

**T.C.  
SAKARYAÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANARAK 4-ASETİLPİRİDİN:4-AMİNOBENZOİK ASİT BİLEŞİĞİNİN GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hüseyin YAVUZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Adil BAŞOĞLU**

**Ocak 2022**

**T.C.  
SAKARYAÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANARAK 4-ASETİLPİRİDİN:4-AMİNOBENZOİK ASİT BİLEŞİĞİNİN GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hüseyin YAVUZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Bu tez 07/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr.  
Adil BAŞOĞLU  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.  
Davut AVCI  
Üye**

**Doç. Dr.  
Betül USTA  
Üye**

## **BEYAN**

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

Hüzeyin YAVUZ  
07.01.2022

## TEŞEKKÜR

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

Değerli eşim Leyla YAVUZ ve çocuklarım Ali YAVUZ, Betül YAVUZ'a çalışma boyunca desteklerini esirgemedikleri için onlara da teşekkür ederim.

Hayatımın her anında manevi desteklerini eksik etmeyen çok kıymetli anne, baba ve kardeşlerime göstermiş oldukları sabırdan dolayı teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
SPEKTROSKOPİ ÇEŞİTLERİ .....	3
2.1. Kızılötesi Spektroskopisi.....	3
2.1.1. Klasik ve kuantum kuramı.....	4
2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri .....	5
2.1.2.1. Gerilme titreşimi .....	6
2.1.2.2. Açık bükülme titreşimleri.....	7
2.1.2.2.1. Makaslama .....	7
2.1.2.2.2. Sallanma .....	8
2.1.2.2.3. Dalgalanma.....	8
2.1.2.2.4. Kıvrılma .....	8
2.1.2.2.5. Burulma.....	9
2.1.2.3. Düzlem dışı açı bükülmesi .....	9
2.1.3. Grup frekansları .....	10
2.1.3.1. Molekül içi etkiler .....	11

2.1.3.1.1. Titreşimsel çiftlenim.....	11
2.1.3.1.2. Komşu bağ etkisi .....	11
2.1.3.1.3. Elektronik etki .....	11
2.1.3.2. Molekül dışı etkiler .....	12
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	12
2.2.1. Spektroskopi olarak manyetik rezonans .....	12
2.2.2. Nükleer manyetik rezonansın temel ilkeleri .....	13
2.2.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme .....	17
2.2.2.2. Spin-spin çiftlenimi .....	19
2.3. Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi .....	20

### BÖLÜM 3.

TEORİKSEL HESAPLAMA METODLARI .....	21
3.1. Moleküler Spektroskopi Hesaplama Metodları .....	21
3.1.1. Ab-initio moleküler orbital metodları.....	21
3.1.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT).....	22
3.1.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	24
3.1.2.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) .....	24
3.1.3. Hibrit fonksiyonlar .....	25
3.1.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....	25
3.1.3.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli ....	26
3.1.4. Yarı-deneysel (semi-emprical) moleküler metodlar .....	27
3.2. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması .....	28
3.2.1. Slater tip orbitaller .....	28
3.2.2. Gaussian tip orbitaller.....	29
3.2.3. Bölünmüş değerlik temel setleri .....	30
3.2.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar .....	30
3.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı .....	31
3.4. Gaussian 09W Programı .....	33
3.5. GaussView 5 .....	34

## BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI .....	35
4.1. 4-Asetilpiridin:4-Aminobenzoik Asit (APAB) .....	35
4.2. APAB Bileşiğinin Yapısal Parametreleri .....	35
4.3. Kızılötesi Spektroskopisi .....	40
4.4. Moleküllerin <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR Kimyasal Kayma Değerleri .....	43
4.4.1. 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bileşiğinin <sup>1</sup> H ve <sup>13</sup> C NMR kimyasal kayma değerleri .....	43
4.5. Elektronik Özellikler ve FMO Enerjileri .....	47
4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz.....	50
4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi .....	52
4.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi .....	53
4.9. Optiksel Sabitler .....	55
4.9.1. Yasak enerji aralığı .....	56
4.9.2. Kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k).....	57
4.9.3. Gerçek ve sanal dielektrik sabiti .....	59

## BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	61
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ .....	72

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$\vec{I}$	: Açısal momentum
$\mu$	: Etkin kütle
B3LYP	: Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
$c_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
DMPP	: 3,5-dimetilpirazolinyumpikrat
$e$	: Elektron yükü ( $1e=1,6 \times 10^{-19}C$ )
$E_{top}$	: Sistemin toplam enerjisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infraret
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü
$H_0$	: Manyetik alan şiddeti
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HSEH1PBE	: Perdew ile kombine Heyd–Scuseria–Ernzerhof hybrid
$I$	: Çekirdek spini
IR	: Infrared
$J$	: Spin yarıma sabiti
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)



ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
$T_{\text{ç}}$	: Çekirdeğin kinetik enerjisi
TMS	: Tetrametilsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )
UV	: Ultraviyole
$V_{\text{çç}}$	: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\text{çe}}$	: Çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisi
$V_{\text{ee}}$	: Elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisi
$W_0$	: Larmor frekansı
$\Gamma$	: Jiromanyetik oran, düzlem dışı açı bükülmesi
$\delta$	: Açık bükülme titreşimi
$\Delta E$	: Enerji farkı
$\delta_s$	: Makaslama
Z	: Relative spin polarizasyonu
$\lambda$	: Dalga boyu
$\rho_r$	: Sallanma
$\Sigma$	: Perdeleme sabiti
$\tau$	: Burulma, kıvrılma
$\nu$	: Frekans, gerilme titreşimi
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\omega$	: Dalgalanma

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. (a) Simetrik gerilme titreşimi. (b) Asimetrik gerilme titreşimi.....	7
Şekil 2.2. Açık bükülme titreşimi.....	7
Şekil 2.3. Makaslama titreşimi.....	7
Şekil 2.4. Sallanma titreşimi .....	8
Şekil 2.5. Dalgalanma titreşimi.....	8
Şekil 2.6. Kıvrılma titreşimi.....	9
Şekil 2.7. Burulma titreşimi. ....	9
Şekil 2.8. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	9
Şekil 2.9. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı .....	14
Şekil 2.10. Bir atomun enerji soğurması veya salması. ....	15
Şekil 2.11. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) dış manyetik alandaki enerji seviyeleri.....	16
Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması. ....	30
Şekil 3.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi. ....	33
Şekil 4.1. APAB bileşiğinin reaksiyon ve şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.2. (a)APAB'ın deneysel tek kristal yapısı [13], (b) ve (c) APAB'ın CCDB'den alınan deneysel tek kristal yapısının ön ve yan görüntüleri.(d) ve (e) APAB'nin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen teorik geometrik yapısının ön ve yan görüntüleri. ....	38
Şekil 4.3. APAB bileşiğinin deneysel [13] ve teorik IR spektrumları.....	40
Şekil 4.4. APAB bileşiğine ait <sup>1</sup> H NMR spektrumu [13]. ....	46
Şekil 4.5. APAB bileşiğine ait <sup>13</sup> C NMR spektrumu [13]. ....	46
Şekil 4.6. APAB bileşiğinin katı fazında deneysel ( $A=-\log T$ [13]) ve gaz fazında teorik soğurma spektrumu. ....	47

Şekil 4.7. APAB bileşiğinin gaz fazına ait teorik HOMO ve LUMO orbitalleri. ...	49
Şekil 4.8. APAB bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) - HSEH1PBE/ 6-311++G(d,p) metotları ile alınan MEP görüntüsü.....	53
Şekil 4.9. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik ( $T=10^{-A}$ [13]) yüzdelik geçirgenlik spektrumları. ....	55
Şekil 4.10. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik yüzdelik yansıma spektrumları. .	56
Şekil 4.11. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik yasak enerji aralığı. ....	57
Şekil 4.12. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik kırılma indisleri. ....	58
Şekil 4.13. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik sönüm katsayıları. ....	59
Şekil 4.14. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabitleri.....	60
Şekil 4.15. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik sanal dielektrik sabitleri. ....	60

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kızılötesi (IR) spektral bölgeleri.....	3
Tablo 2.2. Grup frekansları [28].....	10
Tablo 4.1. APAB bileşiminin deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri. ....	38
Tablo 4.2. APAB için teorik ve deneysel titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	41
Tablo 4.3. APAB için deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm). ....	43
Tablo 4.4. APAB bileşimine ait deneysel ve teorik elektronik soğurma değerleri, elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.....	48
Tablo 4.5. APAB bileşiminin teorik olarak hesaplanan elektronik özellikleri. ....	49
Tablo 4.6. APAB bileşimi için hesaplanan teorik doğrusal olmayan optik parametreler. ....	51
Tablo 4.7. APAB bileşiminin B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/ 6-311++G(dp) yöntemleri ile NBO analizi. ....	54

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit, DFT, HSEH1PBE, B3LYP, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis analizi.

Bu çalışmada 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (APAB) bileşiği üzerine B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak teorik hesaplamalar yapıldı. Bu teorik hesaplamalar için Gaussian 09W ve Gauss View 5 paket programları kullanıldı. Öncelikle APAB bileşiğinin taban durum geometrik yapısı, kızılötesi titreşim spektrumu, morötesi-görünür soğurma spektrumu, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve deneysel çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görüldü.

Ayrıca HOMO ve LUMO enerjileri, elektronegativite, iyonlaşma enerjisi, kimyasal sertlik ve yumuşaklık parametreleri elde edildi. Doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri yansıtan dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri hesaplandı. Elde edilen teorik sonuçlar da APAB bileşiğinin iyi bir NLO materyali olduğunu göstermektedir.

Son olarak morötesi-görünür bölgede bileşiğin hem deneysel hem de teorik yasak enerji aralığı ( $E_g$ ), kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik özellikleri incelendi.

# INVESTIGATION OF GEOMETRIC, SPECTROSCOPIC AND OPTICAL PROPERTIES OF 4-ACETILPYRIDINE:4-AMINO BENZOIC ACID COMPOUND BY USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

## SUMMARY

Keywords: 4-acetylpyridine:4-aminobenzoic acid, DFT, HSEH1PBE, B3LYP,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, UV-Vis analysis.

In this study, theoretical calculations were performed on 4-acetylpyridine:4-aminobenzoic acid (APAB) compound using B3LYP/6-311++G(d,p) and HSEH1PBE/6-311++G(d,p) methods. Gaussian 09W and Gauss View 5 package programs were used for these theoretical calculations. Firstly, the ground state geometric structure, infrared vibration spectrum, ultraviolet-visible absorption spectrum,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift values of the APAB compound were calculated and compared with the results of experimental study. When the theoretical results were compared with the experimental ones. It was seen that there is a good agreement between them.

In addition, HOMO and LUMO energies, electronegativity, ionization energy, chemical hardness and softness parameters were obtained. The dipole moment, the average polarizability, anisotropy of polarizability and the first order static hyperpolarizability values, reflecting the nonlinear optical (NLO) properties were calculated. The obtained theoretical results also demonstrated that APAB compound is a good NLO material.

Finally, both experimental and theoretical band gap ( $E_g$ ), refractive index, extinction coefficient and dielectric properties of the compound in the UV-Visible region were investigated.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiye son gelişmeler, ikinci nesil frekans karıştırma, elektro-optik modülasyon ve optik parametrik salınımdaki geniş uygulamaları nedeniyle yeni NLO malzemelerinin keşfedilmesine yol açmıştır [1,2]. Bundan dolayı son zamanlardaki araştırma faaliyetleri, yüksek verimli organik doğrusal olmayan optik (NLO) malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesine odaklanmıştır [3,4]. Özellikle organik malzemeler, büyük optik duyarlılıkları, doğal ultra hızlı tepki süreleri ve lazer gücü için yüksek optik eşikleri nedeniyle birçok avantaj sunar. NLO malzemeler, elektrik alana karşı yeni frekanslarda ışık oluşturulması veya malzemenin optik özelliklerin değiştirilmesi gibi optik olaylara sebep olan doğrusal olmayan bir tepkiye sahiptirler [5]. Organik malzemelerde NLO etkisi elektronlarla ışık dalgasında bulunan elektromanyetik alan arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [4].

Piridin ( $C_5H_5N$ ) molekülü, bazik heterosiklik yapıda olan organik bir bileşiktir. Renksiz, yanıcı, zayıf alkali ve suda çözünen bir sıvıdır. Vitamin, nükleotit ve alkaloidler gibi piridin türevleri çok yaygındır. Ayrıca endüstriyel alanda böcek öldürücü, boya ve lastik üretiminde çok önemli bir bileşiktir [6]. Organik kimyadaki sentez basamaklarında sık bir şekilde kullanılan ve birçok molekülün başlangıç maddesi olan bileşik sınıflarındandır [7]. Piridin halkasındaki azot atomu ve karbon atomları bu  $sp^2$  hibrit orbitallerini kullanarak  $\sigma$  bağları ile birbirine bağlanırlar [8].

Benzoik asit organik kimyanın gelişimi sırasında ilk elde edilen bileşiklerden biridir. Benzoik asit oda şartlarında renksiz, katı, kristal ya da toz halde bulunur. Doğal olarak meyve, sebze ve sütte bulunduğu bilinmektedir. Boya, ilaç, kimya, tıbbi malzeme, tekstil, kozmetik ve tarım ilaçları gibi birçok sektörlerde sıklıkla kullanılmaktadır [9]. Yapısında karboksil grubu bulunmaktadır.

Karboksilik asit organik asitler içerisinde önemli bir yere sahip olduklarından organik ve inorganik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır [10]. Fonksiyonel bir grup olan  $-C(=O)OH$  formülüyle gösterilen karboksilik asitler karbonil ve hidroksil grupları sayesinde sık sık hidrojen bağları oluştururlar [4]. Dolayısıyla hidrojen bağı etkileşimleriyle çeşitli supramoleküler düzenekler yapan uygun yapı taşlarını oluşturur [11]. Hidrojen bağı etkileşimlerinin şiddet ve yönlülüğünün kombinasyonu potansiyel olarak daha çok kristal mühendisliği alanıyla ilgilidir [12]. Bu yönleri dayanarak, SHG aktif 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit eklenti bileşiğinin sentezlenmesi, büyütülmesi, kristal yapısı, optik, termal, mekanik ve lazer hasar eşiği ile ilgili deneysel çalışmalar T. Daisy Rani ve arkadaşları tarafından yapılarak rapor edilmiştir [13].

Bir bileşiğin kimyasal özellikleri ve gerçek yapısı her zaman deneysel çalışmalar ile belirlenir. Bunun yanında bilgisayarlar üzerinde özel programlar ile yapılan moleküler modellemeler günümüzün kısa süreli ve hesaplı en yaygın yöntemidir. Kuantum mekaniğine dayalı programlarla yapılan moleküler modelleme sayesinde moleküllerin başta toplam enerjisi, kararlı durum geometrik yapısı, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları ile hesaplanabilmektedir [14].

Sonuç olarak literatürde NLO özelliğine sahip 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit bileşiği ile ilgili teoriksel bir çalışma mevcut değildir. Bu nedenle tez çalışmamızda Gaussian-09W [15] ve GaussView-5 [16] paket programların kullanarak 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (APAB) bileşiğinin geometrik, spektroskopik ve doğrusal olmayan optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca deneysel çalışmadan kaydedilen [13] ve bu tez çalışmasında hesaplanan teoriksel UV-spektrumundan yararlanarak yasak enerji aralığı değerleri ve bazı optiksel sabitleri elde edildi. Geometrik optimizasyon,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR kimyasal kayma, IR titreşim frekansı ve elektronik geçiş hesaplamalarında B3LYP [17,18] ve HSEH1PBE [19] metotları ile birlikte 6-311++G(d,p) baz seti [20] kullanıldı. Kimyasal kayma değerleri nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO (gauge including atomic orbital) yaklaşımı [21] ile hesaplandı. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.



## BÖLÜM 2. SPEKTROSKOPİ ÇEŞİTLERİ

### 2.1. Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinde (IR) numunenin incelenmesi, infrared bölgesindeki tüm frekansları içeren elektromanyetik dalganın ışınlanarak geçen ya da soğurulan ışık ile olmaktadır [22]. Mikrodalga bölgesi ile görünür bölge arasındaki enerjinin, moleküller ya da molekül içi guruplar tarafından soğrulmasının ölçümüdür. Bu ışın enerjisinin soğrulabilmesi dipol momentin değişmesine bağlıdır. Yani molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurmasıyla,  $\mu$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden birisi bu frekansta titreşir. Ortaya çıkan titreşim spektrumu ise infrared bölgede gözlenir. İnfrared spektroskopisi dalganın boyuna, daldanın frekansına ya da dalganın sayısına göre 3 bölümdür. Bunlar yakın, orta ve uzak bölgedir. Bu veriler Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kızılötesi (IR) spektral bölgeleri.

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

Yakın IR bölgesi üst tondaki molekül titreşimlerinin ve harmoniklerin olduğu bölgedir. Dalga sayıları da  $12800 \text{ cm}^{-1}$  ve  $4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

Orta IR bölgesi moleküllerin neredeyse tüm titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayıları ise  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $200 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

Uzak IR bölgesi örgü titreşimler ile ağır atomlarının yapmış olduğu titreşimlerin incelendiği bölgedir. Bu bölge mikrodalga bölgesi ile yakın mesafede olduğu için moleküllerin sahip olduğu dönü hareketleri de incelenebilmektedir. Buradaki dalga sayıları  $200 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır.

### 2.1.1. Klasik ve kuantum kuramı

Klasik elektrodinamikte sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişim meydana geldiyse, bu sistemde bir radyasyon salınımı oluşmuştur. Radyasyonun değişen frekansı dipol momentin frekansının aynısıdır. Soğurma salınımının tam tersidir. Bir sistem yayınlatabildiği frekansla aynı değerde frekanstaki bir elektromanyetik dalgayı soğurabilir. Elektriksel  $\mu$  dipol momentli bir molekül, Kartezyen koordinat sisteminde  $\mu_x, \mu_y$  ve  $\mu_z$  olarak üç bileşene sahip olan vektördür. Herhangi bir molekül üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışığın soğurulmasıyla, molekülün  $\mu$  elektriksel dipol momentini ya da bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşim yapar. Ortaya çıkan titreşim spektrumu kızılötesi (infrared) bölgesine düşer. Bu basit harmonik kuramda moleküler dipol momentin titreşim genliği tüm  $Q$  titreşim kordinantlarının bir fonksiyonudur. Denge konumu etrafındaki  $\mu$  dipol momentini Taylor serisine göre açılımını sağlayan eşitlik;

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

biçiminde yazılabilir. Burada  $k$  tüm titreşim kordinatları üzerinden toplamı belirtmektedir. Küçük genlikli salınımlarınolumlu bir yaklaşıkla  $Q_k$ 'nın birinci dereceden terimini alarak daha yüksek dereceden terimler göz ardı edildiğinde molekülün elektriksel dipol momentini gösteren formül,

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

olarak gösterilebilir. Klasik teoride titreşimin aktifliğinin sağlanması o molekülün elektriksel dipol momentinin sahip olduğu (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin aşağıda verilen eşitlikteki gibi sıfırdan farklı olması gerekir [23].

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

Kuantum mekaniğinde  $\Psi^{(m)}$  ve  $\Psi^{(n)}$  dalga fonksiyonları ile birlikte gösterilen (n) ve (m) titreşim enerji düzeylerinin arasında geçiş sağlanması, elektromanyetik dalganın soğurulma şiddeti ölçüsü olan  $\mu_{nm}$  geçiş dipol momentinin ya da bileşenlerindeki en az birisinin sıfırdan farklı olmasıyla gerçekleşir:

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

$\Psi^{(n)}$ ;  $n$ . uyarılmış haldeki enerji seviyesinde olan molekülün titreşim dalga fonksiyonunu,  $\Psi^{(m)}$ ; taban enerji seviyesinde olan molekülün titreşim dalga fonksiyonunu,  $\partial\tau$  hacim elemanını,  $\mu$  ise elektriksel dipol moment operatörünü ifade etmektedir. Denklem (2.2), (2.4) formülünde yerine yazılırsa;

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

şeklinde bir eşitlik meydana çıkar. Bu eşitlikte birinci terimde olan  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonlarının ortogonal oldukları için ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış olan enerji düzeyine geçiş ihtimali  $|\mu_{nm}|^2$  ile de orantılı olmaktadır. Kızılötesi spektroskopide bir molekülde herhangi bir titreşimini gözlenebilmesi titreşim anında moleküle ait elektriksel olan dipol momentinde net değişim sıfırdan farklı olmalıdır [24].

