

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

**N-METİLMORFOLİN BETAİN FOSFAT MOLEKÜLÜNÜN
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Günay AHMADOVA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

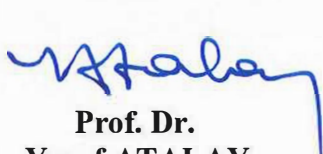
N-METİLMORFOLİN BETAİN FOSFAT MOLEKÜLÜNÜN
GEOMETRİK, ELEKTRONİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

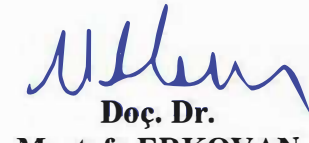
Günay AHMADOVA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 14.02.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye


Doç. Dr.
Mustafa ERKOVAN
Üye

BEYAN

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



Günay AHMADOVA

14.02.2019

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmamın erseye gelmesi sũresinde;

Bilimsel katkıları ve değerli önerileriyle çok emeği geçen saygıdeğer danıŐman hocam Sn. Prof. Dr. Yusuf Atalay'a minnettarlığımı arz ediyorum.

ÇalıŐmam sırasında katkı ve yardımları dolayısıyla Sn. Doç. Dr. Őmer Tamer'e ve Doktora Őęrencisi Sn. Muhammet Okur'a teŐekkũrlerimi bildiririm.

İŐlerinin yoğun olduğu bir zamanda ilmi yardımlarını, kıymetli zamanını esirgemeyen Doktora Őęrencisi Sn. Sũmeyye Altũrk arkadaŐıma,

Ayrıca, her zaman beni maddi ve manevi olarak destekleyen eŐim saygıdeğer Dr. Őęr. Őyesi ReŐat Ahmet Ağaoğlu'na, sũrekli yanımda dolanarak manevi destek aldığım dũrt yaŐındaki sevimli kızım ReŐide Nur'a ve henũz bir yaŐındaki kũũcũk Ahmetcik'e,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tũm aile bireylerime sonsuz teŐekkũrlerimi iletiyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Morfolin.....	1
1.2. Betainler (Alkil Ve Piridin)	2
1.2.1. Piridin	3
BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	4
2.1. Spektroskopinin Tanımı	4
2.2. Spektroskopinin Tarihi	4
2.3. Spektroskopinin Çeşitleri	5
2.3.1. Atomik spektroskopi	5
2.3.2. Optik spektroskopi	5
2.4. Elektromanyetik Işın ve Özellikleri.....	6
2.4.1. Işın.....	6
2.4.2. Işının dalga karakteri	6
2.4.3. Işının tanecik karakteri	7
2.5. Schrödinger Dalga Denklemi	8

2.5.1. Rölativistik olmayan schrödinger dalga denklemi	8
2.5.2. Rölativistik schrödinger denklemi	11
2.6. Çok Elektronlu Atomlar	12
2.6.1. He (helyum) atomu.....	13

BÖLÜM 3.

MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARI	14
3.1. Elektronik Yapı Yöntemleri	14
3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	14
3.3. Ab-initio Elektronik Yapı Yöntemleri	15
3.4. Hartree-Fock Modeli (HF). Öz Uyumlu Alan Metodu (SCF)	16
3.5. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	19
3.6. HOMO ve LUMO Orbitaleri	20
3.7. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	20
3.8. Moleküllerin Temel Setleri	22
3.9. Elektronik Hesaplama Parametreleri.....	23

BÖLÜM 4.

MOLEKÜLLERİN ELEKTROMANYETİK ÖZELLİKLERİ	25
4.1. NMR Spektroskopisi Tarihi	25
4.2. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği.....	25
4.2.1. Çekirdek spini kuralları.....	27
4.3. NMR Spektroskopisi	27
4.4. NMR Spektrometreleri	29
4.4.1. Sürekli dalga (CW) NMR spektrometreleri	30
4.4.2. Fourier transform (FT) NMR spektrometreleri.....	30
4.5. Kimyasal Kayma. Protonların Perdelenmesi ve Perdelenmemesi	31
4.6. İNFRARED (IR veya Titreşim) Spektroskopisi.....	32
4.6.1. Titreşim modeli	34
4.6.1.1. İndirgenmiş kütle	34
4.6.2. Kuvvet sabiti (k)	34
4.6.3. Molekül titreşim çeşitleri	35

4.6.3.1. Esneme (gerilme) titreşimleri	35
4.6.3.2. Eğilme titreşimleri	35
4.7. FTIR Spektroskopisi.....	36
4.7.1. FTIR'ın tanımı..	37
4.7.2. FTIR'ın kullanım alanları.....	38
4.7.3. FITR uygulamaları	38
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT	40
5.1. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülünün Geometrik Özellikler	40
5.2. Yapısal Parametreleri	41
5.3. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülünün IR Spektrumu	44
5.4. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülünün Elektronik Özellikleri	48
5.5. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülü İçin Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO)	50
5.6. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülü İçin MEP-ESP Analizi.....	52
5.7. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülü İçin NBO Analizi.....	53
5.8. MMBet.H ₃ PO ₄ Molekülünün ¹³ C ve ¹ H Kimyasal Kayma Değerleri.....	54
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

\AA	: Bağ uzunluğu
A	: Elektron ilgisi
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
C	: Işının vakumdaki hızı
CW	: Sürekli dalga spektrometresi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density functional theory)
E_e	: Titreşim, dönme ve geçiş enerjilerinin birim hali
E	: Çekirdek-elektron arasındaki çekim olarak belirtilen potansiyel enerji
e	: Elektronun yükü
ΔE	: Toplam enerji
E_{B3LYP}	: B3LYP enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	: B3LYP değişim-korelasyon enerjisi
E_j	: Elektron elektron itme enerjisi
FIR	: Uzak dalga boylu kızıl ötesi
FT	: Fourier Transform (FT) Spektrometresi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
(FT) NMR	: Fourier Transform (FT) NMR Spektrometreleri
g	: Jromanyetik sabiti
H	: Hamiltoniyen operatörü
h	: Plank sabiti
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
HOMO	: En Yüksek Dolu Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
I	: İyonizasyon potansiyeli
IR	: İnfrairet spektroskopisi

k	: Esneklik katsayısı
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MIR	: Orta dalga boylu kızıl ötesi
N	: Elektronların sayısı
N_A	: Avogadro sabiti
NIR	: Yakın dalga boylu kızıl ötesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
P	: Açısal momentum
p	: Işığın periyodu
P(t)	: Dipol momenti
R	: Çekirdekleri arasındaki mesafe
rf	: Radyo frekans
S	: Kimyasal yumuşaklık
TMS-Si	: Tetrametilsilan
U	: Potansiyel enerji
$V_c(r_k)$: Elektron-elektron Coulomb enerjisi
$\bar{\nu}_p$: Geçiş tetikleyen gelen ışığın dalga sayısı
$\bar{\nu}_p - \bar{\nu}_{tit}$: Raman kayması
$\bar{\nu}_{tit}$: Molekül titreşiminin dalga sayısıdır.
Z	: Atom numarası
α	: Kutuplanabilirlik
λ	: Işığın dalga boyu
μ	: Manyetik moment
ν	: Işığın Frekansı
ν	: Frekans
χ	: Elektronegatiflik
ψ	: Dalga fonksiyonu
\hbar	: 2π 'ye bölünen h Plank sabitidir
μ	: İndirgenmiş kütle
η	: Kimyasal sertlik
$\rho(r)$: Fermiyonların etkileşimi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	Atom çekirdeğinin manyetik alanda hareketinin şematik olarak gösterilmesi.....	36
Şekil 4.2.	NMR spektrometresi; (A) radyofrekans vericisi, (B) radyofrekans alıcısı, (C) elektromıknatis, (Ç) tarayıcı jeneratör, (D) kaydedici, (E) örnek.....	39
Şekil 4.3.	(a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri.	44
Şekil 5.1.	a) N-metilmorfolin betain fosfat molekülünün deneysel geometrisi. b) N-metilmorfolin betain fosfat molekülünün teorik geometrisi....	49
Şekil 5.2.	MMBet. H3 PO4 molekülü için deneysel ve teorik IR grafiği.....	57
Şekil 5.3.	MMBet. H3 PO4 molekülü için teorik hesaplanan HOMO ve LUMO yüzeyleri.....	58
Şekil 5.4.	MMBet. H3 PO4 molekülü için B3LYP metodu ile elde edilen MEP-PES görüntüsü.....	61

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	N-Metilmorfolin betain fosfat molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve dehidral açıları.....	51
Tablo 5.2.	MMBet.H ₃ PO ₄ bileşiği için teorik ve deneysel IR titreşim frekansları.....	56
Tablo 5.3.	MMBet.H ₃ PO ₄ molekülü için teorik hesaplanan elektronik yapı parametreleri.....	57
Tablo 5.4.	MMBet.H ₃ PO ₄ bileşiği için hesaplanan lineer olmayan optik parametreler. Elektrik dipol momenti (μ), ortalama ve anizotropik statik polarizabilite ($\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta \alpha$, 10^{-24} esu), birinci dereceden statik hiperpolarizite ($\langle \beta \rangle$, $in 10^{-33}$ esu).....	60
Tablo 5.5.	MMBet.H ₃ PO ₄ bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri.....	61
Tablo 5.6.	MMBet.H ₃ PO ₄ molekülleri için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile ¹³ C ve ¹ H isotropik NMR kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre ppm biriminde).....	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: N-metilmorfolin betain fosfat, HSEH1PBE, B3LYP, Elektronegatiflik, NLO, NBO, Kutuplanabilirlik.

Bu tez çalışmasında, N-metilmorfolin betain fosfat molekülünün moleküler yapısının taban seviye denge geometrik yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik yöntemlerle ele alınmıştır. Bu molekül için taban seviye geometrileri HSEH1PBE ve B3LYP metotları kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti uygulanarak elde edilmiştir. X-ışını kırınımı metoduyla deneysel hesabı yapılmış olan ve literatürde yer alan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda molekül orbital enerjileri incelenmiştir ve bu enerjilerden elektronegatiflik, moleküler sertlik ve yumuşaklık parametreleri sonuçları kaydedilmiştir.

Termodinamik özellikler taşıyan NLO ve NBO analizleri yapılmıştır. Kutuplanabilirlik ve dipol momentleri hesaplanmış ve önceden çalışılarak literatüre kaydı geçmiş olan verilerle karşılaştırılma yapılmıştır. Aynı zamanda NMR kimyasal kayma değerleri de hesaplanmıştır.

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC ELECTRONIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF N- METHYLMORFOLIN BETAIN PHOSPHATE MOLECULES

SUMMARY

Keywords: N-methylmorpholine betaine phosphate, HSEH1PBE, B3LYP, Electronegativity, NLO, NBO, polarity.

In this thesis, the basic structure of the molecular structure of the N-methylmorpholine betaine phosphate molecule, geometric structures, electronic and spectroscopic properties are discussed with theoretical methods. The base level geometries for this molecule were obtained by applying a 6-311 ++ G (d, p) base set using HSEH1PBE and B3LYP methods. X-ray diffraction method has been compared with the experimental results and the results in the literature.

As a result of the calculations, the orbital energies of the molecules were examined and the results of electronegativity, molecular hardness and softness parameters were recorded.

NLO and NBO analyzes with thermodynamic properties were performed. Polarityability and dipole moments were calculated and compared with the data that had been previously recorded in the literature.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

N-metilmorfolin betain fosfat $C_7H_{16}NO_7P$ molekül formülü ile belirtilen monoklinik kristal yapıya sahip bileşiktir. N-metilmorfolin betain fosfat, N karboksimetil-N-metilmorfolinyum fosfat, kısaltılmış olarak MMBet.H₃PO₄'de adlandırılır [1].

1.1. Morfolin

Özellikleri: Morfolin, higroskopik, zayıf bazik, yağimsı hafif karakteristik amin kokulu uçucu sıvıdır. Suyla ve birçok organik çözücü (etanol, metanol, aseton, eterler gibi) karışır. Isıtmayla zehirli nitrojen oksitleri vererek ayrıştırılır ve kuvvetli oksidasyonlarla yangın tehlikesiyle sonuçlanan şiddetli reaksiyonlar verir ve bakır bileşiklerine hücum eder. Alkali çözeltilerde çözünürlüğü sınırlıdır. Dietilen glikolün hidrojenle indirgeyici amonasyonu ile hazırlanabilir, dietanol aminin güçlü bir asidin dehidrojenasyonu ile, amonyak fazlasıyla bis (kloroetil) eter'in ısıtılmasıyla hazırlanabilir. Bir sekonder amin olduğu gibi bir siklik aminoeterdir. 1,4-diokzan, oksijenin yerine nitrojen atomlarının geçmesiyle olan şeklidir. Morfolinin eter özelliği tipik olarak inerttir. Sekonder amin özelliği, kimyasal reaksiyonların çoğunda yer alır. Morfolin çok yönlü bir kimyasaldır [2].

Morfolin çok yönlü olarak birçok alanda kullanılan önemli bir moleküldür. Morfolin boyalar, ilaçlar, böcek ilaçları, antioksidanlar, mahsul koruma ajanları, kauçuk kimyasalları, optik parlaticılar ve korozyon önleyicilerin üretiminde ve balmumu ve çam sakızı gibi maddelerin çözülmesinde çözücü olarak kullanılır. Morfolin, reçineler, waxlar, kazein ve boyalar için çözücü olarak kullanılmaktadır. Morfolin suya benzeyen bir uçuculuğa sahiptir. Fosil yakıtında bir pH ayar katkısı olarak ve buhar sistemlerinde bir korozyon önleyici olarak kabul edilmektedir [2,3,4].

Özellikle Morfolinin alkyl (N-metil morfolin ve N-etil morfolin) türevleri poliüretan köpüklerin üretiminde katalizör olarak kullanılır. Son zamanlarda, morfolin molekülünün uygulamaları boya, bölgesel anestezi ve morfolin molekülünün türevlerinin de biyosensörlerin ara maddesi olarak kullanılması yaygın bir araştırma olmaktadır. Morfolin ve onun türevleri metaller ve onların birçok alaşımlarında korozyonu yavaşlatıcı olarak kullanılır. Bu alanda hem deneysel hem de teorik metotlar heterotsiklik bileşiklerin yapısal kararlılıkların incelenmesi yıllardan beri ilgi çekmektedir [3,4].

Morfolin ve onun türevlerinin moleküler yapısı ve titreşim spektrumu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmaların en kapsamlı olanları; Morfolin molekülünün ve onun türevlerinin ilk kez detaylı işaretlemesi Vedal ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada morfolin ve türevlerinin axial ve ekvatorial konformasyondaki normal titreşimlerin deneysel olarak Morfolin molekülünün ve N-deuterated türevinin spektrumu sıvı olarak kaydedilmiştir. Morfolin infrared spektrumu gaz, sıvı, amorf ve kristal olarak 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir [5]. Morfolin ve türevlerinin mikrodalga spektrumu ilk defa Sloan ve Kewly tarafından ölçülmüştür [6,7].

1.2. Betainler (Alkil ve Piridin)

Alkil ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) ve Piridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) betainleri pozitif yüklü azot atomu ve negatif yüklü karboksilat grubu içeren melez iyonik birleşiklerdir. Betainler iyi proton alıcıdır. Çeşitli asitlerle 2:1, 1:1 ve 1:2 kompleks oluştururlar. Betainlerin birçok kompleksi ferroelektrik, antiferroelektrik ve ferroelastik davranışları olan faz geçişini gösteren ilgi çekici fiziksel özelliklerin yanı sıra, üst yapılarla orantılı ve düzensiz fazlar sergilemektedir [1,8,9].

Pozitif yüklü azot atomu ve negatif yüklü karboksil grubu arasında çekici Coulomb etkileşimler, betainlerin yapısı, fonksiyonu ve aktivitesinde çok önemli bir rol oynamaktadır [1,10,11].

