

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KOMPLEKS MOLEKÜLLERİN FTIR VE UV ANALİZİ

Mikail DÖNMEZ

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA ANABİLİM DALI

KASIM 2024

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

KOMPLEKS MOLEKÜLLERİN FTIR VE UV ANALİZİ

Tez Yazarı
Mikail DÖNMEZ

Danışman
Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ

KASIM 2024
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Kompleks Moleküllerin FTIR ve UV Analizi
Yazarı: Mikail DÖNMEZ
İlk Teslim Tarihi: 15.10.2024
Savunma Tarihi: 18.11.2024

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Niyazi BULUT Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Tankut ATEŞ Malatya Turgut Özal Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım ‘‘Kompleks Moleküllerin FTIR ve UV Analizi’’ Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

18.11.2024

Mikail DÖNMEZ



ÖNSÖZ

Bu tezde, Ca-fosfosilikat kompleks moleküllerinin FTIR ve UV analizi özellikleri kuantum programlama ile incelenmiştir. Çalışmanın önemi, fosfosilikat molekülüne kalsiyum eklenmesiyle elde edilen sonuçların gözlemlenmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu çalışma, kuantum programlamanın önemini vurgulamaktadır; çünkü farklı yöntemlere kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada, öncelikle çalışmalarımda bana yön veren değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Mürşit TEMÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Teorik çalışmalarımda eksik kalan kısımlar konusunda bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT'a, değerli arkadaşım Malatya Turgut Özal Üniversitesi Öğretim Görevlisi Dr. Mehmet Hanifi KEBİROĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Mikail DÖNMEZ

ELAZIĞ, 2024

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. Giriş	1
2. MATERYAL VE METOT	7
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	18
3.1. Geometrik Optimize	18
3.2. FT-IR Spektroskopisi	20
3.3. Raman Spektrum	21
3.4. HOMO-LUMO ve Elektronik Durum Yoğunluğu (DOS) Analizi	22
4. SONUÇLAR.....	26
KAYNAKLAR.....	28
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Kompleks Moleküllerin FTIR ve UV Analizi

Mikail DÖNMEZ

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Kasım 2024, Sayfa: ix + 30

Bu çalışma, BioGlass olarak bilinen Ca-fosfosilikat molekülünün moleküler ve atomik özelliklerini derinlemesine incelemek amacıyla hesaplamalı kimya yöntemlerini kullanmaktadır. Molekülün yapısal özelliklerinin belirlenmesi için, STO-3G temel seti ile Hartree-Fock (HF) yöntemine dayalı geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyon süreci, molekülün en düşük enerji konformasyonunu ve yapıdaki elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirlemek için HOMO-LUMO enerji aralığı ve Sınır Moleküler Orbital Analizi (FMO) yöntemlerini içermektedir. Spektroskopik analizler kapsamında, molekülün IR ve FT-Raman spektrumları Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopi tekniği kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Bu süreçte, moleküler titreşim modları ve bunlara karşılık gelen geçiş oranları belirlenmiştir. Ayrıca, molekülün elektronik yapısına dair daha fazla bilgi edinmek amacıyla durum yoğunluğu (DOS) analizi gerçekleştirilmiş ve bu veriler kullanılarak geçişlerin doğası ve yoğunluğu incelenmiştir. Molekülün yük dağılımını ve elektrostatik potansiyel haritasını belirlemek amacıyla Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) analizi yapılmış, bu sayede molekülün reaktif bölgeleri hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: HOMO-LUMO, FTIR, HF, Ca-fosfosilikat

ABSTRACT

FTIR and UV Analysis of Complex Molecules

Mikail DÖNMEZ

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

November 2024, Pages: ix + 30

This study utilizes computational chemistry methods to thoroughly investigate the molecular and atomic properties of the Ca-Phosphosilicate molecule, known as BioGlass. To determine the structural properties of the molecule, geometry optimization was performed using the STO-3G basis set and the Hartree-Fock (HF) method. This optimization process includes the determination of the molecule's lowest energy conformation and the identification of electrophilic and nucleophilic regions through the HOMO-LUMO energy gap and Frontier Molecular Orbital (FMO) analysis. As part of the spectroscopic analyses, the IR and FT-Raman spectra of the molecule were theoretically calculated using the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy technique. During this process, molecular vibration modes and the corresponding transition intensities were determined. Additionally, to gain further insight into the electronic structure of the molecule, a density of states (DOS) analysis was conducted, allowing for the examination of the nature and intensity of the transitions. The Molecular Electrostatic Potential (MEP) analysis was also performed to map the charge distribution and electrostatic potential of the molecule, providing crucial information about the reactive regions of the molecule.