### 2.1.2. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri

İki veya üç atoma sahip basit moleküllerde meydana gelen titreşimlerin çeşidini, sayısını ve detitreşimlerin soğurmaya neden olup olmayacağını önceden saptamak genellikle muhtemeldir. Daha fazla atom sayısına sahip olan karmaşık moleküllerde farklı atomlar ve bağlar bulunabileceğinden dolayı çok sayıda titreşim bulunmaktadır. Molekülün bütün atomları aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket meydana gelmesiyle oluşan titreşimler temel titreşim ya da normal mod olarak adlandırılmaktadır. Birden fazla atoma sahip bir molekülün olası titreşimlerinin ortaya çıkardığı sayı ise şöyle bulunabilir. Uzayda bulunan bir konumun belirlenmesi üç koordinat ile gerçekleşir. N tane konumu bulabilmek için ise  $3N$  tane koordinat takımı

gereklidir. Koordinatların her biri, birden fazla atoma sahip bir molekülde bulunan atomların biri için bir serbestlik derecesini gösterir: ve N atomlu bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahip olmuş olur. Herhangi molekülün hareketlerini tanımlarken, molekülün kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında dönmesi ve her bir atomunun diğer atomlara nazaran bağlı hareketi göz önünde bulunmalıdır. Moleküldeki bütün atomların öteleme hareketini ve dönme hareketini tanımlamak için üçer tane olmak üzere 6 tane serbestlik derecesi olması gereklidir. Geriye kalan  $3N-6$  tane serbestlik derecesi ise atomlar arası hareket ile ilgili olmak ile beraber molekülün sahip olduğu olası titreşimlerin miktarını belirtir [25]. Tüm atomları tek doğrultu üzerinde olan doğrusal bir molekül özel bir durum göstergesidir. Bu nedenle bağ eksenini çevresinde atom dönmez. Dönme hareketini tanımlamak iki serbestlik derecesi ile olur. Böylece herhangi bir doğrusal molekülün titreşim sayısı  $3N-5$ ' olur.

Herhangi bir N atomlu molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa eğer N-1 tane bağ oluşacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açı bükülme titreşimi ve geriye kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimi olur.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tane açı bükülme titreşimi ve geriye kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimi olur. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri gerilme, düzlem içi açı bükülme ve düzlem dışı açı bükülme olmak üzere temel olarak üçe ayrılmaktadır [26].

### 2.1.2.1. Gerilme titreşimi

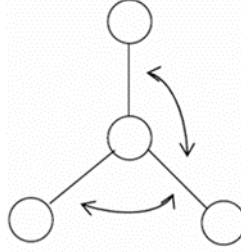
Bağ ekseninin doğrultusunda olan atomun, molekülün veya molekül guruplarının bağ doğrultusundaki yer değiştirmesine gerilme titreşimi denir. Bu gerilme titreşimi vektörleri bağ uzunluğunda meydana gelen değişimi gösterir. Herhangi bir moleküldeki bütün bağların aynı zamanda kısalması ya da uzaması (Şekil 2.1.) simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir bölümü uzarken geriye kalan kısımlarında kısalıyorsa (Şekil 2.1.) asimetric gerilme titreşimini verir. Simetrik titreşimin frekansı asimetric titreşimin frekansından daha küçük olduğu için enerjisi de daha küçük olur. Buradaki bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile ifade edilir.



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

### 2.1.2.2. Açık bükülme titreşimleri

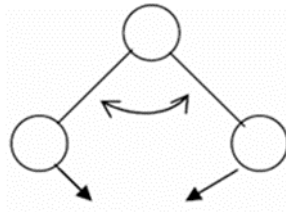
Açık bükülme titreşimi iki bağ arasındaki açının periyodik değişim hareketine denir. Yer değiştirme vektörlerinin bağ doğrultusuna dik olmasından (Şekil 2.2.). Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak belirtilir ve  $\delta$  ile ifade edilir.



Şekil 2.2. Açık bükülme titreşimi

#### 2.1.2.2.1. Makaslama

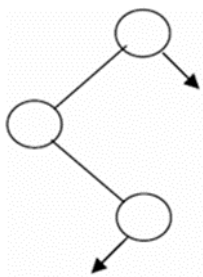
İki bağ arasında olan açının bağlar yardımıyla kesilmesi sayesinde periyodik şekilde meydana gelen değişim hareketine makaslama denir (Şekil 2.3.). Yer değiştirme vektörleri birbirine zıt yönde ve bağa dik doğrultuda olur ve  $\delta_s$  sembolü ile ifade edilir.



Şekil 2.3. Makaslama titreşimi

### 2.1.2.2.2. Sallanma

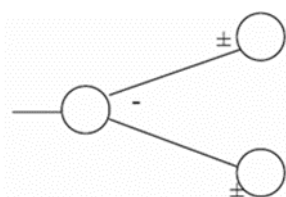
Bu harekette yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yönde olur (Şekil 2.4.). İki bağın arasında olan ya da bir bağ ile bir grup atom arasında meydana gelen açının yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bağ açısı ve bağ uzunluğunun değeri sabit kalıp  $\rho_r$  sembolü ile ifade edilir.



Şekil 2.4. Sallanma titreşimi

### 2.1.2.2.3. Dalgalanma

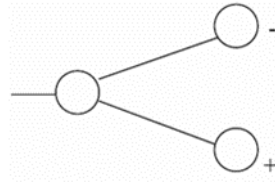
Bir bağ ile beraber iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasında meydana gelen açının değişim hareketi dalgalanma hareketidir (Şekil 2.5.). Molekülün bütün atomları denge halinde düzlemsel ise bir atomun bu düzleme dik hareket etmesiyle meydana gelir ve  $\omega$  sembolü ile ifade edilir.



Şekil 2.5. Dalgalanma titreşimi

### 2.1.2.2.4. Kıvrılma

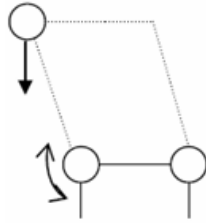
Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesiyle meydana gelen harekete kıvrılma denir (Şekil 2.6.). Yer değiştirme vektörlerinin bağ doğrultusuna dik olmasıyla gerçekleşir. Bağın deformasyona uğramaz ve  $t$  sembolü ile ifade edilir.



Şekil 2.6. Kırılma titreşimi.

### 2.1.2.2.5. Burulma

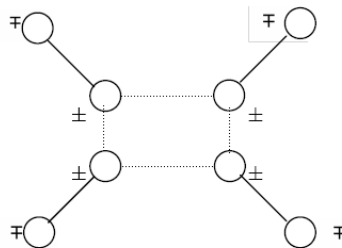
İki düzlem arasında meydana gelen açının bir bağ ya da açığı bozması ile, periyodik şekilde meydana gelen değişim hareketine burulma denir (Şekil 2.7.) ve  $\tau$  sembolü ile ifade edilir.



Şekil 2.7. Burulma titreşimi.

### 2.1.2.3. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketi tarafından bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) ortadan kaldırılması hareketine düzlem dışı açı bükülmesi denir (Şekil 2.8.). Daha çok kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür. Bu hareketin biçimi şemsiye şeklindedir ve  $\gamma$  ile ifade edilir.



Şekil 2.8. Düzlem dışı açı bükülmesi.

### 2.1.3. Grup frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını anlatabilmekte grup frekanslarının önemi büyüktür. Raman ve Infrared spektrumları incelendiğinde aynı grubun içinde olduğu farklı moleküllerdeki grubun karakteristik kızılötesi bandının, moleküle ait geri kalan bölümü ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdiği karşımıza çıkar. Moleküllerin temel titreşimlerinin aynı olması ve genliklerinin farklı olması bazı grupların molekülün geri kalan bölümünden bağımsız şekilde hareket etmesine neden olur [27]. Bu gruplar hafif atomları ( $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) ya da ağır atomları ( $\equiv\text{C}-\text{Br}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{F}$ ) kapsayan gruplardır.

Tablo 2.2. Grup frekansları [28]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )
$-\text{O}-\text{H}$ 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 ve 2872
$-\text{CH}_2$ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ve 2853
$-\text{C}=\text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
$-\text{C}=\text{N}$ 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 açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi ile grup frekansı değişmez kalır. Karışık bir molekülün karakteristik olan grup frekanslarındaki meydana gelen infrared spektrumunun gözlemlenmesi, kızılötesi spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir metot olduğunu göstermektedir. Aynı grubun içinde olan çeşitli moleküllerde çevre düzeninin farklı olması sebebi ile grup frekanslarında da küçük değişmelerin olmasımümkün olur. Tablo 2.2.'deki bazı grup frekansları gösterilmiştir. Grup frekansları bir kısım faktörlerin etkisinde kalmaktadırlar. Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül dışı ve molekül içi olarak iki bölümde incelenilir [29].



### 2.1.3.1. Molekül içi etkiler

#### 2.1.3.1.1. Titreşimsel çiftlenme

Bir molekülde frekans değerleri yakın olan iki titreşim arasında ya da aynı atoma bağlı iki titreşim arasında gerçekleşmektedir. İki atomlu C=O molekülü buna örnek gösterebiliriz. CO<sub>2</sub> için elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak gerilme titreşiminin teorik biçimde 1871 cm<sup>-1</sup>'de gözlenebilmesi hesaplanabilir ve CO<sub>2</sub> molekülünün infrared spektrumu incelendiğinde 1340 cm<sup>-1</sup> ve 2350 cm<sup>-1</sup> olarak iki gerilme titreşiminin meydana geldiği görülmektedir. Sebebi ise CO<sub>2</sub> molekülünün içinde meydana gelen titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olmasındandır. İşte buradaki meydana gelen olaya titreşimsel çiftlenme adı verilir.

#### 2.1.3.1.2. Komşu bağ etkisi

Birbirine komşu olan iki bağdan birinin kuvvet sabitinin azalması, diğer bağın kuvvet sabitinin de azalmasına sebep olacağından bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi adı verilir. Nitril (R-C≡N, R: alkali radikal) bileşiklerinde bulunan R yerine halojenler getirildiğinde titreşim frekansının düştüğünün gözlenmesi örnek olarak gösterilir.

#### 2.1.3.1.3. Elektronik etki

Elektronik etki atomik bağın elektron yoğunluğunda değişiklik ortaya çıkarır. Bu indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki bölümde incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve de azaltan negatif etkilerdir. Rezonans etki elektronların yerlerinin birbirine göre farklılık gösterdiği yapılar olarak açıklanabilir. Burada sadece elektronlar hareket etmekte olup çekirdek ise sabit kalmaktadır [30].

### 2.1.3.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumun gaz halindeyken daha iyi gözlemlenir. Çünkü bu halde moleküller arası uzaklık fazla olduğundan her bir molekül normal titreşimini sağlar. Fakat sıvı halde daha yakın olan moleküller birbirlerinden etkilenip farklı sonuçlar meydana getirir. Bu durum hidrojen bağı ile etkilenme ve dipolar (çift kutupsal) etkilenme olarak iki kısma ayrılır.

Polar özelliği olan molekülün pozitif ucunun farklı bir molekülün negatif ucunu çekmesi dipolar etkileşim olarak adlandırılır. Aseton, molekülünün  $((\text{CH}_3)_2\text{-C=O})$  gaz durumundaki titreşim frekansının  $1738\text{ cm}^{-1}$  olduğu, sıvı durumundaki aynı titreşimin ise frekansının  $1715\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu gözlenmiştir [31]. Bu durumun sebebi sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi iner. Bu halde oluşan kaymalar  $25\text{ cm}^{-1}$  etrafındadır.

Polar çözücülerde, çözücü ile çözünen arasında etkileşim meydana gelir. Bu sebepten farklı çözücülerde farklı dalga boylarında bantlar oluşabilir. Hidrojen bağı ile kaynaklanan kaymalar, dipolar etkiler ile kaynaklanan kaymalardan daha fazladır [28].

## 2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

### 2.2.1. Spektroskopi olarak manyetik rezonans

Manyetik Rezonans bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığında rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçmektedir [32].

Spinlerin kendi aralarında ve de çevresi ile etkileşimleri göz önünde bulundurularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne oluşturulan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Bu sebeple manyetik rezonans değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı

bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda devam ettirmiştir. Manyetik rezonansın ilk uygulamaları katıhal fiziği, çekirdek fiziği ve kimyasal fizik alanlarında gerçekleşmiştir. Burada moleküler yapı ve etrafındaki elektron bulutlarının dinamiği araştırılmakla birlikte yapıda kaç çeşit proton olduğu, spinin varlığı, halka yapılarının ve molekül gruplarının varlığı belirlenmektedir. Daha sonraları jeofizik ve biyofizikte önemli uygulama alanları meydana gelmiştir [32].

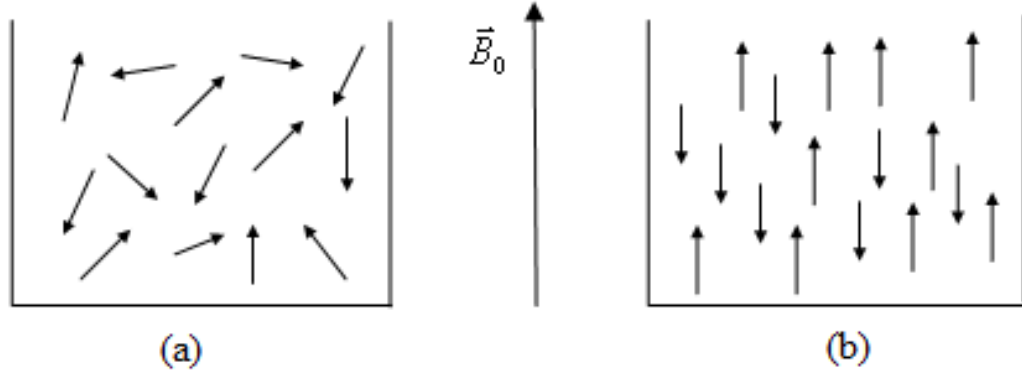
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) 1946 yılında ilk kez Bloch tarafından kuramsal olarak ifade edilmiştir. Daha sonra deneysel olacak şekilde uygulamaya geçilerek organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri alanında oldukça başarılı sonuçlar ortaya çıkmıştır. NMR spektroskopisinin oldukça karmaşık olan bileşiklerin yapısal özelliklerini gözlemlemede gerçekleştirdiği başarısı sonucu ileriki yıllarda biyolojik sistemlerin gözlemlenmesini desahletmiştir. Bunun sonucunda başlangıçta fizik ve kimya gibi temel olan bilimlerdeki spektroskopik inceleme kolaylığı gösteren manyetik rezonans günümüzde ise tıpta klinik amaçlı kullanılabilen bir araç haline gelmiştir. Aslında, manyetik rezonans diğer spektroskopik metotlarda olmayan durulma süreçleri gibi bir kavram olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazanmasını sağlamaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede daha başarılı sonuçlar sağlamıştır [32].

1970'li yıllarda manyetik rezonans ilk kez bir tomografi aracı olarak kullanıldı. Spin sistemine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme tekniği NMR Görüntüleme veya NMR Tomografi Tekniği olarak bilinir. Günümüzde bu teknik kliniklerde tanı koyma ve tedavi etme amacıyla uygulanmaktadır [32].

### **2.2.2. Nükleer manyetik rezonansın temel ilkeleri**

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ile açısal momentuma sahip olan manyetik sistemlerde olan bir olaydır. Manyetik rezonansın fizikle bağdaşmasının sebeplerinden

biri atomik seviyede süreçler üzerine bilgi sunma becerisidir. Çoğu çekirdek spine ( $I$ ) ve bu sebeple de açısal momentuma ( $\vec{I}$ ) ve manyetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur [33].



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

Manyetik çekirdek olarak adlandırılan ve belirtilen özellikleri olan, kendisinin çevresinde dönen (spin hareketi yapagelen), elektriksel yükü olan, kendi manyetik alanını oluşturan (proton,  $^1\text{H}$  vb.) çekirdeklere dışarıda olan bir  $\vec{B}_0$  manyetik alanın uygulanmasıyla spektroskopik uygulamalar gerçekleştirilebilir. Manyetik olan bir çekirdeğin bir dış manyetik alana yerleştirilmesiyle çubuk mıknatısa benzer tarzda tepki göstererek alanla aynı yönde veya zıt yönde olarak iki yönelim kazanır. Şekil 2.9.'da gösterilen bu iki ayrı duruma sahip metotlar farklı enerjidedir.

Çekirdek spin kuantum sayısının  $I$  olmasıyla çekirdeğin açısal momentumunun maksimum bileşeni,

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

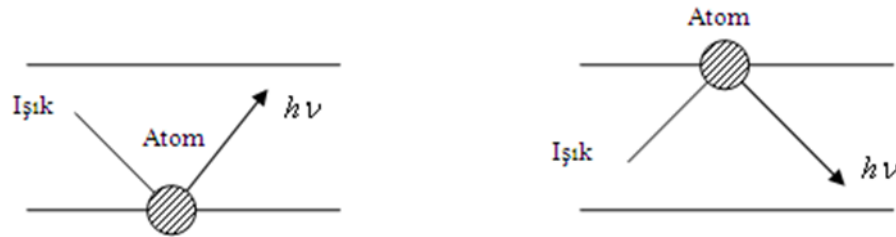
eşitliği ile elde edilir. Çekirdekleri spinlerine göre gruplandırabiliriz. Açısal momentuma ait olmayan çekirdeklere ( $I=0$ ) hiçbir zaman manyetik rezonans görülmez.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  izotopları bunlara örnektir.  $I = 1/2$  spinin sahip olduğu çekirdekler  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $I=1$  spinin sahip olduğu çekirdekler  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  ve  $I > 1$  olan çekirdekler  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{C}$  izotoplardır [33].

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

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

Burada  $\gamma$  jromanyetik oranı ifade eder. Farklı çekirdekler için ise değeri değişmektedir. Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler dış manyetik alanda olduğunda farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Bu enerji seviyeleri arasındaki farkı  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalganın  $\Delta E = h\nu$  eşitliğinin sağlanmasıyla meydana gelir. Rezonans şartı olarak da gösterilen bu ifade manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır [33].

Rezonans kuantum mekaniğinde elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşimidir. Atom ile elektromanyetik dalga birbiri ile bütünleşen iki periyodik sistem olarak düşünülür ve elektromanyetik dalgadan atoma enerji aktarılır ya da uyarılmış halde olan atomdan elektromanyetik dalga yayılımı meydana gelir. Bunlara da sırasıyla enerji soğurma ve enerji salınımı adı verilir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Bir atomun enerji soğurması veya salması.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisindeki  $\nu$  rezonans frekansı değeri radyo frekansı bölgesini belirtmektedir.

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

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

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

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

olaraksöğlanılır. Burada  $\vec{I}$ 'nin büyüklüğü  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  ile belirtilir.

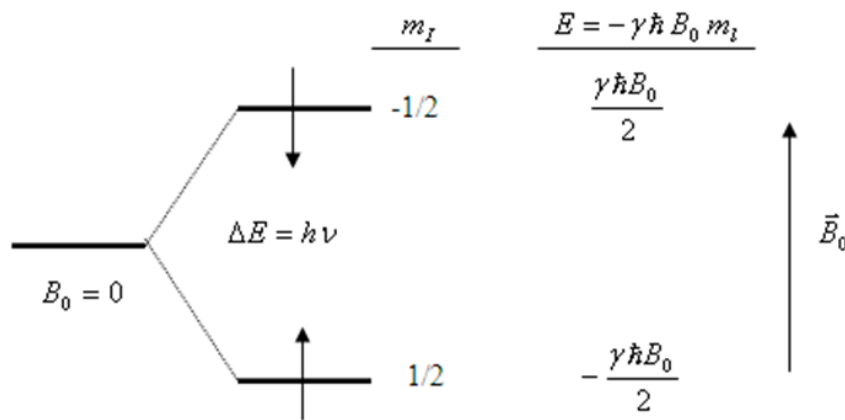
Uygulanan dış  $\vec{B}_0$  manyetik alanı z eksenini yönündedir. Çekirdek spininin z bileşeni  $I_z = m_I \hbar$  şeklinde olduğu için,

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

ifadesiyle hamiltoniyeni ifade eden enerjili özdeğerini bulmuş olur. Buradaki bağıntı rezonans şartını sağlayan ( $E = h\nu$ ) ile birleştirilirse  $\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B$ 'dan,

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

denklemini sağlanır. Manyetik spin kuantum sayısı  $m_I$  olan,  $-I, -I+1, \dots, I-1, I$  değerlerini alarak toplam olarak  $2I+1$  tanedir. Buna göre spin kuantum sayısı  $I$  olan çekirdek, dış manyetik alan içerisinde  $2I+1$  tane farklı enerji seviyesine ayrılır. Şekil 2.11.'de verilen örnekte çekirdek spin kuantum sayısının  $1/2$  olduğu proton da iki farklı enerji seviyesine rastlanmaktadır [33].



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

NMR'da etkileşme hamiltoniyen ifadesi katı ve sıvı haldeki maddeler için birçok terimden meydana gelir. Hareketli sıvılarda hamiltoniyen iki terimle ifade edilir.