1.2.1. Piridin

Piridin, bir azot ve beş karbondan meydana gelmiş bir organik heterosiklik bileşiktir. Kötü bir kokuya sahip olan piridin - kaynama noktası 115,2-115,3°C, yoğunluğu 0,98272 g/cm³ ve kırılma indisi 20°C'de 1.55092'dir.

Piridin organik çözücüler ve su ile karışır. Susuz piridin elde etmek için önce baryum oksitle sonra da kalsiyum hidrür veya fosfor pentoksitle muamele edilir. Piridin tersiyer bir amin olup 25°C'de pKa 5.17'dir. Isıya, baz ve aside karşı kararlıdır. Aynı zamanda bir bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve anorganik bileşikler için çözücü olarak kullanılır.

Elde edilişi: Taşkömürü katranında bulunan piridin bugün, amonyak ve asetilenden elde edilmektedir. Ayrıca pentametilendiamin klorhidratın ısıtılmasıyla elde edilen piperidinden 300°C'de sülfat asidinin katalitik etkisiyle hidrojen çıkarılmasından piridin elde edilir. Endüstride ve kimya laboratuvarlarında kullanışlı bir çözücüdür. Piridin birçok maddenin başlangıç maddesi olması bakımından önemlidir. Piridin türevlerinin birçoğu ilaç sanayisinde kullanılan alkaloiddir [12,13].

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

2.1. Spektroskopinin Tanımı

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir [14]. Bir başka deyimle: spektroskopi elektromanyetik ışımının ve bazı parçacıkların bir cisim tarafından; saçılması, yansıtılması, soğrulması veya salınması ile ilgilenen fen bilimi dalıdır [15]. Aynı zamanda spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Elektromanyetik ışım, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımının en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır [16].

Spektroskopi sürekli gelişmekte olan bir bilim dalıdır. Hem var olan tekniklerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi, hem de yeni yöntemlerin önerilmesi bu alanı şimdiye dek hep canlı tutmuştur [17].

2.2. Spektroskopinin Tarihi

Spektroskopinin tarihi XVII. yüzyılda başlamıştır. Özellikle prizmalar olmak üzere optik bilimi alanındaki ilerlemeler, güneş spektrumunun sistematik biçimde gözlemlenebilmesine olanak vermiştir.

1666 yılında Isaak Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemlemesi ile bilim diline girmiştir. Bu deney beyaz olarak gözlemlediğimiz ışığın aslında farklı renklerin bir karışımı olduğunu kanıtlamıştır.

1802 yılında William Hyde Wollaston'un daha sonra da Joseps Von Fraunhofer'in güneş ışığı spektrumunda bazı karanlık çizgiler gözlemlenmesi spektroskopinin başlangıcı olarak bilirse de, bilim halini alması 1859-1860 yıllarında Gustav Robert Kirchhoff'un Robert Bunsen işbirliğiyle Fraunhofer çizgilerinin sebebini açıklaması ile aydınlatılmıştır [18].

2.3. Spektroskopinin Çeşitleri

Spektroskopinin çeşitleri olan atomik ve optik spektroskopilere aşağıda bakılmaktadır.

2.3.1. Atomik spektroskopi

Atomik spektroskopi, elektromanyetik ışının atomik tanecikler tarafından absorpsiyonu (soğurulması), emisyonu (yayımlanması) ve fluoresansı (tutulma ve çıkarılma) temeline dayanır. Atomik spektral veriler spektrumun ultraviyole görünür ve X-ışınları bölgesinde elde edilir.

Ultraviyole ve görünür atomik spektranın elde edilebilmesi için tecrübi örneğin atomize edilmesi gerekir. Atomizasyonda moleküller parçalanır ve gaz halinde elementar taneciklere dönüşür. Atomize edilmiş elementin emisyon, absorpsiyon ve fluoresans spektrumu, element için karakteristik birkaç dalga boyunda çıkan ayrı ayrı hatlardan oluşur. Titreşim ve dönme kuantum halleri bulunmadığından band spektrumları görülmez; bu nedenle geçiş olanağı sayısı küçüktür [18].

2.3.2. Optik spektroskopi

Foton, Albert Einstein tarafından 1904 yılında elektromanyetik dalgaları oluşturan enerji parçacıkları şeklinde tanımlanarak literatüre getirilmiştir. Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini ve bu etkileşmenin dalga boyu ile değişmesini inceleyen bir bilim dalına optik spektroskopi denir. Çeşitli şekillerde ışınla maddeleşme mümkün olabilmektedir ve bunlardan bazıları aşağıda gösterilmektedir. Gelen ışının doğru yolu yansıma veya kırılma ile değişebilir. Gelen ışın demeti kırınım, çift kırılma veya saçılma yoluyla başka demetlere bölünebilir. Saçılma halinde ya dalga boyu aynı kalır ya da saçılmış ışının dalga boyu farklı olabilir. Isı veya yüksek hızlı elektronlarla bombardımanlarda olduğu gibi foton dışında bir etki ile uyarılmış maddeler ışını yayabilmektedir ve bu emisyon olayı olarak bilinmektedir [18].

2.4. Elektromanyetik Işın ve Özellikleri

2.4.1. Işın

Işın ve ya elektromanyetik dalga uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji şeklidir. Diğer enerjilerde olduğu gibi bu enerjinin de farklı şekilleri vardır ve en çok bilinenler: ışık, ısı, radyo dalgaları ve x-ışınlarıdır [19].

2.4.2. Işının dalga karakteri

Işının dalga özelliği kırılma ve kırınım olaylarının baş vermesiyle anlaşılır ki, sonuçta aşağıdaki özellikler görülür: Dalga boyu, Periyodu, Frekansı, Hızı, Dalga Sayısı, Kırınım.

Işının Dalga Boyu: Işının dalga hareketinin artarda gelen iki maksimumu arasındaki uzaklığa ışının dalga boyu denir ve λ ile işaretlenir.

Işının Periyodu: Işının periyodu, dalga hareketinin artarda gelen iki maksimumunun sabit bir noktadan geçmesi için gerekli olan zamandır ve p ile gösterilir.

Işının Frekansı: Işının saniyedeki periyod sayısına $1/p$ –ye ışının frekansı denir. v ile gösterilir ve birimi hertzdir (Hz). Bir saniyedeki periyoda –bir hertz, bir milyon katına da mega hertz denir. Frekans ışının geçtiği ortamdan bağımsız lakin, kendisini meydana getiren kaynağa bağlıdır. Kaynağın frekansı ile sıcaklığı düz orantılı olup; sıcaklık yükselse frekansı büyük demektir. Frekans ile periyod arasındaki bağıntı

$$pv=1 \quad \text{veya} \quad p=1/v$$

(2.1)

gösterilmektedir [19].

Işının Hızı: Işının vakumdaki hızı C ile gösterilir

$$C=v\lambda=3.10^{10}\text{cm/sn} \quad (2.2)$$

Işık bir ortamdan geçerken hızı azalar. Bu azalmaya sebep ortamın kırma indisidir, nitekim kırma indisi ne kadar büyük olursa hızı bir o kadar azalır yani ters orantılıdır.

Işının Kırınımı: Her zaman ışın ve elektromanyetik dalga doğrular halinde yayılır. Ama sivri bir uca rastladıkları ve ya küçük bir delikten geçirildikleri zaman kırınımına uğrarlar.

Ekran üzerinde bulunan iki küçük delik monokromatik bir kaynakla aydınlatılırsa, bu iki delik her bakımdan aynı iki ışın kaynağı gibi davranır ve her tarafa ışınlar yayar. Çıkan ışınlar faz farklarına göre bazı yerlerde birbirlerini söndürür karanlık noktalar meydana getirir, bazı yerlerde şiddetlendirirler parlak noktalar meydana getirirler [19].

2.4.3. Işımanın tanecik karakteri

Moleküllerin ışımayı soğurmalarının açıklanmasında ışımının tanecik özelliği önem taşımaktadır. Bu özellik, ışımının enerjisi belli büyüklüklerden oluştuğunu ve belli büyüklükler halinde alınıp verildiğini açıklanması şeklindedir. Işıma enerjisine kuantlanmış enerji denir. Fotonlar, kuantlanmış enerji taşıyan parçacıklardır ve her kuantumun enerjisi Einstein-Planck bağıntısına göre

$$E=h\nu=hc/\lambda \quad (2.3)$$

ile belirlenir. Burada h- Planck sabiti olup değeri $h= 6,63.10^{-34}\text{Js}^{-1}= 6,63.10^{-27}$ erg.sn'dir. Einstein-Planck bağıntısı, bir ışımının enerjisinin yalnız frekansına bağlı olduğunu belirtir. Bir ışın demetinin şiddeti birim zamandaki ve birim yüzeydeki foton sayısına bağlı olacağı halde, foton başına enerjisi sabit frekansta sabittir [14]. Işıma enerjisi 1 mol fotonun enerjisi olarak

$$E_{\text{mol}}=N_A E=N_A h\nu=N_A hc/\lambda \quad (2.4)$$

bağıntısıyla belirlenir. N_A - Avogadro sabiti olup; $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ -dir. Avogadro sayısı bir moleküldeki moleküllerin sayısına denmektedir. Son eşitlik bir ışımının enerjisinin dalga boyu ile ters orantılı olduğunu göstermektedir [19].

2.5. Schrödinger Dalga Denklemi

Bohr atom teorisi, Bohr-Sommerfeld teorisi, Heisenbergin belirsizlik ilkesi ve De Broglie dalga boyu. Bunlar ile elektron yalnızca tarif edilebildi. Onun nerede bulunduğu, hangi model ortaya konulursa yetersiz kaldığı hep soru işaretleri barındırırdı. Böyle bir zamanda Schrödinger kendi adı ile isimlendirilen Schrödinger dalga denklemini fizik ilmine 1926 senesinde kazandırdı [20].

2.5.1. Rölativistik olmayan schrödinger dalga denklemi

Klasik mekanikte kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olan mekanik enerjiyi operatör kavramlarıyla ile birleştirerek kuantum mekanikteki Schrödinger dalga denklemi elde edilir. Klasik fizikte (toplam enerji) mekanik enerji

$$E=(1/2)mv^2+U(x,y,z,t) \quad (2.5)$$

ile verilir ve

$$v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2 \quad (2.6)$$

olduğuda açıktır. Röletivistik olmayan kinetik enerji $P^2/2m$ olduğu göz önüne alınıp p ve E' nin operatör ifadeleri için

$$p \rightarrow P = -i\hbar \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.7)$$

$$E \rightarrow H = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.8)$$

yazılır ve

$$P^2 = \vec{P} \cdot \vec{P} \rightarrow P^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \nabla^2 \quad (2.9)$$

göz önüne alındığında (2.10) ifadesi

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z,t) \quad (2.10)$$

olur. Böylece toplam enerji denklemi, operatör olarak ifade edilmiş olur. Bu operatör ifade bir $\psi(x, y, z, t)$ dalga fonksiyonuna uygulandığında

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.11)$$

olur ve buna zamana bağılı Schrodinger dalga denklemi denir. Schrodinger dalga denkleminde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.12)$$

olduğu göz önüne alınarak

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.13)$$

ifadesini yazabiliriz. Bu ifadede kısaca,

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.14)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. (2.15) ifadesindeki

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.16)$$

Hamiltoniyen operatörü adlandırılır. Bu aynı zamanda toplam enerjii temsil eden bir operatör ifadesidir. (2.14) ifadesi Hamiltoniyen operatörünün özdeğer denklemi veya enerji özdeğer denklemi olarak da adlandırılır. (2.11) ifadesi ile verilen Schrodinger denklemi 2. mertebeden bir diferansiyel denklemdir. Schrodinger denkleminin bu türevinde potansiyel enerji ve dalga fonksiyonu ψ nin zamana bağılı olduğu varsayılmıştır. Bu denklem zamana bağılı Schrodinger denklemi olarak adlandırılır. Eğer U ve ψ zamandan bağımsız ise bu denklem aşağıdaki gibi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right)\psi(x,y,z)=E\psi \quad (2.17)$$

olur ve buna zamandan bağımsız Schrodinger denklemi denir [20,21].

2.5.2. Rölativistik schrödinger denklemi

Rölativistik hızla hareket eden bir parçacığın toplam enerjisi

$$E^2=p^2c^2+m_0^2c^4 \quad (2.18)$$

formülü ile belirlidir. Burada E ve p yerine

$$E\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, p\rightarrow -i\hbar\nabla \quad (2.19)$$

operatör ifadesi konup kareleri alındığında

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}=-\hbar^2\nabla^2c^2+m_0^2c^4 \quad (2.20)$$

olur. Her terimi \hbar^2c^2 'ye bölüp yeniden yazıldığında

$$\nabla^2-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}=m_0^2c^2/\hbar^2 \quad (2.21)$$

olur. Bu ifadeye $\psi(x, y, z, t)$ fonksiyonunu uygulandığında

$$\nabla^2\psi-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}=(m_0c/\hbar)^2\psi \quad (2.22)$$

olur ve buna serbest parçacığın rölativistik Schrodinger ve ya Klein-Gordon denklemi olarak adlandırılır. İlk terim kinetik enerji, ikinci terim toplam enerji, sağdaki terim de durgun kütle enerjisini belirlemektedir. Durgun kütle 0 olduğunda denklem bu şekilde

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.23)$$

olur. Bu da klasik mekanikteki optik dalga denklemdir. Rölativistik olmayan Schrodinger denkleminde zamana göre birinci türev söz konusu olduğu halde, Rölativistik Schrodinger denkleminde (Klein-Gordon) zamana göre ikinci türev söz konusudur. Klasik dalga denkleminde en çok benzeyen denklem Klein-Gordon denklemdir [21,22].

2.6. Çok Elektronlu Atomlar

Birden fazla elektron içeren atomların Schrödinger denklemlerinin oldukça karmaşık olmasının sebebi elektronların birbirini itmesinden kaynaklanır. Hidrojenden sonra gelen helyum atomu için de Schrödinger denkleminin tam çözümü oldukça zordur. Daha büyük atomlarda çok daha karmaşık eşitliklerin yazılması gerektiğinden, bu atomların yapılarının açıklanabilmesi açısından bazı metotların geliştirilmesi zorunlu hal olmuştur [23].

Atomik yapılar kuantum mekaniğinin en önemli uygulama alanını oluşturmaktadır. Z atom numaralı bir atomun Hamiltoniyen operatörü, atoma herhangi bir dış alan uygulanmadığı durumda bu şekilde

$$\hat{H}(r) = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{diğer} \quad (2.24)$$

verilir. Denklemdaki ilk terim elektronların toplam kinetik enerji operatörü, ikinci terim elektronlar ve çekirdekler arası toplam Coulomb çekim potansiyel enerjisi, üçüncü ifade elektronlar arası toplam Coulomb itme potansiyel enerjisi, son ifade bilinen enerjilerin dışındaki diğer tüm etkileşme potansiyel enerjilerini göstermektedir.

Çok elektronlu bir atomun elektronunun gördüğü yük, çekirdek etrafında hareket eden diğer elektronların perdelenmesiyle değişmektedir. Çok elektronlu atomların ilk örneği iki elektronlu He atomudur [23].