Keywords: HOMO-LUMO, FTIR, HF, Ca-Phosphosilicate

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. HF metodunun α spin ile β spinlerin uzaysal dizilimi	15
Şekil 3.1. Ca-fosfosilikat molekülünün yapısını optimize hali	18
Şekil 3.2. Ca-fosfosilikat molekülün FT-IR spektrumu	20
Şekil 3.3. Ca-fosfosilikatın Raman Aktivitesi.....	22
Şekil 3.4. Ca-fosfosilikatın enerji seviyesi diyagramına sahip HOMO-LUMO yapısı.....	24
Şekil 3.5. Ca-fosfosilikatın katkısıyla enerji seviyesi diyagramı ve durum yoğunluğu (DOS) ile HOMO-LUMO yapısı.....	25



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$E_i(R_A)$: Schrödinger denkleminin özdeğeri
$\chi(x)$: Spin Orbitali
$\psi(r)$: Uzaysal Orbitali
N	: Tane Elektron Sayısı
$(N!)^{-1/2}$: Normalizasyon Faktörü
$n!$: Permütasyon Operatörü
H_{ii}	: Tek Elektron İntegralleri
$J_j(1)$: Coulomb Operatörü
$K_j(1)$: Exchange Operatörü
χ_i	: Moleküler Orbitali
ϕ_μ	: Atomik Orbitali
$\zeta_{\mu i}$: Sabit Katsayı
F	: Fock Matrisi
S	: Overlap Matrisi
E	: Özdeğer
$V(r)$: Dış Potansiyeli
$\rho(r)$: Elektron Yoğunluğu

Kısaltmalar

HF	: Hartree–Fock
B3LYP	: Üç Parametrelili Hibrit Fonksiyoneli

1. GİRİŞ

Son yıllarda, biyoaktif malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesindeki ilerlemeler, ilaç endüstrisinde büyük bir değişime yol açmıştır. Yenilikçi malzemelerin keşfi ve geliştirilmesi, biyomedikal uygulamaların verimliliğini artırabilir. Bu bağlamda, biyoaktif cam malzemeler önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu tezin amacı, özellikle biyoaktif Ca-fosfosilikat cama (BioGlass) odaklanarak biyoaktif camların tıbbi uygulamalardaki potansiyelini araştırmaktır [1]. Biyoaktif cam malzemeler, kemik rejenerasyonu ve diğer doku mühendisliği uygulamaları gibi çeşitli biyomedikal alanlarda çok sayıda kullanım alanına sahiptir [2]. Biyoaktif camlar, hidroksiapatit oluşumu gibi biyoyumlu reaksiyonlarla etkileşime girerek doku uyumlu ve yenileyici bir yapı oluşturur. Bu özellikler, kemik onarımı ve diğer doku rejenerasyon süreçlerinde önemli bir avantaj sağlar [3].

