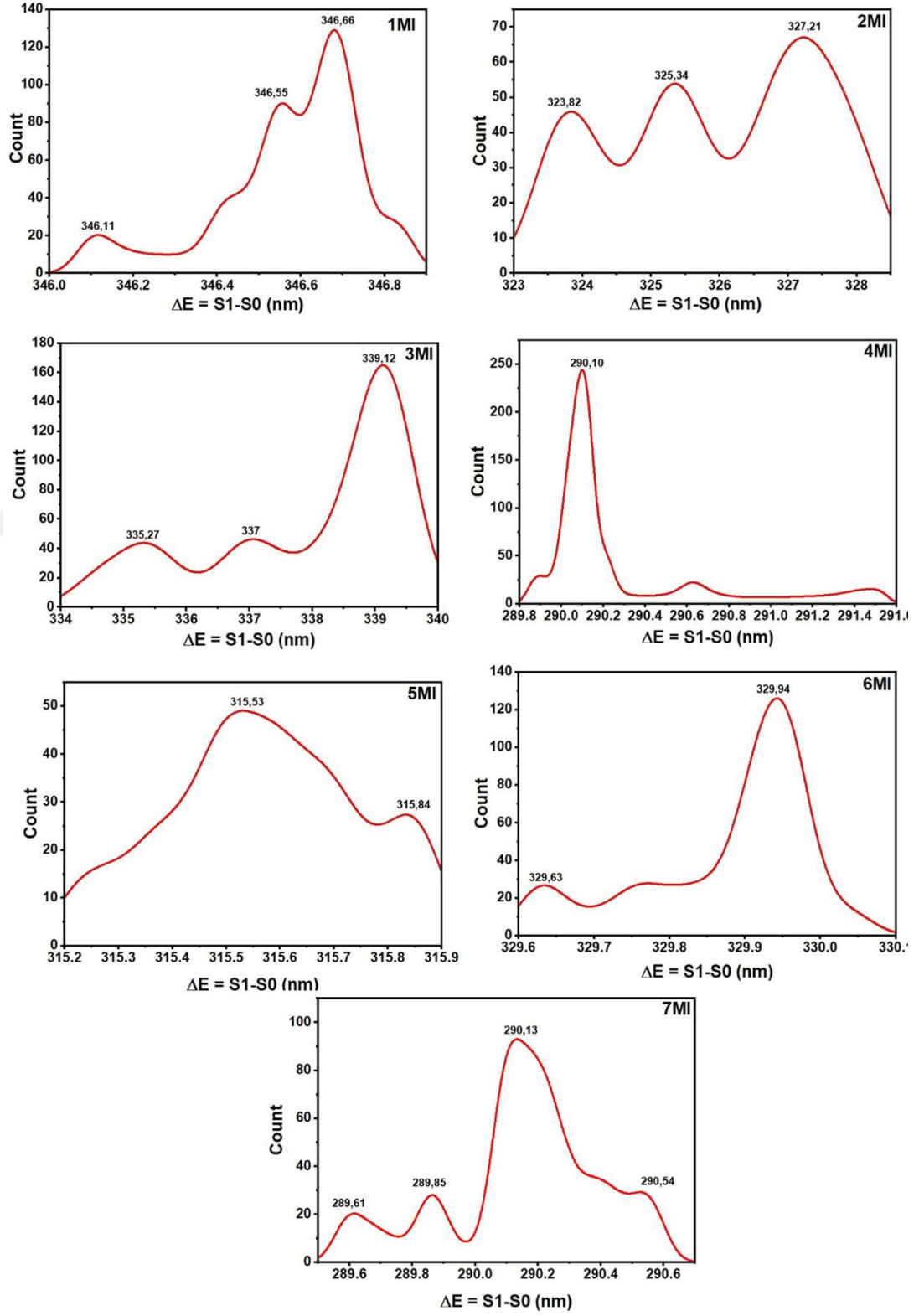
Şekil 4.38. Taban durumundaki kararlı durumların (S_0 eq opt) enerji farkının 200 femtosaniye süresince dalgalanması.



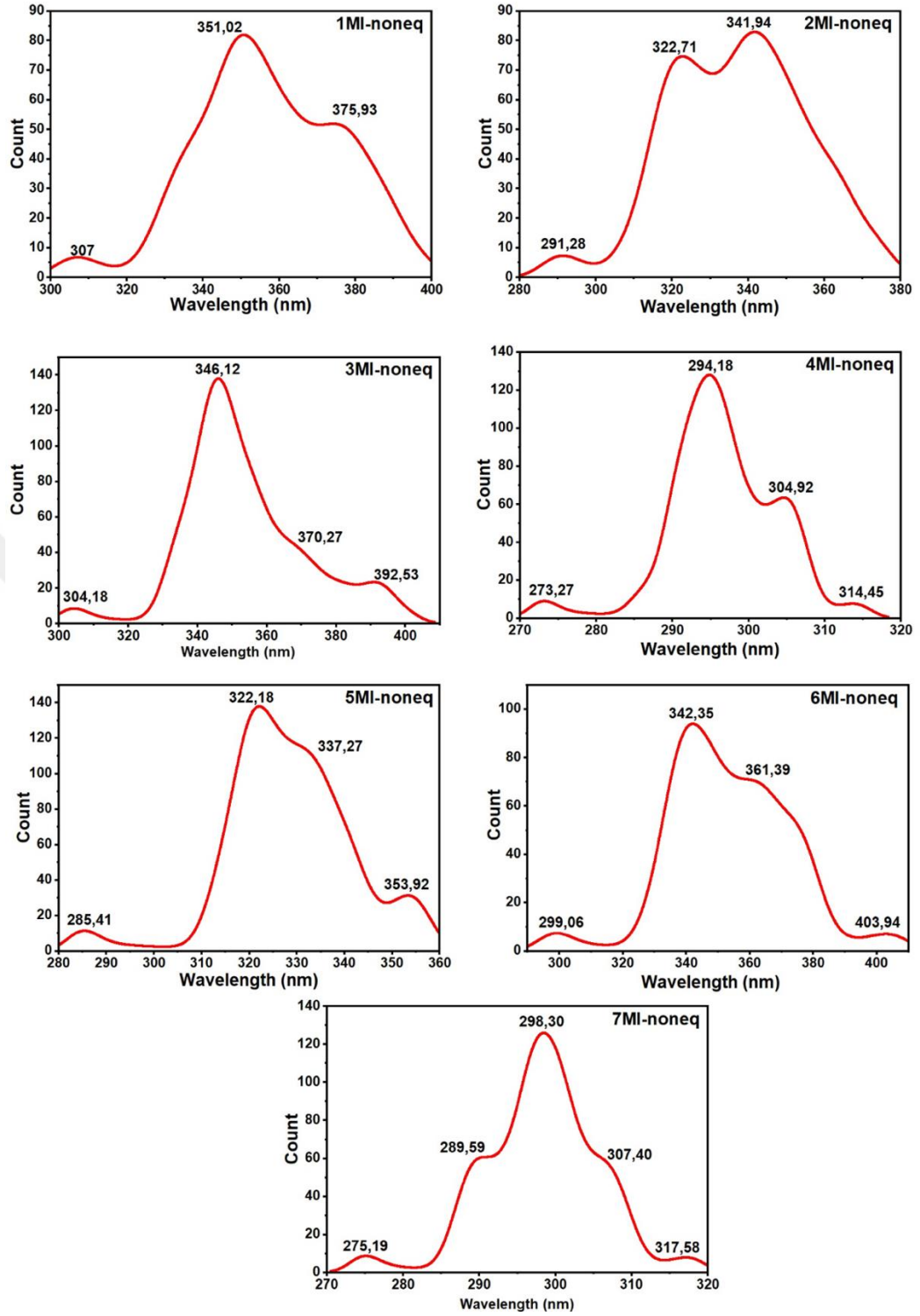
Şekil 4.39. Enerjideki dalgalanmaya göre (Şekil 4.36) Soğurmanın Kernel Yoğunluk Dağılımının zirve yaptığı noktalar.



Şekil 4.40. Uyarılmış durumundaki kararlı durumların (S_1 eq opt) enerji farkının 200 femtosaniye süresince dalgalanması.



Şekil 4.41. Enerjideki dalgalanmaya göre (Şekil 4.38) Emisyonun Kernel Yoğunluk Dağılımının zirve yaptığı noktalar.



Şekil 4.42. Taban durumundaki kararlı durum (S_0 eq opt ile uyarılmış durum arasındaki uyarılmış durumundaki kararlı durumların (S_1 eq opt) enerji farkı ile oluşturulan denegede olmayan Emisyonun Kernel Yoğunluk Dağılımının zirve yaptığı noktalar.

Tablo 4.24. Su molekülü için hesaplanan LR, SS, QM/MM statik ve QM/MM MD karşılaştırılmalı Soğurma ve Emisyon Enerjileri.

