

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N,N DİMETİLTRİPTAMİN'İN GEOMETRİK VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazmiye ÖNER

Enstitü Anabilim Dalı

: FİZİK

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Şubat 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N,N DİMETİLTRİPTAMİN'İN GEOMETRİK VE
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazmiye ÖNER

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez .. / .. /20.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Doç. Dr. Erdoğan
TARCAN**
.....
Jüri Başkanı

**Doç. Dr. Yusuf
ATALAY**
.....
Üye

**Yrd. Doç. Dr. Davut
AVCI**
.....
Üye

ÖNSÖZ

Fiziğe farklı bir pencereden bakmamı sağlayan, ufkumu genişleten, benden hiçbir zaman yardımını ve bilgisini esirgemeyen Sayın hocam Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a sonsuz teşekkürü borç bilirim. Eğitimim ve çalışmalarım süresince desteklerini hissettiğim hocalarım Yrd. Doç. Davut AVCI, Yrd. Doç. Adil BAŞOĞLU, Uzm. Ömer TAMER ve çalışma arkadaşım Çağla ARIOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Karamsar durumlarda bile her şeyin üstesinden gelebileceğime benden çok inanan arkadaşlarıma ve en önemlisi benim başarabileceğimi benden daha iyi bilen biricik anneciğim Nebahat ÖNER'e ve kanatlarını hep üzerimde hissettiğim babam Erol ÖNER'e, kıymetli kardeşlerim Niran, Nergis ve manevi kardeşim Damla'ya sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

N,N DİMETİLTRİPTAMİN (RUH MOLEKÜLÜ).....	3
--	---

BÖLÜM 3.

NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ.....	5
3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans [28].....	5
3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri [29].....	6
3.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme [30].....	10
3.2.2. Spin-spin çiftlenimi [32].....	13

BÖLÜM 4.

MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	14
4.1. Infrared Spektroskopisi.....	14
4.1.1. Yakın infrared bölge.....	14
4.1.2. Orta infrared bölge.....	14

4.1.3. Uzak infrared bölge.....	15
4.2. Klasik Kuram	15
4.3. Kuantum Kuramı.....	16
4.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	17
4.4.1. Moleküllerde titreşim türleri	15
4.4.1.1. Gerilme titreşimi.....	18
4.4.1.2. Açık bükülme titreşimleri	18
4.4.1.2.1. Makaslama.....	19
4.4.1.2.2. Sallanma	19
4.4.1.2.3. Dalgalanma	20
4.4.1.2.4. Kıvrırma	20
4.4.1.2.5. Burulma	21
4.4.1.3. Düzlem dışı açı bükülmesi	21
4.5. Grup Frekansları.....	21
4.5.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler	23
4.5.1.1. Molekül içi etkiler	23
4.5.1.1.1. Titreşimsel çiftlenim.....	23
4.5.1.1.2. Komşu bağ etkisi	23
4.5.1.1.3. Elektronik etki	24
4.5.1.2. Molekül dışı etkiler.....	24

BÖLÜM 5.

HESAPLAMA METODLARI	25
5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar	25
5.1.1. Schrödinger denklemi	25
5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı [44]	27
5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	28
5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri.....	28
5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF) [46]	29
5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) [47]	34
5.2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	36
5.2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı	37

5.2.4. Hibrit fonksiyonlar	38
5.2.4.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi [53,54]	38
5.2.4.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli [55-61].....	39
5.2.5. Yarı-deneysel (semi-emprical) moleküler yöntemler [62]	40
5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması [63-65].....	41
5.3.1. Slater tip orbitaller	42
5.3.2. Gaussian tip orbitallaer	42
5.3.3. Bölünmüş ddeğerlik temel setleri	43
5.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar	44
5.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı [68]	45
5.5. Gaussian 09W Programı.....	47
5.6. GaussView 5.....	48
5.7. Doğrusal Olmayan Optik Analiz (NLO) [71]	48

BÖLÜM 6.

N, N DİMETİLTRİPTAMİN' İN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	50
6.1. DMT'nin Geometrisi.....	50
6.2. Yapısal Parametreleri.....	51
6.3. Infrared Spektrumu	53
6.4. Kimyasal Kayma Değerleri.....	58
6.5. Elektronik Özellikler	62
6.6. Doğrusal olmayan Optik Analiz.....	63
6.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi ve Mulliken Yükleri	64
6.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi.....	66

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Hartree	: Hartree birimi (27.192 eV)
\vec{H}	: Hamiltoniyen operatörü
\vec{B}_0	: Dış manyetik alan vektörü
Δ	: Açık bükülme titreşimi
E	: Elektron yükü ($1e=1.6 \times 10^{-19}C$)
Z	: Relative spin polarizasyonu
h	: Planck sabiti
\hbar	: h Planck sabitinin 2π ' ye bölümü
μ	: Etkin kütle
$\vec{\mu}$: Manyetik moment vektörü
ν	: Frekans, gerilme titreşimi
Ω	: Larmor frekansı
Ψ	: Dalga fonksiyonu
I	: Çekirdek spini
Γ	: Jiromanyetik oran, Düzlem dışı açı bükülmesi
$c_{\mu i}$: Moleküler orbital açılım katsayısı
ΔE	: Enerji farkı
δ_s	: Makaslama
Λ	: Dalga boyu
ρ_r	: Sallanma
Σ	: Perdeleme sabiti
T	: Burulma
T	: Kıvrılma
\vec{I}	: Açısal momentum
H_0	: Manyetik alan şiddeti

J	: Spin yarıma sabiti
$V_{\text{çç}}$: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
E_{top}	: Sistemin toplam enerjisi
$T_{\text{ç}}$: Çekirdeğin kinetik enerjisi
$V_{\text{çe}}$: Çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi
Ω	: Dalgalanma
V_{ee}	: Elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
TMS	: Tetrametilsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)
IR	: Infrared
UV	: Ultraviyole
HSEH1PBE	: Tüm Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu
LSD	: Liserjik Asit Dietilamid
DMT	: N,N Dimetiltriptamin
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
PED	: Potansiyel enerji dağılımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı	7
Şekil 3.2. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması.....	9
Şekil 3.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) alandaki enerji seviyeleri.....	10
Şekil 4.1. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri.....	18
Şekil 4.2. Açık bükülme titreşimi.....	19
Şekil 4.3. Makaslanma titreşimi.....	19
Şekil 4.4. Sallanma titreşimi.....	20
Şekil 4.5. Dalgalanma titreşimi.....	20
Şekil 4.6. Kıvrılma titreşimi.....	20
Şekil 4.7. Burulma titreşimi.....	21
Şekil 4.8. Düzlemdışı açı bükülmesi.....	21
Şekil 5.1. Temel setlerin adlandırılması.....	44
Şekil 5.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.....	46
Şekil 6.1. N,N Dimetiltriptamin' in şematik gösterimi.....	50
Şekil 6.2. (a) DMT'nin teorik olarak B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı (b) DMT'nin teorik olarak HSEH1PBE ile elde edilen moleküler yapısı ...	51
Şekil 6.3. Teorik ve deneysel IR spektrumu.....	54
Şekil 6.4. FT-NMR ile DMT'ye ait ¹ H NMR.....	60
Şekil 6.5. FT-NMR ile DMT'ye ait ¹³ C NMR.....	61
Şekil 6.6. DMT'ye ait HOMO ve LUMO orbitalleri.....	62
Şekil 6.7. DMT'nin B3LYP ile elde edilen mulliken yükleri ve dipol momentin yönü....	64
Şekil 6.8. DMT için B3LYP ve HSEH1PBE ile alınan MEP görüntüsü.....	65

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Infrared spektral bölgeler	14
Tablo 4.2. Bazı grup frekansları	22
Tablo 6.1. N,N Dimetiltriptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri	51
Tablo 6.2. N,N Dimetiltriptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri (Devamı)..	52
Tablo 6.3. N,N Dimetiltriptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri (Devamı)..	53
Tablo 6.4. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları	56
Tablo 6.5. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	57
Tablo 6.6. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	58
Tablo 6.7. DMT'ye ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri.....	61
Tablo 6.8. DMT için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler.....	63
Tablo 6.9. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi	67
Tablo 6.10. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	68
Tablo 6.11. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	69
Tablo 6.12. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	70
Tablo 6.13. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	71
Tablo 6.14. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	72
Tablo 6.15. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	73
Tablo 6.16. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	74
Tablo 6.17. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	75
Tablo 6.18. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)	76

ÖZET

Anahtar Kelimeler: N,N Dimetiltriptamin, DFT, HF, ^1H ve ^{13}C NMR, PED analizi, IR Spektrumu, NLO ve NBO analizi, Ruh molekülü, DMT, HSEH1PBE, B3LYP.

Gaussian 09W ve GaussianView 5 paket programı yardımıyla B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak N,N-Dimetiltriptamin (DMT) molekülü optimize edilerek en kararlı durumda bağ uzunluğu, bağ açısı gibi yapısal parametreleri hesaplandı. Daha sonra IR spektrumu çizildi ve PED analizi ile titreşim işaretlemeleri yapıldı. ^1H ve ^{13}C NMR değerleri elde edildi ve titreşim spektrumu incelemesiyle yapı çözümlemesi yapılmaya çalışıldı. Elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerine (NLO) bakıldı ve doğal bağ orbital (NBO) analizi yapıldı.

THEORETICAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF N,N- DIMETHYLTRYPTAMINE

SUMMARY

Keywords: N,N Dimethyltryptamine, DFT, HF, ^1H ve ^{13}C NMR, PED analysis, IR Spectrum, NLO and NBO analysis, Sprit molecule, DMT, HSEH1PBE, B3LYP.

The geometric parameters like bond angles and bond lengths of N,N Dimethyltryptamine (DMT) have been theoretically calculated with performed geometric optimizations by using B3LYP and HSEH1PBE levels of DFT method with 6-311++G(d,p) basis set in the most stable condition with Gaussian 09W and GaussianView 5 package program. Then vibrational spectrum was constructed and detailed assignments of vibrational modes were carried out based on potential energy distribution (PED) analysis. ^{13}C and ^1H NMR chemical shifts were calculated and the structural analysis were investigated with the help of the vibrational spectrum. Data obtained are found to be in a good agreement with the experimental ones. Nonlinear optical (NLO) and natural bond orbital analysis were performed and DMT have been found to be suitable for these purposes.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir sistemin işleyişini anlamak için daima ilk yapılması gereken, sistemi oluşturan parçalardan mümkün olduğu kadar en küçüğünü alıp incelemektir. Evrende her maddede olduğu gibi bir maddelerin özelliği onu oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında bulundukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

Bu özellikleri deneysel ya da teorik olarak elde edebiliriz. Deneysel ve teorik yöntemler arasında fark vardır. Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de hipotez niteliğindeki sistemler incelenebilirken, deneysel sistemlerde ise sadece gerçek olan sistemler incelenebilir [1].

İlk teorik hesaplamalar 1927 de Walter Heitler ve Fritz London tarafından yapılmıştır. Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip olarak, kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesi ile de 1940'larda bilgisayar ile karmaşık atomik sistemlerin dalga fonksiyonu çözümü yapılmıştır. 1950'lerde semi-empirik atomik orbital hesaplamaları bilgisayar yardımı ile İngiltere'de yapılmıştır [2].

Günümüzde zaman olarak karlı ve popüleritesi yüksek yöntem paket programlarla yapılabilen moleküler modellemedir. Bir molekülün atomik pozisyonlarının (atomların kartezyen koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), moleküler yüzeylerinin ve enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilmesine moleküler

modelleme adı verilmektedir. Moleküler modelleme ile Moleküler geometri, moleküllerin geçiş halleri ve enerjileri, Kimyasal reaktivite, IR (infrared), UV (ultraviyole) ve NMR (nükleer manyetik rezonans) spektrumları, Substrate-enzim etkileşimleri, Self-assembly sistemlerin morfolojik özellikleri, Fizikokimyasal özellikler hesaplanabilir. Moleküler modellemenin uygulamaları ise Termokimyasal Hesaplamalar, Kinetik Hesaplamalar, Host-Guest Sistemleri, İlaç Tasarımı, Malzeme Dizaynıdır.

Bu çalışmada, Gaussian 09W [3] ve GaussView 5 [4] paket programları kullanılarak N,N Dimetiltriptamin molekülünün geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesabı, ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, infrared titreşim frekans değerleri ve elektronik geçişler B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) [5,6] ve HSEH1PBE (Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu) [7] uygulamaları ile 6-311++G(d,p) [8] baz seti kullanılarak teorik olarak elde edildi. Titreşim modlarının detaylı adlandırılması PED (potansiyel enerji dağılımı) analizi ile VEDA 4 [9] programı kullanılarak yapıldı. Kimyasal kaymalar ise nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO yaklaşımı [10] ile elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.

BÖLÜM 2. N, N DİMETİLTRİPTAMİN (RUH MOLEKÜLÜ)

N, N-Dimetiltriptamin (DMT) triptamin ailesine üye, liserjik asit dietilamid (LSD) benzeri serotonin agonisti bir halüsinojendir. DMT, beyin dolaylarındaki pineal bez tarafından uyku sırasında salgılanan bir çeşit halüsinojendir. Salgılanması rüyaların görüldüğü evreye denk gelir ve etkilerinin arasında zaman algısında değişim vardır. Beyin uyku dışında sadece ölüm ve doğum sırasında DMT salgılar. Bu yüzden bilim dünyasında Ölüm molekülü ya da Ruh molekülü olarak adlandırılmaktadır. "Işık görmek" yine hem içilen DMT sırasında hem de ölüm sırasında yaşanır. Son yapılan araştırmalarda şizofren hastalarında DMT miktarının arttığı saptanmıştır [11]. Bu konudaki en ünlü bilimsel çalışma, ABD’de Prof. Rick Strassman tarafından DMT’nin gönüllü deneklere uygulanmasıyla, ölüm öncesi deneyimler, halüsinasyonlar ve beden dışı deneyimler gibi paranormal olayların görülmesidir [12].

DMT vücutta salgılanmanın yanı sıra kokain ve benzeri madde alımları yöntemleri olan sigara ile solunum yoluyla veya enjeksiyon ile kullanılabilir [13]. Ayrıca internet forumlarında kullanıcılar “freebase” (folyo-kaydırma) yoluyla da kullandıklarını bildirmekte ve bu konuda fikir alışverişinde bulunmaktadırlar [14].

Sentetik olarak ilk kez 1931 yılında [15] üretilmesinin yanı sıra, özellikle Güney Amerika’da yetişen pek çok bitkiden elde edilebilmektedir. Evrenle bütünlük ve sonsuzluk hissi gibi etkileri bulunan ve Güney Amerika yerlilerince geleneksel olarak şaman ayinlerinde de kullanılan “ayahuasca” isimli içeceğin içeriğinde de saptanmıştır [16,17].

DMT ilk olarak 1931 yılında Kanadalı kimyager Richard Helmuth Fredrick Manske tarafından sentezlendi [18,19]. Oswaldo Gonçalves de Lima tarafından 1942 de mimozadan elde edilmiştir [20]. Halüsonejik özellikleri ise Szára tarafından 1956

yılında keşfedilmiştir [21,22]. 1961 yılında bilim dergisinde yayınlanan bilgiye göre Julius Axelrod tavşan akciğerinde DMT'nin varlığını gösteren bir enzim buldu [23]. 2013 yılında araştırmacılar kemirgenlerin epifiz bezi mikrodiyalizinde DMT buldular [24]. 2014 te yayınlanan bir çalışmada ise insan melenom hücre çizgisinde DMT varlığı keşfedildi [25]. Yine 2014 de bir grup araştırmacı insan bağışıklık hücrelerinde DMT çalışması yapmıştır [26]. Spektroskopik incelemesi Gaujac ve arkadaşları tarafından deneysel olarak FT-IR ve FT-NMR spektroskopileri yardımıyla 2013 yılında yapılmıştır [27].