2.6.1. He (helyum) atomu

Evrende hidrojenden sonra en fazla bulunan atom He (helyum) atomudur. mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda dahi sıvı halde bulunması diğer atomlardan ayıran en önemli özelliklerindedir. Helyum (He) 2 elektrona ve 2e yüklü bir çekirdeğe sahip atomdur. Schrödinger denklemi 2 elektronlu bir atom için

$$[\hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{r_{12}}]\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (2.25)$$

olur. Burada, \hat{H}_H -Hamiltoniyen operatörünü göstermektedir. He atomunda çekirdeğin hareketini dikkate almayarak sistemin toplam enerjisi durgun halde ve dalga fonksiyon için aşağıdaki şekilde yazılmaktadır [23].

$$E_{\text{Toplam}} = E_1 + E_2 \quad (2.26)$$

$$\psi(r_1, r_2) = \psi_1(r_1) \times \psi_2(r_2) \quad (2.27)$$

BÖLÜM 3. MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPILARI

3.1. Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum mekaniği yasaları elektronik yapı yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda kullanılmaktadır. Kuantum mekaniği Schrödinger denkleminin çözülmesi ile bir sistemin enerjisinin ve diğer özelliklerinin bulunabileceği düşüncesi üzerine kurulmuştur. Sistemin davranışını temsil eden Schrödinger denklemini çözmek elektronik yapı yöntemlerinin en önde amaçlarındandır. Günümüzde bu denklemin çok parçacıklı sistemler için kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, elektronik yapı yöntemleri bu denklemin çözümünü bulmak için bazı yaklaşımlar kullanmaktadır.

Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel ve ab-initio yöntemleri olarak iki gruba ayrılmaktadır. Fakat Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemi elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak son yıllarda yaygın bir şekilde karşımıza çıkmaktadır. Listede en çok tercih edilen yöntemler Ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemleridir [24].

3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) bir hesaplamalı kuantum mekanik modelleme metodudur. Yapılan hesaplamalarda elektron yoğunlukları fonksiyonlarının kullanılmasından dolayı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ismini almaktadır. 1927 senesinde Thomas ve Fermi tarafından Yoğunluk Fonksiyoneli teorisini geliştirmeleri ile bu teorinin temelleri atılmıştır ve 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından çok parçacıklı sistemlerin taban durum

özelliklerini araştırmak için geliştirilmiştir. Sonraki zaman zarflarında ise Kohn-Sham teoremiyle donatılmıştır [24].

Bulk malzemelerin, moleküller, proteinler ve nano parçacıklar gibi karmaşık materyallerinde elektronik yapı ve buna bağlı özelliklerinin tanımlanmasında başarılı sonuçlar vermiş olan DFT yöntemi fizik, kimya ve malzeme bilim dallarında, atom ve ya molekülün elektronik yapısının incelenmesinde yaygın şekilde kullanılmaktadır ve iyi sonuçlar vermektedir [24].

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yaklaşım ile N parçacıklı sistemin elektronik özelliklerin hesaplanması için üç konumsal değişkene bağlı fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bu çok büyük sistemlerin bile elektronik özelliklerinin hesaplanmasına olanak sağlar ve DFT tüm sistemi göz önünde bulundurur. Bahsi gecen yaklaşımın esasında bir sistemin bütün özelliklerini ileri süren Hohenberg-Kohn teoremi bulunur. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi işlevi sırasında önümüze Pauli dışarılama ilkesi ve değişim korelasyon potansiyeli terimini çıkarmaktadır. DFT hesaplamalarının daha hassas ve pratik bir şekilde yapılabilmesini için Born-Oppenheimer ve Kohn-Sham yaklaşımları ile birlikte değişim ve korelasyon potansiyel işlevlerini kullanmışlardır. DFT yöntemi ile yapılan hesaplamalardan elde edilen teorik ve deneysel verilerin başarılı ve uyum içerisinde olması, düşük maliyet ile başa gelmesi verimlikte çok etki sağlamıştır [24].

Bu verimliliklerle beraber DFT yönteminde eksik kalan durumlarda vardır ki, potansiyel enerji yüzeyleri, moleküller arası etkileşimler, geçiş durumları, yük transferleri, yarı iletkenlerin band aralığı hesaplandığı zaman fiziksel ve kimyasal özelliklerin uyumluluğunu tam sağlamamaktadır [24].

3.3. Ab-initio Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum mekaniksel metotlara dayanarak hesaplama yapan programlarda en mühim işlev Hamiltonian ve Schrödinger denklemini çözmeye yönelmektedir. Bu yöntem de sadece elektronun yükü, kütlesi ve Plank sabiti kullanılır, yani hiçbir deneysel veya

yarı deneysel parametre kullanılmaz. Bu hesaplama yöntemi ab-initio yöntemi olarak bilinmektedir [24].

Ab-initio yönteminde kullanılan matematiksel yaklaşımlar karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesiyle yürütülmektedir ve aynı zamanda sadece kuantum mekanik yasalarına, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri, ışık hızı ve Planck sabiti gibi fiziksel sabitlerin değerlerine bakılarak yapılmaktadır. Bu yöntemle yapılan hesaplamalar verimli nitel sonuçlar elde edilmektedir [24].

Ab-initio yönteminin diğer yöntemlerden ayıran en üstün avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli ölçüden yola çıkılarak yapıldığında kesin bir sonuca varılmış olmasıdır. Ab-initio yönteminin dezavantajları ise hesaplanabilir sistemlerin boyutu iş yükünün fazlalığı nedeniyle tahmini olarak 100 atom civarında olmasıdır ve atom sayısı arttıkça maliyetin artması böylelikle güçlü bilgisayar donanımının olmasına ve daha çok zaman sarfiyatı olunmasıdır. Bu yöntem söylediğimiz dezavantajlar bakımından eksi olarak gözüktse de, hassas sonuçlar elde edilmesini bakımından oldukça avantajlı olmaktadır [24].

3.4. Hartree-Fock Modeli (HF). Öz Uyumlu Alan Metodu (SCF)

Öz uyumlu alan metodu (Self-Consistent Field (SCF) metodu) Hartree tarafından ortaya atılan, atomik elektronların etkisini hesaba katan gerçekçi metod olup atomik potansiyelin yanında enerji öz değerlerini ve dalga fonksiyonunu da tayin etmektedir[18]. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF yani, ‘Öz Uyumlu Alan Teorisi yardımıyla gerçekleştirilebilir [25,26].

Bu metotta atomun enerjisi ve dalga fonksiyonu numerik hesaplandığı için Z atom numaralı ve N elektronlu sisteme bakılmaktadır:

- Her bir elektron, diğer $(N-1)$ tane elektronun yük yoğunluğuna göre merkezi potansiyelde hareket eder.

- Schrödinger denklemi, merkezi alanda her bir elektron için çözülür ve elde edilen dalga fonksiyonu, daha önce hesaplanan değerler ile karşılaştırılır.

- Atomik dalga fonksiyonu, tek elektronlu ortonormal dalga fonksiyonlarının çarpımı ile verilir ki, bu şekilde

$$\Psi(r_1, r_2, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (3.1)$$

olur. Yukarıda sözü geçen denklemler şöyle ifade edilmektedir

$$\hat{H}_k \Psi_k(r_k) = E_k \Psi_k(r_k) \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_k = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W(r_k) \right] \quad (3.3)$$

$$W(r_k) = V_c(r_k) + V_k(r_k) \quad (3.4)$$

Verilenler içerisinde $V_c(r_k)$ elektron-elektron Coulomb enerjisini, $V_k(r_k)$ ise e^2/r_{jk} ifadesini belirlemektedir. Bu denklemler beş adımda tekrarlama yapılarak çözülmektedir [25,26].

- $W(r_k)$ merkezi yaklaşım potansiyelini deneme fonksiyonu olarak tahmin edip $W^{(1)}(r_k)$ ile gösterildi o zaman aşağıdaki sonuç alınmaktadır

$$W(r_k) \rightarrow W^{(1)}(r_k) \quad (3.5)$$

- Elektronun dalga fonksiyonu bu yaklaşım potansiyelinde kullanılarak hesaplama yapılır.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W^{(1)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(r_k) = E_k^{(1)} \quad (3.6)$$

- Birinci mertebede dalga fonksiyonların $\psi_k^{(1)}(r_k)$ yardımı ile yük yoğunluğu $e^2 |\psi_k^{(1)}(r_k)|^2$ hesaplanır.
- Önceki sonuçlar kullanılarak, ikinci mertebeye atomik potansiyel için $\psi_k^{(2)}(r_k)$ hesaplanır.
- Bu basamaklar aşağıdaki ifade

$$W^{(n+1)}(r_k) = W^{(n)}(r_k) \quad (3.7)$$

alınana kadar devam eder [25]. Alınan sonuçlar içerisinde en küçük enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu öz fonksiyon olarak belirlenir. Başlangıçta verilmekte olan ve sonda alınmakta olan değerlerin uyumundan dolayı bu metod öz uyumlu alan metodu olarak adlandırılmaktadır. Her atomunun etkin Hamiltoniyene karşılık gelen Schrödinger denklemi

$$H_1^e(r_1)\psi(r_1) = \epsilon_1\psi(r_1) \quad (3.8)$$

ile verilir ve aynı zamanda atomun Hartree denklemi olarak da adlanır. Hartree'nin öz uyumlu alan metodunda N elektronlu bir sistemde her bir elektronun diğer (N-1) tane elektronun ortalama potansiyel alanında olduğu farz edilmiş, Pauli prensibi dikkate alınmamıştır. Pauli'nin prensibine göre: çok elektronlu bir atomda bütün kuantum sayıları aynı olan birden fazla elektron bulunmamaktadır. Kuantum sisteminde daha çok önem taşıyan 'atomik sistemin toplam dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerekir' prensibidir. Böylece Fock-Hartree dalga fonksiyonlarının anti-simetrik olması gerektiğini düşünerek söylemiş ve bu Hartree-Fock öz uyumlu alan olarak bilinmiş, sonuç olarak denklem ise anti-simetrik dalga fonksiyonunun kullanımıyla Hartree-Fock denklemi olarak adlandırılmıştır [23].

Hartree-Fock yörüngeleri öz uyumlu alan metodu (SCF) ile elde edilen dalga fonksiyonlarına denir. Böylece en ideal dalga fonksiyonu ve bu ideal dalga fonksiyonunun tanımladığı orbital enerji düzeyi olarak belirlenebilir [23].

3.5. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

HF teorisi kinetik enerji için dalga mekaniğine dayanarak uygun bir ifade verir, ama diğer yandan değişim enerjisi için iyi sonuç vermez ve korelasyon enerjileri de hesaplanamaz hale gelir. Daha öncede tanımladığımız üzere DFT modeli değişim ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplamaktadır. O zaman tam enerji ifadesi için HF veya DFT modelleri yerine her birinin kullanıldığı karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi büyüklükleri diğer modellerden daha berrak hesaplamaktadır. B3LYP karma modeli deneylerde uyum sağlayan, en çok kabul gören Lee, Young, Parr korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olarak da bilinmektedir. Becke hibrit fonksiyonelleri ile (Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen) korelasyon fonksiyonellerini birleştirerek değişim ve korelasyon enerjisi için karma modeli geliştirmiştir [24].

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.9)$$

Burada, C katsayıları deneyler ile belirlenen sabitlerdir. Bu teoride değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^c + c_2 (E_{LYP}^c + E_{VWN3}^c) \quad (3.10)$$

ifadesiyle verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , c_2 katsayıları deneysel değerlerden alınmış olan sabitler olup değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8'olarak gösterilmektedir. Netice itibariyle B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi aşağıda

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.11)$$

olarak verilmektedir. E_{B3LYP} modelinde molekülün toplam enerjisini ifade eder [19,22,23].

3.6. HOMO ve LUMO Orbitaleri

Frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak da bilinen HOMO ve LUMO bağ orbitalleridir. 1950 yılında Kenichi Fukui kimya ilmine Frontier moleküler orbital teorisini kazandırmıştır. Frontier moleküler orbitalleri kuantum mekaniğinde molekülün bazı özelliklerinin tanımlanmasında rol oynayan önemli parametrelerdendir.

Elektronlar tarafından doldurulmuş en yüksek dolu orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve elektronlar tarafından doldurulmamış en düşük boş orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak adlandırılır. HOMO-LUMO band aralığı; HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı olarak bilinmektedir. Aynı zamanda HOMO orbitalleri molekülün elektron verme, LUMO orbitalleri molekülün elektron alma kabiliyetini gösterir. Molekül daha sert ve reaktivitesi daha az olması için, HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki aralık büyük olur. Bu durumda yüksek enerji durumlarını elektron akışı daha az sağlanır. Molekül daha yumuşak ve reaktivitesi fazla olursa HOMO-LUMO aralığı bir o kadar küçük kalır [24].

3.7. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

1927 yılında Born ve Oppenheimer çok parçacıklı karmaşık sistemlerin problemlerin çözümüne ulaşmak için ilk katkıyı sağlamışlardır. Bu ilim adamlarının adı ile anılan Born-Oppenheimer yaklaşımın da elektron ve iyonların hareketleri ayrı ayrı incelenmektedir. Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, iyonlar elektronlar ile kıyaslandığında elektronlara göre düşük hızlarda hareket eden iyonların hareketsiz olduğu kabul edilir. Öyle ki iyonun kinetik enerjisinin sıfır olduğu kabul edilir [24].

Sistemin dalga fonksiyonu yalnız elektronların serbestlik derecelerine bağlıdır. Çekirdekler klasik mekanik yöntemleri ile belirlenmiş olan yerlerinde elektronlara göre hareketsiz durmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre sistemin dalga fonksiyonu

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (3.12)$$

yazılır. Burada $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ elektronik dalga fonksiyonunu, $\chi(\vec{R})$ çekirdek dalga fonksiyonunu ifade eder. $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların durağan potansiyel içinde hareket ettiğini belirtir. N tane çekirdek alanında hareket eden n tane elektron için elektronik atomik birimlerde Hamiltoniyen operatörü

$$(\hbar = m_e = |e| = 4\pi\epsilon_0 = 1) \quad (3.13)$$

böyle yazılır:

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.14)$$

burada $\hat{H}_e(\vec{R})$ elektronik Hamiltoniyenin çekirdekler arasında koordinata bağlı olduğunu göstermektedir [29]. Elektronik Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.15)$$

eşitliği ile verilir. Burada

$$\psi_e = \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.16)$$

elektronların hareketini tanımlayan elektronik dalga fonksiyonudur. Bu halde çekirdeğin Hamiltoniyeni son olarak böyle

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{çekirdek}} &= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla^2_{I} + \left[-\sum_{i=2}^n \frac{1}{2} \nabla^2_{i} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \\
&= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla^2_{I} + E_e(\vec{R}) + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \\
&= -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla^2_{I} + E_{\text{top}}^{\text{pot}}(\vec{R})
\end{aligned}
\tag{3.17}$$

olur. Toplam enerji, çekirdekler arası itmeyi $E_e = E_e(\vec{R})$ elektronik enerjiyi içeren bir ifade olur:

$$E_{\text{top}}^{\text{pot}}(\vec{R}) = E_e + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \tag{3.18}$$

Moleküler yapıyla ilgili olan elektronik enerji, Schrödinger denklemi çözümünde çekirdeklerin ortalama potansiyel enerjisi olarak alınır ve molekül için potansiyel enerji yüzeyi (PES - Potential Energy Surface) oluşturur. Molekülün denge konformasyonunu belirleyebilmek için bu yüzey üzerindeki en düşük nokta bulunmaktadır. Schrödinger denklemi çekirdeğin dönme, titreşim ve dönüşümlerini tanımlar ve böyle ifade olunur

$$H_{\text{çekirdek}}\chi(\vec{R}) = E_e\chi(\vec{R}_I) \tag{3.19}$$

Burada E_e titreşim, dönme ve geçiş enerjilerinin toplamıdır. Yaygın bir şekilde kullanılmasına nazaran Born-Oppenheimer yaklaşımı, her zaman geçerli değil. Uyarılmış moleküllerde çekirdeğin hızlı hareketi sayesinde, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez. Sonuç olarak çekirdek ile elektronun hareketleri ayırt edilemez ve yaklaşım geçersiz sayılır [30].