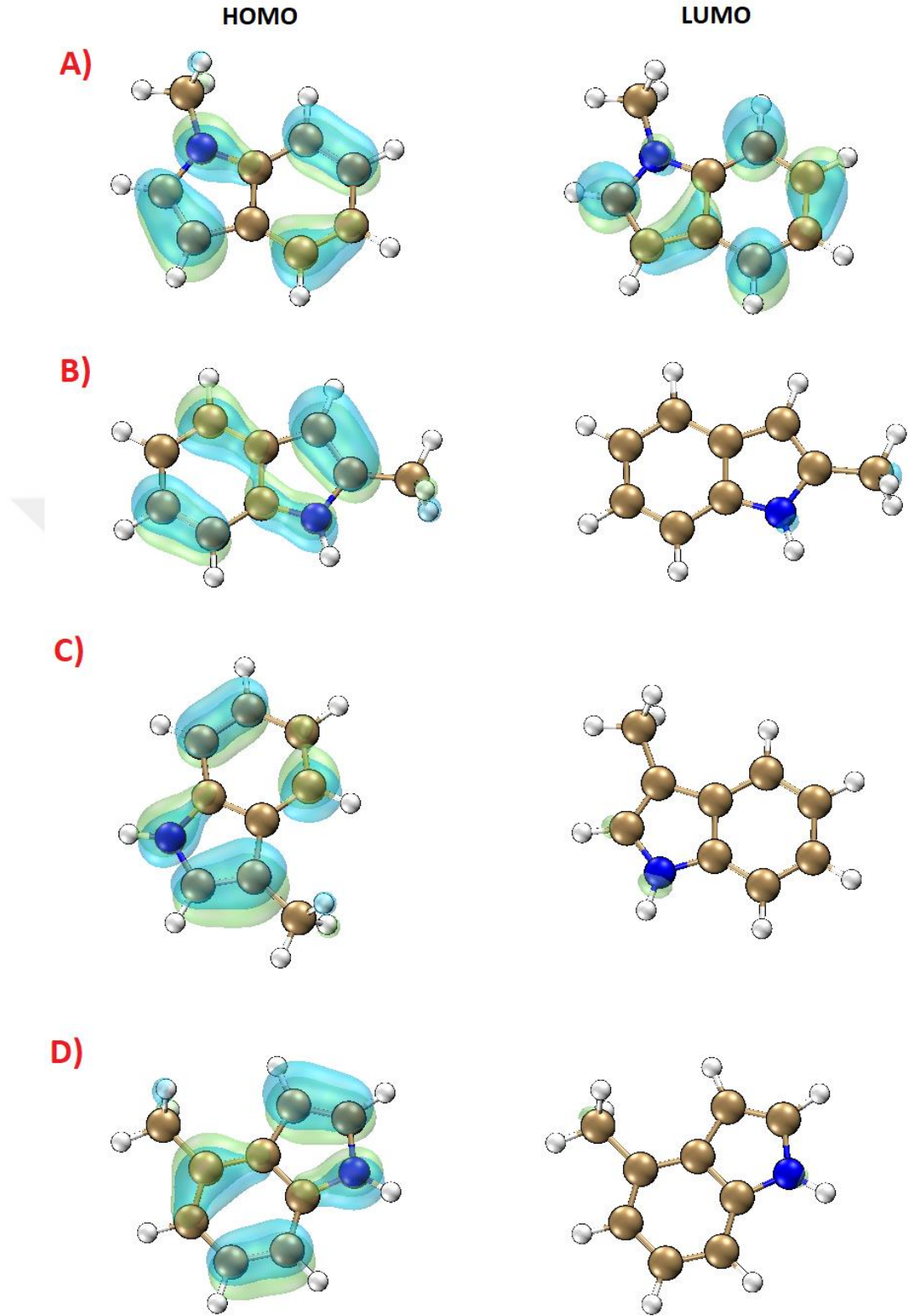
Soğurma						
		SCRF	SCRF - SS	QM/MM	QM/MM	
	Deneysel	- LR	neq	Static	md	
1MI	283,11 / 293,22	277,93	285,85	284,4	287	
2MI	281,06 / 287,65	270,68	280,12	268,9	271,65	
3MI	281,55 / 289,85	279,63	290,54	278	281,67	
4MI	-	268,41	271,81	260,78	263	
5MI	268,25 / 294,11	273,21	279,34	263,17	265,25	
6MI	269,44 / 283	268,3	274,81	271,6	275	
7MI	266,09 / 277,27	265,34	269,76	261,33	262	
Emisyon						
		SCRF	SCRF - SS	QM/MM	QM/MM	QM/MM md -
	Deneysel	- LR	neq	Static	md	non-eq
1MI	356,18	335,45	362	346,43	374,99	351,75
2MI	359,11	329,76	359,34	327,11	353,57	341,94
3MI	370,31	351,41	388,82	338,93	375,27	370,27
4MI	-	309,97	324,12	289,92	302,75	
5MI	351,55	328,14	353,21	315,64	298,89	353,92
6MI	351,8	323,81	346,67	329,4	377,72	361,39
7MI	336,17	312,03	329,4	289,89	307,45	317,58

Taban durum ve ilk iki uyarılmış durumun QM/MM md enerji hesabının Şekil 4.37’de hesaplanmıştır. Grafikte sol tarafta düz çizgiyle giden kısım taban durumun optimize yapısı kullanılarak 200 fs boyunca değişimi, sağ tarafındaki ayrılmış kısım ise uyarılmış durumdaki optimize yapının enerjinin değişimini temsil etmektedir. Şekil 4.37-Şekil 4.42 arasında değerler enerji farklarının istatistiksel dağılımıdır. Bu farklar kararlı taban durum enerji ile kararsız durumdaki uyarılmış enerji farkından oluşuyorsa soğurma enerjisi, uyarılmış durumunun kararlı yani optimize yapısı ile taban durumdaki kararsız durumdaki enerji farkından oluşuyorsa emisyon enerjisinin Kernel dağılımı olarak adlandırılır. Enerjideki değişimi nm cinsinden, 200 fs boyunca

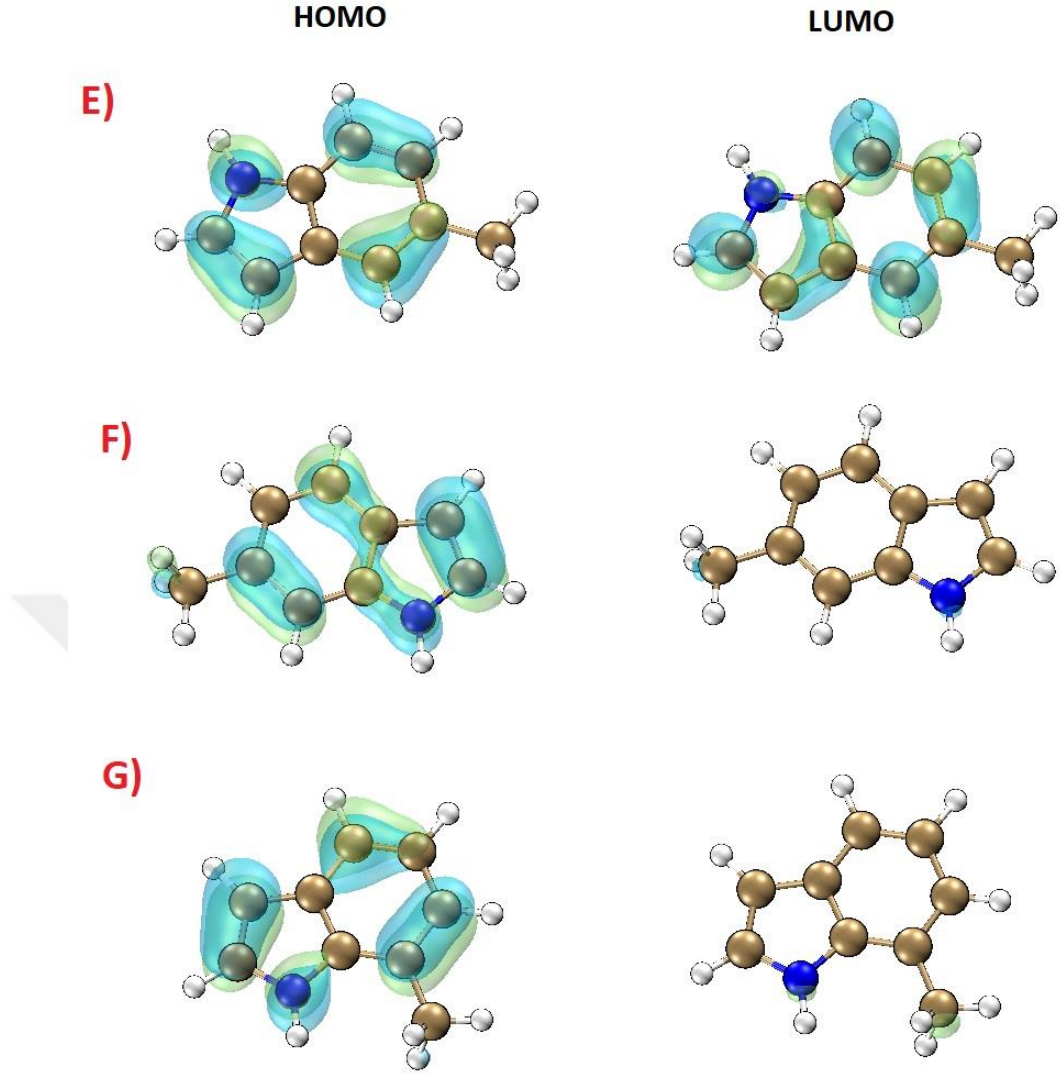
hedef molekülün çevredeki su baskıları altındaki değişimi hesaplanmıştır. Böylelikle hibrit yöntem kullanılarak Tablo 4.24 kullanılarak deneysel ifadelerle karşılaştırıldı. Dinamik hibrit yöntemin protik polar çözenler kullanıldığında deneyselle çok yakın sonuçlar verdiği göstermektedir.

Metil indole ve Coumarin türevlerinin moleküler orbital gösterimleri HOMO ve LUMO aşağıdaki şekillerde üçboyutlu olarak gösterilmiştir. Taban ve uyarılmış durumdaki elektron yoğunluk farkı (EDDM) ve negatif-pozitif yük merkezleri yeşil ve mavi alan ile Şekil 4.47 de gösterilmiştir.