Biyoaktif camlar, biyolojik olarak işlev gören ve vücutta kullanıldığında kemik dokusuyla uyumlu özel özelliklere sahip olduklarından, özellikle tıp alanında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu camlar, sıklıkla kemik rejenerasyonu ve diş implantları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyoaktif Ca-fosfosilikat cam (BioGlass olarak bilinir), 1969 yılında Dr. Larry Hench tarafından geliştirilen biyoaktif bir camdır. Bu cam, vücudun biyolojik sıvılarıyla etkileşime girerek hidroksiapatit kristalleri oluşturabilen özel bir kimyasal bileşime sahiptir. Hidroksiapatit, kemik dokusunun ana bileşenlerinden biridir ve bu özelliği sayesinde biyoaktif camlar kemik dokusunun yenilenmesini destekleyebilir. Ca-fosfosilikat biyoaktif camın tıbbi uygulamalardaki potansiyelini kapsamlı bir şekilde araştırmayı planlıyoruz. Bu inceleme, BioGlass'ın kemik rejenerasyonu, implant malzemesi olarak kullanımı, doku mühendisliği ve diğer tıbbi uygulamalardaki etkinliğine odaklanabilir. Bu çalışma aynı zamanda biyoaktif camların mekanik özellikleri, yüzey etkileşimleri, hücrel tepkiler ve klinik uygulamalardaki etkinliği gibi konuları da ele alabilir. Bu, biyoaktif camların tıp alanında kullanımını büyük ölçüde teşvik edebilir ve gelecekteki araştırmacıları bu alanda daha fazla çalışma yapmaya teşvik edebilir. Bu çalışma, biyoaktif camların kemik rejenerasyonu, doku mühendisliği ve diğer tıbbi uygulamalardaki rolünü daha iyi anlamamıza yardımcı olabilir ve bu malzemelerin klinik kullanımının iyileştirilmesine yönelik rehberlik sağlayabilir.

Diş hekimliğinde kullanılan biyoaktif camlar, biyomateryaller grubuna girmektedir. Biyomateryaller; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Biyomalzemelerin önemli bir parçası olan seramikler, doku ile etkileşimlerine göre inert, biyobozunur ve biyoaktif olmak üzere üç grupta incelenebilir [4].

Biyoaktif seramikler olarak sınıflandırılan biyoaktif camların karakteristik özelliği, yüzeylerinin dokularla bağ oluşmasını sağlayan biyoaktif "hidroksikarbonapatit" (HCA) tabakasından oluşmasıdır. Bu özellik, biyoaktif camların çevredeki sert dokuya ve bazı durumlarda yumuşak dokuya da kimyasal olarak bağlanmasını sağlar [5]. Biyoaktif camların temel özellikleri; enzimatik aktiviteye sahip olmaları, üç boyutlu damar yapısının oluşumunu desteklemeleri, kemik dokusundaki mezenkimal hücrelerin farklılaşmasına katkıda bulunmaları ve organik bağlarla kemik dokusuna bağlanmalarıdır [6].

Standart biyoaktif cam formülü genel olarak 45S5 olarak bilinmektedir ve FDA tarafından onaylanmıştır. Bu formül, ağırlıkça %45 SiO₂, %24.5 Na₂O ve CaO ve %6 P₂O₅ içermektedir. Materyal modifiye edilirken, SiO₂ bileşeni çeşitlendirilirken, P₂O₅ bileşeni sabit tutulmaktadır. Materyal üretilirken, silika oranının ağırlıkça %60'ın altında tutulması ve CaO/P₂O₅ oranının yüksek tutulması, materyalin yüksek reaktif özellikte bir yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır [7]. Ayrıca, üretim sürecinden sonra cam parçacıklarının boyutunun nano seviyeye indirilmesiyle, parçacıkların reaktivitesinin artırılması amaçlanmaktadır. Biyoaktif camların parçacık boyutlarının nano seviyeye indirilmesiyle malzemenin performansı artmakta ve malzeme yeni uygulama alanları kazanmaktadır. Cam parçacıklarının yüzeyinden hem iyonların daha hızlı salınması hem de proteinlerin daha fazla adsorbe olması, biyoaktiviteyi artırma eğilimindedir [8].