3.8. Moleküllerin Temel Setleri

Temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında önemli yer arz etmektedir. Moleküllerin özelliklerinin matematiksel açıklanması yapılan hesaplamaların amacını teşkil etmektedir ve

molekül orbitalleri bu özelliklerin en gereklisidir ki, bunlara yaklaşım için temel setler kullanılmaktadır.

Gaussian 09W yazılımı içinde bulunan, kutuplanma etkisini gidermek amacıyla eklenen polarize fonksiyonları ve elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüzyon fonksiyonları içeren temel setler kullanılmaktadır ve farklı şekillerde gösterilen temel setler mevcuttur.

Elektronların yerleştiği tüm yerleri matematiksel hesaplayan sayılar sistemine ‘temel setler’ denmektedir. Temel setlerin yazılımında G’den önce difüze fonksiyonlar dahil edildiği için ‘+’, ‘++’ işaretleri kullanılmaktadır. Kullanılmış olan ‘+’ işareti hidrojen dışındaki ağır atomlar için, ‘++’ işareti ise atomun ağır ve ya hidrojen atomu olduğunu göstermektedir. (++) difüze fonksiyonlu temel setler daha kullanışlı olmaktadır. G’den sonra parantez içerisinde bulunmuş olan (df, p, d, dp) harfleri ise polarize fonksiyonları belirlemektedir. Burada bulunmuş olan polarizasyon fonksiyonları harfi olarak d-karbon atomu için, p-hidrojen atomu, f-geçiş metalleri için verilmektedir. [31,32].

3.9. Elektronik Hesaplama Parametreleri

Bir yapının elektron yoğunluğu dağılımına bakılarak, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametreleri, yük dağılımı, bağ derecesi, elektrostatik potansiyel ve moleküler orbital şekilleri hakkında bilgi edinilebilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [33]. İyonizasyon potansiyeli

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (3.20)$$

gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (3.21)$$

gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (3.22)$$

moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (3.23)$$

ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [34]. Kimyasal yumuşaklık aşağıdaki ifade ile

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3.24)$$

hesaplanır [33].

BÖLÜM 4. MOLEKÜLLERİN ELEKTROMANYETİK ÖZELLİKLERİ

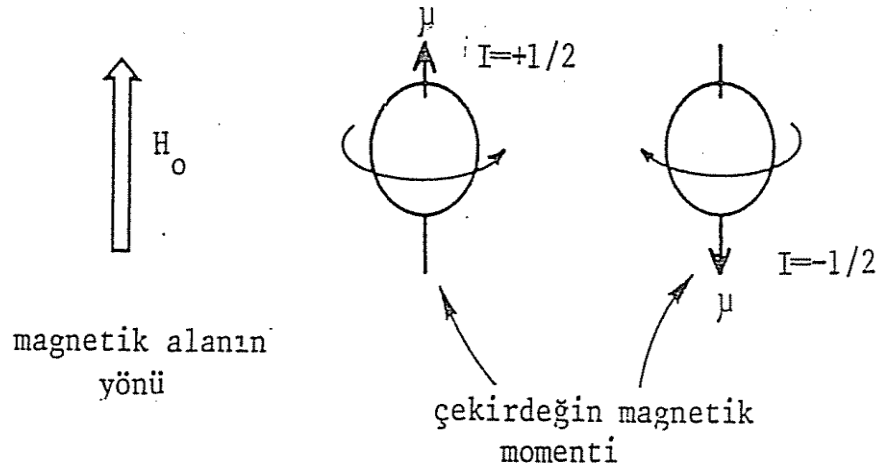
4.1. NMR Spektroskopisi Tarihi

1945 yılında ilk NMR sinyali iki ayrı fizikçi Bloch ve Purcell tarafından gözlemlenmiştir. 1952 senesinde Fizik Nobel Ödülü bu buluştan dolayı her iki fizikçiye takdir edilmiştir ve bu buluşta daha çok rezonans olayı ile ilgilenilmiştir, yapı tayini uygulaması ile fazla ilgilenilmemiştir. Kimyacılar bu tekniğin kısa sürede fark ederek NMR'ı organik kimyada moleküllerin yapı tayininde kullanmaya başladılar.

1953 başlarında ayırım gücü düşük ilk NMR cihazları hazırlandı İlk yapılan cihazlar manyetik alan şiddeti 1.41 (60 MHz), 1.87 (80 MHz), 2.20 (90 MHz) ve 2.35 (100 MHz) Tesla olan mıknatıslardan oluşmaktaydı. 1970'li yıllardan sonra ayırım gücü ve hassasiyeti yüksek, sıvı helyum sıcaklığında çalışan süper iletken mıknatıslar üretilmeye başlandı. Bunlar 200- 800 MHz aralığında çalışan cihazlardı. 1993 yılında NMR sahasında yapmış başarılı çalışmalarından dolayı İsviçreli bilim adamı Ernst'e Kimya Nobel Ödülü taktim edilmiştir [35].

4.2. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

NMR spektroskopisinin temeli çekirdek özelliğinin tanımlamasına dayanır. Çekirdek kendi eksenini etrafında dönerken pozitif yükü beraber bu eksen etrafında bulunan yörüngelerde hareket edecektir ve bu yükün yörünge üzerinde hareketi elektrik akımı olarak nitelendirilir [35].



Şekil 4.1. Atom çekirdeğinin manyetik alanda hareketinin şematik olarak gösterilmesi.

Her elektrik akımı çevresinde manyetik alan oluşturması nedeni ile ekseninde dönen bir atom çekirdeği de yüklü olmasından dolayı çevresinde mutlaka bir manyetik alan meydana getirir ve bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranırlar. Her bir çekirdeğin oluşturduğu manyetik alan ayrıca manyetik momente sahip olur ve bu oran μ ile gösterilir. Eksen etrafında döndüğünden atom çekirdeği açısal momentuma sahip olmaktadır. Çekirdeğin açısal momentumu ile manyetik momentumu arasında

$$\mu = g \cdot P \quad (4.1)$$

bağıntısı vardır. Burada μ –Manyetik moment, P–Açısal momentum, g–Jiromanyetik sabiti olmaktadır [35]. Jiromanyetik sabiti genel olarak

$$g = 2\pi\nu/H_0 \quad (4.2)$$

formülü ile verilir. Proton için bu değer $g=26753$ Hz/gauss'dır [36].

Manyetik momenti $\mu=0$ olan çekirdekler manyetik rezonans soğurması yapmazlar ve bu taktirde NMR sinyali dahi vermezler. Çekirdek spini kendi etrafında dönmesi olayına denir. Elektronlar kimi nükleonlar da eksenini etrafında dönmekte ve spin kuantum sayıları oluşturmaktadır. Spin kuantum sayısı I olduğu halde çekirdek yük

dağılımı simetrisine bağlı kalarak değişir. spin kuantum sayısı 0'dan büyük olan bir çekirdeğin çekirdek spini bulunur ve spin eksenini doğrultusunda bir manyetik momenti sahip olduğu için rezonans özelliği gösterir [14].

4.2.1. Çekirdek spini kuralları

Çekirdek spini aşağıdaki kurallar kapsar;

- Atom kütle numaraları tek olan çekirdeklerin atom numaraları tek veya çift olsun spin kuantum sayıları $I = 1/2, 3/2, 5/2$; değerlerini alır. Bu grupta tek proton ile çift nötron veya çift proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur.
- Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları tek olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları, $I=1,2,3\dots$ değerleri olur. Bu grupta tek proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur [14].
- Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $I=0$ 'dır. Yani bu çekirdekler spine sahip değildir. Spin kuantum sayısı $I>0$ olan çekirdekler manyetik etkin çekirdekler, $I=0$ olan çekirdekler ise manyetik etkin olmayan çekirdekler olarak bilinir [14].

4.3. NMR Spektroskopisi

NMR spektroskopisi gibi atom çekirdeğinin manyetik özelliğinde organik moleküllerin bazı niteliğini grafiğe geçirme ve bu grafiklerin yorumlanmasıyla organik moleküllerin yapısı hakkında bilgiler elde edilmektedir [36]. İki seviye arasındaki enerji farkını NMR spektroskopisi vasıtasıyla ölçmektedir. Bu spektroskopinin diğerlerinden farklılığı iki noktada kendini göstermektedir; çekirdeklerle ilgili olması ve kuvvetli bir manyetik alana ihtiyaç duyulmasıdır. NMR spektroskopisinin günümüzde benzersiz bir yapı aydınlatma metodu olarak

kullanılmasının sebebi; hidrojen ve karbon gibi çekirdekler üzerine kurulu olmasındandır [19].

Moleküldeki atomların manyetik-elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurması olayına NMR spektroskopisi denir NMR spektrumları atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımının radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Atom numaraları aynı zamanda atom kütle numaraları tek olan atom çekirdekleri küçük bir mıknatıs gibi her biri manyetik momente sahiplerdir [19].

Manyetik alan yokluğunda çekirdeklerin manyetik momentleri karışık hareketler yaptıkları halde, güçlü bir manyetik alan içerisinde ise çekirdekler aynı veya zıt yönde istikamet alırlar. Bu yönelmeler manyetik alan yokluğunda düşük, güçlü bir manyetik alan içerisinde ise yüksek enerji düzeylerine karşılık gelmektedirler ve düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdekler yüksek enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerden sayıca daha çoktur [19]. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumlarda radyofrekans ışınması soğurulursa; çekirdeklerden bir kısmı yüksek enerji düzeyine geçerek soğurma (veya uyarma), yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerji durumuna döndükleri halde durulama (veya relaksasyon) hareketleri yapmış bulunuyorlar. Uygulanan manyetik alan şiddeti soğurulan rf ışımının frekansı ile orantılı olmasından dolayı yaranan dengeye çekirdeğin manyetik rezonansını oluşturmaktadır. Sonuçta soğurma bandı bir sinyal NMR pik'i kaydeder. NMR spektrumu dört tür bilgi verir:

- Pik'lerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- Pik'lerin yerleri, çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini gösterir.
- Pik'lerin bağıl alanları, her tür çekirdeğin bağıl sayısını belirtir.
- Pik'lerin yarıma durumunu, hangi çekirdeğin birbirinden etkilendiğini gösterir [14].

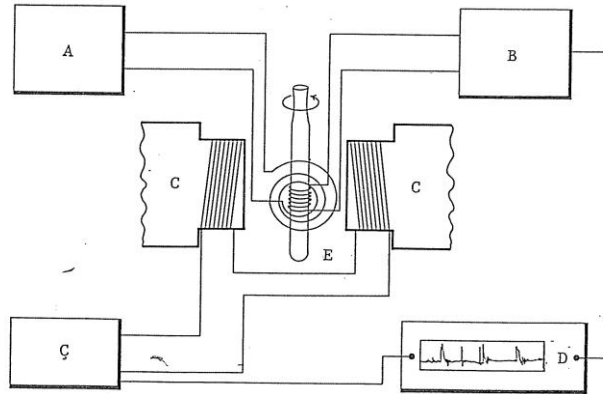
Günümüzde NMR görüntüleme yönteminin kimya ve tıp alanında aşağıdaki bir kaç üstün özellikleri vardır ve her geçen gün kullanımı yaygınlaşmaktadır:

- Radyo dalgalarıyla çalışması nedeniyle insan sağlığına zararsız olması

- İyonlaştırıcı ışın kullanılmaması
- Katı ve yumuşak doku ayrımı yapılabilmesi
- Gerektiğinde yumuşak dokuyu ön plana çıkarması
- Anatomik bilgilerin yanı sıra fizyolojik bilgiler verebilmesidir [35].

4.4. NMR Spektrometreleri

Bir NMR spektrometresi bir radyofrekans (rf) vericisi (A), bir rf alıcısı (B), bir mıknatis (elektromıknatis) (C) vericinin frekansını veya manyetik alanının şiddetini değiştiren bir düzenek (Ç) ve bir kaydediciden (D) ibarettir. Örnek (E) çözeltisi halinde veya sıvıysa doğrudan ve iç standart katılarak bir NMR tüpüne konur ve tüp mıknatisin kutupları arasında bulunan ve rf vericisinin ve alıcısının bobinlerinin bağlandığı bölüme yerleştirilerek homojenliğini sağlamak için hava akımı ile hızla döndürülür. Örneğin rf ışınması ile ışınlanması sonucu çekirdeğin uyarılarak duruldukları dinamik bir denge kurulur. Vericinin frekansı veya manyetik alan şiddeti değiştirilerek çekirdeklerin rezonans durumunu alıcıda tespit edilir ve kaydedicide NMR soğurma piki olarak kaydedilir [14].



Şekil 4.2. NMR spektrometresi; (A) radyofrekans vericisi, (B) radyofrekans alıcısı, (C) elektromıknatis, (Ç) tarayıcı jeneratör, (D) kaydedici, (E) örnek.

4.4.1. Sürekli dalga (CW) NMR spektrometreleri

Günümüzde tasarımları farklı iki tip NMR spektrometreleri kullanılmaktadır; Taramalı (ve ya sürekli dalga (CW) ve Fourier transform (FT) spektrometreleri. Nükleer manyetik rezonans spektrometreleri, numune sabit frekansta bir elektromanyetik enerjiyle ışınlanırken, manyetik alan şiddeti sürekli olarak değiştirilecek şekilde tasarlanıyor. Manyetik alan şiddeti uygun değere ulaştığında, bileşikteki çekirdekler enerji soğururlar ve rezonans gerçekleşir. Soğurma sonucunda numuneyi kuşatan alıcı bobinde zayıf elektrik akımına yol acar ve cihaz, elektrik akımını kuvvetlendirerek, frekans (Hz) birimleri cinsinden ayarlanmış olan özel kağıtlar üzerine bir sinyal (pik veya pikler serisi) olarak kaydeder. Sonuç olarak bir NMR spektrumu ortaya çıkar.

4.4.2. Fourier transform (FT) NMR spektrometreleri

Hazırda gelişmiş olan NMR spektrometrelerinde, daha öncekilerden farklı olarak, alan şiddeti çok daha yüksek olan süper iletken mıknatıslar kullanılır. Bu cihazlarda, Fourier Transform olarak bilinen bir matematiksel hesaplama yöntemiyle sinyalleri değerlendiren bir bilgisayar bulunur. Uygulamada cihaz çok sayıda verici inceleyip değerlendirir, düzensiz olan elektronik gürültüleri eler ve böylece gerçek NMR sinyalleri kuvvetlenir. Fourier transformasyon cihazları, CW (continuous wave (sürekli dalga)) NMR cihazlarından çok daha yüksek bir ayırma gücü ve duyarlılığa sahiptir. CW spektrometrelerinde numune, değeri sabit bir radyo frekansla ışınlanırken manyetik alan kademeli olarak artırılıyor ve her protonun tek tek uyarılması sağlanıyordu [37].

FT cihazlarında numune kısa bir radyo frekans ışınım pulsu ile (-10^{-5} s) ışınlanır ve CW cihazlarının aksine bütün çekirdekler aynı anda uyarılır. Sürekli dalga (CW) alan tarama yöntemi aynı zamanda) pulsla uyarı yoluyla elde edilen veriler birbirinden farklıdır ve 1. spektrumun kaydetme zamanıyla ilgilidir. Sürekli dalga (alan tarama) yöntemiyle spektrumun kaydı 2-5 dakika bir zaman almasına rağmen, puls yönteminde bu süre 5 s kadar kısa bir süredir [37].