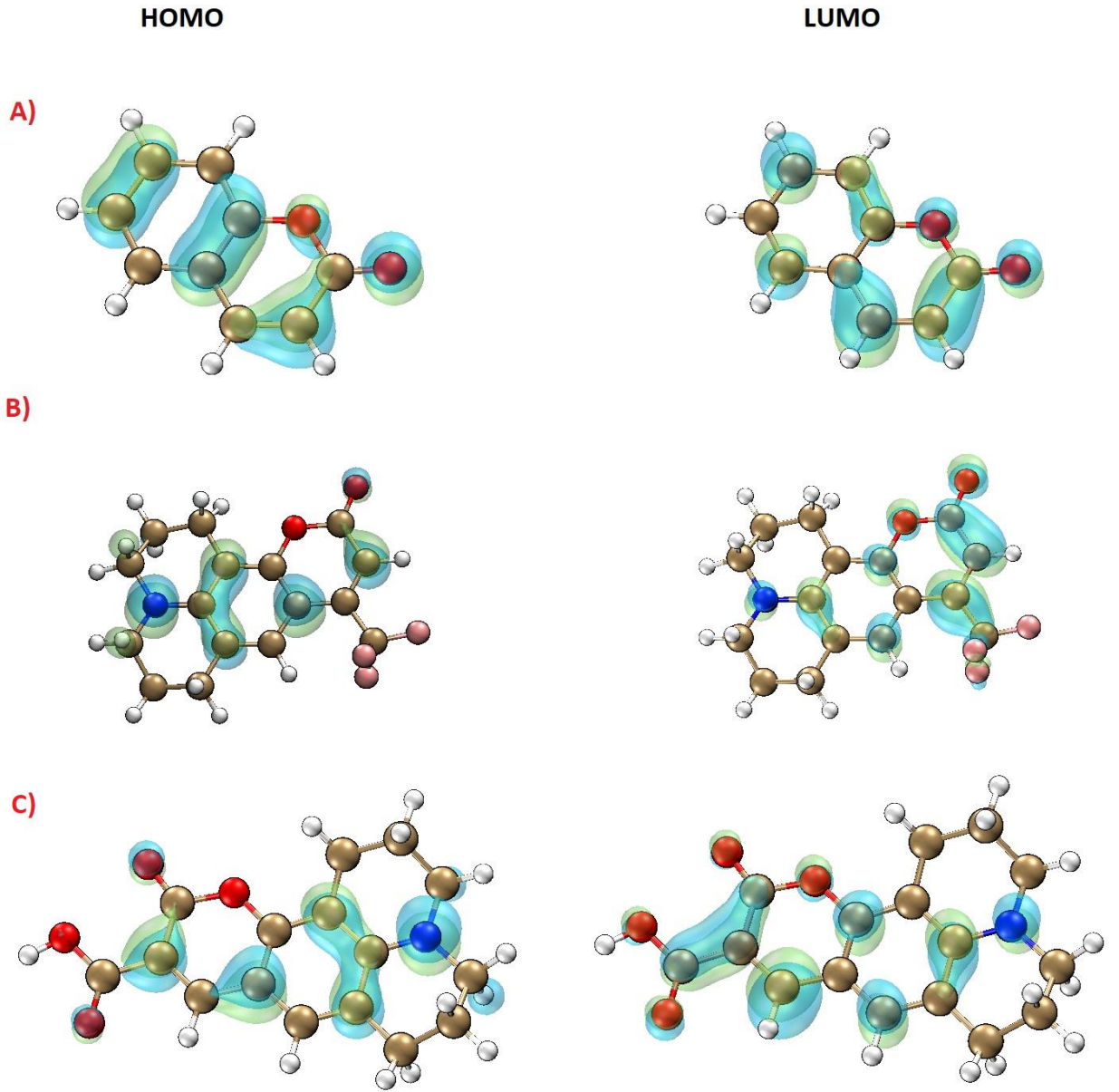




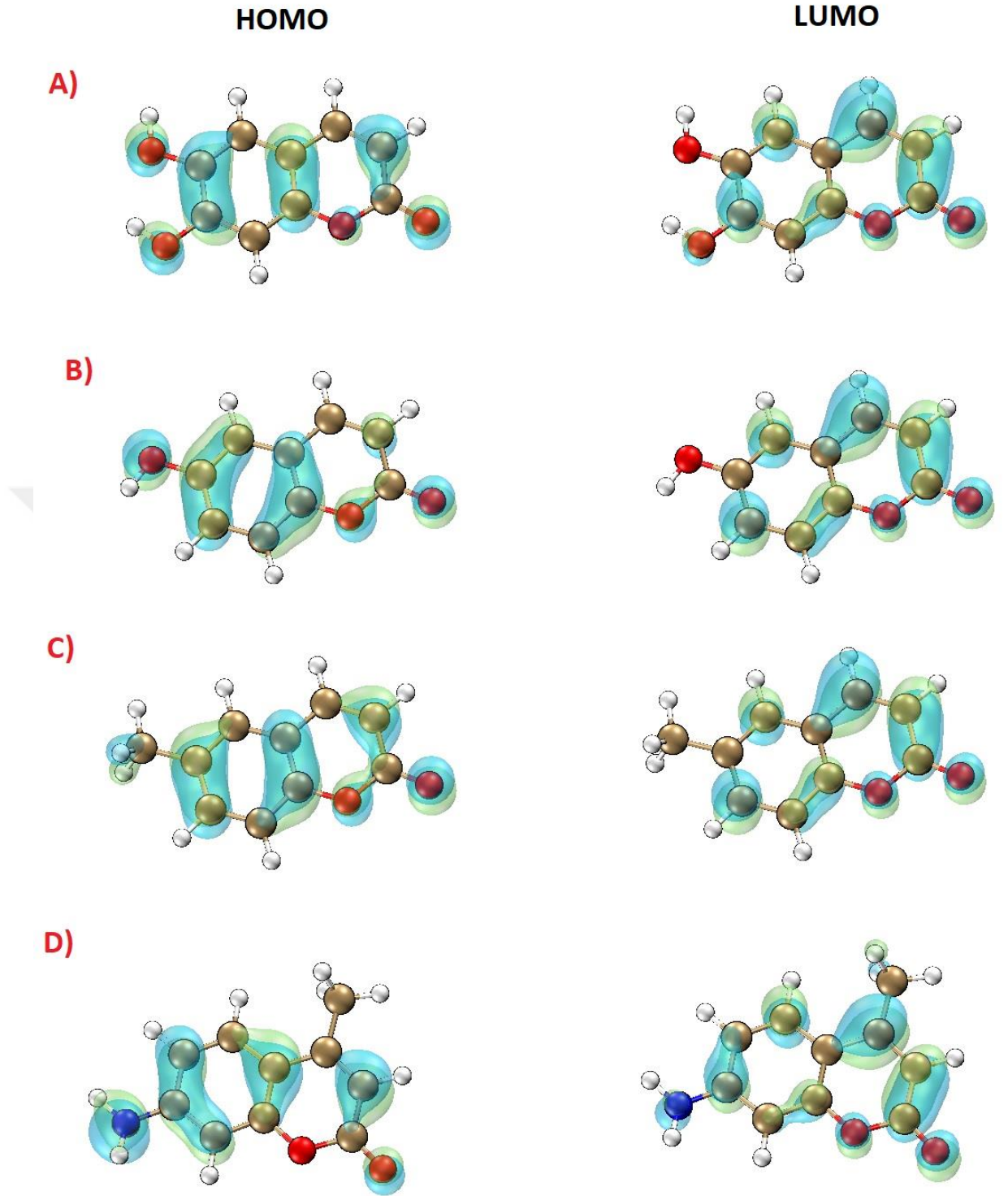
Şekil 4.43. A) 1MI, B) 2MI, C) 3MI, D) 4MI için moleküler orbital gösterimi



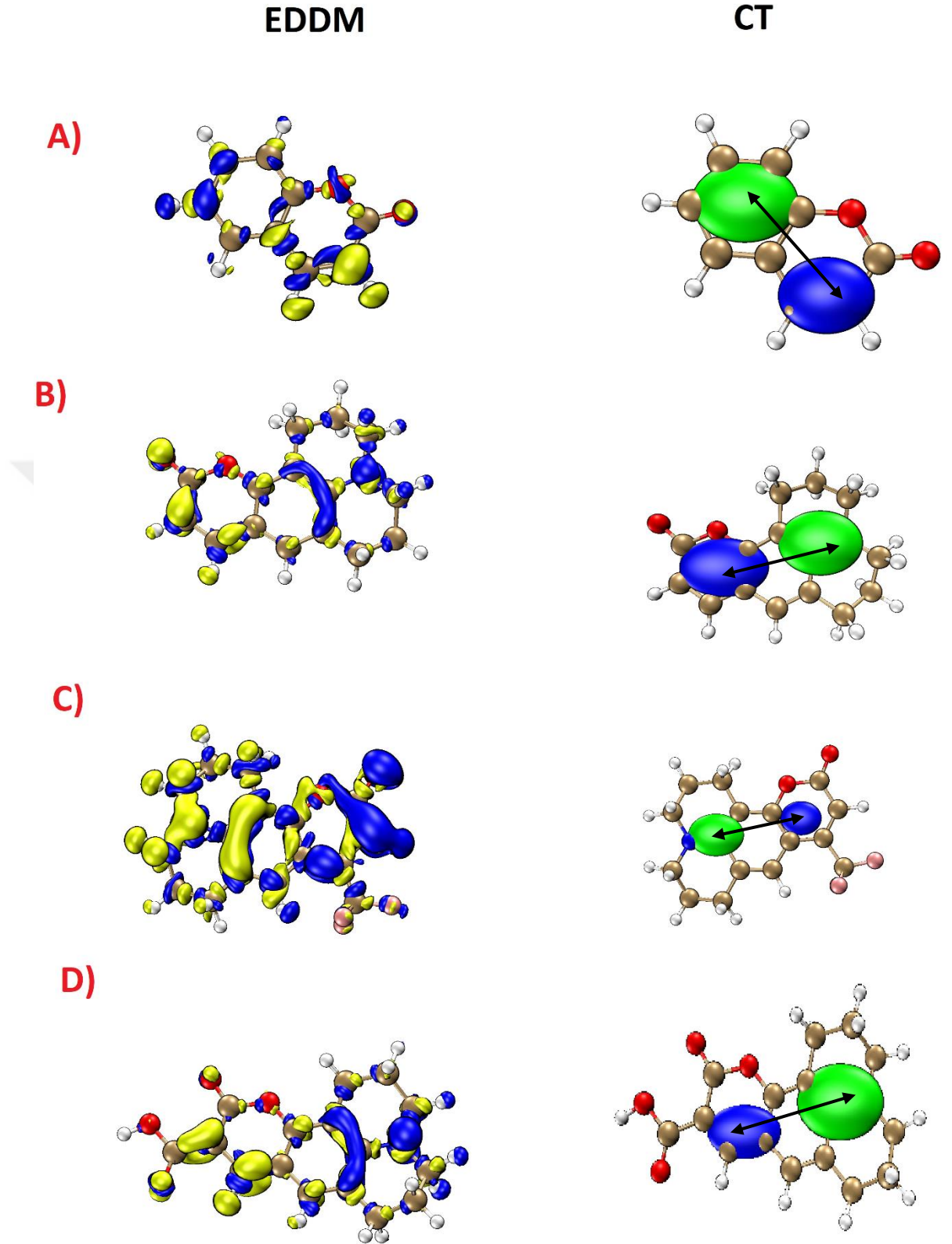
Şekil 44. E) 5MI, F) 6MI, G) 7MI için moleküler orbital gösterimleri



Şekil 45. A) Coumarin, B) Coumarin-6H, C) Coumarin 343 için moleküler orbital gösterimleri



Şekil 46. A) 6-7-HydroxyCoumarin, B) 6HydroxyCoumarin, C) 6-methylCoumarin, D) 7-Amino-4-methylcoumarin için moleküler orbital gösterimleri



Şekil 47. A) Coumarin, B) Coumarin 6H, C) Coumarin 153, D) Coumarin 343
Elektron Yoğunluk Farkı (EDDM) ve Yük Transfer bölgeleri (CT)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında DFT/TD-DFT metotları kullanılarak çözgen etkisi altında sürekli polarlanabilir bir dielektrik alan (SCRF) metodu ile Indole ve Coumarin türevleri için dengede ve dengede olmayan uyarılma ve taban durumları detaylıca analiz edilmiştir. Hedef moleküllerin türevlerinin deneysel veri sonuçları modellemedeki 7 basamaklı yöntem ile karşılaştırılmıştır. Hesaplanan sonuçlar genel olarak ölçülen optiksel soğurma ve emisyon spektrumları ile uyum içerisinde çıkmıştır. Emisyon spektrumlarında polar çevre içindeki hedef molekül TD-DFT/PCM için batokromik (kırmızı) kayma gözlenirken, soğurma için hipsokromik (mavi) bölgeye kaydıkları gözlenmiştir. Elde Edilen sonuçlar, LR ve SS teorisinde elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyum içinde olduğu görünür. Şekil 4.2-Şekil 4.10 arasındaki figürlerde polar ve non-polar çözelti içindeki çalışma grupların deneysel ölçümleri verilmiştir. Kuantum kimyasal yöntemi bu sonuçlarla karşılaştırdığımızda birinci uyarılma bandının maviye kaydığı gözlemlenmiştir. Tez kapsamında tüm hesaplamalarda taban durumu S₀, en düşük uyarılma bandı ise S₁ olarak hesaplanmıştır. Elektronik geçişlerin bant geçiş olasılıkları, HOMO↔LUMO, LUMO+1, hem soğurma hem de emisyon için hesaplanmış ve Şekil. 8-9 de detaylıca gösterilmiştir. Soğurma ve emisyon enerjileri SCRF ile adlandırılan çözügene bağlı reaksiyon alanı içinde analizi yapılmıştır ve Tablo 4.1 ile tablo Tablo 4.8 göre dengede olan S₀ taban durumun dengede olmayan S₁ 'e göre daha stabil olduğu gözükmektedir. Emisyon durumunda ise bu durumun tam tersi olmuştur. Çözgen alanı dengede olan S₁ durumunu, son durumdaki dengede olmayan S₀ durumunu daha iyi indüklemiştir. Teorik soğurma spektralarını deneysel spektrumlara yaklaştırmak için Franck-Condon hesabı yapılmıştır. Bu hesap sonucunda hem dipol geçiş olasılıkları hem de baskın vibronik titreşimlerin adiyabatik olarak nasıl olması gerektiği işaretlenmiştir. Optiksel soğurmadan bu sonuçlar Franck-Condon etkisinden kaynaklanan titreşimsel bantlar güçlü bir şekilde taban durumu ile uyarılmış durumudaki 41. Titreşim seviyesinde dalga fonksiyonlarının en çok örtüştüğü titreşimsel seviye olarak Şekil 4.2 ile Şekil 4.8 arasında gösterilmiştir. İlk gruptaki ACN içinde metil indole molekülünün deneysel emisyon sonucu 333.50 nm iken SS

yaklaşık yöntemi ile 319 nm hesaplanmıştır. Diğer 7 farklı Indole molekülüne SS-non-eq yönteminin, LR-noneq hesabına göre 17 nm kadar iyileştirdiği görülmüştür.