Tüm bu araştırmaların yanı sıra DMT'nin teorik olarak geometrisi, spektroskopik ve lineer olmayan optik özelliklerinin incelemesi mevcut değildir. Bu yüzden bu çalışmada DMT'nin geometrisi, spektroskopik özellikleri, lineer olmayan optik özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 3. NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans [28]

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

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu nedenle, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Bu alanlarda moleküler yapıyı ve etrafındaki elektron bulutlarının dinamiğini araştırma ile birlikte yapıda kaç çeşit proton olduğunu, spinin varlığını, molekül gruplarının ve halka yapılarının varlığını belirlemeye yardımcı olur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı onu, daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, manyetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç

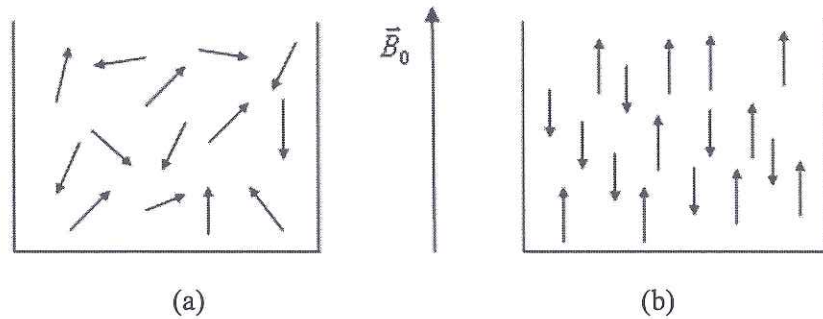
olmuştur. Gerçekte, manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

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

3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri [29]

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

Manyetik çekirdek denilen ve belirtilen özellikleri olan kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi manyetik alanını yaratan (proton, ^1H vb.) bu çekirdeklere dışarıdan bir \vec{B}_0 manyetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Manyetik bir çekirdek bir dış manyetik alana konulduğunda çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olur. Şekil 3.1 de belirtilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.



Şekil 3.1. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı

Çekirdek spin kuantum sayısı I ile gösterilmek üzere çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_1(max)\hbar \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılabilir. Çekirdek spinleri $I = 0$ olan, dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklerde asla manyetik rezonans gözlenmez. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S izotopları buna örnek olarak verilebilir.

$I = 1/2$ spinine sahip olan çekirdekler için ^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ; $I = 1$ spinine sahip olan çekirdekler için ^2H , ^{14}N ; $I > 1$ olan çekirdeklere de ^{10}B , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{35}C örnek olarak verilebilir.

Manyetik moment açısal momentumla doğrusal orantılıdır ve aralarında

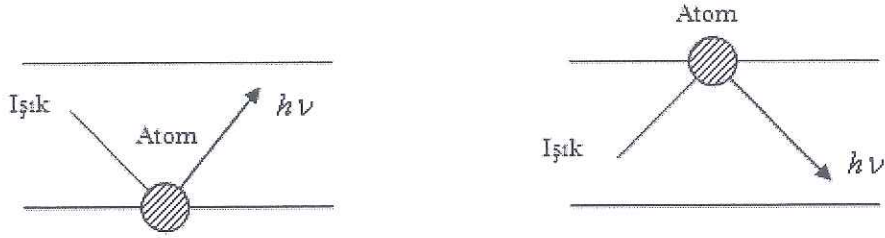
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3.2)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada γ jiromanyetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir (H için $26753 \text{ s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, manyetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir.

Bu enerji seviyeleri arasındaki ΔE enerji farkı, bu farkı oluşturan ν frekanslı ışınımın $\Delta E = h\nu$ eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur.

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

Kuantum mekaniğinde rezonansa örnek olarak, ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ile elektromanyetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromanyetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman, bu kuantum mekaniksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır. Bunlardan ilkinde enerji soğurulması ve ikincisine de enerji salınması denir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması

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

Manyetik moment $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi hamiltoniyen (\hat{H}) işlemcisi olarak karşımıza çıkmaktadır ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.3)$$

şeklindedir. Denklemden μ yerine eşiti (3.1) ve (3.2) denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada \vec{I} , kuantum mekaniksel bir işlemci olarak yorumlanmaktadır. \vec{I} 'nin büyüklüğü $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ şeklindedir.

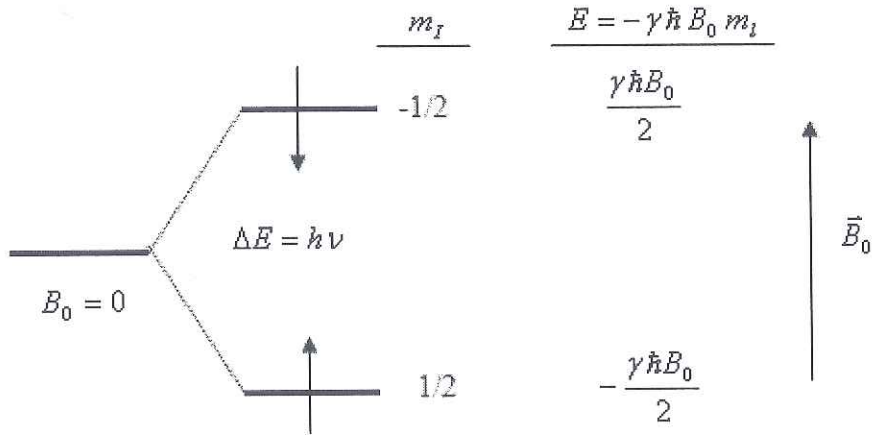
Uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanı z eksenindedir ve çekirdek spininin z bileşeni $I_z = m_1\hbar$ şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \vec{B}_0 m_1 \hbar \quad (3.5)$$

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

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.6)$$

elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı olan m_I , $-I$, $-I+1$, ... $I-1$, I değerlerini alıp toplam $2I+1$ tanedir. O halde spin kuantum sayısı I olan çekirdek, manyetik alan içinde $2I+1$ tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 3.3 deki çekirdek spin kuantum sayısı $I=1/2$ olan proton için iki enerji seviyesi vardır.



Şekil 3.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) alandaki enerji seviyeleri.

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

$$\hat{H} = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3.7)$$

Burada birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Ayrıca Ω_I , I spini için Larmor frekansdır.

3.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme [30]

Elektronların etkisinde olmayan yalnız bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri

farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” denir. Elektronların, çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir.

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

$$H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) = H \quad (3.8)$$

Eşitliğine göre dıştan uygulanan H_0 manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir.

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle δ^{C-H} değeri, δ^{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de

etkiler. Bir çekirdek etrafında elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise (elektron verici) meydana gelecek manyetik alan şiddeti o kadar fazla olacağından kimyasal kayma daha düşük değerlerde yani yukarı alanda gözlenir. Ters durum olan çekirdek etrafında elektron yoğunluğunun az olması (elektron çekici) durumunda ise kimyasal kayma daha yüksek değerlerde yani aşağı alanda gözlenecektir. Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim alan şiddeti ile doğru orantılı olacaktır. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazla ise, bu fark o oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünür ve bu değer 10^6 ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü ortaya çıkar.

$$\delta = (\nu_{\text{num}} - \nu_{\text{stan}}) \times 10^6 / \nu_{\text{cihaz}} \quad (3.9)$$

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

Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]. Bu maddenin kullanılma sebepleri ucuz ve alımının kolay olması, kimyasal maddelerle rezonansa girmemesi, kaynama noktası düşük olduğu için ölçümden sonra ortamdan hemen uzaklaştırılması, 12 eşdeğer protona sahip olduğundan HNMR'nin singletten (tek pik) oluşması ve bu singlet değerinin çalışılan bileşiklere göre daha yukarı alanda olmasından dolayı piklerin birbirine karışmaması ve HNMR'nin da aynı şekilde singletten oluşmasıdır. TMS ile karşılaştırılma yapılırken TMS' nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS' ninkine göre Denklem 3.10 daki bağıntı ile verilir.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6 \quad (3.10)$$

Karbon-13 (^{13}C) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi verir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren ^{12}C

izotopudur. ^{13}C karbon atomlarının % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir ^{13}C çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçiştir. Sonuç olarak ^{13}C NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir. ^{13}C çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken, ^1H spektrumları ile karşılaştırılınca, ^{13}C -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu ^{13}C çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle ^{13}C NMR spektrumlarında ^{13}C - ^{13}C yarıma örnekleri hiç gözlenmez. ^{13}C -NMR'daki kimyasal kaymalar ^1H NMR'da gözlenenden daha büyüktür. ^{13}C soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [31].

3.2.2. Spin-spin çiftlenimi [32]

Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğrattır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilemez. Spin-spin etkileşmesi sonucu belli bir çekirdeğin NMR hattı, I spin değerine sahip n tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından $(2nI + 1)$ kısma yarılar ve bu hat yarılmaya "spin-spin yarılmaları" denir. OH bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez. İki komşu eşdeğer H arasında kalan Hidrojenler, komşu Hidrojen sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılar. Komşu Hidrojenler eşdeğer değilse komşu Hidrojen sayısı toplamının 2 katına yarılar. Bu spin-spin yarılmalarının miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan "spin-spin yarıma sabiti" ile belirlenir. Buradaki n değeri proton spinini etkileyen eşdeğer ve $I = 1/2$ spinine sahip çekirdeklerin sayısıdır.

BÖLÜM 4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

4.1. Infrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [33]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi guruplar tarafından soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Bu ışın enerjisinin soğrulabilmesi için dipol momentin değişmesi gerekmektedir. Yani molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, μ elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. İnfrared spektral bölgeler

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

4.1.1. Yakın infrared bölge

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

4.1.2. Orta infrared bölge

Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000 - 200 cm^{-1} arasındadır.

4.1.3. Uzak infrared bölge

Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise $200-10 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

4.2. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme oluyorsa, o sistem radyasyon yayınlıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansına eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eş değer frekansa sahip bir ışını soğurabilir. Molekülün elektrik dipol momentini μ , Kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y ve μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda moleküller dipol momentin titreşim genliği bütün Q titreşim kordinantlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu civarında μ dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (4.1)$$

Burada k bütün titreşim kordinantları üzerinde toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nin birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (4.2)$$

Şeklinde yazılabilir. Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması yani

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

olması gerekir [34].

4.3. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n. ve m. İki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınım soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan μ_{nm} geçiş dipol momentleri veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau \neq 0 \quad (4.4)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\partial \tau$ hacim elemanı, μ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (4.2), eşitlik (4.1) de yerine konulursa;

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} \partial \tau \right\} \quad (4.5)$$

elde edilir.

Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin

gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [35].

4.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağı önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler denir. Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam $3N$ tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir: Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken; Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlaya bilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi $3N$ dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan $3N - 6$ serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu ise molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir [36]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenine etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N - 5$ dir. $3N - 6$ veya $3N - 5$ titreşimlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır.

4.4.1. Moleküllerde titreşim türleri

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, $N-1$ bağı oluşacağından $3N-6$ titreşimden $2N-5$ tanesi açı bükülme titreşimi geri kalan $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimidir. $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise $2N-4$ tanesi açı bükülme geri kalan $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır [37].

4.4.1.1. Gerilme titreşimi

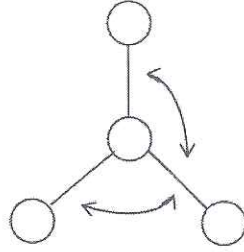
Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül guruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması Şekil 4.1.a simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa Şekil 4.1.b de asimetric titreşimi olarak tanımlanır. Asimetric titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.



Şekil 4.1. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetric gerilme titreşimleri

4.4.1.2 Açı bükülme titreşimleri

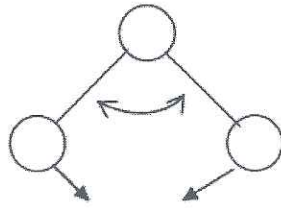
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Şekil 4.2 de atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir. Açı bükülmenin özel şekilleri ise:



Şekil 4.2. Açık bükülme titreşimi

4.4.1.2.1. Makaslama

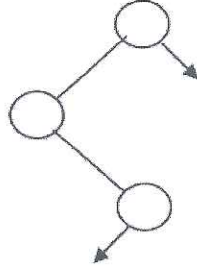
İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Şekil 4.3 de yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.



Şekil 4.3. Makaslanma titreşimi

4.4.1.2.2. Sallanma

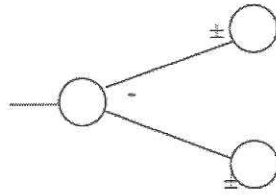
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Şekil 4.4 de bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır ve ρ_r ile gösterilir.



Şekil 4.4. Sallanma titreşimi

4.4.1.2.3. Dalgalanma

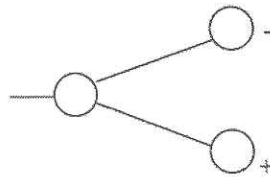
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Şekil 4.5 de molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. ω ile gösterilir.



Şekil 4.5. Dalgalanma titreşimi

4.4.1.2.4. Kıvrılma

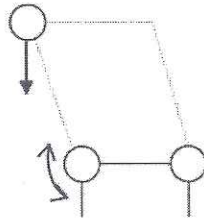
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Şekil 4.6 de yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir.



Şekil 4.6. Kıvrılma titreşimi

4.4.1.2.5. Burulma

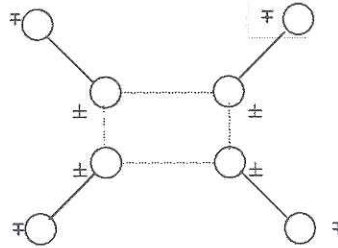
Şekil 4.7. de iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir



Şekil 4.7. Burulma titreşimi

4.4.1.3. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Şekil 4.8 de genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir.



Şekil 4.8. Düzlem dışı açı bükülmesi

4.5. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri

gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [38]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$) veya ağır atomlar ($\equiv\text{C}-\text{Br}$, $\equiv\text{C}-\text{F}$) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 4.2'de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 4.2. Bazı grup frekansları

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

4.5.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [39].

4.5.1.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler titreşimsel çiftlenim, komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

4.5.1.1.1. Titreşimsel çiftlenim

Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

4.5.1.1.2. Komşu bağ etkisi

Komşu bağ etkisi de önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

4.5.1.1.3. Elektronik etki

Elektronik etki bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki bölümde incelenebilir. İndüktif etki bağı elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkilerden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi de, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [40].

4.5.1.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki tanedir.

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Mesela aseton molekülünün $((\text{CH}_3)_2\text{-C=O})$ gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [41]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı biraz daha artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} etrafındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olur. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilir. Hidrojen bağından kaynaklanan kaymalar, dipolar etkilerden kaynaklanan kaymalardan daha büyüktür [42].