4.5. Kimyasal Kayma. Protonların Perdelenmesi ve Perdelenmemesi

Bütün protonlar aynı manyetik alanı şiddetinde enerji soğurmazlar. NMR spektrumunda bir sinyalin genel konumu, yani soğurmanın gerçekleşmesi için gereken manyetik alan şiddeti bileşikteki elektron yoğunluğu ve elektron dolaşımıyla bağlantılıdır. Dış manyetik alanın etkisi altındaki elektronlar belirli yörüngelerde hareket ederler. Elektronlar yüklü parçacıklar olduğundan onların bu hareketi küçük manyetik alanların oluşmasına yol açar. Elektronlarca oluşturulan bu küçük manyetik alana indüklenmiş alan adı verilir. Protondaki indüklenmiş manyetik alan dış manyetik alanla ters yöndedir. Bu nedenle protonun algıladığı gerçek manyetik alan dış manyetik alandan daha küçüktür. Böylece elektronlar protonu perdelemiş olurlar. Elektronlarca kuvvetli bir şekilde perdelenmiş olan protonlar daha az perdelenmiş protonlarla aynı dış alan şiddetinde soğurma yapamazlar. Daha fazla perdelenmiş olan proton daha yüksek dış alan şiddetinde soğurma yapacaktır. İndüklenmiş küçük alanı telafi etmek için dış manyetik alan spektrometre tarafından artırılır. σ elektronlarının dolaşımıyla bir protonun ne ölçüde perdeneceği onun etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu elektron yoğunluğu ise büyük ölçüde elektronegatif grupların olup olmamasına bağlıdır. Delokalize olmuş π elektronlarının dolaşımların oluşturduğu indüklenmiş manyetik alanlar yakındaki protonlarda hem perdelenme hem de perdelenmeme etkisi yaratabilirler. Perdelenme mi yoksa perdelenmeme mi olacağı protonun indüklenmiş alandaki yerine bağlıdır [37].

Kimyasal bağlardaki elektronların dolaşımından kaynaklanan bu kaymalara kimyasal kayma adı verilir. Kimyasal kaymalar bir referans bileşiğin protonların soğurması referans alınarak ölçülür. Soğurmanın olduğu noktadaki manyetik alanın gerçek değerini ölçmenin pratikte pek bir yararı yoktur. Bu nedenle en sık kullanılan referans madde Tetrametilsilan'dır (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Spektrumu alınacak numuneye çok az miktarda tetrametilsilan ilave edilir ve TMS'nin 12 eşdeğer protonunun sinyali σ ölçeğinde 0 olarak işaretlenir [37].

Tetrametilsilan pek çok nedenle referans madde olarak seçilmiştir. 12 hidrojen atomuna sahip olduğu için TMS'nin çok az miktarı bile yeterince şiddetli bir pik

verebilmektedir. Ayrıca tüm hidrojen atomları eşdeğer oldukları için tek bir sinyal elde edilir. TMS protonlarının etrafındaki elektron yoğunluğu fazladır ve bu protonlar önemli ölçüde perdelenmişlerdir. TMS sinyali ile başka hidrojen atomlarının sinyalinin karışması nadiren karşılaşılan bir durumdur. 27 derece sıcaklıkta TMS çok kolay buharlaşabilen bir maddedir ve sepektrum kaydedildikten sonra numuneden kolaylıkla buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir. Kimyasal kaymalar elektromanyetik ışımının frekansı değiştiriliyormuş gibi hertz cinsinden ölçülür [37].

Bir protonun kimyasal kayması, hertz olarak ifade edildiğinde dış manyetik alan şiddeti ile orantılıdır. Genel olarak spektrometrelerde kullanılan alan şiddeti farklı olduğundan kimyasal kaymanın dış manyetik alandan bağımsız bir şekilde ifade edilmesi gerekir. Kimyasal kayma aletin frekansına bölünerek kolayca yapılabilir. Toplam alan şiddetine kıyasla kimyasal kaymalar her zaman çok küçük olduğu için kesrin milyonda bir kısım (ppm) birimi cinsinden verilmesi gerekir. Kimyasal kaymanın TMS ile ilişkili olarak delta ölçeğinde ifadesi şöyledir.

δ (ppm) = (hertz cinsinden, TMS’de gözlenen kayma) x 10^6 /hertz cinsinden cihazın çalışma frekansı [37].

4.6. İNFRARED (IR veya Titreşim) Spektroskopisi

Maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş spektroskopi dalına infrared (Titreşim) spektroskopisi denmektedir. Homonükler (N₂, O₂, Cl₂) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblarlar, yani infrared (IR) spektrumu verirler. Infrared spektroskopisi; dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır [19].

- Yakın infrared bölge: dalga sayısı 12800 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ olan bölgeye denir. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözleendiği bölgedir.

- Orta infrared bölge: dalga sayısı 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} aralığında bulunan bölgeye denir. Moleküllerin bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Orta infrared bölgesi: parmak izi bölgesi ve grup frekansı bölgesi olarak iki gruba ayrılmaktadır.

- Uzak infrared bölge: dalga sayısı 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} aralığındaki bölgeye denmektedir. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözleendiği bölgedir [38,39].

Işınlr infrared spektroskopisinde dalga boyları ile değil daha çok dalga sayıları ile belirlenir. Dalga sayısı aşağıdaki gibidir

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad (4.3)$$

İnfrared spektroskopisi, daha çok elektronik ve NMR spektroskopileri ile birlikte yapı analizinde kullanılır. İnfrared spektrumu her maddenin kendine özgüdür. Bir maddenin infrared spektrumu ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Sebebi infrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık, devamlı büyüyüp küçüldüğünden iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorblanır ve ışını absorblayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur. Dipol momentini büyür [19].

Bir molekülün rotasyon enerjisi titreşim enerjisinden daha düşüktür. Rotasyon enerjileri kuvantlı olduğundan gazların bu bölgedeki spektrumları bir takım çizgilerden oluşurlar. Gazlar sıvı ve katı hale getirilirse, moleküller arası çekim kuvvetleri ve çarpışmalar sonucu çizgilerin yerinde genişçe absorbsiyon pikleri görülür [19]. Enerjisi moleküllerin rotasyon enerjileri büyüklüğünde olan alanlara uzak infrared alanı denir ve burada spektrum almak zordur.

4.6.1. Titreşim modeli

Titreşim (IR) spektroskopisinde absorblanan ışınların enerjileri, madde moleküllerinin titreşim enerjileri kadardır. Titreşim frekansı (ν) kullanılan yayın esnekliğine ve yayın ucundaki kütlelere bağlıdır.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.4)$$

formüldeki ν frekans, k esneklik katsayısı, μ topların indirgenmiş kütesidir [19].

4.6.1.1. İndirgenmiş kütle

Bir bağın frekansının hesaplanmasında ikinci etken indirgenmiş kütedir. Bu kütle

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (4.5)$$

şeklinde gösterilir. Formüldeki m ve M bağın iki yanında bulunan atomların kütleleri olduğundan bağın iki tarafında bulunan atomların kütleleri bağın titreşimini büyük ölçüde değiştirir. Eşitlikten görüldüğü gibi kullanılan yayın kütlesi hesaba katılmamaktadır [19].

4.6.2. Kuvvet sabiti (k)

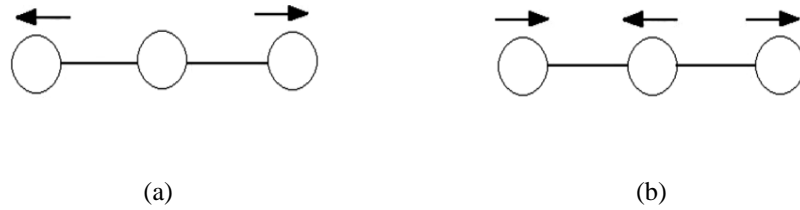
IR spektroskopisinde kuvvet sabitinin çok önemli bir yeri vardır. Bir bağın kuvvet sabiti ve bağın iki yanındaki atomlar bilirse bağın frekansı hesaplanabilir. Kuvvet sabiti bağın esneme titreşimine karşı gösterdiği dirençtir. Bağ ne kadar sağlamsa esneme titreşimine karşı gösterdiği direnç veya titreşimi o kadar büyüktür [19].

4.6.3. Molekül titreşim çeşitleri

Moleküller genel olarak üç türlü hareket yapar. Bunlar; titreşim hareketi, ağırlık merkezi etrafında dönme (rotasyon) hareketi, çizgisel (translasyon) hareketi. Bu titreşimler 0 K'de bile sönmezler. Aşağıdaki titreşimleri gözden geçirelim.

4.6.3.1. Esneme (gerilme) titreşimleri

Esneme (gerilme) titreşimleri veya bağ açısının değiştirmeyen titreşimler. Esneme (gerilme) titreşimleri; simetrik (v_s) ve asimetrik (v_{as}) titreşimler olmak üzere iki yere ayrılır [19]. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından büyük olduğundan enerjisi de büyük olur.



Şekil 4.3. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri

Simetrik gerilme moleküldeki tüm bağların aynı anda uzayıp kışalmasına denmektedir. Asimetrik gerilme ise moleküldeki bağlardan birisi uzadığında diğerinin kışalmasına denmektedir. Gerilme hem de esneme olarak da bilinmektedir

4.6.3.2. Eğilme titreşimleri

Eğilme titreşimleri (Bending) veya bağ açısını değiştiren titreşimler olarak bilinmektedir.

Eğilme titreşimleri; düzlem içi (β -düzlem içi eğilme) ve düzlem dışı (γ -düzlem dışı eğilme) olmak üzere iki gruba ayrılır. Düzlem dışı açı bükülmesi atomların hareketiyle bir düzlemin yok edilmesi hareketine denilmektedir [14,19]

4.7. FTIR Spektroskopisi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi bakterilerin incelenmesi amacıyla 1980'li yıllardan beri kullanılan fizikokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür. Bu sebeple çalışılan bakterinin kızıl ötesi ışık dizisi parmak izi olarak kabul edilir. Ancak elde edilen farklı mikroorganizmaların ışık dizileri arasındaki farklılığın ispatlanması için bilgisayar destekli istatistik uygulamalardan yararlanılması gerekmektedir [40].

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform"a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyi sınırlandırılmaz. Nükleer manyetik rezonans, kütle, ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılır [40].

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabilmektedir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10-400 \text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır [40].

4.7.1. FTIR'ın tanımı

FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasında değişmektedir. Kızıl ötesi bölgesi üç ana bölgeden oluşmaktadır. Yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi [41].

MIR bölgesindeki bantlar ile hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi bakteri hücrelerinin toplam bileşenleri belirlenebilir [42].

Orta Infrared Bölgesi Absorbsiyon Işık Dizisi MIR spektroskopisi kimyasal olarak belirgin ve tekrarlanabilir biyokimyasal parmak izlerini oluşturan organik bileşenlerin tanımlanmasını sağlar [43].

Bir organik maddenin ışık dizisinde $3600\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığına, “fonksiyonel gruplar bölgesi” denir. İkinci bölge parmak izi bölgesi olarak tanımlanan $1200\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. Bu bölge, özellikle moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişikliklerini incelemekte kullanılır [41,42,44]. Molekülün yapısında ve bileşiminde meydana gelen küçük değişiklikler, bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin büyük ölçüde yer değiştirmesine neden olur. Bundan dolayı, bu bölgede iki ışık dizisinin çakışması, bu iki ışık dizisinin aynı maddeye ait olduğuna bir işarettir. Tek bağların çok büyük bir kısmı bu bölge veya aralıkta absorpsiyon bantları verir. Bölgenin oldukça dar olması nedeniyle, bu bölgedeki titreşim frekansları, enerjilerinin birbirine çok yakın olması sebebiyle birbirlerini çok etkiler. Bu nedenle, maddelerin ışık dizilerinde görülen absorpsiyon bantları kompozit bantlardır, yani sadece bir bağ frekansından ileri gelen saf bir absorpsiyon bandı değildir. Bu bölge ışık dizisinin en karmaşık kısmıdır ve ancak diğer bölgelerden elde edilen bilgiler de dikkate alınarak bir sonuca varılabilir [41]. Ayrıca madde miktarlarıyla orantılı olarak kızıl ötesi ışık dizisindeki bantların yoğunluğu değişmekte ve bu özellikten kantitatif analizde yararlanılmaktadır [42].

4.7.2. FTIR'ın kullanım alanları

Mikroorganizmaların titreşime dayalı spektroskopik yöntemlerle tanımlanmalarına artan ilgi bu yöntemlerin kısa sürede güvenilir sonuçlar verdikleri için birçok alanda kullanılmasını elverişli kılmaktadır [45,46,47]. 1911 yılında biyolojik örneklerin analizinde kızıl ötesi spektroskopinin kullanılabilceğini öne süren ilk bilim adamı W.W. Coblenz olmuştur [48]. Modern kızıl ötesi yöntemleri, kullanımı kolay ve sınırsız veri girişine izin veren yüksek hızdaki bilgisayarlar, yeni geliştirilen çok değişkenli analiz teknikleri, faktör analizleri veya yapay sinir ağları gibi istatistik yöntemleri, araştırmaların tekrar bu alanda yoğunlaşmasını sağlamıştır [49]. FTIR spektroskopisinin, gaz veya sıvı kromatografisi endüstride çok iyi bir tanımlama aracı olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [50].

FTIR spektroskopisinin kullanıldığı bir diğer alan ise tıp bilimleridir. Hücrenin farklı biyomoleküler bileşenleri, yapısal ve işlevsel açılarından zengin, karakteristik kızıl ötesi ışık dizisi gösterirler [51]. Bu nedenle, FTIR spektroskopisinin farklı kanser hücrelerinin tespitinde kullanılmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [45,46].

4.7.3. FTIR uygulamaları

Fourier transform spektroskopisi, düşük ışın enerjisinin önemli bir sorun olduğu hallerde başarılı spektrumlar alınmasını sağlar. Bu cihazlarda verileri kazanma, dizme, sinyal ortalama ve Fourier transformasyonu kontrol eden çok gelişmiş bir bilgisayar bulunmaktadır. FTIR'ın dağıtkanlık tekniğe karşı önemli avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Hızlılık: Tüm frekanslar aynı anda ölçüldüğünden FTIR ile yapılan ölçme işlemi sadece saniyeler içinde tamamlanır. Bu özelliğe Fellgett avantajı da denilmektedir. İnterferometrik sistemin Fellgett avantajı, prizma veya gratingli cihazlardaki sinyal/gürültü oranlarını önemli derecede düzenler.

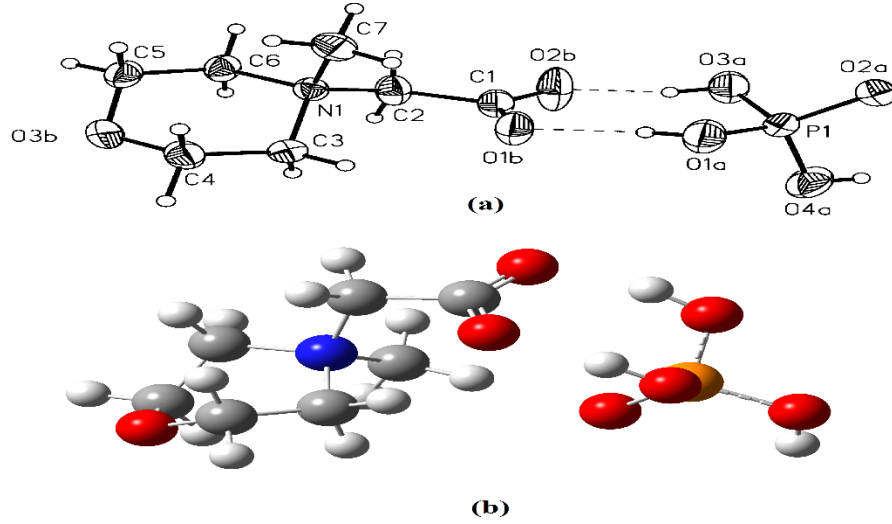
- Hassasiyet: Hassasiyet birkaç nedenle çok yüksektir. Kullanılan detektörler daha hassastır. İnterferometrenin optik sistemi, dağıtıcı optik sistemlere kıyasla daha yüksek enerjili ışın geçmesine olanak verirler (Jacquinot avantajı); bu durum gürültü seviyesinin düşmesini sağlar, detektöre ulaşan yüksek enerji hassasiyeti artırır. Ayrıca, hızlı tarama da sinyal/gürültü oranını yükselteceğinden, ilave bir gürültü düzeltmesi elde edilir.
- Mekanik Basitlik: İnterferometredeki tek hareketli parça hareketli aynadır. Bu özellik sisteme mekanik basitlik sağlar, parçalar takıp çıkarma işlemini en az düzeye düşürür.
- İç Kalibrasyon: FTIR enstrümanlarda, iç dalga boyu kalibrasyon standardı olarak HeNe lazerler kullanılır (Connes avantajı). Sistemin kalibrasyonu kendi kendine yapılır, dışardan ir kalibrasyon işlemine gerek olmaz.