Diğer çözeltiler ile ACN durumunu karşılaştırıldığında PCM-SS yaklaşımı çözgenin polaritesi artıkça kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Çıkarılabilecek diğer bir sonuç ise polarite düştükçe CHX'da olduğu gibi iki yöntem arasında 0.4 nm kadar farkların oluştuğu görülmüştür. Buda iki yöntemin en çok birbirinden ayıran kısmının yüksek polariteye sahip çözgenlerde farklılaştığı görülmüştür. Giriş kısmında LR ve SS yönteminin teorik olarak bahsedilen zamana bağlı lineer olmayan Schrödinger denklemi çözümlerinde başarılı olacağının ispatı bu sonuçlarla tekrar teyit edilmiştir. Yukarıda bahsettiğimiz çalışma gruplarından çıkarılan bir sonuçta uyarılma enerjisi hesabındaki LR ve SS arasındaki bazı nümerikler $\omega_i^{(0)}$ ve $\Delta E_{oi}^{(0)}$ ilik başta aynı değerleri kullanıldı çünkü enerjinin sıfıncı dereceden katkısı bu iki yöntem eşit olduğunda (Tüm tablolardaki 2. Adım = ΔE^0) sonraki iterasyonlar için gerekli bilgileri toplanıp hesaplama yapılmasında yardımcı olacaktır (CIS yöntemi için). Bu aslında 2. bölümde detaylıca tartışılan denklem 2.397 ve 2.399'de gösterildiği gibi $\Delta G_{oi}^{non-eq,l}$ ve ω_j^l arasındaki fark çözgen terimi eklenen polariteye bağlı sonuçların değiştiği ve gerçek nümerik çözüme bu analitik denklemlerle ulaşıldığı ispatlanmıştır. Birinci dereceden pertürbatif düzeltmede çözgenin hızlı bileşenleri seçilen ligandların uyarılmış durumdaki yük yoğunluğu ile dengelenmedeki dönüşümler sayesinde LR ile SS arasındaki fark ortaya çıktığı gözlenmiştir. Birinci dereceden düzeltmede $\Delta E^{(SS)} \neq \Delta E^{(LR)}$ değildir. Sonuç itibariyle daha formel bakış açısından bakıldığında aynı pertürbasyon oranları ve aynı sıfıncı dereceden enerji miktarlarına ΔE^0 sahip olan pertürbasyondan faydalanarak iki farklı yaklaşım çerçevesinde uyarılma enerjileri için karşılaştırılabilir nicel ifadeler elde edilmiş olundu.

Coumarin gruplarındaki tüm türevler için TD-DFT/PCM-LR ve TD-DFT/PCM-SS(neq) birincil uyarılma için polarite artıkça maviye kayma ve emisyon bölgelerinde kırmızı bölgeye kayma olduğu hesaplanmıştır. Tablo 4.9-12 arasında bu değerler çok açık bir şekilde görünmektedir. Deneysel değerlere baktığımızda, teorik değerlere göre kaymalar bu beklenen batho-hipsokromik kaymaları 0.01eV civarında kalmıştır. Hydroxy grupların aksine renk gamı analizine göre grupladığımız (Coumarin120, Coumarin343 gibi) Tablo 4.10 ile Tablo 4.12'de baktığımızda

grubunda UV bölgede maviye kayma (hipsokromik) yüksek polariteli çözen içinde teoriler arası 2 nm ile 35 nm arasında bir farklılaşma ortaya çıkmıştır. Bununla beraber yöntemler arası farka bakıldığında B3LYP ile cam-B3LYP arasındaki 8nm bir fark olmasına karşın temel set düzeyinde bakıldığında bu farkın 1 nm civarında olduğu görülmüştür. Buradan anlaşılabileceği gibi yüksek polarite bir sistemde temel set bağımlılığını artırmak sonuçları değiştirmediği ortaya çıkmıştır. Aynı duruma Hydroxy grubuna ait Coumarin'lerin emisyon hesabı yaptığımızda teorideki modeller arasındaki farkın 70 nm kadar çıktığı durumlar olmuştur. Elektro negatifliği yüksek Coumarin'li gruplarda B3LYP ile cam-B3LYP arasındaki fark 40 nm kadar düşmüştür. Yukarıda bahsedilen temel set değişikliğindeki farklar ihmal edilecek kadar küçük çıkmıştır.

Diğer yandan tez kapsamında deneysel veriler ile LR ve SS yaklaşımların arasındaki Stokes kaymaları deneysellerle uyumlu olduğundan, uyarılmış durumların konformasyonel aranmamıştır. Diğer bir ifadeyle uyarılma sonrası kırılan bir simetri olmadığı veya tüm moleküllerin farklı bir yapıya dönüşmemiş olduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular hem teorik yaklaşımı hem de çözenin polaritesi arttıkça SS-noneq yönteminin başarısı ispatlamasına rağmen şu sorunun cevabı muğlak kalmıştır. İki farklı yaklaşık yöntem yine iki farklı yaklaşık orta ve yüksek temel setlerle hesaplandığında sadece yüksek polariteye sahip bir çözen (ACN) ile sonuçlar ne kadar değişecektir. Diğer yandan bu kısım ile çalışmayı daha zorlaştırmak adına Coumarin molekülleri seçilmiş, bu moleküller elektronca zengin bölgelerin yanı sıra donör-akseptör geçişlerine imkân sağlayan moleküller olduğundan, hesaplama yöntemi başarısı da zorlanma testi tabii tutulmuştur. Çıkan sonuçlar bize molekül büyüdükçe B3LYP yönteminin daha başarılı olduğu ama hesaplama maliyetinde asimetric bir kaynak tüketimi olduğunu gözlemlemiştir. Buda cam-B3LYP modelinin bu tarz hesaplamalarda molekül büyüklüğüne etkisinin olmadığı çıkan ilginç sonuçlar arasındadır. Çünkü uzun ve büyük moleküllerde etkileşimleri cam-B3LYP yönteminin vermesi beklenmekteyken, LR ve SS hesaplarında beklenen sonuçlar alınmamıştır. Aynı şekilde temel setlerde orta ve yüksek seviye baz setlerin etkisinin olduğu ama difüzyon ve polarizasyondaki düşürüldüğü yani orta seviye bir temel setin Stokes ve çözene bağlı diğer kaymaları başarıyla hesaplandığını görülmüştür. Buradan çıkarılacak diğer bir sonuç ise temel set seçimi önemli bir seçim gibi gözükse de

hesaplama maliyeti açısından orta seviye temel setlerin seçimi ciddi bir değişiklik göstermemiştir.

Bu gruptaki çalışmalar daha detaylandırılıp daha güçlü polarizasyon ve difüzyon fonksiyonlarının artırılması ile daha mükemmel hale gelecektir. Bu kısım tezin amacının dışındadır. Indole molekülleri ve Coumarin renk gamına göre ayırdığımız kısımları hem deneysel olarak hem de teorik olarak uv bölgede batokromik emisyon yapıldığı bölgede hipsokromik kaymalar tam uyum içindedir. Bunlardan yukarıdaki Tablo 1.7 arasında 1MI ACN çözeltisi içinde SS(neq) ile deneysel fark uv bölge için 2.24 nm, emisyon için SS(non-eq) 7.04 nm LR için 5 nm'dir. Genel itibariyle LR daha iyi çıkmasının sebebi bu teorinin daha iyi çıktığında değil, bu tarz moleküller için uyarılmış durumdaki tüm istatistiksel konformasyonellerin Bose-Einstein istatistiğine uyacak şekilde tespit edilip hesaplandığında yüzde ortalama olarak bu LR polaritesi yüksek çözeltelerde düşeceği yine SS(non-eq) modelin en iyi sonuca götüreceği ön görülmektedir. Bu molekül içinde seçtiğimiz metot ile deneysel değer arasındaki fark en iyi veren yöntem SS(no-eq) yaklaşımı olmuştur. Çünkü polarite artıkça dengede olmayan solit ile çözgenin hızlı bileşenlerinin etkileşimini temsil eden polarizasyon ya da diğer bir ifade ile dipol moment etkileşimi dinamik olan dielektrik katsayısına bağlı olan reaksiyon alanı etkileşimi giriş bölümünde 2'deki denklem 2.397 (SS-noneq) için mükemmel sonuç verdiği bir kez daha gösterildi. SCRF-PCM model bu iki dinamik olayı yukarda bahsettiğimiz gibi iki dielektrik sabitiyle hesapladı ve Non-eq durumların hızlı cevap veren (polarizasyon) kısımları için optiksel frekansa bağlı ve kırılma indisinin karesiyle doğru orantılı olan bir dielektrik sabiti kullanarak SS-non-eq durumun daha polarite artıkça Stokes kaymalarını LR yaklaşıma göre çok daha iyi sonuç verdiği bu değerlerden gözükmektedir. Genel olarak TD-DFT/PCM hesaplamaları çalışma grubu 2 için 0.005 eV daha az hassasiyet göstermiştir. Bu sonuçlar polar çözgen çevreleri için oldukça birbirleriyle uyum içinde olduğunu gösterir.

Diğer önemli bir konu solvatokromik kaymalardır. Bu çözügene bağlı kaymalarda polaritesi çok yüksek ve çok düşük sistemlerde deneysel farkların olduğu Şekil 1-10 arasında gösterilmiştir. Bizim teorimizde non-polar çözgenler gaz fazına indirgenen enerjiye eşit olmaktadır. Çözgenin polaritesi artıkça UV bölge için bulgular kısımdaki tüm tablolardan açıkça anlaşılabileceği gibi maviye kayma emisyon değerinin de kırmızı bölgeye kaydığı görülmektedir. Coumarin türevlerindeki bazı florlu halojen

gruplarının elektronegatif etkisi hızlı bileşen olarak adlandırdığımız çözügenin polarizasyonu ile uyarılmış durumdaki molekülün elektronik yük yoğunluğu etkileşimini düzgün hesaplayamadığı ortaya çıkmıştır. Bu molekül için daha farklı etkileşimi tanımlayan LR-B3LYP, M06-2X gibi farklı hibrit fonksiyonelleri farklı temel setler kullanılarak ve doğru yapının elde edilmesi için 3 boyutlu enerji taraması ile elde edilmesi mümkün olabilme ihtimali vardır. UV bölgede diğer tüm çalışma gruplarında polarite yüksek olan ACN'nin diğer çözügenlerden SS(non-eq) için daha yüksek enerjiye sahip olduğu hesaplanmıştır. Emisyon için bu durum tam tersidir. Polar ve polar olmayan kaymalar için LR-SS arasındaki fark $|\Delta E^{LR} - \Delta E^{SS}|$ Stokes kayması yukarıdaki mutlak kaymalardan daha küçük olduğu ortaya çıkmıştır. Çünkü yüklenmiş olan dipolar moleküller için SS ve LR uyarılma enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki 4.1 nolu denklem ile verilir.

$$\frac{\Delta E^0 - \Delta E^{LR}}{\Delta E^0 - \Delta E^{SS}} = \frac{2\mu_{0i}^2}{\Delta\mu_{0i}^2} \quad 4.1$$

Buradaki $\Delta\mu_{0i}^2 = |\mu_{ii} - \mu_{00}|$ ve $0 \rightarrow i$ çalıştığımız elektronik geçiştir bu da dipol momentinin $2\mu_{0i}^2$ kadar büyüklüktedir. Eğer $\Delta\mu_{0i}^2 \gg 2\mu_{0i}^2$ olursa SS uyarılma enerjisi LR'dan daha düşük olur aynı durumun terside geçerlidir. Bizim tüm çalışmalarımızda polaritesi düşük olan DCM ve non polar çözügen olan CHX'nin $|\Delta E^{LR} - \Delta E^{SS}|$ farkı ACN'den daha az çıkmıştır. Yani CHX'dan ACN'e gidildikçe $\epsilon_{opt} (ACN) > \epsilon_{opt} (DCM) > \epsilon_{opt} (CHX)$ artığından dolayı $g(R, \epsilon_{opt})$ artar bundan dolayı dipol geçişlerinde μ_{0i}^0 artma ve azalmalar olmuştur. Aslında neden nispi çözügen kaymaları ile $|\Delta E^{LR} - \Delta E^{SS}|$ (Stokes kayması) ile deneysel kaymaları eşleştirdiğimiz kaymaların farklılık gösterdiği sorusu sorulabilir. Bu tamamen yukarıda 2. Bölümde bahsettiğimiz teoride, tartıştığımız iki metotta çözügenin dinamik tepkisi iki farklı yolla elde edilmesinden kaynaklıdır. Bu yüzden optiksel dielektrik katsayıları $\epsilon_{opt} (ACN) > \epsilon_{opt} (DCM) > \epsilon_{opt} (CHX)$ farklı olduğundan LR ve SS yaklaşımları arasında çözügene bağlı kaymalar belirgin hale gelmiştir. Fakat ACN($\epsilon_{opt} = 2.1$) gibi polaritesi yüksek olan ama non-polar olup optiksel dielektrik katsayısı ACN yakın olan bir çözügen olsaydı, örneğin dioksan($\epsilon_{opt} = 1.7$), dinamik katkı nispi karşılaştırması (Stokes kaymaları) bu iki çözügen için ayırt edilemeyecek kadar az olacak ve çözügene bağlı karşılaştırma yaptığımızda bu iki yaklaşık yöntem LR ve SS için etkisini göstermeyecekti. Bu konuda ayrı bir değerlendirme çalışmasına girdiğinde bu tarz çözügenlerle hesaplama yapılmadı fakat teoriden anladığımız

kadarıyla böylesi hesaplamalar olsaydı çözgene bağlı kaymalar birbirine nispeten ayırt edilmesi zor olacağı sonucu çıkarılabilecektir.

Çalışmalarımızda polaritesi yüksekten aşağıya inildiği ve farklı ϵ_{opt} değerlere sahip olduğundan dolayı çözeltilerin SS yaklaşımının daha gerçekçi sonuçlar vermesi gerektiği sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Bu yüzden çözgene bağlı kaymalarda tüm tablolar incelendiğinde çözgen kaymaları arasındaki fark ortaya çıkmıştır.

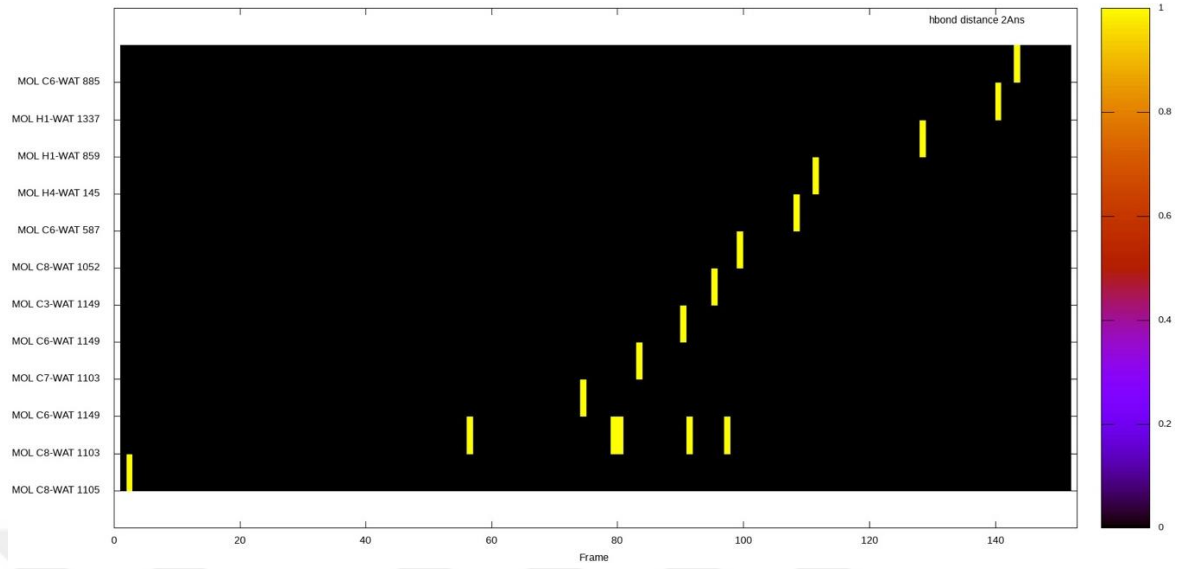
Tez sonuçlardan bir başka çıkarılabilecek sonuçlar arasında, iki farklı yaklaşık yöntem birbiriyle uyarılma enerjileri ve emisyon enerjileri aynı pertürbasyon terimleri ve sıfırdan dereceden aynı değerleri veren LR ve SS yaklaşımı kullanılmıştır. Burada yüksek dereceden düzeltmelere gittikçe LR ve SS farklı sonuçlar vermeye başlamıştır. Bu farklı sonuçlardan LR teoremi non-polar çözeltiler için iyi sonuç verdiği polarite yükseldikçe aldığımız sonuçların biraz yetersiz kaldığı fakat bunun yerine SS yaklaşımın polarite arttıkça çözgene bağlı kaymaları daha iyi tanımladığı yukarıdaki incelediğimiz çalışma gruplarıyla ispatlamış olduk. İki teoride incelendiğinde SS bağlı çözgen kaymaları beklenen değer farkına bağlı iken LR yaklaşımında bu kayma değeri geçiş matris elementine bağlıdır. Dengede olmayan durumlar için her iki yöntem incelendiğinde iki yapıda çözelti ortamının hızlı bileşenin (dipol momentleri, polarizasyon) solit molekülünün etkileşmesiyle ilişkilidir. SS ve LR teoremi fiziksel olarak ikisinin ayrıştığı nokta burasıdır. SS terimi hedef molekülün dalga fonksiyonu bir üst enerji seviyesinde olduğunda çözgenin serbestlik derecelerinin bir bölümünün (hızlı olan) kapasitesi bu dalga fonksiyonuyla hesaplanabilirken, LR'da bu terimin hesaplanması söz konusu değildir. LR teorik yaklaşımı bu terim yerine Bohr frekansında salınım yapan solit molekülünün yük yoğunluğu ile çözgene verdiği tepki hesaplandığı için LR yaklaşımı uyarılmış enerji seviyesinin dinamik korelasyonunu hesaplamıştır. Bu iki durum göz önüne alındığında elektrostatik SS kaymaları dispersiyon katkısı (tutarlı olarak hesaplama) ile bir bütün oluşturduğu zaman LR'ın geçiş dipol momentine bağlı olan terimi sonraki basamaklarda iyileştirilmiş olur.

Yukarıdaki hesaplanan sonuçlardan çıkardığımız farklı bir sonuç ise, SS bağlı çözgene bağlı solvatokromik kaymalar uygun dispersiyon eklenerek tamamlanırken, LR iyileştirmesi çözgenin hızlı bileşeni polarizasyonu relaksasyonu ile ilgili terimi hesaba katmaz. Eğer bu terimi LR eklenmeye çalışılırsa geçiş dipol momentine bağlı terim ikinci kez hesaplanmış olacaktır. Tüm nümerik hesaplamalar bu teorinin bu söz konusu iddialarını aydınlatmıştır. Gaz fazıyla karşılaştırıldığında oldukça bariz farklar var iken

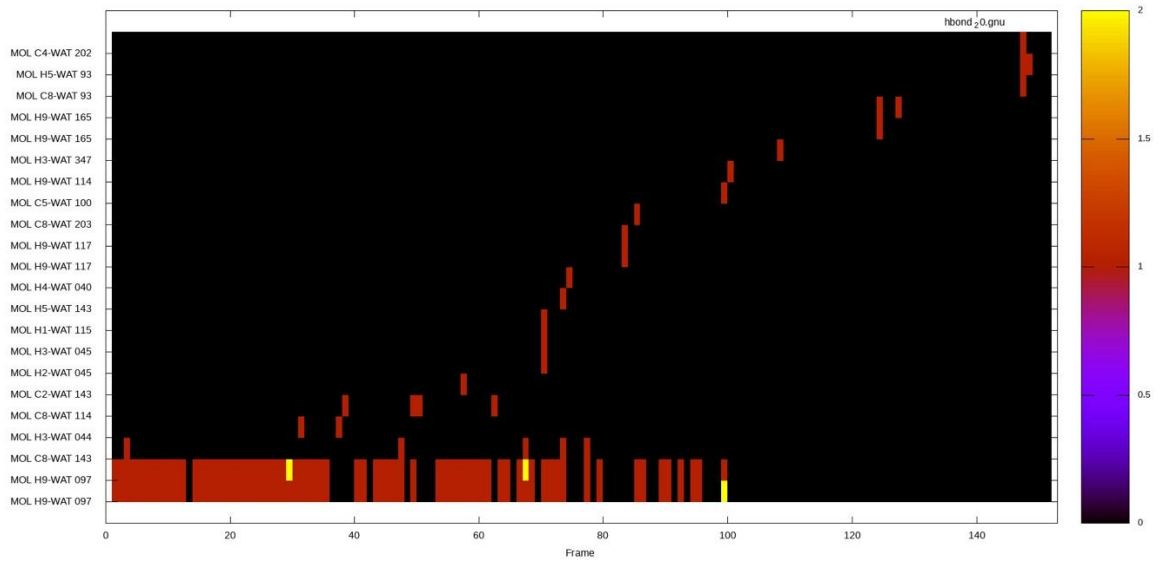
relatif olarak bakıldığında (polar→non-polar) bu bariz fark çok az miktarda olduğu görülmüştür.