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

Yukarıdaki eşitlikteki birinci terim kimyasal kaymayı, ikinci terim ise spin-spin çiftlenim hamiltoniyenlerini ifade eder. Ayrıca  $\Omega_I$ ,  $I$  spini için Larmor frekansdır [33].

### 2.2.2.1. Kimyasal kayma ve perdeleme

Elektron bulutuyla çevrili bir çekirdeğin hissetmiş olduğu dış manyetik alanın değeri ile elektronların etkisinde olmayıp sadece bir çekirdeğin etkisinde kalan dış manyetik alanın almış olduğu değer birbirinden ayrıdır. Çekirdeği çevreleyen elektron bulutunun dıştan uygulanmakta olan manyetik alan içindeki hareketin sonucunda bir manyetik alan meydana gelir ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu sebeple, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini daha da arttırmak lazımdır. Elektronların yapmış olduğu bu etkiye perdeleme etkisi adı verilir. Elektronların, çekirdeği dış manyetik alandan ne kadar perdeleyebilecek olması o çekirdeğinin maruz kaldığı elektron yoğunluğu ile ilgilidir.  $\sigma$  yani gösterilen perdeleme sabiti ile verilir [34].

Atom manyetik alanın etkisinde kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde ya da ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönelir,

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

eşitliğinde dışarıdan uygulanmış olan  $B_0$  manyetik alan şiddetinin  $\sigma$  kadarlık bir kesri, elektron perdelemesinden dolayı çekirdek hissetmemektedir.

Oksijen atomu karbon atomuna nazaran daha elektronegatif olduğundan C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağında bulunan hidrojen atomu

çekirdeğinden daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu sebeple  $\delta^{C-H}$  değeri,  $\delta^{O-H}$  değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belirli frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna nazaran daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır ki, manyetik alan taraması esnasında CH<sub>3</sub>OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştursunlar. Ayrıca CH<sub>3</sub>OH molekülünde bulunan 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 katı fazlası şiddetli olduğu gözlemlenir [34].

Değişik kimyasal alana sahip olan çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile ayrı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir. Kimyasal kaymanın ne derecede meydana geldiğini, molekülde ki  $\pi$  elektronlarının manyetik alan varlığında meydana getirdiği hareketler neticesinde manyetik alanın yönüne de etki eder. Bir çekirdeğin elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise (elektron verici) ortaya çıkacak olan manyetik alanın şiddeti de o kadar fazladır. Bu nedenle kimyasal kayma daha düşük değerlerde gözlenir. Tersisi durum olan çekirdek etrafında elektron yoğunluğunun az olması (elektron çekici) durumunda ise kimyasal kayma daha yüksek değerlerde gözlenecektir. Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasında meydana gelen fark şeklinde 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 [34].

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

Yukarıda verilen eşitlikte  $\delta$  kimyasal kaymayı,  $\nu_{num}$  numunenin rezonans frekansını,  $\nu_{stan}$  standardın rezonans frekansını ve  $\nu_{cihaz}$  cihazın çalıştığı frekansı temsil etmektedir.

Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Bu maddenin kullanılmasının nedenleri şöyledir; ucuz ve teminin kolay olması, kimyasal maddelerle rezonansa girmemesi, kaynama noktası düşük



olduğundan ölçümden sonra ortamdaki hemen uzaklaştırılması, 12 eşdeğer protona sahip olduğundan  $^1\text{H}$  NMR'nin singletten (tek pik) oluşması ve bu singlet değerinin çalışılan bileşiklere nazaran daha yukarı alanda olduğu için piklerin birbirine karışmaması ve  $^1\text{H}$  NMR'nin da aynı şekilde singletten oluşmasıdır. TMS ile karşılaştırma yapılırken TMS'nin proton rezonansına sahip pikin kimyasal kayma değeri sıfır olarak kabul edilir. Diğer piklerin kimyasal kayma değerleri ise TMS'nin kaynama değerine göre eşitlik 2.15'deki bağıntı ile verilir [34].

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

Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar ile ilgili yapısal bilgi sunar. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren  $^{12}\text{C}$  izotopu olduğu halde spini olan  $^{13}\text{C}$  karbon izotopu % 1,1'ini meydana getirir. Aynı zamanda, bir  $^{13}\text{C}$  çekirdeğinin paralelden paralel olmayana geçişi düşük enerji geçişidir. Sonuçta  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler sayesinde elde edilir.  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken,  $^1\text{H}$  NMR spektrumları ile değerlendirilince,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azaldığı görülür. Moleküldeki komşu  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları çok zayıf olduğundan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında  $^{13}\text{C}$  - $^{13}\text{C}$  yarımla örnekleri hiç görülmez.  $^{13}\text{C}$ -NMR'daki kimyasal kaymalar  $^1\text{H}$  NMR'da gözlenenenden daha büyüktür.  $^{13}\text{C}$  soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenir [35].

#### 2.2.2.2. Spin-spin çiftlenimi

Çekirdeklerin spin enerji seviyeleri bunlara komşu ve spini olan başka çekirdekler aracılığıyla meydana gelir. Kimyasal ve manyetik çevre tarafından eşdeğer çekirdekler birbirlerinin NMR hatlarını değiştirmezler. Spin-spin etkileşmesiyle bir çekirdeğin NMR sinyali  $I$  spin değerli  $n$  tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek yönünden  $2nI + 1$  ayrı enerji düzeyine yarılar. Buna spin-spin yarımlama adı verilir. Birbirine komşu olan iki eşdeğer H arasındaki Hidrojenler ise komşu Hidrojen sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılar. Ancak komşu Hidrojenler eşdeğer değilse

komşu Hidrojen sayısı toplamının 2 katına yarılır. Bu spin-spin yarıma miktarı birimi Hz ve  $J$  ile belirtilen spin-spin yarıma sabiti ile gösterilir [36].

### 2.3. Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Morötesi ve görünür bölge spektroskopisinde neredeyse 160–780 nm aralığındaki elektromanyetik dalga kullanılır. Yani şiddeti  $I_0$  olan bir elektromanyetik dalga  $b$  kalınlığındaki bir hücrede olan çözelti içerisindeki molekül aracılığıyla soğurulur ve sonrasında  $I$  şiddeti göstererek hücreden ayrılır. Organik ve inorganik bileşiklerin analizinde kullanılan bu spektroskopi hücrede bulunan çözeltinin geçirgenliğinin ( $T$ ) ya da soğurmanın ( $A$ ) ölçümüne dayanır. Bu spektroskopide molekülün soğurduğu enerji elektronu bir üst enerji seviyesine çıkardığı için morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisine elektronik spektroskopi de denilmektedir [37]. Elektronlar içinde oldukları orbitallere göre ayrı ayrı çekim kuvvetlerinin etkisinde kaldığından soğurma yapan değerlik elektronları üç değişik elektronik geçiş yaparlar. Bu geçişlerden bir tanesi  $\pi$ ,  $\sigma$  ve  $n$  orbitalleri arasında oluşan yüksek enerjili geçişlerdir. Organik moleküllerdeki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı geçişlerini gerçekleştiren atomik orbitaller  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  karşı bağı orbitallerini de gerçekleştirirler. Bağ yapmayan orbitaldeki elektronlara  $n$  elektronu adı verilir ve bağı yapmadıklarından dolayı karşı bağı orbitaline sahip değillerdir.

Diğer bir geçiş türü ise d-d elektronik geçiş tipi koordinasyon komplekslerinde d ve f orbitalleri arasında gözlenmektedir. Atomdan atoma elektron geçişi olamaz. Bu geçişler yakın IR ve UV–Vis bölgesinde gerçekleşir. Metalin d orbitalindeki bir elektronun aynı metalin diğer bir d orbitaline geçmesiyle oluşur. Daha çok yasaklı geçişler olduğundan ışık soğurması düşüktür.

Son olarak yük aktarım geçişleri ligand orbitali olan bir molekülden metal orbitali olan diğer bir moleküle ya da tam tersine oluşan bir elektronik geçiş türüdür. Bu geçişin sonlanması ile atomların başlangıç durumunda ve de son durumdaki yüklerinde önemli değişiklik meydana gelir. Bu tür geçişlerin büyük çoğunluğu izinli olduğu için geçiş olasılığı fazladır ve ışık soğurması çok şiddetlidir [38].

## **BÖLÜM 3. TEORİKSEL HESAPLAMA METODLARI**

Atom ve moleküllerin özelliklerini belirlenmesi Schrödinger denkleminin çözümü ile başlar. Hidrojen atomu Schrödinger denkleminin çözülebildiği tek sistemdir. Çok elektronlu bir atom ya da molekül için Schrödinger denklemi kapsadığı matematiksel zorluklar sebebi ile tamamen çözülememektedir. Çözülebilmesi yaklaşık yöntemler kullanmaya bağlıdır. Bu bölüm moleküler modellemede kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerinin temel ilkeleri ile yaklaşım yöntemleri ile ilgili bilgiler içermektedir.

### **3.1. Moleküler Spektroskopi Hesaplama Metodları**

#### **3.1.1. Ab-initio moleküler orbital metodları**

Kökeni Latince olan Ab-initio “başlangıçtan itibaren” anlamını taşımaktadır. Ab-initio moleküler kuantum mekaniksel yöntemleri sayesinde yapı ve bu yapıya bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab-initio metotlar, yarı deneysel ve moleküler mekanik metotlarının tersine bir molekül için deneysel değerlere ihtiyaç duymadan Planck sabiti, ışık hızı ve elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitlerin kullanılması ile Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanmaktadır [39].

Ab-initio hesaplamalarının tercih edilmesi, geniş aralıklı modeller için elverişli olmasından, deneysel neticelere dayanmamasından ve bozulmuş veya uyarılmış durumlarının hesaplayabilmesinden dolayıdır. Bu yöntem çoğu sistem için olumlu sonuçlar sağlamakla beraber tercih edilen molekül küçüldükçe doğruluk oranı artmaktadır.

Ab-initio yöntemleri olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yöntemleri moleküllerin yapılarının belirlenmesi, spektroskopik olmayan, elektronik olmayan ve lineer olmayan optik tarzındaki moleküler özellikleri hesaplamada en uygun yöntemleridir.

### 3.1.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

1970'lerde katıhal hesaplamalarında yaygın olarak kullanılmıştır. 1990'lı yıllara kadar Kuantum kimyasında doğru bir yöntem olarak kabul edilmemiştir. Şu anda DFT hem kuantum kimyası alanında hem de katı durumda kullanılan bir hesaplama yöntemi olsada bu metot molekülün temel hal özelliklerini ve uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplayamamaktadır.

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katması ve daha az hesaplama gerektirmesinden dolayı DFT metoduna ilgi artmıştır. Ayrıca, d-bloğu metallerini kapsayan sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarına göre deneysel değerler ile daha uyumlu neticeler vermektedir.

DFT teorisi, 1920'li yıllardaki Thomas Fermi Dirac ve 1950'li yıllardaki Slater'ın çalışmalarından çıkartılan yöntemlere dayanmaktadır. HF yönteminin alternatifi olan DFT, 1964 yılında Hohenberg ve Walter Kohn ile ileri atılan teori üzerine kurulmuştur. Temel haldeki elektronik enerji, bütünüyle elektron yoğunluğu ile belirlenebilmektedir. Sistemin enerjisi ile elektron yoğunluğu arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır [40]. Dalga fonksiyonundaki karmaşıklık elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sisteminin büyüklüğünden bağımsız bir şekilde aynı sayıda değişkene bağlı olur. Farklı yoğunluklar farklı temel hal enerjileri vermektedir. Buna karşın ortaya çıkan tek problem bu iki niceliği birbirine bağlanacak olan fonksiyoneldir. Dolayısıyla DFT metodunun gayesi elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendirecek fonksiyonelleri üretmektir [41, 42].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gaz yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [43]. Sistemin

temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylelikle toplam elektronik enerji  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Kohn ve Sham yaptıkları çalışmada elektronik enerjinin birkaç bölüme ayrılabilceğini gösterdiler [44].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.1)$$

Bu ifadede  $E^T$ : Elektronların hareketinden dolayı ortaya çıkan kinetik enerji terimini,  $E^V$ : Çekirdek çiftleri arasında meydana gelen itme ve çekirdek-elektron arasında meydana gelen çekimi belirten potansiyel enerjinin terimini belirtmektedir.  $E^J$ : Elektron-elektron itme terimidir (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi).  $E^{XC}$ : Değiş-tokuş korelasyon (exchange correlation) terimi geride kalmış olan elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Çekirdek-çekirdek itmesinin dışında olan bütün terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonunu ifade eder.  $E^J$  aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.2)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uymaktadır.  $E^{XC}$  değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel olan dalga fonksiyonunun asimetric olmasından dolayı değişim enerjisi ve tek tek elektron hareketlerinde bulunan dinamik korelasyondan meydana gelir. Hohenberg ve Kohn,  $E^{XC}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini belirtmişlerdir.  $E^{XC}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını kapsayan bir integral şeklinde yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (3.3)$$

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

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.4)$$

Bu ifadedeki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarını ifade etmektedir. Değişim ve korelasyon kısımları ise yerel ve gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar olarak ikiye ayrılmaktadır.

### 3.1.2.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

1965 yılında Kohn ve Shamın yayınladıkları makaleleri değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ( $E^{XC}$ ) açıklamaya çalıştılar. Buradaki çalışmalarda her bir bölümlenmiş yerel bölge elektron yoğunluğunun aynı yoğunlukdaki homojen elektron gazının davranışına benzer özellikler gösterdiğini kabul eden LDA yaklaşımını ileri sürdüler.

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (3.5)$$

eşitliğindeki  $\rho$  elektron yoğunluğu  $r$  'nin bir fonksiyonudur. Ancak bu denklem molekül sistemlerinin tanımında yetersiz kalmaktadır.

### 3.1.2.2. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımında meydana gelen elektron yoğunluğunun ilgili olduğu yaklaşım bazen keskin sonuçlar vermediğinden genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı geliştirilmiştir (GGA). Becke; 1988'lerde LDA değişim fonksiyonuna dayandırılan bu (gradient-corrected exchange) fonksiyonu formüle etmiştir. Bu yaklaşımda  $E^{XC}$  fonksiyoneli yük yoğunluğunun gradyanı da eklenerek geliştirilmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.6)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\nabla\rho| \quad (3.7)$$

$\gamma$ : soy gaz atomlarının değişim enerjilerinin fit edilmesi amacıyla seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree olarak bulmuştur. (3.6.) denkleminde bakılırsa Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme olduğu görölmektedir ve yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini gidermektedir. Aynı türdeki fonksiyonları korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Wang ve Perdew'in formölasyonu (1991) [45] korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (3.8)$$

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3.10)$$

şeklindedir.  $r_s$  yoğunluk parametresini ifade eder ise,  $\zeta$  relative spin polarizasyonunu ifade eder.  $\zeta=0$   $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=1$  tüm  $\alpha$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=-1$  tüm  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır.

### 3.1.3. Hibrit fonksiyonlar

Hibrit fonksiyonlar Schrödinger Dalga Denkleminin çözümü için problemin değiş-tokuş bölümü için sunulan tam sonuçları, korelasyon için sunulan yaklaşımlarla harmanlayarak elde edilen hesaplama metotlarına denir. Toplam enerjisinin, bağ uzunluklarını ve iyonizasyon enerjilerini ifade eden değerleri olası yöntemlere nazaran daha da iyi hesaplamaktadırlar. Hibrit fonksiyonlar iki farklı şekilde kullanılır.

#### 3.1.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

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

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF}E_X^{HF} + c_{DFT}E_{XC}^{DFT} \quad (3.11)$$

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

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (3.12)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $a$ ,  $b$  ve  $c$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve sırası ile 0.20, 0.72 ve 0.81 değerlerine sahiptir. Bununla birlikte elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi  $E_T$ , çekirdek-elektron etkileşim enerjisi  $E_V$ , elektron-elektron itme enerjisi  $E_J$  ve B3LYP değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi  $E_{XC}^{B3LYP}$  olmak üzere B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \quad (3.13)$$

olarak verilmektedir [46,47].

### 3.1.3.2. HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT), moleküllerin değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjilerinde iyi sonuç vermesinden dolayı tam enerji ifadesinin hesaplanması için, sadece HF veya DFT modellerini kullanmak yerine her ikisinin enerji ifadelerini de toplam elektronik enerji ifadesinde kullanarak karma modeller üretilmiştir. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi olan  $E_{XC}$  'yi daha doğru hesaplayabilmek için geliştirilen karma yöntemlerden biridir. HSEH1PBE literatürde HSE06 olarak bilinmektedir [19,48-51]. PBE ifadesi Perdew, Bruke and Ernzerhof'un fonksiyonu için kullanılır [52,53]. HSE metodu, HF'nin uzun menzil (LR) kısmını perdelemek için perdelenmiş Coulomb potansiyelini sadece değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önerir. Bu durumda elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyendeki diğer tüm Coulomb etkileşimleri de perdelenmeyecektir. Coulomb operatörü aşağıdaki ifadede gösterildiği gibi eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim kısa menzil ve ikinci terim uzun menzil olmak üzere verilmektedir.



$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.14)$$

Burada  $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$  tamamlayıcı hata fonksiyonudur. Denklemdaki  $\omega = 0$  için uzun menzil (LR) terimi sıfır ve kısa menzil (SR) terimi tüm Coulomb operatörüne eşit olurken,  $\omega \rightarrow \infty$  için ise tam tersi durum olur. HSE fonksiyonunun değiş-tokuş ve etkileşim enerji ifadesi,

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{\omega PBE,SR}(\omega) + E_X^{\omega PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (3.15)$$

şeklinde verilir. Buradaki,  $E_X^{HF,SR}$  kısa menzil HF değiş-tokuş enerjisini  $E_X^{\omega PBE,SR}$  ve  $E_X^{\omega PBE,LR}$  PBE değiş-tokuş fonksiyonun kısa ve uzun menzil bileşenlerini,  $\omega$  ayırma parametresini,  $\alpha=1/4$  sabit parametreyi belirtmektedir [49].

### 3.1.4. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler metodlar

Yarı-deneysel yöntemler, ab-initio moleküler orbital metodlarındaki gibi kuantum mekaniksel ilkelere ve de fazla sayıda yaklaşıklığa dayanır. Yarı-deneysel metodlar elektron-elektron etkileşmelerindeki iki elektron integrallerini hesaba almazlar. Bu integral ifadeleri için incelenen moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden ve deneysel olarak sağlanan bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Yani yarı-deneysel yöntemler Schrödinger dalga denklemini deney sonuçlarından çıkarılan parametrelerini kapsayan ve çözümünü daha kolay bir forma dönüştürerek çözmektedirler.

Etkileşim integrallerine yakın fonksiyonların kullanılması ve hesaplama süresinin ab-initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Ab-initio hesaplama metodlarının yetmediği durumlarda biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri yönünden daha yararlıdır. Oldukça küçük sistemler için kullanılabilmesinin yanında büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir.

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital metotların her biri de orbitalleri hidrojene benzeyen orbitaller olarak belirtir. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian modeli orbitaller kullanılır [54].

Bir sistemin değişim (variation) metodu ile hesaplanması sırasıyla: i) Sistem için bir hamiltoniyen ( $H$ ) yazılması, ii) Değişken parametreler kapsayan bir dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) seçilmesi, iii) Enerji minimumlaştırılması şeklinde yapılır.

### 3.2. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamalar moleküllerin özelliklerini matematiksel açıklamayı amaçlar. Moleküler orbitaller bu özelliklerin en önemlisidir. Bir atomun orbital şekillerini belirtmede kullanılan fonksiyonlara temel setler adı verilir. Moleküler orbitallerin oluşturulmasında temel fonksiyonların doğrusal bileşimleri alınır. Yarı-deneysel metodların çoğunda değişmez temel set kullanılır. HF ya da DFT hesaplamalarında ise temel set seçimi kullanılır. Kuantum mekaniksel yöntemlerinden yararlanılarak yapılan hesaplamalarda seçilen metodun önemi ne kadar fazlaysa kullanılan temel setin önemi de o kadar fazladır [55,56].

Birden fazla elektronu olan bir sistemin özelliklerini belirlemede kullanılan hesaplamaların çoğu moleküler integral içerir. Bu integrallerin ise çözümü zor ve uzun sürdüğünden dolayı moleküler hesaplamaların sağladığı başarı, doğru temel set seçimine dayanır. İyi bir temel sette moleküle ait olan orbitaller iyi tanımlanmalı ve matematiksel işlemler sırasında kolaylık sağlaması gerekir. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistemler için en yaygın şekilde kullanılan temel setler Slater tip orbitalleri ile Gaussian tipi orbitallerdir [57].

#### 3.2.1. Slater tip orbitaller

Hartree-Fock hesaplamalarında ki orbitallerin en iyisi, Slater tip orbitallerdir (STO). Slater tip orbitaller,

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

şeklinde ifade edilir. Buradaki, baş kuantum sayısını,  $l$  orbital açısal momentum kuantum sayısını,  $m$  orbital manyetik kuantum sayısını ve  $\eta$ , atom numarasına bağlı Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir.  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , küresel harmonik fonksiyonlarıdır ve orbitallerin şeklini belirler.

STO'lar atomlara ve küçük moleküler yapıların hesaplamalarında daha çok kullanılmaktadır. Fakat orta büyüklükteki moleküler yapılara doğru, kullanılan baz setinin sayısı  $N$  olursa, işlemlerdeki integrallerin sayısı  $N^4$  olarak artmaktadır. STO ile yapılan hesaplamalar çok başarılı netice vermesine karşılık karşılaşılan integraller zor olmakta ve süre almaktadır. Buradaki problemi halledebilmek için 1950 yılında S. F. Boys Gaussian tipi orbitaller geliştirmiştir [57,58].

### 3.2.2. Gaussian tip orbitaller

Moleküler integral işlemlerinde meydana gelen temel problem çok merkezli integrallerin çözümü problemidir. Gaussian tipi orbitaller (GTO),

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

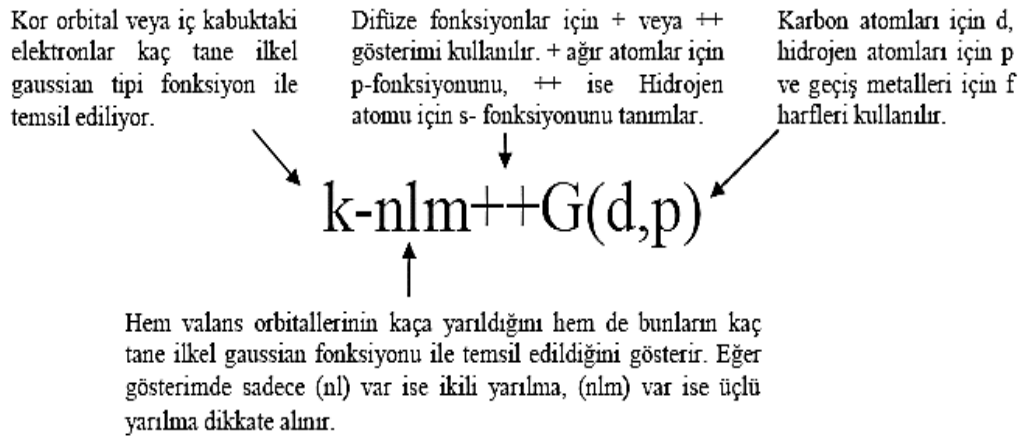
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (3.24)$$

biçiminde tanımlanmaktadır. Buradaki  $r$ , kartezyen koordinatlarını ifade eder. Eğer  $i+j+k = 0$  ise kullanılan Gaussian fonksiyonu s-tipi,  $i+j+k = 1$  ise p-tipi,  $i+j+k = 2$  ise d-tipi ve  $i+j+k = 3$  ise f-tipi Gaussian orbitali olarak isimlendirilir. GTO'lar,  $\exp(-\eta r^2)$  ile karakterize edildikleri için elektronun itme integrallerinin kolay olarak hesaplanılmasını sağlarlar. Ayrıca ayrı noktaların üzerinde merkezlenen herhangi iki Gaussian integralinin çarpımı, üçüncü bir nokta üzerinde merkezlenen tek bir Gaussian integrali gösterilebilir. O halde dört-merkezli integraller her zaman iki merkezli integraller olarak adlandırılır [56-58]. GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında

başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edemezler. Bundan dolayı moleküler integral hesaplamalarında GTO kadar kolay ve STO kadar doğru sonuç veren temel setlere ihtiyaç duyulmuştur.

### 3.2.3. Bölünmüş değerlik temel setleri

Molekülün meydana gelmesi anında atomların değerlik orbitalleri bağ yapımına alt kabuk orbitallerinden daha çok katkı sağlar. Bu sebeple atomun değerlik orbitallerinin daha esnek özelliğe sahip olması gerekir.  $k-nlmG$  temel seti ifadesinde,  $k$  iç kabuktaki elektronların temsil edileceği ilkel gaussian tipi fonksiyonların sayısını ifade eder.  $nlm$  ise hem değerlik orbitallerinin yarımla sayısını ve bunun yanında bu orbitallerin kaç adet ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini göstermektedir. Eğer gösterimde sadece  $(nl)$  var ise ikili yarımla,  $(nlm)$  var ise üçlü yarımla dikkate alınmaktadır [55,56]. (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Temel setlerin adlandırılması.

### 3.2.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar

Molekül içinde çekirdeklerin birbirleri etrafındaki elektron yoğunluğunu bozduğu için s, p, d, f gibi serbest atom orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekmektedir. Bu nedenle temel fonksiyonlara daha yüksek açılal momentum kuantum sayısı eklemek en iyi çözümdür. Ekleme yapılan bu temel fonksiyonlarına polarize fonksiyonları denilir. Bunların örnekleri 6-311G(d) ve 6-

311G(d,p) temel fonksiyonlarıdır. Polarizasyon fonksiyonlarını açıklarken karbon atomları ‘d’ ile, hidrojen atomları ‘p’ ile ve geçiş metalleri ‘f’ ile ifade edilir [55,56].

Eksi yüklü sistemlerde (anyonlar), yalın çiftli moleküllerde, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak olan sistemlerde, düşük iyonlaşma enerjili sistemlerde ve uyarılmış hallerde atomik orbitallerin çok büyük bir uzay alanını kapladıklarında sadece sıkıştırılmış olan temel setleri kullanılması yetmeyeceğinden bunun giderilmesi için dağınmış fonksiyonlar (difüze) kullanılmaktadır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda çok büyük bir alan kaplamasına olanak sağlar. Difüze fonksiyonlar ‘+’ veya ‘++’ işaretleriyle temsil edilir. Hidrojen atomu dışında olan ağır atomlar ‘+’ sembolü ile hem ağır olan atomlar hem hidrojen atomu olan ‘++’ sembolü ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setine sadece ağır atomlar için difüze fonksiyonun eklendiğini ve 6-31++G(d) temel seti ise 6-31G(d) temel setine hem hidrojen atomu hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonun eklendiğini gösterir [55,56].

### 3.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı

Bir molekülün kararlı enerji durumundaki geometrik yapısını bulmak için optimizasyon yapılır. Bu geometrilerinin hesaplanması, gradyan optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır [59].

Molekülün yapısal değişimleri enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde de değişiklikler meydana getirir. Bu enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak ifade edilir. Molekülün yapı parametreleri ve enerji arasındaki matematiksel ilişki sonucunda oluşan potansiyel enerji yüzeyi aynı zamanda geometrinin bir fonksiyonu olarak moleküle ait potansiyel enerjiyi verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir yerel minimum değerine kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimum enerji noktaları ortaya çıkabilir. Bunların en düşük değeri global minimum olarak isimlendirilir [60]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerinin ya da yüzeyinin bilinmesi denge durumunda olan

geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilinmesi demektir. Hooke yasası açısından potansiyel enerji, harmonik bölümüne kadar yazıldığında;

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

eşitliği ortaya çıkar. Burada  $G$ , enerjinin konuma nazaran ikinci türevidir ve buna kuvvet sabiti denir. Kuvvet sabiti şöyledir;

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

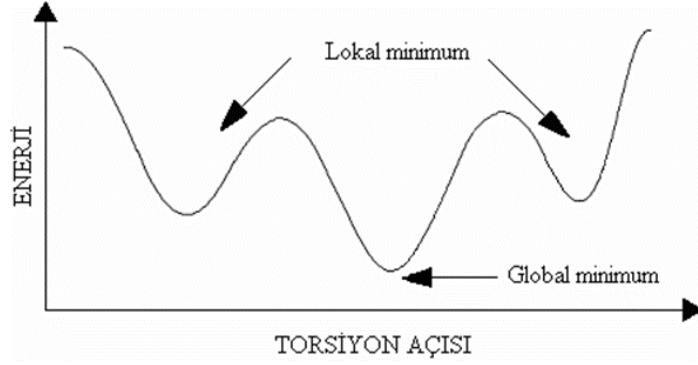
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara rastlayan minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu sebeple birinci olarak gradyan vektörü  $g$ 'yi bulmak gerekmektedir.

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

Bundan sonra gradyan vektörünün sıfıra gelen noktaları araştırılır. Buna göre,

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

eşitliğindeki gibi gradyan vektörünün sıfır karşılık gelen noktaları minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve de molekülün bu durumda olan geometrisi olarak adlandırılır. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar noktaları olduğu anlaşılır (Şekil 3.2.). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimum noktalar sistemin denge yerlerini verir. Ayrı konformasyon ve ya yapısal izomerlere rastlayan noktalardır. İki denge yapısının arasında bulunan geçiş yapısına eyer noktaları denilir.



Şekil 3.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.

Aynı anda geçiş yapılarını da araştıran optimizasyon eğer minimumlar da yapılıyorsa minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik halinde değerlendirildiğinde karşılaşımıza çıkan minimumlarda ki enerjinin ilk türevi (gradyan) sıfırdır. Kuvvet gradyanın negatifi olduğu için bu noktalarda bulunan kuvvet de sıfıra eşit olur. Potansiyel enerji yüzeyindeki gradyan vektörü  $g$ ' nin sıfıra eşit olduğu noktalar kararlı noktalardır [61].

### 3.4. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmadaki moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemleri kapsayan, birçok teori ve temel set seçeneğini ihtiva eden ve bir o kadar oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [15] paket programı kullanılmıştır. Gaussian 09W programı sayesinde atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanır, geometrik optimizasyonları yapılır ve enerjiye dayalı titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanırken termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi birçok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına imkan sağlar. Bütün bu özellikler gaz halinde ve çözelti içindeyken hesaplanır. Hesaplamalarda atom ya da molekülün en temel hali kullanılabildiği gibi uyarılmış halinde kullanılması mümkündür.

### 3.5. GaussView 5

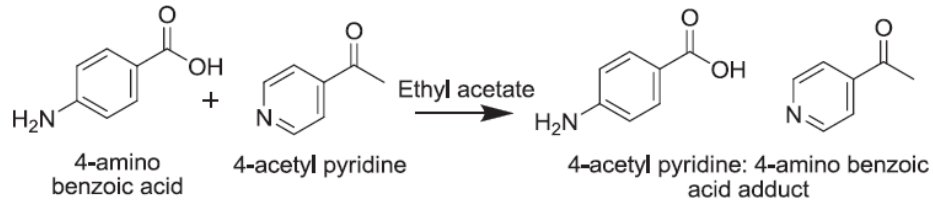
GaussView-5 programı [16], bir molekülün üç boyutlu tasarımının yapılarak molekülün özelliklerinin görsel şekilde tanımlanmasını, giriş dataları oluşturarak hesaplamalarının başlatılmasını sağlar. Gaussian paket programlarına dâhil edilmiş olan bir grafik programıdır. Gaussian programında çalışılan bir molekülün hesaplanmış sonuçları grafiksel şekilde incelememize imkân vermektedir. Bu hesaplama sonuçları, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, UV-Vis spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları olarak sıralanabilir.



## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. 4-Asetilpiridin:4-Aminobenzoik Asit (APAB)

Bu çalışmada ele alınan 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (APAB) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı, FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları deneysel olarak T. Daisy Rani ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. Bu bileşiğin reaksiyon düzeneği ve şematik olarak gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir [13].



Şekil 4.1. APAB bileşiğinin reaksiyon ve şematik gösterimi.

Bir SHG aktif organik moleküler katkı ürünü olan olan, 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (APAB) bileşiği sentezlenerek ortam sıcaklığında yavaş çözücü buharlaştırma tekniği ile kristal büyütme işlemi yapıldı. Moleküler yapısı NMR spektral çalışmaları ve tek kristal x-ışını kırınım analizi ile doğrulandı [13]. APAB bileşiğine ait teoriksel bir çalışma literatürde mevcut değildir. Bu çalışmada B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel setinin kullanılmasıyla APAB bileşiğinin kararlı durumdaki geometrik yapısı, spektroskopik ve optik özellikleri üzerine teorik hesaplamalar yapıldı.

### 4.2. APAB Bileşiğinin Yapısal Parametreleri

APAB bileşiğinin hiçbir kısıtlama yapılmaksızın HSEH1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(dp) temel setinin kullanılmasıyla optimize edilen yapısal parametre

sonuçları (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) deneysel çalışmadaki veriler ile birlikte Tablo 4.1.'de listelenmiştir. Bu deneysel veriler T. Daisy ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan [13] ve Cambridge kristalografik veri merkezinden (CCDC No. 1831082) [62] alınmıştır. APAB bileşiğinin en kararlı geometrik yapısı hesaplanırken giriş geometrik yapısı için CCDC'den yüklenen deneysel cif dosyası kullanılmıştır. Şekil 4.2. [62] APAB bileşiğinin deneysel geometrik yapısını, ve B3LYP/6-311++G(dp) metodu ile hesaplanan geometrik yapısını göstermektedir.

Bileşiğin 4-Aminobenzoik kısmında C7 = O1 bağ uzunluğu 1.206 Å ve C7-O2 bağ uzunluğu ise 1.319 Å olarak tespit edilmiştir. Bu iki bağ mesafesinde arasında oluşan 0,112 Å fark karboksilik grubun iyonlaşmadığını açıkça göstermektedir ve C7-O2 tek bağ iken C7 = O1 çift bağ olduğu anlaşılmıştır [13]. Bu teorik çalışmada ise B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotları ile C7=O1 bağ uzunluğu 1,221/1,218 Å değerinde ve C7-O2 bağ uzunluğu 1,340/1,328 Å değerinde hesaplandı. Bu teorik sonuçlar deneysel değerlere yakın olmakla birlikte tek ve çift bağ uzunluğu ile uyumludur.

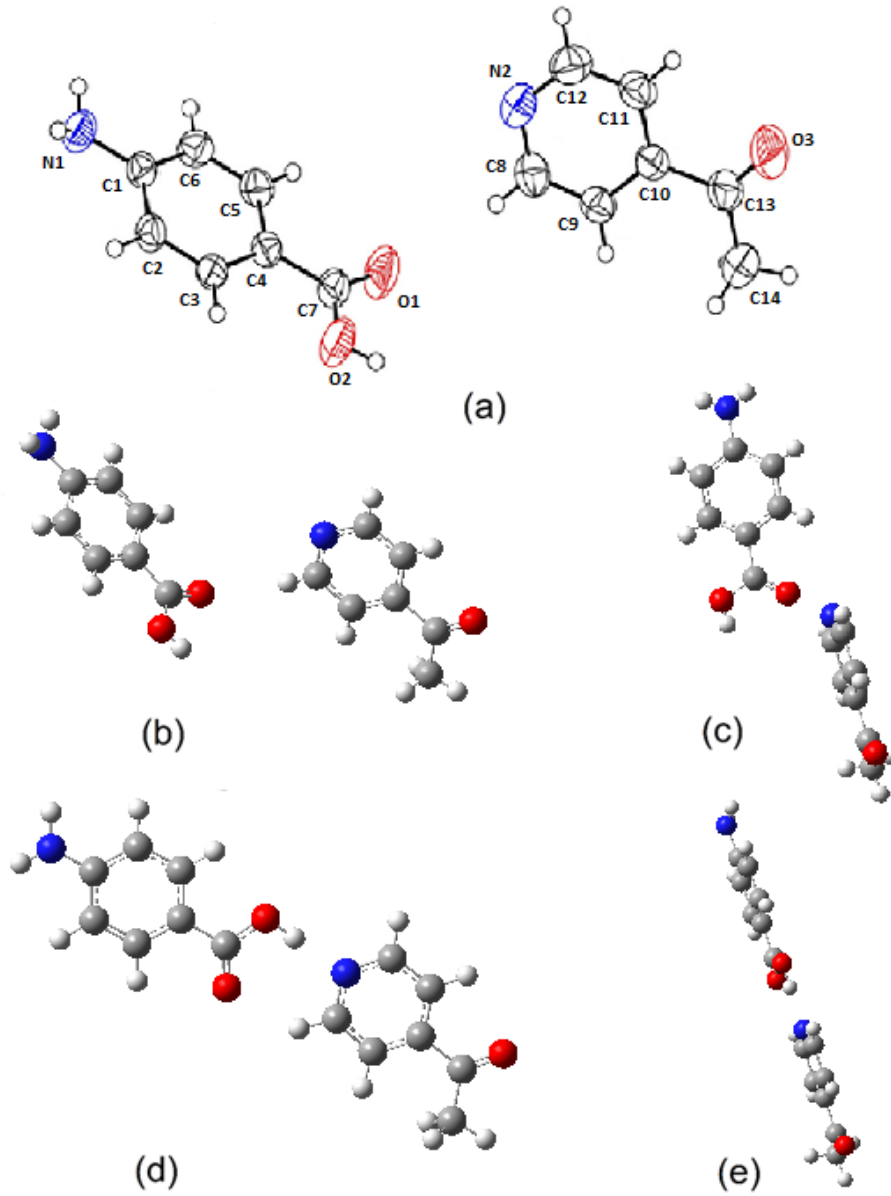
C4-C7, C10-C13 ve C13-C14 aromatik halka dışındaki C-C bağ uzunlukları deneysel sonuçlara uyumlu bir şekilde sırasıyla B3LYP/6-311++G(dp) metodunda 1,482/1,511/1,513 Å ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda 1,477/1,503/1,505 Å olarak hesaplandı. Tablo 4.1. incelendiğinde her iki halka içindeki teorik C-C bağ mesafeleri hem sayısal değer bakımından hemde büyüklük sıralaması bakımından deneysel sonuçlara yakın hesaplandı. Deneysel çalışmada halka dışındaki N1-C1 bağ uzunluğu 1,379 Å ve halkadaki N2-C8 ile N2-C12 bağ uzunlukları 1,327 Å olarak bulunmuştur [13]. Her iki metot ile yapılan hesaplamalarda deneysel sonuçlara uyumlu bir şekilde N1-C1 bağ uzunluğu halkadaki N2-C8 ile N2-C12 bağ uzunluklarından büyük hesaplanmıştır.

B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarında sırasıyla 4-aminobenzoik kısmındaki N1-C1-C2 (120,35°), C1-C2-C3 (120,73°) ve O1-C7-O2 (122,22°) bağ açıları 120,68°/120,67°, 120,56°/120,53° ve 122,84°/123,10°, 4-asetilpiridin tarafındaki C8-N2-C12 (117,58°), C9-C10-C13 (122,47°) ve O3-C13-

C14 ( $121,63^\circ$ ) bağ açıları  $118,43^\circ/118,60^\circ$ ,  $123,19^\circ/123,13^\circ$  ve  $121,42^\circ/121,73^\circ$  olarak hesaplandı. Tablo 4.1.'de sunulan diğer açılar ve  $R^2$  korelasyon katsayıları incelendiğinde iki metodunda deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğu ve B3LYP/6-311++G(dp) metodunda daha iyi sonuç verdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 4.1.'deki APAB bileşiğine ait deneysel sonuçlara göre, C1-C2-C3-C4 dihedral açısı  $-0,08^\circ$  ve C1-C6-C5-C4 dihedral açısı  $0,95^\circ$  olarak rapor edilmiştir [13]. Bu sonuçlara göre 4-aminobenzoik asit halkası düzlemseldir. Bu açılar sırasıyla B3LYP/6-311++G(dp) metodunda  $-0,08^\circ$  ile  $0,08^\circ$  ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda  $-0,06^\circ$  ile  $0,06^\circ$  olarak deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. N2-C8-C9-C10 dihedral açısı  $0,08^\circ$  ve N2-C12-C11-C10 dihedral açısı  $0,87^\circ$  ile deneysel olarak rapor edilmiştir [13]. Bu sonuçlara göre 4-asetilpiridin halkası da düzlemseldir. Bu dihedral açılar iki metotta da  $-0,01^\circ$  olarak hesaplandı ve teorik olarak da halkalar düzlemsel yapıda elde edildi. Tablo 4.1.'de verilen  $46,83^\circ$  (C5-C4-C7-N2) ile  $48,36^\circ$  (C5-C4-C7-O3) deneysel dihedral açılarından ve Şekil 4.2.'den APAB bileşiğinde 4-aminobenzoik halka düzlemi ile 4-asetilpiridin halka düzleminin birbirlerine göre farklı yönlerde olduğu görülmektedir. Ancak teorik metotlar ile yapılan hesaplamalarda (Şekil 4.2. ve Tablo 4.1.) bu iki halka birbiriyle aynı düzlemde olacak şekilde elde edildi. Diğer teorik dihedral açılarda fark oldukça küçük hesaplandı.

$R^2=0,6914$  korelasyon katsayılı HSEH1PBE/6-311++G(dp) metoduna göre  $R^2=0,6935$  korelasyon katsayısına sahip B3LYP/6-311++G(dp) metodu çok az farkla deneysel parametreler ile daha uyumludur.



Şekil 4.2. (a)APAB'ın deneysel tek kristal yapısı [13], (b) ve (c) APAB'ın CCDB'den alınan deneysel tek kristal yapısının ön ve yan görüntüleri.(d) ve (e) APAB'nin B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile elde edilen teorik geometrik yapısının ön ve yan görüntüleri.

Tablo 4.1. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri.

Parametreler	Deneysel [13,62]	B3LYP/ 6-311++G(dp)	HSEH1PBE/ 6-311++G(dp)
Bağ Uzunluğu (Å)		(R <sup>2</sup> =0,9955)	(R <sup>2</sup> =0,9957)
N1-C1	1,379	1,388	1,380
C1-C2	1,392	1,405	1,402
C2-C3	1,377	1,386	1,383
C3-C4	1,389	1,401	1,397
C4-C5	1,389	1,401	1,396
C5-C6	1,374	1,385	1,381
C6-C1	1,394	1,406	1,403

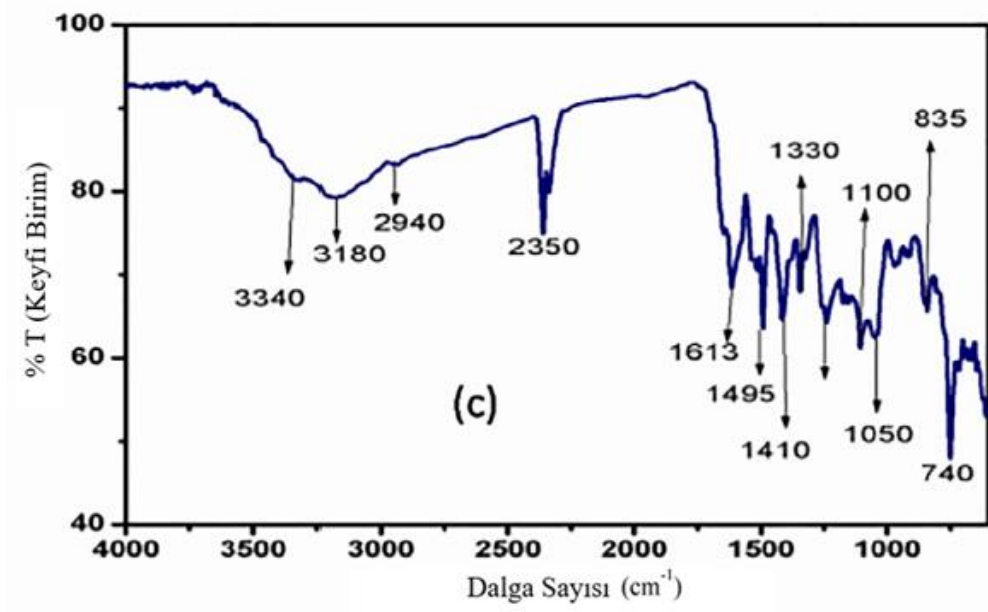
Tablo 4.1. (Devamı)

C4-C7	1,472	1,482	1,477
C7-O1	1,206	1,221	1,218
C7-O2	1,319	1,340	1,328
N2-C8	1,327	1,338	1,332
C8-C9	1,382	1,394	1,390
C9-C10	1,377	1,396	1,392
C10-C11	1,379	1,398	1,394
C11-C12	1,371	1,388	1,385
C12-N2	1,327	1,340	1,335
C10-C13	1,510	1,511	1,503
C13-C14	1,489	1,513	1,505
C13-O3	1,197	1,214	1,209
Bağ açıları (°)		(R <sup>2</sup> =0,9400)	(R <sup>2</sup> =0,9220)
N1-C1-C2	120,35	120,68	120,67
N1-C1-C6	121,42	120,64	120,63
C6-C1-C2	118,18	118,63	118,64
C1-C2-C3	120,73	120,56	120,53
C2-C3-C4	121,00	120,82	120,76
C3-C4-C5	118,20	118,56	118,69
C4-C5-C6	121,06	121,00	121,00
C5-C6-C1	120,78	120,44	120,42
C3-C4-C7	121,90	122,42	122,36
C5-C4-C7	119,90	119,01	119,00
C4-C7-O1	123,89	123,53	123,26
C4-C7-O2	113,88	113,62	113,65
O1-C7-O2	122,22	122,84	123,10
N2-C8-C9	122,87	122,52	122,46
C8-C9-C10	119,22	119,17	119,05
C9-C10-C11	117,72	118,00	118,20
C10-C11-C12	119,75	118,91	118,76
C11-C12-N2	123,24	122,96	122,93
C12-N2-C8	117,58	118,43	118,60
C9-C10-C13	122,47	123,19	123,13
C11-C10-C13	119,81	118,81	118,67
C10-C13-C14	119,08	118,70	118,44
C10-C13-O3	119,29	119,88	119,83
O3-C13-C14	121,63	121,42	121,73
Dihedral açıları (°)		(R <sup>2</sup> =0,6935)	(R <sup>2</sup> =0,6914)
C1-C2-C3-C4	-0,08	-0,08	-0,06
C1-C6-C5-C4	0,95	0,08	0,06
C3-C2-C1-N1	179,43	177,61	177,66
C2-C3-C4-C7	177,55	179,92	179,93
C3-C4-C7-O1	177,62	-179,92	-179,93
C3-C4-C7-O2	-3,78	0,08	0,06
N2-C8-C9-C10	0,08	-0,01	-0,01
N2-C12-C11-C10	0,87	-0,01	-0,01
C8-C9-C10-C13	-179,56	179,99	-179,99
C9-C10-C13-C14	4,07	-0,07	-0,08
C9-C10-C13-O3	-176,80	179,92	179,92
C5-C4-C7-N2	46,83	-179,53	-179,75
C5-C4-C7-O3	48,36	-178,42	-179,15
C5-C4-C7-C14	34,43	-2,27	-1,17

### 4.3. Kızılötesi Spektroskopisi

APAB bileşiğinin titreşim spektrumu deneysel olarak [13] 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  orta IR bölgesinde incelenmiştir. Bu kısımda, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için aynı bölgede teorik olarak B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotları kullanılarak titreşim frekanslarının hesaplamaları gerçekleştirildi. Bunlara ek olarak hesaplanan teorik titreşim frekansları deneysel değerlere daha fazla uyumlu olması için 0.9615 [63] ile çarpılarak skala edildi. Bununla birlikte teorik olarak elde edilen titreşim frekanslarının işaretlenmesinde Gauss View-05 simülasyon programından yararlanıldı.

Şekil 4.3. APAB'nin deneysel IR spektrumunu göstermektedir. APAB bileşiğinde 33 atom mevcuttur. Koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, 3N-6 bağıntısı gereği 93 tane teorik temel titreşim frekansı elde edilmiştir. Deneysel frekanslar ile bazı teorik frekanslar titreşim modları ile birlikte Tablo 4.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3. APAB bileşiğinin deneysel [13] ve teorik IR spektrumları.

Tablo 4.2. APAB için teorik ve deneysel titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

İşaretleme	Deneysel [13]	B3LYP/6-311++G(d,p)		HSEH1PBE/6-311++G(d,p)	
		R <sup>2</sup> =0,9872		R <sup>2</sup> =0,9878	
		Frek. <sup>a</sup>	Frek. <sup>b</sup>	Frek. <sup>a</sup>	Frek. <sup>b</sup>
v <sub>as</sub> (N-H)	-	3683	3541	3726	3583
v <sub>s</sub> (N-H)	-	3580	3442	3618	3479
v (O-H)	3340	3134	3013	3092	2973
v (C-H)-4AP	3180	3169	3047	3188	3065
v (C-H)-4AB	3180	3159	3037	3183	3060
v <sub>as</sub> (C-H) metil	2940	3091	2972	3124	3004
v <sub>s</sub> (C-H) metil	2940	3034	2917	3056	2938
v (C=O)-4AP	1613	1761	1693	1800	1731
v (C=O)-4AB	1613	1735	1668	1771	1703
δ (NH <sub>2</sub> )	-	1663	1599	1682	1617
δ (NH <sub>2</sub> ) + ρ(C-H)	-	1646	1583	1658	1594
v (C=C) + ρ(C-H) -4AP	-	1640	1577	1670	1606
v (C=C) + ρ(C-H) -4AB		1610	1548	1637	1574
v (C=C) + v (N=C) + ρ(C-H) -4AP		1597	1536	1630	1567
ρ(C-H) -4AB		1547	1487	1563	1503
δ <sub>s</sub> (=CH <sub>3</sub> )	1495	1478	1421	1470	1413
ρ (O-H)	-			1452	
t (=CH <sub>3</sub> )		1476	1419	(1499)	1396
t (=CH <sub>3</sub> )	1410	1469	1412	1461	1405
w (=CH <sub>3</sub> )	1330	1390	1336	1387	1334
v (=C=C=O)	1100	1296	1246	1340	1288
v (C=N)	1050	1280	1231	1318	1267
ρ (C-H)+ ρ(=CH <sub>3</sub> ) -4AP		1267	1218	1287	1237
ρ(C-H) -4AB		1196	1150	1197	1151
ρ (C-H) + ρ (N-H) -4AB		1134	1090	1145	1101
ρ(C-H) -4AP		1085	1043	1092	1050
ρ (N-H)-4AB		1072	1031	1077	1036
ρ (C-H)-4AB, -4AP		1025	986	1036	996
(C-H)dd-4AP, (O-H)dd		999	961	1023	984
(C-H)dd-4AB		988	950	977	939
(C-H)dd +(O-H)dd-4AB,(C-H)dd-4AP		984	946	-	--
ρ(=CH <sub>3</sub> ) -4AP		962	925	969	932
(C-H)dd-4AB	835	854	821	857	824
(C-H)dd-4AP	835	843	811	846	813

Frek.<sup>a</sup>: Skala edilmemiş frekanslar, Frek.<sup>b</sup>:0,9615 ile çarpılan frekanslar.

APAB bileşiğinde O-H gerilme titreşimi 3340 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir [13]. Teorik çalışmada Gauss-View-05 simülasyon programından yararlanarak yapılan işaretlemelede O-H gerilme titreşimi B3LYP/6-311++G(d,p) ile 3013 cm<sup>-1</sup> ve HSEH1PBE/6-311++G (d,p) ile 2973 cm<sup>-1</sup> değerlerinde elde edilmiştir. Burada her iki metottaki frekanslar birbirine yakın fakat deneysel değerlerden oldukça küçüktür.

APAB'nin FT-IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi  $3180\text{ cm}^{-1}$ 'de [13] gözlemlenmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G (d,p) ile yapılan hesaplamalarda asetilpiridin halkasındaki C-H titreşimleri sırasıyla  $3047\text{ cm}^{-1}$  ve  $3065\text{ cm}^{-1}$  olarak bulunurken, aminobenzoik halkasındaki C-H titreşimleri  $3037\text{ cm}^{-1}$  ve  $3060\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. FT-IR spektrumunda metil grubuna ait C-H gerilme titreşimi  $2940\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür [13]. Teorik hesaplamalarda ise simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri olarak iki sonuç elde edilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimleri  $2972$  ve  $2917\text{ cm}^{-1}$  iken HSEH1PBE/6-311++G (d,p) metodunda  $3004$  ve  $2938\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Beklendiği gibi asimetrik gerilme titreşim frekansları simetrik gerilme frekanslarından büyüktür.

FT-IR spektrumunda  $1613\text{ cm}^{-1}$ 'deki frekans C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [13]. Bu çalışmada B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda  $1693\text{ cm}^{-1}$  (AP halka) ve  $1668\text{ cm}^{-1}$  (AB halka), HSEH1PBE/6-311++G (d,p) metodunda ise  $1731\text{ cm}^{-1}$  (AP halka) ve  $1703\text{ cm}^{-1}$  (AB halka) olarak hesaplandı.

CH<sub>3</sub> fonksiyonel grubu için deneysel çalışmada  $1495\text{ cm}^{-1}$  frekansı açılı bükülme titreşimi olarak sunulmuştur [13]. Teorik olarak ise CH<sub>3</sub>'e ait makaslama titreşimi için B3LYP/6-311++G(dp) metodunda  $1421\text{ cm}^{-1}$  frekansında ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda ise  $1413\text{ cm}^{-1}$  frekansında hesaplanmıştır. Şekil 4.3. FT-IR spektrumundaki [13]  $1410\text{ cm}^{-1}$  frekansına karşılık B3LYP/6-311++G(dp) için  $1412\text{ cm}^{-1}$  frekansında ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) için  $1405\text{ cm}^{-1}$  frekansında CH<sub>3</sub> grubuna ait kıvrılma titreşimi olarak işaretlendi. Teorik hesaplamalarda O-H gerilme titreşim modundan sonra deneysel sonuca göre en büyük fark C=N gerilme titreşimde saptanmıştır. Deneysel olarak  $1050\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenen [13] bu titreşim frekansı B3LYP/6-311++G(dp) metodunda  $1231\text{ cm}^{-1}$  ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda  $1267\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. C-H düzlem dışı açılı bükülme titreşimi FT-IR spektrumunda  $835\text{ cm}^{-1}$  değerinde ölçülürken B3LYP/6-311++G(dp) yönteminde  $821\text{ cm}^{-1}$  ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) yönteminde  $824\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı.



Bunlara ek olarak iki teorik metodun frekansları arasındaki farklar incelendi. Genellikle B3LYP/6-311++G(dp) metodunun frekans değerleri diğer metottan daha küçük hesaplanmıştır. Sonuç olarak her iki metodun korelasyon katsayılarının çok yakın olduğu ve az farkla HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunun deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu görülmüştür.

#### 4.4. Moleküllerin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR Kimyasal Kayma Değerleri

NMR Spektroskopisi, kimya alanında moleküllerin yapı atamasında kullanılan önemli bir yöntemdir. Son dönemlerde kuantum kimyasal metotlar kullanılarak moleküler yapıların NMR spektrumlarının hesaplanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu durumlar göz önüne alınarak,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  atomların kimyasal çevreleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır.

##### 4.4.1. 4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ ) bileşiğinin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kayma değerleri

Bu çalışmada  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  bileşiğinin DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisindeki teorik kararlı hal geometrik yapısı elde edilmiştir. Bu geometrik yapının yine DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisindeki  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri TMS referans alınarak hesaplanmıştır. Tüm teorik hesaplamalarda B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları ve GIAO (gauge including atomic orbital) yaklaşımı [21] kullanılmıştır.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerlerine ait deneysel [13] ve teorik sonuçlar Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. APAB için deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm).

Atom	Deneysel [13]	B3LYP	HSEH1PBE
$^1\text{H}$		6-311++G(dp)	6-311++G(dp)
H(C2)	6,6	7,56	7,61
H(C6)	6,6	7,65	7,67
H(C3)	7,41	8,92	8,99
H(C5)	7,41	8,85	8,96
H <sub>A</sub> (N1)	-	4,80	4,79
H <sub>B</sub> (N1)	-	4,82	4,81

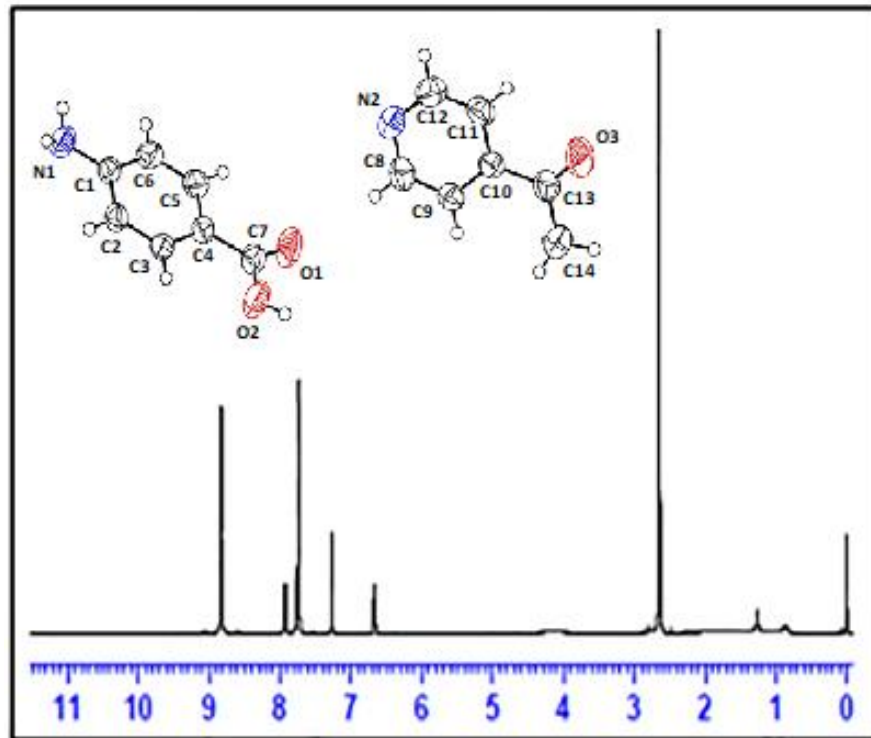
Tablo 4.3. (Devamı)

H (O2)	-	15,16	15,83
H (C8)	8,8	10,33	10,52
H (C12)	8,8	9,72	9,77
H (C9)	7,95	8,93	9,05
H (C11)	7,95	9,00	9,09
H <sub>A</sub> (C14)	2,64	2,93	2,96
H <sub>B</sub> (C14)	2,64	3,69	3,72
H <sub>C</sub> (C14)	2,64	3,69	3,72
<b><sup>13</sup>C</b>			
C1	151,21	163,40	160,73
C2	116,28	120,57	119,18
C6	116,28	121,01	119,71
C3	132,2	141,79	140,57
C5	132,2	141,81	140,79
C4	121,27	126,66	124,45
C7	170,20	178,51	176,18
C8	150,92	159,60	158,27
C12	150,92	158,82	157,14
C9	119,28	133,51	132,23
C11	119,28	129,96	129,00
C10	142,79	151,83	149,68
C13	197,33	212,11	209,44
C14	26,67	32,47	31,50

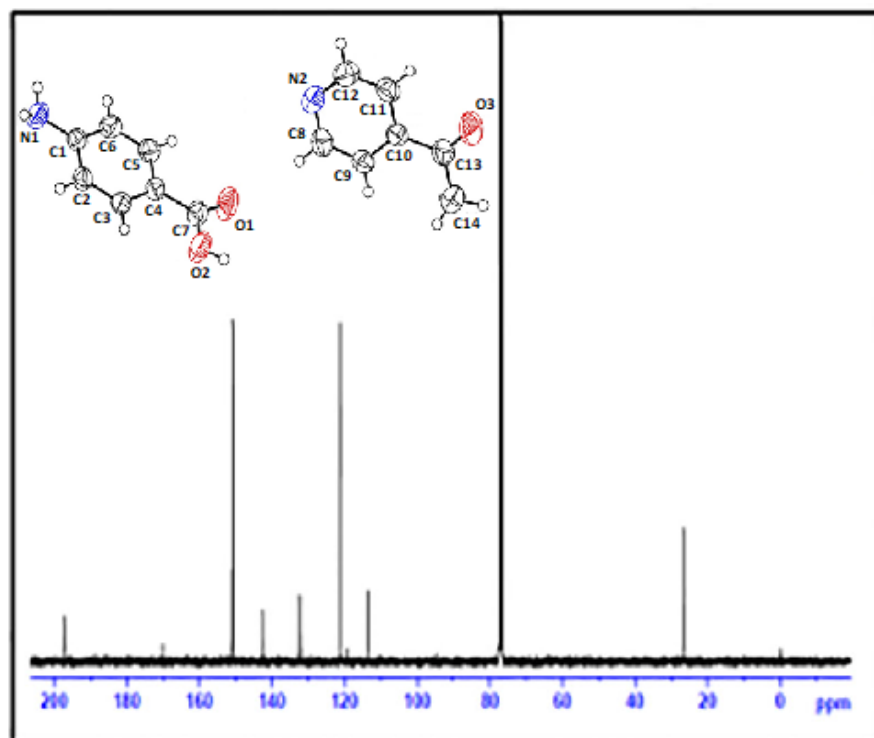
Deneysel <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri 197,33-26,67 ppm arasında bulurken B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotlarında sırasıyla 212,11-32,47 ppm ve 209,44-31,50 ppm aralığında hesaplanmıştır. C3 ve C5 atomlarının kimyasal çevreleri benzer olduğundan deneysel <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değeri 132,2 ppm [13] olarak kaydedilirken B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda 141,79/141,81 ppm ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunda 140,57/140,79 ppm olarak hesaplanmıştır. Buna göre her iki teorik değer hem birbirine göre hem de kendi içinde çok yakın hesaplanmıştır. Tablo 4.3. incelendiğinde teorik metotlar deneysel olarak tek pik gösteren diğer karbon atomlarının NMR değerlerinde de uyumlu sonuçlar vermiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotlarının <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma hesaplamalarında C1 atomunda 163,40/160,73 ppm, C4 atomunda 126,66/124,45 ppm, C10 atomunda 151,83/149,68 ppm ve C13 atomunda 212,11/209,44 ppm ve C14 atomunda 32,47/31,50 ppm olarak deneysel kimyasal kayma sinyallerine yakın değerler bulunmuştur.

B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunda tüm teorik  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel karşılıklarından büyük hesaplanmıştır. Teorik  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma sonuçları birbiriyle kıyaslandığında HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodu B3LYP/6-311++G(d,p) metodundan daha küçük değerler hesapladığından deneysel sonuçlar ile daha uyumludur.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  bileşiğinde 14 tane H atomu vardır [13] ve atomlara verilen numaralar ise bu çalışmada yapılmıştır. Deneysel çalışmada N1 ve O2 atomlarına bağlı hidrojen atomları için  $^1\text{H}$ -NMR değerleri mevcut değildir. Deneysel çalışmada [13] C2 ile C6, C3 ile C5, C8 ile C12 ve C9 ile C11 atomlarının kendilerine bağlı olan H atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan 4 tane  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma piki gözlenmiştir. C14 atomunun kendisine bağlı olan üç tane H atomlarında kimyasal çevreleri aynı olduğundan 1 tane  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma piki gözlenmiştir. Toplamda 5 adet  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma pik mevcuttur. Teorik hesaplamalarda ise aynı atoma bağlı protonların (H) kimyasal kayma değerleri yakın hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada en büyük  $^1\text{H}$ -NMR sinyali 8,8 ppm ile C8 ile C12 atomlarına bağlı hidrojen atomlarına ve en küçük kimyasal kayma değeri 2,64 ppm ile C14 atomuna bağlı hidrojen atomlarına aittir. Teorik hesaplamalarda da bu uyum sağlanmıştır. Teorik olarak en büyük kimyasal kayma değeri B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotlarında sırasıyla 10,33 ve 10,52 ppm ile C8 atomuna bağlı H atomu için, en küçük değer ise 2,93 ve 2,96 ppm ile C14'a bağlı H atomu için hesaplanmıştır. Ayrıca her iki metottaki  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri burada da deneysel sonuçlardan büyük çıkmıştır. Bununla birlikte B3LYP/6-311++G(d,p) metodundaki sonuçlar HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodundaki sonuçlardan küçük hesaplandığı için deneysel kimyasal kayma sonuçlarına daha uyumlu olduğu saptanmıştır.



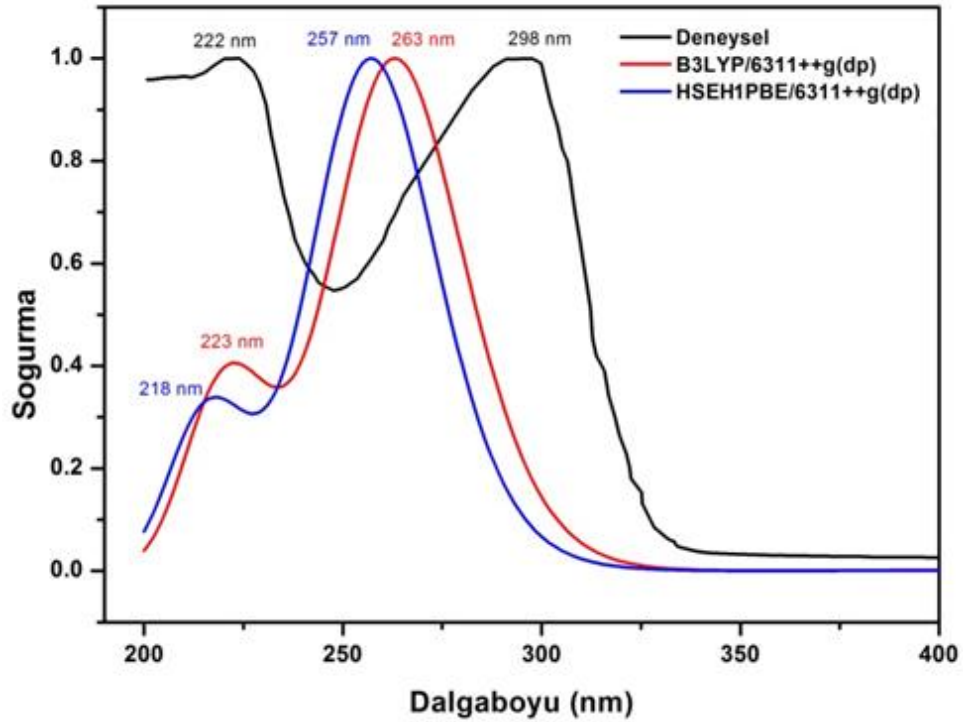
Şekil 4.4. APAB bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu [13].



Şekil 4.5. APAB bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu [13].

#### 4.5. Elektronik Özellikler ve FMO Enerjileri

APAB bileşiğinin deneysel UV-Vis-NIR geçirgenlik spektrumu katı kristal fazında 200-900 nm aralığında T. Daisy ve arkadaşları tarafından alınmıştır [13]. Bu kısımda ise teorik UV-Vis hesaplamaları gaz fazında TD-B3LYP/6-311++G(d,p) ile TD-HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen UV-Vis soğurma grafikleri Şekil 4.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. APAB bileşiğinin katı fazında deneysel ( $A=-\log T$  [13]) ve gaz fazında teorik soğurma spektrumu.

Deneysel çalışmadaki 298 nm ile 222 nm'deki en yüksek elektronik soğurmaları karşılık teorik olarak sırasıyla B3LYP metodunda 263 nm (H→L+2 (+%37)/H→L+3 (+%24)/H→L+5 (+%23)/H→L+4 (+%12)) ve 223 nm (H-7→L (+%88)/H-4→L+1 (+%8)), HSEH1PBE metodunda ise 257 nm (H→L+2 (+%71)/H→L+3 (+%8)/H-4→L (+%7)/H→L+5 (+%5)) ve 218 nm (H-7→L (+%82)/H-4→L+1 (+%7)) elde edilmiştir. Her iki metotta teorik olarak hesaplanan maksimum soğurma dalgaboyları karşılaştırıldığında, gaz fazındaki hesaplamalarda B3LYP'deki dalgaboyları daha büyüktür. Deneysel maksimum soğurma dalgaboyları ile kıyaslandığında ise TD-B3LYP/6-311++G(d,p) metodunun sonuçları daha yakındır.

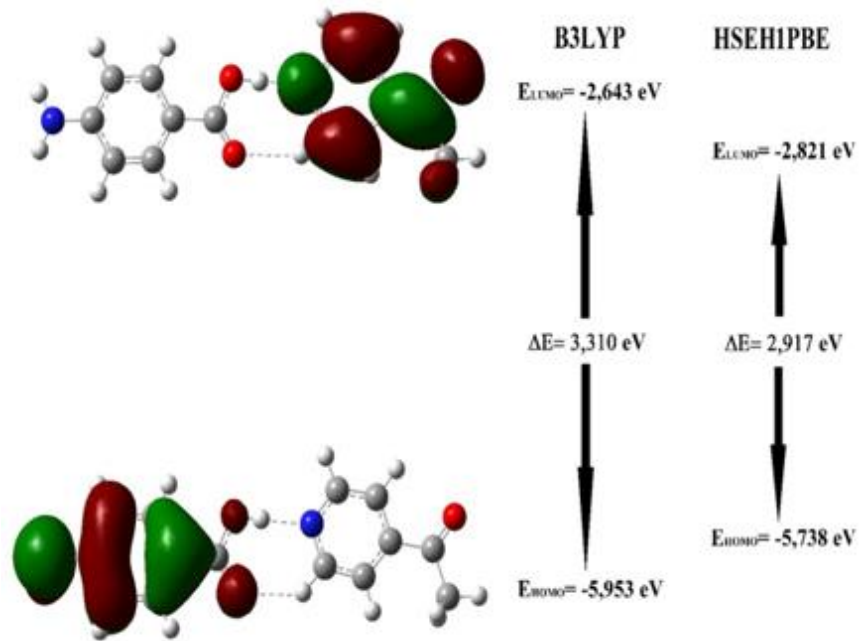
Tablo 4.4. APAB'ye ait deneysel ve teorik elektronik soğurma değerleri, elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.

Deneysel soğurma $\lambda(\text{nm})$ [13]	TD-B3LYP/6-311++G (d,p)			TD-HSEH1PBE/6-311++G(d,p)		
	$\lambda$ (nm)	Os. şiddeti	Başlıca katkılar	$\lambda$ (nm)	Os. şiddeti	Başlıca katkılar
	416	0,0010	H→L (+%100)	428	0,0010	H→L (+%100)
	302	0,0002	H-1→L (+%100)	305	0,002	H-1→L (+%100)
	283	0,0128	H→L+1 (+%100)	285	0,0088	H→L+1 (+%100)
	279	0,0015	H-5→L (+%96)	273	0,0015	H-5→L (+%95)
	266	0,1227	H-4→L (+69%) H→L+2 (%17)	260	0,0889	H-4→L (+85%) H→L+2 (%7)
	265	0,1675	H→L+2 (+%38) H-4→L (+%23) H→L+4 (+%15) H→L+3 (+%12)	259	0,0574	H→L+3 (+%69) H-1→L+2 (+%18) H→L+2 (+10%)
<b>298</b>	<b>263</b> ( $\lambda_{\text{mak}}$ )	<b>0,2580</b>	H→L+2 (+37%) H→L+3 (+24%) H→L+5 (+23%) H→L+4 (+12%)	<b>257</b> ( $\lambda_{\text{mak}}$ )	0,3775	H→L+2 (+%71) H→L+3 (+%8) H-4→L (+7%) H→L+5(+5%)
	248	0,0025	H-6→L (+98%)	243	0,0023	H-6→L (+99%)
	225	0,0029	H-1→L+1 (+97%)	225	0,0013	H-1→L+1 (+98%)
	224	0,0029	H→L+7 (+41%) H→L+9 (+31%) H→L+8 (+15%)	219	0,0025	H→L+7 (+49%) H→L+8 (+40%) H→L+9 (+7%)
<b>222</b>	<b>223</b> ( $\lambda_{\text{mak}}$ )	<b>0,2155</b>	H-7→L (+88%) H-4→L+1 (+8%)	<b>218</b> ( $\lambda_{\text{mak}}$ )	<b>0,1742</b>	H-7→L (+82%) H-4→L+1 (+7%)

Tablo 4.5. APAB bileşiğinin teorik olarak hesaplanan elektronik özellikleri.

Parametreler	B3LYP	HSEH1PBE
$E_{HOMO}$ (eV)	-5,953	-5,738
$E_{LUMO}$ (eV)	-2,643	-2,821
$\Delta E$	3,310	2,917
$I$ (eV)	5,953	5,738
$A$ (eV)	2,643	2,821
$\chi$ (eV)	4,2978	4,2793
$\eta$ (eV)	1,6548	1,4584
$S$ (eV) <sup>-1</sup>	0,604	0,686
$E_{TOTAL}$ (a.u)	-877,38	-876,44

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), sınır moleküler orbitalleri (FMOs) olarak da isimlendirilir. Bir molekülün HOMO ve LUMO orbital enerji değerlerinden yararlanılarak iyonlaşma potansiyeli ( $I$ ), elektron ilgisi ( $A$ ), elektronegatifliği ( $\chi$ ), kimyasal sertliği ( $\eta$ ) ve kimyasal yumuşaklığı ( $S$ ) hesaplanabilir [64]. Bu değerler APAB bileşiği için Tablo 4.5.'de verilmiştir. Her iki metottaki HOMO ve LUMO görüntüleri aynı olduğu için Şekil 4.7.'de sadece B3LYP/6-311++G(dp) ile hesaplanan orbitaller verilmiştir.



Şekil 4.7. APAB bileşiğinin gaz fazına ait teorik HOMO ve LUMO orbitalleri.

HOMO ve LUMO enerjileri B3LYP/6-311++G(dp) ile -5,953 ve -2,643 eV olarak hesaplanırken, HSEH1PBE/6-311++G(dp) ile de -5,738 ve -2,821 eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkı HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodunda

2,917 eV olarak hesaplanırken yüzde 14 daha büyük bir değer ile B3LYP/6-311++G(dp) metodunda 3,310 eV olarak hesaplanmıştır. Bir moleküle ait moleküler reaktivite, elektrik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde sınır molekül orbitaller (FMO) önemli bir rol oynamaktadır. Kuantum mekaniksel hesaplamalar yoluyla moleküler orbitallerin görüntülenmesi moleküllerin kimyasal reaksiyon ve UV-Vis spektrumlarının anlaşılmasında, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığının büyük olması molekülün kararlı bir yapıda olduğunu, küçük olması ise daha reaktif bir molekül olduğunu temsil eder [65]. Buna göre B3LYP/6-311++G(dp) metodunda hesaplanan moleküler yapı daha kararlıdır. Ayrıca Tablo 4.5.'e bakıldığında diğer parametrelerin her iki metot için yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

#### 4.6. Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Analiz

Doğrusal olmayan optik etki, yoğun bir ışık demetinin elektrik alan bileşenine karşı dielektrik malzemenin atomik seviyede verdiği tepki olarak tanımlanır. Işık bir malzeme boyunca ilerlerken, elektron ve atomlar ışık dalgasının elektromanyetik alanıyla etkileştiğinde yük dağılımında konumsal ve zamansal değişimler meydana gelir [66-67]. Yüklü parçacıklara alan tarafından uygulanan kuvvetin temel etkisi değerlik elektronlarının normal orbitallerinde yer değiştirilmeleri şeklinde olur. Bu durum, makroskobik karşılığı kutuplanma olan elektrik dipollerini meydana getirir. Spektroskopide ve moleküler optikte çok önemli olan kutuplanabilirlik, moleküler sistemin yük yoğunluğunun ve elektronik dağılımının bir ölçüsüdür. Sonuçta doğrusal olmayan optik, giriş dalgasından frekans, faz veya genlik olarak farklı dalgalar üretebilmek için elektromanyetik dalga ile malzemenin etkileşimini yani ışığın madde ortamındaki davranışını inceleyen çalışma alanıdır [68].

Bir moleküldeki dipol moment molekül boyunca yük hareketinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentinin yönü moleküldeki pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır. Dipol moment, moleküler kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik değerleri ne kadar yüksek olursa moleküler sistemin NLO özellikleri de aynı derecede yüksektir.



Moleküler sistemlerin kutuplanabilirliğinin ve birinci dereceden yüksek kutuplanabilirliğinin önemi molekül içi yüklerin belirlenmesinde hayati bir role sahip olan alıcı-verici gruplar arasındaki elektronik iletişimin etkinliğinden kaynaklanmaktadır [69].

NLO maddeleri endüstriyel uygulamalarda ve bilgi işlem teknolojisinde önemli bir rol oynar. Bununla birlikte son yıllarda uygulamalı lineer olmayan optik görüşünü de popüler seviyeye taşıdı. Bu durum artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nano malzemenin kayda değer biçimde lineer olmayan optik özelliklere sahip olduğunu gösterdi [70].

APAB'nin toplam statik dipol momentini ( $\mu$ , Debye), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ , esu), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\langle\Delta\alpha\rangle$ , esu) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ , esu) parametreleri B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri ile teorik olarak hesaplanmış ve Tablo 4.6.'da literatürde çok sık kullanılan pNA (para-nitroanilin) molekülünün değerleriyle [71,72] birlikte gösterilmektedir. Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi APAB'nin her iki metotta  $\langle\Delta\alpha\rangle$  yönelime bağlı kutuplanabilirlik,  $\langle\alpha\rangle$  ortalama kutuplanabilirlik,  $\langle\beta\rangle$  birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ve  $\mu$  toplam statik dipol moment değerleri çok yakın hesaplanmıştır.

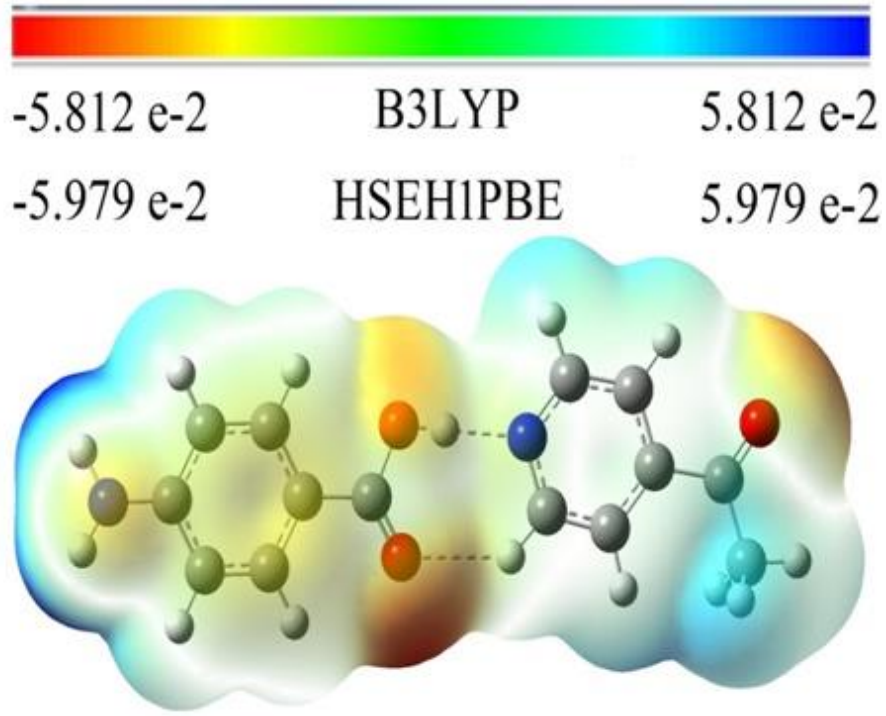
Tablo 4.6. APAB bileşiği için hesaplanan teorik doğrusal olmayan optik parametreler.

Özellik	pNA [71,72]	B3LYP 6-311++G(d,p)	HSEH1PBE 6-311++G(d,p)
$\mu$	6,2	2,014	1,944
$\langle\alpha\rangle$	$22 \times 10^{-24}$ esu	$29,4 \times 10^{-24}$ esu	$29,0 \times 10^{-24}$ esu
$\Delta\alpha$	-	$25,3 \times 10^{-24}$ esu	$24,8 \times 10^{-24}$ esu
$\langle\beta\rangle$	$8 \times 10^{-30}$ esu	$14,1 \times 10^{-30}$ esu	$13,7 \times 10^{-30}$ esu

Bununla beraber pNA molekülünün sonuçları ile kıyaslandığında yaklaşık olarak APAB bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) yönteminde hesaplanan  $\mu$  değerleri 3,1 kat daha küçük,  $\langle\alpha\rangle$  değerleri 1,34 kat ve  $\langle\beta\rangle$  değerleri 1,76 kat daha büyüktür. HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yönteminde hesaplanan  $\mu$  değerleri 3,2 kat daha küçük,  $\langle\alpha\rangle$  değerleri 1,32 kat ve  $\langle\beta\rangle$  değerleri 1,71 kat daha büyüktür. Buna göre APAB bileşiği NLO malzemeler için iyi bir numune olduğu teorik olarak da görülmektedir.

#### 4.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Analizi

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası genellikle bir molekülün şekli, büyüklüğü ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi vermesi için kullanılan bir araçtır. Ayrıca biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kimyasal reaksiyondaki reaktif bölümleri ve hidrojen bağı etkileşimleri göstermek için kullanılmaktadır [73]. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası hesaplanan elektron yoğunluğunun renkli olarak kodlanmış şeklidir. MEP yüzey haritasındaki kırmızı renkli kısımlar negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun en fazla olduğu kısımları, mavi renkli kısımlar ise pozitif yüklü ve elektron yoğunluğunun en az olduğu kısımları temsil etmektedir. [74]. MEP haritası moleküldeki elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonların oluşabileceği bölgelerin öngörülmesinde ve hidrojen bağının oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. En yüksek potansiyelli mavi renkli pozitif bölgeler nükleofil ataklar ile ilgiliyken, en düşük potansiyelli kırmızı renkli negatif bölgeler elektrofil ataklar ile ilgilidir [75]. Şekil 4.8.'de APAB'nin B3LYP/6-311++G(dp) metodundaki hesaplamalarından elde edilen MEP görüntüsü verilmektedir. Buna göre potansiyeli en düşük kırmızı bölgeler O1, O2 ve O3 atomları üzerindeyken, potansiyeli en yüksek mavi bölgeler 4-aminobenzoik asit'deki NH<sub>2</sub> hidrojen atomlarının ve 4-asetilpiridin'deki CH<sub>3</sub> hidrojen atomlarının üzerinde hesaplanmıştır. Buna göre pozitif ve negatif potansiyel kısımların bileşiğin zıt taraflarında olması dipol moment, kutuplanabilirlik ve birinci mertebeye yüksek kutuplanabilirlik parametrelerinde artışa neden olmaktadır. Ayrıca, pozitif potansiyeye sahip olan NH<sub>2</sub> grubu ile negatif potansiyeye sahip olan O atomları arasında oluşan hidrojen bağlarının da molekülün NLO özelliklerinde iyileşmeye sebep olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8. APAB bileşiğinin B3LYP/6-311++G(d,p) - HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları ile alınan MEP görüntüsü.