Fourier transform cihazlarının tek dezavantajı, cihazın ve bakımının çok masraflı olmasıdır.

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. MMBet.H₃ PO₄ Molekülünün Geometrik Özellikleri

Bu tez çalışması esnasında MMBet.H₃ PO₄ molekülü teorik olarak çalışılmış ve elde edilen veriler, literatürde bulunan deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.1.'de MMBet.H₃ PO₄ 'ün deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik şemaları verilmiştir.



Şekil 5.1. a) N-metilmorfolin betain fosfat molekülünün deneysel geometrisi [1] b) N-metilmorfolin betain fosfat molekülünün teorik geometrisi.

Bu optimizasyon sürecine, MMBet.H₃ PO₄ molekülünün üç boyutlu yaklaşık geometrilerinin GaussView 5.0 paket programında çizilmesi ile başlanmıştır [53]. Daha sonra ise GAUSSIAN 09 paket programında [54] giriş verileri kullanılarak hesaplamaların başlatılması ile devam elde edilmiştir. Geometri optimizasyonu bir molekülün minimum enerji durumunu bulmak için yapılmaktadır. Kararlı durumdaki moleküllerin geometrilerinin hesaplanması, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu sayesinde yapılmaktadır. Matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre

birinci türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelmektedir [55]. DFT yönteminde HF kesin çözümlerinden ve LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olarak bilinen B3LYP kullanılmıştır [56].

Gaussian 09W yazılımı içinde bulunan, kutuplanma etkisini gidermek amacıyla eklenen polarize fonksiyonları ve elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüz fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır.

5.2. Yapısal Parametreler

MMBet.H₃PO₄ molekülüne herhangi bir simetri sınırlaması uygulanmadan, HSEH1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dehidral açıları Tablo 5.1.'de verilmektedir. Tabloda verilmiş, B3LYP ve HSEH1PBE metodu ile hesaplanmış bağ açıları, bağ uzunlukları ve dehidral açıları için elde edilmiş olan sonuçlar karşılaştırılmakta ve bu değerlerin bir birlerine ne kadar yakın olduğu gösterilmektedir. Aynı zamanda bu elde edilmiş değerler, deneysel olarak yapılmış literatürdeki değerlerle karşılaştırılmakta ve bir birleriyle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmektedir. Tablo 5.1.'deki sonuçlara göre B3LYP metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının HF metodu kullanılarak hesaplanan bağ uzunluklarına göre genelde daha uzun olduğu görülmüştür. Farklı metotlarda optimize edilmiş yapının moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların bağ uzunlukları, bağ açıları ve da değişmeler olduğu sonucu görülmektedir. P(1)-O(4A) için deneysel olarak gözlenen bağ uzunluğu 1,495 Å olduğu halde bu değer HF metodunda karşılığı 1,599 Å iken, B3LYP metodunda 1,607Å denk gelmektedir. O(2B)-C(1) için deneysel olarak gözlenen bağ uzunluğu 1,237Å olduğu halde bu değer HF metodunda karşılığı 1,243Å iken, B3LYP metodunda 1,246Å denk gelmektedir

Deneysel olarak N(1)-C(7) için gözlenen bağ uzunluğu 1,496 Å iken bu değer HF metodunda 1,499 Å, B3LYP metodunda 1,512 Å olduğu tespit edilmektedir.

Deneysel olarak C(5)-C(6) için gözlenen bağ uzunluğu 1,507 Å iken bu değer HF metodunda 1,512 Å, B3LYP metodunda 1,520 Å olduğu tespit edildi.

Bu değerler arasındaki farkın nedeni teorik değerler gaz halde izole moleküller için yapıldığı halde, deneysel değerler katı halde moleküllerden elde edilir. HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları genellikle deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülür ki, bağ uzunlukları elektron korelasyonun eksikliğinden dolayı daha kısa olarak hesaplanır, fakat B3LYP metodunun elektron korelasyonunu tam olarak hesaba almasından dolayı molekülün geometrik parametreleri daha büyük değerler olarak bulunur.

Tablo 5.1. N-Metilmorfolin betain fosfat molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları(Å), bağ açıları (°) ve dehidral açıları (°)

Bağ uzunlukları	Deneysel [1]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE
P(1)-O(4A)	1,495	1,607	1,599
P(1)-O(3A)	1,500	1,593	1,493
P(1)-O(3A)	1,523	1,593	1,584
P(1)-O(1A)	1,545	1,593	1,584
O(1B)-C(1)	1,224	1,256	1,251
O(2B)-C(1)	1,237	1,246	1,243
O(3B)-C(5)	1,409	1,421	1,410
N(1)-C(7)	1,496	1,512	1,499
N(1)-C(2)	1,500	1,526	1,510
N(1)-C(3)	1,504	1,536	1,520
N(1)-C(6)	1,519	1,525	1,510
C(1)-C(2)	1,523	1,554	1,544
C(3)-C(4)	1,502	1,514	1,507
C(5)-C(6)	1,507	1,520	1,512
Bağ açıları			
O(4A)-P(I)-O(2A)	110,4	113,5	113,4

Tablo 5.1. (Devamı)

Bağ açıları	Deneysel [1]	Teorik	
		B3LYP	HSEH1PBE
O(4A)-P(1)-O(1A)	109,3	102,3	102,5
O(2A)-P(1)-O(1A)	107,6	114,9	114,7
O(3A)-P(1)-O(1A)	108,2	107,3	107,5
C(5)-O(3B)-C(4)	110,1	114,1	113,6
C(7)-N(1)-C(2)	110,3	109,9	110,1
C(7)-N(1)-C(3)	111,2	108,6	108,4
C(2)-N(1)-C(3)	110,9	111,6	111,5
C(7)-N(1)-C(6)	110,4	109,7	109,8
O(1B)-C(1)-C(2)	121,5	114,9	114,7
O(2B)-C(1)-C(2)	112,3	115,5	115,6
N(1)-C(2)-C(1)	117,3	112,2	111,6
N(1)-C(3)-C(4)	111,2	111,2	111,1
N(1)-C(6)-C(5)	112,0	111,4	111,0
O(3B)-C(4)-C(3)	111,1	112,7	112,5
O(3B)-C(5)-C(6)	111,0	111,6	111,5
O(1B)-C(1)-O(2B)	126,2	129,5	129,6
Dehidral açıları			
O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	18,3	-74,1	-80,9
O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-162,8	104,3	97,1
C(7)-N(1)-C(2)-C(1)	54,1	-53,1	-5,2
C(7)-N(1)-C(6)-C(5)	-69,6	90,2	-102,7
C(6)-N(1)-C(2)-C(1)	69,5	172,7	-174,1
C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	69,6	67,4	66,1
N(1)-C(3)-C(4)-O(3B)	59,4	62,6	63,3
C(5)-O(3B)-C(4)-C(3)	62,3	-27,9	-28,0
C(4)-O(3B)-C(5)-C(6)	60,8	-33,4	-56,4
O(3B)-C(5)-C(6)-N(1)	57,1	93,3	66,1
C(3)-N(1)-C(6)-C(5)	51,9	-28,7	-29,1
C(4)-C(3)-N(1)-C(6)	52,7	1,3	1,4

Dehidral açılar yapının herhangi bir kısmının düzlemde olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirir. 0° - 180° açı aralığında belirlenmiş olan rakamlar bu bağların (ya da grupların) düzlemde ve doğrusal olduğunu bildirmektedir. Molekülün katı, sıvı veya gaz halinde olacağını belirleyen en önemli parametre moleküller arası etkileşimlerdir. bir molekülün katı, sıvı ve gaz hallerine göre geometrisi değişiklik göstermektedir. Bu değişim bağ açılarında, bağ uzunluklarında veya dihedral açı değerlerindeki değişikliklerdir. Tablodaki dihedral açı değerleri incelendiğinde deneysel ve teorik olarak moleküllerin aynı düzlemsel yapıda olmadığı kolayca görülebilir. Nedeni ise, teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte böylece molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ortaya çıkmaktadır. Moleküller arası etkileşimler katı haldeki kadar kuvvetli olmadığından sıvı ve gaz fazlarında molekül geometrilerinde değişiklikler daha çok görülmektedir.

5.3. MMBet.H₃ PO₄ Molekülünün IR Spektrumu

IR spektroskopisi moleküllerin spektrumlarının incelenmesi ve tanımlanmasında önemli yere sahiptir ve absorpsiyon bantları içeren spektrumlar vasıtasıyla maddelerin kendileri arasında kıyaslamalarını sağlar. MMBet.H₃ PO₄ molekülün teorik IR spektrumları HSEH1PBE ve B3LYP yöntemleriyle temel seti 6-311++G(dp) kullanılarak hesaplandı ve Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Hem deneysel çalışmalarda [1] hem teorik çalışmalarda MMBet.H₃ PO₄ molekülü IR bölgesinde 4000 - 400 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Tabloda ρ -sallanma, ν_s -simetrik gerilme, ν_{as} -asimetrik gerilme, γ -düzlem dışı eğilme, β -düzlem içi eğilme titreşimlerini parametrik olarak gösterilmiştir.

Teorik olarak alınmış olan sonuçlarda DFT yöntemlerinin titreşim dalga sayılarını daha büyük hesapladığı gözlemlenmektedir. Elektron korelasyon etkisi, baz seti eksikliği ve anharmoniklik etkisi buna sebebiyet vermektedir ve diğer taraftan, yapılan deneysel çalışmalar, molekül içi ve moleküler arası etkileşmelerin aktif

olduğu katı halde yapılırken, teorik hesaplamaların gaz fazında yapılması küçük farklar olasılığını artırmaktadır.

Teorik sonuçların literatürde bulunan deneysel değerler ile uyumlu olması amacıyla teorik elde edilen titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için 0.9613 [57] ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu için 0.96 [58] alınarak, bu uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Skala faktörünün baz setinin eksikliklerini gidermek, elektron korelasyonunun ihmalini düzeltmek için ve titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi amacı ile kullanıldığı görülür. Tablo 5.2.'de ve Şekil 5.2'de MMBet.H₃PO₄ için teorik HSEH1PBE ve B3LYP modellerinde 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmış teorik ve IR sonuçları görülmekte ve deneysel verilerle karşılaştırılmaktadır.

Tablo 5.2. N-metilmorfolin betain fosfat bileşiği için teorik ve deneysel IR titreşim frekansları.

İşaretler	Deneysel[1]	B3LYP	HSEH1PBE
		Dalga sayısı	Dalga sayısı
v OH		3712	3752
v OH		3174	3155
v OH	3011	3109	3083
v CH ₃ as		3034	3051
v CH ₂ as		3023	3037
v CH ₂ as	2888	3016	3032
v CH ₂ as		3014	3028
v CH ₃ as		2999	3006
v CH ₂ s + v CH ₂ as		2978	2998
v CH ₂ s + v CH ₂ as		2971	2991
v CH ₂ s + v CH ₂ as		2963	2973
v CH ₂ s + v CH ₂ as		2959	2971
v CH ₂ s		2957	2966
v CH ₃ s		2899	2904
v CH ₂ s		2894	2895
v CH ₂ s + v CH ₃ s		2884	2892
v CO	1653	1621	1657
β CH ₃ + β CH ₂	1481	1474	1466

Tablo.5.2 (Devamı)

İşaretler	Deneysel[1]	B3LYP	HSEH1PBE
		Dalga sayısı	Dalga sayısı
β CH ₂		1436	1423
β CH ₃ + β CH ₂		1426	1415
β CH ₃	1412	1417	1404
γ CH ₂		1373	1380
γ CH ₂		1371	1375
γ CH ₂		1351	1355
γ CH ₂ + ν CC		1334	1346
γ CH ₂		1319	1315
γ CH ₂	1279	1301	1306
γ CH ₂		1286	1291
γ CH ₂		1278	1278
γ CH ₃ + γ CH ₂		1238	1242
β OH		1230	1239
γ CH ₂		1223	1226
γ CH ₂		1215	1216
γ CH ₃ + γ CH ₂		1156	1167
γ OH		1152	1159
γ CH ₃ + γ CH ₂	1129	1143	1148
ν CC s+ ρ CH ₃ + ν CO			
as		1096	1125
ρ CH ₂ + ρ CH ₃		1082	1088
ρ CH ₂ + ρ CH ₃		1070	1075
ρ CH ₂ + ρ CH ₃		1021	1026
ρ CH ₂ + ρ CH ₃	1003	1000	1025
ρ OH		993	999
ρ CH ₂		984	990
ρ CH ₂		976	982
ρ CH ₂		918	939
ν PO+ ρ CH ₂		912	934
ρ CH ₂ + β CO		902	928
ρ OH+ ρ P	882	886	905

Tablo 5.2. (Devamı)

İşaretler	Deneysel[1]	B3LYP	HSEH1PBE
		Dalga sayısı	Dalga sayısı
ρ CH ₂ + ρ OH		808	829
ρ CH ₂ + ρ OH + ρ CH ₃		791	810
ρ CH ₂ + ρ OH		781	799
ρ CH ₂ + ρ OH		754	772
ρ OH	704	722	750
ρ CH ₂ + ρ CO + ρ OH		674	690
ρ CH ₂ + ρ CO		638	633
ρ CH ₂	543	568	560
ρ CH ₂ + ρ CH ₃		495	493
ρ CH ₂		470	468
ρ OH	463	454	460
ρ CH ₂		453	457
ρ CH ₂ + ρ PO		448	452
ρ CH ₃ + ρ OH + ρ CH ₂		431	436
ρ CH ₂ + ρ OH		425	428
ρ CH ₃ + ρ CH ₂		378	381

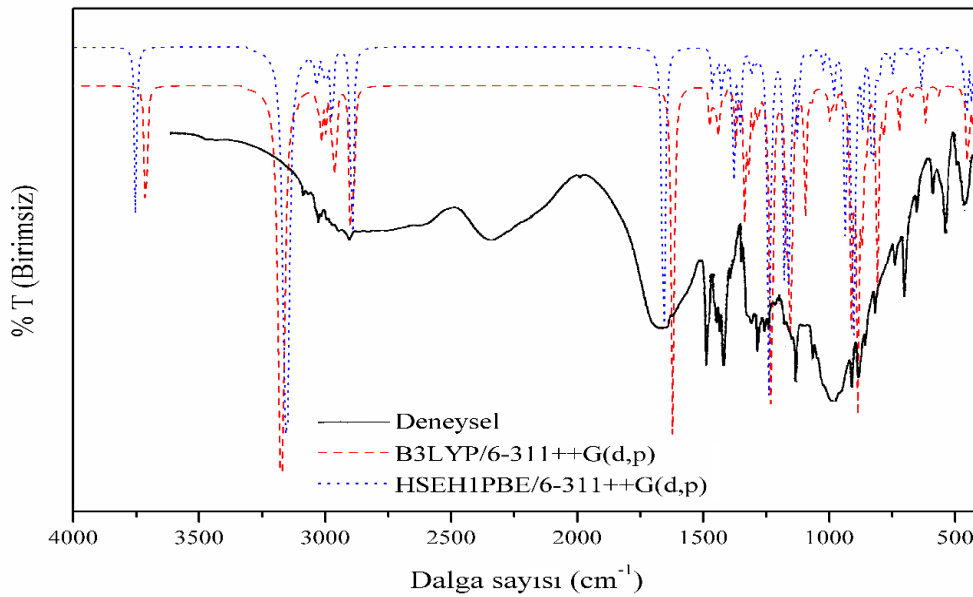
Literatürde O-H pikinin 3011 cm⁻¹'de gözlemlendiği bilinmektedir [1]. O-H simetrik gerilme titreşimi B3LYP ile 3109 cm⁻¹ değerlerinde görülürken, HSEH1PBE ile bu değer 3089 cm⁻¹ değerinde gözlenmiştir. Hesaplanmış O-H sallanma titreşimleri için B3LYP ile 886-454 cm⁻¹ aralığında görülürken, HSEH1PBE ile 905-460 cm⁻¹ aralığında belirlenmektedir. Bu değerlerin deneysel olarak karşılığı 882-463cm⁻¹ aralığında bilinmektedir [1].