SS yaklaşımı prensipte uyarılmış durumun elektron yük yoğunluğu değişimi ile bağlantılı olan çözünme enerjisindeki varyasyonu belirlemede çok güvenilirdir. Ama dengede olmayan durumların iyileştirilmesinde her iki metot iki farklı noktadan ayrılmıştır. Bir elektron uyarılması doğası itibariyle dinamik bir süreçtir ve bu yüzden çözgenin serbestlik derecelerinin karakteristik zamanlamaları göz önüne almak gerekmektedir. Burada iki tane karakteristik zaman vardır. Birincisi dengede olmayan kısım; ki burada çözgenin elektronik polarizasyonu (hızlı olan bileşenler) uyarılmış durumdaki solit molekülünün elektron yük yoğunluğu ile etkileşimdeyken yavaş olan kısım(oryantasyon, ötelenme, vs.) taban durumundaki solit molekülünün yük yoğunluğu ile dengelenmektedir. Diğer karakteristik zamanda çözgenin hızlı ve yavaş tüm bileşenleri solitin uyarılmış elektron yük yoğunluğu ile etkileşmektedir. Tez kapsamında tüm hesaplamalarda arzu edilen sonuçlara SS yaklaşımıyla kazanılmıştır. Son olarak LR ve SS arasındaki en dikkat edici fark $S_0 \rightarrow S_1$ geçişlerindeki geçiş şiddetidir. LR hesaplamalarında çözgen eğer tamamen dengede olan bir etkileşimde olduğu zaman geçişler yoğun olarak dengede olmayan durumlardan şiddetli olmaktadır. Bu durum SS yaklaşımı için geçerli değildir. Bu çalışma bunda sonra yapılacak olan çalışmalara daha etkin hesaplamalarda ışık tutmuş olacaktır ve sonraki basamak hesaplamalarında çözgene bağlı kaymalarda SS yönteminin polar çözücüler için verdiği sonuçların LR yaklaşımına göre etkin olduğu ama dik uyarılma enerjini ise LR yönteminin daha iyi olduğu sonucunu varılmıştır.

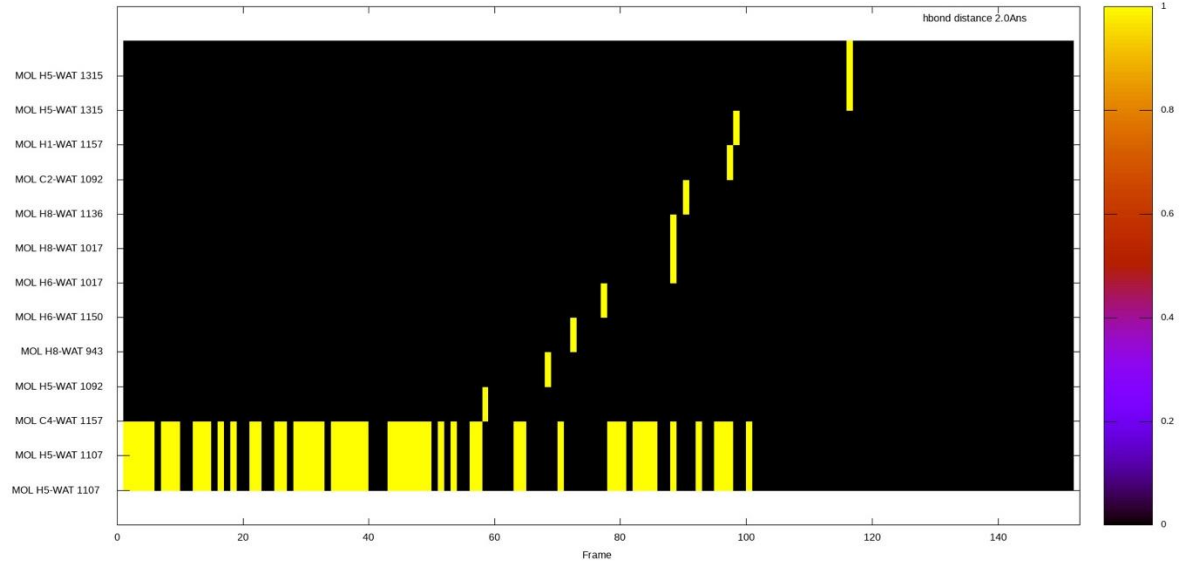
EK A. Hedef Molekül ve Su Arasındaki Mesafeye Bağlı Etkileşim Haritaları.



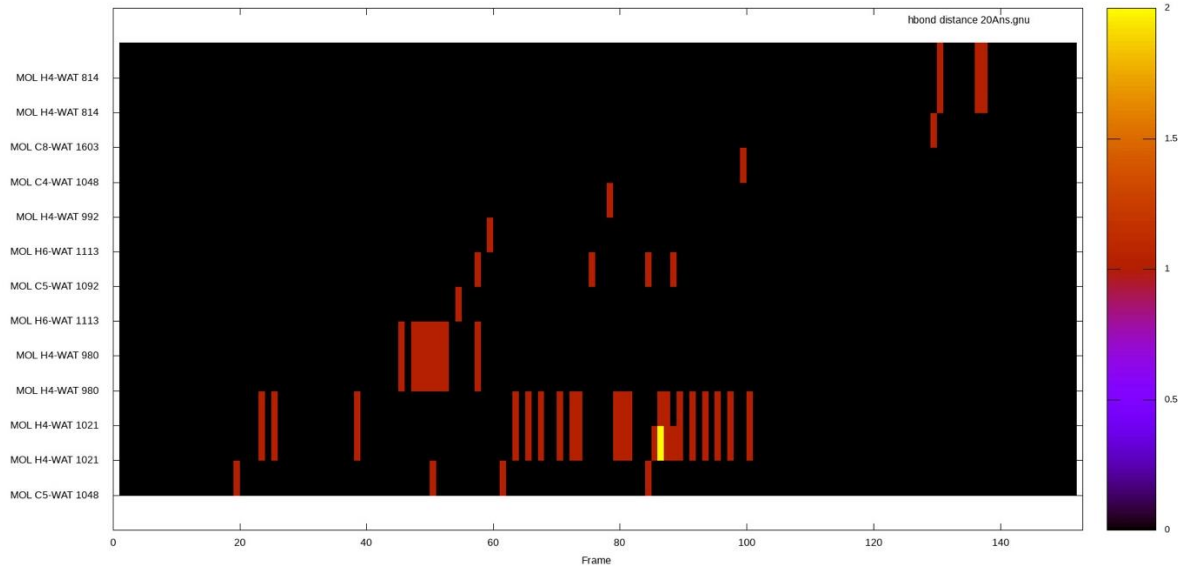
Şekil Ek 1A. Su molekülleri ile 1MI ligandının 2 Angstrom (Å) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası



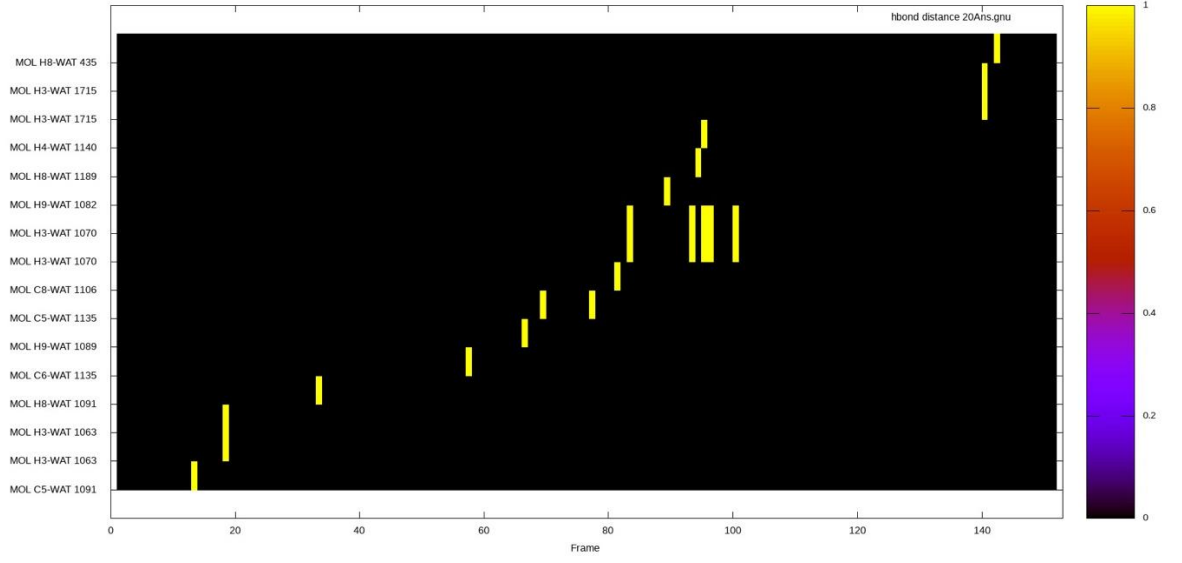
Şekil Ek 2A. Su molekülleri ile 2MI ligandının 2 Angstrom (Å) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası



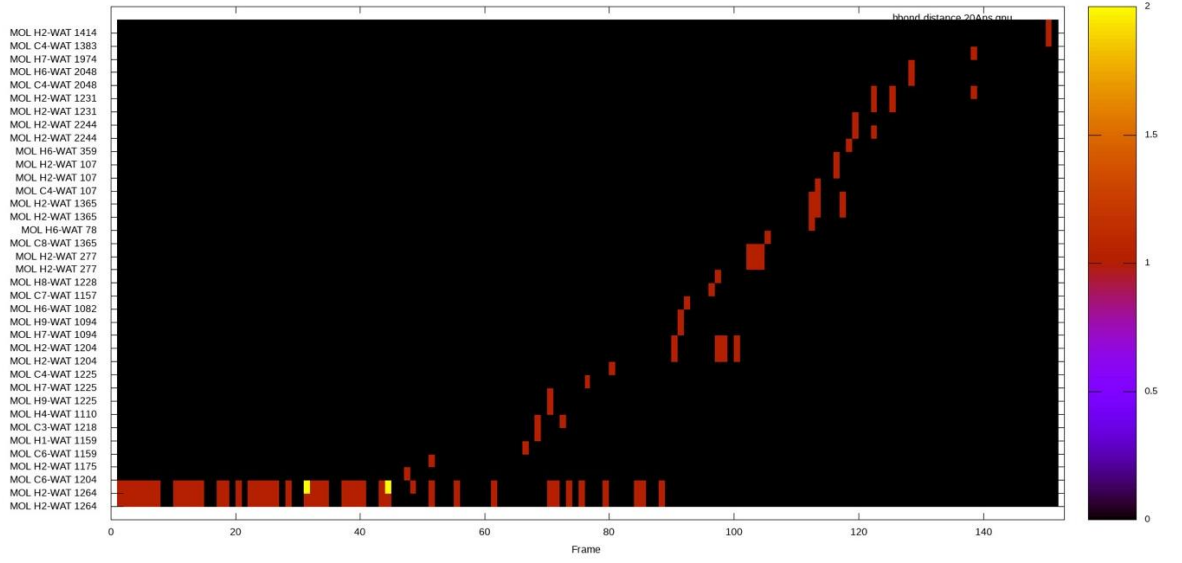
Şekil Ek 3A. Su molekülleri ile 3MI ligandının 2 Angstrom (Å) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası



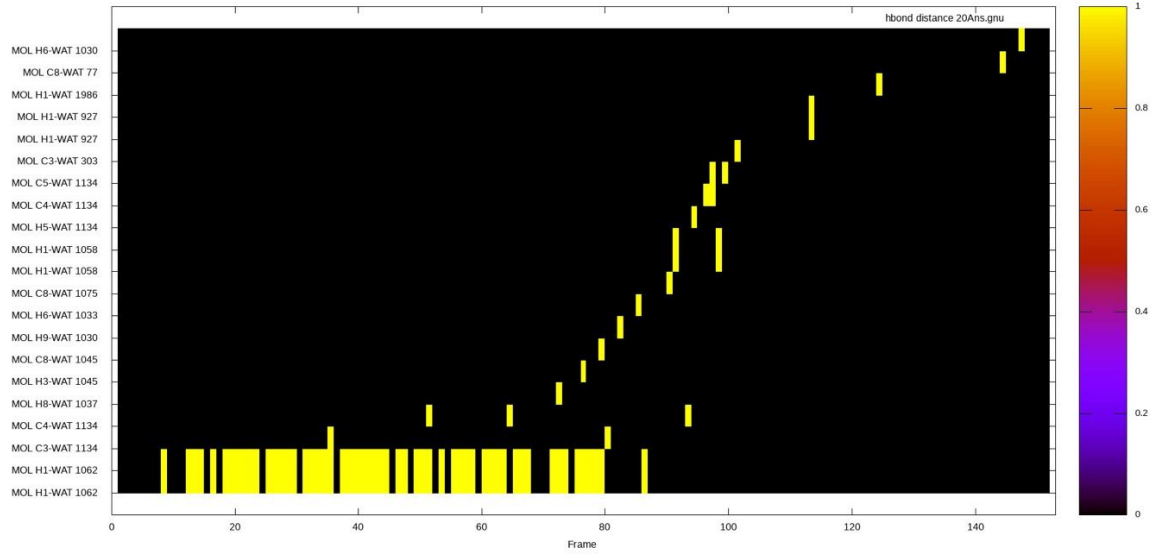
Şekil Ek 4A. Su molekülleri ile 4MI ligandının 2 Angstrom (Å) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası



Şekil Ek 5A. Su molekülleri ile 5MI ligandının 2 Angstrom ($\text{\AA}$) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası

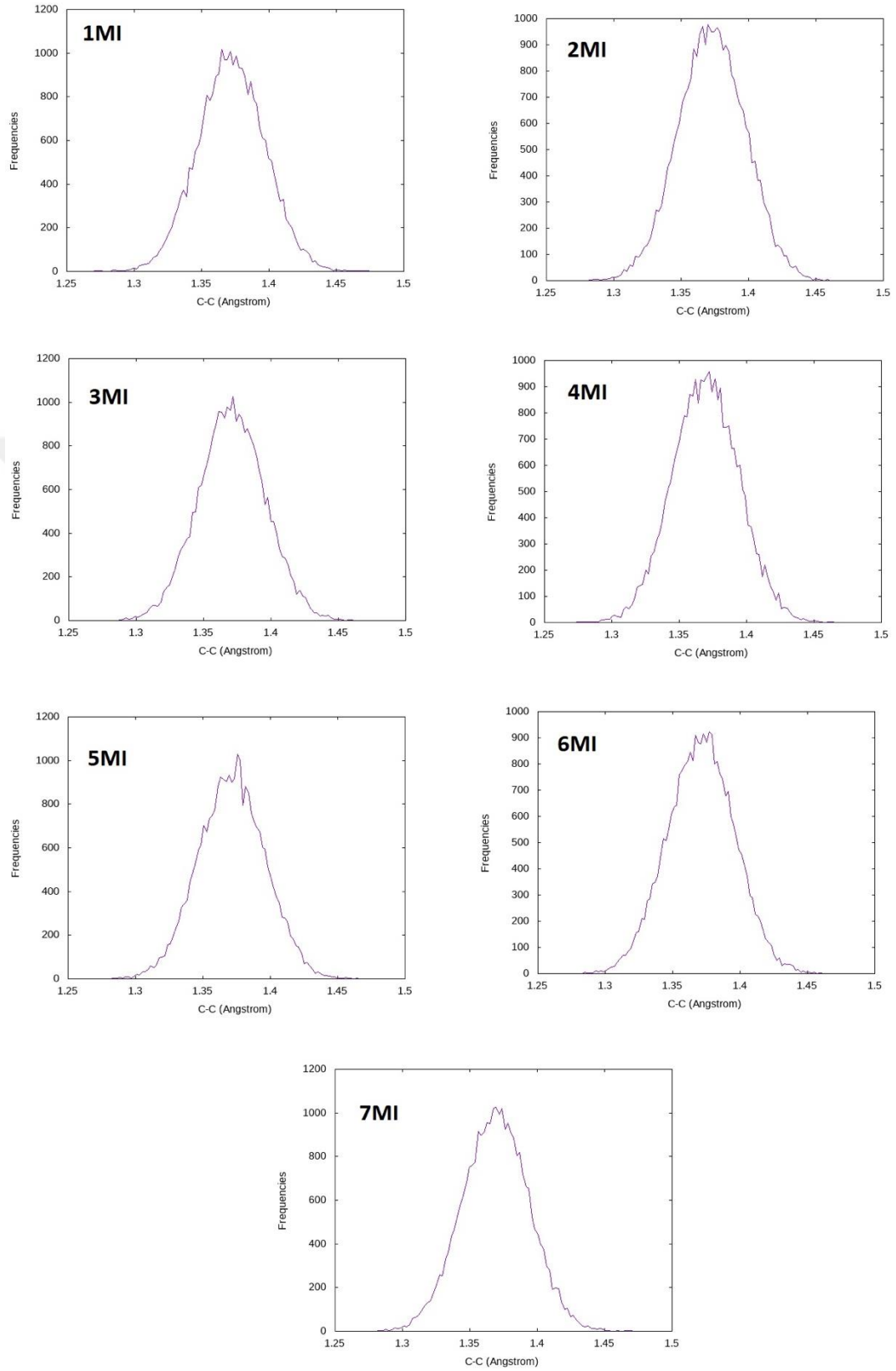


Şekil Ek 6A. Su molekülleri ile 6MI ligandının 2 Angstrom ($\text{\AA}$) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası



Şekil Ek 7A. Su molekülleri ile 7MI ligandının 2 Angstrom (Å) seviyesinde 145 frame için etkileşim haritası

EK B. Halka Merkezindeki C-C Bağ Uzunluk Değişimi



Şekil Ek 1B. Indole merkezindeki C-C bağ uzunlarının simülasyon süresince (5,5 ns) istatistiksel normal dağılımları

KAYNAKLAR

- [1] Dokukina, I., Weingart, O. Spectral properties and isomerisation path of retinal in C1C2 channelrhodopsin. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, *17*(38), 25142–25150.
- [2] Klaffki, N., Weingart, O., Garavelli, M., Spohr, E. Sampling excited state dynamics: Influence of HOOP mode excitations in a retinal model. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012, *14*(41), 14299–14305.
- [3] Bracker, M., Dinkelbach, F., Weingart, O., Kleinschmidt, M. Impact of fluorination on the photophysics of the flavin chromophore: A quantum chemical perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019, *21*(19), 9912–9923.
- [4] Rivalta, I., Nenov, A., Weingart, O., Cerullo, G., Garavelli, M., Mukamel, S. Modelling time-resolved two-dimensional electronic spectroscopy of the primary photoisomerization event in rhodopsin. *Journal of Physical Chemistry B*. 2014, *118*(28), 8396–8405.
- [5] Weingart, O., Altoè, P., Stenta, M., Bottoni, A., Orlandi, G., Garavelli, M. Product formation in rhodopsin by fast hydrogen motions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011, *13*(9), 3645–3648.
- [6] Polli, D., Altoè, P., Weingart, O., Spillane, K. M., Manzoni, C., Brida, D., Tomasello, G., Orlandi, G., Kukura, P., Mathies, R. A., Garavelli, M., Cerullo, G. Conical intersection dynamics of the primary photoisomerization event in vision. *Nature*. 2010, *467*(7314), 440–443.
- [7] Conti, I., Nenov, A., Höfner, S., Flavio Altavilla, S., Rivalta, I., Dumont, E., Orlandi, G., Garavelli, M. Excited state evolution of DNA stacked adenines resolved at the CASPT2//CASSCF/Amber level: From the bright to the excimer state and back. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015, *17*(11), 7291–7302.
- [8] Monte, S. A. do, Müller, T., Dallos, M., Lischka, H., Diedenhofen, M., Klamt, A. Solvent effects in electronically excited states using the continuum solvation model COSMO in combination with multireference configuration interaction with singles and doubles (MR-CISD). *Theoretical Chemistry Accounts*. 2004, *111*(2–6), 78–89.
- [9] Poulsen, T. D., Ogilby, P. R., Mikkelsen, K. V. The $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ Transition in Molecular Oxygen: Interpretation of Solvent Effects on Spectral Shifts. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999, *103*(18), 3418–3422.
- [10] Miertuš, S., Frečer, V., Májeková, M. The extended polarizable continuum model for calculation of solvent effects. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1988, *179*(1), 353–366.
- [11] Altavilla, S. F., Segarra-Martí, J., Nenov, A., Conti, I., Rivalta, I., Garavelli, M. Deciphering the photochemical mechanisms describing the UV-induced processes occurring in solvated guanine monophosphate. *Frontiers in Chemistry*. 2015, *3*(APR), 1–12.
- [12] Pepino, A. J., Segarra-Martí, J., Nenov, A., Rivalta, I., Improta, R., Garavelli,

- M. UV-induced long-lived decays in solvated pyrimidine nucleosides resolved at the MS-CASPT2/MM level. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, 20(10), 6877–6890.
- [13] Martínez-Fernández, L., Pepino, A. J., Segarra-Martí, J., Jovaišaitė, J., Vaya, I., Nenov, A., Markovitsi, D., Gustavsson, T., Banyasz, A., Garavelli, M., Improta, R. Photophysics of Deoxycytidine and 5-Methyldeoxycytidine in Solution: A Comprehensive Picture by Quantum Mechanical Calculations and Femtosecond Fluorescence Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, 139(23), 7780–7791.
- [14] Aguilar, M. A. Separation of the Electric Polarization into Fast and Slow Components: A Comparison of Two Partition Schemes. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001, 105(45), 10393–10396.
- [15] Onsager, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1936, 58(8), 1486–1493.
- [16] Caricato, M. Absorption and Emission Spectra of Solvated Molecules with the EOM–CCSD–PCM Method. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012, 8(11), 4494–4502.
- [17] No Titlen.d.
- [18] Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Barone, V. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *The Journal of Chemical Physics*. 2002, 117(1), 43–54.
- [19] Scalmani, G., Frisch, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *The Journal of Chemical Physics*. 2010, 132(11), 114110.
- [20] Miertuš, S., Scrocco, E., Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*. 1981, 55(1), 117–129.
- [21] Brady, J. E., Carr, P. W. An analysis of dielectric models of solvatochromism. *The Journal of Physical Chemistry*. 1985, 89(26), 5759–5766.
- [22] Nenov, A., Conti, I., Borrego-Varillas, R., Cerullo, G., Garavelli, M. Linear absorption spectra of solvated thiouracils resolved at the hybrid RASPT2/MM level. *Chemical Physics*. 2018, 515(July), 643–653.
- [23] Cammi, R., Mennucci, B. Linear response theory for the polarizable continuum model. *The Journal of Chemical Physics*. 1999, 110(20), 9877–9886.
- [24] Mennucci, B., Cammi, R., Tomasi, J. Excited states and solvatochromic shifts within a nonequilibrium solvation approach: A new formulation of the integral equation formalism method at the self-consistent field, configuration interaction, and multiconfiguration self-consistent field level. *The Journal of Chemical Physics*. 1998, 109(7), 2798–2807.
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W., Khon, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964, 136(3B), 864–871.
- [26] Perdew, J. P., Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*. 1992, 45(23), 13244–13249.
- [27] Giussani, A., Segarra-Martí, J., Nenov, A., Rivalta, I., Tolomelli, A., Mukamel, S., Garavelli, M. Spectroscopic fingerprints of DNA/RNA pyrimidine nucleobases in third-order nonlinear electronic spectra. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2016, 135(5), 1–18.
- [28] Parr, R. G., Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and*

Molecules.1994. Oxford University Press, USA.