#### 4.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Doğal bağ orbital (NBO) analizi molekül içi ve moleküller arası bağları, moleküler sistemde meydana gelen yük transferlerini veya konjugatif etkileşimleri incelemek için etkili bir yöntemdir [76]. Bu etkileşimleri anlayabilmek için minimum enerjideki kararlı yapı üzerine doğal bağ orbitali (NBO) analizi gerçekleştirildi. Kararlılık enerjisi  $E^{(2)}$  her bir verici ( $i$ ) ve alıcı ( $j$ ) için aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir [77-80].

$$E^{(2)} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4.1)$$

bu ifadede  $q_i$  verici orbitalin nüfus yoğunluğu  $\varepsilon_i$  ve  $\varepsilon_j$  NBO Fock matrisindeki köşegen elemanları,  $F(i,j)$  NBO Fock matrisindeki köşegen olmayan elemanları göstermektedir. APAB bileşiğinde NBO elektron yoğunluk yerelliğinin bozulmasını ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplandı. Elde edilen veriler Tablo 4.7.'de gösterilmektedir. Tablo 4.7.'ye bakıldığında molekül içerisinde kuvvetli etkileşimlerin ve yük

geçişlerinin varlığı açıkça gözlenmektedir. En yüksek enerji değeri  $\sigma(\text{C9-H9})$  ile  $\sigma^*(\text{C6-C5})$  arasında 858,12 kcal/mol ve 683,90 kcal/mol olarak sırasıyla B3LYP ve HSEH1PBE metotlarıyla hesaplanmıştır. Diğer en büyük enerji değerleri ise  $\sigma(\text{C12-H12})$  ile  $\sigma^*(\text{C6-C5})$  ve  $\sigma(\text{C9-C8})$  ile  $\sigma^*(\text{C10-C13})$  arasında B3LYP için 668,38 ve 527,20 kcal/mol, HSEH1PBE için 525,87 ve 485,23 kcal/mol olarak elde edilmiştir. NBO analizi ile belirlenen ve Tablo 4.7.'de listelenen güçlü yük aktarım etkileşimleri incelenen yapının NLO özelliklerinin değerlendirilmesine katkı sağlamaktadır.

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

Tip-Bağ	Tip-Antibağ	$E^{(2)}$ <sup>a</sup> (kcal/mol)		$E(j)-E(i)$ <sup>b</sup> (a.u.)		$F(i,j)$ <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
$\pi(\text{C3-C2})$	LP*(1) C1	55,71	55,03	0,14	0,14	0,095	0,094
$\pi(\text{C6-C5})$	LP*(1) C1	55,86	55,26	0,14	0,14	0,095	0,094
$\sigma(\text{C12-H12})$	$\sigma^*(\text{C6-C5})$	668,38	525,87	0,23	0,29	0,347	0,348
$\sigma(\text{C9-H9})$	$\sigma^*(\text{C6-C5})$	858,12	683,90	0,32	0,39	0,467	0,458
$\sigma(\text{C8-H8})$	$\sigma^*(\text{C4-C3})$	287,88	291,71	0,42	0,44	0,310	0,322
$\sigma(\text{N2-C8})$	$\sigma^*(\text{C10-C13})$	328,67	302,51	0,55	0,59	0,386	0,383
$\pi(\text{C13-O3})$	$\sigma^*(\text{C10-C13})$	518,79	393,12	0,11	0,14	0,211	0,209
$\sigma(\text{C9-C8})$	$\sigma^*(\text{C10-C13})$	527,20	485,23	0,42	0,46	0,425	0,426
$\sigma(\text{C8-H8})$	$\sigma^*(\text{C9-C8})$	405,66	411,66	1,33	1,39	0,656	0,675
LP(1)N1	LP*(1) (C1)	56,26	58,03	0,18	0,18	0,116	0,117
LP(1)C4	$\pi^*(\text{C3-C2})$	107,74	109,35	0,09	0,09	0,107	0,106
LP(1)N2	$\sigma^*(\text{O2-H2})$	32,85	36,99	0,69	0,69	0,136	0,145
LP(1)O1	$\sigma^*(\text{C8-H8})$	2,35	2,29	1,27	1,27	0,049	0,048

Tablo 4.7.'e bakıldığında O—H $\cdots$ N türü hidrojen bağı etkileşmesinin var olduğunu gösteren LP(1)N2 $\rightarrow$  $\sigma^*(\text{O2-H2})$  etkileşim enerji değeri her iki metotta sırasıyla 32,85/36,99 kcal/mol olarak hesaplandı. Benzer bir şekilde C—H $\cdots$ O türü hidrojen bağı etkileşmesinin varlığını ispatlayan LP(1)O1 $\rightarrow$  $\sigma^*(\text{C8-H8})$  etkileşim enerjisi de sırasıyla 2,35/2,29 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 4.8.'de MEP haritasında gösterilmektedir.

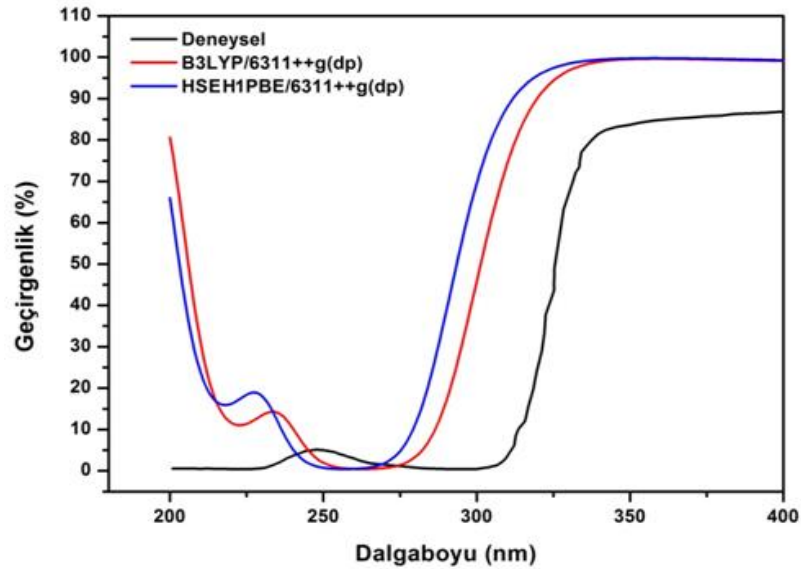
B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemlerinde O2—H2 $\cdots$ N2 hidrojen bağı uzunluğu 1,79/1,73 Å ve C8—H8 $\cdots$ O1 hidrojen bağı uzunluğu ise 2,36/2,29 Å olarak hesaplandı.

#### 4.9. Optiksel Sabitler

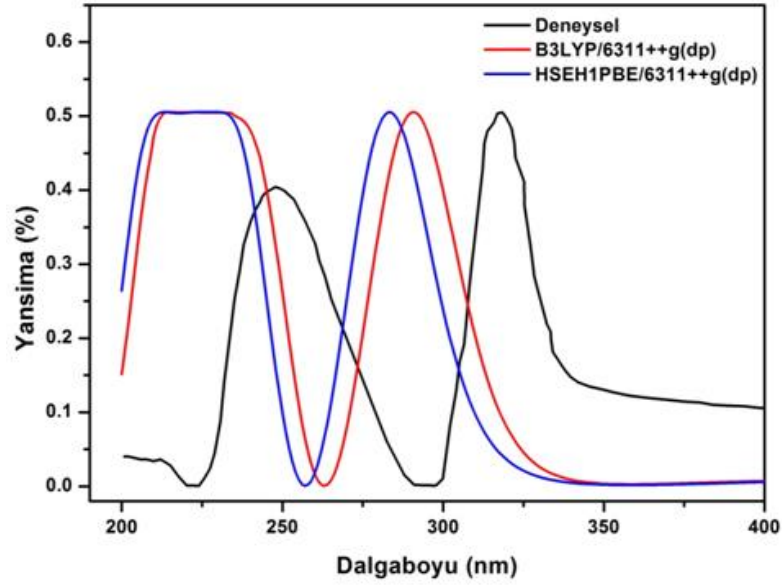
APAB bileşiği T. Daisy ve arkadaşları tarafından sentezlenerek 200-900 nm arasında UV-Vis-NIR yüzdelerlik geçirgenlik spektrumunu alınmıştır [13]. Fakat APAB bileşiği için deneysel olarak  $n$  kırılma indisi,  $k$  sönüm katsayısı,  $\epsilon_r$  gerçekte dielektrik sabiti,  $\epsilon_i$  sanal dielektrik sabiti ve  $E_g$  yasak enerji aralığı gibi optiksel özellikleri ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır.

Dolayısıyla bu çalışmada hem deneysel olarak yapılan çalışmadan alınan [13] hemde B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarıyla teorik olarak hesaplanan UV-Vis spektrumlarını kullanarak optiksel sabitlere ait grafikleri elde etmek suretiyle karşılaştırma yapıldı. Bunun için APAB bileşiğinin optiksel özelliklerinin deneysel sonuçları ile gaz fazındaki teorik hesaplamalar karşılaştırıldı. Aşağıda tüm deneysel ve teorik çalışmalara ait olan yüzdelerlik geçirgenlik ve yansımaya grafikleri verilmiştir.

Ayrıca morötesi-görünür bölgedeki (UV-Vis) soğurma, geçirgenlik, yansımaya ve optiksel parametrelerin grafikleri 350-700 nm aralığında sabit olduğundan grafikler 400 nm'ye kadar sunulmuştur.



Şekil 4.9. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik ( $T=10^{-A}$  [13]) yüzdelerlik geçirgenlik spektrumları.



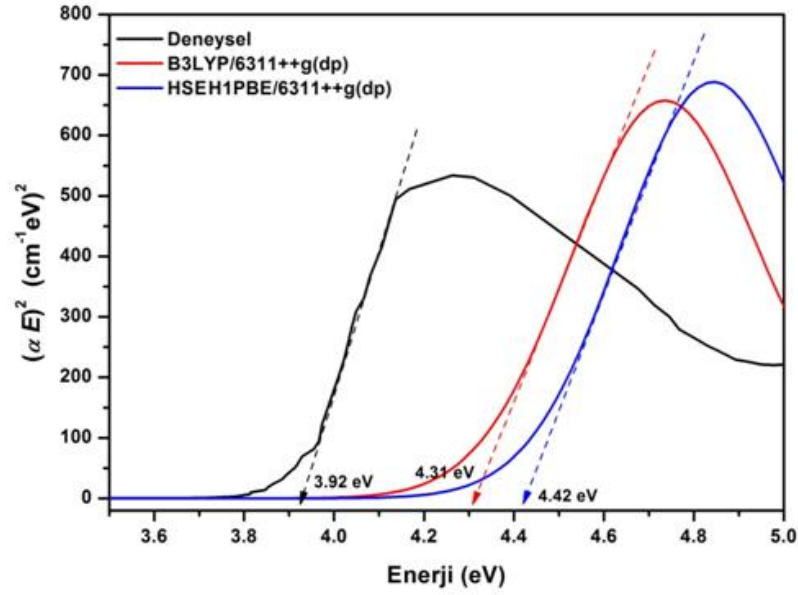
Şekil 4.10. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik yüzdelerlik yansımaları.

#### 4.9.1. Yasak enerji aralığı

Geçirgenlik ve yansımaları optiksel özellikleri incelemek için kullanılmaktadır. Optik geçişin türü ve yasak enerji aralığı Tauc ve Ment's modeli ile elde edilebilir. Bu model aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir. [81,82].

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^m \quad (4.2)$$

burada A bir sabit olmak üzere  $\alpha$  soğurma katsayısını,  $h\nu$  foton enerjisini,  $E_g$  yasak enerji aralığını gösterir. Üstel ifade olan m sayısı izinli doğrudan geçiş için 1/2 değerine, dolaylı geçiş için 2 değerine eşittir. Bu çalışmada  $m=1/2$  alınarak elde edilen Şekil 4.11.'deki  $(\alpha E)^2-E$  grafiklerinden yasak enerji aralığı değerleri deneysel olarak 3,92 eV, B3LYP/6-311++G(dp) metodu için 4,31 eV ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metodu için 4,42 eV olarak bulunmuştur. Her iki teorik metotta yasak enerji aralık değerleri deneysel değerden büyük bulunmuştur. Bununla birlikte B3LYP/6-311++G(dp) metodu ile elde edilen değer deneysel sonuca daha yakındır.



Şekil 4.11. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik yasak enerji aralığı.

#### 4.9.2. Kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k)

Kompleks kırılma indisi, gerçek ve sanal kırılma indislerinin toplamı olarak adlandırılmaktadır.

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

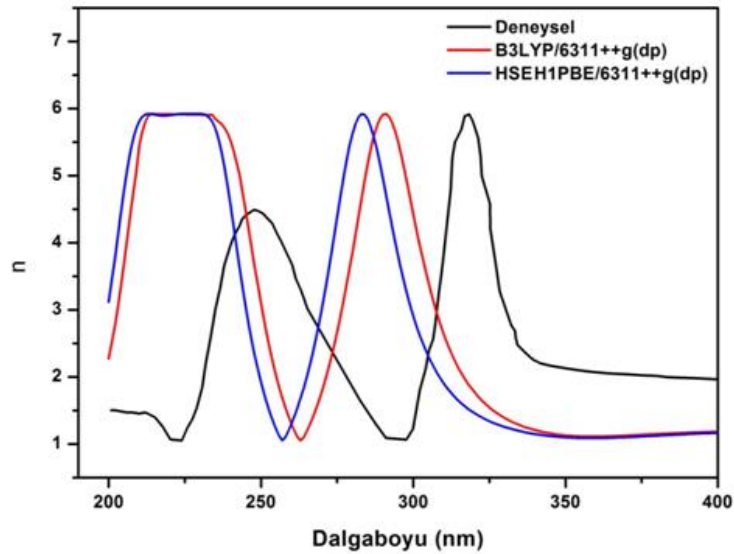
Denklemdaki  $n$  gerçek kırılma indisi,  $k$  ise sanal kırılma indisi gösterir ve sönüm katsayısı olarak da ifade edilmektedir. Optiksel malzeme tasarımında kırılma indisi önemli bilgiler vermektedir. Bu nedenle kırılma indisindeki değişiklikleri incelemek materyallerin optiksel özelliklerini kontrol etmeyi sağlamaktadır. Bileşiğin  $n$  kırılma indisi ve  $k$  sönüm katsayısı grafiklerini elde etmek için aşağıdaki denklemlerde Şekil 4.9.'daki  $T$  geçirgenlik ve Şekil 4.10.'daki  $R$  yansımaya spektrum değerleri kullanıldı [82-84]. Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $\lambda$  dalga boyu ve  $d$  ışığın numuneden geçerken aldığı mesafe olarak ifade edilmektedir.

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

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

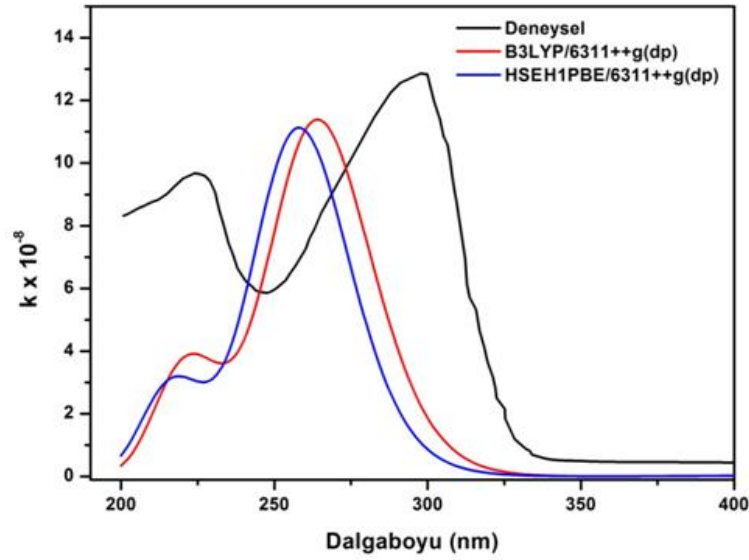
$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.6)$$

APAB bileşiminin Şekil 4.12.'deki deneysel ve teorik  $n$  kırılma indis eğrileri 200-350 nm aralığında benzer bir biçimde değişim gösterirken sonrasında 700 nm'ye kadar sabit kalmaktadır. Deneysel ve teorik kırılma indisleri yaklaşık olarak minimum 1 ve maksimum 6 değerlerini almaktadır. Teorik kırılma indislerinde maksimum değerlere karşılık gelen dalgalı boyları birbirine çok yakın iken deneysel maksimum dalgalı boylarından biraz daha düşüktür. Şekil 4.13.'de deneysel ve teorik  $k$  sönüm katsayısı eğrileri 350 nm'ye kadar maksimum ve minimum değerler arasında değişim gösterdikten sonra kırılma indislerine benzer şekilde 700 nm'ye kadar sabit devam etmektedir. Yine teorik sönüm katsayısı grafiklerinde de maksimum dalgalı boyları çok yakındır. Sönüm katsayısı değerleri çok küçük olup  $10^{-8}$  mertebesinde dir. Son olarak Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'den de görüldüğü üzere  $n$  kırılma indisi ile  $k$  sönüm katsayısı grafikleri 200 ile 320 nm arasında ters davranış sergilemektedir.



Şekil 4.12. APAB bileşiminin deneysel ve teorik kırılma indisleri.





Şekil 4.13. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik sönüm katsayıları.

#### 4.9.3. Gerçek ve sanal dielektrik sabiti

Kompleks dielektrik sabiti, gerçek ve sanal dielektrik sabitlerinin toplamı olarak yazılmaktadır.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.7)$$

Şayet bir materyalin  $n$  kırılma indisi ve  $k$  sönüm katsayısı biliniyorsa aynı materyalin dielektrik sabitleri aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak bulunur [82-84].

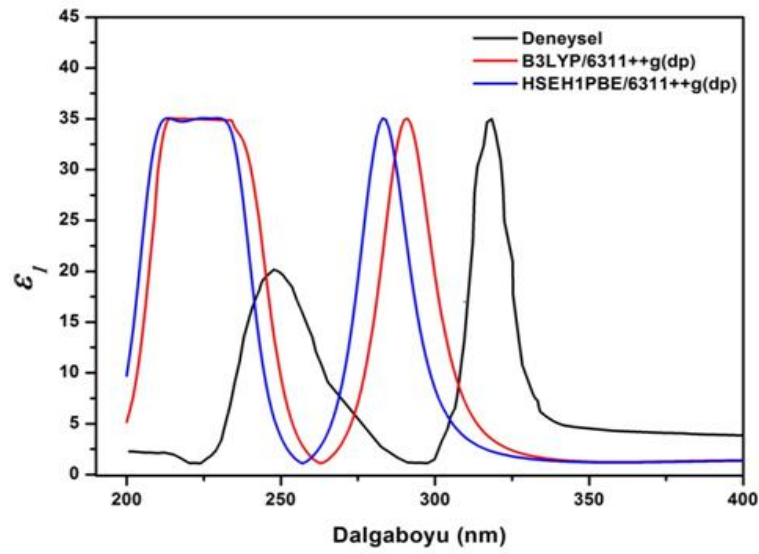
$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (4.8)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4.9)$$

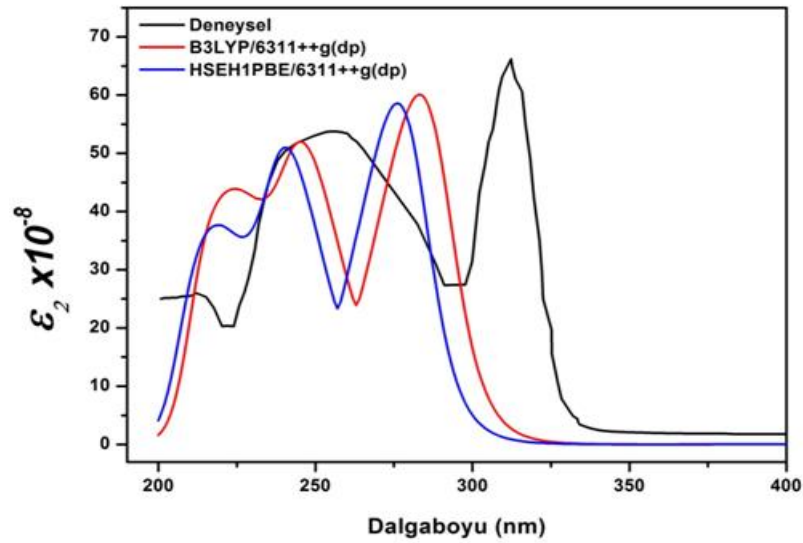
Dolayısıyla Şekil 4.14.'deki gerçek dielektrik sabitlerinin ve Şekil 4.15.'deki sanal dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler Şekil 4.12.'deki  $n$  kırılma indisi ve Şekil 4.13.'deki  $k$  sönüm katsayıları kullanılarak elde edildi.

Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'de ortaya konan grafiklerden de görüldüğü üzere teorik olarak hesaplanan gerçek ve sanal dielektrik sabitleri deneysel olanlar ile

karşılaştırıldığında herbiri kendi içinde dalgaboyuna göre benzer davranış sergilemektedir. Gerçek ve sanal dielektrik sabitleri 200-350 nm arasında farklı dalgaboylarında pikler gösterdikten sonra 700 nm'ye kadar sabit değerdendir. Deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabitleri 2,5'dan 35'kadar farklı dalga boylarında değişim göstermektedir. Ayrıca  $k$  sönüm katsayısı  $10^{-8}$  mertebesinde olduğundan denklem 4.8'den de anlaşılacağı gibi  $\epsilon_1$  gerçek dielektrik sabitinin grafik eğrileri tamamen  $n$  kırılma indisi ile aynıdır. Diğer taraftan denklem 4.9'da  $\epsilon_2$  sanal dielektrik sabiti  $k$  sönüm katsayısı gibi  $10^{-8}$  mertebesindeki değerlere sahiptir.



Şekil 4.14. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik gerçek dielektrik sabitleri.



Şekil 4.15. APAB bileşiğinin deneysel ve teorik sanal dielektrik sabitleri.

## BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

4-asetilpiridin:4-aminobenzoik asit (APAB) bileşiği daha önce sentezlenerek yapısı ve özellikleri spektroskopik yöntemler ile incelendi [13]. Bu çalışmada ise APAB bileşiği için teorik hesaplamalar yapılarak deneysel sonuçlarla arasındaki uyum incelendi. Teorik hesaplamalar hibrit yoğunluk fonksiyoneli olarak bilinen B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiğin en kararlı taban durumuna ait geometrik yapısını elde etmek için her iki metotta gaz fazında optimizasyon hesaplamaları yapıldı.

Teorik olarak elde edilen geometrik yapı parametrelerinin deneysel sonuçlar ile olan korelasyon katsayıları incelendiğinde aralarında önemli bir fark olmamakla birlikte B3LYP/6-311++G(d,p) metodunun daha uyumlu olduğu görüldü. APAB bileşiğinin teorik dihedral açı sonuçlarına göre her iki halka deneysel sonuçlarda olduğu gibi düzlemsel olarak hesaplandı. Ancak teorik yapıdaki AP ve AB halka düzlemlerinin birbirine göre pozisyonları deneysel sonuca göre oldukça farklı hesaplandı. Bunun dışında genel olarak ifade edilirse her iki teorik metodun sonuçları deneysel parametreler ile iyi bir uyum içindedir.

APAB bileşiğinin teorik titreşim frekansları hesaplanırken yine aynı metotlar kullanıldı. Teorik çalışmada bileşik gaz fazında olduğundan teorik titreşim frekansları 0,9615 [63] ile çarpıldı ve deneysel frekans sonuçlarına daha yakın değerler elde edildi. Teorik hesaplamaların sonuçları karşılaştırıldığında her iki metodunda bu uyumu sağladığı görülmektedir. Teorik hesaplamalarda en büyük fark O-H, C-H ve C-N atomlarına ait gerilme titreşimlerinde saptanmıştır. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu genellikle titreşim frekans değerlerini HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodundan daha küçük hesaplamıştır. Her iki metodun deneysel sonuçlar ile arasındaki korelasyon

katsayılarının çok yakın olduğu ve az farkla HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunun daha uyumlu olduğu görülmüştür.

APAB bileşiği üzerine B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma hesaplamaları gerçekleştirildi. Teorik hesaplamaların tümünde sonuçlar deneysel değerlerden büyük bulundu.  $^1\text{H-NMR}$  kimyasal kayma hesaplamalarında B3LYP/6-311++G(d,p) metodundaki değerler diğer metoda göre daha küçük olduğundan deneysel  $^1\text{H-NMR}$  kimyasal kayma sonuçları ile daha uyumludur. Bunun tersi olarak teorik  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma sonuçları birbiriyle kıyaslandığında ise HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodunun daha küçük kimyasal kayma değerleri hesapladığı ve dolayısıyla deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu görülmüştür

Teorik UV-Vis spektrumları kullanılarak elektronik geçişler elde edildi. Teorik maksimum soğurma dalga boyları deneysel soğurma piklerine yakın hesaplandı. Bunun devamında her iki metot için toplam enerji, HOMO-LUMO orbital enerjileri,  $\Delta E$  enerji farkı ve diğer elektronik özellikler hesaplandı. Her iki metot için bu parametrelerin değerleri yakın bulunurken  $\Delta E$  enerjisi B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda diğer metoda göre yaklaşık olarak %14 daha fazla hesapladı. Buradan B3LYP/6-311++G(d,p) metodundaki moleküler yapının daha kararlı olduğu anlaşıldı.

Kurtz ve Perry toz tekniği, doğrusal olmayan optik malzemelerin ikinci harmonik üretim verimliliğini değerlendirmek için kullanışlı bir yöntemdir. Deneysel çalışmada APAB kristalinin bağıl ikinci harmonik üretim (SHG) veriminin potasyum dihidrojen fosfat kristalinin (KDP) 1.39 katı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle SHG dönüştürme verimliliği ve yüksek lazer hasar eşiği olan çok iyi optiksel geçirgenlik özellikteki APAB kristalinin çeşitli optik uygulamalar için potansiyel bir aday olduğu belirtilmiştir [13]. Bunun yanında teorik olarak APAB bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerini hesaplamak için B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları kullanıldı. Hesaplamalar sonucunda  $\langle\alpha\rangle$  ortalama kutuplanabilirlik ve  $\langle\beta\rangle$  birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin standart NLO materyali olan paranitroanilin (pNA) değerlerinden

yüksek olması APAB bileşiğinin iyi bir NLO malzemesi olduğunu teorik olarak da göstermiştir.

Deneysel çalışmada moleküller arası O—H···N, N—H···N ve N—H···O türünde hidrojen bağlarının olduğu belirtirmiştir [13]. Bu durumu teorik olarak incelemek için bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel enerji haritası (MEP) hesaplandı. MEP yüzey haritası üzerindeki O1, O2 ve O3 atom bölgeleri kırmızı renkli elektron yoğunluğu fazla olan negatif alanlar ve NH<sub>2</sub>, CH ve CH<sub>3</sub> bölgeleri ise mavi renkli elektron yoğunluğu az olan pozitif alanlardır. Dolayısıyla bu gruplar arasında oluşabilecek hidrojen bağları teorik olarak da tespit edildi. Buradaki hidrojen bağı, pozitif ve negatif bölgeler dipol moment ile kutuplanabilirliği artırarak bileşiğin NLO özelliğine katkı vermektedirler. Teorik çalışmanın devamında bileşiğin NBO analizi ile moleküler yapı içerisinde güçlü etkileşimlerin ve yük geçişlerinin varlığı ortaya çıkarıldı. Ayrıca teorik olarak bileşik içindeki 4-asetilpiridin ve 4-aminobenzoik halkaları aynı düzlemde yan yana olacak biçimde optimize edildiğinden aralarındaki O2—H2···N2 ve C8—H8···O1 hidrojen bağları hesaplandı.

Çalışmanın son kısmında bileşiğin hem deneysel olarak [13] hemde B3LYP/6-311++G(dp) ve HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarıyla teorik olarak elde edilen UV-Vis spektrumlarından yararlanarak  $n$  kırılma indisi,  $k$  sönüm katsayısı,  $\epsilon_1$  gerçek dielektrik sabiti,  $\epsilon_2$  sanal dielektrik sabiti ve  $E_g$  yasak enerji aralığı gibi optiksel özellikleri incelendi. Heriki metotta gerçekleştirilen hesaplamalarda aynı tür optiksel parametrelerin grafikleri birbiri ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı olduğu görüldü. Bununla birlikte deneysel spektrumlar ile teorik spektrumlar da karşılaştırıldı.

Deneysel ve teorik optiksel sabit eğrileri incelendiğinde dalgaboyuna göre benzer davranış gösterdikleri fakat maksimum pik değerlerine karşılık gelen dalgaboylarının farklı olduğu saptanmıştır. Deneysel spektrumlarda katı fazında iken teorik spektrumlarda gaz fazında olması bu farkın sebebi olabilir. Teorik  $E_g$  yasak enerji değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte deneysel değerden biraz daha yüksek hesaplandı. Malzemelerin optiksel özelliklerinin araştırılması sırasında teorik olarak yapılacak bu çalışmalar bir öngörüş sağlama açısından faydalı ve önemlidir.

Sonuç olarak teorik hesaplamalarda B3LYP/6-311++G(dp) ile HSEH1PBE/6-311++G(dp) metotlarının birbirine göre dikkate değer bir fark oluşturmadığı ve deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] V. Vasudevan, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, Surface topography and optical studies on polystyrene (PS) coated L-Lysine monohydrochloride dihydrate (L-LMHCl) single crystals, *Mater. Lett.* 68, 277–279, 2012.
- [2] V. Krishnakumar, L.G. Prasad, R. Nagalakshmi, P. Muthusamy, Physicochemical properties of organic nonlinear optical crystal for frequency doubling: Glycine acetamide, *Mater. Lett.* 63 (15), 1255–1257, 2009.
- [3] Amirthaganesan, G, Sethuram, M., Synthesis, spectral, structural, thermal and optical studies on dimethylammonium 4-nitrobenzoate—an organic charge transfer complex, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (1): 336-340, 2016.
- [4] TAMER Ö., 2-Piridinkarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Analizi ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tez, Sakarya, 2016.
- [5] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [6] Devereux, M., McCann, M., Leon, V., McKee, V., Ball, R. J., Synthesis and catalytic activity of manganese (II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of [Mn(pyr)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Mn(dipic)(bipy)<sub>2</sub>].4.5H<sub>2</sub>O and [Mn(chedam)(bipy)].H<sub>2</sub>O (pyr=2-pyrazinecarboxylic acid; dipic= pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam=chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy=2,2-bipyridine). *Polyhedron*, 21(11), 1063-1071, 2002.
- [7] Anderson T., *Transactions of Royal Society of Edinburgh*, 1849; 16, 123.
- [8] *Annalen der Chemie und Pharmacie.* 70,1849;32.doi:10.1002/jlac.18490700105.
- [9] Nair, B., Final report on the safety assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, and Sodium Benzoate., *Int. J. Toxic.* 20, 23-50, 2000.
- [10] Lampeka, Y., D. and Tsymbal, L., V., *Theoretical and Experimental Chemistry*, 40, 6s., 2004.

- [11] J.C. MacDonald, P.C. Dorrestein, M.M. Pilley, *Cryst. Growth Design* 1, 29–38, 2001.
- [12] C.B. Aakeroy, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 22, 397–407, 1993.
- [13] T. Daisy Rani, M. Rajkumar, A. Chandramohan, Synthesis, crystal structure, thermal, mechanical and laser damage threshold studies of an NLO active organic molecular adduct:4-Acetylpyridine:4-aminobenzoicacid *Materials Letters* 222, 118-121, 2018.
- [14] Thorn H. Dunning, JR., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, 1989.
- [15] Frisch, M.J. et al. Gaussian09, Revision D. 01, Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2013.
- [16] Dennington, R., Keith, T., Millam, J., GaussView, version 5. Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2009.
- [17] Becke, A.D., Density functional thermo chemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [18] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37, pp. 785–789, 1988.
- [19] Heyd, J. and Scuseria, G., Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, *J. Chem. Phys.* 121, pp. 1187–1192, 2004.
- [20] Frisch, M.J., Pople, J.A. and Binkley, J.S., Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.* 80, pp. 3265–3269, 1984.
- [21] Ditchfield, R., Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Phys.* 56, pp. 5688–5691, 1972.
- [22] Atkins, P. W., *Quanta*. Oxford University Clarendon pres, Oxford, 1985.
- [23] Bransden, B.H. and Joachim, C.J., *Physics of Atom and Molecules*. Logman, London, 1983.
- [24] Woodward, L.A., *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford Uniyersty Press, UK, 1972.
- [25] Cotton, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*. 2nd ed Wiley, London, 1971.



- [26] Gans, P., *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [27] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, VRN Company, 35, pp. 190-241, 1945.
- [28] Rao, C., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., pp. 50-85, 1963.
- [29] Colthup, N.B., Daly, L.H. and Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman*, Academic Press Inc., 1964.
- [30] Davies, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, 1963.
- [31] Albert. N.L., Keiser, W.E. and Szymanski, H.A., *IR theory and practica of infrared spectroscopy*, Second edition, Plenum press, 1970.
- [32] Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, 1991
- [33] Slichter, C.P., *Manyetik Rezonansın İlkeleri*, Ankara Üniversitesi Basımevi, 292, 1984.
- [34] Balcı M. *NMR Spektroskopisi*, ODTU Basım, Ankara, 25-32, 2004.
- [35] Uyar T. *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, 385-386, 1992.
- [36] Balcı M. *NMR Spektroskopisi*, ODTU Basım, Ankara, 93-110, 2004.
- [37] Gündüz, T., *İnstrümental analiz*, (ed); Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye, 2004.
- [38] Ölmez, H., Yılmaz, V.T., *Anorganik kimya: Temel kavramlar*, 3.genişletilmiş baskı, (ed); Otak Form-Ofset Basım, Samsun, Türkiye 2004
- [39] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, pp. 26-38, 1999.
- [40] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Inhomogeneous electron gas*. *Physical Review*, 136, pp. 864–871, 1964.
- [41] Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989.
- [42] Bartolotti, L.J. and Flurchick, K., *An Introduction to Density Functional Theory*. *Rev. Comp. Chem.*, 7, pp. 187-216, 1996.
- [43] Leach, A., R., “*Molecular Modeling: Principles and Applications*”, Addison Wesley Longman Ltd., (1996).

- [44] Kohn, W. and Sham, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, 140 (4), pp. 1133–1138, 1965.
- [45] Yue Wang and John P. Perdew, Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, *Phys. Rev. B* 43, 8911, 1991.
- [46] Becke, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, pp. 5648-5652, 1993.
- [47] Cramer, J.C., *Essential of computational chemistry: theories and models*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., pp. 266-267, 2004.
- [48] Heyd, J., Scuseria, G.E., Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional, *J. Chem. Phys.*, 120:7274-80, 2004
- [49] Heyd, J., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Martin, R.L., Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the HeydScuseria-Ernzerhof screened hybrid functiona, *J. Chem. Phys.*, 123, 174101: 1-8, 2005
- [50] Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M., Hybrid functional based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, 124, 219906:1, 2006.
- [51] Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E., Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.*, 125, 224106:1-5, 2006.
- [52] Perdew, J.P., Bruke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rew. Lett.*, 77:3865-3868, 1996
- [53] Perdew, J.P., Bruke, K., Ernzerhof, M., Errata: Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rew. Lett.*, 78:1396, 1997.
- [54] Leininger, M.L., Allen, W.D., Schaefer, H.F. and Sherrill, C.D., Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?. *J. Chem. Phys.* 112 (21), pp. 9213–9222, 2000.
- [55] Hehre, W.J., Radom, L.P., Schleyer, R. and Pople, J.A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [56] Schaefer, H.F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [57] 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

- [58] Hinchliffe, A., *Ab-initio Determination of Molecular Properties*. Adam Hilger, 164 s, Bristol, UK, 1987
- [59] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 147-156, 1999.
- [60] Allinger, N.L. and Allinger, J., *Structures of Organic Molecules*, Prentice Hall, 1965.
- [61] Pulay, P. *Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio Methods in quantum Chemistry-II*, John Wiley and Sons Ltd., New York, pp. 225- 268, 1987.
- [62] Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC No. 1831082), 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
- [63] Nazmiye Öner, Ömer Tamer, Davut Avcı, Yusuf Atalay, *Conformational, spectroscopic and nonlinear optical properties of biologically active N,N-dimethyltryptamine molecule: A theoretical study*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133, 542–549, 2014.
- [64] Pearson, R., *J.Org.Chem.*, 54, 1423-1430, 1989.
- [65] Fleming, I., *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 1977.
- [66] Zyss, J., *Octupolar organic systems in quadratic nonlinear optics: molecules and materials*. *Nonlinear Optics*, 1(1): 3-18, 1991.
- [67] Bloembergen, N., *Nonlinear optics*. World Scientific, 1996.
- [68] Boyd, R. W., *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [69] Tamer, Ö., Dege, N., Demirtaş, G., Avcı, D., Atalay, Y., Macit, M. and Şahin, S., *Crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-2-(4-bromo-2-(trifluoromethoxy) phenyl) imino) methyl)-4-nitrophenol: A combined experimental and computational study*, *J. Mol. Struct.* 1063, pp. 295–306, 2014.
- [70] Prasad, P.N., *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [71] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G. and Marder, S.R., *Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives*, *J. Phys. Chem.*, 95, pp. 10631-10643, 1991.

- [72] Sümeyye Altürk, Davut Avcı, Adil Başoğlu, Ömer Tamer, Yusuf Atalay, Necmi Dege Copper(II) complex with 6-methylpyridine-2-carboxylic acid: Experimental and computational study on the XRD, FT-IR and UV-Vis spectra, refractive index, band gap and NLO parameters *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 190 220–230, 2018.
- [73] Politzer, P. and Truhlar, D.G., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum, New York, 1981.
- [74] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential, *J. Phys. Chem.*, 97:9380- 9384, 1993.
- [75] Politzer, P., Laurencei P.R., Jayasuriya, K., *Molecular Electrostatic Potentials: An Effective Tool for the Elucidation of Biochemical Phenomena*, *Environ. Health Perspect.*, 61:191-202, 1985.
- [76] Weinhold, F., Landis, C.R., *Valency and bonding: A natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [77] Pir, H., Gunay, N., Avcı, D., Atalay, Y., *Molecular structure, vibrational spectra, NLO and NBO analysis of bis (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide*, *Spectrochim. Acta A*, 96:916–924, 2012.
- [78] Nandi P.K., Mandal K., Kar T., *Theoretical study of static second order nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimmers*, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 760:235-244, 2006.
- [79] Hurst G.J.B., Dupuis M., Clementi E., *Ab initio analytic polarizability, first and second hyper polarizabilities of large conjugate dorganic molecules: Application to polyenes C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> to C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>*, *J. Chem. Phys.*, 89:385-395, 1988.
- [80] Perrin E., Prasad P.N., Mougnot P., Dupuis M., *Ab initio calculation of polarizability and second hyper polarizability in benzene including electron correlation treated by Møller-Plesset theory*, *J. Chem. Phys.*, 91:4728-4732, 1989.
- [81] J. Tauc, A. Menth, *States in the gap*, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 569–585, 1972.
- [82] Şişman İ. and Başoğlu A., *Effect of Se content on the structural, morphological and optical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-ySe<sub>y</sub> thin film selectively deposited by under potential deposition technique*, *Elsevier Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol.54, pp.57-64, 2016.
- [83] Y. Atalay, A. Başoğlu, D. Avcı, M. Arslan, T. Oztürk, E. Ertas, *Determination and analysis of the dispersive and optical constants of the 5,5',6,6'-tetraphenyl-2,2'-bi([1,3] dithiolo [4,5-b][1,4] dithiinylidene)-DDQ complex thin film*, *Physica B* 403 1983–1989, 2008.

- [84] Yakuphanoglu F., Cukurovalı A., Yılmaz İ., Determination and analysis of the dispersi ve optical constants of some organic thin films, *Physica B*,351,pp.53–58, 2004.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Hüseyin YAVUZ

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik	Devam ediyor
Lisans	Erciyes Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Fizik	2010
Lise	Lüleburgaz Lisesi / Fen Bilimleri	2004

### İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2017-2021	Öz Damla Sürücü Kursu (Lüleburgaz Şubesi)	Kurum Müdürü
2010-Halen	Albayraklar İnşaat ve Turizm Ltd. Şti.	İhale Müdürü
2002-2005	Yavuz Oto Kaporta Boya	Bakım Onarım Mdr

### YABANCI DİL

İngilizce

### ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1.

### HOBİLER

Voleybol

Futbol

Bisiklet sürmek