Deneysel verilerde C-H pikinin dalga sayısı 2888 cm⁻¹ görülürken [1], teorik çalışmada bu simetrik gerilme, B3LYP ile 3016 cm⁻¹ iken HSEH1PBE ile bu değer 3032 cm⁻¹ olarak görülmektedir.

MMBet.H₃ PO₄ molekülü içerisinde yer alan C=O gerilme titreşimi, deneysel verilerde 1653 cm⁻¹ değerine denk gelirken [1], teorik sonuçlarda ise bu değer B3LYP ile 1621 cm⁻¹ ve HSEH1PBE ile 1657 cm⁻¹ değerinde görülmektedir.

C-H arasındaki düzlem içi açı bükülmesi titreşimi teorik sonuçlarda B3LYP ile 1474cm⁻¹ ve HSEH1PBE ile 1466 cm⁻¹ değerinde görülmektedir. Bu teorik değerlerin literatürdeki deneysel karşılığı ise 1481cm⁻¹ olarak bilinmektedir [1].

MMBet.H₃ PO₄ bileşiği içerisindeki C-H piklerinin dalga sayısı deneysel 1279 ve 1129 cm⁻¹ olduğu görülüyor [1]. Hesaplanmış B3LYP ile 1301 ve 1143 cm⁻¹, HSEH1PBE ile 1306 ve 1148 cm⁻¹ değerinde görülmektedir.



Şekil 5.2. MMBet.H₃ PO₄ molekülü için deneysel ve teorik IR grafiği

5.4. MMBet.H₃ PO₄ Molekülünün Elektronik Özellikleri

Molekül içi etkileşimleri betimleyen sınır moleküler orbitallerinden, elektron verme HOMO enerjisi, elektron alma LUMO enerjisi ve molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olan iki bu orbital arasındaki enerji farkı parametreleri ve diğer önemli moleküler orbital enerjileri MMBet.H₃ PO₄ molekülü

için teorik olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO molekül orbitalleri arasındaki enerji farkı minimum olduğundan bunların arasındaki etkileşim çok daha kolaydır. Bir yapının elektron yoğunluğu dağılımına bakılarak, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametreleri, yük dağılımı, bağ derecesi, elektrostatik potansiyel ve moleküler orbital şekilleri hakkında bilgi edinilebilir. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [33].

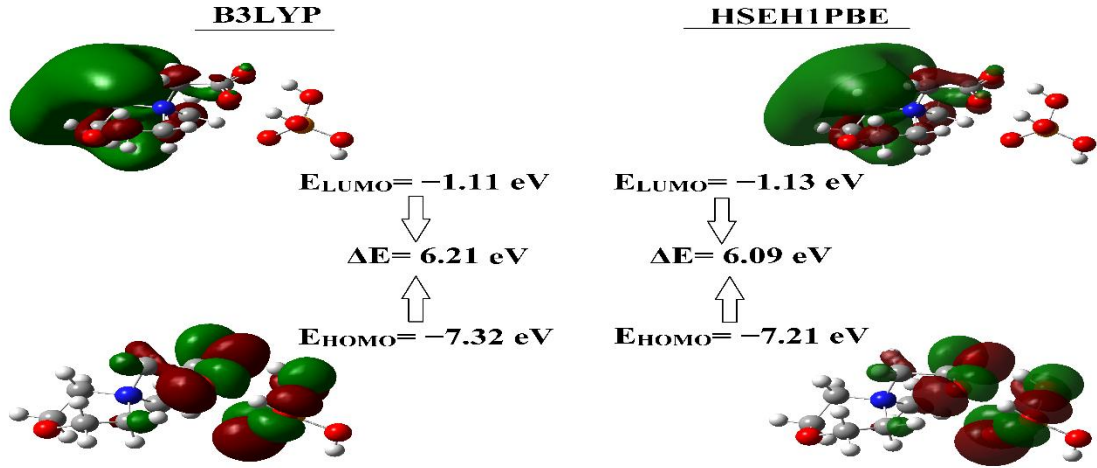
Kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitaller HOMO ve LUMO moleküler orbitalleridir [59,60]. Moleküllerin kutuplanabilirlik değerleri ile HOMO-LUMO enerji farkları arası da karşılıklı bir ilişki gözlemlenmektedir. [60]. Eğer bir molekülün HOMO-LUMO enerji farkları küçükse elektron dağılımı kolayca yönlendirilebilir ve bu zaman kutuplanma büyük, enerji farklarının büyük olduğu durumlarda ise elektron dağılımı daha az değişir ve bu halde kutuplanma düşük olur.

MMBet.H₃ PO₄ molekülü için HSEH1PBE ve B3LYP metodu ile 6-311++G(dp) taban seti kullanılarak HOMO ve LUMO enerjileri hesaplandı ve Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Aynı şekilde MMBet.H₃ PO₄ bileşiği için HSEH1PBE ve B3LYP metodu ile 6-311++G(dp) taban setinde elektronik yapı parametreleri (Ev biriminde) hesaplanmış ve Tablo 5.3.'da listelenmiştir.

Tablo 5.3. MMBet.H₃ PO₄ molekülü için teorik hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	B3LYP	HSEH1PBE
E _{HOMO} (eV)	7,32	7,21
E _{LUMO} (eV)	1,11	1,13
ΔE (eV)	6,21	6,09
I (eV)	-7,32	-7,21
A (eV)	-1,11	-1,13
η (eV)	-3,10	-3,04
□ (eV)	-4,21	-4,17
S (eV)	-0,16	-0,01

N.metilmorfolin betain fosfat molekülü için HSEH1PBE ve B3LYP metodu ile 6-311++G(dp) taban seti kullanılarak HOMO ve LUMO gösterimleri hesaplandı ve Şekil 5.3.'de gösterildi.



Şekil 5.3. MMBet.H3 PO4 molekülü için teorik hesaplanan HOMO ve LUMO yüzeyleri.

HOMO enerjisi molekülün elektron verme (donor), LUMO enerjisi molekülün elektron alma (acceptor) özelliği olarak tanımlanır.

5.5. MMBet.H₃ PO₄ Molekülü İçin Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO)

Pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlı olan ve molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi gibi kullanılan dipol momenti molekülün önemli özelliklerinden biridir. Bir molekülün lineer olmayan optik özelliği olarak bilinen hiperpolarizabilite birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığını göstermektedir. Polarizabilitenin etkinliği ve molekül ilk hiperpolarizabilitesi intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli yeri olan itici ve çekici grupların enerji transferine bağlıdır.

Toplam statik dipol moment (μ , Debye cinsinden), ortalama ve anizotropik statik polarizabilite ($\langle \alpha \rangle$ ve $\Delta\alpha$, 10^{-24} esu), birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik ($\langle \beta \rangle$, 10^{-33} esu cinsinde) verilmektedir. Toplam statik dipol moment, polarizabilite ve ilk hiperpolarizabilite B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleriyle 6-311++G(d,p) taban

setinde MMBet.H₃PO₄ molekülü için hesaplanmış ve Tablo 5.4.'te gösterilmiştir. Aynı zamanda tabloda gaz fazında hesaplanan taban durum moleküler elektronik dipol moment bileşenleri olarak belirlenen (μ_x , μ_y , μ_z) ve toplam dipol moment (μ) Debye biriminde verilmiştir [61,62].

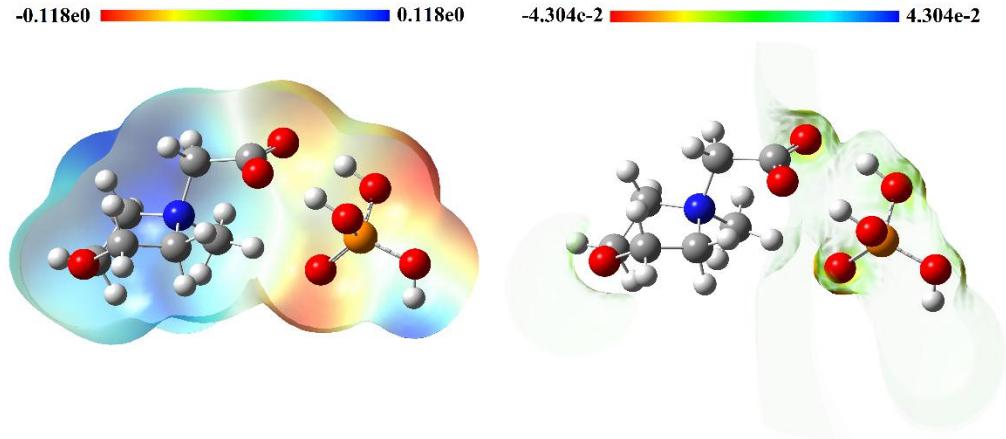
Tablo 5.4. MMBet.H₃ PO₄ bileşiği için hesaplanan lineer olmayan optik parametreler. Elektrik dipol moment (μ), ortalama ve anizotropik statik polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$ ve $\Delta\alpha$, 10-24 esu), birinci dereceden statik hiperpolarizite ($\langle\beta\rangle$, in10-33 esu)

Özellik	B3LYP	HSEH1PBE	pNA [63,64] sonuç
μ_x	-11,39	-11,13	
μ_y	-0,88	-0,64	
μ_z	-3,05	-3,00	
M	11,3	11,54	2,44
α_{xx}	157,05	152,91	
α_{xy}	2,35	1,53	
α_{yy}	122,11	120,61	
α_{xz}	1,45	1,80	
α_{yz}	-3,77	-4,00	
α_{zz}	124,61	122,28	
$\langle\alpha\rangle$	19,9	19,6	22
$\Delta\alpha$	5,0	4,67	
β_{xxx}	-159,91	-147,11	
β_{xxy}	-11,49	0,71	
β_{xyy}	-27,36	-28,09	
β_{yyy}	7,16	15,39	
β_{xxz}	-20,34	-17,99	
β_{xyz}	20,26	19,35	
β_{yyz}	21,70	-22,93	
β_{xzz}	-33,93	-39,66	
β_{yzz}	20,13	18,91	
β_{zzz}	-67,01	-60,88	
$\langle\beta\rangle$	12,0	21,0	15,5

Tabloda N-metilmorfolin betain fosfat bileşiği için gösterilen toplam elektrik dipol momentini 11.3 Debye ve 11.54 Debye olarak hesaplanmıştır. Bu bileşik için B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış α değeri 19.9×10^{-24} esu, β değeri ise 1280×10^{-33} esu olarak gösterilmektedir. HSEH1PBE için bu değerler α için 19.6×10^{-24} esu, β için ise 2100×10^{-33} esu olarak hesaplanmıştır. Elde edilen rakamlar, NLO’da bilinen belirli para nitroanilin (pNA) [63,64] sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

5.6. MMBet.H₃ PO₄ Molekülü İçin MEP-ESP Analizi

MEP moleküllerin elektrostatik potansiyel değerleri: şekli ve büyüklüğü hakkında bilgi vermektedir. MEP şekillerinden de görüldüğü üzere yüzeylerdeki elektrostatik potansiyeller farklı yerlerde farklı renklerle gösterilmiştir. Bu renkler kısmen kırmızı-turuncu-sarı-yeşil-mavi olmaktadır ve her bir renk belirlenmiş bölgelerde elektron yoğunluğunun az ve ya çokluğunu göstermektedir. Şekil 5.4.’de MMBet.H₃ PO₄ molekülünün B3LYP metodu 6-311++G(d,p) taban durumu ile elde edilmiş MEP ve ESP görüntüsü verilmiştir. Elektron yoğunluğu kırmızıdan mavi bölgelere doğru azalır.



Şekil 5.4. MMBet.H₃ PO₄ molekülü için B3LYP metodu ile elde edilen MEP-ESP görüntüsü

Şekillerden görüldüğü üzere, kırmızı- kısmen negatif elektronların yoğun olduğu bölgeler, mavi- kısmen pozitif elektronların seyrek olduğu bölgeler, açık mavi- elektronların daha az olduğu bölgeler, turuncu- elektronlarla zengin bölgeler, yeşil- nötr olan bölgeler için gösterilmiştir.

5.7. MMBet.H₃ PO₄ Molekülü İçin NBO Analizi

NBO (Natural Band Orbital) analizi, intra ve intermoleküler bağlar arasındaki etkileşimin araştırılması için etkili bir metottur ve moleküler sistemde yük transferi veya konjugatif etkileşmenin temelini oluşturmaktadır. Gaussian09W programı içinde gömülü NBO [65] yazılımında gerçekleştirilen, HSEH1PBE ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize olmuş yapılarda, NBO verici-alıcı etkileşimleri Tablo 5.5.'de verilmektedir. Tabloda yer alan parametreler: aE(2)- ikinci derece pertürbasyon enerjisi, Verici (i) ve Alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkları, LP(1) ve LP(2)-elektronegatif atom üzerindeki serbest elektronlar olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.5. MMBet.H₃PO₄ bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici (i)	ED(i) (e)		Alıcı (j)	ED(j) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)	
	B3LYP	HSEH1P BE		B3LYP	HSEH1 PBE	B3LYP	HSEH1P BE
LP(2) O2b	1,86807	1,86522	σ^* (C2-C1)	0,09487	0,09301	20,59	20,31
LP(2) O2b	1,86807	1,86522	σ^* (C1-O1a)	0,05418	0,05439	14,70	14,23
LP(2) O1b	1,86844	1,86752	σ^* (C2-C1)	0,09487	0,09301	19,35	19,21
LP(2) O1b	1,86844	1,86752	σ^* (C1-O2a)	0,05537	0,05579	14,32	13,79
LP(3) O1b	1,60599	1,60252	π^* (C1-O2a)	0,37636	0,37757	97,75	96,25
LP(2) O2b	1,86807	1,86522	σ^* (O3a-H30)	0,05126	0,05682	13,43	15,69
LP(2) O1b	1,86844	1,86752	σ^* (O1a-H31)	0,05215	0,05676	14,25	16,22
LP(2) O2a	1,84537	1,84660	σ^* (P25-O26)	0,16282	0,16153	17,16	17,58
LP(2) O2a	1,84537	1,84660	σ^* (P1-O3a)	0,16330	0,16182	15,77	14,37
LP(3) O2a	1,81737	1,81877	σ^* (P1-O4a)	0,14711	0,14659	24,14	23,44

LP(2)O2b → σ^* (C2-C1) geçişinde E(2) değeri B3LYP ile 20.59 kcal/mol ve HSEH1PBE ile 20.31 kcal/mol, LP(2)O2b → σ^* (C1-O1a) geçişinde 14.70 kcal/mol ve 14.23 kcal/mol, LP(2) O1b → σ^* (C2-C1) geçişinde 19.35 kcal/mol ve 19.21 kcal/mol, LP(2) O1b → σ^* (C1-O2a) geçişinde 14.32 kcal/mol ve 13.79 kcal/mol, LP(3) O1b → π^* (C1-O2a) geçişinde 97.75 kcal/mol ve 96.25 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. E(2) değerleri molekülün kutuplanabilirliğinin yüksekliğini gösterir. Verilmiş olan bu enerjiler moleküldeki kuvvetli yük transferinin, molekül içi yük transferi ise kutuplanmanın bir göstergesidir.