BÖLÜM 5. HESAPLAMA METODLARI

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

5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar

5.1.1. Schrödinger denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri göstermektedir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalmaktadır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için Schrödinger eşitliğini çözmek gerekir. Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (5.1)$$

şeklindedir. Burada yukarıda belirtildiği gibi Ψ dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve \hat{H} Hamiltoniyen operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve \hbar , h Planck sabitinin 2π ye bölümü ($h/2\pi$) olmak üzere Hamiltoniyen operatörü,

$$\hat{H} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (5.2)$$

olarak tanımlanır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekildedir;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (5.3)$$

Yukarıda bir parçacık için Schrödinger denklemi verilmiştir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Schrödinger denkleminin birden fazla elektron içeren bir sistem için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_{Top} = T_c + T_e + V_{ce} + V_{ee} + V_{cc} \quad (5.4)$$

Burada E_{top} sistemin toplam enerjisi, T_c çekirdeğin kinetik enerjisi, T_e elektronların kinetik enerjisi, V_{ce} çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi, V_{ee} elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi, V_{cc} çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisidir.

Çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez. Bu denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan en yaygını, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı [44]

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

Bir çekirdeğin kütlesi (protonun kütlesi) (1.673×10^{-27} kg), bir elektronun kütlesinden (9.11×10^{-31} kg) 1840 kat daha fazla olduğundan dolayı bu yaklaşım yapılmaktadır. Çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu yüzden bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Başka bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (5.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir. Bu Hamiltoniyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyeleri ifade edilebilir. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi $E = E_e + E_ç$ olarak ifade edilmektedir.

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

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

$$E_{Top} = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (5.6)$$

5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olarak ikiye ayrılır.

5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri

Ab-initio Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanmaktadır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab-initio metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır [45]. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğundan, Hartree-Fock Self Consistent Field

(HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Ab-initio hesaplamalarının avantajları, geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Bu hesaplama yöntemi birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlamaktadır ve kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması, çok büyük miktarda bilgisayar işlem gücü gerektirmesi ve bilgisayarda fazla yer kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir; ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olur. Hesaplama süresi, molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır.

Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilir olmalarıdır.

5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF) [46]

Çok elektronlu sistemlerin enerjilerini ve elektron dağılımlarını tanımlayabilmek için Schrödinger denklemini sayısal olarak çözenin bir yolunu bulmak gerekir. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemi varyasyon yöntemi kullanılarak Hartree tarafından bulunmuş olup öz uyumlu alan yöntemi (SCF) olarak bilinmektedir. Daha sonra bu yöntem elektron değiş-tokuşunu da kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda, her bir elektron diğer elektronların sebep olduğu ortalama küresel potansiyel içersinde hareket eder.

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, temel fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilmekte ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanmaktadır. Bu hesaplamaları HF-SCF teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. HF hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmemektedir ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir.

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülmekte ve ortalama küresel potansiyel bulunmaktadır. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanmaktadır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunmaktadır. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılmakta ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılmaktadır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam etmektedir.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (5.7)$$

İlk terim N elektronlu sistemin çekirdek hamiltoniyenidir. Çekirdek Hamiltoniyeni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur. İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir. r_{jk} = j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.8)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k l_k m_k}(r_j) \Phi_{\uparrow}(j) \quad (5.9)$$

şekilde tanımlanır. Ψ yörünge hareketini, Φ spini ifade eder. $\Psi_{Q_k}(R_j)$ hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitaldir. Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilmektedir;

$$\rho(r_j) = e |\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (5.10)$$

r konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu enerji Coulomb etkileşme enerjisidir;

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.11)$$

Hartree ve HF yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Tek bir elektron ele alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliği çözümlenmelidir. k indisli R_k konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (5.12)$$

$V_k^{(0)}$ diğer bütün elektronları içerecek şekilde Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.13)$$

Ψ_{Q_i} için $\Psi_{Q_i}^{(0)}$ dalga fonksiyonunu yerine konulmasıyla $V_k^{(0)}$ potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur. $V_k^{(0)}$ potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu $\Psi^{(1)}$ elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu $\Psi^{(2)}$ elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun (n+1). mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük hale gelene dek devam edilir.

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \Psi^{(j)} \rightarrow \Psi \quad (5.14)$$

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırcı yaklaşımında gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfırcı yaklaşımında N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılır. Sonra rastgele i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alanla i. elektronun içinde hareket ettiği V_i potansiyel alanı bulunur. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek i. elektron için 1. Mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak başka bir elektrona etkiyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm

elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani i. elektronun n. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun (n+1). mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi HF limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için "Öz Uyumlu" sözcüğü de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli ab-initio metotlarda "Elektron Korelasyon Etkisi" biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesi ile çözülmeye çalışılır. Ayrıca Coulomb etkileşmesinden dolayı elektron hareketleri birbirine bağlıdır. Bu metotta parçacık indislerinin değiş- tokuşunda dalga fonksiyonu anti simetrik özelliğe sahip değildir. Oysaki elektronlar fermiyon oldukları için birbirleri ile yer değiştirdiklerinde dalga fonksiyonu da işaret değiştirmek zorundadır. Bu yüzden HF hesaplamaları bu bakımdan da eksik kalmaktadır.

5.2.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT) [47]

DFT, moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve ab-initio metotlarına alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metottu. Kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri derecede doğru bir metot olarak kabul edilmedi.

Bugünlerde ise DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir hesaplama yöntemidir. Fakat bu metot molekülün sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır.

Bununla beraber, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT' nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermektedir [48].

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanmaktadır. Geçen kırk yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 de Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori üzerine inşa edilmiştir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilmektedir. Diğer bir deyişle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında N tane elektron içeren bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4) 3N tane koordinat bulunmaktadır. Elektron yoğunluğu ise N +1 tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer yandan yoğunluk sistemdeki elektron sayısından bağımsız olarak sadece 3 koordinata bağlı düşünülebilir. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden

bağımsız olarak aynı sayıda değişkene bağlıdır. Farklı yoğunlukların farklı temel hal enerjileri verdiği ispatlanmasına rağmen tek problem bu iki niceliği birbirine bağlayacak fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metotlarının amacı elektron yoğunluğunu enerji ile ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir [49,50]. Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Fonksiyon değişkenler setinden sayı üreten bir reçete iken fonksiyonel değişkenlere bağlı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [51]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylelikle toplam elektronik enerji ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir [52].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.15)$$

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

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.16)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar. E^{XC} değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun asimetric olmasından doğan değişim enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur. Hohenberg ve Kohn, E^{XC} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini

göstermişlerdir. E^{XC} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (5.17)$$

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

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (5.18)$$

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

5.2.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham 1965'te yayınladıkları makalelerinde aynı zamanda değişim ve korelasyon enerjisini de (XC) tanımlamaya çalıştılar. Bu makalede her bir bölümlenmiş yerel bölgenin elektron yoğunluğunun aynı yoğunluğa sahip olan homojen elektron gazın davranışına yakın özellikler gösterdiğini kabul eden LDA yaklaşımını önerdiler.

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (5.19)$$

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

5.2.3.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

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

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (5.20)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\nabla\rho| \quad (5.21)$$

γ : soy gaz atomlarının bilinen değişim enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree bulmuştur. (5.20) denkleme bakılırsa Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir. Aynı tür fonksiyonları korelasyon fonksiyonları için de verebiliriz. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (5.22)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (5.23)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (5.24)$$

r_s yoğunluk parametresi, ζ relative spin polarizasyonudur. $\zeta=0$ α ve β yoğunluklarına uymaktadır. $\zeta=1$ tüm α yoğunluklarına uymaktadır. $\zeta=-1$ tüm β yoğunluklarına uymaktadır. GGA tabanlı çalışmalar genellikle bağ uzunluklarını, moleküllerin

bağlanma enerjilerini ve örgü sabitleri gibi nicelikleri LDA' dan daha doğru hesaplayabilir. Ancak yoğunluğun homojen dağıldığı bazı durumlarda LDA deneysel kristal örgü sabitlerine çok daha yakın sonuçlar bulabilmektedir. Hem GGA hem de LDA örgü parametrelerini istenen hassaslıkta hesaplayabilse bile materyalin bazı elektronik özelliklerini tanımlamada yetersiz kalmaktadır. Örneğin, bant aralığını gerçek değerinin çok altında hesaplarlar. DFT, kuruluşu gereği bir temel durum teorisidir. İletim bandı gibi uyarılmış durum özelliklerini doğru vermesi beklenmez. Ayrıca HF teorisinde olduğu gibi elektronun kendisi ile etkileşimini sadeleştirecek şekilde bir değiş-tokuşa sahip değildir. Özellikle bu durum geçiş metal oksitleri ve nadir elementlerde daha fazla ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden hibrit fonksiyonları ortaya çıkmıştır.

5.2.4. Hibrit fonksiyonlar

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

5.2.4.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi [53,54]

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (5.25)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (5.26)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (5.27)$$

olarak verilebilir.

5.2.4.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli [55-61]

Standart DFT' deki Exc enerjisi daha önce de bahsedildiği gibi tam olarak tanımlanamamaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri standart DFT' de LDA veya GGA yaklaşımlarıyla ele alınmaktadır. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu son zamanlarda E^{xc} enerjisini daha doğru hesaplayabilmek için geliştirilmiş hibrit yöntemlerden biridir. DFT-GGA E^{xc} fonksiyoneli geliştirmek için tam HF değiş-tokuş enerjisi belirli bir oranda katılmaktadır. HSE, HF' nin uzun menzil (long range, LR) kısmını perdelemek için perdelenmiş Coulomb potansiyelini yalnızca değiş- tokuş etkileşimine uygulamayı önermektedir. Buna göre, elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğer tüm Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatörü eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim kısa menzil (SR) ve ikinci terim uzun menzil (LR) olmak üzere

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (5.28)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ 'dir ve ayarlanabilir menzil ayırma parametresidir. Denklemden olduğu gibi LR kısmı sıfır olur ve SR kısmı tüm Coulomb operatörüne eşit olurken olduğu gibi ise tersi olur. HSEH1PBE ise literatürde HSE06

olarak bilinir. HSE fonksiyonunun yeniden parametrize edilmiş halidir. HSE fonksiyonunun denklemi ise

$$E_{\text{HSE}}^{\text{XC}} = \alpha E_{\text{HF,SR}}^{\text{X}}(\omega) + (1 - \alpha) E_{\text{PBE,SR}}^{\text{X}}(\omega) + E_{\text{PBE,LR}}^{\text{X}}(\omega) + E_{\text{PBE}}^{\text{C}} \quad (5.28)$$

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

5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler [62]

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

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

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

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

Bu metotlarda ab-initio metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ancak deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyarlar ve ab-initio metotları kadar kesin sonuçlar vermezler. Yarı-deneysel metotlardan en çok kullanılanları AM1, PM6, PM3, vb...

5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması [63-65]

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

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

5.3.1. Slater tip orbitaller

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

$$\chi(r, \theta, \phi, \eta, n, l, m) = \frac{(\eta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.29)$$

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

STO'lar atom ve küçük moleküler yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Fakat küçük molekülden orta büyüklükteki bir moleküle doğru gidildikçe, hesaplamalarda kullanılan baz seti sayısı N olmak üzere, hesaplanacak integrallerin sayısı N^4 olarak artar. STO kullanılarak yapılan hesaplamalar çok iyi sonuç vermesine rağmen karşılaşılan integraller zor ve zaman alıcıdır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gauss tipi orbitaller geliştirilmiştir [66].

5.3.2. Gaussian tip orbitaller

Moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan temel problem çok merkezli integrallerin çözümüdür. GTO'lar,

$$\chi(x, y, z, \eta, i, j, k) = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\eta)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\eta(x^2+y^2+z^2)} \quad (5.30)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (5.31)$$

şeklinde tanımlanır. Burada r , kartezyen koordinatları gösterir. Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi Gauss orbitali olarak adlandırılır. GTO'lar, $\exp(-\eta r^2)$ ile karakterize edildiklerinden elektron itme integrallerinin kolay hesaplanmasını sağlarlar. Buna ek olarak, farklı noktalarda merkezlenmiş herhangi iki Gauss integralinin çarpımı, üçüncü bir noktada merkezlenmiş tek bir Gauss integrali ile ifade edilebilir. Bunun anlamı, dört-merkezli integrallerin her zaman iki merkezli integraller olarak ifade edilebileceğidir[67]. GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edemezler. Bu nedenle moleküler integral hesaplamalarında STO kadar doğru ve GTO kadar kolay sonuçlar verebilen temel setlere ihtiyaç duyulmuştur.

Günümüzde, bu problemlerin üstesinden gelebilecek birçok temel set geliştirilmiştir. Bu temel setlerin dayandığı temel prensip GTO'nun doğrusal bileşimlerini kullanarak STO'lar kadar doğru sonuçlar verebilen fonksiyonlar elde etmektir.

5.3.3. Bölünmüş değerlik temel setleri

Bir molekül oluşurken atomların değerlik orbitalleri, bağ yapımına alt kabuk orbitallerinden daha fazla katkıda bulunur. Bu durumda atomun değerlik orbitalleri daha esnek yapıya sahip olmalıdır. $k-nlmG$ temel setinde, k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarılma, (nlm) var ise üçlü yarılma dikkate alınır (Şekil 5.1).

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronlar kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil ediliyor.

Difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise Hidrojen atomu için s- fonksiyonunu tanımlar.

Karbon atomları için d, hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.

$$k-nlm^{++}G(d,p)$$

Hem valans orbitallerinin kaçta yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır.

Şekil 5.1. Temel setlerin adlandırılması

5.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekmektedir. Bunu sağlamanın en iyi yolu temel fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) temel fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini almaktadırlar.

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağılık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dâhil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-311+G(d) temel seti, 6-311G(d) temel

setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklidir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilmektedir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

5.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı [68]

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradyan) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanması, gradyan optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır.

Moleküler sistem belirli bir geometride iken hesaplama yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjiyi değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşüğü global minimum olarak adlandırılır [69]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (5.33)$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (5.34)$$

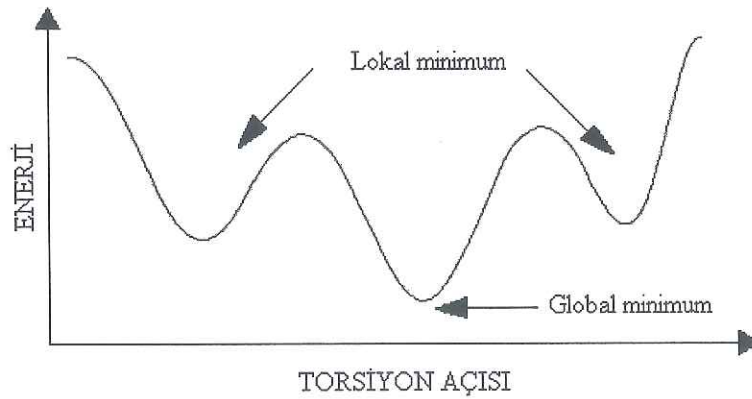
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyan vektörü g' yi bulmak gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (5.35)$$

Daha sonra ise gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (5.36)$$

gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak isimlendirilir. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 5.2). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir ve farklı konformasyonlara ya da yapısal izomerlere karşılık gelir. Eğer noktaları adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 5.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyan) sıfırdır. Kuvvet gradyanın negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyan vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara 'kararlı noktalar' denir [70].

5.5. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [3] paket programı kullanılmıştır.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09W programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları şöyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır) [5].

Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir. Temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ele alınmıştır.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik

potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır.

Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

5.6. GaussView 5

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür [4]. Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

5.7. Doğrusal Olmayan Optik Analiz (NLO) [71]

Doğrusal olmayan optik (NLO) doğrusal olmayan madde ortamda ışığın davranışını inceleyen nispeten birçok temel bilimsel ve teknolojik uygulamalı fiziğin yeni dalıdır [72,73]. Bu doğrusal olmama tipik olarak sadece lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek (elektrik alan değerinin atomlar arası elektrik alanla kıyaslanabilir mertebede) ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Bu doğrusal olmayan optik etkiler atomik seviyedeki dielektrik maddenin şiddetli bir lazer ışığı alanında verdiği tepki dikkate alınarak analiz edilmektedir. Bir materyal boyunca bir dalgaın yayılması, elektrik yüklerinin elektronların ve atomların elektromanyetik alanda etkileştiği gibi uzaysal ve zamansal yayılımında değişiklikler meydana getirir. Alan tarafından uygulanan kuvvetin yüklü

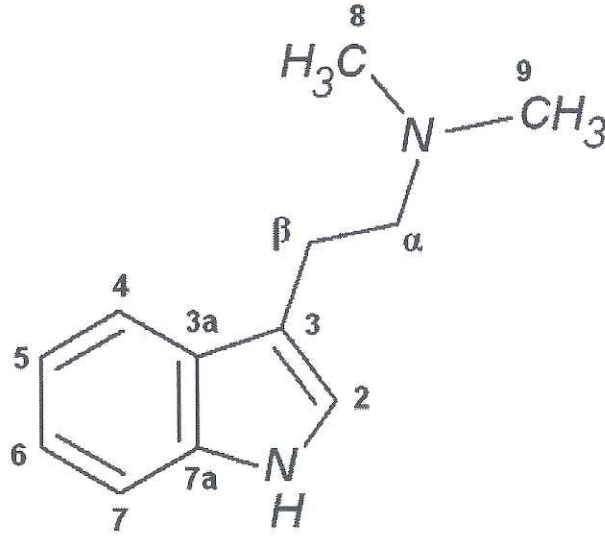
parçacıklara temel etkisi normal yörüngelerindeki valans elektronlarını yörüngeden çıkarmaktır. Bu düzensizlik polarizasyonun makroskopik belirtisi olan elektrik dipollerini yaratır. Bu yüzden doğrusal olmayan optik, şiddetli elektromanyetik alanla maddenin başlangıçtakinden farklı faz, frekans ve genlikte alan üretmek için etkileşiminin çalışmasıdır.

Doğrusal olmayan optik maddeler doğrusal olmayan optikte, bilgi işlem teknolojisinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Ancak bununla birlikte geçen 10 yıl uygulamalı doğrusal olmayan optik görüşünü de popüler seviyeye taşıdı. Bu popüler olma artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nanomaddenin kayda değer biçimde doğrusal olmayan optik özelliklere sahip olduğunu gösterdi [74].

BÖLÜM 6. N, N DİMETİLTRİPTAMİN' İN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

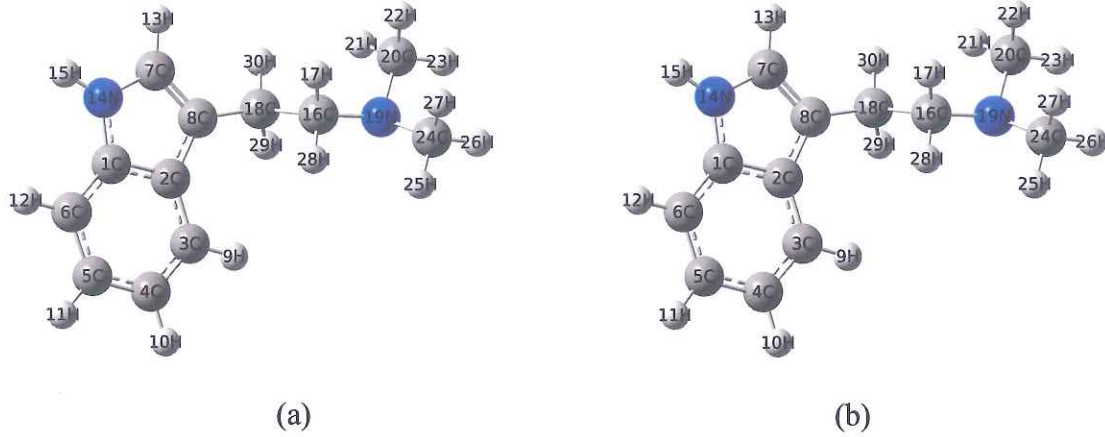
6.1. DMT'nin Geometrisi

Bu çalışmada ele alınan N,N Dimetiltriptamin molekülü'nün NMR ve IR spektrumları deneysel olarak Gaujac ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [75]. Bu molekülün şematik gösterimi Şekil 6.1 de verilmiştir.



Şekil 6.1. N,N Dimetiltriptamin' in şematik gösterimi

Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEH1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı bulundu. Moleküllerin kimyasal adlandırılmaları ve kısaltma gösterimleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. (a) DMT'nin teorik olarak B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı (b) DMT'nin teorik olarak HSEH1PBE ile elde edilen moleküler yapısı

6.2. Yapısal Parametreleri

Moleküllerin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEH1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 6.2'de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 6.1, 6.2 ve 6.3 te listelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HSEH1PBE modelindekinden kısmen ortalama 0.005 Å kadar daha büyük, kısmen eşit ve kısmen de 0.001 olduğu görüldü. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar. Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metot ile hesaplanan bağ uzunluklarının literatürdeki [76] verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1. N,N Dimetiltryptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri

Parametreler	B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE
Bağ uzunlukları (Å)					
C1-C2	1.420	1.415	H11-C5	1.084	1.084
C2-C3	1.404	1.401	H10-C4	1.084	1.084
C3-C4	1.387	1.383	H9-C3	1.084	1.085
C4-C5	1.408	1.404	H15-N14	1.005	1.004
C5-C6	1.388	1.384	H13-C7	1.079	1.080

Tablo 6.2. N,N Dimetiltriptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri (Devamı)

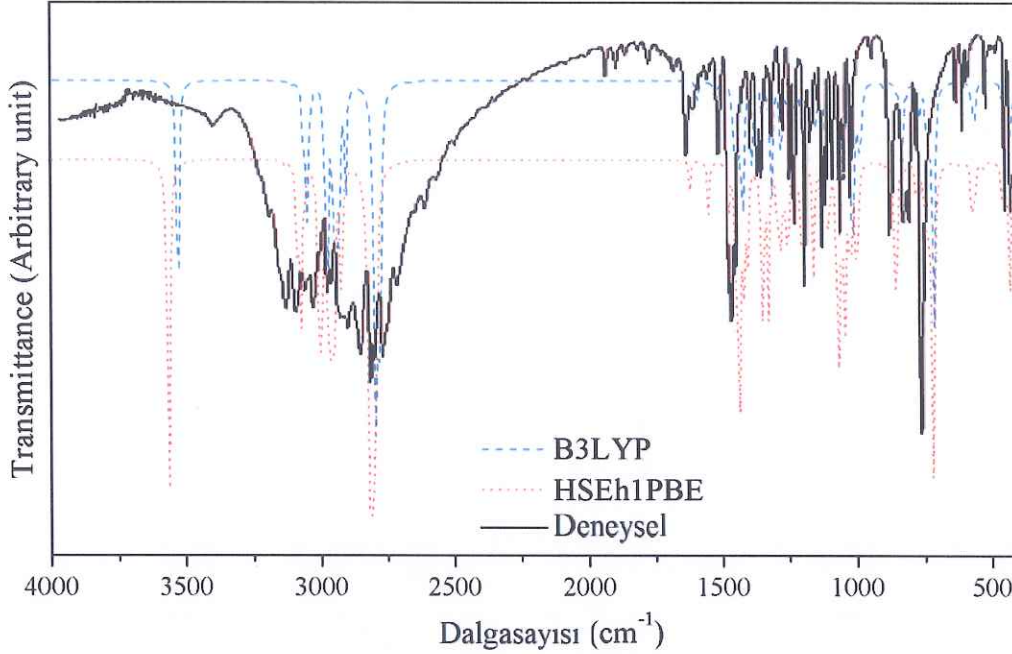
Parametreler	B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE
Bağ uzunlukları (Å)					
C7-N14	1.384	1.377	H30-C18	1.093	1.094
C7-C8	1.370	1.367	H29-C18	1.095	1.096
C2-C8	1.443	1.437	H17-C16	1.107	1.109
C1-N14	1.378	1.371	H28-C16	1.093	1.094
C8-C18	1.501	1.493	H21-C20	1.091	1.091
C18-C16	1.540	1.530	H22-C20	1.107	1.107
C16-N19	1.462	1.452	H23-C20	1.092	1.093
N19-C20	1.457	1.447	H27-C24	1.106	1.107
N19-C24	1.457	1.447	H26-C24	1.093	1.093
H12-C6	1.084	1.085	H25-C24	1.092	1.093
Bağ açıları(°)					
C1-C2-C3	118.7	118.8	H30-C18-C8	109.0	109.1
C2-C3-C4	119.1	119.0	H29-C18-C8	110.1	110.1
C3-C4-C5	121.0	121.0	H30-C18-H29	106.5	106.6
C4-C5-C6	121.1	121.2	C8-C18-C16	112.5	112.1
C5-C6-C1	117.5	117.5	H30-C18-C16	110.1	110.3
C6-C1-C2	122.2	122.2	H29-C18-C16	108.0	108.1
H12-C6-C5	121.0	121.0	H17-C16-C18	109.0	109.0
H12-C6-C1	121.4	121.4	H28-C16-C18	108.4	108.5
H11-C5-C6	119.4	119.3	H17-C16-H28	106.2	106.3
H11-C5-C4	119.4	119.3	C18-C16-N19	113.6	113.5
H10-C4-C5	119.2	119.2	C16-N19-C20	113.0	112.6
H10-C4-C3	119.7	119.7	C16-N19-C24	111.3	110.9
H9-C3-C4	120.2	120.4	C20-N19-C24	110.8	110.7
H9-C3-C2	120.5	120.5	H21-C20-N19	110.7	110.7
C2-C1-N14	107.1	107.1	H22-C20-N19	112.6	112.6
C1-N14-C7	109.1	109.2	H23-C20-N19	109.5	109.5
N14-C7-C8	110.2	110.1	H27-C24-N19	112.9	112.8
C7-C8-C2	106.1	106.0	H25-C24-N19	109.9	109.9
C7-C2-C1	107.4	107.3	H26-C24-N19	109.7	109.8

Tablo 6.3. N,N Dimetiltriptamin' in teorik bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri (Devamı)

Parametreler	B3LYP	HSEH1PBE		B3LYP	HSEH1PBE
Bağ uzunlukları (Å)					
H15-N14-C1	125.6	125.5	H21-C20-H22	108.1	108.1
H15-N14-C7	125.2	125.2	H22-C20-H23	108.0	107.9
H13-C7-N14	120.4	120.5	H21-C20-H23	107.5	107.5
H13-C7-C8	129.4	129.3	H26-C24-H27	107.9	107.9
C2-C8-C18	126.7	126.6	H26-C24-H25	108.0	108.0
C7-C8-C18	127.0	127.2	H25-C24-H27	108.0	108.0

6.3. Infrared Spektrumu

Kimyasal bileşiklerin titreşim dalga sayısı araştırılması spektral analizi de önemli bir rol oynar. DMT molekülünün titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta IR bölgesinde incelenmiştir [77]. Bununla beraber bu molekül için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HSEH1PBE ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık, çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. İlk olarak titreşim spektrumlarının simülasyonları ile titreşim modları ayırt edilmiştir. Daha sonra, bu titreşim modlarının detaylı adlandırılması PED analizi ile yapılmıştır. DFT hesaplamalarının gaz ortamında yapıldığı bilinmektedir. Bu yüzden deneysel verilen bazı değerlere yaklaşması için skala faktörü 0.9615 [78] ile çarpılmıştır. Böylece skala faktörünün sadece baz setinin eksikliklerini gidermek ve elektron korelasyonunun ihmali düzeltmek için değil, titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi için de kullanıldığı görülmektedir. Şekil 6.3 de DMT'nin deneysel ve teorik (HSEH1PBE/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modellerinde) IR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 6.3. Teorik ve deneysel IR spektrumu

Serbest halde N,N Dimetiltriptamin molekülü 30 atomlu moleküldür. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, $3N-6$ bağıntısı gereği 84 tane temel titreşim elde edilecektir. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. Yapılan işaretlemeler Tablo 6.4, 6.5 ve 6.6 da açıkça gösterilmektedir.

Heterosiklik moleküllerde N-H gerilme titreşimi $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir [79]. Bizim çalışmamızda ise bu değer B3LYP yöntemi ile 3531 cm^{-1} olarak hesaplanırken, HSEH1PBE yöntemi ile de 3566 cm^{-1} bulunmuştur. Bu pik %100 PED katkısı ile saf bir N-H gerilme titreşimidir. N-H açılı bükülme pikleri ise B3LYP ile 1192 cm^{-1} olarak, HSEH1PBE ile de 1203 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu pik %35 PED katkısıyla νNC ve βHCC titreşim modları ile birleştirildi. Bir diğer N-H açılı bükülme titreşimi ise 1063 ve 1072 cm^{-1} değerlerinde bulunmuştur.

DMT molekülü kuyruğunda iki ayrı CH_3 grubuna sahip olduğu göz önüne alındığında, CH_3 grubundaki C-H gerilme titreşimleri aromatik moleküllerdekinden daha düşük

değerlerde gözlemlenir. Asimetrik C-H gerilmeleri B3LYP yöntemi ile 3037 ve 2986 cm^{-1} olarak saf C-H modlarından oluştuğu gözlemlendi. Benzer şekilde saf C-H piklerinden oluşan simetrik C-H gerilme pikleri 2797 ve 2778 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Beklendiği gibi asimetrik titreşimler simetrik titreşim değerlerinden daha yüksek yerde ortaya çıkmıştır. Bükme düzlemindeki (βHCH) C-H titreşimleri 1456,1451 ve 1386 cm^{-1} değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bu pikler %59-91 PED katkısıyla tamamen saf modlardır.

Aromatik C-H titreşiminden bahsedecek olursak, heteroaromatik yapılarıdaki C-H titreşimleri C-H titreşimleri için tanımlanmış bölge olan 3000-3100 cm^{-1} civarlarında gözlemlenmektedir [80]. Bizim hesaplamalarımızda asimetrik C-H halka titreşimleri 3112-3044 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlemlenirken, simetrik C-H halka titreşimleri 2957-2937 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlemlenmiştir. Açık bükülme düzlemindeki C-H titreşimleri B3LYP ile 1440,1431 ve 1413 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Düzlem dışı açı bükülme (τHCCC) C-H titreşimleri saf modlar olarak 934,897 ve 809 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Çoğu hidrokarbonunda CH_2 simetrik gerilme titreşimleri 2900-2850 cm^{-1} de ortaya çıkarken, asimetrik gerilme titreşimleri 3000-2900 cm^{-1} arasında gözlemlenir [81]. Bu çalışmada simetrik CH_2 titreşimi 2976 cm^{-1} de bulunmuştur.

Benzen türevlerinin IR spektrumunda halka gerilme titreşimleri çok önemlidir. Çünkü bu titreşimler çoğunlukla aromatik halkaların karakteristik modlarıdır. C-C aromatik gerilme titreşimi hem IR hem de Raman spektrumunda 1600-1400 cm^{-1} aralığında karakteristik bandlar meydana getirir [81]. Bizim çalışmamızda ise C-C gerilme titreşim pik değerleri 1595, 1553, 1528 ve 1315 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Tablo 6.3 den de görüldüğü gibi %59-42 PED katkısı ile oldukça saf modlardır. Açık düzlemlerindeki C-C titreşimleri B3LYP ile 1031-532 cm^{-1} ve HSEH1PBE ile de 1058-534 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Düzlem dışı açı bükülmelerindeki bazı değerler ise B3LYP ile 934, 619, 414 cm^{-1} dir. PED analizine göre düzlem dışı açı bükülme titreşimlerinde çoğunlukla farklı titreşim modlarının birleşiminin olduğu saptanmıştır.

C-N titreşimlerinin belirlenmesi çok zor bir iştir. Çünkü bu modlar aynı bölgedeki belli sayıda pikten meydana gelmektedir. Sundaraganesan ve çalışma arkadaşları [82] aromatik aminler için C-N gerilme absorpsiyonlarını 1382-1266 cm^{-1} değerinde olduğunu bulmuşlardır. Benzamitte bu band 1368 cm^{-1} değerinde ortaya çıkmaktadır [83]. DMT için C-N pikleri B3LYP ile 1392-835 cm^{-1} aralığında HSEH1PBE ile de 1409-855 cm^{-1} aralığında bulunmuştur.

Tablo 6.4. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm^{-1})

İşaretleme (PED katkısı ile)	Deneysel [75]	B3LYP		HSEH1PBE	
		frekans ^a	I _{IR} ^b	frekans ^a	I _{IR} ^b
$\nu\text{NH}(\%100)$	3302	3531	71.92	3566	82.47
$\nu\text{CH}(\%99)$	3214	3112	1.883	3133	1.229
$\nu\text{CH}(\%90)$	3136	3065	22.77	3089	18.94
$\nu\text{CH}(\%99)$	3061	3054	33.18	3078	27.02
$\nu\text{CH}(\%95)$	3052	3044	4.831	3067	2.734
$\nu\text{CH}(\%100)$	3044	3037	2.051	3060	2.515
$\nu\text{CH}(\%97)$	2997	2986	35.95	3011	33.29
$\nu\text{CH}(\%98)$	2983	2976	42.61	3003	34.08
$\nu\text{CH}(\%94)$	2961	2957	39.39	2980	35.55
$\nu\text{CH}(\%94)$	2950	2946	33.00	2967	31.98
$\nu\text{CH}(\%83)$	2938	2937	11.54	2958	19.33
$\nu\text{CH}(\%98)$	2789	2797	200.7	2818	177.2
$\nu\text{CH}(\%94)$	2775	2778	32.83	2795	38.51
$\nu\text{CC}(\%48)$	1590	1595	3.208	1624	3.212
$\nu\text{CC}(\%54)$	1548	1553	0.114	1580	0.124
$\nu\text{CC}(\%42)$	1535	1528	6.030	1555	6.041
$\nu\text{CC}(\%43+)$ $\beta\text{HCC}(\%23)$	1473	1463	3.449	1479	5.378
$\beta\text{HCH}(\%72)$	1454	1456	9.897	1452	12.74
$\beta\text{HCH}(\%59)$	1448	1451	9.160	1445	12.94
$\beta\text{HCH}(\%61)$	1446	1443	8.012	1440	27.41
$\beta\text{HCH}(\%66)$	1437	1440	5.310	1437	9.885
$\beta\text{HCH}(\%56)$	1435	1431	7.339	1434	4.416

Tablo 6.5. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹)

İşaretleme (PED katkısı ile)	Deneysel [75]	B3LYP		HSEH1PBE	
		frekans ^a	I _{IR} ^b	frekans ^a	I _{IR} ^b
βHCH(%71)	1422	1428	12.40	1423	5.907
βHCC(%44)	1420	1424	19.74	1422	12.00
βHCH(%65)	1406	1413	0.376	1411	14.19
νNC(%10)+βCCN(%14)+βHNC(%28)+βHCC(%11)	1395	1392	20.66	1409	1.708
βHCH(%91)	1384	1386	1.537	1380	0.895
βHCH(%11)+ βHCC(%10)+ τHCNC(%54)	1362	1354	8.129	1357	12.70
βHCC(%20)+βCCN(%12)	1329	1326	7.377	1351	16.86
νCC(%59)	1308	1315	23.17	1332	22.30
βHCC(%18)+τHCCC(%14)	1283	1285	10.80	1296	9.896
βHCC(%32)+τHCNC(%10)	1280	1279	6.233	1283	12.74
νNC(%13)+τHCCC(%17)	1261	1258	3.607	1266	6.273
νNC(%13)+τHCNC(%27)	1253	1246	16.72	1259	12.39
βHCC(%43)	1228	1226	5.453	1229	6.865
βHCC(%15)	1217	1203	9.987	1211	5.202
νNC(%32)+βHNC(%35)+βHCC(%18)	1178	1192	12.44	1203	12.20
βHCC(%44)	1110	1132	2.963	1132	3.760
βHCC(%21)	1103	1116	13.95	1120	11.32
νCC(%28)+βHCC(%32)	1089	1100	6.964	1106	7.614
βCCC(%70)	1031	1048	8.414	1058	10.25
νNC(%43)+νCC(%11)+τHCNC(%15)	1011	1024	23.55	1046	26.02
νNC(%37)+νCC(%16)+τHCNC(%15)	1008	1014	35.65	1028	19.20
νCC(%37)	998	995	11.00	1006	5.921
νCC(%11)+βHCC(%18)	986	989	2.154	1004	12.31
νNC(%10)+νCC(%39)	979	984	8.653	992	1.827
τHCCC(%76)+τCCCC(%12)	936	934	0.011	941	0.017
τHCCC(%79)	899	897	0.979	905	0.965
βCCC(%40)+βCNC(%24)	858	855	1.233	862	12.75
νNC(%62)	842	835	21.48	855	12.62
τHCCC(%74)	809	820	2.572	826	0.883
τHCCC(%31)	781	776	2.043	785	4.544
τHCCC(%55)	774	768	5.215	773	3.789

Tablo 6.6. DMT için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm⁻¹) (Devamı)

İşaretlemler (PED katkısı ile)	Deneysel [75]	B3LYP		HSEH1PBE	
		frekans ^a	I _{IR} ^b	frekans ^a	I _{IR} ^b
τCCCC(%49)+ τCNCC(%13)	753	749	4.783	754	4.781
βCCC(%11)+ βCNC(%15)	742	737	4.207	742	4.035
τHCCC(%76)	731	720	76.05	725	66.34
υCC(%16)+βCCN(%17)+βCCC(%16)	723	716	3.197	723	16.74
τCCNC(%31)+ δCCCC(%19)	627	619	0.534	623	0.505
βCCC(%29)+τCCNC(%11)	568	573	7.150	576	7.488
τCCCC(%33)+ τCNCC(%24)	554	565	6.221	569	6.455
υCC(%10)+βCCC(%27)+βNCC(%10)	528	532	0.865	534	0.797
βNCC(%21)+βCCC(%17)	455	459	5.123	461	6.828
βCNC(%42)	448	440	6.738	441	5.601
βCNC(%20)+δCCCN(%15)	-	430	15.54	433	19.59
τHCCC(%23)+ τCCCC(%38)+ δNCCC(%25)	-	414	2.222	416	2.262
βCNC(%36)+τHNCC(%22)	-	387	40.36	398	55.47
βCNC(%17)+τHNCC(%23)+δCCCN(%21)	-	369	12.97	372	3.305
τCCNC(%15)+τHNCC(%24)+δCCCN(%11)	-	317	18.77	327	10.42
βCNC(%15)+τHCNC(%56)	-	263	0.764	267	0.903
τHCNC(%55)	-	251	1.524	259	1.065
βCCC(%21)	-	239	0.330	240	0.328
τCCCC(%55)+δNCCC (%33)	-	224	8.311	226	8.340
βCCC(%17)+βNCC (%18)	-	211	1.285	215	1.300
βCCC(%12)+τCCCC(%14)+τCCNC(%10)	-	176	1.787	176	1.592
τCNCC(%36)+τNCCC(%15)	-	114	0.302	119	0.310
βCCC (%33)+δCCCC (%39)	-	68	0.838	67	0.898
βCCC(%11)+τNCCC(%54)+τCCCC(%24)	-	41	0.175	45	0.043
τCCCC(%44)+τNCCC(%21)+τCNCC(%24)	-	39	0.078	41	0.222

υ: gerilme titreşimi, β: açılı bükülme titreşimi, δ: düzlem dışı açılı bükülme titreşimi, τ: burulma titreşimi

6.4. Kimyasal Kayma Değerleri

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [84,85]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir

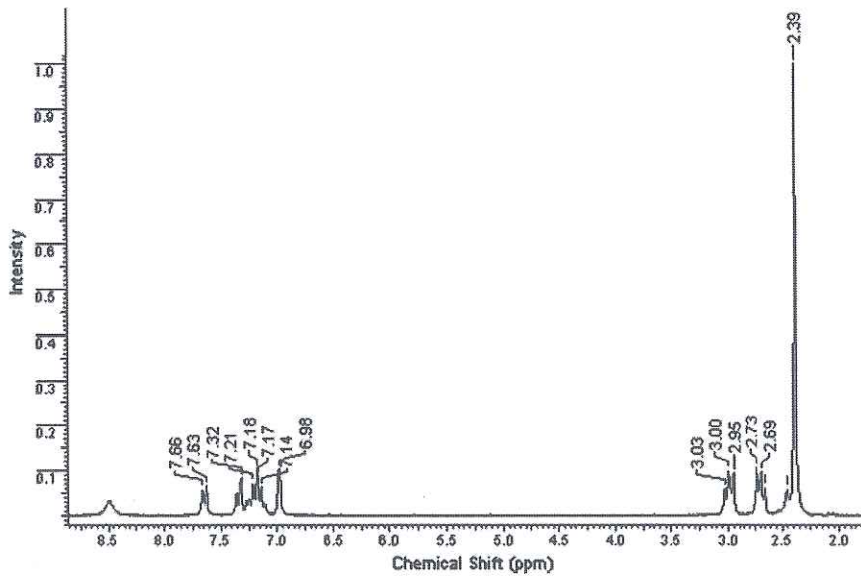
faktör olduğunu göstermektedirler. Hatta NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir.

Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu[86] kullanıldı. Optimize edilmiş yapıya dayalı olarak B3LYP ve HSEH1PBE metodlarının her ikisi ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak ^{13}C ve ^1H NMR değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 te deneysel olarak verilen NMR değerleri ile karşılaştırmalı olarak tablo 6.7 de verilmiştir.

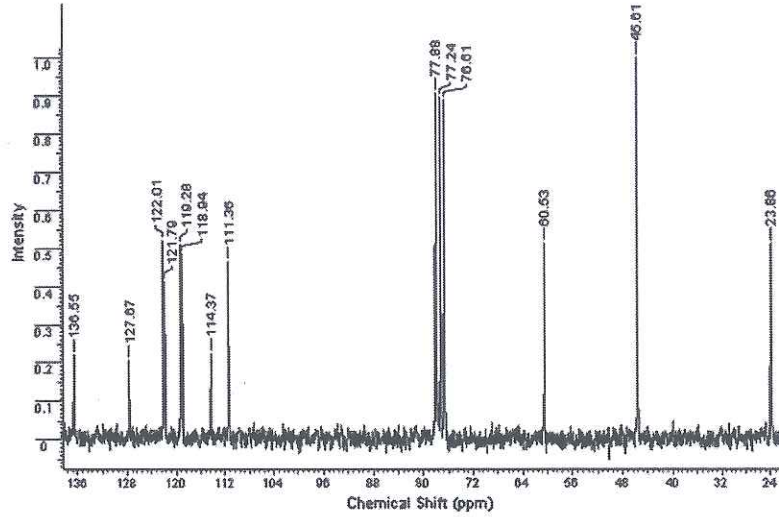
Doymamış karbonların 100-200 ppm aralığında pik verdiği bilinmektedir. Dış manyetik alanın etkisinde kalan karbon çekirdeği etrafındaki elektronegatif atomlardan etkilenmektedir. Azot gibi elektronegatif atomun etkisinde kalan karbon atomunun kimyasal kayma değeri artış gösterir. Buna dayanarak 1 nolu karbon atomunun (C1) B3LYP ile 142.1 ppm de ve HSEH1PBE ile de 135 ppm değerinde pik verdiği gözlemlenmiştir.

Deneysel olarak aromatik karbonların kimyasal kayma değerleri 136.6-111.4 ppm arasında verilmektedir. Elektronegatif azot atomundan dolayı bu karbon pikleri diğer aromatik karbonlardan daha yüksek değerde ortaya çıkar. Diğer aromatik karbonlar ise beklendiği gibi 133.7-113.3 ppm arasında kimyasal kayma değeri vermektedir [87-89]. Metilen grubu karbon atomları olan C16 ve C18 atomları B3LYP metodu ile yapılan hesaplamalarda 63.9 ve 29.3 ppm değerlerinde pik vermektedir. Elektronegatif azot atomu nedeniyle 16 numaralı karbon atomunun (C16) daha düşük bölgede pike sahip olduğu gözlemlenmektedir. Metil grup karbonları olan 20 ve 24 nolu karbon atomları ise HSEH1PBE ile 43.1 ve 37.5 ppm değerlerinde kimyasal kayma gösterirken, B3LYP metodu ile de 48.2 ve 42.5 ppm değerlerinde pik göstermiştir. Benzer şekilde deneysel olarak elde edilen FT-NMR [75] daki pik değerleri de düşük alanda gözlemlenmiştir.

^1H kimyasal kayma değerleri de ayrıca hesaplanmış ve manyetik alanda farklı etki ile hareket eden protonları mümkün olduğu kadar ayırmak için yorumlanmıştır. 11, 12, 13 ve 14 nolu hidrojen atomları HSEH1PBE ile 8.03-7.46 ppm arasında gözlenirken, bu aralık B3LYP metodu için 7.80-7.24 ppm dir. Deneysel olarak bu değerlerin FT-NMR da 7.65-7.10 ppm arasında olduğu görölmektedir [75]. Metil grup protonlarına ait pikler B3LYP ile yapılan hesaplamada 2.82-1.53 ppm ve HSEH1PBE ile de 2.99-1.60 ppm aralığında üst alanda ortaya çıkmıştır. Deneysel olarak 8.49 ppm de gözlenen pik ise elektronegatif azot atomundan dolayı 7.10 ve 7.26 ppm değerindeki düşük alanda hesaplanmıştır.