- [29] Improta, R., Barone, V., Scalmani, G., Frisch, M. J. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *The Journal of Chemical Physics*. 2006, *125*(5), 054103.
- [30] Improta, R., Scalmani, G., Frisch, M. J., Barone, V. Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach. *The Journal of Chemical Physics*. 2007, *127*(7), 074504.
- [31] Mikkelsen, K. V., Luo, Y., Ågren, H., Jørgensen, P. Solvent induced polarizabilities and hyperpolarizabilities of para-nitroaniline studied by reaction field linear response theory. *The Journal of Chemical Physics*. 1994, *100*(11), 8240–8250.
- [32] Thompson, M. A., Zerner, M. C. Effect of a polarizable medium on the charge-transfer states of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas viridis*. *Journal of the American Chemical Society*. 1990, *112*(21), 7828–7830.
- [33] Ghosh, S. K., Deb, B. M. Dynamic polarizability of many-electron systems within a time-dependent density-functional theory. *Chemical Physics*. 1982, *71*(2), 295–306.
- [34] Cammi, R., Frediani, L., Mennucci, B., Ruud, K. Multiconfigurational self-consistent field linear response for the polarizable continuum model: Theory and application to ground and excited-state polarizabilities of para-nitroaniline in solution. *The Journal of Chemical Physics*. 2003, *119*(12), 5818–5827.
- [35] Mennucci, B., Cammi, R., Tomasi, J. Medium effects on the properties of chemical systems: Electric and magnetic response of donor-acceptor systems within the polarizable continuum model. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1999, *75*(4–5), 767–781.
- [36] Cossi, M., Barone, V., Cammi, R., Tomasi, J. Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model. *Chemical Physics Letters*. 1996, *255*(4–6), 327–335.
- [37] Iozzi, M. F., Mennucci, B., Tomasi, J., Cammi, R. Excitation energy transfer (EET) between molecules in condensed matter: A novel application of the polarizable continuum model (PCM). *The Journal of Chemical Physics*. 2004, *120*(15), 7029–7040.
- [38] Cossi, M., Barone, V. Separation between Fast and Slow Polarizations in Continuum Solvation Models. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000, *104*(46), 10614–10622.
- [39] Aguilar, M. A., Olivares del Valle, F. J., Tomasi, J. Nonequilibrium solvation: An ab initio quantum-mechanical method in the continuum cavity model approximation. *The Journal of Chemical Physics*. 1993, *98*(9), 7375–7384.
- [40] Cammi, R., Corni, S., Mennucci, B., Tomasi, J. Electronic excitation energies of molecules in solution: State specific and linear response methods for nonequilibrium continuum solvation models. *The Journal of Chemical Physics*. 2005, *122*(10), 104513.
- [41] McRae, E. G. Theory of Solvent Effects on Molecular Electronic Spectra. Frequency Shifts. *The Journal of Physical Chemistry*. 1957, *61*(5), 562–572.
- [42] Rivalta, I., Nenov, A., Garavelli, M. Modelling retinal chromophores photoisomerization: From minimal models in vacuo to ultimate bidimensional

- spectroscopy in rhodopsins. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16(32), 16865–16879.
- [43] Tomasi, J., Mennucci, B., Cancès, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 1999, 464(1–3), 211–226.
 - [44] Kim, H. J., Hynes, J. T. Equilibrium and nonequilibrium solvation and solute electronic structure. I. Formulation. *The Journal of Chemical Physics*. 1990, 93(7), 5194–5210.
 - [45] Newton, M. D., Friedman, H. L. Green function theory of charge transfer processes in solution. *The Journal of Chemical Physics*. 1988, 88(7), 4460–4472.
 - [46] Ángyán, J. G. Rayleigh-Schrödinger perturbation theory for nonlinear Schrödinger equations with linear perturbation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1993, 47(6), 469–483.
 - [47] Pascual-Ahuir, J. L., Silla, E., Tomasi, J., Bonaccorsi, R. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. Improved description of the cavity and of the surface cavity bound charge distribution. *Journal of Computational Chemistry*. 1987, 8(6), 778–787.
 - [48] Klamt, A. Calculation of UV/Vis Spectra in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100(9), 3349–3353.
 - [49] Yomosa, S. Theory of the Excited State of Molecular Complex in Solution. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1974, 36(6), 1655–1660.
 - [50] Floris, F., Tomasi, J. Evaluation of the dispersion contribution to the solvation energy. A simple computational model in the continuum approximation. *Journal of Computational Chemistry*. 1989, 10(5), 616–627.
 - [51] Condon, E. U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. *Physical Review*. 1928, 32(6), 858–872.
 - [52] Noyes, W. A. The Correlation of Spectroscopy and Photochemistry. *Reviews of Modern Physics*. 1933, 5(4), 280–287.
 - [53] Coolidge, A. S., James, H. M., Present, R. D. A Study of the Franck-Condon Principle. *The Journal of Chemical Physics*. 1936, 4(3), 193–211.
 - [54] Anonymous. Minutes of the Stanford Meeting, March 6, 1926. *Physical Review*. 1926, 27(5), 637–644.
 - [55] Franck, J., Dymond, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*. 1926, 21(February), 536.
 - [56] Born, M., Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*. 1927, 389(20), 457–484.
 - [57] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928, 24(1), 89–110.
 - [58] Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*. 1929, 34(10), 1293–1322.
 - [59] Slater, J. C. The Self Consistent Field and the Structure of Atoms. *Physical Review*. 1928, 32(3), 339–348.
 - [60] Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*. 1930, 36(1), 57–64.
 - [61] Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1950, 200(1063), 542–

- [62] Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 1971, *54*(2), 724–728.
- [63] Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*. 1989, *90*(2), 1007–1023.
- [64] https://www.basissetexchange.org/basis/6-31+g_st_st_/format/nwchem/?version=1&elements=16n.d.
- [65] Gilbert, T. L. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Physical Review B*. 1975, *12*(6), 2111–2120.
- [66] Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*. 1965, *140*(4A), A1133–A1138.
- [67] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 1993, *98*(7), 5648–5652.
- [68] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988, *37*(2), 785–789.
- [69] Runge, E., Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters*. 1984, *52*(12), 997–1000.
- [70] Castro, A., Marques, M. A. L. Propagators for the Time-Dependent Kohn-Sham Equations. 2006 (pp. 197–210).
- [71] Nogueira, F., Castro, A., Marques, M. A. L. A Tutorial on Density Functional Theory. 2003 (pp. 218–256).
- [72] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*. 2005, *105*(8), 2999–3094.
- [73] Barker, J. A., Watts, R. O. Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Molecular Physics*. 1973, *26*(3), 789–792.
- [74] Watts, R. O. Monte Carlo studies of liquid water. *Molecular Physics*. 1974, *28*(4), 1069–1083.
- [75] Raudino, A., Zuccarello, F., Buemi, G. Study of solvation models. Interpretation of solvent effect on the $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ transition of methyl acetate. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. 1980, *76*, 490–495.
- [76] Houjou, H., Sakurai, M., Inoue, Y. Theoretical evaluation of medium effects on absorption maxima of molecular solutes. I. Formulation of a new method based on the self-consistent reaction field theory. *The Journal of Chemical Physics*. 1997, *107*(15), 5652–5660.
- [77] Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B. *Reviews in computational chemistry. Volume 7*. 1996. VCH. Retrieved from https://books.google.com.tr/books?id=EPS-nsT3wyUC&pg=PA175&lpg=PA175&dq=W.+Liptay,+in+Modern+Quantum+Chemistry,+Part+II,+edited+by+O.+Sinanoglu+Academic,+New+York,+1966&source=bl&ots=2PVEQDPsbk&sig=ACfU3U2wWTwb8T0s2VEs0aNKM2gzM6HTLg&hl=tr&sa=X&ved=2ahUKewjnp_6Z3YDmAhUSiFwKHYSMCzgQ6AEwAHoECAcQAQ#v=onepage&q=W.+Liptay%2C+in+Modern+Quantum+Chemistry%2C+Part+II%2C+edited+by+O.+Sinanoglu+Academic%2C+New+York%2C+1966&f=false
- [78] Altoè, P., Stenta, M., Bottoni, A., Garavelli, M. A tunable QM/MM approach to chemical reactivity, structure and physico-chemical properties prediction. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2007, *118*(1), 219–240.
- [79] Weingart, O., Nenov, A., Altoè, P., Rivalta, I., Segarra-Martí, J., Dokukina,

- I., Garavelli, M. COBRAMM 2.0 — A software interface for tailoring molecular electronic structure calculations and running nanoscale (QM/MM) simulations. *Journal of Molecular Modeling*. 2018, *24*(9), 271.
- [80] Condon, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review*. 1926, *28*(6), 1182–1201.
- [81] Dickson, C. J., Madej, B. D., Skjevik, Å. A., Betz, R. M., Teigen, K., Gould, I. R., Walker, R. C. Lipid14: The Amber Lipid Force Field. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2014, *10*(2), 865–879.
- [82] Maier, J. A., Martinez, C., Kasavajhala, K., Wickstrom, L., Hauser, K. E., Simmerling, C. ff14SB: Improving the Accuracy of Protein Side Chain and Backbone Parameters from ff99SB. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2015, *11*(8), 3696–3713.
- [83] Cornell, W. D., Cieplak, P., Bayly, C. I., Gould, I. R., Merz, K. M., Ferguson, D. M., Spellmeyer, D. C., Fox, T., Caldwell, J. W., Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society*. 1995, *117*(19), 5179–5197.
- [84] Perdew, J. P., Ernzerhof, M., Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*. 1996, *105*(22), 9982–9985.
- [85] Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*. 1993, *98*(2), 1372–1377.
- [86] O’boyle, N. M., Tenderholt, A. L., Langner, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*. 2008, *29*(5), 839–845.
- [87] Lu, T., Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2012, *33*(5), 580–592.
- [88] Chung, L. W., Sameera, W. M. C., Ramozzi, R., Page, A. J., Hatanaka, M., Petrova, G. P., Harris, T. V., Li, X., Ke, Z., Liu, F., Li, H.-B., Ding, L., Morokuma, K. The ONIOM Method and Its Applications. *Chemical Reviews*. 2015, *115*(12), 5678–5796.