Tablo 5.5’den görüldüğü üzere hidrojen bağları LP(2) O2b \rightarrow σ^* (O3a-H30) etkileşim enerjisi B3LYP ile 13.43 kcal/mol ve HSEH1PBE 15.69 kcal/mol, LP(2) O1b \rightarrow σ^* (O1a-H31) etkileşim enerjisi B3LYP ile 14.25 kcal/mol ve HSEH1PBE kcal/mol ile de 16.22 kcal/mol olarak gösterilmiştir.

5.8. MMBet.H₃ PO₄ Molekülünün ¹³C ve ¹H Kimyasal Kayma Değerleri

Kuantum mekaniksel metotlarla moleküler yapıların NMR spektrumlarının hesaplanması, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktördür. Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu kullanılmıştır ve NMR kayma değerleri TMS referans maddesine göre hesaplanmıştır. MMBet.H₃ PO₄ molekülü için B3LYP ve HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak ¹³C ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik elde edilen kimyasal kayma değerleri bir birleriyle karşılaştırılarak Tablo 5.6.’da verilmektedir.

Tablo 5.6. MMBet.H₃PO₄ molekülleri için deneysel ve teorik (6-311++G(d,p) taban seti ile ¹³C ve ¹H isotropik NMR kimyasal kayma değerleri (TMS’ye göre ppm biriminde)

Atom	Deneysel[1]	TEORİK	
		B3LYP	HSEH1PBE
¹ H			
H α Halka	3,58	3,98	3,95
H α Halka	3,47	3,31	4,57
H β Halka	3,86	3,83	3,95
CH ₃	3,21	2,68	3,27
CH ₂	4,01	3,55	4,17
¹³ C			
C α Halka	61,06	60,48	60,27
C β Halka	61,23	62,03	61,84
CH ₃	48,58	56,36	57,38
CH ₂	63,99	73,93	73,87
COO	168,24	171,50	172,22

MMBet.H₃PO₄ molekülünün yapısında, ¹H kimyasal kayma değerleri deneysel verilerde 3,58-4,01 ppm olarak literatürde kayda geçmiştir [1]. Bu veriler B3LYP yöntemi ile 2,68-3,98 ppm, HF yöntemiyle 3,27-4,57 ppm değeri aralığında görülmektedir.

Bu molekülün yapısında, ¹³C kimyasal kayma değerleri deneysel verilerde 48,58-168,24 ppm olarak gösterilmiştir. Bu veriler B3LYP yönteminde 56,36-171,50 ppm, HF yönteminde 57,38-177,22 ppm değeri aralığında hesaplanmıştır. Tablodan gözlemlendiği gibi deneysel verilerle HF ve B3LYP yöntemleriyle bulunan sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, N-Metilmorfolin Betain Fosfat bileşiği için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak geometrik, elektronik ve spektroskopik özellikleri incelenmiş, bileşiğin geometrik yapısı Gaussian 09 paket programında DFT/B3LYP, DFT/HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen minimum enerjili yapılar literatürde bulunan X-ışını yöntemi ile incelenen deneysel değerlerle karşılaştırıldı ve moleküllerin geometrik parametreleri deneysel değerlerle uyumlu olduğu gözlemlendi. İlk önce MMBet.H₃PO₄ bileşiği için teorik hesaplanan yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları, dehidral açıları) elde edilmiştir ve Z. Dega, Szafran ve arkadaşları tarafından deneysel olarak hesaplanan sonuçlarıyla karşılaştırmaları yapılmıştır.

Molekülün hesaplanan geometrik parametrelerinin ardından HF ve B3LYP yöntemleri kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde bileşiğin ilk Kızılötesi (IR) spektroskopisi daha sonra Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi incelendi. Moleküllerin titreşim frekanslarının tümü IR spektroskopisi ile incelendi ve literatürde bulunan X-ışını yöntemi ile incelenen deneysel var olan değerlerinin bazılarıyla tablo çizilerek uzlaştırıldı. Hesaplama sonucu belli olan titreşim frekanslarının titreşim hangi tipine ait olduğunu belirleyebilmek için titreşimsel işaretlemelerin yapılması amacıyla benzer moleküller ve GaussView 5.0 paket programının grafik ara yüzünde bulunan titreşim animasyonlarından istifade edildi. Optimize edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve deneysel ve teorik (B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile) IR spektrumları çizildi. Kimyasal kayma değerleri GIAO NMR yaklaşımı kullanılarak ¹H ve ¹³C kaymaları hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırılarak iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlendi.

Daha sonra molekül içi etkileşimleri betimleyen sınır moleküler orbitallerinden, elektron verme HOMO enerjisi, elektron alma LUMO enerjisi ve molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olan iki bu orbital arasındaki enerji farkı parametreleri hesaplandı. HOMO enerjisi, LUMO enerjisi ve aralarındaki enerji farkı ΔE gösterilerek şekilleri kuruldu. Aynı zamanda elektronik yapı parametreleri (I- iyonizasyon potansiyeli, A-elektron ilgisi, χ -elektronegativlik, η -kimyasal sertlik, S-kimyasal yumuşaklık) hesaplanarak tabloda gösterildi.

İntra ve intermoleküler bağlar arasındaki etkileşimin araştırılması için etkili bir metot ve moleküler sistemde yük transferini aydınlatan NBO analizi yapıldı

İncelenen molekülün daha iyi aydınlatılması için lineer olmayan optik özellikler (kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik ve yüksek kutuplanabilirlik) ve moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzey haritaları (MEP-ESP) belirlendi.

KAYNAKLAR

- [1] Z. Dega, Szafran v. dđr., Crystal structure and spectroscopic properties of N-methylmorpholine betaine phosphate, *Journal of Molekular Structure* 555, 67-74, 2000.
- [2] <https://www.pl-desskimya.com.tr/urundetay.asp?UrunID=209&GrupID=0.>, Erişim Tarihi: 24.10.2018.
- [3] Biatek B., Gielzak-Kocwin K., *Chemia Ochrona Srodowiska*, 19-24, 1976.
- [4] Neupokova E. I., Kaluzhina S. A., *The Electrochemical Society, 205 Meeting. Abs.*, 131, 2004.
- [5] D. Vedal., Ellestad O. H., Klaboe P., *Spectrochim Acta*, 32A, 877-890, 1976.
- [6] Bilgisayar yazılım programı: J. J. Sloan., R. Kewley, *Can. J. Chem*, 47, 3453-3462, 1969.
- [7] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cami R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., *Gaussian 03W (Revision C. 02)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [8] Z. Dega, Szafran v. dđr., *Journal of Molekular Structure* 404, 13, 1997.
- [9] Z. Dega, Szafran v. dđr., *Journal of Molekular Structure*, 322, 297, 1994.

- [10] M. Maeda, Journal Phys. Soc. Jpn., 57, 2162, 1988.
- [11] J. Baran, Z. Dega-Szafran v. dğr., Journal of Molekular Structure 372, 145, 1995.
- [12] <http://www.bilgiler.gen.tr/piridin.html>., Erişim Tarihi: 12.08.2018.
- [13] <http://piridin.nedir.org/>., Erişim Tarihi: 18.09.2018.
- [14] Erdik E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara, Gazi Kitabevi, 203, t.s.
- [15] www.yildiz.edu.tr/~oscg/dersnotlari/spektroskopi/D1.pdf., Erişim Tarihi: 21.04.2017.
- [16] www.docplayer.biz.tr/2326618-Spektroskopik-analiz-yontemleri-doc-dr-mustafa-altinisik-a....., Erişim Tarihi: 10.04.2017.
- [17] <https://prezi.com/ygo61-efx9dw/kutle-spektroskopisi/>., Erişim Tarihi: 21.04.2017.
- [18] Günay N., Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik, Elektronik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Sakarya Ü. F. B. E., Doktora Tezi, 2014.
- [19] Gündüz T., Instrumental Analiz, 5. baskı, Ankara, Gazi Kitabevi, 3-129, 1999.
- [20] İrez G., Atomun ve Molekülün Yapısı, Muğla, Muğla Üniversitesi Yayınları, 98, 2001.
- [21] J. J. Sakurai, Jim Napolitano, Modern Kuantum Mekaniği, çev. Gülşen Önengüt, Ankara, Palme Yayınları, 97-103, 2012.
- [22] Aygün E., Mehmet Zengin, Kuantum Fiziği, 7. baskı, Ankara, Bilim Yayınevi, 94-96, 2006.
- [23] Karabulut A., Gökhan Budak, Kuantum Fiziği II, Ankara, Nobel Yayınları, 150, 2008.
- [24] Bayrakdar A., Yeni Floresan Esaslı Azokaliks[4]Arenlerin Sentezi Ve Ab-İnitio Yöntemi İle Özelliklerinin İncelenmesi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Denizli, 2015.
- [25] H. Haken, H. C. Wolf, Atom ve Kuantum Fiziği, çev. I. Okur, Değişim Yayınları, 285-350, 2000.

- [26] Arıoğlu Ç., L-Metiyoninyum Nitrat Bileşiminin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin DFT Metotlarıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi F. B. E., 29, 2015.
- [27] Foresman, J.B., Frisch, A.E., Exploring Chemistry With Electronic Structure, Pittsburg, Gaussian, Inc., 1996.
- [28] Becke, Ad., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys., 98 (7), 5648-5652, 1993.
- [29] Born, M., Oppenheimer, R.J., Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys., 389 (20), 457-484, 1927.
- [30] Szabo, A., Ostlund, Ns., Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, New York, Dover Publications, Inc., 1996.
- [31] Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [32] Schaefer, H. F., The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [33] Pearson, R. G., Proceeding of the National Academy of Sciences, 83, 8440-8441, 1986.
- [34] Özcan, B., "4-Metilamino Benzoik Asit Molekölü Ve Türevlerinin Lineer Ve Lineer Olmayan Optik Özellikleri, Yapısal Parametreleri Ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi", Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 35, 2014.
- [35] Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans, Ankara, Metu Press, 5, 2000.
- [36] Tüzün C., Organik Kimya, 10. baskı, Ankara, Palme Yayıncılık, 80-86, 2006.
- [37] T.W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, Organik Kimya, (çev. Ahmet Akar v. dğr.), İstanbul, Literatür Yayınları, 2002.
- [38] Banwell, C. N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Berkshire, 72, 124-128, 1983.
- [39] Cotton, F.A., Chemical Application of Group Theory, Wiley-Interscience, 181, 297-332, 1970.
- [40] www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf, Erişim Tarihi: 04.05.2017.

- [41] Skoog Da, Holler FJ, Nieman TA., Principles of Instrumental Analysis., 5th Edition. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (çeviri ed) Bilim Yayıncılık, Ankara., 850, 1998.
- [42] De Voort Fr. Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Res Int*, 25, 397-403, 1992.
- [43] Koca N., Rodriguez, Saona Le, Harper Wj, Alvarez VB., Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss Cheese. *J. Dairy Sci*, 90, 3596-3603, 2007.
- [44] Erkahveci A., Karaali A., Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisinin gıda analizlerine uygulanması, *GIDA*, 21 (5), 337-345, 1996.
- [45] Maquelin K., Kirschner C., Choo-Smith Lp, Ngo-Thi Na, Van Vreeswijk T., Stammler M., Endtz Hp, Bruining Ha, Naumann D., Puppels Gj. Prospective study of the performance of vibrational spectroscopies for rapid identification of bacterial and fungal pathogens recovered from blood cultures. *J. Clin Microbiol*, 41 (1), 324-329, 2003.
- [46] Maquelin K., Kirschner C., Choo-Smith Lp, Van den Braak N., Endtz Hp, Naumann D., Puppels Gj., Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy. *J Microbiol Meth*, 51 (3), 255-271, 2002a.
- [47] Maquelin K., Choo-Smith Lp, Kirschner C., Ngo-Thi Na, Naumann D., Puppels Gj. Vibrational spectroscopic studies of microorganisms. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Chalmers Jm, Griffiths Pr (eds.) Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 3308-3334, 2002b.
- [48] Naumann D., Helm D., Labischinski H., Giesbrecht P., The characterization of microorganisms by Fourier-transform infrared spectroscopy. In: *Modern Techniques for Rapid Microbiological Analysis*, Nelson WH (chief ed.) VCH, New York, 43-96, 1991.
- [49] Dziuba B., Babuchowski A., Nalecz D., Niklewicz M., Identification of lactic acid bacteria using FTIR spectroscopy and cluster analysis., *Int Dairy J*, 17, 183-189, 2007.
- [50] Curk M.C., Peladan F., Hubert J.C., Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopy for identifying *Lactobacillus* species. *Fems Microbiol Lett.*, 123, 241-248, 1994.
- [51] Mantsch H.H., Chapman D., *Infrared Spectroscopy of Biomolecules*. John Wiley & Sons, New York, 159-202, 1996.

- [52] Lasch P., Naumann D., FT-IR microspectroscopic imaging of human carcinoma thin sections based on pattern recognition techniques. *Cell Mol Biol*, 44, 189-202, 1998.
- [53] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission K.S., 2009.
- [54] Gaussian 09, Revision A.1, M. J., Frisch, G. W., Trucks, H. B., Schlegel, G. E., Scuseria, M. A., Robb, J. R., Cheeseman, G., Scalmani V., Barone, B., Mennucci, G. A., Petersson, H., Nakatsuji, M., Caricato, X., Li, H. P., Hratchian, A. F., Izmaylov, J., Bloino, G., Zheng, J. L., Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K., Toyota, R., Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford C.T, 2009.
- [55] Jensen, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., New York, 147-156, 1999.
- [56] Hertwig, Rh., Koch, W., On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?, *Chem. Phys. Lett.*, 268(5-6), 345-351, 1997.
- [57] A. P. Scott., L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.* 100, 16502-16513, 1996.
- [58] J. P. Merrick., D. Moran., L. Radom. J., *Phys Chem A*, 11683, 2007.
- [59] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science*, 747-754, 1982.
- [60] R. Pearson, J., *Org. Chem.*, 54, 1423-1430, 1989.
- [61] Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y., *Spectrochim. Acta Part A* 117, 78-86, 2014.
- [62] Kunduracioğlu A., Tamer Ö., Avcı D., Kanı I., Atalay Y., Çetinkaya B., *Spectrochim. Acta Part A* 121, 35-45, 2014.

- [63] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Fluorinated and non-fluorinated electro-optic copolymers: determination of the time and temperature stability of the induced electro-optic coefficient, *J. Phys. Chem.*, 95, 10631-10643, 1991.
- [64] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D. P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements, *J. Chem. Phys.*, 108, 849-856, 1998.
- [65] Glendenning, Ed., Reed Ae., Carpenter Je., Weinhold F., Nbo Version 3.1.

ÖZGEÇMİŞ

Günay Ahmadova 1988'de Azerbaycan'ın İsmayılı ilinin Talıstan kasabasında doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini de burada aldıktan sonra 2010 yılında Azerbaycan'daki Sumgayıt Devlet Üniversitesinin Fizik ve Elektroenerji fakültesinden başarıyla mezun oldu. Mezuniyetten sonraki bir sene zarfında İsmayılı ilinde ortaokul ve lise düzeyinde Fizik ve Kimya öğretmenliği yaptı. 2012'de Türkiye'ye yerleşti. 2014'te ise Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesine bağlı Atom Fiziği Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı.