

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİ
METOTLARIYLA 5,5-DİMETİL-1-PIROLİN-N-OKSİT (DMPO)
TARAFINDAN TUZAKLANMIŞ BAZI RADİKALLERİN
ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS ANALİZLERİ**

Şefik NARDALI

**Danışman
Prof. Dr. Fatih UCUN**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2017**



© 2017 [Şefik NARDALI]

TEZ ONAYI

Şefik NARDALI tarafından hazırlanan "**Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metotlarıyla 5,5-Dimetil-1-Pirolin-N-Oksit (DMPO) Tarafından Tuzaklanmış Bazı Radikallerin Elektron Paramagnetik Rezonans Analizleri**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Fatih UCUN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa YAVUZ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ahmet TOKATLI
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Halil GÖKCE
Giresun Üniversitesi



Enstitü Müdürü Prof. Dr. Yasin TUNCER

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Şefik NARDALI



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. EPR'nin Tarihsel Gelişimi	5
3. KURAMSAL TEMELLER	6
3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans	6
3.1.1. Elektromanyetik ışınım	6
3.2. EPR Parametreleri ve Temel Prensipleri	9
3.3. g -Faktörü	11
3.4. Elektron Spin ve Manyetik Momenti	15
3.5. Serbest Elektronun Manyetik Alanda Enerjisi	17
3.6. Spin Operatörleri	19
3.7. Operatörler Yardımıyla Elektron-Çekirdek Zeeman Etkileşmeleri	21
3.8. Duyarlılık	22
3.8.1. Spin durulma mekanizması	23
3.8.1.1. Spin-örgü durulması	23
3.8.1.2. Spin-spin durulması	24
3.9. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	25
3.9.1. Aşırı ince yapı etkileşmesinde yarılmalarda	29
3.9.2. Çekirdek/elektron etkileşmesinin sonuçları	30
3.9.3. Aşırı ince yapı sabiti	32
3.10. Çekirdek Aşırı İnce Yapısı	33
3.10.1. Fermi etkileşmesi (izotropik)	34
3.10.2. Dipolar etkileşme (anizotropik)	35
3.10.2.1. Anizotropik A	38
3.10.2.2. Anizotropik g	41
3.11. Spin Hamiltoniyeni	43
4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK YAKLAŞIMLAR	46
4.1. Ab-İnitio Yöntemleri	46
4.2. Hartree-Fock (HF) Modeli	47
4.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	51
4.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu	52
4.5. Temel Baz Setleri	53
5. MATERYAL VE YÖNTEM	57
5.1. EPR Simülasyonları	58
5.2. EPR 'de Radikal Analiz Yöntemleri	59
5.2.1. Spin tuzaklama	59
5.2.2. Spin etiketleme	63
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	65

6.1. $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{N}_3$, $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CCl}_3$, $\cdot\text{OOH}$, $\cdot\text{F}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CF}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ Radikal Katkılı Moleküllerin Analizi	65
6.2. $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$, $\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ Radikal Katkılı Moleküllere İlave Üç Set Analizi	82
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	102



ÖZET

Doktora Tezi

HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİ METOTLARIYLA 5,5-DİMETİL-1-PIROLİN-N-OKSİT (DMPO) TARAFINDAN TUZAKLANMIŞ BAZI RADİKALLERİN ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS ANALİZLERİ

Şefik NARDALI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih UCUN

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi, farklı türde ortamlarda serbest radikallerin karakteristik özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan etkili bir metottur. Katı veya sıvı yapılarda var olan yerleşik radikaller üzerinde çalışmak için kullanılan bir araştırma aracı olarak kullanılır. Bu çalışmada, tez konusunun literatürdeki öneminin vurgulanması için literatür özeti verilmiş ve konunun amacı belirtilmiştir. Ek olarak EPR teorisini görsel açıdan tanımlamak için, kısa ömürlü serbest radikallerin saptanmasına yardımcı olarak kullanılan spin tuzaklama ve spin etiketleme yöntemleri genel hatlarıyla izah edilmiştir.

Çalışmamız esas olarak iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda, benzen ve su çözeltilerinde 5,5-dimetil-1-pirolin-N-oksit (DMPO)'nun bazı radikal ürünlerinin temel optimize yapıları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT/B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve Hartree-Fock (HF) metotları ile 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tuzaklanmış radikaller olarak su da, H, N₃, NH₂, CH₃, CCl₃, OOH ve benzen çözeltilisinde ise F, OH, CF₃, CH₂OH, OC₂H₅ kullanıldı. Tuzaklanan radikallerin hesaplanan izotropik ince yapı çiftlenim sabitlerinin, deneysel veriler ile uygunluğu araştırılmıştır. Nitroksit radikalinin β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı çiftlenim sabitinin, nitrojene bağlı oksijen çekirdeğinin zıt spin yoğunluğundan etkilendiği görülmüştür. Elde edilen bütün teorik değerlerden radikaller için ince yapı hesaplamalarında, DFT(B3PW91)/LanL2DZ setindeki hesaplamaların diğer setlere göre deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca çalışma, bütün radikal ürünleri için hesaplanmış olan geometrik parametreler, bağlanma enerjileri, atomik spin yoğunlukları ve hiperkonjugatif etkileşim enerjileri ile zenginleştirilmiştir.

Çalışmamızın ikinci kısmında ise ilk kısımdan farklı olarak, benzen ve su çözeltilerinde DMPO'nun H, OH, O(CH₂)(CH₃) ve OC(CH₃)₃ radikal ürünleri için hesaplanan izotropik ince yapı çiftlenimi sabitleri 6-31G(d,p), LanL2MB ve SDD şeklinde ilave üç temel set ile DFT(B3LYP) ve HF metotları kullanılarak deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. DFT(B3LYP)/LanL2MB temel seti kullanılarak elde edilen hesaplamalarda, teorik ince yapı çiftlenim sabiti sonuçlarının diğer seviyelere göre deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Yine, alışmaya değer katmak adına ilk kısma benzer ilave araştırmalar bu kısımda da yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ařırđ ince yapı sabiti, DMPO, Radikal, EPR, DFT

2017, 103 sayfa



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE ANALYSIS OF SOME RADICALS TRAPPED BY 5,5-DIMETHYL-1-PYRROLINE- N-OXIDE (DMPO) BY HARTREE-FOCK AND DENSITY FUNCTION THEORY METHODS

Şefik NARDALI

Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Fatih UCUN

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy is an effective method that is used to reveal the characteristic properties of free radicals in different types of environments. It has been used as a research tool to study radical structures formed in solid or liquid states. In the thesis, the summary of literature has been given in order to emphasize the significance of the thesis subject. In addition to identify EPR theory visually, the spin trapping and spin labelling methods were explicated in general terms that used to assist in the detection of short lived free radicals.

Our study mainly consists of two parts. In the first part, the optimized electronic structures of some radical adducts of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) in water and benzene solutions have been determined by way of the Density Functional Theory (DFT/B3LYP, B3PW91 and PBE/PBE) and Hartree-Fock (HF) methods with 6-311++G(d,p) and LanL2DZ basic sets. As trapped radicals, H, N₃, NH₂, CH₃, CCl₃, OOH in water and F, OH, CF₃, CH₂OH, OC₂H₅ in benzene solutions were used. The calculated isotropic hyperfine coupling constants of all the trapped radicals have been compared with the corresponding experimental data. The hyperfine coupling constant due to the β proton of nitroxide radical is seen to be effected with the opposite spin density of oxygen nucleus bonded to the nitrogen. From all the calculated data it was concluded that on the hyperfine calculations the DFT(B3PW91)/LanL2DZ level is superior relative to the other levels for these radicals. Also, the study has been enriched by the computational of the geometrical parameters, binding energies, atomic spin densities and hyper conjugative interactions energies for all the radical adducts.

In the second part of our work is not much different from the first part. The isotropic hyperfine coupling constants have also been calculated for H, OH, O(CH₂)(CH₃) and OC(CH₃)₃ radical products of DMPO in water and benzene solutions by the DFT(B3LYP) and HF methods addition with 6-31G(d,p), LanL2MB and SDD three basic sets and compared with the experimental results. In the calculations DFT(B3LYP)/LanL2MB basic set was found to be more compatible with the experimental data relative to the other levels of the theoretic results.

To enrich the study the similar added investigations to the first part were also done in this part.

Key words: Hyperfine constant, DMPO, Radical, EPR, DFT

2017, 103 pages



TEŞEKKÜR

Bu alıŐmayı yapmak iin beni ynlendiren, karŐılaŐtıĐım zorlukları bilgi ve tecrbesinden faydalanarak aŐmamda yardımcı olan alıŐmanın dzenlenmesi konusunda yardımlarını benden esirgemeyen değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Fatih UCUN'a teŐekkrlerimi sunarım. Ayrıca beni bu gnlere getirerek Őimdiye kadar maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme de sonsuz Őkranlarımı sunarım.

Şefik NARDALI
ISPARTA, 2017



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. A genliğine ve λ dalga boyuna sahip tek düzlem üzerinde titreşim yapan radyasyon gösterimi	6
Şekil 3.2. Enerjideki değişim sonucu atomik ve moleküler düzeyde geçiş tipleri ile çeşitli spektrum bölgelerinin elektromanyetik spektrum vasıtasıyla gösterimi	7
Şekil 3.3. Uygulanan magnetik alanın bir fonksiyonu olarak bir elektronun enerjilerinin farkı	10
Şekil 3.4. Çiftlenmemiş bir elektron ile ^{14}N ($I=1$ ve $\Delta m_I=0\pm 1$) atomunun etkileşmesi sonucu oluşan nitroksitin EPR spektrumu.....	11
Şekil 3.5. Toplam manyetik momentin, \vec{J} ye paralel bileşenin bulunma şeması	13
Şekil 3.6. Manyetik alan ve dipol eksenini arasındaki q açısının bir fonksiyonu olarak manyetik dipolün enerjisi: (a) $\theta = 0$ (minimum enerji durumu), (b) θ nın keyfi bir değeri, (c) $\theta = 180$ (maksimum enerji durumu)	16
Şekil 3.7. B magnetik alanının etkisi altında olan bir elektron spini için enerji seviyeleri.....	18
Şekil 3.8. Aşırı ince yapı etkileşimi	26
Şekil 3.9. Paskal üçgeni	27
Şekil 3.10. CH_3 radikalinin EPR spektrumu	28
Şekil 3.11. $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)$ radikalinin EPR spektrumu.....	28
Şekil 3.12. Manyetik alanın etkisi altında elektron ve çekirdek manyetik moment hareketleri.....	29
Şekil 3.13. Hidrojen atomunun yarımla diyagramı.....	30
Şekil 3.14. Özdeş olmayan iki proton arasındaki aşırı ince yarımlar sonucu oluşan tahmini pikler.....	31
Şekil 3.15. Özdeş olan iki proton arasındaki aşırı ince yarımlar sonucu oluşan tahmini pikler.....	31
Şekil 3.16. Uygulanan manyetik alan şiddeti altında enerji seviyeleri arasındaki yarımlar	32
Şekil 4.1. Bir molekülün yapısı ve iki hidrojen çekirdeği arasındaki moleküler durum.....	46
Şekil 4.2. Helyum atomunun gösterimi	49
Şekil 5.1. Bir EPR spektrometresinin temel deneysel kurulumu	58
Şekil 5.2. Yaygın olarak kullanılan bazı spin tuzak yapıları (NOB: nitrobenzen, TEMP: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, 4-oxo-TEMP: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidin-1-oksil)	60
Şekil 5.3. EPR de spin tuzaklama sistemi	61
Şekil 5.4. Spin tuzak yapıları ve bu yapıların kısa ömürlü radikaller ile etkileşimleri sonucu oluşan azot ürün bileşikleri	62
Şekil 5.5. Piperidin ve pirolidin spin tuzaklarının kimyasal yapıları.....	64
Şekil 6.1. DMPO/R ürünlerinin optimize yapıları (R_i ; H, N ₃ , NH ₂ , CH ₃ , CCl ₃ , OOH, F, OH, CF ₃ , CH ₂ OH, OC ₂ H ₅)	65
Şekil 6.2. DMPO' nun tüm radikal ürünleri için DFT(B3PW91)/LANL2DZ seti kullanılarak hesaplanmış ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği.....	74
Şekil 6.3. Azot radikalinin β protonundan (H ₂₀) kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitinin $\cos^2\theta$ ile değişim grafiği	75

Şekil 6.4. Azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı.....	77
Şekil 6.5. DMPO/•F radikal ürünü için SOMO ve LUMO orbital formları ve bazı enerji seviyeleri.....	78
Şekil 6.6. DMPO/•R _{1,2,3,4} ürünlerinin moleküler yapılarının şematik gösterimi (•R _i ; •H, •OH, •O(CH ₂)(CH ₃), •OC(CH ₃) ₃).	82
Şekil 6.7. Azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı.....	83
Şekil 6.8. Azot radikalinin β protonundan ($5H$) kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitinin $\cos^2\theta$ ile değişim grafiği	84
Şekil 6.9. DMPO/•R _{1,2,3,4} radikal ürünleri için tekil yerleşimli dolu moleküler orbital gösterimi.....	84



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri	8
Çizelge 3.2. Ligand atomlarının çekirdek spinleri ve EPR aşırı ince yapı modelleri	26
Çizelge 3.3. Geçiş metallerinin çekirdek spinleri ve EPR aşırı ince yapı modelleri	27
Çizelge 6.1. Su ve benzen çözeltilerinde DMPO/•R tüm radikal ürünlerinin DFT (B3LYP)/6-311++G (d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan bazı geometrik parametreleri	67
Çizelge 6.2. Su çözeltisinde DMPO/•R tüm radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri	68
Çizelge 6.2. Devam	69
Çizelge 6.3. Benzen çözeltisinde DMPO/•R tüm radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri.....	71
Çizelge 6.3. Devam	72
Çizelge 6.3. Devam	73
Çizelge 6.4. Optimize edilmiş DMPO/R tüm radikal ürünleri için teorik ve deneysel aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri kullanılarak oluşturulan koorelasyon katsayısı (R^2), ortalama mutlak hata (MAE) ve kuadratik ortalama hata (RMSD) değerleri	75
Çizelge 6.5. DFT(B3LYP)/6-311++ G(d,p)metodu kullanılarak oluşturulan azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı ve azot radikalinin β protonundan kaynaklı için ince yapı çiftlenim sabitleri	76
Çizelge 6.6. Tüm radikaller için DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış atomik spin yoğunlukları, atomik yükleri ve SOMO–LUMO enerji farkı (eV).....	80
Çizelge 6.7. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış atomik spin yoğunlukları ve azotun β protonundan kaynaklı (a_β) aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri	80
Çizelge 6.8. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış NBO bazlı Fock matris yapısının ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi sonuçları.....	81
Çizelge 6.9. Su ve benzen* çözeltilerinde DFT(B3LYP)/LANL2MB temel seti kullanılarak hesaplanan DMPO/•R _{1,2,3,4} radikal ürünlerinin bazı geometrik parametreleri	85
Çizelge 6.10. Su ve benzen çözeltilerinde DMPO/•R _{1,2,3,4} radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri	86
Çizelge 6.10. Devam	87
Çizelge 6.10. Devam	88
Çizelge 6.10. Devam	89
Çizelge 6.11. Optimize edilmiş DMPO/•R _{1,2,3,4} radikal ürünleri için teorik ve deneysel aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri kullanılarak oluşturulan MAE ve RMSD verileri	90
Çizelge 6.12. DFT (B3LYP)/LanL2MB metodu kullanılarak oluşturulan azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü	

	arasındaki θ açısı ve azot radikalinin β protonundan kaynaklı için ince yapı çiftlenim sabitleri.....	90
Çizelge 6.13.	Radikallerin DFT(B3LYP)/LanL2MB metodu kullanılarak hesaplanan atomik spin yoğunlukları ve atomik yükleri	91
Çizelge 6.14.	NBO bazlı Fock-Matris yapısının ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi sonuçları	91



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Magnetik alan
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
E	Enerji, Elektrik alan
E^{XC}	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
ϵ_i	Tek elektron yörünge enerjisi
h	Planck sabiti
H	Hamiltoniyen
H^{etkin}	Etkin Hamiltonien operatörü
H_F	Fermi etkileşme enerjisi
HF	Hartre-Fock
HOMO	En yüksek işgal edilmiş molekül yörüngesi
LUMO	En düşük işgal edilmemiş molekül yörüngesi
MAE	Ortalama mutlak hata
NBO	Doğal bağ yörüngesi
NLO	Doğrusal olmayan optik
NMR	Nükleer manyetik rezonans
r, R	Konum vektörü
R^2	Lineer korelasyon katsayısı
RMSE	Ortalama hata karenin karekökü
SCF	Öz Uyumlu Alan
U^{etkin}	Etkin potansiyel
$\rho(r)$	Elektron yoğunluk matrisi
α	aşırı ince yapı çiftlenim sabiti
μ	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φ	Dalga fonksiyonu
β	Bohr manyetonu
λ	Dalga boyu
$\alpha(\sigma)$ ve $\beta(\sigma)$	Spin fonksiyonları

1. GİRİŞ

Tarihsel açıdan radikal sözcüğü, bir moleküle ekli olan, sonradan eklenmiş anlamına geliyor olup bir kimyasal tepkime süreci boyunca yapının değişmeyen kısımları için kullanılırdı. Günümüzde ise bu tür yapılara ‘fonksiyonel grup’ terimi uygun görülmüştür. Radikal ve serbest radikal terimleri, genelde eşanlamlı kullanılmakla beraber radikal, bir spin tuzağı içinde alıkonulmuş veya başka bir moleküle bağlanmış durumda da olabilir. İlk organik serbest radikal tespiti ise, Michigan Üniversitesi'nde 1900 yılında Moses Gomberg tarafından tanımlanmış trifenilmetil radikalidir. Literatürde genellikle serbest radikal şeklinde belirtilmiş olan radikaller, bilimsel açıdan eşleşmemiş elektrona sahip atom, iyon veya molekül gruplarıdır. Bu tür eşleşmemiş elektronlar çoğu zaman kimyasal tepkimeye oldukça duyarlıdırlar. Radikaller, yanma, polimerleşme, biyokimya ve başka pek çok kimyasal süreçte aktif olarak kullanılır. Vücudumuzun doğal işleyişi sırasında ya da vücuda giren gıda maddelerinin yakılması sonucunda, serbest radikaller açığa çıkar. Kısaca oksitlenme olarak tanımladığımız bu kimyasal süreç boyunca serbest radikaller oluşur. Radikal gruplarının vücudumuz için önemsenecek derecede olumlu veya olumsuz etkileri söz konusudur. Örneğin, insan fizyolojisinde, azot oksit ve süper oksit radikalleri, damar tonusu gibi pek çok biyolojik süreci düzenlemektedirler. Serbest radikaller, vücudumuzdaki bir dokunun herhangi bir molekülünü etkilerse, bu dokunun işlevini yerine getirmemesine neden olur. Sonuç olarak etkilenmiş birimin biyolojik önemine bağlı olarak çok ciddi rahatsızlıklara neden olabilirler. Kalp krizleri, kanser, kronik yorgunluk radikallerin sebep olduğu başlıca hastalıklardır. Bu çerçevede, radikal gruplarının molekül yapılarının ve spektroskopik özelliklerinin bilinmesi önem arz etmektedir. Radikal yapılarının molekül ve spektroskopik özelliklerinin ayrıntılı bir biçimde incelenmesi, bu maddelerin kullanım alanlarının artmasına, özelliklerinin daha iyi bilinmesine ve çeşitliliğinin artırılmasına yardımcı olabilir.

Bir sistem üzerine etki eden elektromanyetik ışınım, etki ettiği moleküler yapı içerisinde çeşitli değişimlere yol açar. Spektroskopi, elektromanyetik dalga ile madde arasındaki etkileşme konusunda çeşitli araştırmalar yapan bir bilimsel tekniktir. Yani, madde ile elektromanyetik ışınım arasındaki etkileşme spektroskopi olarak adlandırılır. İşte bu etkileşmeler spektroskopinin farklı dalları ile incelenir. Son yıllarda, materyaller hakkında bilgi edinme adına kullanılmakta olan spektroskopi

teknikleri vasıtasıyla madde tarafından yayımlanan ya da soğurulan elektromanyetik dalganın frekans ve şiddetleri bulunarak konu olan moleküler özellikler hakkında bilgi edinilir. Geçmişte molekülleri detaylı bir şekilde inceleme ve elde edilen bilgiler ışığında molekül modelleme işleminin yapılması adına bilgisayar simülasyon programlarını içeren teorik hesaplama yöntemleri ortaya çıkarılmıştır. Molekül modelleme, bir molekülün yapısal özelliklerinin fizik kanunları yardımıyla matematiksel ifadeler türünden bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmasıdır. Bu sayede molekül sisteminin daha basit hale getirilmesi sonucu olarak malzeme hakkında yapılması planlanan maddi ve manevi iş yükü en aza indirgenecektir.

Tek elektronlu sistemlerde yapı içerisinde elektron hareketi Schrodinger dalga denklemi kullanılarak çözümlenir. Çok elektronlu sistemlerde ise Schrodinger dalga denklemini çözmek zor olduğundan çeşitli yaklaşım metotları geliştirilmiştir. Bu metotlar kullanılarak molekülün optimize hali, spektroskopik, elektronik, termodinamik, optik olmayan ve magnetik özellikleri incelenebilir. Sonuç olarak molekül hakkında elde edilen teorik bilgiler, deneysel veriler ile karşılaştırılarak madde hakkında daha ayırt edici ve yararlı nitelikte bilgiler sağlanır. Teorik spektroskopi alanında en çok rastlanan kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri, yapı içerisindeki elektronların birbirleriyle olan etkileşimleri için etkin potansiyelin baz alındığı *ab-initio* Hartree-Fock (HF) yöntemi ve moleküler özelliklerin elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplamasına dayalı olduğu yoğunluk fonksiyon teorisidir (DFT). Elektron yapı hesaplamaları, olarak bilinen kuantum kimyasal hesaplamalar teorik çalışmaların gelişmesinde önemli rol oynamaktadır.

Çalışmamızın temel yapısını oluşturan Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) spektroskopisi, serbest radikallerin molekül içerisinde tanımlanmasına yönelik, onları ve çevreleri ile olan ilişkilerini inceleyen kapsamlı bir tekniktir. Moleküler düzeyde bir çiftleşmemiş elektrona sahip olmayan nesnelere bile EPR spektroskopisi kullanılarak ele alınabilir. Bu sayede elektron-çekirdek spin etkileşmelerinin yanı sıra, eşleşmemiş elektronların yerel çevreleri hakkında yapısal ve kimyasal bilgiler elde edilebilir. EPR spektrumları molekülün, elektron dağılımı ve çiftlenmemiş elektronları çevreleyen kimyasal yapısı için detaylı bilgiler verebilir ancak EPR verilerinin analizi ve yorumlanması oldukça karmaşıktır. Numunenin manyetik parametrelerini öngörmek için yapılan çalışma kapsamında oluşan analiz

sonuçları, basit ve tahmini mümkün sinyal yoğunluğu veya karmaşık moleküler modelleme gibi farklı yaklaşımlar içerir. Spin tuzaklama da, radikalın tuzak moleküle ilave edilmesi gereklidir. Böylece tuzak spinleri ile ortaya çıkan sistem, EPR kullanılarak tespit edilebilir. Yaygın olarak kullanılan spin tuzaklama metotları nitroze ve nitrone bileşikleridir. Nitroze bileşiklerinde 2-metil-2-nitrosopropen (MNP) de olduğu gibi radikaller doğrudan nitroze azotu tarafından tuzaklanırken, nitrone bileşiklerinde örneğin α -fenil-*N*-tersiyel-bütül-nitrone (PBN) ve 5,5-dimetil-1-pirolin-*N*-oksit (DMPO) radikaller azota bitişik karbon tarafından tuzaklanır. EPR tekniği ile tespit edilebilen serbest radikaller normal şartlarda kararsızdırlar. Ancak radikaller, spin tuzak moleküllerle reaksiyona girmeleri sonucu kararlı hale getirilebilirler. Spin tuzaklama, EPR spektroskopisinde genellikle kısa ömürlü serbest radikalleri tanımlamada kullanılır.

Bu çalışmanın ilk kısmındaki spin tuzaklama, benzen ve su çözeltilerinde 5,5-dimetil-1-pirolin-*N*-oksit (DMPO)'nun bazı radikal ürünlerinin temel optimize yapıları DFT(B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve Hartree-Fock metotları ile 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setleri kullanılarak hesaplandı. Tuzaklanmış radikaller olarak su çözeltilisinde, H, N₃, NH₂, CH₃, CCl₃, OOH ve benzen çözeltilisinde ise F, OH, CF₃, CH₂OH, OC₂H₅ kullanıldı. Tuzaklanan radikallerin hesaplanan izotropik ince yapı çiftlenim sabitlerinin, deneysel veriler ile uygunluğu araştırıldı. Nitroksit radikalının β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı çiftlenim sabitinin, nitrojene bağlı oksijen çekirdeğinin zıt spin yoğunluğundan etkilendiği görüldü. Ayrıca çalışma, bütün radikal ürünleri için hesaplanmış olan geometrik parametreler, radikallerin bağlanma enerjileri, atomik spin yoğunlukları ve hiperkonjugatif etkileşim enerjileri ile zenginleştirildi. Çalışmamızın ikinci kısmını oluşturan spin tuzak sisteminde ise, benzen ve su çözeltilerinde DMPO'nun H, OH, O(CH₂)(CH₃) ve OC(CH₃)₃ radikal ürünleri için izotropik ince yapı çiftlenimi sabitleri 6-31G(d,p), LanL2MB ve SDD şeklinde ilave üç temel set ile yine DFT(B3LYP) ve HF metotları kullanılarak hesaplandı ve elde edilen teorik sonuçlar, deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Literatürden O(CH₂)(CH₃) ve OC(CH₃)₃ radikalleri için yalnızca tek bir çözeltide deneysel sonuçlar elde edilebildiğinden O(CH₂)(CH₃) için yalnızca benzen OC(CH₃)₃ için ise yalnızca su çözeltisi kullanıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Serbest radikaller, çekirdeğin aşırı ince yapı çiftlenim sabiti ve g değeri ile belirlenir. MNP, PBN veya DMPO tarafından tuzaklanan radikallerin karakteristik özelliği, azot (N) ($I=1$) ve hidrojen β ($I=1/2$) çekirdeklerinden kaynaklı sırasıyla üçlü (triplet) ve ikili (duplet) ince yapı yarılımlarıdır. Nitroksit radikalının β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı çiftlenim sabiti, McConnell bağıntısı $a_\beta = B_0 + B_1 \cos^2 \theta$ (Morton, 1964) ile elde edilebilir. Burada B_0 spin polarizasyonu katkısı (0-3,5), B_1 hiperkonjugeye katkı (~ 50) ve θ azotun P_z orbitali ve CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki açıdır. EPR de tuzaklanmış radikallere ait yalnızca birkaç çekirdeğin ince yapı sabitleri deneysel olarak gözlenebildiğinden, radikal ürünün yapısının tespit edilmesi üstün uğraşı gerektiren bir uygulamadır. Bu nedenle radikal yapıdaki tüm çekirdeklerin aşırı ince yapı sabitlerinin teorik hesaplanması ile radikal özellikleri daha sağlıklı yorumlanabilir. Ancak izotropik ince yapı sabitleri, çekirdeğin konumunda spin yoğunluğuna çok duyarlı olduğu için deneysel değerlerle tamamen uyumlu olan hesaplamalar yapmak oldukça zordur (Feller ve Davidson, 1984).

EPR spin tuzaklama tekniği kullanılarak, karbon merkezli radikaller ve hidroksil üretiminde taksifolin etkisi Makarov ve arkadaşları tarafından çalışılmış ayrıca FDMPO/taksifolin için ince yapı değerleri, Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) metodu ile hesaplanmıştır (Makarova vd., 2014). Yaygın spin tuzakları için, bazı tuzak spinlerinin EPR ince yapı değerleri geniş bir şekilde Buettner tarafından listelenmiştir (Buettner, 1987). Başka bir çalışmada, geniş ölçüde alkoksi radikallerine sahip DMPO ürünleri sentezlenmiş ve DMPO radikal ürünlerinin ince yapı sabitleri farklı deneysel koşullarda Dikalov ve Mason tarafından hesaplanmıştır (Dikalov ve Mason, 2001). 4-hidroksi-5,5-dimetil-2-triflorometilprolin-1-oksit (FDMPO)' nun bazı radikal ürünleri için N ve F atomlarının ince yapı sabitleri, DFT(B3LYP)/6-31G(d,p) ve 6-31G++(d,p) setleri kullanılarak hesaplanarak deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır (Makarova vd., 2012). Bizim önceki çalışmamızda ise, su ve benzen çözeltilerinde PBN'nin bazı radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, DFT(B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve HF metotları ile 6-311++G(d,p), 6-31G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde hesaplandı. Tuzaklanmış radikaller olarak, F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO ve N₃ kullanıldı (Ucun ve Aydın, 2014).

2.1. EPR'nin Tarihsel Gelişimi

EPR nin ortaya çıkışı ilk olarak 1896 yılında Hollandalı bir fizikçi olan Zeeman tarafından durgun bir manyetik alan içindeki optiksel spektrumlardaki çizgi yarılmalarını bulması ile başlamıştır (Zeeman, 1897). 1920 li yıllarda Stern ve Gerlach homojen olmayan bir manyetik alan boyunca gümüş atomlarına bir ışın göndermiş ve ışık ışını, elektronların ve atomların kendilerine özgü olan açısız manyetik momentlerini gösteren iki farklı çizgiye ayrılmıştır (Gerlach ve Stern, 1922). Daha sonra Goudsmit ve Uhlenbeck, elektronların bir açısız momentuma sahip olduğunu önerdi (Goudsmit ve Uhlenbeck, 1926). 1938 yılında, Isidor Rabi lityum klorür moleküllerinin manyetik rezonans soğurmasını ölçtü (Rabi vd., 1938). Bunun anlamı, moleküler yapılar hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için farklı rezonansları ölçebilme imkânının sağlanmasıdır. İkinci dünya savaşından sonra, manyetik rezonans araçlarının yaygın biçimde kullanımı elektromanyetik rezonans spektroskopisinin gelişimini hızlandırdı. Bir manyetik rezonans sinyalinin ilk gözlemi, Sovyet fizikçi Zavoisky tarafından mangan sülfat, bakır sülfat ve sulu bakır klorid içeren birkaç tuz kullanılarak olmuştur. 1944 yılında Oxford da bir bilimci grubunun, manyetik rezonansın temel teorisini ortaya çıkarmalarından sonra, Cumberrow-Halliday ve Bagguley-Griffiths gibi birçok araştırmacı EPR çalışmalarına kapsamlı olarak katkıda bulunmuştur. 1960 ile 1980 yılları arasında, çoğunlukla pulslu EPR üzerine çalışıldığı Bell laboratuvarlarında sürekli dalga EPR si (CW EPR) keşfedilmiştir. O yıllarda EPR genel olarak organik serbest radikallere uygulanmıştır. 1980'lere gelindiğinde ise, ilk kez marketlerde pulslu EPR spektrometresinin ticari anlamda satışına başlanmış ve biyolojik ve medikal alanlarda kullanılarak bu güne kadar gelinmiştir. Günümüzde ise, EPR çok yönlü ve standart bir araştırma aracı haline almıştır.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Elektron Paramanyetik Rezonans

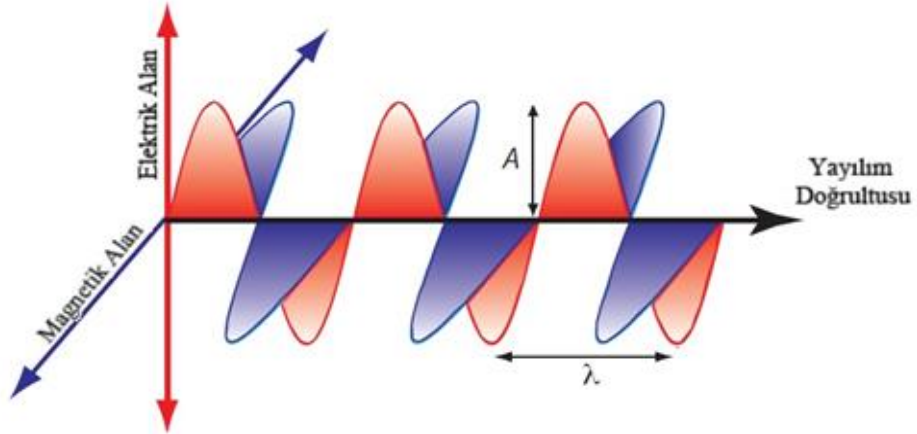
3.1.1. Elektromanyetik ışıma

Yükün ivmeli hareket yapması sonucunda elektromanyetik dalgalar oluşur. Elektromanyetik dalga, birbirine dik olarak ilerleyen elektrik alan (E) ve manyetik alan (B) bileşenlerinden oluşur ve ilerleme yönü bu iki alana diktir. Elektromanyetik dalga ışık hızı ile ilerleyen, harmonik bir dalgadır.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \approx 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \quad (3.1)$$

Elektromanyetik dalga tarafından taşınan enerjiye elektromanyetik ışıma denir ve Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Enerji,

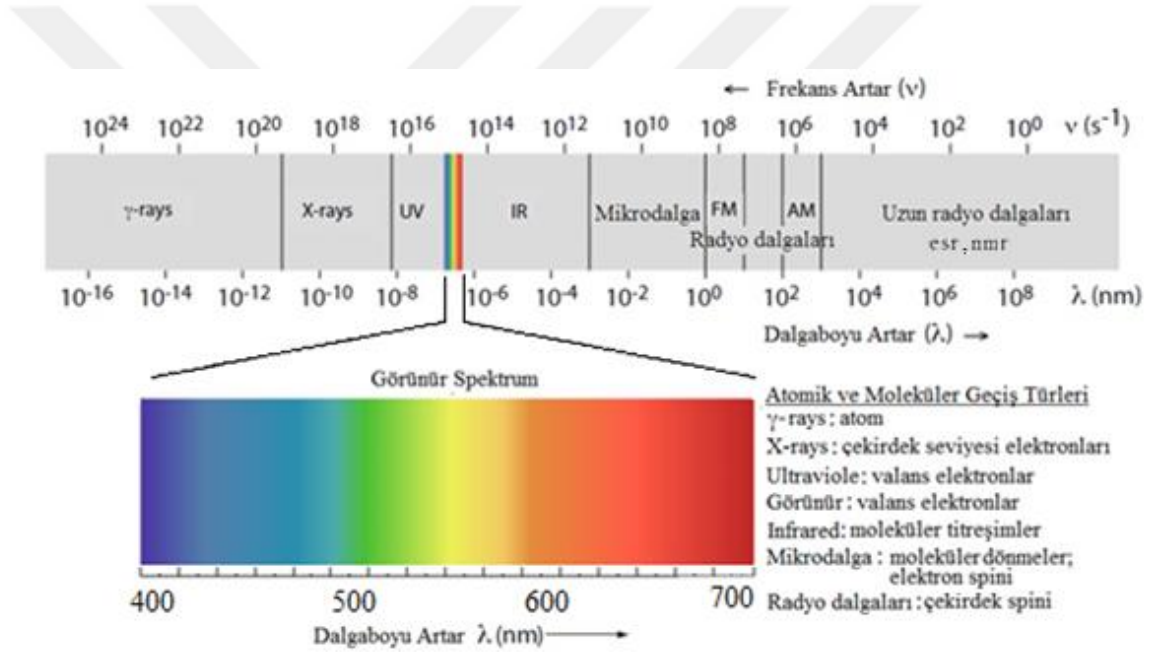
$$E = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (3.2)$$



Şekil 3.1. A genliğine ve λ dalga boyuna sahip tek düzlem üzerinde titreşim yapan radyasyon gösterimi (Google, 2016; Wikipedia, 2016)

ile verilir. Bu denklemde ϵ_0 ve μ_0 değerleri sırasıyla, boş uzayın elektrik ve manyetik geçirgenlik ifadeleridir. Elektromanyetik ışığa bir maddenin üzerine gönderildiğinde, ışımının bir kısmı madde tarafından soğurulur, bir kısmı kırılarak geri döner, bir kısmı da saçılır. Madde üzerine düşen ışımının belli frekanslarının saçılması Raman (R), ışığın madde tarafından soğurulması kırmızı altı (IR) ve yine ışığın madde tarafından soğurulma sonucu oluşan elektronik geçişler mor ötesi (UV) spektroskopisinin temelini oluşturur (Erdik, 1998; Köksal ve Köseoğlu, 2010).

Elektromanyetik ışımının dalga ve parçacık özelliklerini göz önüne alarak, elektromanyetik ışımın spektrumunu aşağıdaki gibi farklı frekans bölgelerine ayırabiliriz. Şekil 3.2’de bu bölgeler görülmektedir.



Şekil 3.2. Enerjideki değişim sonucu atomik ve moleküler düzeyde geçiş tipleri ile çeşitli spektrum bölgelerinin elektromanyetik spektrum vasıtasıyla gösterimi (Wikimedia, 2016)

Çizelge 3.1’de ise, elektromanyetik spektrum bölgelerinin dalga boyu ve buna bağlı olarak frekans ve enerji değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Banwell, 1996)

Işıma Bölgesi	Dalga boyu	Frekans (Hz)	Enerji (joule)
Radyo Dalgaları	10 m - 1 cm	$3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$	$10^{-3} - 10$
Mikrodalga	1 cm – 100 μ m	$3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$	$10 - 10^2$
Kırmızıaltı	100 μ m – 1 μ m	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	$10^2 - 10^4$
Görünür Bölge	1 μ m – 10 nm	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$10^4 - 10^5$
Mor Ötesi	1 μ m – 10 nm	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$10^4 - 10^5$
X-ışınları	10 nm – 100 pm	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	$10^5 - 10^7$
γ -ışınları	100 pm – 1 pm	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$	$10^9 - 10^{11}$

Aşağıda elektromanyetik spektrum bölgeleri tanımlanmıştır (Banwell, 1996);

i. Radyo Frekans Bölgesi: $3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$ Hz olmak üzere geniş bir frekans bölgesini kapsamaktadır; 10 m – 1 cm aralığında uzun dalga boyuna sahip dalgalardır. Çekirdek Magnetik Rezonans (ÇMR) ve EPR spektroskopilerinin temelini oluşturur.

ii. Mikrodalga Bölgesi: $3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ Hz’lik daha yüksek bir frekans bölgesindedir ve 1 cm – 100 μ m dalga boyuna sahiptir. Dönme spektroskopisi ile bu bölgeye karşılık gelen dönme seviyeleri arasındaki geçişler incelenir.

iii. Kırmızıaltı Bölgesi: Frekans bölgesi $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ Hz olan bölgedir ve 100 μ m – 1 μ m dalga boyuna sahiptir. Genel olarak titreşim spektroskopisi diyebileceğimiz spektroskopi dalının araştırma konusudur.

iv. Mor Ötesi ve Görünür Bölgesi: $3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ Hz frekanslı; 1 μ m – 10 nm dalga boylu dalgalardır. Valans elektronların enerjileri arasındaki ayrılmaları inceleyen elektronik spektroskopisinin temelini oluşturur.

v. X-ışınları Bölgesi: $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$ Hz frekans bölgesindeki 10 nm – 100 pm dalga boylu dalgaların bölgesidir. Bir atomun ya da bir molekülün iç elektronlarını içeren enerji değişimleri bu bölgede incelenir.

vi. γ -ışınları Bölgesi: $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$ Hz arasında en yüksek frekanslı bölgedir. 100 pm – 1 pm arasında en kısa dalga boylu dalgaları içerir. Çekirdekteki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimleri bu bölgede incelenir.

3.2. EPR Parametreleri ve Temel Prensipleri

Elektron Paramagnetik Rezonans spektroskopi tekniği, genel anlamda çiftlenmemiş elektronlara sahip paramagnetik yapıdaki türleri tespit etmemizi sağlar. Tek bir çiftlenmemiş elektron içeren serbest halde bulunan radikaller ve geçiş metalleri gibi çok sayıda materyal veya malzeme yapısındaki kusurların tespiti yine EPR tekniğinin çalışma konuları arasına girer. Çiftlenmemiş elektrona sahip yağ katmanları veya bazı protein türleri ise spin tuzaklama tekniğine benzer spin etiketleme yöntemi ile yine EPR spektroskopi kullanılarak incelenebilir. Çiftlenmemiş elektronların hareketi sonucu oluşan moleküler hareketin yanı sıra moleküler yapıdaki çevresel etkilere bağlı olarak meydana gelen akışkanlık, viskozite veya polarite gibi çeşitli pek çok durum da, yine EPR tekniği ile tespit edilebilir. EPR de esas prensip, yapı içerisindeki çiftlenmemiş bir elektronun bir dış manyetik alan ile etkileşimine dayanmaktadır ve bu durum Zeeman etkileşmesine karşılık gelmektedir. EPR nin temel yönleri izole edilmiş tek bir elektronun varsayımsal durumu göz önünde tutularak izah edilebilir. Elektronun manyetik momenti μ_s uygulanan B dış manyetik alanın varlığında, manyetik alanın yönüne göre paralel (en düşük enerji düzeyi) veya anti paralel (en yüksek enerji düzeyi) olabilir. Manyetik alanın doğrultusunda olan μ manyetik momentinin izdüşümü,

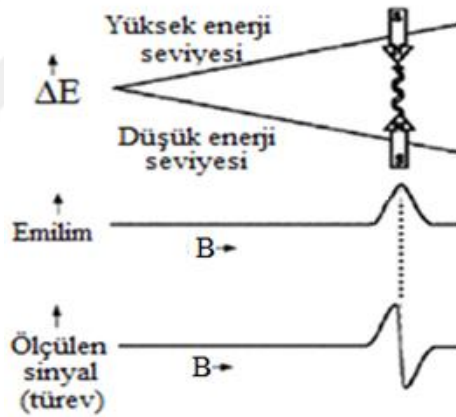
$$\mu_z = -\frac{e}{2m} S_z = -\frac{e\hbar}{2m} m_s \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada h Planck sabiti, m_s spin kuantum sayısı olup $m_s=1/2$ ve $m_s=-1/2$ durumlarını içerir. Böylece oluşan bu iki enerji düzeyi arasındaki fark tam olarak manyetik alanın şiddetine bağlıdır (Şekil 3.3). Mikrodalga frekansı aralığında

salınımlı bir manyetik alan kullanılarak, daha düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine veya tam tersi yönde bir elektron geçişi indüklenebilir. Sadece $\Delta m_s=1$ olduğu durumda enerji seviyeleri arasındaki farklılık tam olarak uygulanan mikrodalga enerjisine karşılık gelir. İki spin durumu arasındaki mikrodalga enerjisinin soğurma veya yayılımını aşağıdaki denklem tanımlar;

$$\Delta E = h\nu = g\beta B$$

Burada ΔE iki spin durumu arasındaki enerji farkını belirtir, g ise Zeeman yarıma faktörü olup 2,0023 değerine karşılık gelir ve bu değer serbest radikaller için geçerli olup tam olarak radikal veya iyonun elektronik konfigürasyonuna bağlıdır. β , Bohr manyetonu, B uygulanan dış manyetik alan, ν ise mikrodalga frekansıdır. Sonuç olarak ölçülen enerji seviyeleri arasındaki fark lineer olarak manyetik alana bağlı olup manyetik alanın yokluğunda sıfırdır.



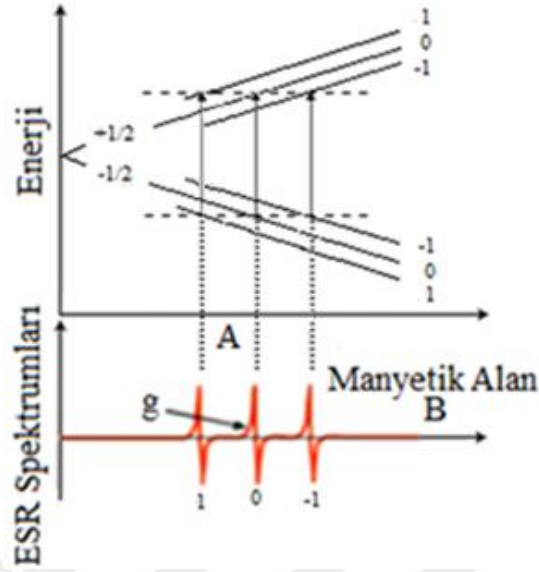
Şekil 3.3. Uygulanan magnetik alanın bir fonksiyonu olarak bir elektronun enerjilerinin farkı (Makarova, 2011)

EPR spektroskopisinde genellikle manyetik alan taramalı sistemler kullanılırken elektromanyetik radyasyon frekansı sabit tutulur. Rezonans durumunda soğurma sinyali oluşur ve uygulanan radyasyon enerjisi iki spin düzeyi arasındaki enerji farkına karşılık gelir. Oluşan bu rezonans alanı ve frekansı, g faktörü ile ilgilidir ve

$$g = h\nu / g\beta B \quad (3.4)$$

ile verilir (Makarova, 2011). Çekirdek spini ve elektron arasındaki etkileşmeyi tanımlayan aşırı ince yapı yarıma sabitinin değeri çizgi genişliğinden daha büyük

olduğu zaman EPR spektrumunda birbirlerinden ayrılmış net olarak gözlemlenebilen pikler görülür. Böyle bir durumda aşırı ince yarılma sabiti bize molekülün daha iyi tanımlanması ve molekülü oluşturan atomların sayıları hakkında bilgiler verir.



Şekil 3.4. Çiftlenmemiş bir elektron ile ^{14}N ($I=1$ ve $\Delta m_I= 0\pm 1$) atomunun etkileşmesi sonucu oluşan nitroksitin EPR spektrumu (Makarova, 2011)

Örnek verecek olursak, bir nitroksit radikalindeki azot atomunun çiftlenmemiş bir elektron ile etkileşimi (a_N) sonucu $\Delta m_I= 0, \pm 1$ 'den kaynaklanan üç adet yarılma çizgisi gözlemlenir (Şekil 3.4). Bu durum için azot atomunun etkileşmesinin yanı sıra, kararsız haldeki proton aşırı ince etkileşmeleri de söz konusudur. Sonuç olarak nitroksit radikalindeki etkileşmeler nedeniyle oluşan pikler birbirleri ile daha da güçlü bir şekilde örtüşür ve nitroksit spektrumundaki her bir pikin daha da genişlemesine yol açar (Windle,1981; Makarova, 2011).

3.3. g-Faktörü

Zeeman etkisinin bir sonucu olarak, manyetik alanın etkisi altındaki bir elektronun ($S=1/2$) enerji seviyeleri arasındaki fark,

$$\Delta E = g\beta B \quad (3.5)$$

olarak tanımlanır. Burada β sabiti Bohr manyetonudur. Elektron tarafından absorbe edilen enerji, spektrum çizgileri arasındaki mesafeye karşılık geleceği için $\Delta E = h\nu$ olur ve Denk. (3.5)'te aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$h\nu = g\beta B \quad (3.6)$$

Deneysel çalışmalarda mikrodalga frekansı olarak ifade edilen ν ile manyetik alan değeri B , kontrol edilebilir. Diğer faktör ise orantı sabiti olan g faktörüdür ve elektronun çevresel özelliklerine bağlı olan bir değerdir. Denklem (3.6)'daki h Planck sabiti ve β Bohr magnetonu değerlerini yerlerine yazdığımızda, g değeri aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$g = 71,4484 \nu(\text{GHz}) / B(\text{mT}) \quad (3.7)$$

Serbest bir elektronun boşluktaki g değeri, $g_e = 2,00232$ ' dir. Fakat, elektron çevresel bir etki altında kaldığında örneğin bir geçiş metal iyonu kompleksi için, çekirdek tarafından ikinci bir manyetik alan üretilir ve toplam manyetik alan değeri, ortaya çıkan sekonder manyetik alandan ΔB etkilenir. Bu tür bir durum karşısında Denk. (3.6) ifadesi,

$$h\nu = g\beta(B_e + \Delta B) \quad (3.8)$$

halini alır. Burada yalnızca B nin spektrometre değerini bildiğimizden dolayı Denk. (3.8),

$$h\nu = (g_e + \Delta g)\beta B \quad (3.9)$$

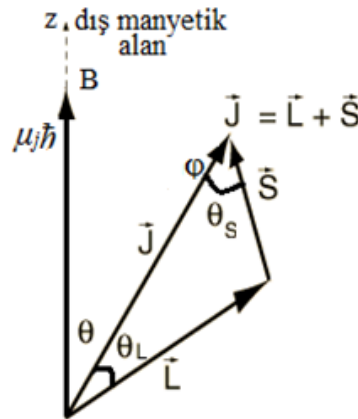
şeklinde yazılabilir. Yukarıda gösterilen ilişkiden de anlaşılacağı üzere, ν ile B değerlerinin sonsuz olasılıktaki çiftleri üstteki ifadeyi şekillendirebilir.

Rezonans oluşumu için manyetik alan değeri bir bileşiği tanımlamada özgün bir değer olmayabilir. Bunun sebebi, spektrumun farklı mikrodalga frekanslarından elde ediliyor olmasıdır. O halde moleküle özgü ve onun ayırt edici bir özelliği olan değer

Δg ifadesidir. Bu değer molekülün elektronik yapısı ile elektron arasındaki etkileşmeyi ayrıntılı bir biçimde incelememize olanak tanıyan kimyasal bilgiler içerir. Molekülün ayırt edici bir özelliği olan g değeri, $g=g_e+\Delta g$ şeklinde açıklanır. Organik radikaller için g değeri, aralığı 1,99-2,01 arasında değişen g_e değerine oldukça yakındır. Örneğin, $\cdot\text{CH}_3$ radikali için g değeri, 2,0026'dır. Geçiş metali kompleksleri için bu ifade, birden fazla çiftlenmemiş elektron varlığından kaynaklı bir molekül veya iyonun enerji seviyeleri arasındaki farklı etkileşimleri açıklayan sıfır-alan yarılması ve spin-yörünge etkileşmesinden dolayı farklı birçok değer alabilir. Genellikle geçiş metali türleri için bu değer kompleks yapının geometrisine bağlı olarak 1,4-3,0 aralığındadır. Doğadaki her bir yapı için ayırt edici özellik olan g değerinin hesaplanmasında spektrum sinyalinin merkezi kullanılır. Denklem (3.7) ifadesini kullanarak, absorpsiyon spektrumundaki g faktörünü hesaplayabiliriz. Bu değer yalnızca sistemin elektronik çevresi ile değil aynı zamanda anizotropikliği ile de ilgilidir. Şimdi g değerinin ve rezonans alanının fiziksel anlamını matematiksel ifadeler yoluyla ayrıntılı bir şekilde inceleyeceğiz.

Serbest bir elektron için g değeri yaklaşık 2 civarında olduğunu belirtmiştik. Bu yaklaşıklığın nedeni sistemin toplam manyetik momentinin oluşmasında elektronun yörünge hareketinden ek bir katkı gelmesi etkilidir. Toplam manyetik moment, \vec{J} 'ye paralel değildir. O halde \vec{J} doğrultusundaki manyetik momentin büyüklüğü (Şekil 3.5)

$$\mu_J = \mu_L \cos\theta + \mu_S \cos\phi \quad (3.10)$$



Şekil 3.5. Toplam manyetik momentin, \vec{J} ye paralel bileşenin bulunma şeması

şeklindedir. \vec{J} çevresindeki devinim, Larmor frekansından büyük olduğundan $\vec{\mu}_J$ etkin moment olarak alınabilir.

$$\begin{aligned} S^2 &= (\vec{J}^2 - \vec{L}^2) = J^2 + L^2 - 2\vec{L} \cdot \vec{J} \cos \theta_L \\ L^2 &= (\vec{J}^2 - \vec{S}^2) = J^2 + S^2 - 2\vec{S} \cdot \vec{J} \cos \theta_S \end{aligned} \quad (3.11)$$

ifadeleri ve μ_L, μ_S büyüklükleri de kullanılarak Denk. (3.10),

$$\mu_J = \beta \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.12)$$

halini alır. Vektörel bir büyüklük cinsinden,

$$\vec{\mu}_J = -\frac{\mu_J \hat{J}}{[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.13)$$

bulunur. Bu ifadenin aynı zamanda,

$$\vec{\mu}_J = g_J \beta \vec{J} \quad (3.14)$$

olduğu düşünülürse

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.15)$$

olarak elde edilir. μ_J etkin moment olduğundan

$$H = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = g_J \beta \vec{J} \cdot \vec{B} \quad (3.16)$$

ve z doğrultusundaki bir alan için enerji öz değerleri

$$E_J = g_J \beta B m_J ; m_J = +J \dots -J \quad (3.17)$$

olur. Rezonans alanı,

$$H_{rez} = \frac{h\nu}{g_J \beta} \quad (3.18)$$

olarak elde edilir (Atherton, 1973; Tuner, 2007).

3.4. Elektron Spin ve Manyetik Momenti

Bir elektron, belirli bir kütleyle sahip olan negatif yüklü bir temel parçacıktır ve bunun sonucu olarak iki tür harekete sahiptir. Birincisi, yörünge manyetik momentinden ileri gelen çekirdek etrafındaki dönüşüdür. Diğeri ise spin manyetik momentinden kaynaklanan kendi etrafındaki dönüşüdür. Molekülün manyetik momentine öncelikli olarak çiftlenmemiş elektronunun spin manyetik momentinden gelen katkı etki eder. Bu katkı aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.

$$\mu_s = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (3.19)$$

Burada μ_s toplam spin açısal momenti olup, S spin kuantum sayısı ve h ise Planck sabitidir. Toplam spin açısal momentumun z yönündeki bileşeni için sadece iki değer kabul edilebilir;

$$S_z = m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (3.20)$$

Üstteki denklem için m_s değeri $2S+1$ tane farklı değere sahiptir. Bunlar $+S, (S-1), (S-2), \dots, -S$ kadardır. Tek bir çiftlenmemiş elektron için m_s nin alabileceği iki adet değer vardır. Bunlar, $+1/2$ ve $-1/2$ dir. Elektron manyetik momenti μ_s spin açısal momentumu ile doğrudan orantılıdır ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\mu_e = -g_e \beta M_s \quad (3.21)$$

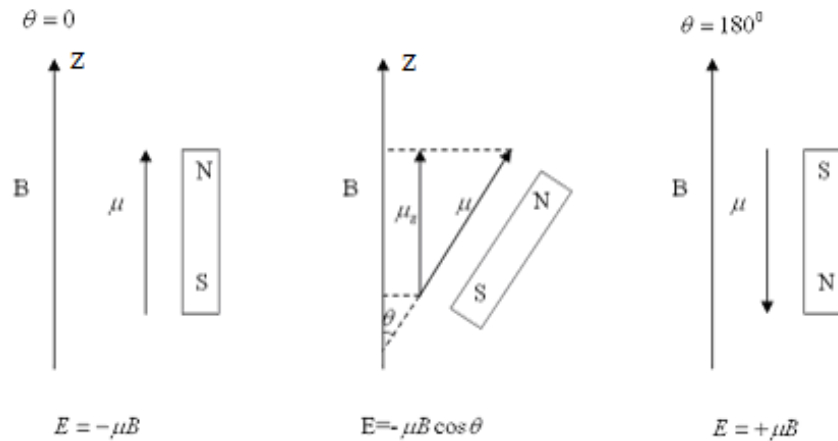
Buradaki (-) işaretinin nedeni, elektronun manyetik momentinin spini ile aynı doğrultuda fakat farklı yönde olmasında kaynaklıdır. Buradaki $g_e \beta$ terimi jiromanyetik oran terimidir ve her bir parçacık için ayırt edici özelliktedir. Kuantum mekaniksel açısal momentumun bir elemanı için manyetik moment, Bohr manyetonu denilen (β) bir terim ile ifade edilir.

$$\beta = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27401 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad (3.22)$$

Burada e elektron yükü, m_e elektron kütesidir. Moleküle uygulanan manyetik alan (B) ile magnetik moment (μ) etkileşim halindedir. Manyetik alanın etkisi altındaki manyetik dipolün enerjisi, Şekil 3.6'te gösterildi. İki arasında bu etkileşme;

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.23)$$

ile ifade edilir (Gordy, 1980).



Şekil 3.6. Manyetik alan ve dipol eksenindeki θ açısının bir fonksiyonu olarak manyetik dipolün enerjisi: (a) $\theta = 0^\circ$ (minimum enerji durumu), (b) θ nın keyfi bir değeri, (c) $\theta = 180^\circ$ (maksimum enerji durumu) (Ucun, 1991)

3.5. Serbest Elektronun Manyetik Alanda Enerjisi

Serbest halde bulunan elektronun manyetik momentine yalnızca spini eşlik eder ve bu spinin manyetik alanla etkileşmesi sonucu enerji terimi ortaya çıkar. \vec{B} alanında $\vec{\mu}_s$ manyetik momentinin enerjisi

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (3.24)$$

ile verilir. Kuantum mekaniksel olarak elde etmek için $\vec{\mu}_s$ değeri yerine yazılırsa yeni Hamiltonien ifademiz,

$$H = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (3.25)$$

olur. Uygulanan manyetik alanın yönü z yönünde olursa,

$$H = g_e \beta B_z S_z \quad (3.26)$$

ifadesi karşımıza çıkar.

Çiftlenmemiş tek bir elektron için, manyetik alan ile etkileşim sonucu iki adet muhtemel enerji seviyesine sahip olabilir. Bu etki Zeeman yarılmaları olarak bilinir. Yarılmaların enerji seviyelerini ifade etmek için S_z nin öz değerlerini kullanacak olursak

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B m_s \quad (3.27)$$

bulunur.

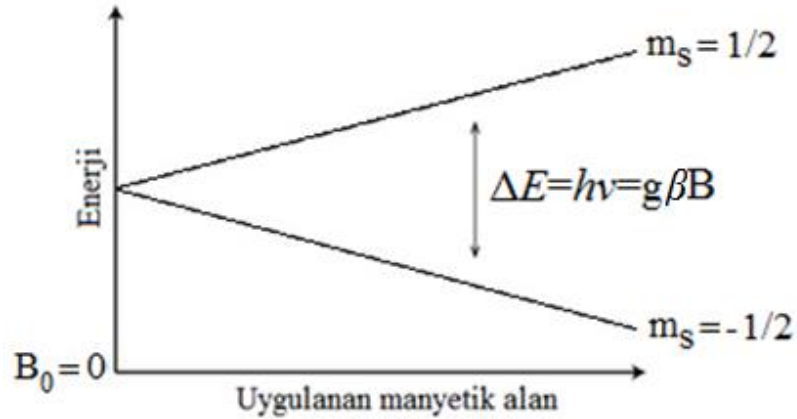
Daha küçük enerji seviyesine sahip kısım, manyetik alanın manyetik momente paralel olduğu hal olmakla birlikte enerjinin diğerine göre büyük değere sahip olduğu halde ise manyetik moment uygulanan dış manyetik alana antiparaleldir. İki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = h\nu \quad (3.28)$$

kuantum radyasyonunun büyüklüğüne karşılık gelir. Böylece belirli bir frekansta ışınlama ile seviyeler arasında geçiş yapılabilir. Uygulanan bir dış magnetik alanın yokluğunda ise enerji seviyeleri $E_{+1/2}=E_{-1/2}=0$ dır. Bir dış magnetik alanın varlığında bir elektronun enerji seviyesi yarılmaları Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Yapıya uygulanan radyasyonun soğurulması ile iki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = h\nu = g\beta B \quad (3.29)$$

şeklindedir.



Şekil 3.7. B magnetik alanının etkisi altında olan bir elektron spini için enerji seviyeleri

Enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı, uygulanan mikrodalga radyasyon ile aynı değer oluncaya kadar genişler ve fotonların emilmesi ile sonuçlanır. Bu durum, EPR spektroskopisinin temelini oluşturur (Bruker, 2001; Ovalıoğlu, 2008).

3.6. Spin Operatörleri

Farklı enerji seviyelerine sahip kuantum numaraları ile tanımlanan herhangi bir sistem, bir öz değer denklemi ile ifade edilebilir. $\hat{\Lambda}$ şeklinde bir operatör tanımlayacak olursak, öz değer denklemimiz,

$$\hat{\Lambda}\phi_k = \lambda_k \phi_k \quad (3.30)$$

olacaktır. Burada ϕ_k öz fonksiyonu için λ_k bir öz değerdir. EPR en fazla spin açışal momentumunun kuantizasyonu ile ilgilenir. Bu nedenle denklem üzerinde görülen operatör bir fonksiyon üzerinde uygulandığında spin durumlarını tanımlayabilecek özellikte bir spin operatörü olmalıdır. Toplam elektron spininin 1/2 ($S=1/2$) olduğu sistemler için $m_s = +1/2$ ve $m_s = -1/2$ şeklinde, magnetik alanın z yönü boyunca açışal momentumun z bileşenini çözümleyen iki adet kuantum numarası ile gösterilir. Birçok sistemde magnetik alanın yönü z eksenini boyunca tanımlanır. Bu sayede açışal momentum operatörü olan \hat{S} için, spin operatör ifadesi S_z ile gösterilir. Açışal momentumun z bileşeni \hbar hesaba katılmadığında aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\hat{S}_z \phi_e = m_s \hbar \phi_e \quad (3.31)$$

Denklemden, $m_s \hbar$ ve S_z operatörünün öz değeridir ve ϕ_e öz fonksiyonuna karşılık gelir. Spin durumları için α notasyonunu uygularsak,

$$\alpha = \phi (\mu_s = 1/2) \quad (3.32)$$

$$\beta = \phi (\mu_s = -1/2) \quad (3.33)$$

olur. Üstteki tanımlamayı Denk. (3.31)'e uyguladığımızda,

$$\hat{S}_z \alpha = +\frac{1}{2} \alpha \quad (3.34)$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad (3.35)$$

gösterilir. Spini 1/2 olan ($I=1/2$) çekirdekler için de çekirdek spin operatörü öz fonksiyon ifadesi aşağıdaki şekildedir,

$$\hat{I}_z \alpha_n = +\frac{1}{2} \alpha_n \quad (3.36)$$

$$\hat{I}_z \beta_n = -\frac{1}{2} \beta_n \quad (3.37)$$

Üstteki ifadeleri Dirac gösterimine uygun bir biçimde yazacak olursak,

$$\hat{S}_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha\rangle \quad (3.38)$$

$$\hat{S}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta\rangle \quad (3.39)$$

ve

$$\hat{I}_z |\alpha\rangle = +\frac{1}{2} |\alpha_n\rangle \quad (3.40)$$

$$\hat{I}_z |\beta\rangle = -\frac{1}{2} |\beta_n\rangle \quad (3.41)$$

halini alır. Devamında ise, zamandan bağımsız Schrodinger denklemini kullanarak, aşağıda yazılacak olan türde ifadeler ile tanımlanan sistemlerin enerjilerini tarif edebiliriz.

$$\hat{H} |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle \quad (3.42)$$

$$\hat{H}_n |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \quad (3.43)$$

Böylece,

$$\hat{H} |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle \quad (3.44)$$

$$\hat{H} |\beta\rangle = E_\beta |\alpha\rangle \quad (3.45)$$

$$\hat{H} |\alpha_n\rangle = E_n |\alpha_n\rangle \quad (3.46)$$

$$\hat{H}_n |\beta_n\rangle = E_n |\beta_n\rangle \quad (3.47)$$

halini alır. Bu ifadede, H Hamiltonien operatörü olup toplam enerji değerini göstermektedir (Çatıker, 2007; Sayın, 2010)

3.7. Operatörler Yardımıyla Elektron-Çekirdek Zeeman Etkileşmeleri

Bir önceki kesimde Hamiltonien denklemlerini kullanarak türettiğimiz enerji ifadelerimizi, bir dış manyetik alanın varlığındaki pertürbe haldeki durumlar için geliştirebiliriz. Örneğin, z yönünde doğrultusu olan şiddetli bir manyetik alan ile etkileşen $S=1/2$ ve $I=1/2$ spin değerlerine sahip hidrojen atomunu düşünelim. Operatör denkleminizi kullanmamız ile Hamiltonien ifademiz,

$$\hat{H} = -B\hat{\mu}_z \quad (3.48)$$

şeklindedir. Burada elektron magnetik moment operatörü μ_z , elektron spin operatörü S_z ile ilişkilidir. Aynı şekilde, çekirdek magnetik moment operatörü μ_n de, çekirdek spin operatörü I_z ile orantılıdır. Bu nedenle,

$$\hat{\mu}_z = \gamma \hat{S}_z h = -g \beta \hat{S}_z \quad (3.49)$$

$$\hat{\mu}_n = \gamma_n \hat{I}_z h = +g_n \beta_n \hat{I}_z \quad (3.50)$$

dir. Bu ifadenin ışığında elektron ve çekirdek spin hamiltonienlerini türetecek olursak,

$$\hat{H}_e = g_e \beta \hat{S}_z \quad (3.51)$$

$$\hat{H}_n = -g_n \beta_n \hat{I}_z \quad (3.52)$$

ifadesini alır (Abragam ve Bleaney, 1970).

3.8. Duyarlılık

Maxwell–Boltzmann yasasına göre, spin popülasyonu, termal dengedeki numuneye uygulanan dış manyetik alanın etkisi ile iki adet Zeeman seviyesine yarılr (Şekil 3.7). Soğurma, daha alt seviyedeki parçacıkların sayısının üst seviyedekilerden daha yüksek olmasına kadar devam eder. Denge durumundaki spin yoğunluğu Boltzmann dağılımı ile verilir.

$$\frac{N_{üst}}{N_{alt}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{g\beta}{k_B T}} \quad (3.53)$$

Burada k_B ifadesi Boltzmann sabitidir.

Değişmeyen sıcaklık ve manyetik alan altında, üstel oran çok küçük bir değer ifade eder. Dolayısıyla ifadeyi 1-x şeklinde ifade edebileceğimiz bir yaklaşım metodu uygularsak;

$$\frac{N_{üst}}{N_{alt}} = 1 - \frac{g\beta}{k_B T} \quad (3.54)$$

halini alır.

3000 G'luk bir manyetik alan şiddeti altında 298 K de üstteki denklemimiz değeri $N_{üst}/N_{alt}=0.9986$ dır. Bu demek oluyor ki alt ve üst seviyelerdeki nüfus yoğunluğu

farkı çok küçük boyutlardadır. İki Zeeman seviyesi arasındaki popülasyon neredeyse aynı olmakla birlikte daha alt düzeydeki küçük bir fazlalık net soğurmaya yol açar.

$$N_{alt} - N_{üst} = N_{alt} \left[1 - \left(1 - \frac{g\beta}{k_B T} \right) \right] = \frac{Ng\beta}{2k_B T} \quad (3.55)$$

Üstteki ifade bize EPR duyarlılığının (net soğurma), sıcaklığın azalması ve mikrodalga frekansı aralığındaki manyetik alan şiddetinin artması ile artacağını göstermektedir. Öte yandan teorik olarak baktığımızda, K, Q ve W bant spektrometrelerinin hassaslığının X bant spektrometresinden daha yüksek olacağını söyleyebiliriz. Ancak K, Q ve W bant spektrometrelerinin sahip oldukları dalga kılavuzları X banta göre daha küçük boyutta olduğundan ölçüm için kullanılan numunelerde küçük boyutta olacaktır. Bu durumda Boltzmann dağılımının avantajını ortadan kaldıracaktır (Apaydın, 1991).

3.8.1. Spin durulma mekanizması

Önceki kesimde verilen bir örneğe göre, tek bir spin sistemi için alt enerji seviyesinin fazlalık nüfus yoğunluğunun çok küçük bir miktarı bir üst enerji seviyesine geçebilir. 3000 G luk bir magnetik alan içinde ve 298 K lik bir sıcaklık altında iki enerji seviyesi arasındaki nüfus yoğunluğu $N_{üst}/N_{alt}=0.9986$ idi. Bu durumdaki iki seviye arasındaki popülasyon farkı neredeyse eşit olup alt enerji seviyesindeki fazlalık spin yoğunluğu enerji emiliminden kaynaklanmaktadır. Alt enerji seviyesindeki fazlalık nüfus yoğunluğunun devamlılığını sağlamak için, daha üst enerji seviyesindeki elektronlar $h\nu$ enerjisi salarak daha alt enerji seviyesine geçer ve Maxwell–Boltzmann yasasının uygunluğu sağlanır. Spin durulma işlemi olarak nitelendirilen salınan bu enerji süreci iki çeşittir. Bunlardan ilki spin-örgü durulması ikincisi ise spin-spin durulmasıdır.

3.8.1.1. Spin-örgü durulması

Bu etkileşme, spin sistemi adı verilen çiftlenmemiş elektronlara sahip türler ile örgü adı verilen çevredeki moleküllerin etkileşmesine dayanır. Enerji örgü içerisine öteleme, dönme ve titreşim şeklinde dağılır. Spin örgü durulması, T_{1e} durulma

zamanı ile nitelendirilir ve spin sistemindeki fazlalık enerjinin $1/e^{th}$ zaman aralığındaki kaybını tanımlar. Spin durumlarının nüfus değişimi muhafaza edilecek ise enerjinin örgü içerisinde hızlı dağılımı gereklidir. Serbest radikalleri içeren sistemler içinde özellikle düşük sıcaklıklarda sık görülen yavaş süreli spin örgü durulması spin sisteminin doyumluluğuna sebep olur. Bunun anlamı, alt ve üst spin durumları nüfus değişiminin sifira yaklaşması ve EPR sinyalinin durmasıdır.

3.8.1.2. Spin-spin durulması

Spin-spin durulması veya çapraz durulma, daha yüksek enerji spin seviyesindeki elektronlar ile daha alçak enerji seviyesindeki manyetik çekirdeklerin veya çevre elektronların aralarında meydana gelen enerji değiş tokuşudur ve gerçekleşen bu enerji nakli örgüye uğramaz. Spin-spin durulması, T_{2e} spin-spin durulma zamanı ile gösterilir. Spin-spin durulması ile spin örgü durulması EPR sinyaline katkı sağladıkları zaman, rezonans çizgi genişliği aşağıdaki,

$$\Delta B \propto \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{T_{2e}} \quad (3.56)$$

şeklinde verilir. Üstte yazmış olunan denkleme göre söyleyebiliriz ki, $T_{1e} > T_{2e}$ olduğunda ΔB değeri öncelikli olarak spin-spin etkileşmesine bağlıdır. Spin yoğunluğuna bağlı olarak iki spin arasında mesafe azalır, T_{1e} yaklaşık 10^{-7} saniyenin altında yani çok kısa süre içerisinde gerçekleşecektir. Bu sayede spin örgü durulması, sinyalin çizgi genişliği üzerinde spin-spin durulmasından daha büyük bir etkiye sahip olacaktır. Bazı durumlarda EPR sinyali algılamanın haricinde genişler. Bir spin sistemi örgü ile zayıf bir çiftlenime sahipse, sistem uzun bir T_{1e} zamanına sahip olur ve elektronlar temel enerji seviyesine geriye dönecek zamanı bulamazlar. Sonuç olarak iki enerji seviyesindeki nüfus farkı sifira yaklaşır ve EPR sinyal yoğunluğu azalır. Bu etki doygunluk olarak bilinir ve numunenin düşük yoğunluklu mikrodalga radyasyonuna maruz bırakılması ile önlenir. Daha kısa T_{1e} zamanına sahip sistemler için doygunluk durumu çok daha zordur (Ovalıoğlu, 2008).

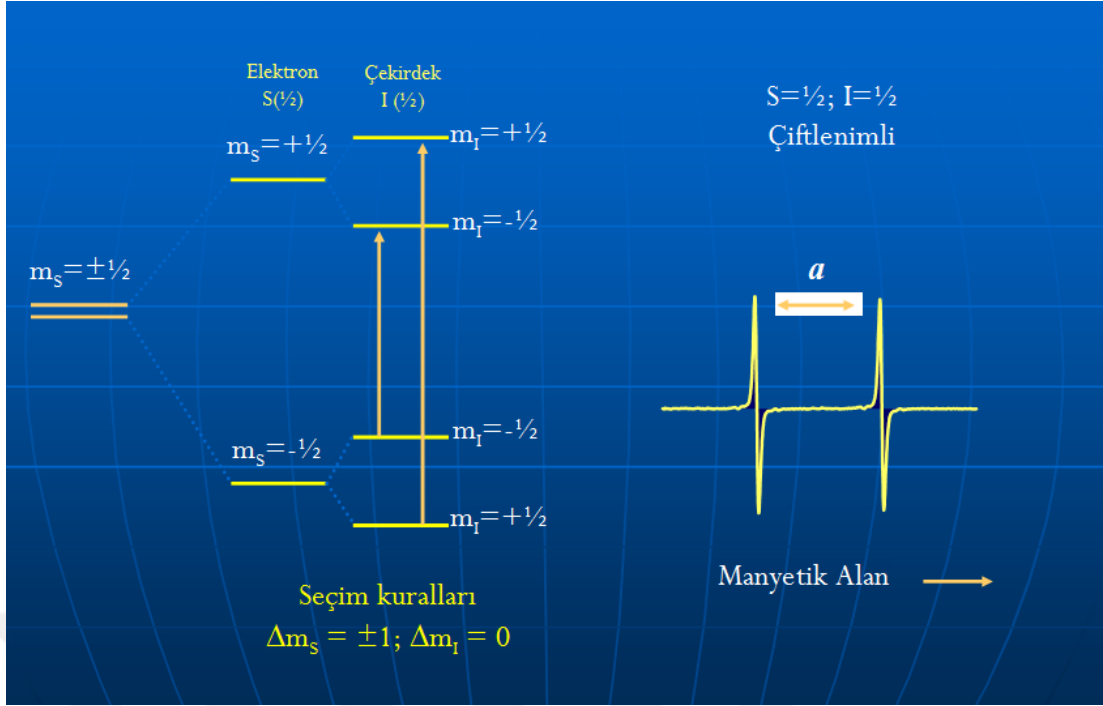
3.9. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

EPR de yapı içerisindeki etkileşmeler sonucu ortaya çıkan bir diğer önemli faktör de aşırı ince yapı etkileşmesidir. Uygulanan dış magnetik alanın yanı sıra, molekülün içerdiği duyarlı çiftlenmemiş elektronların da kendileri veya çevreleri ile etkileşmeleri sonucu oluşturduğu birkaç durum söz konusudur. Bu durumlar hakkında bilgiyi aşırı ince yapı etkileşmelerinden öğrenebiliriz. Molekül içerisindeki atom çekirdekleri genellikle kendi magnetik momentlerine sahiptir. Bu gibi magnetik momentlerin oluşu molekül içerisinde uygulanan dış magnetik alan haricinde elektronları etkileyebilecek yoğunlukta bir magnetik alanın daha oluşumunu sağlar. Sonuç olarak yerel magnetik alanların oluşmasını sağlayan molekül içerisindeki elektron ve çekirdek arası etkileşmelere aşırı ince yapı etkileşmeleri denir. Elektron enerji seviyeleri;

$$E = g\beta B_0 m_s + a m_s m_l \quad (3.57)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ilk terim magnetik alan ile elektron spin magnetik momenti arası etkileşmesini ikinci terim ise elektron spini ile çekirdek spini etkileşmesini, a aşırı ince yapı sabiti, g jromagnetik oran sabiti, β Bohr magnetonu, B_0 magnetik alan, m_s spin magnetik momenti m_l çekirdek spin kuantum sayısını ifade eder. Aşırı ince yapı etkileşmeleri, çiftlenmemiş elektronların birbirlerine veya çekirdeklere olan mesafesi dışında, molekül içerisinde atom yapılarını ve sayılarını öğrenmemiz konusunda numune içi sağlıklı bilgiler sağlar. Şekil 3.8'de aşırı ince yapı etkileşiminin gösterimi verilmiştir (Wertz ve Bolton, 1972).

EPR de, çekirdek etkileşmeleri sonucu oluşan çizgi şiddetlerini belirleme durumu NMR ile benzerdir. Atom ve kütle numaraları çift sayı olan izotoplar için, temel hal çekirdek spin kuantum sayısı I , sıfırdır ve bu tür izotop atomları EPR sinyali vermezler. Kütle numarası çift sayı ve atom numarası tek sayı olan izotopların I değeri ise herhangi bir tamsayı olabilir. Örneğin ^2H 'nin spini 1 dir. Kütle numarası tek sayı olan izotop atomları için ise spin kuantum sayısı kesirli değerler alır. Örnek olarak ^1H de spin sayısı $1/2$, ^{23}Na 'da ise $7/2$ 'dir.



Şekil 3.8. Aşırı ince yapı etkileşimi

Çizelge 3.2 ve 3.3'te bazı ligand atomlarının ve geçiş metallerinin çekirdek spinleri ve EPR aşırı ince yapı durumları gösterilmiştir.

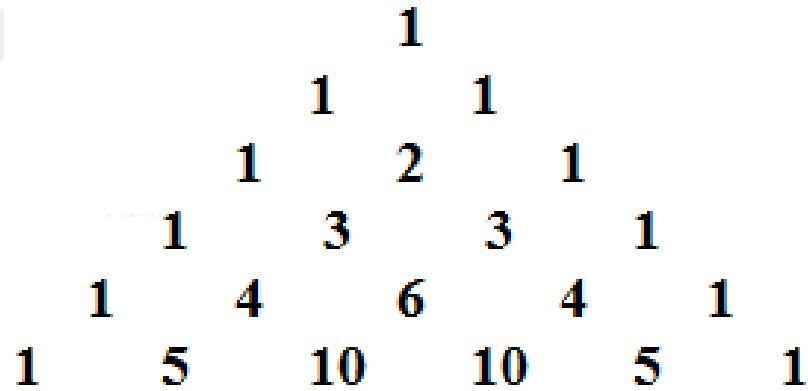
Çizelge 3.2. Ligand atomlarının çekirdek spinleri ve EPR aşırı ince yapı modelleri (Hagen, 2009)

Ligand	İzotop	Spin	EPR çizgileri
H	1, 2	$1/2 + 1$ (0.015%)	2 + 3
C	12, 13	$0 + 1/2$ (1.1%)	1 + 2
N	14, 15	$1 + 1/2$ (0.4%)	3 + 2
O	16, 17, 18	$0 + 5/2$ (0.04%)	1 + 6
F	19	$1/2$	2
P	31	$1/2$	2
S	32, 33, 34	$0 + 3/2$ (0.8%)	1 + 4
Cl	35, 37	$3/2$	4
As	75	$3/2$	4
Se	76, 77, 78, 80, 82	$0 + 1/2$ (7.6%)	1 + 4
Br	79, 81	$3/2$	4

Çizelge 3.3. Geçiş metallerinin çekirdek spinleri ve EPR aşırı ince yapı modelleri (Hagen, 2009)

Metal	Valans	İzotop	Spin	EPR çizgileri
V	IV	51	7/2	8
Mn	II	55	5/2	6
Fe	III	54, 56, 57, 58	0 + 1/2 (2%)	1 + 2 (1%)
Co	II	59	7/2	8
Ni	III,I	58, 60, 61, 62, 64	0 + 3/2 (1%)	1 + 4 (0.25%)
Cu	II	63, 65	3/2	4

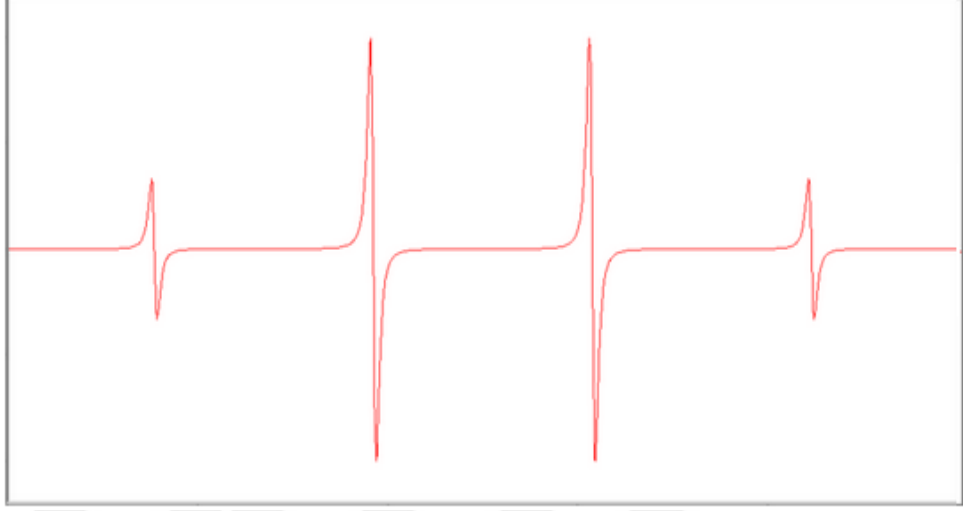
Aşırı ince yapı etkileşmelerinden gelen EPR çizgi sayıları $2NI+1$ formülü kullanılarak hesaplanabilir. Burada N , özdeş çekirdeklerin sayısı I ise spin sayısıdır. Örneğin, çiftlenmemiş elektrona sahip bir vanadyum çekirdeği (V^{+4}) için $I=7/2$ ve 8 adet EPR spektrumu görebiliriz. Tek bir çekirdek çiftleniminde her bir çizgi aynı şiddete sahiptir. Birden fazla çekirdek çiftlenimi durumunda ise her bir çizgi şiddeti etkileşen çekirdek sayısına göre hesaplanır (Weil ve Bolton, 2006).



Şekil 3.9. Paskal üçgeni

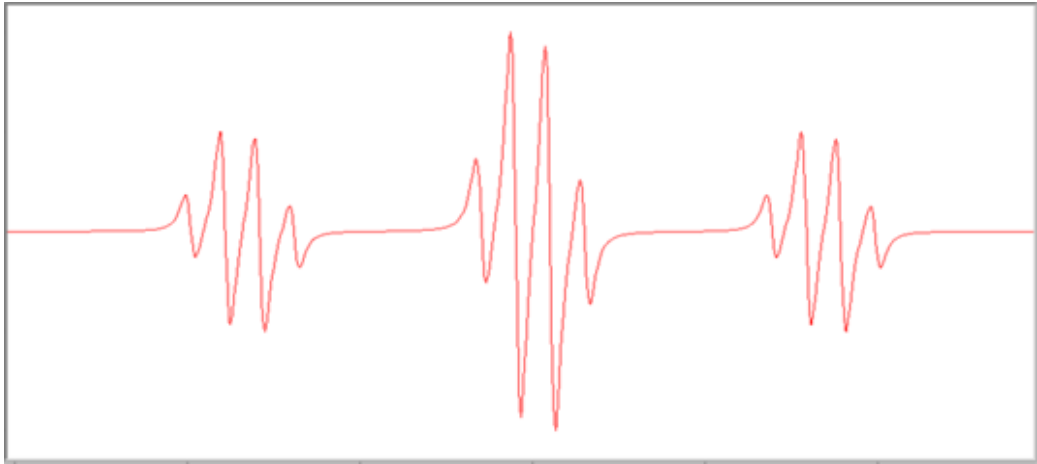
Çizgi şiddeti hesaplamada kullanılan en yaygın yöntem hidrojen atomu spin sayısı $I=1/2$ dir ve çizgi şiddetleri, yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere Pascal üçgeni kullanılarak bulunur.

Örnek olarak CH_3 radikalının sinyali $2NI+1= 2.3.1/2+1=4$ çizgiye yarılr ve çizgilerin şiddetleri 1:3:3:1 şeklindedir. Bu radikalın örnek spektrum çizgileri Şekil 3.10'da gösterilmektedir (Hagen, 2009; Poole, 1983).



Şekil 3.10. CH_3 radikalının EPR spektrumu (Wikipedia, 2016)

Eğer çekirdek çevresinde benzer elektron çiftlerinin birden fazla yerde bulunması söz konusu ise, çiftlenme kuralı olarak önceliğimiz çekirdeğe en yakın olanı seçmemizdir. Devamında, var olan çizgilerin her biri yine çekirdeğe sonraki en yakın elektron çiftleniminin kullanımı vasıtası ile yarılr ve bu şekilde devam eder. Metoksimetil ($\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)$) radikali spektrumu için, $(2.2.1/2+1).(2.3.1/2+1)=12$ adet çizgi söz konusudur (Şekil 3.11).

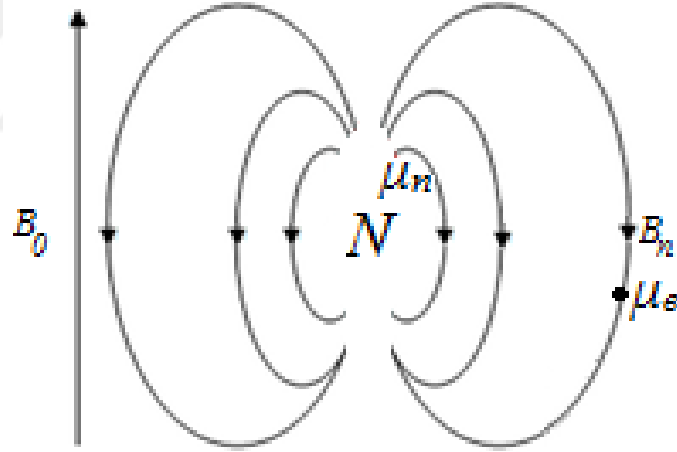


Şekil 3.11. $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)$ radikalının EPR spektrumu (Wikipedia, 2016)

3.9.1. Aşırı ince yapı etkileşmesinde yarılımlar

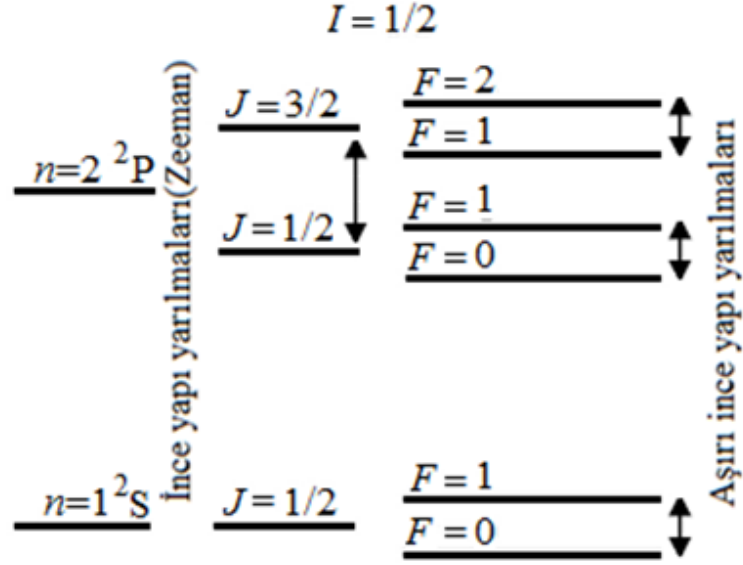
Çiftlenmemiş elektronlara sahip atomların ince yapı spektrumları, çekirdekle etkileşim (aşırı ince yapı) spin yörünge etkileşmesi ve rölativistik etkiden dolayı meydana gelir. Aşırı ince yapı yarılımları, EPR çalışmaları ile ilgili en çok kullanılan ve EPR nin temelini oluşturan yarılımlardır. Aşırı ince yarılımları, çoğunlukla radikal moleküller hakkında bilgi edinmek amacıyla EPR spektroskopisinde kullanılır. Molekül içerisindeki çiftlenmemiş elektronun çekirdeğe olan uzaklığının belirlenmesi ile birlikte çekirdek sayısı ve yapısı hesaplanabilir.

Aşırı ince yapı yarılımları, atomlar içerisindeki elektron ve çekirdeklerin spinlerinden kaynaklı manyetik momentlerinin etkileşmesine dayanır. Şekil 3.12’de gösterildiği üzere, tek bir elektronlu sistem için, elektronun sahip olduğu manyetik momenti, çekirdeğin manyetik dipolü etkisi altında hareket eder.



Şekil 3.12. Manyetik alanın etkisi altında elektron ve çekirdek manyetik moment hareketleri (B manyetik alan, μ dipol moment, N çekirdek, e ise elektronu ifade etmektedir)

Bu spin etkileşmesi, spektrum çizgilerinin aşırı ince yapı denilen daha küçük bileşenler içindeki ince yapı yarılımlarına yol açar. Aşırı ince yapı, boyutsal olarak ince yapıdan yaklaşık olarak 1000 kez daha küçüktür. Şekil 3.13’te aşırı ince yapı yarılması ile ince yapı yarılması karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Hidrojen atomunun yarıлма diyagramı (Bunce, 1987)

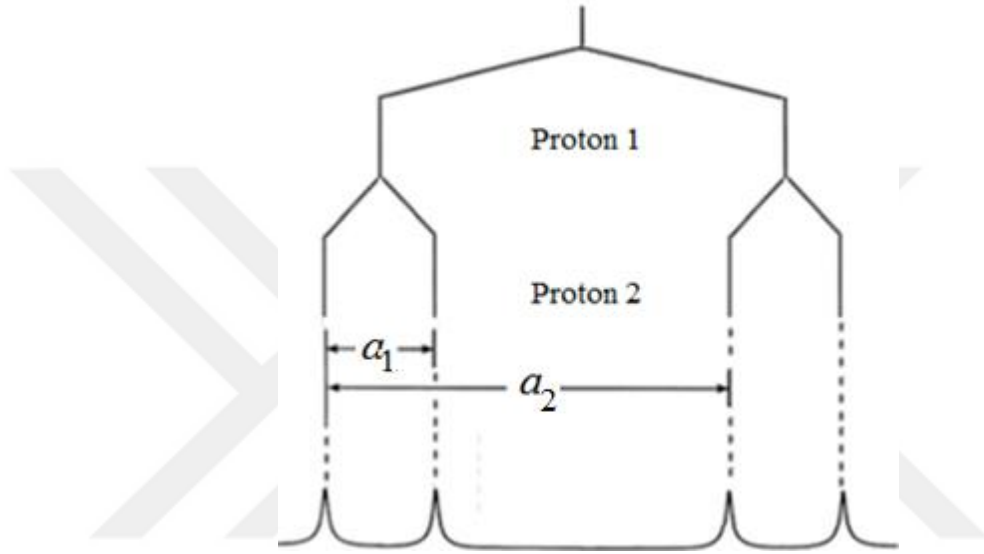
Atomun toplam açısal momentumu F ile gösterilmiştir. Sistemin enerji seviyeleri J ve temel düzey quantum numarası da I ile gösterilirse F terimi $F=J+I$ şeklinde kolayca bulunabilir (Griffiths, 1982; Bunce, 1987).

3.9.2. Çekirdek/elektron etkileşmesinin sonuçları

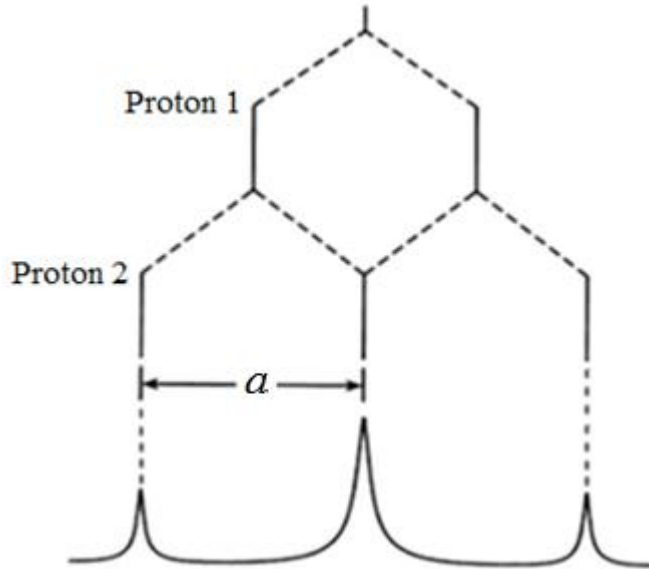
Aşırı ince yapı, EPR nin özellikle ilgilendiği dipoller arasındaki etkileşmelerdir. EPR spektrumları, elektronun spin seviyesindeki bir değişiklikten türetilir. Çekirdek ve manyetik momentlerinin etkileşmesi kaynaklı ek enerji düzeyleri olmadan, tek elektron spin sistemleri için tek bir EPR çizgisi gözlenir. Bu süreç aşırı ince yapı yarılmaları veya aşırı ince yapı çiftlenimi olarak bilinir ve bir manyetik alan içeren çekirdeğin manyetik dipol momentinden ileri gelen bir Zeeman etkisi olarak düşünülebilir.

Aşırı ince yapı kaynaklı çiftlenim biçimleri Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) deki durumlara benzerdir. Radikalde aşırı ince yapı yarılmaları sonucu oluşan pik sayıları aşağıdaki denklemler kullanılarak tahmin edilebilir. Tek bir özdeş çekirdeğe sahip atomlar için pik sayısı; $M_i I + 1$ den, birden fazla özdeş çekirdeğe sahip atomlar için; $(2m_i I_i + 1)(2m_j I_j + 1) \dots$ denklemlerinden bulunabilir. Burada m_i , m_j özdeş çekirdek sayısını belirtir. Örneğin daha öncesinde belirttiğimiz gibi bir metil radikali için ($^{\bullet}CH_3$) gözlenen EPR spektrum çizgisi 4 adettir. Metil radikali çiftlenmemiş

elektronlar ile etkileşen 3 adet protona sahiptir ve bunun sonucu olarak $I=1/2$ den dört pik oluşur. Belirli radikaller için çizgi şiddetleri tahmin edilebilir. ^1H , ^{19}F ve ^{31}P durumlarında olduğu gibi $I = 1/2$ olduğu zaman, çizgi şiddetleri Paskal üçgeni ile belirlenir. Metil radikalini inceleyecek olursak oluşan 4 çizginin şiddetleri 1:3:3:1 şeklinde olacaktır. Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te görüleceği üzere özdeş olmayan atomlar ile özdeş atomlar arasındaki etkileşimler sonucu oluşan farklı yarılmalar gösterilmiştir (Griffiths, 1982).



Şekil 3.14. Özdeş olmayan iki proton arasındaki aşırı ince yarılmalar sonucu oluşan tahmini pikler



Şekil 3.15. Özdeş olan iki proton arasındaki aşırı ince yarılmalar sonucu oluşan tahmini pikler

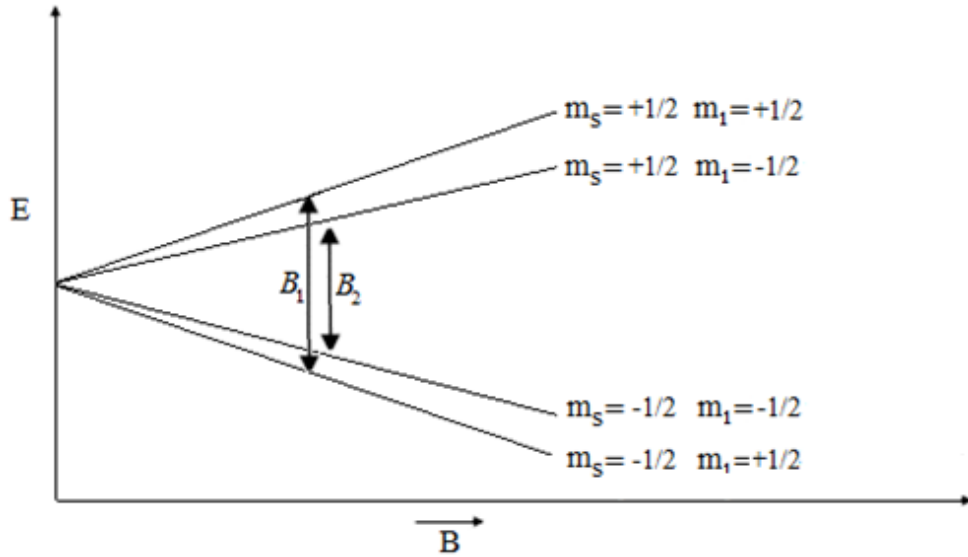
Üstteki şekillerde, pikler arası mesafeyi gösteren ‘a’ terimi aşırı ince yapı çiftlenim sabitidir. Bu sabit özdeş olmayan protonlar için aynı olmayıp, özdeş sistemlerdeki her proton için aynıdır (Gasiorowicz, 1974; Griffiths, 1982).

3.9.3. Aşırı ince yapı sabiti

Bir spektrumda piklerin büyüklüğü ile pikler arası mesafeye doğrudan bağlı olan α aşırı ince yapı çiftlenim sabiti, molekül çevresindeki çiftlenmemiş elektronların delokalizasyonu ölçüsünü gösterir ve aynı zamanda aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplanabilir;

$$\Delta E = g\beta m_s B + \sum_i g_N \beta_N m_i B (1 - \sigma_i) + \sum_i a_i m_s m_i \quad (3.58)$$

Bu ifadede ilk iki terim sırasıyla sistem içerisindeki elektronların ve çekirdeklerin Zeeman enerjisine karşılık gelir. Üçüncü terim çekirdek ile elektron arasındaki etkileşmeyi gösteren aşırı ince yapı çiftlenimi olup, α aşırı ince yapı çiftlenim sabiti ile belirtilmektedir. Şekil 3.16’da manyetik alan şiddetine bağlı olan enerji seviye yarılmaları gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Uygulanan manyetik alan şiddeti altında enerji seviyeleri arasındaki yarılmalar

3.10. Çekirdek Aşırı İnce Yapısı

Teorik açıdan manyetik alanın etkisi altında paramanyetik bir molekül için bir adet spektrum çizgisi görülmesi gerekmektedir fakat pratikte birden fazla yarıma çizgisi elde edilmektedir. Bu durumun nedeni, önceden değinildiği üzere çekirdek manyetik momenti ile çiftlenmemiş elektron manyetik momentinin etkileşmelerinden kaynaklı aşırı ince yapı etkileşmesidir. Aşırı ince modeller, numudedeki paramagnetik türlerin konumsal yapılarını hesaplayarak tanımlamada oldukça yararlıdır. Sonuç olarak çekirdek spinleri, çiftlenmemiş elektronlardan kaynaklanan alanın yönünü ve büyüklüğüne duyarlı algılayıcılar gibi davranırlar.

Genel olarak, çekirdekler ile çiftlenmemiş elektronlar arasında iki çeşit aşırı ince yapı etkileşmesi söz konusudur. Bunlardan ilki, iki dipolün birbiri ile olan etkileşmesini inceleyen dipolar aşırı ince yapı veya anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesidir. Anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi, çekirdek manyetik momenti ile elektron spin manyetik momentinin birbirleri ile etkileşmesine dayanır. Bu etkileşme, elektronik yörüngenin şekline ve çekirdek ile elektronun birbirlerine olan mesafesine bağlıdır. Etkileşme sonucu ise, katı örgü içerisindeki paramanyetik türlerin muhtemel yerlerini hesaplamamıza yardımcı olur. İkinci etkileşmemiz ise Fermi etkileşmesidir. Bu etkileşme yalnızca çekirdeğin s yörüngesindeki elektronların etkileşmelerini dikkate alır. Çünkü p , d , f yörüngeleri çekirdeğin içinden geçen düğüm noktalarına sahiptir. Bu tür bir etkileşmeyi izotropik olarak tanımlayabiliriz. Bunun sebebi, etkileşmenin manyetik alan içerisindeki paramanyetik türlerin yönelimine bağlı olmayıp, çekirdek çevresindeki sınırlı sayıdaki çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğunun varlığından kaynaklanmış olmasıdır.

$$A = -\frac{8}{3}\pi \langle \mu \cdot \mu_n \rangle \cdot |\phi(0)|^2 \quad (3.59)$$

Burada A , izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi olup çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğu ile ilişkilidir, μ_n çekirdek magnetik momenti, μ elektron magnetik momenti, $\phi(0)$ ise çekirdek çevresindeki elektron dalga fonksiyonudur. Fermi etkileşmesi elektron yoğunluğunun sıfır olmadığı s yörüngesinde gerçekleşir.

Böylelikle çekirdek aşırı ince yapı etkileşmesi, sadece çekirdek etkileşmeleri ile etkileşmelerin molekül içerisindeki pozisyonları hakkında bilgi vermez. Aynı zamanda numuneye uygulanan manyetik alanın yönüne göre kendine yön verebilen tüm molekülün veya bir kısmının serbestlik derecesini gösterir. Şimdi bu iki etkileşmeyi ayrıntılı şekilde inceleyelim (Poole, 1983).

3.10.1. Fermi etkileşmesi (izotropik)

Önceki kesimde de açıklandığı üzere izotropik ince yapı yarılması dipol-dipol etkileşimi ile meydana gelmez. Bunun sebebi olarak çekirdeğin elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu dipolar etkileşme enerjisi,

$$H_d = \mu \cdot \mu_n \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (3.60)$$

olarak tanımlandığı için,

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right\rangle = 0 \quad (\text{küresel durum}) \quad (3.61)$$

olur. Yönelimden bağımsız olan izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi, Fermi etkileşmesi olarak ta bilinir ve

$$H_F = \frac{8\pi}{3} g \beta_N g_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.62)$$

$$= a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.63)$$

ifadesi ile verilir. $|\psi(0)|^2$ ifadesini sıfıra götüren bütün değerler H_F yi sıfır yapar. Fermi etkileşmesinin gerçekleşmesi ihtimali için, elektronun çekirdeğin yanında bulunma olasılığı sıfırdan farklı olmalıdır. Bu yüzden bu etkileşme atomun s yörüngesi için geçerlidir. Elektron yoğunluğu diğer yörüngeler için (p, d, f) merkezde düğüm noktası bulunduğundan sıfır olur (Ayscough, 1967).

3.10.2. Dipolar etkileşme (anizotropik)

Etkileşme, hidrojen atomundaki iki manyetik moment (çekirdek manyetik momenti ve elektronun manyetik momenti) arasındaki dipolar etkileşme dayanmakta olup matematiksel açıdan hesabı oldukça zordur. $\vec{\mu}_n$ manyetik momentine sahip çekirdek kendisinden \vec{r} kadar uzaklıkta bulunan bir noktada vektörel potansiyel oluşturur. Oluşan bu potansiyeli;

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_n \times \vec{r}) \quad (3.64)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Yine üstteki denklemde tanımlanmış vektörel potansiyele bağlı hidrojen çekirdeğinin meydana getirdiği manyetik alan;

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{\phi} \quad (3.65)$$

halini alır. Bir (x,y,z) koordinat sisteminde \vec{r} büyüklüğünü ve manyetik alan ifademizi oluşturacak olursak,

$$|\vec{r}| = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \quad (3.66)$$

$$\vec{B} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \phi_x & \phi_y & \phi_z \end{vmatrix} \quad (3.67)$$

olur. Denklem 3.67'yi baz alarak ϕ potansiyel ifadesini türetecek olursak,

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \mu_{nx} & \mu_{ny} & \mu_{nz} \\ x & y & z \end{vmatrix} \quad (3.68)$$

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\hat{i} (\mu_{ny}z - \mu_{nz}y) - \hat{j} (\mu_{nx}z - \mu_{nz}x) + \hat{k} (\mu_{nx}y - \mu_{ny}x) \right] \quad (3.69)$$

dir. Denklem (3.69)'deki ifadeyi Denk. (3.67)'daki uygun bölümlere taşıyıp üzerinde düzenleme yapmamız sonucu,

$$\vec{B} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\mu_{ny}z - \mu_{nz}y}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{\mu_{nz}x - \mu_{nx}z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{\mu_{nx}y - \mu_{ny}x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \end{vmatrix} \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \left(\frac{2\mu_{nx}}{r^3} \right) \hat{i} + \left(\frac{2\mu_{ny}}{r^3} \right) \hat{j} + \left(\frac{2\mu_{nz}}{r^3} \right) \hat{k} \\ &- \left[\frac{3\mu_{nx}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{i} + \left(\frac{3\mu_{nx}x^2}{r^5} \right) \hat{i} + \left[\frac{3\mu_{ny}yx}{r^5} + \frac{3\mu_{nz}zx}{r^5} \right] \hat{i} \\ &- \left[\frac{3\mu_{ny}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{j} + \left(\frac{3\mu_{ny}y^2}{r^5} \right) \hat{j} + \left[\frac{3\mu_{nx}xy}{r^5} + \frac{3\mu_{nz}zy}{r^5} \right] \hat{j} \\ &- \left[\frac{3\mu_{nz}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{k} + \left(\frac{3\mu_{nz}z^2}{r^5} \right) \hat{k} + \left[\frac{3\mu_{nx}xz}{r^5} + \frac{3\mu_{ny}yz}{r^5} \right] \hat{k} \end{aligned} \quad (3.71)$$

ifadesi ortaya çıkar. Uygulanan manyetik alan içerisinde oluşan ikinci manyetik momentin hamiltonien ifadesi,

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.72)$$

$$H = -(\mu_x \hat{i} + \mu_y \hat{j} + \mu_z \hat{k}) \cdot \vec{B} \quad (3.73)$$

bulunur. Sistem içerisinde var olan molekül veya atom gruplarının sahip olduğu çekirdek ile elektron manyetik momentleri etkileşim içerisinde olabilir. Bu etkileşme birinin diğerinin bulunduğu yerde oluşturduğu manyetik alandaki enerjisiyle

açıklanır. Üstteki denklemde Denk. (3.71) ifadesi yerine yazılırsa ikinci bir enerji ifademiz

$$H = \frac{\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r}) \quad (3.74)$$

oluşur. Hidrojen çekirdek ve elektron spinleri arasındaki etkileşimleri göz önüne aldığımızda manyetik momentler sırasıyla $\vec{\mu}_1 = g_n \beta_n \vec{I}$ ve $\vec{\mu}_2 = -g_e \beta_e \vec{S}$ halini alır. Bu iki manyetik momentin aralarında r kadarlık bir mesafe olduğunu varsayarak Denk. (3.74)'de yerlerine yazdığımızda,

$$H = g_n \beta_n g_n \beta \left[\frac{3}{r^5} (\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r^3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) \right] \quad (3.75)$$

ve bulduğumuz bu hamiltonyen ifadesindeki çekirdek ve elektron spin açılal momentlerini bileşenlerine ayrıştırıp matris biçiminde düzenleyecek olursak,

$$H = g_n \beta_n g \beta \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.76)$$

$$H = \vec{I} \cdot \vec{A}^0 \cdot \vec{S} \quad (3.77)$$

şeklini alır. Burada \vec{A}^0 anizotropik ince yapı tensörü olup gerçek ve simetrik bir yapıdadır (Atherton, 1973).

3.10.2.1. Anizotropik A

Önceki kesimlerde Dipolar etkileşme ve Fermi etkileşimini açıklamıştık. Şimdi bu iki etkileşme ile elektron ve çekirdek Zeeman terimlerini içeren Hamiltonien ifademizi yazacak olursak,

$$H = \beta \vec{B} \cdot g \cdot \vec{S} - \beta_n \vec{B} \cdot g_N \cdot \vec{I} + \vec{s} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.78)$$

dir. Burada $A = aU + A^d$ olup toplam aşırı ince yapı yarıllama tensörü U ise birim tensördür. Aşırı ince yapı tensörünü elde etmek için çekirdek Zeeman terimlerini sabit kabul edip x, y, z keyfi eksen sistemi için $|m_s, m_l\rangle$ bazında köşegen olmayan S_x ve S_y de ihmal etmemiz sonucu yeni Hamiltonien ifademiz,

$$H_{SI} = S_z \begin{bmatrix} I & m & n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (3.79)$$

olur. Bu da kısaca,

$$H_{SI} = S_z (A_x I_x + A_y I_y + A_z I_z) \quad (3.80)$$

dir. Üstteki ifadeyi açacak olursak,

$$A_x = lA_{xx} + mA_{xy} + nA_{xz}, \quad A_y = lA_{xy} + mA_{yy} + nA_{yz} \quad \text{ve} \quad A_z = lA_{xz} + mA_{yz} + nA_{zz} \quad (3.81)$$

şeklindedir. Bu tanımlarla toplam Hamiltonien z yönündeki manyetik alan için,

$$H = g\beta B_z S_z + g_N \beta_N B_z I_z + S_z (A_x I_x + A_y I_y + A_z I_z) \quad (3.82)$$

gibidir. $I = \frac{1}{2}$ için $|m_s, m_l\rangle$ bazında Hamiltonien matrisi,

$$\begin{array}{c}
\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
\left(\begin{array}{c}
\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \left(\frac{1}{2} g\beta H_z + \frac{1}{4} A_z \quad \frac{1}{4} (A_x - iA_y) \quad 0 \quad 0 \right. \\
\left. \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \left(\frac{1}{4} (A_x + iA_y) \quad \frac{1}{2} g\beta H_z - \frac{1}{4} A_z \quad 0 \quad 0 \right. \\
\left. \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \left(0 \quad 0 \quad -\frac{1}{2} g\beta H_z - \frac{1}{4} A_z \quad -\frac{1}{4} (A_x + iA_y) \right. \right. \\
\left. \left. \left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \left(0 \quad 0 \quad -\frac{1}{4} (A_x + iA_y) \quad -\frac{1}{2} g\beta H_z + \frac{1}{4} A_z \right) \right) \right)
\end{array} \right)
\end{array} \quad (3.83)$$

ve enerji öz değerleri,

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta H_z + \frac{1}{4} R \quad E_3 = -\frac{1}{2} g\beta H_z + \frac{1}{4} R \quad (3.84)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g\beta H_z - \frac{1}{4} R \quad E_4 = -\frac{1}{2} g\beta H_z - \frac{1}{4} R \quad (3.85)$$

olur. Burada $R = [A_x^2 + A_y^2 + A_z^2]^{\frac{1}{2}}$ dir. $1 \rightarrow 4$ ve $2 \rightarrow 3$ geçişlerini izinli olması nedeniyle

$$\Delta E^I = |E_1 - E_4| \quad \text{ve} \quad \Delta E^{II} = |E_2 - E_3| \quad (3.86)$$

olan iki spektrum çizgisi gözlemlenir. Çizgiler arası enerji farkı

$$|\Delta E^I - \Delta E^{II}| = R = [A_x^2 + A_y^2 + A_z^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.87)$$

olur. A_x, A_y ve A_z değerleri yerlerine yazılır, kareleri alınırsa,

$$\begin{aligned}
R^2 = & \ell^2 (A_{xx}^2 + A_{xy}^2 + A_{yx}^2) + m^2 (A_{xy}^2 + A_{yy}^2 + A_{yz}^2) + n^2 (A_{xz}^2 + A_{yz}^2 + A_{zz}^2) \\
& + 2\ell m (A_{xx}A_{xy} + A_{xy}A_{yy} + A_{xz}A_{yz}) + 2\ell n (A_{xx}A_{xz} + A_{xy}A_{yz} + A_{xz}A_{zz}) \\
& + 2mn (A_{xy}A_{xz} + A_{yy}A_{yz} + A_{yz}A_{zz})
\end{aligned} \tag{3.88}$$

olur. Üstteki ifadeyi tensör biçiminde gösterirsek,

$$R^2 = [\ell \ m \ n] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell \\ m \\ n \end{bmatrix} \tag{3.89}$$

$$[\ell \ m \ n] \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell \\ m \\ n \end{bmatrix} \tag{3.90}$$

elde edilir. Burada $T = \vec{A} \cdot \vec{A}$ şeklinde kısaltılmıştır. T tensörü gerçek ve simetrik bir matris olup anizotropiktir. Üç eksen de tensör elemanlarını elde edebilmek için işlem yapılır. Örneğin H , xy düzleminde ise yön kosinüsleri, $\ell = \cos \alpha$, $m = \sin \alpha$ ve $n=0$ dır.

Bu nedenle,

$$T_z = T_{xx} \cos^2 \alpha + T_{yy} \sin^2 \alpha + 2T_{xy} \sin \alpha \cos \alpha \tag{3.91}$$

olur. A 'nın esas eksen değerleri A_1, A_2 ve A_3 ise ortalama değeri,

$$\bar{a} = \frac{1}{3} (A_1 + A_2 + A_3) \tag{3.92}$$

izotropik aşırı ince yapı yarılmasıdır. Bu değer de elektronun, çekirdeğin atomik s yörüngesinde buluma olasılığının bir ölçüsüdür (Poole ve Farach, 1987; Atherton, 1993).

3.10.2.2. Anizotropik g

Tensör olarak davranış sergileyen g faktörü için zorunlu bir izotropik davranışa gerek duyulmaz. Eğer elektronlar bir atom içerisinde ise g faktörü 2 den fazla değildir ve spin yörünge çiftlenimi g faktörü değerini kaydıracaktır. Eğer bir atom, diğer atomların oluşturduğu elektrostatik alanın etkisinde ise yörünge enerji seviyesi g faktör seviyesini yine değiştirecektir ve g değeri anizotropik bir hal alacaktır. Bu anizotropiklik, izotropik EPR spektrumlarındaki çizgilerin genişlemesine yol açar. Elektron-Zeeman etkileşimi dış manyetik alan ile ilgili olarak molekülün mutlak yönüne bağlıdır. Anizotropik durum, simetrik olmayan yörüngelerde (p, d) yer alan serbest elektronlar için çok önemlidir.

Atomlar için ayırt edici bir özellik olan ve g ile sembolize edilen yarıma çarpanı, yönetime bağlı olarak değişiyorsa g bir tensör şeklinde tanımlanır. Bu durumda Hamiltonien,

$$H = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.93)$$

ve açık biçimiyle

$$R^2 = \beta \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.94)$$

olarak verilir ve g -tensörü simetrik olduğundan $g_{ij} = g_{ji}$ dir.

Faktör g , keyfi bir koordinat sistemi kullanılarak oluşturulur ve benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönülür. Manyetik alanın keyfi x , y ve z eksenleri ile yaptığı açılar sırasıyla l , m , n ise,

$$\vec{B} = B \begin{bmatrix} l & m & n \end{bmatrix} \quad (3.95)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda Denk. (3.94),

$$H = \beta B \left[(I g_{xx} + m g_{xy} + n g_{xz}) S_x + (I g_{xy} + m g_{yy} + n g_{yz}) S_y + (I g_{xz} + m g_{yz} + n g_{zz}) S_z \right] \quad (3.96)$$

olur. $|S, m_s\rangle$ bazında matris hesaplanırsa,

$$\begin{array}{c} \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \left(\begin{array}{cc} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \frac{1}{2} \beta H C & \frac{1}{2} \beta H (A - iB) \\ \frac{1}{2} \beta H (A + iB) & -\frac{1}{2} \beta H C \end{array} \right) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \left(\begin{array}{cc} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \frac{1}{2} \beta H C & \frac{1}{2} \beta H (A - iB) \\ \frac{1}{2} \beta H (A + iB) & -\frac{1}{2} \beta H C \end{array} \right) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{array} \quad (3.97)$$

olarak elde edilir. Burada $A = I g_{xx} + m g_{xy} + n g_{xz}$, $B = I g_{xy} + m g_{yy} + n g_{yz}$ ve $C = I g_{xz} + m g_{yz} + n g_{zz}$ dir. Üstteki matrise köşegenleştirme işlemi yapılsa,

$$E_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \beta B \left[A^2 + B^2 + C^2 \right] \quad (3.98)$$

ve iki durum arası enerji farkı ise

$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = h\nu = \beta B \left[A^2 + B^2 + C^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.99)$$

olur. A, B ve C değerleri yerlerine yazılması durumunda g-faktörü,

$$g = \frac{h\nu}{\beta B} \left[(I g_{xx} + m g_{xy} + n g_{xz})^2 + (I g_{xy} + m g_{yy} + n g_{yz})^2 + (I g_{xz} + m g_{yz} + n g_{zz})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.100)$$

olarak elde edilen ifade xy , xz ve yz düzlemleri içinde ve bu düzlemlere dik eksenler etrafında döndürülür. Buna göre yön kosinüsleri örneğin xy düzlemi için

$l = \cos \alpha, m = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \sin \alpha$ ve $n = 0$ olur ve bu düzlemde g -faktörü,

$$g = \left[(g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2) \cos^2 \alpha + (g_{xy}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2) \sin^2 \alpha + 2(g_{xz}g_{yz} + g_{xx}g_{xy} + g_{yy}g_{xy}) \cos \alpha \sin \alpha \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.101)$$

biçimini alır.

Denklem 3.101'de bulduğumuz ifadeyi xz ve yz düzlemleri için de ele alınır ve sonrasında üç düzlemde alınan ölçümler, en küçük kareler yöntemiyle bu fonksiyonlara uydurularak g^2 tensörünün elemanları elde edilir. Tensör köşegenleştirilerek g tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri elde edilir. Esas eksen değerleri g_{xx}, g_{yy} ve g_{zz} ise bunların ortalama değeri,

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (3.102)$$

dir.

Hesaplanan bu sonuç radikale özel olan g -faktörüdür. Bu değer izotropik yapıda olup, g -faktörünün esas eksen değerlerinin üçü birbirinden farklı ise g -faktörü anizotropik, üçü birbirine eşitse izotropik, ikisi birbirine eşit biri farklı ise eksensel simetriktir (Poole ve Farach, 1987).

3.11. Spin Hamiltonieni

Spin Hamiltonieni aşırı ince yapı etkileşmesini içeren sistemler için aşağıdaki şekildedir.

$$H = g\beta B_z S_z - g_N \beta_N B_z I_z + a \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3.103)$$

$$= g\beta B_z S_z - g_N \beta_N B_z I_z + a(I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \quad (3.104)$$

Alçaltma ve yükseltme operatörlerini kullanarak üstteki denklemi düzenlersek

$$H = g\beta B_z S_z - g_N \beta_N B_z I_z + a I_z S_z + \frac{a}{2} (I^+ S^- + S^+ I^-) \quad (3.105)$$

olarak ifade edilir. Çarpım fonksiyonları $|m_s, m_l\rangle$ bir baz olarak alınırsa $S = I = \frac{1}{2}$ için Hamiltonien matrisi,

$$\begin{array}{c} \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right| \\ \left\langle \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right| \\ \left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right| \end{array} \begin{array}{cccc} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & -\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle & -\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left(\begin{array}{cccc} \frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h + \frac{a}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}H - \frac{1}{2}h - \frac{a}{4} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{1}{2}H + \frac{1}{2}h - \frac{a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}h + \frac{a}{4} \end{array} \right) \end{array} \quad (3.106)$$

olur. Burada, $H = g\beta H_z$ ve $h = g_N \beta_N H_z$ olarak hamiltonien ifadesine eklenmiştir. Denklem (3.105)'deki dördüncü terimi ihmal edersek Hamiltonien matrisi köşegen olur bu durumda oluşan öz değer ve öz fonksiyon ifadeleri,

$$E_1 = -\frac{1}{2}g\beta B_z - \frac{1}{2}g_N \beta_N B_z - \frac{a}{4} \quad \psi_1 = \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.107)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}g\beta B_z + \frac{1}{2}g_N \beta_N B_z + \frac{a}{4} \quad \psi_2 = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.108)$$

$$E_3 = +\frac{1}{2}g\beta B_z + \frac{1}{2}g_N \beta_N B_z - \frac{a}{4} \quad \psi_3 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.109)$$

$$E_4 = +\frac{1}{2}g\beta B_z - \frac{1}{2}g_N \beta_N B_z + \frac{a}{4} \quad \psi_4 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.110)$$

olarak elde edilir. Seçim kuralları $\Delta m_s = 1$ ve $\Delta m_l = 0$ olduğundan geçişler $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ ve $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ dür. Bunlar

$$\Delta E_{1,4} = g\beta B_z + \frac{a}{2} \quad (3.111)$$

$$\Delta E_{2,3} = g\beta B_z - \frac{a}{2} \quad (3.112)$$

enerji farklarına uyar. İnce yapı yarılmaları birden fazla çekirdek etkileşiminden kaynaklanıyorsa Hamiltonien terimi,

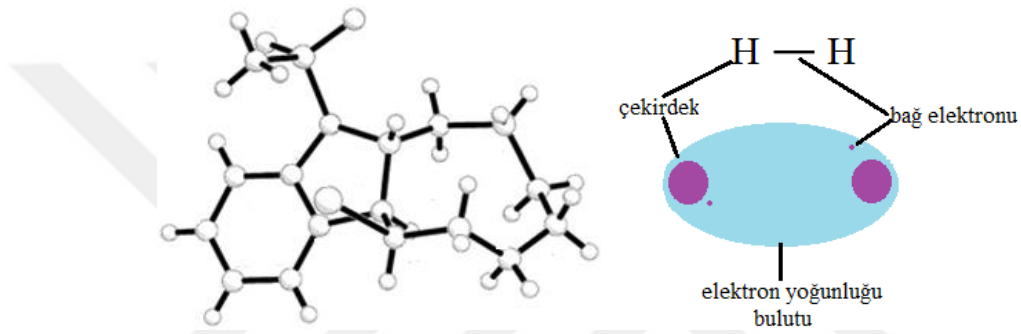
$$H = g\beta B_z S_z + \sum a_i I_z S_z \quad (3.113)$$

şeklindedir (Abragam, 1961; Apaydın, 1996).



4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK YAKLAŞIMLAR

Bir molekül Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, birden fazla atom çekirdeğinin bir araya gelip kimyasal yollar vasıtasıyla birleşmesi sonucu oluşur. Bu tür sistemleri incelemek için geliştirilmiş olan analitik işlem yeteneğine sahip bilgisayar programlarından faydalanılmaktadır. Yapı oluşumu, atomların valans elektronlarının atom çekirdekleri ile olan etkileşimleri yoluyla birbirlerine bağlanmasına olanak tanır. İyonik ve kovalent bağ şeklinde tanımlanan atomlar arasındaki elektronların ortaklaşa veya değiş tokuş şeklinde kullanımı ile moleküller oluşur.



Şekil 4.1. Bir molekülün yapısı ve iki hidrojen çekirdeği arasındaki moleküler durum

Kuantum mekaniksel analiz yöntemleri olan; yarı-deneysel, ab-initio ve molekül mekaniği yöntemleri molekül yapısının detaylı şekilde araştırılıp incelenmesi adına sıkça kullanılır. Çalışmamızda kullanılmış olan ab-initio yöntemi ve bu yöntemin alt başlıkları incelenecektir (Atkins ve Friedman, 2005).

4.1. Ab-İnitio Yöntemleri

Ab-initio modelleme yöntemlerinde konu olan molekülün yapısı; bağ uzunlukları, bağ açıları, sistemin lokal çevresine bağlı termodinamik özellikleri molekül yapısı tarafından tanımlanan materyaller (çekirdek kütle-yükleri gibi) hesaplanırken, diğer yöntemlerin aksine teorik büyüklükler ele alınır. Ab-initio kuantum mekaniksel hesaplamalarında genelde Hartree-Fock adı verilen merkezi alan yaklaşıklığı yöntemi kullanılır.

Ab-initio hesaplamalarında en çok kullanılan dalga fonksiyonları, Slater ve Gaussian tipi dalga fonksiyonlarıdır. Bu tür sistemlerin dalga fonksiyonları çoğunlukla baz fonksiyonlarının lineer birleşimlerinden oluşur (Foresman ve Frish, 1996). Ab-initio yöntemlerinin en fazla kullanıldığı programlar; Gaussian, Hyperchem, Cache vs. şeklindedir.

Molekül spektroskopisindeki matematiksel yaklaşımlar göz önüne alındığında Pulay'ın 1969 yılındaki çalışması, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanması adına kuvvet ve gradiyent yöntemi adı verilen teorik hesaplamaları ortaya çıkarmıştır. Pulay'ın bu klasik çalışması vasıtasıyla atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio yöntemleriyle teorik hesaplamalar ile elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock metodu ortaya çıkarılmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri adına ikinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin hesaplanıyor olabilmesi, enerji ifadesinin, 1. ve 2. türevlerinin alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak birinci türevlerin hesaplanması bize sistemin geometrik optimizasyonunu verirken ikinci türevler ise, kuvvet sabitini verir (Pulay, 1969 ve 1987; Bahat, 2000). Çalışmamızda teorik hesaplamaların yapılabilmesi adına kullanılan ab-initio yöntemleri olarak; Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) kullanılmıştır.

HF modelinde, Slater tipi matrislerden oluşan dalga fonksiyonları kullanılır ve bir elektronun öteki elektronun oluşturduğu potansiyel alanda hareket ettiği varsayılır (Bransden ve Joachain, Çeviri: Köksal ve Gümüş, 1999). DFT modelinde ise, elektronların çekirdek boğumları etrafında bulunma olasılığı teorisine dayanan elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır. Bu modelde, molekülü oluşturan sistemin yapısının belirlenmesi konusunda doğru sonuçlar verme olasılığı diğer yöntemlere göre daha yüksektir (Mueller, 2001).

4.2. Hartree-Fock (HF) Modeli

Merkezi alan yaklaşıklığı yönteminin kullanıldığı ve sistemin dalga fonksiyonlarının baz fonksiyonlar yardımıyla hesaplandığı Hartree-Fock teorik hesaplamalarında Schrodinger denklemi çözülmesi ile sistemin enerji öz değerleri elde edilir. Sonrasında Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (Hartree-Fock Self Consistent Field) (HF-

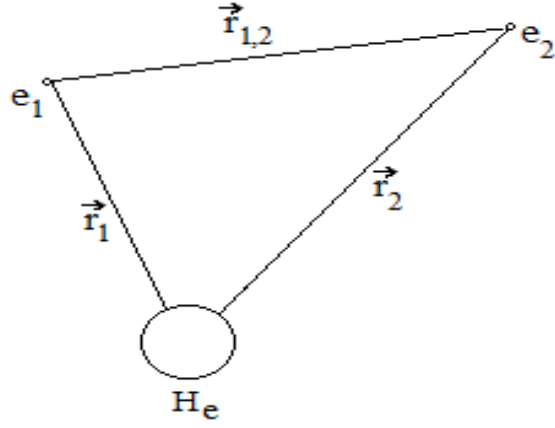
SCF) kuramı ve varyasyon yöntemi kullanılarak sisteminin enerjisinin en düşük hali hesaplanır. Merkezi alan yaklaşımı yönteminde ise bir elektronun, sistem içerisinde bulunan ve kendisi dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği düşünülür. Schrodinger denklemi, dalga fonksiyonları kullanılarak atom içindeki herhangi bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel hesaplanır. Hesaplama kullanılan bu metot atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Sonuçta elde edilen dalga fonksiyonu küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu yöntem sistemin en düşük enerjili halini elde edene dek devam eder (Bransden ve Joachain, Çeviri: Köksal ve Gümüş, 1999).

Öte yandan HF hesaplamalarındaki sınırlayıcı etkilerden bir tanesi ise, sistemin elektron korelasyonunu içermemesidir. Bu demektir ki, bir elektron-elektron etkileşimi kadar belirgin değilse de, HF hesaplamaları elektron itiminin ortalama etkisini dikkate almaktadır. Korelasyon birçok farklı sebepten ötürü önem arz etmektedir. Bu türde hesaplama içeren sistemlerde, elde edilen enerjilerin ve moleküler geometri değerlerinin doğruluğu bu sayede geliştirilir. Organik moleküller için korelasyon, istenilen yüksek doğruluk payına ulaşmak için ekstra bir düzeltmedir. Fakat genel olarak niceliksel sonuçlar elde etmek için gerekli değildir. Genellikle doğru sayısal sonuçlar vermek adına korelasyona ihtiyaç duyan Jahn-Teller bozulması gösteren bileşikler için bu kural bir istisnadır. Bu durum için uç bir örnek olarak yine hesaplanan değerleri için sayısal doğruluğu arttırmak amacıyla korelasyona ihtiyaç duyan geçiş metal sistemleri verilebilir (Wahl ve Das., 1977; Jeziorski vd., 1994).

Hartree-Fock yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazarsak,

$$\Psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\right) = \Phi\left(\vec{r}_1\right)\Phi\left(\vec{r}_2\right)\dots\Phi\left(\vec{r}_N\right) = \prod_{i=1}^N \Phi_i\left(\vec{r}_i\right) \quad (4.1)$$

ifadesi ortaya çıkar (McQuarrie, 1983). İki elektronlu He atomunu Hartree-Fock yaklaşımı ile inceleyecek olursak (Şekil 4.2);



Şekil 4.2. Helyum atomunun gösterimi

Denklem (4.1)'e göre, He atomu için dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \quad (4.2)$$

ve Denk. (4.2)'e göre de 2. elektronun yük dağılımı $\Phi^*(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2)$ 'dir. Ayrıca, r_1 noktasındaki 1. elektronun, 2. elektron üzerinde oluşturduğu etkin potansiyel,

$$U_1^{etkin}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(\vec{r}_2) \quad (4.3)$$

şeklinindedir. O halde etkin bir-elektron Hamiltonien operatörü,

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + U_1^{etkin}(\vec{r}_1) \quad (4.4)$$

dir. Bu etkin Hamiltoniene karşılık gelen Schrodinger dalga denklemi,

$$H_1^{etkin}(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1\Phi(\vec{r}_1) \quad (4.5)$$

dir. Denklem (4.5), helyum atomu için Hartree-Fock ifadesidir. Denk. (4.5)'ye varyasyon toerimini uygulamamız sonucu helyum atomunun enerji ifadesi elde edilir (McQuarrie, 1983). Denk. (4.5)'deki dalga fonksiyonu kullanılarak elde edilen helyum atomunun enerji ifadesi ise,

$$E = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) H \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \quad (4.6)$$

şeklindedir. Denklem çözümü sonucu,

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (4.7)$$

elde edilir. Burada,

$$I_j = \int d\vec{r}_j \Phi^*(\vec{r}_j) \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi(\vec{r}_j) \quad j=1,2,\dots \quad (4.8)$$

$$J_{12} = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi^*(\vec{r}_1) \Phi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \quad (4.9)$$

dir. Bu iki denklem, enerji ve Coulomb integralleridir (McQuarrie, 1983). Denk. (4.5)'deki ε_1 öz değeri yörüngesel enerji şeklinde tanımlanır. Denk. (4.5), soldan $\Phi^*(\vec{r}_1)$ ile skaler çarpıp integralini alırsak,

$$\int d\vec{r}_1 \Phi^*(\vec{r}_1) H \Phi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \quad (4.10)$$

ortaya çıkar. Denklem (4.3), (4.8) ve (4.9)'i kullanarak Denklem. (4.10)'un çözümü,

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{12} \quad (4.11)$$

olarak elde edilir.

Helyum atomu için $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (I_1 + J_{12}) + (I_2 + J_{12}) \neq E$ 'dir. Denklem (4.11), Denk. (4.7) ile karşılaştırıldığında,

$$\varepsilon_1 = E - I_2 \quad (4.12)$$

olur. Üstteki işlemleri göz önüne aldığımızda, ε_1 'in helyum atomunun yaklaşık iyonlaşma enerjisinin,

$$E_i \approx -\varepsilon_1 \quad (4.13)$$

olduğu ortaya çıkar (Gökce, 2013).

4.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Ab-initio yöntemlerinin bir diğeri yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) adı verilen matematiksel bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, son yıllarda kullanılan teorik kimyasal hesaplamalar içerisinde çok yaygın hale gelmiştir. Bu durumun sebeplerinden bir tanesi de, diğer metotlara nazaran benzer doğruluk payına sahip fakat geçerliliğini daha düşük az sayıda hesaplama içeren pratik gözlemlere dayandıran bir yöntemdir. Çalışmalarda bu modelin kullanılmasının başlıca sebeplerinden birisi, molekül yapısının sahip olduğu atomların çoğunluğunun, bu yaklaşım gereğince hesaplamalarda kullanılıyor olmasıdır. Önceki kesimde de belirttiğimiz üzere bu yöntemin diğer yaklaşımlara nazaran daha kesin sonuçlar vermesinin en önemli sebebi sistemin enerji ifadesinin $\rho(\mathbf{r})$ denilen elektron yoğunluğu ile ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır. Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen bu yöntem, temel hal enerji seviyesine sahip bir molekülün enerjisinin, dalga fonksiyonunun ve molekülün sahip olduğu tüm elektronik özelliklerin elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ yardımıyla oluşturulan matematiksel bir ifadenin ortaya çıkarılması sonucu elde edilmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965; Kurt, 2003; Atkins ve Friedman, 2005).

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (4.14)$$

Üstteki denklemde ilk ifade elektronların kinetik enerjisi, ikinci ifade elektron-çekirdek arasındaki etkileşimi göstermektedir. Üçüncü ifade r_1 ve r_2 'deki toplam yük dağılımı arasındaki Coulomb etkileşim enerjisidir. Son ifade ise, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak değiş-tokuş enerjisidir. Burada $\psi_i(\vec{r}_i)$ dalga

fonksiyonları Kohn-Sham yörüngelerini temsil etmektedir. Enerjinin bir fonksiyonu olarak elektron yoğunluğu ise,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int d\vec{r}_i \psi_i^* \psi_i \quad (4.15)$$

şeklinde gösterilir.

Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesi sonucu Kohn-Sham yörüngeleri elde edilir. N elektrolu bir sistem için Kohn-Sham eşitliklerine bağlı Schrodinger denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (4.16)$$

Buradaki ε_i Kohn-Sham yörünge enerjisi, ψ_i 'ler Kohn-Sham yörüngeleri ve V_{xc} ise, değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve,

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (4.17)$$

Kohn-Sham yörüngeleri kullanılarak $\rho(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Kohn-Sham eşitlikleri öz uyumlu alan teorisi (SCF) yardımıyla çözülür (Kurt, 2003; Gökce, 2013).

4.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu

HF yaklaşımı değiş tokuş enerjisinin aksine kinetik enerji için deneysel veriler ile daha uyumlu ifadeler verir. DFT metodunda ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri deneysel verilere daha yakındır. Bu sebeple, HF ve DFT modellerinde kullanılan enerji ifadelerinin kombine bir şekilde toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller ortaya çıkmıştır. Bu modellerde, toplam enerji, bağ açıları, bağ uzunlukları, iyonize enerjiler gibi birçok molekül özelliklerine

bağlı büyüklükler, yalnızca HF veya DFT modelinin kullanılması sonucu elde edilen verilere nazaran daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu karma yöntemlerden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi Yoğunluk Fonksiyonu teorisidir. Becke yapmış olduğu çalışma sonucunda değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli oluşturmuştur.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (4.18)$$

Becke'nin ortaya çıkardığı karma modellerden deneysel veriler ile en iyi uyum sağlayan modeli, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (4.19)$$

şeklinindedir. Deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş c_0 , c_1 ve c_2 katsayılarının denkleme ilgili yerlere yazılması sonucu, B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi denklemi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.20)$$

halini alır (Becke, 1993; Kurt, 2003; Gökce, 2013).

4.5. Temel Baz Setleri

Bir baz seti, teorik ve hesaplamalı kimyada moleküler orbitalleri oluşturmak için kullanılan bir dizi fonksiyonun birleştirilmiş şekli olarak tanımlanabilir. Moleküler orbitaller ve dalga fonksiyonlarının tamamı, açılal fonksiyonların ve baz fonksiyonların lineer kombinasyonu alınarak oluşturulur. Bir atomun sahip olduğu orbitallerin biçimini tanımlamada, yine bir dizi fonksiyondan oluşan bir baz seti kullanılır. Yaygın olarak kullanılan yarı ampirik metotlarda ise, önceden tanımlanmış bir baz seti kullanılır. Yoğunluk fonksiyon veya ab-initio hesaplamaları tamamlanması bir baz kümesi ile tanımlanmalıdır. Gerçekleştirilen hesaplama türü ve baz seti seçimi sonuçlarının doğruluğunu belirleyen en büyük iki faktördür. En

çok kullanılan baz fonksiyon türleri, Slater tipi ve Gaussian tipi atom yörüngeleridir. Slater fonksiyonları, küresel simetrik elektron dağılımına sahip iki atomlu moleküllerde daha çok kullanılır. Bu tür atom yörüngelerinde radyal boğum bulunmadığı için, eksensel simetriye sahip yörüngelerde kullanılamazlar. Gauss tipi fonksiyonları s , p , d yörüngelerine simetri vermek amacıyla, bir açısız fonksiyonu ile çarpılır. Sabit bir açısız terimi sistemi, s simetrisine, x , y , z nin açısız terimlerine sahip olan moleküller p simetrisine, sistem eğer xy , xz , yz , x^2-y^2 , $4z^2-2x^2-2y^2$ açısız terimlerini içeriyorsa ise d simetrisine sahiptir. Bu orbitalleri, sonrasında bir determinant içerisinde birleştirilir. Yapılan işlemler quantum mekaniğinin iki adet gerekliliğini karşılamak için gerçekleştirilir. Bunlardan ilki, sistemin elektronların ayırt edilememesini mümkün kılmasıdır. Orbitalerin çizgisel birleşiminin sonucu her orbitaldeki her bir elektron görünür hale gelir. İkinci gereklilik ise, elektronların dalga fonksiyonları moleküldeki iki parçacığın değiş tokuş haline göre antisimetrik olmalıdır. Dolayısıyla, eğer moleküldeki elektron 1 ve elektron 2 yer değişirse toplam dalga fonksiyonunun işareti değişmelidir. Bu durum bir determinant ile sağlanır çünkü sistemdeki iki elektron değişimi, determinantın iki sütununun yer değiştirmesine karşılık gelir ve aynı zamanda işaret değişimine de sebep olur. Determinant içerisine konulan fonksiyonların özel bir Gaussian tipi orbital fonksiyonu olması gerekmiyorsa bu tür fonksiyonlara primitif Gaussian fonksiyonları denir. Primitif Gaussian fonksiyonları çekirdek çevresindeki düzenli yük dağılımını ifade eder. Herhangi bir baz fonksiyonu bir adet primitif Gauss fonksiyonu içeriyorsa bu türdeki fonksiyonlara daralmamış, birden fazla içeriyorsa daraltılmış baz fonksiyonu şeklinde tanımlanır. Bu tür fonksiyonlar genelde farklı atomlardaki veya aynı atomdaki baz fonksiyonların toplamı olabilir. Aynı atom üzerindeki fonksiyonların toplamı sıklıkla hesaplamanın daha hızlı yapılmasını sağlamak için kullanılır (Leach, 1996).

Atomik orbitaller için kullanılan setler arasında çoğunlukla; minimal baz setleri ve split-valans setleri kullanılır. En küçük baz setleri minimal baz seti olarak tanımlanır. Bu tür bir baz setine örnek olarak STO-nG seti verilebilir. Burada n değeri bir tamsayıdır ve tek bir baz fonksiyonunu içeren primitif Gauss fonksiyonların sayısını gösterir. Bu tip baz setlerinde Gauss primitifleri ile aynı sayıda çekirdek ve valans orbitalleri oluşur. Bu tür baz gösterimi, üç adet Gaussian tipi orbitalin tek bir daralmasını kullanarak Slater tipi bir orbital biçimine benzemesini belirtir. Bu tür bir

daralma, daha sonra minimal bir bazın türetilmesinde her bir yörünge için kullanılacaktır. Minimal baz setleri çok büyük moleküller için kullanılır ve genelde nitel, bazı durumlarda ise nicel sonuçlar ortaya çıkarır, çok fazla ayrıntı içeren sonuçlar söz konusu değildir. Yaygın olarak kullanılan minimal baz setleri; STO-3G, STO-4G ve STO-6G şeklindedir. Split-valans baz setlerinde ise, moleküler bağlanma sırasında genelde valans elektronları bağ içerisinde yer alırlar ve valans atomik yörüngelere yarırlar. Bu durumun bir sonucu olarak birden fazla baz fonksiyonu ile değerlik orbitallerini temsil etmek oldukça yaygındır. Baz setlerinde, dördü zeta, üçlü ve ikili valans denilen ve her atomik valans orbitaline karşılık gelen birden çok baz fonksiyonu mevcuttur. Burada zeta (ζ) ifadesi Slater tipi bir baz fonksiyonunun üstel biçimini ifade etmek için kullanılır. Split-valans setleri içerisinde oldukça sık kullanılan setler Pople baz setleridir. Pople baz setlerine örnek olarak 6-31G gösterimi verilebilir. Bu türdeki gösterimlerde, her çekirdek orbitali, altı adet pirimitif Gaussian tipi orbitalin tek bir daralması ile ve her valans kabuk orbitali meydana gelen iki daralma ile tanımlanır. Bunlardan bir tanesi üç adet diğeri ise bir adet pirimitif Gaussian fonksiyonundan oluşur. Özellikle organik moleküller hesaplamalarında çok yaygın olarak kullanılırlar. Örnek olarak; 3-21G, 4-31G, 4-21G, 6-21G gösterilebilir. Pople baz setleri, 6-31G* ve 6-31G** şeklinde üzerlerine bir veya iki yıldız eklenmek suretiyle gösterimleri değiştirilebilir. Burada tek yıldız, d primitif fonksiyonlarından bir kısmının sistemde hidrojen dışındaki atomlara eklendiği anlamına gelirken iki yıldız ise, p pirimitif fonksiyonlarının ek olarak hidrojene de eklenmesi anlamını taşır. Bu tür fonksiyonlar dalga fonksiyonunun şeklini değiştirebilmek adına moleküle daha fazla esneklik verdiklerinden ötürü polarizasyon fonksiyonları şeklinde adlandırılırlar. Polarizasyon fonksiyonlarının ilavesi sisteme benzer miktarda başka bir daralma eklenmesine sebep olur ve genellikle değişken toplam enerjiyi azaltır. Ancak bu enerji değişimi neredeyse tamamen sistematiktir ve molekülün enerjisi üzerinde çok az miktarda etkiye sahiptirler. Bu türde fonksiyonların kullanılması, sistem için yapılan titreşim frekansı ve molekül geometrisi hesaplamalarında yüksek doğruluk payına sahip sonuçlar alınmasına imkan sağlar (Apaydın, 1996).

Pople baz setlerine yıldızın dışında bir veya iki adet 6-31+G* ve 6-31++G* şeklinde artı işareti de eklenebilir. Burada tek + işareti, diffuse fonksiyonunun sistemdeki hidrojen dışındaki atomlara eklendiğini belirtir. İkinci + işareti ise, diffuse

fonksiyonlarının moleküldeki tüm atomlar için kullanıldığı anlamını taşır. Diffuse fonksiyonlar küçük üstel değerlere sahip pirimitif fonksiyonlardır. Bu yüzden çekirdekten uzak dalga fonksiyonlarının şeklini tanımlarlar. Bu fonksiyon türleri yüksek elektron yoğunluğu dağılımına sahip anyonlar için kullanılır. Aynı zamanda, Van der Waals etkileşimleri gibi içerisinde atomlar arası uzun mesafelerde etkileşimler içeren sistemler için kullanılabilirler. Diffuse fonksiyonuna sahip bir baz seti ayrıca genişletilmiş baz seti olarak da tanımlanır. Genellikle bir baz setine eklenmiş diffuse fonksiyonlar, çeşitli geometrilere sahip moleküllerin enerjilerini değiştirmede etkin rol üstlenirler (Apaydın, 1996).



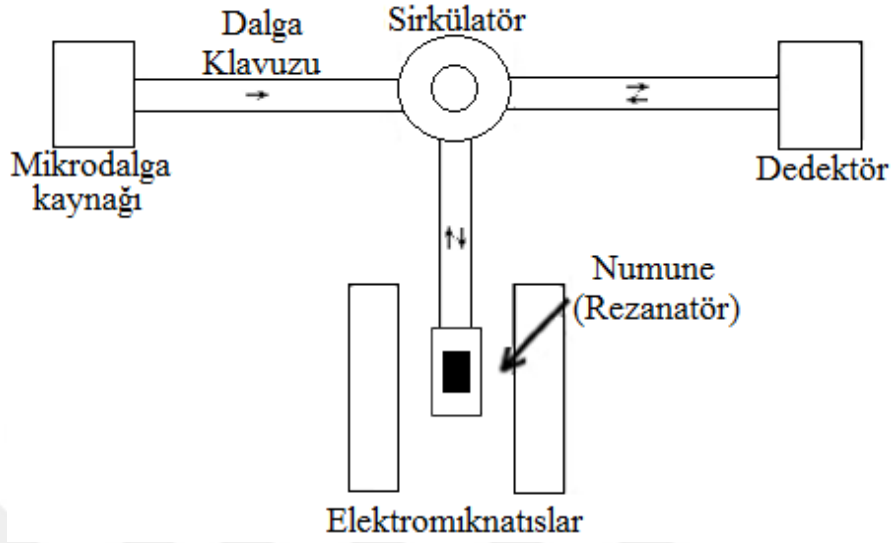
5. MATERYAL VE YÖNTEM

Birçok yönden temel EPR teorisi ve kullanılan metotlar için fiziksel özellikler NMR'ye oranla benzerdir. En belirgin farklardan birisi, NMR deki çekirdek spinlerinin aksine EPR de elektron spin özellikleri doğrudan incelenmesidir. Çiftlenmemiş elektron spinlerine sahip oldukça az madde olmasına rağmen, EPR son derece reaktif radikal ürünlerin yapısal özellikleri ile kütle hareketlerinin molekül içerisinde veya dışarısında oluşan kuvvetlerle ilişkisinden biyolojik enzimlerdeki paramagnetik metal kümelerin birbirleri ile olan etkileşimleri hakkında bilgi edinmeye kadar çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir.

EPR, 1945 yılında Sovyetler Birliği'nde bir devlet üniversitesi olan Kazan Üniversitesinde Yevgeny Zavoisky tarafından keşfedilmiştir. İkinci dünya savaşı sırasında güvenilir ve ayarlanabilir mikrodalga kaynaklarının kullanıma gerek duyulan 'RADAR' cihazının keşfi, EPR nin ihtiyaç duyduğu teknik aletlerin üretimi konusunda oldukça yarar sağlamıştır. Savaşın sona EPR spektrometresi için gerekli olan bileşenler yeterince mevcut ve düşük maliyete sahip olmakla birlikte başlarda cihaz, ev yapımı bir EPR spektrometresinin üretimi ile geliştirilmiştir. 1980 lere gelindiğinde ise, EPR spektrometresi ilk kez ticari anlamda üretilmeye, aynı zamanda NMR ve Manyetik Rezonans Görünteleme (MRI) cihazlarının da üreticisi konumunda bir alman şirketi olan Bruker tarafından başlanmıştır (Zavoisky, 1945; Bruker, 2001).

Deneysel yöntem için ilk olarak, özel bir mikrodalga frekansında rezonans meydana getirmek için geliştirilmiş rezonans üreticinin içine paramanyetik bir numune konurdu. Rezonans üretici, içlerinden geçen akıma bağlı olarak değişen güçlü manyetik alana sahip iki elektromıknatısın arasına yerleştirilerek bir klistron tarafından üretilen ve enerji seviyesi mikrodalga frekans aralığında olan elektromanyetik radyasyon rezonans üretici içerisine kanalize edilirdi. Mikrodalga radyasyonu sabit bir frekansta tutulurken, numuneye uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlı olarak geçişler gözlenirdi. Rezonans, rezonans üreticinin üzerinden yansıtılan mikrodalga radyasyon miktarındaki bir azalma ile tespit edilir, yansıyan mikrodalgalar sirkülatör adı verilen özel bir bileşen tarafından detektör içerisine

konumlandırılırdı. Son olarak rezonans, çiftlenmemiş elektron spin durumlarının enerji yarılmalarına karşılık gelen



Şekil 5.1. Bir EPR spektrometresinin temel deneysel kurulumu

alan şiddetinde göre tespit edilir. Yukarıdaki şekilde görülen deneysel parçalar, elektron spin rezonans deney düzeneğini oluşturabilmek için gerekli en temel unsurlardır (Apaydın, 1996; Rieger, 2002).

5.1. EPR Simülasyonları

EPR spektrumlarındaki farklı ve karakteristik özellikteki çizgi şekillerinin oluşumu, moleküllerin yapısal özellikleri, numunelerin fiziksel faz durumları ve spin Hamiltonien etkileşimleri gibi birçok faktöre bağlıdır. Moleküler bir yapı veya canlı bir organizma hakkında deneysel verilerin kullanılması konusunda EPR spektrum gösterimleri oldukça güvenilirdir. Simülasyonlar, deneysel verilerden gelen bilgiyi doğru ayırt etmemizde veya elde ettiğimiz teorik bilgileri deneysel veriler ile karşılaştırarak manyetik parametrelerin spektral özelliklere bağlılığını üzerinde çalışmamızı ve yapılar hakkında kesin sonuca varmamızı sağlar.

EPR spektrumlarını gösterebilmek için pek çok simülasyon metodu üretilmiştir. Bunlardan biriside Dr. Stefan Stoll'un EPR spektrumu gösterimi için yazmış olduğu, sayısal hesaplama yapabilen bir bilgisayar programı olan 'Easyspin' dir. Easyspin

dördüncü jenerasyon programlama diline ve sayısal işlem ortamına sahip MATLAB tabanlı bir programdır (Stoll ve Schweiger, 2006).

5.2. EPR'de Radikal Analiz Yöntemleri

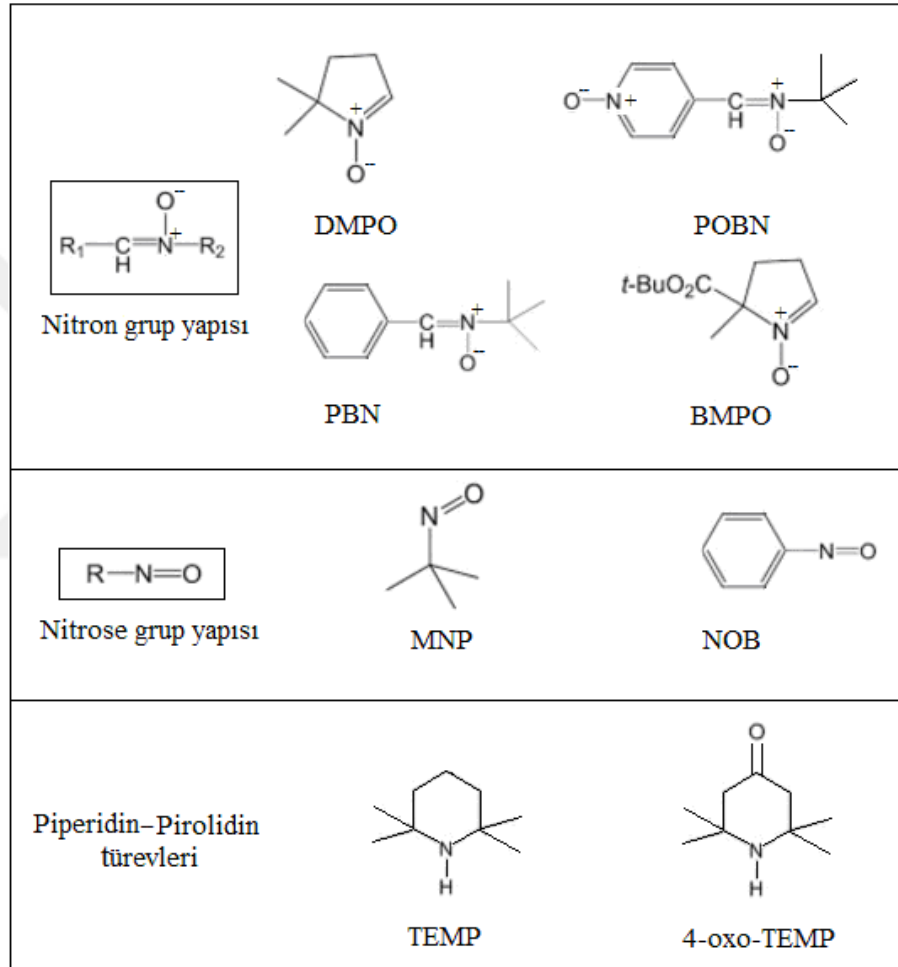
Spin tuzaklama ve spin etiketleme, serbest radikalleri tespit etmek ve tanımlamak için kullanılan başlıca iki EPR tekniğidir. Reaktif oksijen türlerinin yalnızca düşük konsantrasyonlarda kimyasal tepkimeye hayli duyarlı olmaları, tespit edilmelerindeki en büyük engeldir. Ancak, kararsız serbest radikallerin çoğu spin tuzaklama ve spin etiketleme yöntemleri kullanılarak çözümlenmiş ve işlevsel hale getirilmiştir. EPR spin tuzaklama tekniği spin tuzakları şeklinde belirtilen kimyasal türleri kullanır. Spin tuzakları, tepkimeye duyarlı kısa ömürlü serbest radikalleri, EPR ölçümleri için daha uzun yarı ömüre sahip kısmen daha kararlı yapılara dönüştürür. EPR spin etiketleme tekniği ise, kararlı bir paramagnetik spin etiketleme yapısını hedef kimyasal (bir oksijen molekülü gibi) ile etkileşime girmesi için kullanır ve bu yöntem, karmaşık türdeki kimyasal ve biyolojik sistemlerde yapıyı derinlemesine incelemek adına oldukça kullanışlıdır. Şimdi bu iki analiz metodunu ayrıntılı bir biçimde inceleyeceğiz (Marsh vd., 2005; Kawasaki vd., 2001).

5.2.1. Spin tuzaklama

Genel olarak EPR spektroskopisi, kimya, biyoloji ve tıpta serbest radikalleri tanımlamada kullanılan en az hata payına sahip yöntemdir. Ancak, bazı serbest radikallerin (süperoksit ve hidroksi radikaller) oda sıcaklığında bulunan çözeltilerdeki direk tespiti çok zordur. Spin tuzaklama tekniği, 1960'ların sonlarına doğru geliştirilmiş olup bir nitrone veya nitrose bileşiğinin hedef serbest radikali ile reaksiyona girmesi sonucu kararlı ve fark edilebilir hale gelen serbest radikal, EPR spektroskopisi tarafından tespit edilir. En yaygın spin tuzaklama ise 5,5-dimetil-1-pirolin-*N*-oksit (DMPO) bileşiği kullanılan yöntemdir. DMPO yöntemi diğer spin tuzaklama sistemlerine göre önemli avantajlara sahiptir. İlk olarak, elektron alışverişinin olduğu kimyasal tepkimeler (redoks) diğerlerine göre çok azdır. İkinci olarak ise; DMPO dışında, α -fenil-*N*-tert-butilnitron (PBN) ve α -(4-piridil-*N*-oksit)-*N*-tert-butilnitron (POBN) gibi yaygın olarak kullanılan spin tuzaklama tekniklerinde, ürün radikallerinin sahip oldukları EPR spektrumları kısmende olsa

tuzaklanan radikalın moleküler yapısına bağımlılık gösterirken, DMPO daki serbest radikallerin (O-, C-, N-, S-merkezli) radikal katkılarının belirlenmesinde genellikle literatür bilgisinden yararlanır (Jost ve Griffith, 1972).

3 türde spin tuzaklama söz konusudur. Bunlar Şekil 5.2’de görüldüğü üzere nitrone bileşikler ile nitroze ve piperidin/pirolidin gruplarıdır. Spin tuzakların büyük bir çoğunluğu suda ve polar organik çözücülerde çözünür.

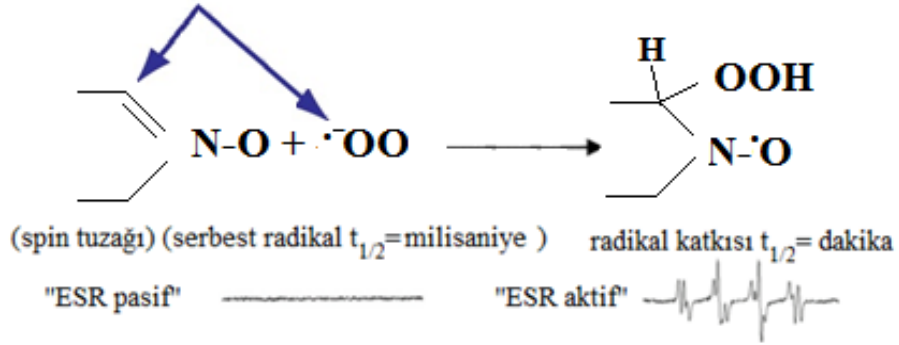


Şekil 5.2. Yaygın olarak kullanılan bazı spin tuzak yapıları (NOB: nitrobenzen, TEMP: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, 4-oxo-TEMP: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidin-1-oksil) (Weiwei vd., 2014)

Bunun sonucu olarak sistem içindeki serbest radikaller yakalanabilir ve açığa çıkan özel aşırı ince yapı yarımları radikalın tanımlanmasına yardımcı olur. Nitrone spin tuzakları genelde halka yapıda ve açık zincir şeklindeki nitronları içerir. Bu tür spin tuzakları, DMPO ve 5-tert-butoksikarbonil-5-metil-1-pirolin-N-oksit (BMPO) benzer halkalı nitrone yapılarına sahip diğer türevleri içerir. Bu tür yapılar, süperoksit ve

hidroksil radikallerini içeren oksijen merkezli serbest radikalleri tuzaklamak için çok kullanışlıdır. PBN ve POBN yapıları ise genelde karbon merkezli serbest radikalleri tuzaklamak için kullanılan açık zincir nitrone spin tuzaklarına sahiptir (Zhao, 2001).

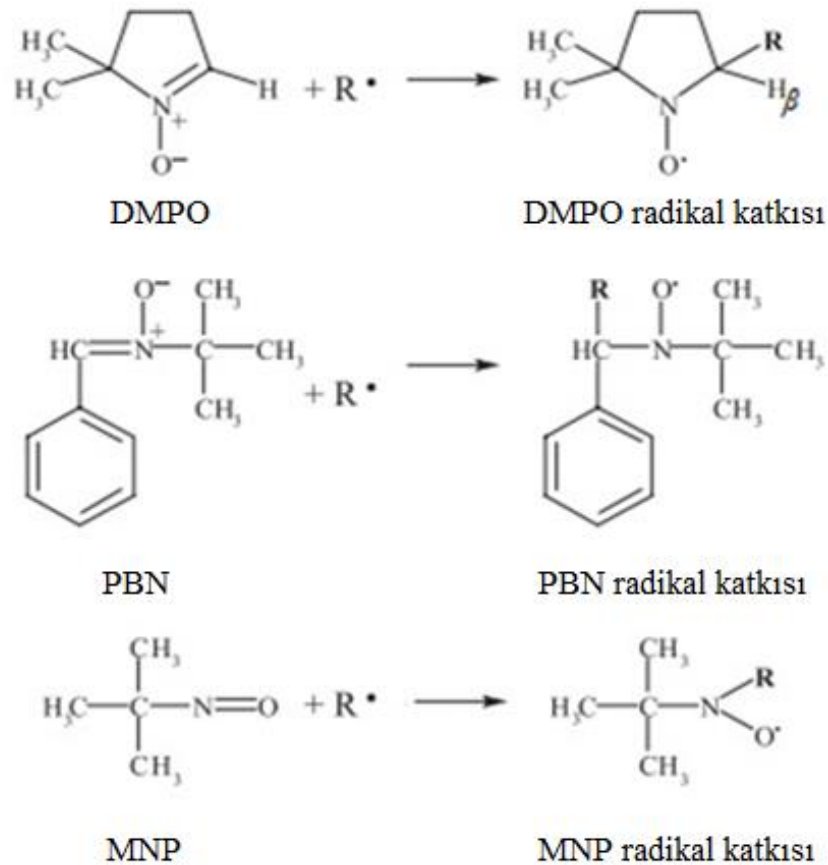
EPR spin tuzaklama tekniği, kısa ömürlü serbest radikallerin tespiti ve değerlendirilmesinde kullanılan bir araçtır. Spin tuzakları çözelti içerisinde kararlı bir ürün oluşturma amacıyla serbest radikaller ile kimyasal tepkimeye girerler ve EPR spektrometresi kullanılarak tuzak spinleri gözlemlenebilir. İdeal bir spin tuzaklama yapısı, ilgili radikallerin tespiti için yeterince kimyasal tepkimeye duyarlı olmalı fakat aynı zamanda radikal olmayan türler içinde kısmen nötr olmalıdır. Spin tuzaklama tekniğinde, öncekinden daha kararlı ve EPR spektrometresi ile ölçülebilen serbest radikal formu oluşturmak için diamanyetik çift bağa kimyasal tepkimeye duyarlı serbest radikalın ilave edilmesini gerektirir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. EPR de spin tuzaklama sistemi

Çalışmamızda kullanılan nitrone spin tuzaklama (DMPO) tekniği kimyasal ve biyolojik birçok tepkimede serbest radikallerin ilişkisini ispatlamak için kullanılır. Özellikle oksijen merkezli radikaller ile süper oksit ve hidroksil radikallerini tanımlamada kullanışlıdır. Ayrıca, DMPO spin tuzaklarının geçirgen hücre yapısına sahip olması, canlı organizma içerisinde bulunan kimyasal tepkimeye duyarlı oksijen türlerinin hücre içinde veya dışında tespiti için oldukça yararlıdır. Spin tuzaklama tekniği, canlı organizma veya yapay ortamda üretilen sistemlerde yer alan kısa ömürlü serbest radikallerin yapı içerisindeki reaksiyon oluşumunu ve radikal hareketini incelemek için kullanılır. Spin tuzaklama da, nitrose ve nitrone spin tuzaklarının sahip olduğu kararsız haldeki serbest radikallerin kimyasal reaksiyonlarından yararlanır. Sonuç olarak EPR spektroskopisi tarafından tespiti

edilebilen yapı içerisindeki tuzak spinleri meydana gelir. Tuzak spinleri (spin katkıları) ile oluşan nitroksit radikalleri, tuzaklanan serbest radikalın yapısına göre karakteristik aşırı ince yapı yarılmalarına sahiptir. Bu durum, serbest radikalın tanımlanması için kullanılabilir. Ayrıca tuzaklama sonucu oluşan spektral çizgi şekilleri yapının viskozitesi ve moleküler hareketi gibi dinamik süreci hakkında birçok bilgiler verir. Öte yandan nitrone spin tuzakları kimyasal anlamda bilgi kaybı anlamına gelen azota bitişik karbon atomuna sahip bir radikal yakalayabilir. Ayrıca en çok kullanılan spin tuzakları, α , β hidrojenine sahip tuzak sistemleridir. Bu yapılar tuzaklanan radikal ile ilgili önemli ölçüde nitelikli bilgi sağlayabilir. DMPO ve BMPO tuzakları, OH veya OOH formundaki süperoksit ve hidroksit radikallerini tuzaklamak için kullanılır. Ancak, süperoksit tespitinde spin tuzağı olarak DMPO kullanılması sonucu oluşan OOH tuzak bileşiği kararsızdır ve OH ürün bileşiğine çözünebilir.



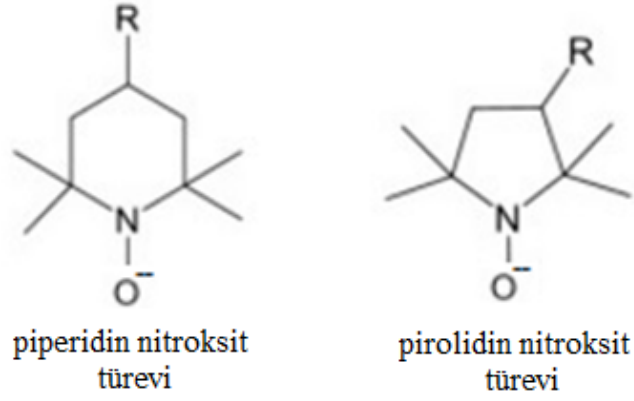
Şekil 5.4. Spin tuzak yapıları ve bu yapıların kısa ömürlü radikaller ile etkileşimleri sonucu oluşan azot ürün bileşikleri (Weiwei vd., 2014)

Bunun sonucu olarak süperoksit ve hidroksit radikallerinin oluşumunda yanlış bir yorumlama söz konusu olabilir. Metil-2-nitrose-propan ve nitrose-benzen şeklindeki spin tuzakları ve onların türevleri ise nitrone spin tuzaklarına göre, tuzaklanan radikalın direkt olarak nitrose azotuna bağlanmasından dolayı, radikal yapıları hakkında daha çok bilgi sağlayabilir. Bununla birlikte bu türdeki spin tuzak yapıları, örneğin oksijen merkezli radikaller hakkında yapılan çalışmalar için uygun değildir. Çünkü bu türdeki tuzak sistemlerinde meydana gelen tuzak spinleri bileşikleri fotokimyasal ve termal olarak kararsızdırlar. Şekil 5.4'te en çok kullanılan spin tuzakları ile radikal türlerin reaksiyonları sonucu oluşan spin tuzak molekülleri gösterilmiştir (Yin vd., 2012).

5.2.2. Spin etiketleme

Spin etiketleri, başka bir moleküle bağlanabilme yeteneği olan ve bir çiftlenmemiş elektrona sahip kararlı haldeki serbest azot radikalleridir. Buradaki çiftlenmemiş elektronun manyetik rezonans sinyali EPR vasıtasıyla tespit edilebilir ve bunun sonucunda çiftlenmemiş elektrona sahip sistemin kendi iç yapısına ve dış manyetik alana bağlı olarak numunedeki çiftlenmemiş elektronun yönelimi, yapı içerisinde diğer atomlara olan mesafesi ve hareketi hakkında önemli bilgiler ortaya çıkar.

EPR 'de spin etiketleme proteinlerin veya biyolojik zarların yerel dinamiklerini derinlemesine inceleme adına özellikle biyoloji alanında çok kullanışlıdır. En çok kullanılan spin etiketleri radikal tarafından belirtilen çeşitli fonksiyonel gruplar kullanılarak beş ya da altı elemanlı hibrid halkalar vasıtasıyla türetilir. Örneğin, elektron yakalamada yaygın olarak kullanılan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil, 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil gibi spin etiketleri piperidin molekül yapısından, 3-karboksi-2,2,5,5-tetrametilpirolidine ise pirolidin molekül yapısından türetilir. Bu tür serbest azot radikalleri spektral içerik hakkında edinilen bilgiler konusunda bir avantaja sahip olup yüksek hassasiyet ve kesin sonuçlar içerir. Aşağıdaki şekilde örnek piperidin ve pirolidin nitroksit türevlerinin sembolik gösterimleri verilmiştir (Weiwei vd., 2014).



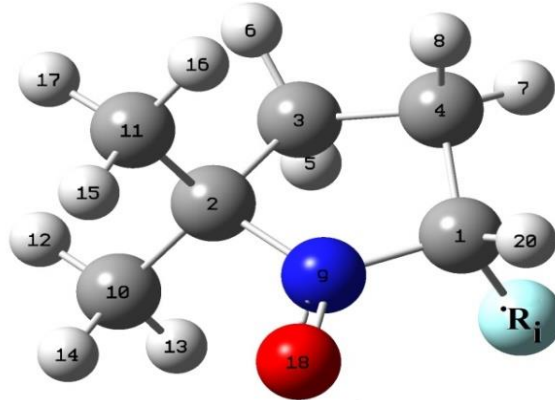
Şekil 5.5. Piperidin ve pirolidin spin tuzaklarının kimyasal yapıları

Spin etiketleme sistemi için kullanılan diğer bir uygulama ise spin etiket oksimetresidir. Bu uygulama da biyolojik ortamlarda çözünmüş oksijeni tespit etmek için son derece yararlı bir yöntemdir. Bu yöntem, spin etiketleri ile oksijen atomunun bimoleküler çarpışmasına dayanır. Oksijen atomunun paramagnetik yapıya sahip olmasından ötürü, spin etiketi ile oksijen atomu arasındaki fiziksel olarak meydana gelen çarpışma bir Heisenberg spin değiş tokuşu oluşturur. Bu etkileşmenin sonucu olarak kısa bir süre içerisinde elde edilen durulma zamanı, spin etiketinin EPR spektrumu için daha düşük pik yoğunluğu ve daha geniş bir çizgi genişliğine sahip olmasına yol açar. Çünkü spin değiş tokuşunun ölçüsü oksijen atomunun yapı içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Yani sistem içerisindeki oksijen atomunun yoğunluğundaki bir değişim, spin etiketinin çizgi genişliğindeki değişime karşılık gelir. Bu nedenle spin etiketlerinin bir çalışma konusu olan oksijen üretimi ve tüketiminin olduğu yapılar, biyolojik sistemlerde de uygulanabilir (Hubbell ve McConnell, 1968; Zhao vd., 2001; Zhou vd., 2011).

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

6.1. $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{N}_3$, $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CCl}_3$, $\cdot\text{OOH}$, $\cdot\text{F}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CF}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ Radikal Katkılı Moleküllerin Analizi

Çalışmamızın ilk bölümü olarak tanımladığımız bu kısımda, DMPO'nun radikal ürünlerinin yapısı, su ve benzen çözeltilerinde DFT(B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve HF metotları ile 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyeleri kullanılarak optimize edildi (Lee vd., 1988; Becke, 1993). Çözeltiler için hesaplamalarda, Polarize Sürekli Model (PCM) metodu kullanıldı (Miertus ve Scrocco, 1981; Cammi ve Tomasi, 1995). Bütün hesaplamalar kişisel bilgisayarımızda Gaussian 03 ve 09 (Frisch vd., 2003 ve 2009; Dennington vd., 2009) ve Gauss-View moleküler görüntüleme (Frisch vd., 2003) paket programları kullanılarak yapıldı. Tuzaklanmış bütün radikallerin bağlanma enerjileri, Boys Counterpoise metoduna bağlı olarak Temel Set Süperpozisyon Hatası (BSSE) ile düzeltilmiş supramoleküler yaklaşım kullanılarak hesaplandı (Boys ve Bernardi vd., 1970). Hiperkonjugatif enerjileri bulmak için doğal bağ orbital analizi (NBO) yapıldı (Reed vd., 1985; Carpenter ve Weinhold, 1988; Glandening vd., 1992). Ayrıca atomik yükleri bulmak içinde doğal popülasyon analizi (NPA) yapıldı. Bu hesaplamalarda, deneysel verilerle en iyi uyuma sahip, DFT(B3PW91)/LanL2DZseti kullanıldı.



Şekil 6.1. DMPO/ $\cdot\text{R}_i$ ürünlerinin optimize yapıları ($\cdot\text{R}_i$; H, N₃, NH₂, CH₃, CCl₃, OOH, F, OH, CF₃, CH₂OH, OC₂H₅)

Su ve benzen çözeltileri içerisinde DMPO'nun radikal ürünlerinin DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış temel hal optimize yapıları, Şekil

6.1’de verilmiştir. Tüm setlerde hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) Şekil 6.1’deki numaralandırılmış atomlara uygun bir şekilde Çizelge 6.1’de verilmiştir. Çizelgeden radikallerin bağlanma konumları ve DMPO’ya radikal ürünlerinin etkisi hakkında bazı geometrik detaylar anlaşılabilir. Örneğin, O18-N9-C2 açı değeri, DMPO/R radikal ürünleri arasında en yüksek değere sahiptir. Bu durum, O18 atomu ile tuzaklanan radikaller arasındaki molekül içi etkileşmelere atfedilebilir. Çizelge aynı zamanda bize, su ve benzen çözeltileri için hesaplanan parametreleri karşılaştırma şansını verir. Tüm setler için hesaplanmış su ve benzen çözeltisindeki DMPO radikal ürünlerinin temel hal optimize yapılarında izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri ve radikallerin bağlanma enerjileri Çizelge 6.2 ve 6.3’de verilmiştir. Ayrıca karşılaştırmak amacıyla literatürden elde edilen deneysel ince yapı çiftlenim sabitleri de çizelgelere verilmiştir. Teorik sonuçların tekil moleküller için yapıldığı ve deneysel sonuçların çoklu etkileşimlerin olduğu çoklu moleküllere ait olduğunu dikkate alarak, deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Tüm radikal ürünlerinin deneysel ve teorik ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki ilişkiyi göstermek için, korelasyon katsayısı (R^2), ortalama mutlak hata (MAE) ve kuadratik ortalama hata (RMSD) bulunmuş ve Çizelge 6.4’de gösterilmiştir. Burada aynı sette hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitlerinin doğrudan mukayesesi yerine, belirli bir sette hesaplanmış tüm radikallerin ince yapı çiftlenim sabitleri hesaba katılarak eğilimin değişimine bakılmıştır. R^2 , en küçük kareler metodu kullanılarak sonuçların deneysel veriye uygun olma niteliğini gösterir. MAE teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki ortalama sapmayı belirlerken, RMSD hatanın ortalama büyüklüğünü, kuadratik bir puanlama olarak belirler. Çizelge 6.4’ den görüldüğü üzere, R^2 , MAE ve RMSD değerleri, deneysel ve teorik ince yapı çiftlenim değerleri arasında uyumluluğu gösterir. Ayrıca bu değerlerden, izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri hesaplamalarında, DFT(B3PW91)/LanL2DZ setinin diğer setlere kıyasla daha uygun olduğunu söyleyebiliriz. Örnek olarak, DMPO’nun tüm radikal ürünlerinin, DFT(B3PW91)/LANL2DZ seviyesinde hesaplanmış deneysel ve teorik ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon grafiği Şekil 6.2’de verilmiştir. Çizelge 6.2 ve 6.3’de tuzaklanmış tüm radikallerin bağlanma enerjileri değerlerinden, en yüksek bağlanma enerjisine sahip radikalın $^{\bullet}H$ ve en düşük bağlanma enerjisine sahip radikalın ise $^{\bullet}OOH$ olduğunu söyleyebiliriz (Nardalı vd., 2017).

Çizelge 6.1. Su ve benzen çözeltilerinde DMPO/·R tüm radikal ürünlerinin DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan bazı geometrik parametreleri

	su çözeltisi						DMPO-·R _i		benzen çözeltisi			
	·H	·N ₃	·NH ₂	·CH ₃	·CCl ₃	·OOH	·F	·OH	·CF ₃	·CH ₂ OH	·OC ₂ H ₅	
<u>Dihedral açılar (°)</u>												
N9-C1-C4-C3	28,4	-31,4	29,5	31,6	-20,3	-19,8	-30,3	-29,5	-23,9	30,1	32,1	
C1-N9-C2-C3	-10,1	5,91	-8,5	-5,0	16,0	19,0	5,91	6,8	14,3	-7,4	-4,7	
O18-N9-C2-C10	-70,6	-45,6	-74,9	-73,3	-63,5	-39,8	-56,1	-49,3	-61,9	-76,2	-61,9	
C1-N9-C2-C10	108,5	125,5	110,0	113,7	136,5	138,6	125,9	126,8	134,5	111,3	113,8	
O18-N9-C2-C11	50,8	75,8	46,6	48,0	57,4	81,9	65,1	71,9	59,2	44,9	59,3	
O18-N9-C1-·R _i	45,3	-46,4	49,9	45,6	78,0	-60,8	80,3	73,3	80,3	49,0	-85,5	
C2-N9-C1-·R _i	-133,7	142,3	-134,8	-141,4	-122,1	120,6	-101,7	-102,8	-116,0	-138,5	98,7	
<u>Bağ açıları (°)</u>												
C1-C4-C3	103,7	103,5	104,0	104,1	105,7	104,8	103,7	104,3	104,5	104,0	103,9	
C2-C3-C4	105,4	105,7	105,4	105,4	105,6	105,5	105,2	105,5	105,5	105,5	105,2	
C3-C2-C11	113,2	112,7	113,2	113,0	112,2	112,6	112,6	112,6	112,5	113,3	113,4	
C3-C2-C10	112,4	113,0	112,4	112,5	113,7	113,2	113,5	113,3	113,5	112,5	112,4	
C3-C2-N9	101,1	101,2	100,9	101,3	101,6	100,5	101,1	101,0	101,4	101,2	101,2	
C4-C1-·R _i	114,4	116,5	114,0	115,9	114,8	114,0	110,0	109,6	113,2	115,8	108,5	
C4-C1-N9	103,2	102,6	102,4	101,8	103,2	104,1	103,7	102,5	103,6	102,5	102,1	
C11-C2-C10	110,7	110,7	110,7	110,7	110,8	110,9	110,9	108,6	110,9	110,6	110,7	
O18-N9-C1	122,6	122,1	121,6	122,7	121,5	121,9	122,5	121,7	121,6	122,5	122,7	
O18-N9-C2	123,1	123,3	123,5	122,4	120,9	123,7	123,1	123,4	122,2	122,6	122,7	
<u>Bağ uzunlukları (Å)</u>												
N9-O18	1,275	1,271	1,274	1,275	1,272	1,272	1,271	1,273	1,270	1,273	1,275	
C1-C4	1,530	1,530	1,527	1,531	1,541	1,529	1,516	1,523	1,537	1,531	1,524	
C4-C3	1,542	1,538	1,540	1,539	1,541	1,541	1,542	1,543	1,542	1,540	1,541	
C3-C2	1,543	1,545	1,544	1,544	1,536	1,541	1,545	1,544	1,540	1,543	1,544	
C2-C11	1,530	1,536	1,530	1,531	1,537	1,538	1,536	1,537	1,537	1,530	1,531	
C2-C1	2,492	2,499	2,501	2,505	2,504	2,487	2,474	2,499	2,494	2,499	2,497	
C2-N9	1,496	1,500	1,495	1,498	1,505	1,498	1,501	1,470	1,502	1,497	1,497	
	1,091	1,472	1,458	1,522	1,552	1,440	1,419	1,419	1,530	1,523	1,416 C-H	
		N-N	N-H	C-H	C-C1 1,803	O-O 1,450		O-H	C-F	O-H	1,093 C-C	
C1-·R		1,231	1,016	1,093	1,800	1,800	0,970	0,970	1,270	0,962	1,523	
		1,132	1,016	1,091	1,812				1,356			
			1,093						1,343			
C4-H7	1,090	1,089	1,093	1,095	1,089	1,090	1,089	1,090	1,089	1,094	1,092	
C11-H17	1,092	1,092	1,092	1,093	1,092	1,093	1,092	1,093	1,092	1,093	1,093	
C10-H14	1,091	1,091	1,092	1,092	1,092	1,091	1,091	1,091	1,091	1,092	1,091	

Çizelge 6.2. Su çözeltisinde DMPO/[•]R tüm radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri

			Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)
			C1	H20	N9	O18	[•] R _i		
DMPO-H	DFT/ B3LYP	Exp.[14]		22,5	16,6		-		
		6-311G++(d,p)	-7,45	24,71	8,60	-10,02	$a_H=14,20$	-365,891438	96,57
	DFT/ B3PW91	LanL2DZ	-7,82	22,78	16,03	-26,52	$a_H=13,71$	-365,737994	101,58
		6-311G++(d,p)	-7,55	24,90	7,12	-6,85	$a_H=14,21$	-365,753930	97,19
	DFT/ PBEPBE	LanL2DZ	-7,96	23,01	15,57	-25,34	$a_H=13,78$	-365,610964	101,58
		6-311G++(d,p)	-6,73	26,76	5,88	-3,78	$a_H=15,09$	-365,423150	88,41
	HF	LanL2DZ	-6,96	24,15	12,78	-19,26	$a_H=14,37$	-365,280031	90,30
		6-311G++(d,p)	-15,76	22,73	23,41	-37,94	$a_H=13,61$	-363,548093	116,63
	HF	LanL2DZ	-15,12	19,91	29,57	-59,29	$a_H=12,90$	-363,355694	110,99
		Exp.[14]		14,2	14,8		3,1 ¹⁴ N		
DMPO-N ₃	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-6,76	19,54	8,25	-10,41	$a_N=2,5$ $a_N=0,01$ $a_N=0,02$	-529,519032	66,47
		LanL2DZ	-6,12	9,71	14,01	-28,16	$a_N=3,44$ $a_N=-0,16$ $a_N=0,21$	-529,273110	55,18
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-4,02	8,06	6,26	-6,95	$a_N=4,19$ $a_N=-0,22$ $a_N=0,12$	-529,317949	55,81
		LanL2DZ	-4,58	7,46	13,68	-26,45	$a_N=3,60$ $a_N=-0,32$ $a_N=0,69$	-529,081726	55,18
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-5,89	19,98	5,32	-3,94	$a_N=3,19$ $a_N=0,06$ $a_N=0,04$	-528,899210	63,33
		LanL2DZ	-0,97	6,79	11,32	-19,71	$a_N=4,55$ $a_N=-0,17$ $a_N=0,84$	-528,679054	50,79
	HF	6-311G++(d,p)	-13,85	18,25	20,30	-40,01	$a_N=1,92$ $a_N=0,04$ $a_N=-0,29$	-526,270122	75,25
		LanL2DZ	-12,13	9,34	20,52	63,29	$a_N=0,96$ $a_N=0,96$ $a_N=-1,15$	-525,954348	68,97

Çizelge 6.2. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)	
		C1	H20	N9	O18	² R _i			
DMPO-NH ₂		Exp.[14]		19,03	15,85		1,71 ¹⁴ N		
	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-6,94	21,19	8,49	-10,24	a _N =1,36 a _H =-0,48 a _H = -0,38	-421,264847	89,04
		LanL2DZ	-6,27	16,41	15,94	-26,89	a _N =1,46 a _H =-0,43 a _H = 0,01	-421,086702	94,06
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-7,12	21,95	7,21	-6,99	a _N =1,27 a _H = -0,49 a _H = -0,36	-421,111242	89,04
		LanL2DZ	-6,37	17,05	15,95	-25,32	a _N =1,39 a _H = -0,43 a _H =0,04	-420,944690	96,57
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-6,16	24,15	5,87	-3,98	a _N =1,16 a _H = -0,44 a _H =-0,31	-420,738680	84,03
		LanL2DZ	-5,08	15,96	12,89	-19,49	a _N =1,38 a _H = -0,48 a _H =0,01	-420,568526	87,79
	HF	6-311G++(d,p)	-14,43	10,63	22,86	-38,31	a _N =1,98 a _H =-1,23 a _H =-1,34	-418,604391	85,28
		LanL2DZ	-13,27	16,07	28,10	-60,56	a _N =1,41 a _H =-0,48 a _H =-0,17	-418,376922	108,48
	DMPO-CH ₃		Exp.[14]		23,4	16,4		-	
DFT/ B3LYP		6-311G++(d,p)	-6,18	24,43	9,04	-10,09	a _C = 5,30 a _H = -0,20 a _H = -0,61 a _H = -0,54	-405,221205	97,19
		LanL2DZ	-7,12	22,68	16,29	-26,38	a _C = 5,41 a _H =-0,32 a _H = -0,65 a _H = -0,61	-405,051032	99,70
DFT/ B3PW91		6-311G++(d,p)	-6,46	24,51	7,50	-6,93	a _C = 5,34 a _H =-0,26 a _H = -0,61 a _H = -0,60	-405,069343	100,96
		LanL2DZ	-7,33	22,87	15,87	-25,20	a _C = 5,44 a _H =-0,37 a _H = -0,68 a _H = -0,63	-404,911131	104,72
DFT/ PBEPBE		6-311G++(d,p)	-5,31	25,63	6,21	-3,92	a _C = 5,86 a _H =-0,11 a _H = -0,46 a _H = -0,53	-404,693976	92,80
		LanL2DZ	-6,15	24,08	12,99	-19,17	a _C = 5,73 a _H =-0,49 a _H = -0,16 a _H = -0,54	-404,537667	96,57
HF		6-311G++(d,p)	-14,67	22,85	23,97	-37,69	a _C = 5,30 a _H = -0,82 a _H =-1,71 a _H = -1,07	-402,597373	112,87
		LanL2DZ	-14,96	20,71	30,70	-58,62	a _C = 5,15 a _H = -1,02 a _H = -2,06 a _H = -0,19	-402,383387	124,16

Çizelge 6.2. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)	
		C1	H20	N9	O18	² R _i			
DMPO- CCl ₃	Exp.[14]		14,6	14,6		1,71 ¹⁴ N			
	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-6,13	12,05	9,09	-10,67	a _C = 21,23 a _{Cl} = 0,12 a _{Cl} = 0,06 a _{Cl} = 0,04	-1784,065418	67,09
		LanL2DZ	-6,49	11,20	15,28	-28,14	a _C =21,01 a _{Cl} = 0 a _{Cl} = 0 a _{Cl} = 0	-448,043713	78,38
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-6,88	20,01	6,86	-6,92	a _C =13,66 a _{Cl} = -0,17 a _{Cl} =0,05 a _{Cl} = -0,08	-1783,754750	74,62
		LanL2DZ	-6,68	11,41	14,72	-26,88	a _C = -21,58 a _{Cl} = 0 a _{Cl} =0 a _{Cl} = 0	-447,968662	79,64
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-5,37	12,54	6,36	-4,28	a _C = 29,64 a _{Cl} = 0,29 a _{Cl} = -0,07 a _{Cl} = 0,30	-1782,964360	62,70
		LanL2DZ	-5,54	11,36	12,16	-20,40	a _C =35,08 a _{Cl} = 0 a _{Cl} =0 a _{Cl} = 0	-447,544693	70,86
	HF	6-311G++(d,p)	-12,33	10,58	19,22	-40,54	a _C =12,64 a _{Cl} =-0,22 a _{Cl} =0,06 a _{Cl} = -0,20	-1779,344385	89,67
		LanL2DZ	-10,92	8,60	20,29	-64,15	a _C =21,45 a _{Cl} = 0 a _{Cl} = 0 a _{Cl} = 0	-444,695396	106,60
	DMPO- OOH	Exp.[14]		11,7	14,3		-		
DFT/ B3LYP		6-311G++(d,p)	-6,21	16	7,39	-10,53	a _O =-7,82 a _O = -0,11 a _H = -0,01	-516,298303	54,55
		LanL2DZ	-5,60	8,99	13,91	-27,95	a _O =-0,26 a _O = -5,48 a _H = 0,01	-516,096967	48,91
DFT/ B3PW91		6-311G++(d,p)	-5,19	7,09	5,72	-7,21	a _O =-13,42 a _O = -0,67 a _H = -0,009	-516,102110	50,16
		LanL2DZ	-5,35	7,05	12,77	-27,21	a _O =-11,17 a _O = -0,77 a _H = 0,001	-515,907237	48,91
DFT/ PBEPBE		6-311G++(d,p)	-3,92	6,91	4,27	-4,09	a _O = -19,46 a _O = -2,50 a _H = -0,20	-515,684682	46,40
		LanL2DZ	-3,59	7,00	10,09	-20,49	a _O =-15,44 a _O = -1,62 a _H = -0,63	-515,502496	43,26
HF		6-311G++(d,p)	-13,59	5,11	18,36	-41,17	a _O =-5,56 a _O = 0,45 a _H = 0,08	-513,217608	63,96
		LanL2DZ	-12,37	10,64	21,21	-64,36	a _O =-3,46 a _O = 0,41 a _H = 0,06	-512,965627	63,96

Çizelge 6.3. Benzen çözeltilisinde DMPO/•R tüm radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri

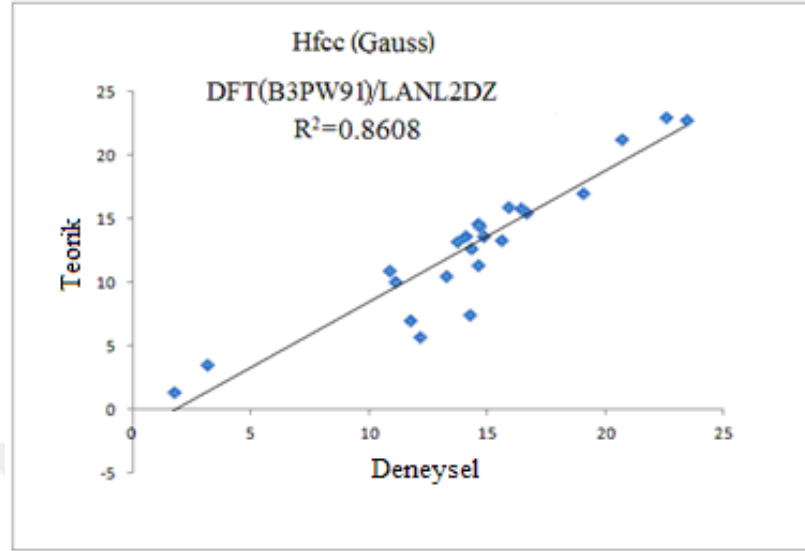
			Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)
			C1	H20	N9	O18	[•] R _i		
DMPO- F	DFT/ B3LYP	Exp.[14]		-	10,83			21,6 ¹⁹ F	
		6-311G++(d,p)	-3,07	4,25	6,09	-10,88	$a_F=54,69$	-465,160914	89,67
		LanL2DZ	-2,28	3,90	11,44	-29,70	$a_F=53,37$	-464,986378	87,16
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-3,18	4,21	4,88	-7,22	$a_F=54,32$	-464,986282	90,92
		LanL2DZ	-2,45	3,97	10,99	-28,38	$a_F=52,80$	-464,819872	84,03
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-1,20	3,99	3,86	-4,12	$a_F=65,04$	-464,607031	95,31
		LanL2DZ	0,42	3,54	9,00	-21,58	$a_F=65,92$	-464,444076	87,16
	HF	6-311G++(d,p)	-10,43	4,33	14,48	-42,42	$a_F=35,62$	-462,434115	93,43
		LanL2DZ	-8,28	3,77	15,06	-66,24	$a_F=30,07$	-462,218141	80,89
	DMPO- OH	DFT/ B3LYP	Exp.[14]		12,1	13,7		-	
6-311G++(d,p)			-4,35	6,08	7,49	-10,55	$a_O=-4,95 a_H=-0,81$	-441,139141	79,01
		LanL2DZ	-4,32	5,29	13,99	-28,38	$a_O=-4,93 a_H=-0,80$	-440,951502	73,99
DFT/ B3PW91		6-311G++(d,p)	-5,06	6,48	6,06	-7,10	$a_O=-4,94 a_H=-0,80$	-440,972069	80,26
		LanL2DZ	-4,98	5,73	13,28	-27,20	$a_O=-5,04 a_H=-0,79$	-440,791678	75,87
DFT/ PBEPBE		6-311G++(d,p)	-3,78	16,80	6,36	-3,94	$a_O=-1,09 a_H=-0,37$	-440,596378	89,67
		LanL2DZ	-2,65	13,95	13,51	-20,22	$a_O=-1,35 a_H=-0,55$	-440,421018	84,03
HF		6-311G++(d,p)	-11,49	6,08	18,48	-41,00	$a_O=-4,43 a_H=-1,07$	-438,433322	84,03
		LanL2DZ	-11,11	5,45	20,79	-64,44	$a_O=-4,17 a_H=-0,68$	-438,202172	80,26

Çizelge 6.3. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)	
		C1	H20	N9	O18	^a R _i			
DMPO- CF ₃	Exp.[14]		13,22	15,54		-			
	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-6,17	11,60	8,26	-10,78	$a_C=14,62$ $a_F=1,67$ $a_F=0,34$ $a_F=0,79$	-703,035127	77,75
		LanL2DZ	-7,05	10,20	13,86	-29,11	$a_C=13,73$ $a_F=2,52$ $a_F=0,64$ $a_F=0,92$	-702,782446	82,14
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-6,32	11,92	6,88	-7,20	$a_C=14,87$ $a_F=1,75$ $a_F=0,09$ $a_F=0,96$	-702,771001	68,97
		LanL2DZ	-6,96	10,56	13,38	-27,77	$a_C=14,22$ $a_F=2,64$ $a_F=0,44$ $a_F=1,15$	-702,528413	84,03
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-5,36	12,49	5,89	-4,18	$a_C=16,52$ $a_F=0,36$ $a_F=2,52$ $a_F=1,31$	-702,256770	72,11
		LanL2DZ	-5,97	11,00	11,30	-21,13	$a_C=16,83$ $a_F=4,37$ $a_F=0,74$ $a_F=1,51$	-702,021304	75,87
	HF	6-311G++(d,p)	-11,90	9,82	17,23	-41,51	$a_C=10,92$ $a_F=-0,11$ $a_F=-0,64$ $a_F=0,005$	-699,262205	97,82
		LanL2DZ	-10,53	7,47	17,72	-65,30	$a_C=7,80$ $a_F=-0,17$ $a_F=-0,22$ $a_F=0,38$	-698,946681	109,11
	DMPO- CH ₂ OH	Exp.[14]		20,67	14,66				
DFT/ B3LYP		6-311G++(d,p)	-6,06	22,42	8,22	-10,37	$a_C=5,93$ $a_H=-0,46$ $a_H=-0,48$ $a_O=0,09$ $a_H=0,26$	-480,453228	91,55
		LanL2DZ	-6,76	12,56	14,76	-27,76	$a_C=10,17$ $a_H=-0,83$ $a_H=-0,57$ $a_O=-0,26$ $a_H=-0,07$	-480,249413	76,50
DFT/ B3PW91		6-311G++(d,p)	-5,51	17,53	7,69	-6,95	$a_C=8,02$ $a_H=-0,62$ $a_H=-0,65$ $a_O=-0,01$ $a_H=-0,03$	-480,273038	79,64
		LanL2DZ	-7,21	21,37	14,48	-26,37	$a_C=5,95$ $a_H=-0,55$ $a_H=-0,49$ $a_O=0,02$ $a_H=0,38$	-480,078451	69,60
DFT/ PBEPBE		6-311G++(d,p)	-4,39	19,21	6,81	-4,00	$a_C=8,75$ $a_H=-0,51$ $a_H=-0,47$ $a_O=-0,006$ $a_H=0,02$	-479,858604	74,62
		LanL2DZ	-5,97	20,98	11,88	-20,03	$a_C=6,98$ $a_H=-0,38$ $a_H=-0,39$ $a_O=-0,14$ $a_H=-0,09$	-479,664906	77,75
HF		6-311G++(d,p)	-12,63	14,90	20,34	-39,78	$a_C=7,14$ $a_H=-1,07$ $a_H=-1,55$ $a_O=0,26$ $a_H=0,11$	-477,470585	98,45
		LanL2DZ	-13,39	12,94	26,01	-61,52	$a_C=7,77$ $a_H=-1,29$ $a_H=-0,6$ $a_O=0,38$ $a_H=0,12$	-477,220119	104,09

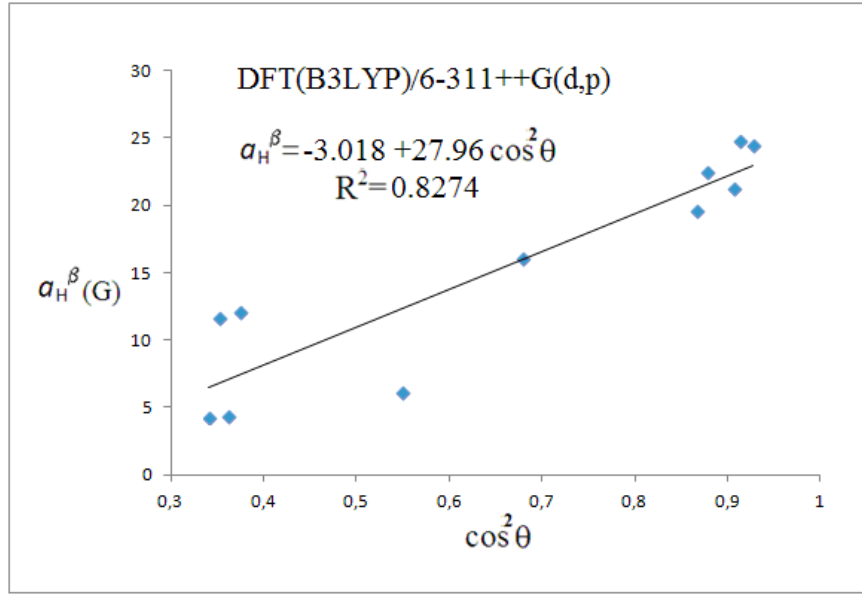
Çizelge 6.3. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin bağlanma enerjileri (kcal/mol)	
		C1	H20	N9	O18	$\sum R_i$			
DMPO- OC ₂ H ₅	Exp.[14]		11,09	14,06		-			
	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-5,79	4,27	7,46	-10,75	$a_O = -5,81$ $a_C = -0,45$ $a_H = 0,76$ $a_H = 0,81$ $a_C = 0,45$ $a_H = -0,06$ $a_H = -0,28$ $a_H = 0,18$ $a_O = -5,01$ $a_C = -0,51$ $a_H = 0,77$ $a_H = 1,48$ $a_C = -0,07$ $a_H = 0,19$ $a_H = -0,15$ $a_H = -0,05$ $a_O = -3,27$ $a_C = -0,42$ $a_H = 0,28$ $a_H = 0,63$ $a_C = 0,31$ $a_H = 0,25$ $a_H = 0,15$ $a_H = -0,04$ $a_O = -3,65$ $a_C = -0,36$ $a_H = 0,12$ $a_H = 0,67$ $a_C = 0,55$ $a_H = 0,26$ $a_H = 0,11$ $a_H = -0,07$ $a_O = -6,92$ $a_C = -0,38$ $a_H = 1,11$ $a_H = 0,04$ $a_C = -0,42$ $a_H = -0,01$ $a_H = -0,08$ $a_H = 0,26$ $a_O = -4,11$ $a_C = -0,34$ $a_H = 0,25$ $a_H = 1,22$ $a_C = 0,77$ $a_H = 0,34$ $a_H = 0,16$ $a_H = -0,06$ $a_O = -2,64$ $a_C = -0,50$ $a_H = 0,20$ $a_H = 0,21$ $a_C = 0,11$ $a_H = 0,12$ $a_H = 0,06$ $a_H = -0,04$ $a_O = -4,43$ $a_C = -0,41$ $a_H = 0,66$ $a_H = 0,24$ $a_C = -0,31$ $a_H = -0,01$ $a_H = -0,06$ $a_H = 0,08$	-519,772037	65,21
		LanL2DZ	-6,03	4,71	13,70	-28,46		-519,554524	62,70
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-5,72	12,74	6,24	-7,08		-519,574652	75,25
		LanL2DZ	-5,77	10,14	13,65	-27,12		-519,369426	69,60
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-4,34	4,43	4,94	-4,04		519,115303	63,33
		LanL2DZ	-3,49	9,15	11,61	-20,57		-518,914591	65,21
	HF	6-311G++(d,p)	-13,74	13,24	18,90	-40,60		-516,507893	85,91
		LanL2DZ	-11,72	5,10	21,19	-64,16		516,233317	72,11



Şekil 6.2. DMPO'nun tüm radikal ürünleri için DFT(B3PW91)/LANL2DZ seti kullanılarak hesaplanmış ve deneysel veriler arasındaki korelasyon grafiği

Azot radikalinin β protonuna bağlı ince yapı çiftlenim sabitinin θ açısı ile değişimi, $a_{\beta} = -3.018 + 27.96 \cos^2 \theta$ olarak bulundu. Azot radikalinin β protonundan (H2O) kaynaklı ince yapı sabiti $\cos^2 \theta$ değerleri ile değişim grafiği Şekil 6.3'de verilmiştir. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan tüm radikal ürünleri için θ açısı ve H2O çekirdeği ince yapı sabiti değerleri Çizelge 6.5'te görülebilir. θ açısı, O18-N9-C1-H20 dihedral açı değeri yardımıyla elde edilmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.3. Azot radikalinin β protonundan (H20) kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitinin $\cos^2 \theta$ ile değişim grafiği

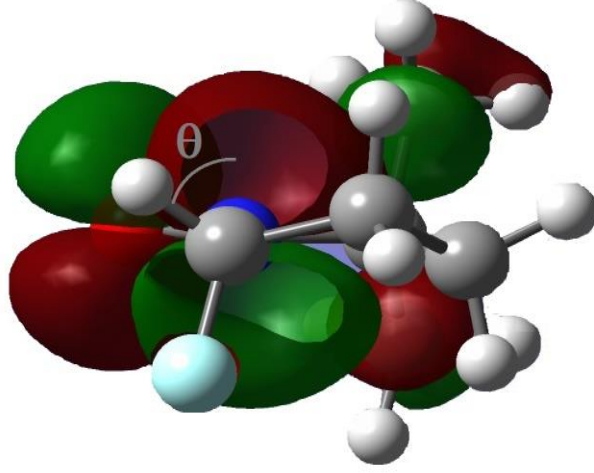
Çizelge 6.4. Optimize edilmiş DMPO/•R tüm radikal ürünleri için teorik ve deneysel aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri kullanılarak oluşturulan koorelasyon katsayısı (R^2), ortalama mutlak hata (MAE) ve kuadratik ortalama hata (RMSD) değerleri

Metot	Temel set	R^2	MAE	RMSD
<u>DFT-B3LYP</u>				
	6-311++G(d,p)	0,6128	4,6830	5,2974
	LanL2DZ	0,7742	1,9478	3,0480
<u>DFT-B3PW91</u>				
	6-311++G(d,p)	0,5240	4,1560	6,1843
	LanL2DZ	0,8608	1,6026	2,4769
<u>DFT-PBEPBE</u>				
	6-311++G(d,p)	0,4741	6,0000	6,9044
	LanL2DZ	0,8180	2,6373	3,0955
<u>HF</u>				
	6-311++G(d,p)	0,5044	4,2969	4,8883
	LanL2DZ	0,3597	6,0139	7,0684

Çizelge 6.5. DFT(B3LYP)/6-311++ G(d,p) metodu kullanılarak oluşturulan azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı ve azot radikalinin β protonundan kaynaklı için ince yapı çiftlenim sabitleri

DMPO/ \cdot R	θ ($^\circ$)	a_β (H20) (Gauss)	$\text{Cos}^2\theta$
<u>Su çözeltisinde</u>			
\cdot H	17,09	24,71	0,913
\cdot N ₃	21,46	19,54	0,866
\cdot NH ₂	17,83	21,19	0,906
\cdot CH ₃	15,63	24,43	0,927
\cdot CCl ₃	52,24	12,05	0,374
\cdot OOH	34,50	16,00	0,679
<u>Benzen çözeltisinde</u>			
\cdot F	54,25	4,25	0,341
\cdot OH	42,17	6,08	0,549
\cdot CF ₃	53,65	11,60	0,351
\cdot CH ₂ OH	20,46	22,42	0,877
\cdot OC ₂ H ₅	53,07	4,27	0,361

Burada farklı çözeltilerde hesaplanan β protonundan kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitlerini bir arada kullanıldı. Çünkü deneysel olarak azot radikal anyonunun β protonundan kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitinin çözelti değişikliğinden etkilenmediği belirlenmiştir (Ludwig vd., 1964). Elde ettiğimiz $a_\beta = -3.018+27.96 \cos^2\theta$ denklemini, $a_\beta = B_0+B_1\cos^2\theta$ McConnell ifadesi ile karşılaştırdığımızda, öncesinde de belirttiğimiz üzere B_0 spin kutuplanma katkısı 0-3.5 aralığında ve B_1 hiper konjugatif katkısı ise yaklaşık 50 civarındadır (Morton, 1964). Bulduğumuz B_0 değerinin uygun, B_1 değerinin ise bir miktar düşük olduğu söylenebilir. Bunu, N9 azot atomuna bağlanmış O18 çekirdeğinin ($a_{(17O)} \sim -28$ Gauss) zıt spin yoğunluğuna sahip olmasına atfediyoruz. Bu yorum önceki çalışmamızda da verilmiştir (Ucun ve Aydın, 2014). O halde, McConnell denklemi aynı zamanda farklı ortamlardaki ürün bileşikleri içinde kullanılabilir.



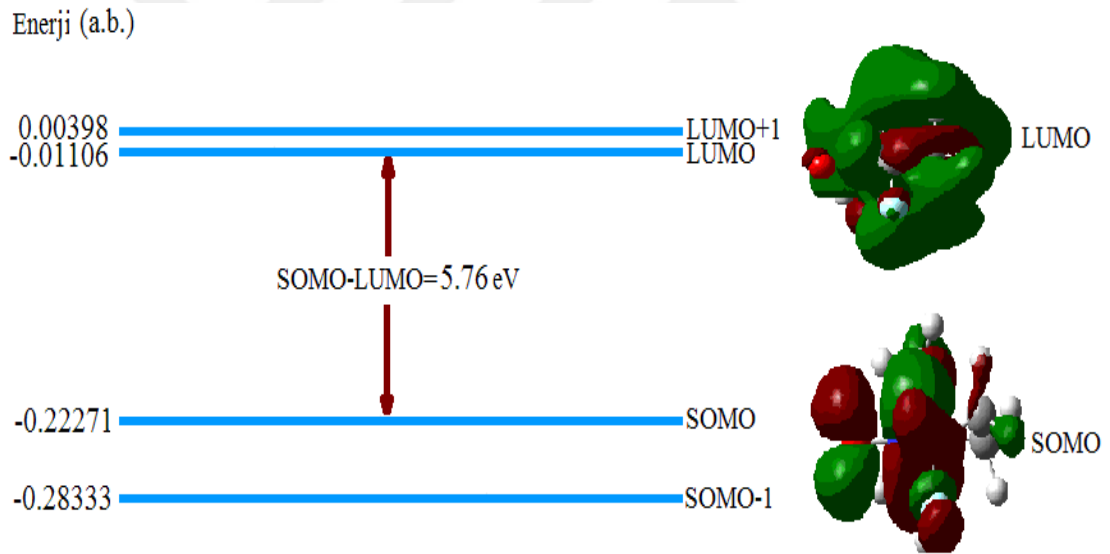
Şekil 6.4. Azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı

Moleküler düzeyde yörüngeler arası geçiş olasılığının en yüksek olduğu durumlar, elektron bakımından dolu en yüksek molekül orbitali (HOMO) ile elektron bakımından boş en düşük molekül orbitali (LUMO) arasındaki geçişlerdir. HOMO-LUMO arasında elektron alışverişi ve elektriksel yük dağılımı oldukça yoğundur. Bir örnek olarak, DMPO/•F radikali için DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) seviyesinde en yüksek tekil yerleşimli moleküler orbital SOMO (bir radikale ait yarı dolu HOMO gibi) ve en düşük yerleşimsiz moleküler orbital (LUMO) grafikleri ile bazı enerji seviyeleri Şekil 6.5’de verilmiştir.

Atomlar, pozitif çekirdeğe sahip olup negatif elektronlar tarafından çevrelenmişlerdir. Atomik yükler ise deneysel olarak gözlenemezler. Bunun sebebi onların, sisteme ait özgün herhangi bir fiziksel özelliğe karşılık gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Bazı kuantum kimyasal hesaplamalarda minimal baz setlerini kullanarak moleküldeki atomların yüklerini bulmak için yapılan en basit teknik ise Mulliken Popülasyon Analizi olarak adlandırılır. Bu metot, lineer olarak birleşik haldeki atomik orbitallerin popülasyonuna dayalı bir yöntem olup sistemdeki atomik yük ve spin yoğunluğu hesabı için kullanılabilir. Temelde Mulliken Analizi yörünge etkileşimleri hakkında ayrıntılı bilgi sahibi olmak için kullanılan basit ve etkili bir tekniktir. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış tüm DMPO radikal ürünleri için N9 ve O18 atomlarının Mulliken spin yoğunlukları, Mulliken yükleri, doğal popülasyon analiz (NPA) yükleri ve SOMO–LUMO enerji farkı değerleri, (ΔE) Çizelge 6.6’da verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği üzere sonuçlar, komşu

atomlar arasındaki ferromanyetik etkileşmelerin sebep olduğu, spinlerin paralel olarak yönlendirilmesi nedeniyle, atomik spin yoğunlukları aynı işaretli olmasına rağmen N9 ve O18 çekirdeklerinin spin yoğunlukları veya izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri zıt işaretlidir (Bkz Çizelge 6.2 ve 6.3).

SOMO–LUMO arasındaki enerji farkları, çoğunlukla tuzaklanmış radikallere bağlıdır. SOMO–LUMO orbitalleri arasındaki daha küçük enerji farkı, onların daha düşük moleküler kimyasal kararlılığını karakterize eder (Fukui, 1982). Görüldüğü üzere, DMPO/•F radikal ürünü için SOMO–LUMO farkı en yüksek değere sahipken, DMPO/•N₃ radikal ürünü için en düşük değere sahiptir. Ayrıca değerlerin sıralamasına göre hazırlanmış Çizelge 6.7’den, O atomunun spin yoğunluğu artarken N atomunun spin yoğunluğunun azaldığı sonucunu çıkarabiliriz. Bu da daha düşük β protonu bağlı bir ince yapı çiftlenim sabitine neden olur.



Şekil 6.5. DMPO/•F radikal ürünü için SOMO ve LUMO orbital formları ve bazı enerji seviyeleri

Doğal bağ orbital (NBO) analizi, kuantum kimyasındaki moleküler sistemlerde, konjuge etkileşimleri veya yük transferini yorumlamak için kullanılan etkin bir metottur (Snehalatha vd., 2009). Lewis tipi dolu orbitaller ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller arasındaki etkileşimler, hiperkonjugasyon veya moleküler içi ve moleküler arası delokalizasyonun çözümlenmesi olarak yorumlanabilir (Choo vd., 2002). Lewis tipi dolu orbitaller (bağ yapmış veya yalın çift) ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller (bağ yapmamış veya Rydberg) arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu kararlı bir verici-alıcı (donor-acceptor) etkileşmesine karşılık gelir. NBO metodunda kararlılık enerji değeri, elektron alıcı ile elektron verici arasındaki yoğun etkileşmeyi belirtir. Molekül içi etkileşmeleri anlamak için DMPO'nun tuzak spin ürünlerinin tümü için ikinci derece pertürbasyon teorisi kullanılarak kararlılık enerjileri bulundu. Kararlılık enerji değeri, değişken bir alıcı orbital doluluk oranına, alıcı-verici orbital enerjisine ve NBO Fock-Matris elemanına bağlıdır. Alıcı-verici etkileşimlerinin farklı tipleri ve kararlılık enerjileri, DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) setinde Fock Matris ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi kullanılarak elde edildi ve Çizelge 6.8'de verildi. Çift bağlı O18 atomunun n elektronlarından, C1-N9 ile C2-N9 anti orbitallerine (σ^*) doğru molekül içi yük transferi ile güçlü molekül içi hiperkonjuge etkileşmeler bulundu. Çizelgeden de görüldüğü üzere en güçlü hiperkonjuge etkileşme, çift bağlı O18 atomu ile $\sigma^*(C2-N9)$ orbitali arasındadır ve kararlılık enerjisi $6.30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dır.

Çizelge 6.6. Tüm radikaller için DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış atomik spin yoğunlukları, atomik yükleri ve SOMO–LUMO enerji farkı (eV)

DMPO/·R	Mulliken atomik spin yoğunluğu		Mulliken atomik yük		NPA atomik yük		SOMO–LUMO enerji farkı, (eV)
	N9	O18	N9	O18	N9	O18	
<u>Su</u>							
·H	0,5007	0,4609	0,0679	-0,2335	0,2572	-0,0210	5,284
·N ₃	0,4689	0,4951	0,2123	-0,2070	0,2272	0,0164	4,475
·NH ₂	0,4998	0,4694	0,1460	-0,2402	0,2485	-0,0113	5,393
·CH ₃	0,5127	0,4574	0,1746	-0,2347	0,2539	-0,0184	5,279
·CCl ₃	0,4519	0,5120	0,0925	0,1976	0,2168	0,0360	4,598
·OOH	0,4681	0,4966	0,0571	-0,1685	0,2152	0,0321	5,515
<u>Benzen</u>							
·F	0,4060	0,5437	-0,0265	-0,0961	0,1822	0,0721	5,759
·OH	0,4561	0,5053	0,0303	-0,1366	0,2121	0,0322	5,411
·CF ₃	0,4345	0,5338	0,0405	-0,0723	0,2091	0,0563	5,592
·CH ₂ OH	0,4733	0,4941	0,1584	-0,1409	0,2324	0,0168	5,127
·OC ₂ H ₅	0,4536	0,5115	0,0430	-0,0961	0,2093	0,0340	5,364

Çizelge 6.7. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış atomik spin yoğunlukları ve azotun β protonundan kaynaklı (a_β) aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri

DMPO/·R	Mulliken atomik spin yoğunluğu		a_β (H20)
	N9	O18	
·CH ₃	0,5127	0,4574	24,71
·H	0,5007	0,4609	19,54
·NH ₂	0,4998	0,4694	21,19
·CH ₂ OH	0,4733	0,4941	24,43
·N ₃	0,4689	0,4951	12,05
·OOH	0,4681	0,4966	16,00
·OH	0,4561	0,5053	6,08
·OC ₂ H ₅	0,4536	0,5115	4,27
·CCl ₃	0,4519	0,5120	12,05
·CF ₃	0,4345	0,5338	11,60
·F	0,4060	0,5437	4,25

Çizelge 6.8. DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanmış NBO bazlı Fock matris yapısının ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi sonuçları

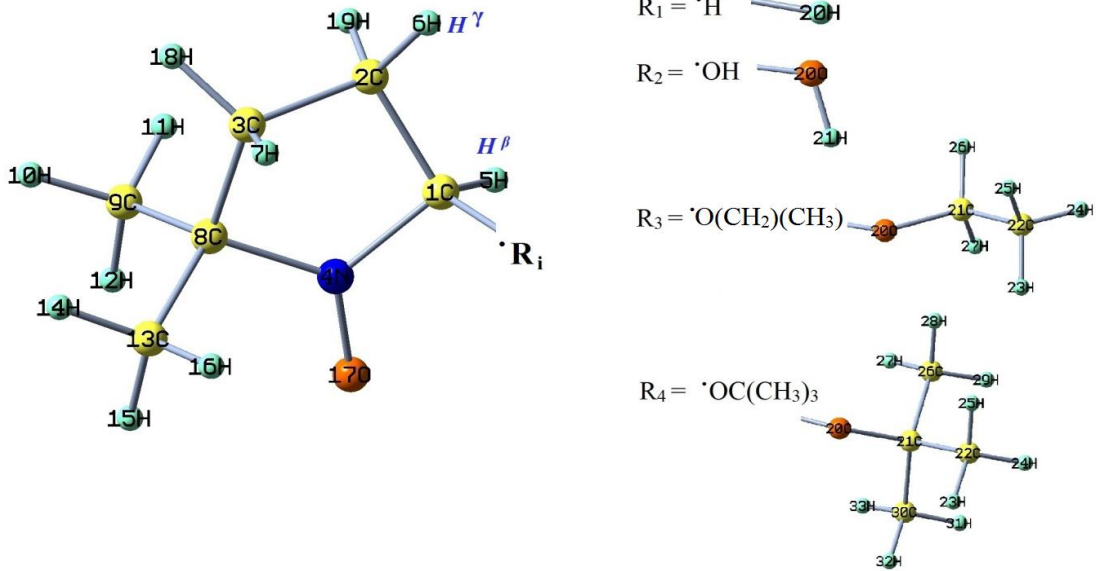
<u>DMPO/·R</u>	Verici NBO	Alıcı NBO	Kararlılık enerjisi (kcal/mol) ^a	Enerji farkı (a.b) ^b
<u>Su</u>				
·H	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,59	0,60
		σ*(C2-N9)	5,48	0,58
·N ₃	n(O18)	σ*(C1-N9)	6,22	0,58
		σ*(C2-N9)	5,56	0,57
·NH ₂	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,60	0,59
		σ*(C2-N9)	5,65	0,58
·CH ₃	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,72	0,59
		σ*(C2-N9)	5,58	0,57
·CCl ₃	n(O18)	σ*(C1-N9)	6,23	0,57
		σ*(C2-N9)	5,13	0,57
·OOH	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,82	0,60
		σ*(C2-N9)	5,57	0,57
<u>benzen</u>				
·F	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,70	0,61
		σ*(C2-N9)	5,94	0,56
·OH	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,55	0,59
		σ*(C2-N9)	5,94	0,57
·CF ₃	n(O18)	σ*(C1-N9)	6,30	0,58
		σ*(C2-N9)	5,47	0,56
·CH ₂ OH	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,83	0,59
		σ*(C2-N9)	5,82	0,57
·OC ₂ H ₅	n(O18)	σ*(C1-N9)	5,58	0,59
		σ*(C2-N9)	5,88	0,57

^aHiperkonjugatif etkileşme enerjileri

^bNBO orbitalleri ile verici-alıcı atom arasındaki enerji farklılıkları

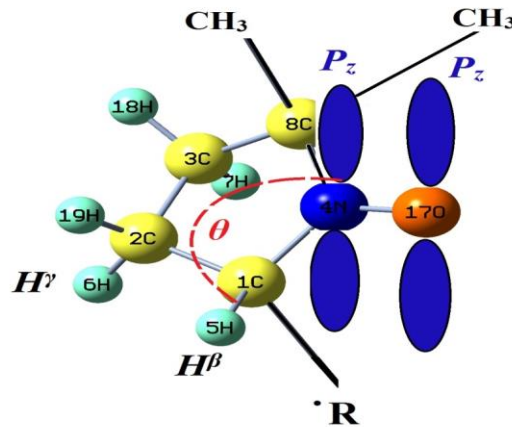
6.2. $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$, $\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ Radikal Katkılı Moleküllere İlave Üç Set Analizi

Çalışmamızın ilk kısmına ek olarak bu kesimde, nitrone spin tuzağı kullanılarak $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$, $\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ radikalleri ile oluşturulan radikal ürün sistemleri, su ve benzen çözeltilerinde 6-31G(d,p), LanL2MB ve SDD temel setli DFT(B3LYP) ve HF metotları kullanılarak optimize işlemi gerçekleştirildi. Önceki kesimden farklı olarak bu hesaplamalarda, deneysel verilere göre oldukça benzerlik gösteren DFT(B3LYP)/LanL2MB setinden de yararlandı. Su ve benzen çözeltisi içerisinde DFT(B3LYP)/LanL2MB metodu kullanılarak hesaplanmış olan DMPO'nun radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6,6'da şematize edilmiş DMPO/ $\cdot\text{R}$ ürünlerinin moleküler yapısına ait atom numaralarına göre, hesaplanmış olan geometrik veriler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) Çizelge 6.9'da belirtilmiştir. Çizelge yardımıyla, su ve benzen çözeltileri için hesapladığımız parametreleri mukayese ederek, radikallerin, DMPO molekülü üzerine etkisi sonucu oluşan değişim hakkında çeşitli ayrıntılara ulaşabiliriz. Örnek vermek gerekirse, 1C-4N-17O açısı değerleri için sırasıyla ürünlerin $\cdot\text{H} > \cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3 > \cdot\text{O}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3) > \cdot\text{OH}$ şeklinde olduğu çizelgeden görülmektedir (Karakaya vd., 2016).

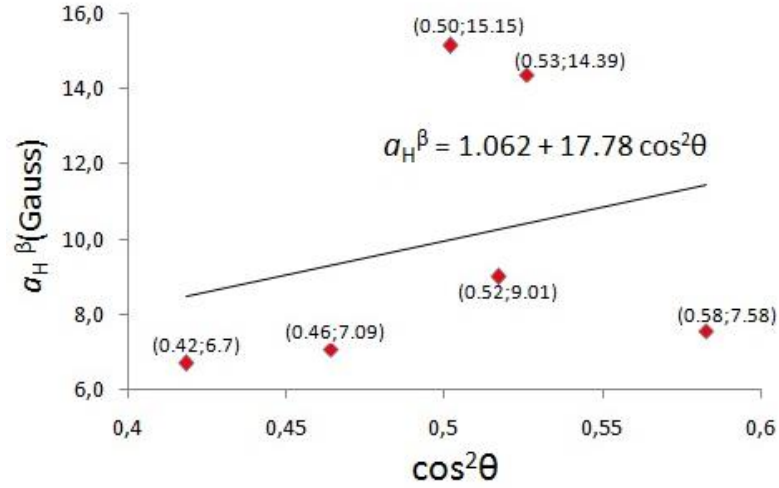


Şekil 6.6. DMPO/ $\cdot\text{R}_{1,2,3,4}$ ürünlerinin moleküler yapılarının şematik gösterimi ($\cdot\text{R}_i$; $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$, $\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$).

Nitrone spin tuzak sistemini içeren radikal ürün yapısının su ve benzen çözeltilisindeki hesaplanmış temel hal optimize yapıları için izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri, radikallerin bağlanma enerjileri ve deneysel veriler Çizelge 6.10'da verilmiştir. Çizelgeden H radikali için, bağlanma enerjisinin en yüksek olduğunu ve DFT(B3LYP)/LANL2MB seti için benzen ve su çözeltilerinde sırasıyla -106.42 kcal. mol⁻¹ ve -106.48 kcal. mol⁻¹ enerjisine sahip olduğunu görebiliriz. Diğer radikaller, daha düşük bağlanma enerjilerine sahiptir. Tüm setlerde hesaplanan sonuçları göz önüne aldığımızda, tüm radikal ürünler için elde edilen teorik ince yapı değerlerine baktığımızda LanL2MB setindeki hesaplamaların deneysel değerlere daha yakın olduğunu söyleyebiliriz. Optimize edilen radikal ürünleri için MAE ve RMSD değerleri Çizelge 6.11'de gösterilmiştir. Çalışmamızın ikinci kısmı için geçerli olan McConnell ifadesi değeri $a_{\beta} = 1.062 + 17.78 \cos^2 \theta$ şeklinde bulundu. Moleküldeki 4N azot atomuna bağlanmış 17O oksijen çekirdeğinin ($a_{(17O)} \sim -18$ Gauss) zıt spin yoğunluğuna sahip olmasını göz ardı etmeyecek şekilde hesaplanan, B_0 ve B_1 değerlerinin her ikisinde de McConnell ifadesine (B_0 ; 0–3.5, B_1 ; ~50) uyumluluk olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 6.7'de azotun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısının tanımını yeniden görebiliriz. Azot radikalinin β protonundan (5H) kaynaklı, ince yapı çiftlenim sabitlerinin $\cos^2 \theta$ değerleri ile değişim grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir. Optimize edilmiş radikal ürünleri için θ açısı ve 5H çekirdeği ince yapı çiftlenim sabiti değerleri Çizelge 6.12'de belirtilmiştir. θ ifadesi, 17O-4N-1C-5H torsiyon açısı değeri kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 6.7).

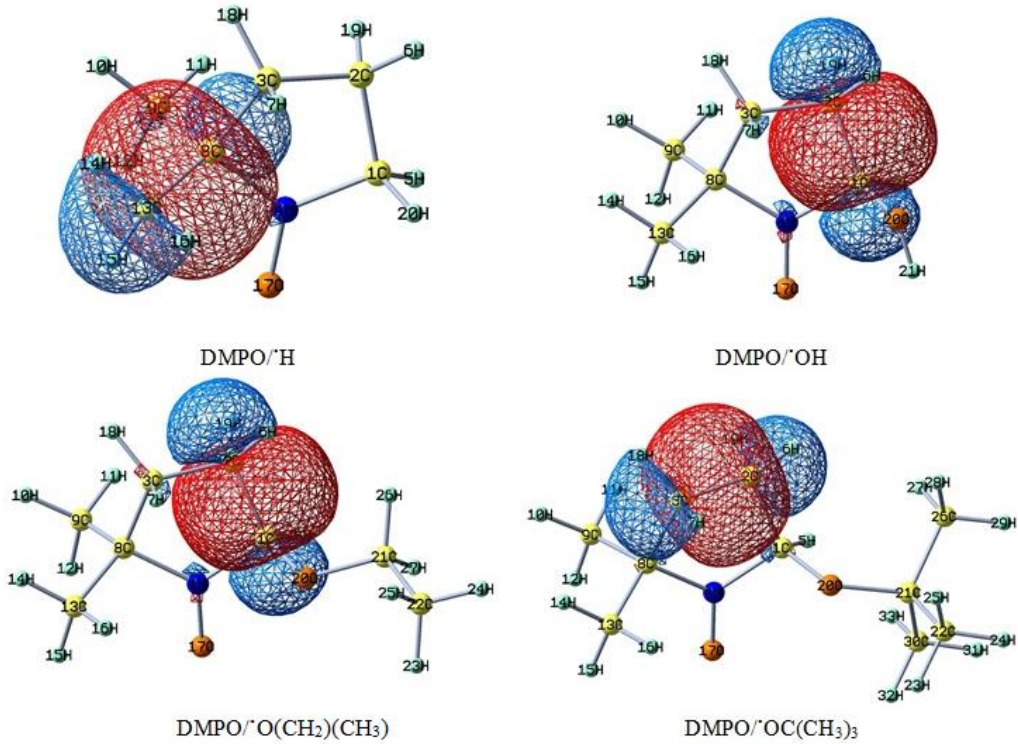


Şekil 6.7. Azot atomunun P_z orbitali ile CH bağının P_z orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı



Şekil 6.8. Azot radikalinin β protonundan ($5H$) kaynaklı ince yapı çiftlenim sabitinin $\cos^2\theta$ ile değişim grafiği

DMPO/ $\cdot H$, $\cdot OH$, $\cdot O(CH_2)(CH_3)$, ve $\cdot OC(CH_3)_3$ ürün bileşikleri için tekil yerleşimli moleküler orbital SOMO grafikleri, sırasıyla Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.9. DMPO/ $\cdot R_{1,2,3,4}$ radikal ürünleri için tekil yerleşimli dolu moleküler orbital gösterimi

Tüm DMPO radikal ürünleri için 4N ve 17O atomlarının Mulliken spin yoğunlukları, Mulliken yükleri ve NPA yükleri Çizelge 6.13’de verilmiştir. Molekül yapısındaki çevresel etkileşmelerden kaynaklı, spin sisteminin paralel bir yönelim göstermesi sebebiyle 4N ve 17O çekirdeklerinin spin yoğunlukları zıt işaretli davranış gösterir (Bkz: Çizelge 6.10). Çizelge 6.13’ten de söylenebileceği üzere, O atomunun spin yoğunluğu artarken, azot atomunun spin yoğunluğunu azalmıştır ve bu da 5H_β protonunun daha düşük bir ince yapı sabiti ile sonuçlanır (Bkz Çizelge 6.12).

Çizelge 6.9. Su ve benzen* çözeltilerinde DFT(B3LYP)/LANL2MB temel seti kullanılarak hesaplanan DMPO/•R_{1,2,3,4} radikal ürünlerinin bazı geometrik parametreleri

Torsiyon açısı(°)	Radikal ürünleri			
	DMPO/•H	DMPO/•OH	DMPO/•O(CH ₂)(CH ₃)	DMPO/•OC(CH ₃) ₃
13C-8C-4N-17O	51.6 (52,9)	50.6 (47,8)	55.2 (57,0)	54.3
9C-8C-4N-17O	-69.7 (-68,2)	-70.8 (-73.4)	-66.2 (-64.2)	-67.1
3C-8C-4N-17O	171.6 (173,0)	170.6 (167.8)	175.2 (177.0)	174.3
5H-1C-4N-17O	44.9 (43.5)	47.1 (49.7)	42.5 (40.2)	44.0
6H-2C-1C-4N	149.4 (149.1)	150.3 (151.0)	150.2 (151.8)	151.8
5H-1C-2C-6H	-92.0 (-92.3)	-92.6 (-92.0)	-92.3 (-91.0)	-92.2
4N-8C-13C-14H	176.4 (177.7)	176.9 (177.9)	177.0 (177.7)	176.8
4N-8C-9C-10H	178.2 (177.3)	178.7 (178.0)	178.1 (177.1)	178.4
17O-4N-1C-R	-73.7 (-74.8)	-74.0 (-71.5)	-76.0 (-78.7)	-76.7
<u>Bağ uzunluğu(Å)</u>				
8C-9C	1.541 (1.541)	1.540 (1.540)	1.540 (1.540)	1.540
8C-13C	1.533 (1.533)	1.533 (1.533)	1.533 (1.533)	1.533
4N-17O	1.288 (1.285)	1.288 (1.286)	1.286 (1.284)	1.286
4N-8C	1.495 (1.494)	1.496 (1.496)	1.497 (1.495)	1.496
4N-1C	1.473 (1.472)	1.472 (1.469)	1.466 (1.464)	1.476
13C-14H	1.094 (1.095)	1.094 (1.094)	1.094 (1.095)	1.094
9C-10H	1.094 (1.094)	1.094 (1.094)	1.094 (1.094)	1.094
2C-6H	1.092 (1.092)	1.091 (1.091)	1.091 (1.092)	1.090
1C-5H	1.093 (1.093)	1.094 (1.095)	1.097 (1.097)	1.091
1C-R	1.097 (1.098)	1.430 (1.428)	1.428 (1.426)	1.424
		O-H 0.970 (0.970)	O-C 1.439 (1.434)	O-C 1.465
<u>Bağ açısı(°)</u>				
8C-13C-14H	109.6 (110.0)	109.5 (109.7)	109.6 (109.8)	109.7
8C-9C-10H	109.8 (110.1)	109.7 (110.0)	109.7 (110.0)	109.8
8C-4N-17O	123.1 (122.9)	123.6 (123.6)	123.1 (122.9)	122.9
1C-4N-17O	122.5 (122.6)	121.4 (121.3)	121.9 (122.2)	122.2
5H-1C-4N	109.4 (109.3)	108.3 (108.2)	108.9 (108.7)	108.1
4N-1C-R	109.1 (109.3)	111.3 (111.4)	107.7 (108.2)	109.0
6H-2C-3C	112.3 (112.3)	112.9 (112.9)	112.7 (112.7)	113.0
6H-2C-1C	112.1 (112.3)	111.0 (110.9)	111.6 (111.6)	111.1

* Benzen çözeltisi için oluşturulan sonuçlar parantez içerisinde verilmiştir.

Çizelge 6.10. Su ve benzen çözeltilerinde DMPO/•R_{1,2,3,4} radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri, toplam enerjileri ve bağlanma enerjileri

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)						Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin düzeltilmiş ve düzeltilmemiş ^a bağlanma enerjileri (kcal/mol)
		4N	5H (<i>H^β</i>)	6H (<i>H^γ</i>)	1C	17O	•R		
<u>DMPO/•H</u> (su çözeltilisinde)									
Deneyysel Ref. [14]		16.6	22.5						
DFT/B3LYP	6-31G (d,p)	10.37	15.77	-0.20	-7.47	-13.99	27.27	-365.944384	-85.20 (-86.23)
	6-311++G (d,p)	8.99	14.60	-0.19	-7.29	-10.92	25.37	-365.911452	-84.80 (-85.11)
	LanL2DZ	10.46	14.69	-0.19	-8.05	-14.45	25.51	-365.899814	-87.06 (-88,68)
	LanL2MB	15.59	15.15	-0.24	-7.85	-25.02	26.35	-365.883420	-106.42 (115,43)
	SDD	6.92	14.55	-0.19	-6.65	-8.76	25.26	-365.913621	-86.28 (-87.89)
HF	6-31G (d,p)	25.34	14.77	-0.85	-16.00	-42.28	24.66	-363.597715	-101.00 (-101.78)
	6-311++G (d,p)	23.80	13.85	-0.80	-15.56	-39.05	23.28	-363.571849	-99.68 (-100.19)
	LanL2DZ	26.49	13.76	-0.82	-16.74	-45.15	23.09	-363.529267	-105.97 (-107.28)
	LanL2MB	30.85	14.95	-0.91	-16.26	-53.98	25.40	-363.507376	-142.73 (-152.47)
	SDD	19.53	13.79	-0.79	-14.27	-31.46	23.16	-363.575022	-105.03 (-106.36)
<u>DMPO/•H</u> (benzen çözeltilisinde)									
Deneyysel Ref. [14]		14.43	18.89						
DFT/B3LYP	6-31G (d,p)	9.67	15.07	-0.12	-7.46	-14.40	25.95	-365.939680	-85.03 (-86.07)
	6-311++G (d,p)	8.35	13.93	-0.11	-7.28	-11.18	24.12	-365.906671	-84.64 (-84.94)
	LanL2DZ	9.70	14.00	-0.11	-8.01	-14.90	24.22	-365.894963	-86.93 (-88.54)
	LanL2MB	14.66	14.39	-0.15	-7.76	-26.18	24.79	-365.878359	-106.48 (-115.49)
	SDD	6.41	13.88	-0.11	-6.64	-8.81	24.03	-365.908854	-86.12 (-87.72)

Çizelge 6.10. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)						Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin düzeltilmiş ve düzeltilmemiş ^a bağlanma enerjileri (kcal/mol)
		4N	5H (H^{β})	6H (H^{γ})	1C	17O	R		
HF	6-31G (d,p)	22.62	13.56	-0.72	-15.42	-44.26	22.63	-363.592376	-100.68 (-101.46)
	6-311++G (d,p)	21.20	12.69	-0.68	-15.01	-40.89	21.33	-363.566987	-99.36 (-99.87)
	LanL2DZ	23.36	12.50	-0.68	-16.02	-47.60	20.97	-363.524320	-105.71 (-107.00)
	LanL2MB	27.27	13.46	-0.77	-15.43	-57.89	22.88	-363.502287	-142.54 (-152.25)
	SDD	17.35	12.64	-0.66	-13.76	-32.42	21.20	-363.570184	-104.76 (-106.09)
<u>DMPO/·OH</u> (su çözeltisinde)									
DeneySEL Ref. [14]		14.95	14.95						
DFT/B3LYP	6-31G (d,p)	9.49	7.59	1.41	-4.76	-14.66	$a_{O^{\bullet}} = -5.91$ $a_{H^{\bullet}} = -0.75$	-441.206099	-77.52 (-82.72)
	6-311++G (d,p)	8.20	6.90	1.33	-4.60	-11.39	$a_{O^{\bullet}} = -5.56$ $a_{H^{\bullet}} = -0.74$	-441.165416	-78.15 (-79.64)
	LanL2DZ	9.56	6.78	1.27	-4.79	-15.16	$a_{O^{\bullet}} = -5.60$ $a_{H^{\bullet}} = -0.81$	-441.151369	-72.59 (-77.5)
	LanL2MB	14.33	7.09	1.21	-4.85	-26.53	$a_{O^{\bullet}} = -5.89$ $a_{H^{\bullet}} = -0.83$	-441.132660	-61.07 (-91.33)
	SDD	6.28	6.93	1.33	-4.05	-9.00	$a_{O^{\bullet}} = -5.28$ $a_{H^{\bullet}} = -0.73$	-441.169096	-71.82 (-76.80)
HF	6-31G (d,p)	22.07	7.47	0.44	-12.76	-44.71	$a_{O^{\bullet}} = -5.34$ $a_{H^{\bullet}} = -1.06$	-438.498746	-82.86 (86.86)
	6-311++G (d,p)	20.69	6.88	0.43	-12.35	-41.29	$a_{O^{\bullet}} = -5.15$ $a_{H^{\bullet}} = -1.05$	-438.466621	-82.95 (-84.97)
	LanL2DZ	22.73	6.75	0.39	-13.18	-48.09	$a_{O^{\bullet}} = -5.35$ $a_{H^{\bullet}} = -1.07$	-438.416543	-79.24 (-83.09)
	LanL2MB	26.64	7.43	0.34	-12.64	-58.49	$a_{O^{\bullet}} = -0.54$ $a_{H^{\bullet}} = -1.11$	-438.387810	-84.88 (-115.57)
	SDD	16.92	6.93	0.44	-11.18	-32.80	$a_{O^{\bullet}} = -4.70$ $a_{H^{\bullet}} = -1.02$	-438.471515	-78.39 (-82.34)

Çizelge 6.10. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)						Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin düzeltilmiş ve düzeltilmemiş a bağlanma enerjileri (kcal/mol)
		4N	5H (H^{β})	6H (H^{γ})	1C	17O	R		
<u>DMPO/'OH</u> (benzen çözeltisinde)									
DeneySEL Ref. [14]		13.7	12.1						
<u>DFT/B3LYP</u>									
	6-31G (d,p)	9.06	7.31	1.23	-4.42	-14.89	$a_{O} = -0.05$ $a_{H} = 0.83$	-441.201213	-77.50 (-82.73)
	6-311++G (d,p)	7.83	6.65	1.15	-4.24	-11.52	$a_{O} = -5.01$ $a_{H} = -0.80$	-441.160430	-78.10 (-79.59)
	LanL2DZ	9.21	6.47	1.05	-4.19	-15.43	$a_{O} = -4.97$ $a_{H} = -0.86$	-441.146276	-72.56 (-77.50)
	LanL2MB	13.83	6.70	0.96	-4.16	-27.27	$a_{O} = -5.26$ $a_{H} = -0.89$	-441.127341	-60.67 (-91.04)
	SDD	5.99	6.67	1.16	-3.73	-8.99	$a_{O} = -4.75$ $a_{H} = -0.80$	-441.164115	-71.69 (-76.67)
<u>HF</u>									
	6-31G (d,p)	20.28	6.89	0.33	-11.93	-45.78	$a_{O} = -4.91$ $a_{H} = -1.08$	-438.493894	-82.64 (-86.68)
	6-311++G (d,p)	18.99	6.34	0.32	-11.53	-42.27	$a_{O} = -4.71$ $a_{H} = 1.07$	-438.461655	-82.75 (-84.77)
	LanL2DZ	20.76	6.10	0.23	-11.93	-49.42	$a_{O} = -4.81$ $a_{H} = -1.09$	-438.411471	-79.01 (-82.86)
	LanL2MB	24.29	6.70	0.19	-11.49	-60.78	$a_{O} = -5.04$ $a_{H} = -1.12$	-438.382604	-84.54 (-115.23)
	SDD	15.53	6.39	0.33	-10.45	-33.19	$a_{O} = -4.28$ $a_{H} = -1.05$	-438.466570	-78.09 (-82.04)
<u>DMPO/'O(CH₂)(CH₃)</u> (benzen çözeltisinde)									
DeneySEL Ref. [14]		13.22	6.96	1.89					
<u>DFT/B3LYP</u>									
	6-31G (d,p)	8.58	8.04	1.76	-5.43	-15.18	$a_{O} = -10.89$ $a_{C} = 0.33$	-519.847721	-62.47 (-67.42)
	6-311++G (d,p)	7.38	7.33	1.66	-5.27	-11.70	$a_{O} = -10.45$ $a_{C} = 0.29$	-519.800451	-63.23 (-64.63)
	LanL2DZ	8.53	7.30	1.71	-5.74	-15.74	$a_{O} = -10.86$ $a_{C} = 0.32$	-519.783926	-57.20 (-61.41)
	LanL2MB	13.11	7.58	1.56	-5.53	-27.95	$a_{O} = -10.09$ $a_{C} = 0.39$	-519.760116	-47.75 (-76.88)
	SDD	5.60	7.40	1.64	-4.67	-9.05	$a_{O} = -10.23$ $a_{C} = 0.29$	-519.804189	-56.37 (-60.59)

Çizelge 6.10. Devam

		Aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)						Toplam enerji (Hartree/part.)	Radikallerin düzeltilmiş ve düzeltilmemiş ^a bağlanma enerjileri (kcal/mol)
		4N	5H (H^{β})	6H (H^{γ})	1C	17O	'R		
HF	6-31G (d,p)	18.79	7.29	0.71	-12.59	-46.47	$a_0 = -7.28$ $a_C = 0.04$	-519.579067	-71.19
	6-311++G (d,p)	17.57	6.72	0.68	-12.21	-42.83	$a_0 = -7.06$ $a_C = 0.03$	-516.542329	-71.82 (-73.91)
	LanL2DZ	19.08	6.57	0.66	-12.98	-50.25	$a_0 = -7.18$ $a_C = -0.01$	-516.482759	-68.34 (-72.00)
	LanL2MB	22.49	7.16	0.52	-12.00	-62.16	$a_0 = -6.81$ $a_C = 0.09$	-516.448730	-73.17 (-103.18)
	SDD	14.29	6.80	0.66	-11.07	-33.51	$a_0 = -6.74$ $a_C = 0.03$	-516.547490	-67.52 (-71.32)
DMPO/OC(CH ₃) ₂ (su çözeltisinde)									
Deneysel Ref. [20]		14.90	16.04	0.63					
DFT/B3LYP	6-31G (d,p)	9.52	9.49	1.59	-5.06	-14.62	$a_0 = -9.22$ $a_C = 0.26$	-598.515661	-61.28 (-66.57)
	6-311++G (d,p)	8.23	8.59	1.52	-4.84	-11.32	$a_0 = -8.83$ $a_C = 0.22$	-598.462116	-61.83 (-63.26)
	LanL2DZ	9.53	8.48	1.57	-5.28	-15.14	$a_0 = -9.17$ $a_C = 0.25$	-598.443986	-56.30 (-60.86)
	LanL2MB	14.36	9.01	1.42	-5.22	-26.50	$a_0 = -8.71$ $a_C = 0.31$	-598.416847	-47.01 (-74.72)
	SDD	6.31	8.78	1.48	-4.32	-8.93	$a_0 = -8.61$ $a_C = 0.24$	-598.465019	-55.53 (-60.09)
HF	6-31G(d,p)	22.01	8.64	0.64	-13.02	-44.60	$a_0 = -7.03$ $a_C = 0.06$	-594.683150	-69.67 (-74.06)
	6-311++G (d,p)	20.64	7.98	0.62	-12.57	-41.09	$a_0 = -6.84$ $a_C = 0.05$	-594.642418	-69.91 (-72.17)
	LanL2DZ	22.69	7.85	0.62	-13.61	-47.99	$a_0 = -7.01$ $a_C = 0.02$	-594.574120	-67.34 (-71.26)
	LanL2MB	26.60	8.63	0.52	-12.87	-58.38	$a_0 = -6.75$ $a_C = 0.11$	-594.536422	-71.32 (-100.20)
	SDD	16.90	8.09	0.61	-11.43	-32.70	$a_0 = -6.49$ $a_C = 0.05$	-594.646832	-66.48 (-70.55)

^a Düzeltilmemiş bağlanma enerjileri parantez içerisinde verilmiştir. ^b 20O ve 21C için aşırı ince yapı sabitleri.

Çizelge 6.11. Optimize edilmiş DMPO/•R_{1,2,3,4} radikal ürünleri için teorik ve deneysel aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerleri kullanılarak oluşturulan MAE ve RMSD verileri

Metot	Temel set	MAE	RMSD
<u><i>a</i>(N) değerleri için</u>			
DFT-B3LYP	6-31G (d,p)	5.1850	5.2167
	6-311++G (d,p)	6.4700	6.4999
	LanL2DZ	5.1350	5.1659
	LanL2MB	0.4400	0.5444
	SDD	8.3817	8.4112
Hartree-Fock	6-31G (d,p)	7.2183	7.2919
	6-311++G (d,p)	5.8483	5.9228
	LanL2DZ	7.8850	7.9891
	LanL2MB	11.7233	11.8290
	SDD	2.1200	2.2168
<u>Tüm hesaplamalar için, <i>a</i>(N), <i>a</i>(H^β) ve <i>a</i>(H^γ)</u>			
DFT-B3LYP	6-31G (d,p)	4.4664	4.9666
	6-311++G (d,p)	5.2943	5.9251
	LanL2DZ	4.7378	5.3563
	LanL2MB	2.6086	3.9418
	SDD	6.1071	6.8675
Hartree-Fock	6-31G (d,p)	5.5700	6.2481
	6-311++G (d,p)	5.2350	5.9072
	LanL2DZ	6.1757	6.9290
	LanL2MB	7.5236	8.7366
	SDD	3.6264	4.6758

Çizelge 6.12. DFT(B3LYP)/LanL2MB metodu kullanılarak oluşturulan azot atomunun *P_z* orbitali ile CH bağının *P_z* orbital düzlemine izdüşümü arasındaki θ açısı ve azot radikalinin β protonundan kaynaklı için ince yapı çiftlenim sabitleri

DMPO/•R	Çözücü	θ (°)	<i>a</i> (5H ^β)
•H	su	44.89	15.15
•H	benzen	43.51	14.39
•OH	su	47.06	7.09
•OH	benzen	49.70	6.70
•O(CH ₂)(CH ₃)	benzen	40.23	7.58
•OC(CH ₃) ₃	su	44.02	9.01

Çizelge 6.13. Radikallerin DFT(B3LYP)/LanL2MB metodu kullanılarak hesaplanan atomik spin yoğunlukları ve atomik yükleri

DMPO/R	Çözücü	Mulliken atomik spin yoğunluğu		Mulliken atomik yükü		NPA atomik yükü	
		4N	17O	4N	17O	4N	17O
·H	su	0.5023	0.4560	0.1445	-0.4797	0.1171	0.2491
·H	benzen	0.4734	0.4858	0.1321	-0.4347	0.1133	0.2579
·OH	su	0.4759	0.4864	0.1155	-0.4519	0.0966	0.2572
·OH	benzen	0.4548	0.5061	0.1020	-0.4189	0.0942	0.2629
·O(CH ₂)(CH ₃)	benzen	0.4403	0.5223	0.1146	-0.4056	0.0927	0.2744
·OC(CH ₃) ₃	su	0.4757	0.4876	0.1137	-0.4520	0.0982	0.2602

Çizelge 6.14. NBO bazlı Fock-Matris yapısının ikinci dereceden pertürbasyon teorisi analizi sonuçları

DMPO/R	Çözücü	Verici NBO	Alıcı NBO	Kararlılık enerjisi (kcal/mol)	Enerji farkı ^b (a.u)
·H	su	n(17O)	σ*(1C-4N)	7.79	0.48
			σ*(4N-8C)	8.24	0.47
·H	benzen	n(17O)	σ*(1C-4N)	8.00	0.47
			σ*(4N-8C)	8.42	0.46
·OH	su	n(17O)	σ*(1C-4N)	7.71	0.47
			σ*(4N-8C)	8.26	0.47
·OH	benzen	n(17O)	σ*(1C-4N)	7.76	0.47
			σ*(4N-8C)	8.36	0.47
·O(CH ₂)(CH ₃)	benzen	n(17O)	σ*(1C-4N)	7.96	0.48
			σ*(4N-8C)	8.35	0.46
·OC(CH ₃) ₃	su	n(17O)	σ*(1C-4N)	7.92	0.47
			σ*(4N-8C)	8.23	0.47

^a Hiper konjugatif etkileşme enerjileri

^b NBO orbitalleri ile verici-alıcı atom arasındaki enerji farklılıkları

Tüm sonuçlar DFT(B3LYP)-LanL2MB metodu kullanılarak hesaplanmıştır

Nitrone spin tuzağı moleküllerinin sistem içi alıcı-verici etkileşim türleri ve kararlılık enerji değerleri Çizelge 6.14'te gösterildiği şekilde, DFT(B3LYP)/LanL2MB setinde kuramsal Fock-Matris ikinci merteye pertürbasyon teorisi yardımı ile bulundu. Molekül içi yük geçişleri ve güçlü hiper konjuge etkileşmeler, 17O atomu ile 1C-4N ile 8C-4N anti orbitalleri (σ*) arasında gerçekleşmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere en güçlü hiper konjuge etkileşmesi, ·H içeren spin tuzak molekülü için 17O atomu ile σ*(8C-4N) orbitali arasında meydana gelmiş ve ortaya çıkan kararlılık enerjisi 8.42 kcal.mol⁻¹ dir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Serbest radikallerin yararlı ve zararlı etkileri arasındaki hassas denge, açıkça yaşamımız için dikkate değer bir bakış açısıdır. Reaktif oksijen türlerinin kontrollü üretimi; farklı reseptör aracılı sinyalleşme yolları, bağışıklık tepkisi, programlanmış hücre ölümü ve bitki gelişimi gibi çeşitli fizyolojik süreçlerde önemli bir rol oynarken, aynı zamanda hücreleri, doku ve organizmaların işleyişini olumsuz anlamda etkiler. Radikallerin ileri seviyedeki üretimi sonucu nörodejeneratif hastalıklar (Alzheimer hastalığı, Down sendromu, şekerli diyabet, yaşlanmayı hızlandırma, kan zehirlenmesi) gibi birçok patofizyolojik olayların insanlar üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Bu nedenle, spin tuzakları ve spin etiketlerinin içeriğini oluşturan yapılar hakkında bir anlayışa sahip olmak için, radikal üretiminin ölçümü kontrollü olarak incelenmesi ve mekanizmalarının anlaşılması önemlidir.

Genellikle yapıların spin durumları ile ilgilendiği için EPR tekniği sıklıkla heterojen katalizlerde karşılaşılan çeşitli oksit yüzeylerdeki paramanyetik merkezleri incelemek için kullanılır. Aynı zamanda, nitroksi veya geçiş metal iyonları benzeri uygun paramanyetik numuneler içeren diamanyetik oksit materyaller de EPR'nin araştırma konularıdır. Bu gözlemlenebilir paramanyetik merkezler yüzey kusurları, inorganik ya da organik radikaller, metal katyonları ya da desteklenmiş metal kompleksleri ve kümeleri içerebilir. Bu paramanyetik türlerin her biri tanımlanmış olan spin Hamiltonien parametreleri ile karakteristik bir EPR sinyali üretecektir. Ancak, bu merkezlerin manyetik özellikleri, kararlılıkları ve tepkimeye girme istekleri ortamın niteliğine veya ölçme koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Bazı durumlarda ortam koşullarındaki değişikliğe bağlı olarak, yapı içerisinde çeşitli EPR spektrumları kolayca görülebilirken bazı durumlarda ise numune yüzeyinin bir kısmında durağan olan radikal türler diğer kısmında geçici özelliğe sahip olabilir ve bazı paramagnetik türler için spin Hamiltonien parametreleri yine bu koşullara bağlı şekilde çeşitlik kazanır. Numune yüzeyindeki paramagnetik türlerin konumları, katalitik sistem içerisinde etkileşen diğer türlerin varlığı veya metal parçacıkların boyutu gibi bir dizi dış pertürbasyon durumları spin Hamiltonien parametrelerini ve buna bağlı olarak numunenin EPR profilini değiştirebilir.

Çalışmamızın karakteristik yapısını oluşturan spin tuzaklama tekniği ise, canlı organizma veya yapay ortamda üretilen sistemlerde yer alan kısa ömürlü serbest radikallerin yapı içerisindeki reaksiyon oluşumunu ve radikal hareketini incelemek için kullanılır. Spin tuzaklama da, nitroze ve nitrone spin tuzaklarının sahip olduğu kararsız haldeki serbest radikallerin kimyasal reaksiyonlarından yararlanılarak tıpkı serbest radikallerin sahip oldukları çiftlenmemiş elektronlar gibi paramagnetik türde yapıları tanımamıza yardımcı olur. Ancak, bazı radikallerin yarılanma ömürleri EPR spektroskopisi ile belirlenemeyecek düzeyde çok kısadır. Bu tür durumlarda spin tuzaklama tekniği, bileşikler ile radikal ürünlerin eş değer bir şekilde kimyasal reaksiyona girmelerini sağlar. Tepkime sonucu oluşan molekül daha kararlı bir yapıya bürünür ve EPR spektrometresi ile tespit edilebilecek düzeye gelen paramagnetik rezonans spektrumlarına sahip olur. Sonuç olarak Elektron Spin Rezonans spektroskopisi tarafından tespiti edilebilen yapı içerisindeki tuzak spinleri meydana gelir. Tuzak spinleri ile oluşan azot radikalleri, tuzaklanan serbest radikalın yapısına göre karakteristik aşırı ince yapı yarılmaya sahiptir. Bu durum, serbest radikalın tanımlanması için kullanılabilir. Ayrıca tuzaklama sonucu oluşan spektral çizgi şekilleri yapının viskozitesi ve moleküler hareketi gibi dinamik süreci hakkında birçok bilgiler verir.

Bu çalışmanın ilk kısmında, su ve benzen çözeltilerinde 5,5-dimetil-1-pirolin-*N*-oksit (DMPO)'nun bazı radikal ürünlerinin temel optimize yapıları teorik olarak hesaplandı. Moleküler optimizasyon sürecinde, aşırı ince yapı hesaplamaları için kullanılan 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde DFT(B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE), HF metotları arasında deneysel veriler ile uyum göz önüne alındığında en uygun değerlerin, DFT(B3PW91)/LanL2DZ setinde elde edildiği görüldü. Seçilen radikaller su çözeltisi için; H, N₃, NH₂, CH₃, CCl₃, OOH benzen çözeltisi için ise; F, OH, CF₃, CH₂OH, OC₂H₅ dir. Ayrıca tüm radikal ürünleri için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı) listelendi ve tuzaklanan tüm radikallerin bağlanma enerjileri elde edildi. Nitroksit radikalının β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı sabitinin, azota bağlı oksijen çekirdeğindeki spin yoğunluğundan etkilendiği bulundu. DMPO tuzak moleküle en sıkı bağlı radikalın, ¹H olduğu diğer radikallerin hidrojene oranla daha düşük bağlanma enerjilerine sahip olduğu tespit edildi. Nitroksit radikalının β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı çiftlenim sabiti değerlerinin, $a_{\beta} = B_0 + B_1 \cos^2 \theta$ McConnell ifadesi ile uyumlu olduğu

araştırıldı. Bulunan bu ilişkiye göre, B_0 değerinin McConnell ifadesi ile uygunluğu söz konusu iken, B_1 değerinin ise bir miktar düşük olduğu tespit edildi. Bu durum, azota bağlı oksijen çekirdeğindeki zıt spin yoğunluğuna atfedildi. Ayrıca, anti bağ orbitalleri $\sigma^*(C1-N9)$, $\sigma^*(C2-N9)$ ile O18 atomu arasında molekül içi yük transferi ile güçlü molekül içi hiper konjuge etkileşmeler belirlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, yine benzen ve su çözeltilerinde 5,5-dimetil-1-pirolin-*N*-oksit (DMPO)'nun ilkinden farklı bazı radikal ürünlerinin, temel hal optimize yapıları hesaplandı. Molekül optimizasyonu sürecinde aşırı ince yapı hesaplamaları için kullanılan DFT(B3LYP) ile 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p), LanL2DZ, LanL2MB, SDD baz setleri arasında deneysel veriler ile uyum göz önüne alındığında en uygun değerlerin, DFT(B3LYP)/LanL2MB seti için olduğu görüldü. Bu nedenle çalışmamızda oluşturulan tablosal verilerin çoğunda, bu seti kullanılarak oluşturulmuş verilerden yararlanıldı. Seçilen radikaller $\cdot H$, $\cdot OH$, $\cdot OC_2H_5$ ve $\cdot OC(CH_3)_3$ dir. Ayrıca tüm radikal ürünleri için hesaplanan geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) listelendi ve tuzaklanan tüm radikallerin bağlanma enerjileri elde edildi. Yine McConnell ifadesi ile ilişkilendirilmede azot radikalinin β protonundan kaynaklı aşırı ince yapı sabitinin, azota bağlı oksijen çekirdeğindeki spin yoğunluğundan etkilendiği bulundu. DMPO tuzak moleküle en sıkı bağlı radikalin, $\cdot H$ olduğu diğer radikallerin hidrojene oranla daha düşük bağlanma enerjilerine sahip olduğu tespit edildi. Bu durum için anti bağ orbitalleri $\sigma^*(1C-4N)$, $\sigma^*(8C-4N)$ ile 17O atomu arasında molekül içi yük transferi ile güçlü molekül içi hiper konjuge etkileşmeler görüldü.

KAYNAKLAR

- Abragam, A., Bleaney, B., 1970. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Celarendor Press, 910p, Oxford.
- Abragam, A., 1961. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, 599p, London.
- Apaydın, F., 1991. Manyetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi, 600s, Ankara.
- Apaydın, F., 1996. Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları No:3, ISBN-975-491-019-7, Beytepe-Ankara.
- Atherton, N.M., 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications. John Wiley & Sons Inc, 435p, New York.
- Atherton, N.M., 1993. Principles of Electron Spin Resonance. Ellis Horwood/Prentice-Hall, 585p, New York.
- Atkins, P.W., Friedman, R.S., 2005. Molecular Quantum Mechanics. 4. Ed., Oxford University Press, 573p. Oxford.
- Ayscough, P.B., 1967. Electron Spin Resonance in Chemistry. Butler & Tanner Ltd, 311p, London.
- Bahat, M., 2000. Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 138s, Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. Fundamental of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308p, New Delhi.
- Becke, A.D., 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648-5652.
- Boys S.F., Bernardi F., 1970. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some procedures with reduced errors, Molecular Physics, 19(4), 553-566.
- Bransden, B.H., Joachain, C.J., 1999. Çev. Köksal, F., Gümüş, H., Atom ve Molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 687p. Samsun.
- Bruker, 2001. EPR Basics, Bruker Analytik GmbH, 80, Karlsruhe.
- Buettner, G.R., 1987. Spin Trapping: ESR Parameters of Spin Adducts. Free Radical Biology & Medicine, 3(4), 259-303.

- Bunce, N., 1987. Introduction to the Interpretation of Electron Spin Resonance Spectra of Organic Radicals. *Journal of Chemical Education*, 64(11), 907-914.
- Cammi, R., Tomasi, J., 1995. Remarks on The Use of the Apparent Surface Charges (ASC) Methods in Solvation Problems: Iterative Versus Matrix-Inversion Procedures and the Renormalization of the Apparent Charges. *Journal of Computational Chemistry*, 16(12), 1449-1458.
- Carpenter, J.E., Weinhold, F., 1988. Analysis of the Geometry of the Hydroxymethyl Radical by the Different Hybrids for Different Spins Natural Bond Orbital Procedure. *Journal of Molecular. Structure (Theochem)*, 46, 41-62.
- Choo, J., Kim, S., Joo, H., Kwon, Y., 2002. Molecular Structures of (Trifluoromethyl) Iodine Dihalides CF_3IX_2 (X=F, Cl): Ab Initio and DFT Calculations. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 587, 1-8.
- Çatiker, E., 2007. Gama Işınlarıyla Işınlanmış Naylon3 ve Türevlerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 136s, Bolu.
- Dikalov, S.I., Mason, R.P., 2001. Spin Trapping of Polyunsaturated Fatty Acid-Derived Peroxyl Radicals. Reassignment to Alkoxy Radical Adducts. *Free Radical Biology & Medicine*, 30, 187-197.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., 2009. GaussView Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Erdik, E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 2. Ed., Gazi Kitapevi Yayını, 531s. Ankara.
- Feller, D., Davidson, E.R., 1984. Ab Initio Configuration Interaction Calculations of the Hyperfine Structure in Small Radicals. *Journal of Chemical Physics*, 80, 1006-1018.
- Foresman, J.B., Frish, A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2. Ed., Gaussian, Inc., 302p. Wallingford, CT.
- Frish, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J., 2003. Gauss View User Manual. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G.,

Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2003. GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., 2009. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.

Fukui, K., 1982. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218(4574), 747-754.

Gasiorowicz, S., 1974. *Quantum Physics*. Wiley, 514p, New York.

Gerlach, W., Stern, O., 1922. Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift für Physik*, 9, 353-355.

Glandening, E.D., Reed, A.E., Carpenter, J.E., Wienhold, F., 1992. NBO Version 3.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.

Google, 2016. Erişim Tarihi: 21.07.2016. <http://www.google.com.tr>

Gordy, W., 1980. *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*. A Wiley – Interscience Publication, 624p, New York.

Goudsmit, S., Uhlenbeck, G.E., 1926. Spinning Electrons and the Structure of Spectra. *Nature*, 117, 264-265.

Gökce, H., 2013. Antioksidanların ve Çeşitli Bileşiklerin Kuramsal ve Deneysel Kırmızıaltı ve Mikro-Raman Spektroskopik ve Kuantum Kimyasal İncelenmeleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 198s, Isparta.

Griffiths, J.D., 1982. Hyperfine Splitting in the Ground State of Hydrogen. *American Journal of Physics*, 50(8), 698-690.

- Hagen, W.R. 2009. Biomolecular EPR Spectroscopy. Boca Raton: CRC Press, 248p, USA.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136(3B), B861-B871.
- Hubbell, W.L., McConnell, H.M., 1968. Spin-Label Studies of the Excitable Membranes of Nerve and Muscle. Proceedings of the National Academy of Sciences, 61, 12-16.
- Jeziorski, B., Moszynski, R., Szalewicz, K., 1994. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of Van Der Waals Complexes. Chemical. Review, 94(7), 1887-1930.
- Jost, P., Griffith, O.H., 1972. Electron Spin Resonance and the Spin Labeling Method. Methods in Pharmacology, 2, 223-276.
- Karakaya, M., Nardalı, Ş., Uçun, F., 2016. Su ve Benzen Çözeltilerinde 5,5-Dimetil-1-Pirolin-*N*-Oksit'in Bazı Radikal Ürünlerinin Teorik İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri. SDU Journal of Science, 11(2), 61-74.
- Kawasaki, K., Yin, J.J., Subczynski, W.K., 2001. Pulse EPR Detection of Lipid Exchange Between Protein-Rich Raft and Bulk Domains in the Membrane: Methodology Development and Its Application to Studies of Influenza Viral Membrane. Biophysical Journal; 80, 738-748.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140(4A), A1133-A1138.
- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2010. Spektroskopi ve Lazerlere Giriş. Nobel Yayın Dağıtım, 302s, Ankara.
- Kurt, M., 2003. Bazı Metan (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızıaltı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Ankara.
- Leach, A.R., 1996. Molecular Modelling Principles and Applications. Longman: Essex, 595p, England.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density. Physical Review, B37, 785-789.
- Ludwig, P., Layloff, T., Adams, R.N., 1964. Solvent Effects on Hyperfine Coupling Constants in Electron Paramagnetic Resonance Spectra. Journal of the American Chemical Society, 86(21), 4568-4573.
- Makarova, K., 2011. New Approach to Analyse Spin Probe and Spin Trap ESR. Wageningen University, Ph.D. Thesis, 145p, Nederland.

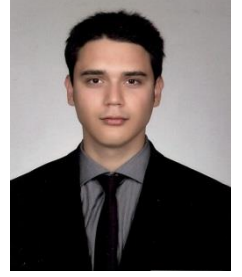
- Makarova, K., Łastawska, K., Wagner, D., Wawer, I., 2014. ESR Study of Spin Trapping In Fenton Media In the Presence of Taxifolin. *Journal of Molecular Structure*, 1067, 27-36.
- Makarova, K., Rokhina, E.V., Golovina, E.A., Van As, H., Virkutyte J., 2012. Combination of Neural Networks and DFT Calculations for the Comprehensive Analysis of FDMPO Radical Adducts from Fast Isotropic Electron Spin Resonance Spectra. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(1), 443-451.
- Marsh, D., Kurad, D., Livshits, V.A., 2005. High-Field Spin-Label EPR of Lipid Membranes. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43, 20-5.
- McQuarrie, D.A., 1983. *Quantum Chemistry*. Oxford University Press, 518p, Oxford.
- Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J., 1981. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum a Direct Utilization of Ab Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117-129.
- Morton, J.R., 1964. Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals. *Chemical Reviews*, 64(4), 453-471.
- Mueller, M.R., 2001. *Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, 265p. USA.
- Nardalı, Ş., Uçun, F., Karakaya, M., 2017. Calculated Hyperfine Coupling Constants for 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-*N*-Oxide Radical Products in Water and Benzene Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Basımda.
- Ovalıoğlu, H., 2008. *Flüorokarbonlarda EPR Spektrumları, Spin-Örgü Durulma Zamanları ve UV Spektrumlarının İncelenmesi*. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 130s, Bursa.
- Poole, C.P., Farach, H.A., 2. (Ed.), 1987. *The Theory of Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons Inc., 384p, U.S.A.
- Poole, C.P., 1983. *Electron Spin Resonance-A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Wiley Interscience, 443p, New York.
- Pulay, P., 1969. Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules-I. Theory. *Molecular Physics*, 17(2), 197-204.
- Pulay, P., 1987. *Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11*, Ed.: Lawley, K.P., John Wiley & Sons Inc., 588p, New York.

- Rabi, I.I., Zacharias, J.R., Millman, S., Kusch, P., 1938. A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. *Physical Review*, 53(4), 318.
- Reed, A.E., Weinstock, R.B., Weinhold, F., 1985. Natural population analysis. *Journal of Chemical Physics*, 83, 735-46.
- Rieger, P.H., 2002. *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation*. RSCPublishing, 4-10p, Cambridge.
- Sayın, Ü., 2010. *Organik, İnorganik ve Biyoorganik Maddelerde Elektron Spin Rezonans (EPR) Uygulamaları*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 144s, Konya.
- Snehalatha, M., Ravikumar, C., Joe, I.H., Sekar, N., Jayakumar, V.S., 2009. Spectroscopic Analysis and DFT Calculations of a Food Additive Carmoisine. *Spectrochimica Acta - Part A*, 72(3), 654-662.
- Stoll, S., Schweiger, A., 2006. EasySpin, a Comprehensive Software Package For Spectral Simulation and Analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 178, 42-55.
- Tuner, H., 2007. Bazı Doğal ve Sentetik Antioksidanların Radyasyon Duyarlılıklarının Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği ile Belirlenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 110s, Ankara.
- Ucun, F., 1991. Elektron Spin Rezonans (EPR) Tekniğiyle Zeolitlerdeki Hareketli ve Hareketsiz Su Tabakalarının Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, Erzurum.
- Ucun, F., Aydın, S.G., 2014. Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-butyl nitrene in water and benzene solutions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 759, 27-32
- Wahl, A.C., Das, G., 1977. *Methods of Electronic Structure Theory*. Ed.: III Schaefer, H.F., Plenum, 51p, New York.
- Weil, J.A., Bolton, J.R., 2. (Ed.), 2006. *Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. A Wiley-Interscience Publication, 688p, New York.
- Weiwei, He., Yitong. Liu., Wayne. G., Wamer, J.J.Y., 2014. Electron Spin Resonance Spectroscopy for the Study of Nanomaterial-Mediated Generation of Reactive Oxygen Species. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22, 49-63.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1972. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, 497p, New York.
- Wikimedia, 2016. Erişim Tarihi: 21.07.2016. <https://commons.wikimedia.org>
- Wikipedia, 2016. Erişim Tarihi: 21.07.2016. <http://www.wikipedia.org>

- Windle, J.J., 1981. Hyperfine Coupling Constants for Nitroxide Spin Probes in Water and Carbon Tetrachloride. *Journal of Magnetic Resonance*, 45(3), 432-439.
- Yin J.J., Liu, J., Ehrenshaft, M., 2012. Phototoxicity of Nano Titanium Dioxides in Hacat Keratinocytesdgeneration of Reactive Oxygen Species and Cell Damage. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 263, 81-88.
- Zavoisky, E., 1945. Spin Magnetic Resonance in Paramagnetics. *Fizicheskiĭ Zhurnal*, 9, 211-245.
- Zeeman, P., 1897. The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance. *Nature*. 55(1424), 347.
- Zhao, H., Joseph, J., Zhang, H., 2001. Synthesis and Biochemical Applications of a Solid Cyclic Nitron Spin Trap: A Relatively Superior Trap for Detecting Superoxide Anions and Glutathiy Radical. *Free Radical Biology & Medicine*, 31, 599-606.
- Zhou, Y.T., Yin, J.J., Lo, Y.M., 2011. Application of ESR Spin Label Oximetry in Food Science. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 49, 105-112.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şefik NARDALI
Doğum Yeri ve Yılı : Manisa, 1989
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : sefiknardali@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Salihli TürkBirliği Süper Lisesi, 2006
Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik
Doktora : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik

Yayınlar

- Nardali, Ş., Uçun, F., Karakaya, M., 2017. Calculated Hyperfine Coupling Constants for 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-*N*-Oxide Radical Products in Water and Benzene Solutions. Russian Journal of Physical Chemistry A, Accepted and InPrint.
- Karakaya, M., Nardalı, Ş., Uçun, F., 2016. Su ve Benzen Çözeltilerinde 5,5-Dimetil-1-Pirolin-*N*-Oksit'in Bazı Radikal Ürünlerinin Teorik İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri. SDU Journal of Science, 11(2), 61-74.
- Babanlı, A.M., Nardalı, Ş., 2011. Ballistic conductivity in semi-magnetic semiconductor quantum wires with varying cross sections, 28. International Physics Congress, 6-9 September, Bodrum, p918.
- Nardalı, Ş., Karakaya, M., Uçun F., 2016. Calculated Optimized Structures and Hyperfine Coupling Constants of Some Radical Adducts of 2-Methyl-2-Nitrosopropone (Mnp) in Water Solution, 32. International Physics Congress, 6-9 September, Bodrum, p300.
- Nardalı, Ş., Karakaya M., Uçun, F., 2016. Calculated Optimized Structures and Hyperfine Coupling Constants of Some Radical Adducts of 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-*N*-Oxide (DMPO) in Benzene Solution. International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP), 25-27 February, Erzurum, p145.

Nardalı, Ş., Karakaya, M., Uçun, F., 2015. Su ve Benzen Çözeltilerinde 5,5-Dimetil-1-Pirolin-*N*-Oksit'in Bazı Radikal Ürünlerinin İnce Yapı Çiftlenim Sabiti Ölçümleri. Adım Fizik Günleri IV Sempozyumu, 28-29 Mayıs, Kütahya, s94.

Nardalı, Ş., Karakaya, M., Uçun, F., 2016. Su Çözeltilisinde (DMPO) 5,5-Dimetil-1 Pirolin-*N*-Oksit'in Bazı Radikal Ürünlerinin İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri ve Hesaplanmış Optimize Yapılar. Adım Fizik Günleri V Sempozyumu, 21-23 Nisan, Eskişehir, s110.

Ödül;

1- 2009-2010 yılı ÖZGEN BERKOL DOĞAN Bilim Ödülü sahibi