Şekil 6.4. FT-NMR ile DMT'ye ait ^1H NMR



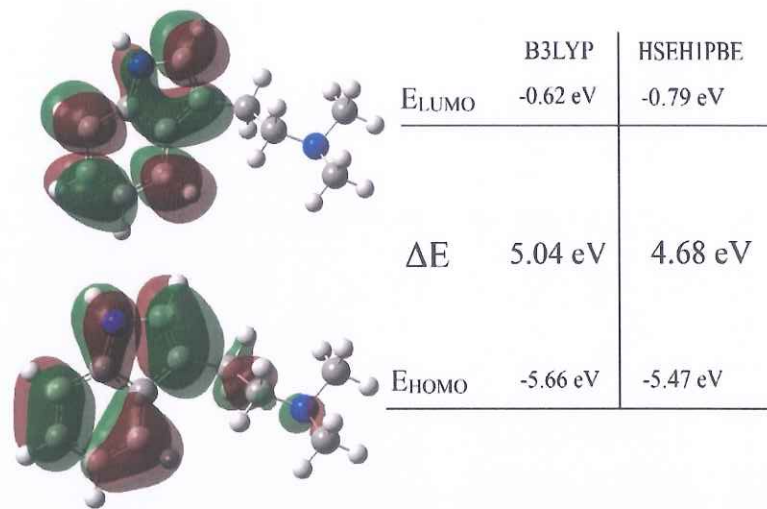
Şekil 6.5. FT-NMR ile DMT'ye ait ^{13}C NMR

Tablo 6.7. DMT'ye ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel [68]	B3LYP	HSEH1PBE	Atom	Deneysel [75]	B3LYP	HSEH1PBE
C1	136.6	142.1	135.0	H9	7.65	7.80	8.03
C2	127.7	133.7	127.1	H11		7.28	7.51
C5	122.0	126.4	121.2	H12	7.10-7.39	7.26	7.48
C7	121.8	124.5	119.1	H10		7.24	7.46
C4	119.3	123.9	118.7	H15	8.49	7.10	7.26
C3	118.9	123.1	118.1	H13	6.98	6.90	7.08
C8	114.4	121.6	114.9	H29	2.69	3.03	3.19
C6	111.4	113.3	108.5	H30	2.69	2.83	3.02
C16	77.88	63.90	57.62	H28	3.00	2.82	2.99
C24	60.53	48.20	43.03	H21	2.39	2.73	2.89
C20	45.60	42.50	37.49	H25	2.39	2.41	2.55
C18	23.90	29.30	23.63	H26	2.39	2.38	2.50
				H23	2.39	2.27	2.40
				H27	2.39	1.88	1.95
				H17	3.00	1.84	1.94
				H22	2.39	1.53	1.60

6.5. Elektronik Özellikler

HOMO olarak adlandırılan en yüksek dolu orbital ve LUMO olarak adlandırılan en düşük boş orbital Frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılan en önemli orbitallerdir. FMOs kuantum kimyasının yanında elektrik, elektronik ve optik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir [90]. Elektron verici olarak HOMO C-C, C-H ve C-N bağlarının arka kısımlarında ortaya çıkarken, elektron alıcı olarak LUMO ise aromatik halkadaki C=C bağlarında görülmüştür. Bu yüzden elektronik absorpsiyon temel olarak aromatik kısımdan (C=C) arka kısma (C-N ve C-C) geçişi içeren HOMO dan LUMO ya geçiş olarak tanımlanır. FMOs değerleri arasındaki enerji farkı bir molekülün kimyasal reaktivitesini, kimyasal sertliğini ve yumuşaklığını, optik polarizabilitesini ve kinetik stabilizesini belirler. HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 6.6 dan da görüldüğü gibi B3LYP ile -5.66 ve -0.62 eV olarak hesaplanırken, HSEH1PBE ile de -5.47 ve -0.79 eV olarak hesaplanmıştır. 5.04 eV ve 4.68 eV olarak bulunan enerji farkı değerleri DMT de enerji transferi olduğunu gösterir. FMOs değerleri intramoleküler enerji transferinden gelen biyoaktiviteyi belirlemede kullanılmaktadır [91,92].



Şekil 6.6. DMT'ye ait HOMO ve LUMO orbitalleri

6.6. Doğrusal olmayan Optik Analiz

Dipol moment molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden, bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır.

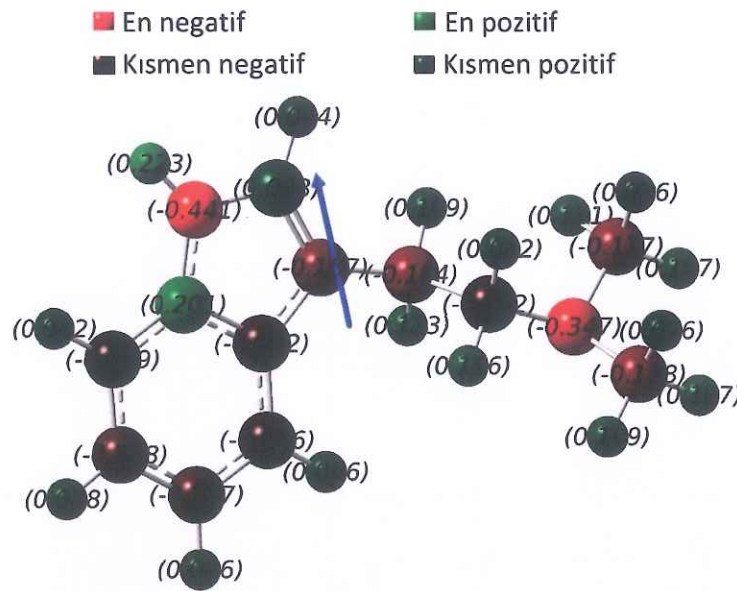
Bir molekülün lineer olmayan optik özelliği olan hiperpolarizabilite birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığıdır. Polarizabilitenin etkinliği ve molekül sisteminin ilk hiperpolarizabilitesi intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli bir rol oynayan itici ve çekici gruplar arasındaki enerji transferine bağlıdır. DMT' nin toplam statik dipol momentini, polarizabiliteleri ve ilk hiperpolarizabiliteleri B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanıp Tablo 6.8 de gösterilmektedir [88,93].

Tablo 6.8. DMT için hesaplanan doğrusal olmayan optik parametreler

Parametre	B3LYP	HSEH1PBE
μ_x	-0.3967	-0.1139
μ_y	2.0934	2.1106
μ_z	0.7882	1.1466
μ	2.2718	2.4046
α_{xx}	29.279	28.823
α_{yy}	25.655	25.266
α_{zz}	16.636	16.424
$\langle\alpha\rangle$	23.857	23.504
$\Delta\alpha$	11.277	11.059
β_x	1.273	-1.075
β_y	0.526	0.430
β_z	2.936	-2.638
$\langle\beta\rangle$	3.243	2.881

Toplam statik dipol moment (μ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ($\langle\alpha\rangle$, 10^{-24} esu mertebesindedir), the polarizabilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$, 10^{-24} esu mertebesindedir), ortalama ilk hiperpolarizabilite ($\langle\beta\rangle$, 10^{-30} esu mertebesindedir)

Dipol momentin yönü Şekil 6.7 da gösterilmektedir. Tablo 6.8 de gösterildiği gibi DMT'nin toplam statik dipol momentini 2.2718 ve 2.4046 Debye olarak hesaplanmıştır. α değeri B3LYP ile 23.857×10^{-24} esu ve HSEH1PBE ile de 23.504×10^{-24} esu olarak hesaplanmıştır. β değeri ise 3.243×10^{-30} ve 2.881×10^{-30} esu olarak bulunmuştur. Önceki hesaplanan polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleriyle karşılaştırıldığında DMT yaklaşık benzer değerler göstermektedir. Bu nedenden dolayı N, N Dimetiltriptamin'in gelecekteki doğrusal olmayan optik özellik çalışmalarında cazip geleceği düşünülmektedir.

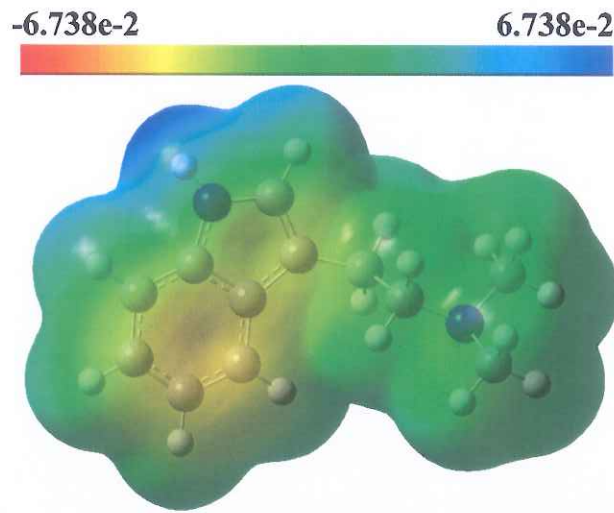


Şekil 6.7. DMT'nin B3LYP ile elde edilen Mulliken yükleri ve dipol momentinin yönü

6.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi ve Mulliken Yükleri

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Dahası, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [94]. Yüzeydeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir. Potansiyellerin renk sıralaması

kırmızı<turuncu< sarı< yeşil< mavi şeklindedir. Şekil 6.8 de DMT'nin B3LYP hesaplamalarından yararlanılarak elde edilen MEP görüntüsü verilmektedir. Elektrofilik (elektroncul) hareketler için en uygun bölge aromatik karbon atomları ve azot atomlarının bulunduğu kısım olacaktır. Nükleofilik (protoncul) hareket için ise en uygun bölge 13 nolu Hidrojen atomudur.



Şekil 6.8. DMT için B3LYP ve HSEH1PBE ile alınan MEP görüntüsü

Atomik yükler moleküler bir sistemin dipol momentin, polarizabilite, elektronik yapı, titreşim spektrumu ve daha fazla özelliğin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bu yüzden mulliken atomik yük hesaplamaları kuantum kimyasal hesapların moleküler sisteme uygulanmasında önemli bir rol oynar [95]. DMT için mulliken yükleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.7 da dipol moment yönü ile gösterilmektedir. Şekil 6.7 dikkate alındığında Hidrojenlerin tümünün kısmen pozitif olduğu söylenebilir. 1 ve 7 numaralı karbon atomları hariç karbon atomları negatif yüke sahiptir. C1 ve C7 atomları elektronegatif azot atomuna bağlı olduğu için pozitifdir. Yine aynı sebepten dolayı 13 nolu Hidrojen atomu Hidrojen atomları arasında en pozitif olan atomdur. Azot atomlarının en negatif yüke sahip olmaları da şaşırtıcı değildir.

6.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir [96,97]. DMT'nin NBO analizi molekülün elektron yoğunluğunun yerelliğinin bozulması ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı ve Tablo 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18 da elde edilen veriler görülmektedir.

Tablo 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18 incelendiğinde, DMT benzen halkasının C-C bağının σ ve π elektronları ile anti C-C bağının güçlü moleküller arası hiperkonjektif etkileşimi benzen halkasının bazı kısımlarının stabilizesine yol açar [89]. Örneğin, σ (C1-C2) bağının moleküller arası hiperkonjektif etkisi 4.40 ve 3.15 kcal/mol stabilizasyon ile σ (C1-C6) and (C2-C3) bağlarına dağılır.

6.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. NBO analizinin kullanışlı bir yanı da molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermesidir [96,97]. DMT'nin NBO analizi molekülün elektron yoğunluğunun yerelliğinin bozulması ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı ve Tablo 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18 da elde edilen veriler görülmektedir.

Tablo 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17 ve 6.18 incelendiğinde, DMT benzen halkasının C-C bağının σ ve π elektronları ile anti C-C bağının güçlü moleküller arası hiperkonjektif etkileşimi benzen halkasının bazı kısımlarının stabilizesine yol açar [89]. Örneğin, σ (C1-C2) bağının moleküller arası hiperkonjektif etkisi 4.40 ve 3.15 kcal/mol stabilizasyon ile σ (C1-C6) and (C2-C3) bağlarına dağılır.

Tablo 6.9. DMT'nin B3LYP ve HSEH1PBPE yöntemleri ile NBO analizi

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBPE			B3LYP	HSEH1PBPE	B3LYP	HSEH1PBPE	B3LYP	HSEH1PBPE	B3LYP	HSEH1PBPE
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	4.40	4.65	1.23	1.24	0.066	0.068
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	0.96	1.07	1.11	1.12	0.029	0.031
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	3.15	3.34	1.21	1.23	0.055	0.057
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	2.26	2.45	1.19	1.20	0.046	0.049
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C3-H9	0.01441	0.01479	2.63	2.65	1.10	1.10	0.048	0.049
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C6-H12	0.01401	0.01437	2.39	2.41	1.09	1.09	0.046	0.046
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	4.69	4.80	1.10	1.11	0.064	0.066
σ	C1-C2	1.95845	1.95765	σ*	N14-H15	0.01705	0.01751	4.19	4.26	1.04	1.05	0.059	0.060
π	C1-C2	1.58408	1.58554	π*	C1-C2	0.49112	0.49281	0.56	0.59	0.27	0.27	0.011	0.012
π	C1-C2	1.58408	1.58554	π*	C3-C4	0.31074	0.30945	19.84	18.65	0.28	0.28	0.068	0.066
π	C1-C2	1.58408	1.58554	π*	C5-C6	0.33230	0.33112	18.86	17.55	0.27	0.27	0.065	0.063
π	C1-C2	1.58408	1.58554	π*	C7-C8	0.29272	0.29534	18.78	18.45	0.28	0.27	0.066	0.065
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	4.55	4.81	1.25	1.26	0.067	0.070
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	2.16	2.36	1.16	1.18	0.045	0.047
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	1.38	1.38	1.24	1.25	0.037	0.037

Tablo 6.10. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)			E(2) ^a (kcal/mol)			E(j)-E(i) ^b (a.u.)			F(ii) ^c (a.u.)		
	Donor	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	2.83	2.97	1.30	1.31	0.054	0.056			
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C6-H12	0.01401	0.01437	1.01	1.04	1.14	1.14	0.030	0.031			
σ	C1-C6	1.97592	1.97541	σ*	C7-N14	0.01271	0.01300	1.50	1.52	1.14	1.16	0.037	0.038			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	1.15	1.28	1.35	1.37	0.035	0.037			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	2.16	2.33	1.38	1.40	0.049	0.051			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	2.27	2.31	1.37	1.39	0.050	0.051			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	0.82	0.80	1.40	1.42	0.030	0.030			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C7-H13	0.01346	0.01382	2.25	2.30	1.23	1.24	0.047	0.048			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	C7-N14	0.01271	0.01300	1.45	1.62	1.25	1.27	0.038	0.040			
σ	C1-N14	1.98596	1.98560	σ*	N14-H15	0.01705	0.01751	0.77	0.84	1.20	1.21	0.027	0.029			
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	3.49	3.70	1.23	1.24	0.058	0.060			
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	1.65	1.63	1.14	1.16	0.039	0.039			
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	4.81	5.14	1.22	1.23	0.068	0.071			
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	3.48	3.64	1.27	1.28	0.060	0.061			
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C3-H9	0.01441	0.01479	1.03	1.05	1.13	1.13	0.031	0.031			

Tablo 6.11. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(f) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	2.32	2.36	1.14	1.14	0.046	0.046
σ	C2-C3	1.97341	1.97287	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	0.71	0.71	1.29	1.30	0.027	0.027
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	0.93	0.98	1.10	1.11	0.029	0.030
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	4.40	4.67	1.20	1.22	0.065	0.068
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	1.26	1.26	1.23	1.24	0.035	0.036
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	2.50	2.67	1.25	1.26	0.050	0.052
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C7-H13	0.01346	0.01382	4.69	4.76	1.07	1.07	0.063	0.064
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C7-N14	0.01271	0.01300	1.13	1.17	1.08	1.10	0.031	0.032
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	2.03	2.27	1.09	1.10	0.042	0.045
σ	C2-C8	1.96358	1.96251	σ*	C18-H30	0.01330	0.01390	0.74	0.77	1.07	1.07	0.025	0.026
π	C3-C4	1.73112	1.73210	π*	C1-C2	0.49112	0.49281	17.00	16.26	0.28	0.28	0.065	0.064
π	C3-C4	1.73112	1.73210	π*	C5-C6	0.33230	0.33112	19.46	18.26	0.28	0.28	0.067	0.064
σ	C3-C4	1.97621	1.97604	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	3.58	3.75	1.25	1.26	0.060	0.061
σ	C3-C4	1.97621	1.97604	σ*	C3-H9	0.01441	0.01479	1.17	1.20	1.14	1.14	0.033	0.033
σ	C3-C4	1.97621	1.97604	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	4.70	4.75	1.22	1.24	0.068	0.069

Tablo 6.12. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C3-C4	1.97621	1.97604	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	1.05	1.08	1.14	1.15	0.031	0.031
σ	C3-H9	1.97972	1.97934	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	0.85	0.90	1.07	1.08	0.027	0.028
σ	C3-H9	1.97972	1.97934	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	0.91	0.96	1.10	1.10	0.028	0.029
σ	C3-H9	1.97972	1.97934	σ*	C4-C5	0.01597	0.01635	3.73	3.75	1.08	1.08	0.057	0.057
σ	C3-H9	1.97972	1.97934	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	0.53	0.56	0.97	0.96	0.020	0.021
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	2.63	2.79	1.27	1.28	0.052	0.053
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C3-H9	0.01441	0.01479	2.58	2.62	1.13	1.13	0.048	0.049
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	0.87	0.89	1.14	1.14	0.028	0.029
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	2.67	2.82	1.27	1.28	0.052	0.054
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C5-H11	0.01248	0.01290	0.85	0.87	1.13	1.14	0.028	0.028
σ	C4-C5	1.97881	1.97849	σ*	C6-H12	0.01401	0.01437	2.66	2.68	1.11	1.12	0.049	0.049
σ	C4-H10	1.98034	1.97994	σ*	C2-C3	0.02326	0.02400	3.53	3.57	1.07	1.07	0.055	0.055
σ	C4-H10	1.98034	1.97994	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	0.75	0.78	1.09	1.10	0.026	0.026
σ	C4-H10	1.98034	1.97994	σ*	C4-C5	0.01597	0.01635	0.50	0.53	1.08	1.08	0.021	0.021
σ	C4-H10	1.98034	1.97994	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	3.74	3.78	1.10	1.10	0.057	0.058
σ	C4-H10	1.98034	1.97994	σ*	C5-H11	0.01248	0.01290	-	0.52	-	0.95	-	0.020

Tablo 6.13. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	3.38	3.53	1.27	1.28	0.058	0.060
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	6.05	6.07	1.15	1.17	0.074	0.075
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C4-C5	0.01597	0.01635	2.57	2.71	1.26	1.28	0.051	0.053
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	2.06	2.06	1.15	1.15	0.044	0.044
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C5-H11	0.01248	0.01290	0.88	0.91	1.15	1.15	0.029	0.029
σ	C5-C6	1.97584	1.97562	σ*	C6-H12	0.01401	0.01437	1.26	1.29	1.13	1.13	0.034	0.034
π	C5-C6	1.73804	1.73922	π*	C1-C2	0.49112	0.49281	18.81	18.06	0.28	0.28	0.069	0.068
π	C5-C6	1.73804	1.73922	π*	C3-C4	0.31074	0.30945	17.05	15.98	0.29	0.29	0.064	0.061
σ	C5-H11	1.98005	1.97964	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	3.45	3.49	1.08	1.09	0.055	0.055
σ	C5-H11	1.98005	1.97964	σ*	C3-C4	0.01463	0.01503	3.67	3.71	1.10	1.10	0.057	0.057
σ	C5-H11	1.98005	1.97964	σ*	C4-C5	0.01597	0.01635	0.52	0.55	1.08	1.08	0.021	0.022
σ	C5-H11	1.98005	1.97964	σ*	C4-H10	0.01306	0.01351	0.51	0.55	0.96	0.96	0.020	0.020
σ	C5-H11	1.98005	1.97964	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	0.59	0.62	1.10	1.11	0.023	0.023
σ	C6-H12	1.97931	1.97895	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	4.20	4.23	1.07	1.07	0.060	0.060
σ	C6-H12	1.97931	1.97895	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	0.68	0.71	1.10	1.10	0.024	0.025

Tablo 6.14. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C6-H12	1.97931	1.97895	σ*	C4-C5	0.01597	0.01635	3.60	3.63	1.09	1.10	0.056	0.056
σ	C6-H12	1.97931	1.97895	σ*	C5-C6	0.01357	0.01392	0.97	1.02	1.11	1.12	0.029	0.030
σ	C7-C8	1.97413	1.97351	σ*	C7-H13	0.01346	0.01382	1.79	1.82	1.13	1.13	0.040	0.041
σ	C7-C8	1.97413	1.97351	σ*	C7-N14	0.01271	0.01300	1.02	1.11	1.14	1.16	0.031	0.032
σ	C7-C8	1.97413	1.97351	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	2.62	2.85	1.15	1.16	0.049	0.051
σ	C7-C8	1.97413	1.97351	σ*	N14-H15	0.01705	0.01751	3.29	3.35	1.09	1.10	0.054	0.054
π	C7-C8	1.85203	1.85010	π*	C1-C2	0.49112	0.49281	15.64	15.33	0.29	0.29	0.067	0.065
π	C7-C8	1.85203	1.85010	π*	C7-C8	0.29272	0.29534	1.31	1.41	0.30	0.29	0.018	0.019
π	C7-C8	1.85203	1.85010	σ*	C16-C18	0.02234	0.02239	3.48	3.42	0.64	0.65	0.044	0.044
π	C7-C8	1.85203	1.85010	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	0.63	0.51	1.07	0.64	0.023	0.017
π	C7-C8	1.85203	1.85010	σ*	C18-H29	0.01812	0.01914	1.94	2.08	0.67	0.66	0.033	0.034
σ	C7-H13	1.98488	1.98470	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	2.63	2.68	1.01	1.02	0.046	0.047
σ	C7-H13	1.98488	1.98470	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	2.30	2.27	1.09	1.09	0.045	0.045
σ	C7-H13	1.98488	1.98470	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	1.96	2.01	1.16	1.16	0.043	0.043
σ	C7-N14	1.98478	1.98460	σ*	C1-C6	0.02179	0.02246	4.36	4.46	1.37	1.38	0.069	0.070

Tablo 6.15. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C7-N14	1.98478	1.98460	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	1.72	1.92	1.25	1.27	0.041	0.044
σ	C7-N14	1.98478	1.98460	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	1.24	1.34	1.40	1.41	0.037	0.039
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	1.33	1.34	1.17	1.19	0.035	0.036
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C2-C8	0.02975	0.03071	2.57	2.85	1.16	1.17	0.049	0.052
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	2.95	3.20	1.23	1.24	0.054	0.056
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C7-N14	0.01271	0.01300	1.24	1.17	1.06	1.08	0.032	0.032
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C16-C18	0.02234	0.02239	0.87	1.04	1.01	1.03	0.026	0.029
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	1.92	1.95	0.99	1.01	0.039	0.040
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C18-H29	0.01812	0.01914	0.60	0.65	1.03	1.04	0.022	0.023
σ	C8-C18	1.97671	1.97602	σ*	C24-H27	0.02996	0.03030	2.80	2.50	3.17	3.12	0.084	0.079
σ	N14-H15	1.99061	1.99039	σ*	C1-N14	0.02552	0.02621	-	0.55	-	1.16	-	0.023
σ	N14-H15	1.99061	1.99039	σ*	C1-C2	0.02774	0.02865	1.82	1.85	1.24	1.25	0.042	0.043
σ	N14-H15	1.99061	1.99039	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	1.16	1.19	1.30	1.30	0.035	0.035
σ	C16-H17	0.03812	1.98443	σ*	C18-H29	0.01812	0.01914	2.50	2.59	0.90	0.89	0.042	0.043
σ	C16-C18	1.97530	1.97455	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	0.96	1.09	1.20	1.21	0.030	0.032

Tablo 6.16. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C16-C18	1.97530	1.97455	π*	C7-C8	0.29272	0.29534	2.56	2.54	0.63	0.64	0.039	0.039
σ	C16-C18	1.97530	1.97455	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	1.19	1.40	1.04	1.05	0.031	0.034
σ	C16-C18	1.97530	1.97455	σ*	C24-H26	0.00908	0.00949	1.01	0.85	1.09	1.08	0.030	0.027
σ	C16-C18	1.97530	1.97455	σ*	C24-H27	0.02996	0.03030	5.89	5.45	3.14	3.09	0.121	0.116
σ	C16-N19	1.98421	1.98345	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	1.11	1.10	1.14	1.16	0.032	0.032
σ	C16-N19	1.98421	1.98345	σ*	N19-C20	0.01361	0.01413	0.56	0.71	1.07	1.09	0.022	0.025
σ	C16-N19	1.98421	1.98345	σ*	N19-C24	0.01093	0.01134	0.56	0.71	1.06	1.08	0.022	0.025
σ	C16-N19	1.98421	1.98345	σ*	C20-H23	0.00821	0.00861	1.05	1.10	1.11	1.12	0.030	0.031
σ	C16-N19	1.98421	1.98345	σ*	C24-H26	0.00908	0.00949	0.91	0.98	1.19	1.18	0.029	0.030
σ	C16-H28	1.97958	1.97875	σ*	C18-H30	0.01330	0.01390	2.93	3.02	0.93	0.92	0.047	0.047
σ	C16-H28	1.97958	1.97875	σ*	N19-C20	0.01361	0.01413	4.07	4.18	0.87	0.88	0.053	0.054
σ	C16-H28	1.97958	1.97875	σ*	C24-H26	0.00908	0.00949	0.51	-	0.99	-	0.020	-
σ	C18-H29	1.97233	1.97089	σ*	C7-C8	0.01673	0.01743	3.29	3.33	1.09	1.09	0.054	0.054
σ	C18-H29	1.97233	1.97089	π*	C7-C8	0.29272	0.29534	2.30	2.45	0.52	0.52	0.033	0.034
σ	C18-H29	1.97233	1.97089	σ*	C8-C18	0.01913	0.01986	-	0.56	-	0.93	-	0.020

Tablo 6.17. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(f) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C18-H29	1.97233	1.97089	σ*	C16-H17	0.03812	0.03932	2.91	3.01	0.87	0.87	0.045	0.046
σ	C18-H29	1.97233	1.97089	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	0.61	0.68	0.85	0.86	0.020	0.022
σ	C18-H30	1.97775	1.97708	σ*	C24-H27	0.02996	0.03030	2.07	1.57	3.03	2.98	0.071	0.061
σ	N19-C20	1.98733	1.98666	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	0.63	0.79	1.07	1.09	0.023	0.026
σ	N19-C20	1.98733	1.98666	σ*	C16-H28	0.01435	0.01545	1.12	1.19	1.12	1.12	0.032	0.033
σ	N19-C20	1.98733	1.98666	σ*	N19-C24	0.01093	0.01134	0.55	0.69	1.06	1.08	0.021	0.024
σ	N19-C20	1.98733	1.98666	σ*	C24-H25	0.00881	0.00933	1.21	1.25	1.13	1.14	0.033	0.034
σ	N19-C24	1.98528	1.98461	σ*	C16-C18	0.02234	0.02239	1.86	1.97	1.08	1.10	0.040	0.042
σ	N19-C24	1.98528	1.98461	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	0.71	0.87	1.06	1.09	0.025	0.028
σ	N19-C24	1.98528	1.98461	σ*	C16-H28	0.01435	0.01545	0.59	0.59	1.12	1.12	0.023	0.023
σ	N19-C24	1.98528	1.98461	σ*	N19-C20	0.01361	0.01413	0.60	0.75	1.07	1.09	0.023	0.025
σ	N19-C24	1.98528	1.98461	σ*	C20-H21	0.00931	0.00984	1.25	1.30	1.11	1.12	0.033	0.034
σ	C20-H21	1.99081	1.99055	σ*	N19-C24	0.01093	0.01134	3.17	3.26	0.87	0.88	0.047	0.048
σ	C20-H23	1.99113	1.99086	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	3.20	3.32	0.88	0.88	0.047	0.049
σ	C24-H25	1.99079	1.99052	σ*	N19-C20	0.01361	0.01413	3.24	3.35	0.88	0.89	0.048	0.049

Tablo 6.18. DMT'nin B3LYP ve HSEHIPBE yöntemleri ile NBO analizi (Devamı)

Type	Donor	ED(i) (e)		Type	Acceptor	ED(i) (e)		E(2) ^a (kcal/mol)		E(j)-E(i) ^b (a.u.)		F(ij) ^c (a.u.)	
		B3LYP	HSEHIPBE			B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE	B3LYP	HSEHIPBE
σ	C24-H26	1.99107	1.99084	σ*	C16-N19	0.02065	0.02135	2.94	3.02	0.88	0.88	0.045	0.046
σ	C24-H26	1.99107	1.99084	σ*	C24-H27	0.02996	0.03030	0.68	0.69	3.05	2.99	0.041	0.041
Lp (1)	N14	1.64185	1.63836	π*	C1-C2	0.49112	0.49281	34.37	34.19	0.30	0.30	0.094	0.093
Lp (1)	N14	1.64185	1.63836	π*	C7-C8	0.29272	0.29534	32.75	32.35	0.30	0.30	0.090	0.089
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C16-H17	0.03812	0.03932	9.27	9.45	0.65	0.65	0.071	0.071
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C16-C18	0.02234	0.02239	1.39	1.29	0.65	0.66	0.028	0.027
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C20-H21	0.00931	0.00984	1.50	1.58	0.68	0.68	0.029	0.030
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C20-H22	0.03030	0.03070	9.19	9.16	0.65	0.65	0.071	0.070
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C20-H23	0.00821	0.00861	1.13	1.15	0.68	0.67	0.025	0.026
Lp (1)	N19	1.87611	1.87446	σ*	C24-H25	0.00881	0.00933	1.64	1.65	0.70	0.69	0.031	0.031

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada N,N dimetiltriptamin'in yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak moleküler modellemesi yapıldı. 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak HSEH1PBE ve bir DFT metodu olan B3LYP yöntemleri kullanılarak molekül optimize edildi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için literatür ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler HF modelinde gözlenmiştir. Bağ açılarında da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. 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; molekül içi ve moleküller arası kontaklar söz konusu olabilmektedir. Molekülün titreşim frekansı yine aynı metotlar ve temel set ile teorik olarak hesaplanmış ve PED analizi ile de adlandırması yapılmıştır. Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve IR spektrumları çizildi. Bu grafikler yardımıyla deneysel karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda HSEH1PBE ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir; ancak DFT teorisi ile elde edilen sonuçların (Tablo 6.4,6.5,6.6 ya bakınız.), HSEH1PBE teorisiyle elde edilen sonuçlara (Tablo 6.4,6.5,6.6 ya bakınız) göre deneysel değerlerden olan sapma miktarının daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi; Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. DFT metotları daha etkilidir, çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metotlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır; ancak yaptığımız çalışmalarda gördük ki; DFT teori düzeyi ya da HF teori düzeyi ile hesaplanan teorik frekanslar, deneysel değerlerden büyüktür. Bu durum moleküllerin yapılarına ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişebilir. Sonuçların bu şekilde çıkmasının nedeni, kullanılan programların molekülün harmonik titreştiğini varsaymasıdır ki aslında moleküller anharmonik olarak titreşmektedir. Anharmonikliğin

ihmali ve temel setlerin yetersizliği, hesaplanan dalga sayılarının deneysel değerlerden daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır. ^{13}C ve ^1H kimyasal kaymaları ve elektronik geçişleri DFT seviyeleri kullanılarak araştırılmıştır. Kùçük HOMO-LUMO enerji aralığı DMT de enerji transferi görüldüğünü doğrulamaktadır. NBO analizinden hareketle güçlü moleküller arası hiperkonjuktif etkinin moleküller arası enerji transferi ile sonuçlanan DMT' nin stabilizasyonuna yol açtığı söylenebilir. Lineer olmamanın bir ölçüsü olan hiperpolarizabilite hesaplandı ve DMT nin NLO materyal olarak kullanılabileceği görüldü. Sonuç olarak günümüz fizikçilerinin, insan beynini araştıran alanların ve ilaç sanayinin ve popüler bilimin merak edilen konusuna altyapı oluşturan N,N dimetiltriptamin'in geometrik ve spektroskopik incelemeleri yapıldı. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Tabloların incelenmesiyle teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] CHENG, L., T., TAM, W., STEVENSON, S., H., MEREDITH, G., R., RIKKEN, G. and MARDER, S., R., "Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives", *J. Phys. Chem.*, 95, 10631-10643, 2001.
- [2] SMITH, S. J.; SUTCLIFFE B. T. "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". *Reviews in Computational Chemistry* 70: 271-316, 1997.
- [3] 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, D.J. FOX, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [4] R. DENNINGTON, T. KEITH, J. MILLAM, SEMICHEM INC., SHAWNEE MISSION KS, GaussView, Version 5, 2009.
- [5] A.D. BECKE, *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.
- [6] C. LEE, W. YANG, R.G. PARR, *Phys. Rev. B* 37, 785-789, 1988.
- [7] J. HEYD, G. SCUSERIA, *J. Chem. Phys.* 121, 1187-1192, 2004.
- [8] M.J. FRISCH, J.A. POPLER, J.S. BINKLEY, *J. Chem. Phys.* 80, 3265-3269, 1984.

- [9] M.H. JAMROZ, J.CZ. DOBROWOLSKI, *J. Mol. Struct.* 475–480, 2001.
- [10] R. DITCHFIELD, *J. Chem. Phys.* 56, 5688–5691, 1972.
- [11] CIPRIAN-OLLIVIER J, CETKOVICH-BAKMAS MG. Altered consciousness states and endogenous psychoses: a common molecular pathway? *Schizophr Res*; 28:257-265, 1997.
- [12] STRASSMAN, RICK "Part I: The Building Blocks; Chapter 4: The Pineal: Meet the Spirit Gland". *DMT: The Spirit Molecule*. Rochester, VT, USA: Park Street Press. pp. 58–59. ISBN 0-89281-927-8."Chapter summaries". Retrieved 27 February 2012.
- [13] FREYE E, LEVY JV. Dimethyltryptamine (DMT) a Psychedelic. In: *Pharmacology and Abuse of Cocaine, Amphetamines, Ecstasy and Related Designer Drugs*. Newyork: Springer, 219-221, 2009.
- [14] Freebase DMT. DMT and Ayahuasca. *Drugs Forum*. <http://www.drugs-forum.com/forum/showthread.php?t=9127>.
- [15] MANSKE RHF. A synthesis of the methyltryptamines and some derivatives. *Can J Res*; 5:592-600, 1931.
- [16] GÖKHAN UMUT, ILKER KÜÇÜKPARLAK, GÜLİZ ÖZGEN, AHMET TÜRKCAN. "Esrar Kullanımı Sırasında Başlayan ve N, N-Dimetiltriptamin (DMT) Kullanımı ile Psikotik Özellikler Eklenen Duygu durum Bozukluğu: Bir Olgu Sunumu" *Düşünen Adam Psikiyatri ve Nörolojik Bilimler Dergisi*; 24:246-250 DOI: 10.5350/DAJPN2011240312, 2011.
- [17] GABLE RS. Risk assessment of ritual use of oral dimethyltryptamine (DMT) and harmala alkaloids. *Addiction*; 102:24-34, 2007.
- [18] MANSKE R.H.F. "A synthesis of the methyltryptamines and some derivatives". *Canadian Journal of Research* 5 (5): 592–600.doi:10.1139/cjr31-097, 1931.
- [19] BIGWOOD J., OTT J. "DMT: the fifteen minute trip". *Head* 2 (4): 56–61. Archived from the original on 2006-01-27. Retrieved 2010-11-28, November 1977.
- [20] O.G. DE LIMA, Observações sobre o "vinho da jurema" utilizado pelos índios Pancarú de Tacaratú (Pernambuco), *Arq. Inst. Pesq. Agron. Recife* 4, 45–80, 1946.

- [21] J.C. CALLAWAY, L.P. RAYMON, W.L. HEARN, D.J. MCKENNA, C.S. GROB, G.S. BRITO, *J. Anal. Toxicol.* 20, 492–497, 1996.
- [22] M.S. JACOB, D.E. Presti, *Med. Hypotheses* 64, 930–937, 2005.
- [23] AXELROD J. "Enzymatic formation of psychotomimetic metabolites from normally occurring compounds". *Science* 134, 3475:343 doi:10.1126/science.134.3475.343 PMID 13685339, August 1961.
- [24] BARKER SA, BORJIGIN J, LOMNICKA I, STRASSMAN R. "LC/MS/MS analysis of the endogenous dimethyltryptamine hallucinogens, their precursors, and major metabolites in rat pineal gland microdialysate ".*Biomed Chromatogr.* doi:10.1002/bmc. 2981.PMID 23881860, Jul 2013.
- [25] GOMES MM, COIMBRA JB, CLARA RO, DÖRR FA, MORENO AC, CHAGAS JR, TUFİK S, PINTO E JR, CATALANI LH, CAMPA A. "Biosynthesis of N,N-dimethyltryptamine (DMT) in a melanoma cell line and its metabolization by peroxidases".*Biochemica Pharmacology.* 88 (3): 393–401.doi: 10.1016/j.bcp.2014.01.035. PMID 24508833, 2014.
- [26] SZABO A, KOVACS A, FRECSKA E, RAJNAVOLGYI E. "Psychedelic N,N-Dimethyltryptamine and 5-Methoxy-N,N-Dimethyltryptamine Modulate Innate and Adaptive Inflammatory Responses through the Sigma-1 Receptor of Human Monocyte-Derived Dendritic Cells". *PLoS ONE* 9 (8): e106533. doi:10.1371/ journal.pone.0106533 PMID 25171370, 29 Aug 2014.
- [27] A. GAUJAC, S.T. MARTINEZ, A.A. GOMES, S.J. DE ANDRADE, A.D.C. PINTO, J.M. DAVID, J.B. DE ANDRADE, *Microchem. J.* 109, 78–83, 2013.
- [28] APAYDIN, F, "Manyetik Rezonans", Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8, 1991.
- [29] SLICHTER, C.P. , "Manyetik Rezonansın İlkeleri", Ankara Üniversitesi Basımevi, 292, 1984.
- [30] BALCI, M. "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi", Metu Press, 452, 2000.
- [31] UYAR T. *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, 405, 1992.
- [32] BALCI M. *NMR Spektroskopisi*, ODTU Basım, Ankara, 25-29, 93, 2004.
- [33] ATKINS, P. W. *Quanta*. Oxford University Clarendon pres, Oxford, 1985.
- [34] BRANSDEN, B. H. and JOACHIM, C. J. *Physics of Atom and Molecules*. Logman, London, 1983.

- [35] WOODWARD, L. A. Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy. Oxford University Press, UK, 1972.
- [36] COTTON, F. A. Chemical Applications of Group Theory. 2nd ed Wiley, London, 1971.
- [37] GANS, P. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, London, 1971.
- [38] HERZBERG, G. "Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", VRN Company, 35, 190-241, 1945.
- [39] COLTHUP, N. B. , DALY, L. H. , WIBERLEY, S., E., "Introduction to Infrared and Raman", Academic Press Inc., 1964.
- [40] DAVIES, M. "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, 1963.
- [41] ALBERT, N., L. , KEISER., W., E. and SZYMANSKI., H., A., "IR theory and practice of infrared spectroscopy", Second edition, Plenum press, 1970.
- [42] RAO, C. "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc., 50-85, 1963.
- [43] TÜRKPENÇE, D. "Kuantum Mekaniğine Felsefi Bakış", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Samsun, 94, 2006.
- [44] DONALD, A. Quantum chemistry. Solutions manual to accompany "Quantum chemistry" 281, 1984.
- [45] JENSEN, F. "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd. 26-38, 1999.
- [46] HAKEN, H. and WOLF, H. C. "Atom ve Kuantum Fiziği", çeviri: Okur, I., Değişim yayımları, 345-350, 2000.
- [47] PIECUCH, P, KUCHARSKI, S. and BARTLETT, R. J. J. Chem. Phys. 110, 6103, 1999.
- [48] HOHENBERG, P. KOHN, W. "Inhomogeneous electron gas". Physical Review, 136 (3B), B864–B871, 1964.

- [49] PARR R. G. AND YANG W. "Density Functional Theory", Oxford University Press, 1989.
- [50] BARTOLOTTI, L. J., FLURCHICK, K., "An Introduction to Density Functional Theory". Rev. Comp. Chem., 7, 187-216, 1996.
- [51] LEACH, A. R., "Molecular Modeling: Principles and Applications", Addison Wesley Longman Ltd., 1996.
- [52] KOHN, W. and SHAM, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. A, 140(4), 1133-1138, 1965.
- [53] BECKE, A., D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [54] CRAMER, J., C., "Essential of computational chemistry: theories and models", Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.
- [55] J. HEYD and G. SCUSERIA, "Efficient hybrid density functional calculations in solids: The HS-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional," J. Chem. Phys., 121 1187-92, 2004.
- [56] J. HEYD AND G. E. SCUSERIA, "Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional," J. Chem. Phys., 120, 7274, 2004.
- [57] J. HEYD, J. E. PERALTA, G. E. SCUSERIA, and R. L. MARTIN, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," J. Chem. Phys., 123, 174101: 1-8, 2005.
- [58] J. HEYD, G. E. SCUSERIA, and M. ERNZERHOF, "Erratum: 'Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential'," J. Chem. Phys., 124, 219906, 2006.
- [59] A. F. IZMAYLOV, G. SCUSERIA, and M. J. FRISCH, "Efficient evaluation of short-range Hartree-Fock exchange in large molecules and periodic systems," J. Chem. Phys., 125, 104103: 1-8, 2006.
- [60] A. V. KRUKAU, O. A. VYDROV, A. F. IZMAYLOV, and G. E. SCUSERIA, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals," J. Chem. Phys., 125, 224106, 2006.
- [61] T. M. HENDERSON, A. F. IZMAYLOV, G. SCALMANI, and G. E. SCUSERIA, "Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?," J. Chem. Phys., 131, 044108, 2009.

- [62] LEININGER, M. L., ALLEN, W. D., SCHAEFER, H. F., SHERRILL, C. D., "Is Moller– Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?". J. Chem. Phys. 112 (21), 9213–9222, 2000.
- [63] HEHRE, W. J., RADOM, L. P., SCHLEYER, R., POPLE, J. A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [64] DAVIDSON, E. R., FELLER, D., Chem. Rev. 86, 681, 1986.
- [65] SCHAEFER, H. F., The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [66] BOYS, S.F., Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. Proc. R. Soc. London Ser. A, 200-542, 1950.
- [67] HINCHLIFFE, A. Ab-initio Determination of Molecular Properties. Adam Hilger, 164 s, Bristol, UK, 1987.
- [68] JENSEN, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., New York, 147-156, 1999.
- [69] Allinger and Allinger, 1965.
- [70] PULAY P. 'Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio Methods in quantum Chemistry-II', John Wiley and Sons Ltd., New York, 225- 268, 1987.
- [71] R.W. BOYD, Nonlinear Optics Academic press, 2002.
- [72] J. ZYSS ELSEVIER PUBLISHERS, Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices, 1993.
- [73] P.N. PRASAD and D.J. WILLIAMS, Wiley-Interscience, 1991.
- [74] P.N. PRASAD, Nanophotonics WileyBlackwell, 2004.
- [75] A. GAUJAC, S.T. MARTINEZ, A.A. GOMES, S.J. DE ANDRADE, A.D.C. PINTO, J.M. DAVID, J.B. DE ANDRADE, Microchem. J. 109, 78–83, 2013.
- [76] B. BABUR, N. SEFEROĞLU, E. AKTAN, T. HOKELEK, E. S_AHIN, Z. SEFEROĞLU, Dyes Pigments 103, 62–70, 2014.

- [77] SANTOS-CONTRERAS, R., J., MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, F., J., GARCÍA-BÁEZ, E. V., PADILLA- MARTÍNEZ, I., I., PERAZA, A. L. and HOPFL, H., "Carbonyl-carbonyl, carbonyl- π and carbonyl-halogen dipolar interactions as the directing motifs of the supramolecular structure of ethyl 6-chloro-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate and ethyl 6-bromo-2-oxo-2H-chromene-3-carboxylate", *Acta Cryst. C*, 63, 239-242, 2007.
- [78] G. SOCRATES, *Infrared and Raman Characteristic Group Wave Numbers – Tables and Charts*, third ed., John Wiley and sons, New York, 2001.
- [79] Y. WANG, S. SAEBO, C.U. PITTMAN, *J. Mol. Struct.* 281, 91–288, 1993.
- [80] G. VARSANYI, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Academic Kiado, Budapest, 1973.
- [81] K. FURIC, V. MOHACK, M. BONIFACIC, *J. Mol. Struct.* 267, 39–44, 1992.
- [82] N. SUNDARAGANESAN, J. KARPAGAM, S. SEBASTIAN, J.P. CORNARD, *Spectrochim. Acta A* 73, 11–19, 2009.
- [83] R. SHUNMUGAM, D.N. SATHYANARAYANA, *Spectrochim. Acta A* 40, 757–761, 1984.
- [84] HELGAKER, T., JASZUNSKI, M. and RUUD, K., "Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants", *Chem. Rev.*, 99, 293-352, 1999.
- [85] CASANOVAS, J., NAMBA, A., M., LEON, S., AQUINO, G., K., B., DA SILVA, G., V., J. AND ALEMAN, C., "Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects", *J. Org. Chem.*, 66, 3775-3782, 2001.
- [86] SEBAG, A., B., FORSYTH, D., A. and PLANTE, M., A., "Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived ^{13}C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis", *J. Org. Chem.*, 66, 7967-7973, 2001.
- [87] Ö. TAMER, D. AVCI, Y. ATALAY, *Spectrochim. Acta Part A* 117, 78–86, 2014.
- [88] Ö. TAMER, N. DEGE, G. DEMİRTAŞ, D. AVCI, Y. ATALAY, M. MACİT, S. ŞAHİN, *J. Mol. Struct.* 1063, 295–306, 2014.

- [89] A. KUNDURACIOĞLU, Ö. TAMER, D. AVCI, I. KANI, Y. ATALAY, B. ÇETİNKAYA, *Spectrochim. Acta Part A* 121, 35–45, 2014.
- [90] H. PİR, N. GÜNAY, D. AVCI, Y. ATALAY, *Spectrochim. Acta A* 96, 916–924, 2012.
- [91] L. PADMAJA, C. RAVI KUMAR, D. SAJAN, I.H. JOE, V.S. JAYAKUMAR, G.R. PETTIT, *J. Raman Spectrosc.* 40, 419–428, 2009.
- [92] S. SAGDINC, H. PİR, *Spectrochim. Acta A* 73, 181–187, 2009.
- [93] H. PİR, N. GÜNAY, O. TAMER, D. AVCI, Y. ATALAY, *Spectrochim. Acta A* 112, 331–342, 2013.
- [94] P. POLITZER, D.G. TRUHLAR (Eds.), Plenum, New York, 1981.
- [95] R.S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.* 23, 1833–1841, 1955.
- [96] F. WEINHOLD, C.R. LANDIS, VALENCY and BONDING: A Natural Bond Orbital Donor– Acceptor Perspective, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [97] J.P. FOSTER, F. WEINHOLD, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7211–7218, 1980.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Sakarya merkezde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Programına kayıt oldu. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.