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), 20. yüzyılın ortalarında geliştirilen önemli bir analitik tekniktir. 1950'lerde, hızlı Fourier dönüşümünün (FFT) matematiksel temelleri J.W. Cooley ve J.W. Tukey tarafından atılmıştır. Bu gelişme, spektroskopi alanında devrim yaratarak, geleneksel dispersif kızılötesi spektroskopiye kıyasla daha hızlı ve hassas ölçümler yapılmasını sağlamıştır. 1960'larda, ilk FTIR cihazları ticari olarak piyasaya sürülmüş ve bu teknolojinin laboratuvarlarda yaygınlaşması başlamıştır [9]. Günümüzde, FTIR araştırma laboratuvarlarından endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), moleküllerin ve katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerin kimyasal yapılarını analiz etmek için kullanılan bir analitik tekniktir. FTIR, bir örneğin kızılötesi ışını emme özelliklerini ölçerek moleküler yapılar ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlar. Bu teknik, moleküller arasındaki titreşimsel enerji geçişlerini inceleyerek, her molekülün benzersiz bir spektral imza oluşturmasını sağlar [10]. Bu spektral imza, moleküllerin kimyasal bağları ve fonksiyonel grupları hakkında doğrudan bilgi verir. FTIR, elektromanyetik spektrumun kızılötesi (IR) bölgesindeki ışığın, bir örnekten geçişi veya yansması ile çalışır. Kızılötesi ışık, moleküllerle etkileşime girerek titreşimsel ve dönme hareketlerini uyarır. Bu etkileşimler, belirli dalga boylarında ışığın emilmesine neden olur. FTIR cihazı, geniş bir kızılötesi ışık spektrumunu örneğe yönlendirir ve örneğin ışığı hangi dalga boylarında emdiğini belirler.

FTIR spektrumunun elde edilmesi, Fourier dönüşümü adı verilen matematiksel bir işlemle gerçekleştirilir. Geleneksel kızılötesi spektroskopide, tek tek dalga boylarında ölçüm yapılırken, FTIR'de tüm dalga boyları aynı anda ölçülür. Fourier dönüşümü, bu geniş spektrumu ayrıştırarak, her bir dalga boyunun ne kadar emildiğini belirler [11]. Bu sayede, daha hızlı ve hassas bir ölçüm yapılabilir. FTIR, geniş bir uygulama yelpazesi sunar ve birçok bilimsel ve endüstriyel alanda kullanılır. Kimya, biyokimya, malzeme bilimi, farmakoloji, çevre bilimi gibi alanlarda moleküler yapıların analizinde yaygın olarak kullanılır. Özellikle polimerlerin, proteinlerin, nano malzemelerin ve farmasötik maddelerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. FTIR, ayrıca çevresel analizlerde kirleticilerin tespiti ve izlenmesi, gıda endüstrisinde kalite kontrol ve adli bilimlerde kimyasal maddelerin tespiti gibi uygulamalarda da kullanılır [12].

FTIR spektroskopisinin başlıca avantajları şunlardır:

Hızlı ve hassas analiz: FTIR, geniş bir spektrumu aynı anda analiz ederek hızlı ve hassas sonuçlar sağlar.

Kalitatif ve kantitatif analiz: Moleküllerin kimyasal yapılarını tanımlamakla kalmaz, aynı zamanda bileşenlerin miktarlarını da belirleyebilir.

Numune hazırlığı kolaylığı: Katı, sıvı veya gaz halindeki örnekler kolayca analiz edilebilir.

Çevresel ve numune dostu: Genellikle az miktarda numune gerektirir ve çoğu durumda numuneyi tahrip etmez.

FTIR'nin teorik temelleri, moleküllerin kızılötesi ışıkla etkileşimleri üzerine kuruludur. Moleküller, belirli enerji seviyelerine sahiptir ve bu seviyeler arasındaki geçişler, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde enerji emilmesine veya yayılmasına neden olur. Bu geçişler, moleküllerin titreşimsel ve dönme hareketleriyle ilişkilidir. Titreşimsel hareketler, atomların birbirlerine göre bağ uzunlukları ve açılarında değişiklikler yaratır. Bu titreşimler, temel olarak iki kategoriye ayrılır:

Germen titreşimler: Bağ uzunluğunda değişiklikler.

Bükülme titreşimler: Bağ açıları veya düzlemleri arasındaki açısal değişiklikler [13].

Her bir molekülün titreşim modları, molekülün yapısına ve simetrisine bağlıdır. FTIR, bu titreşim modlarını tespit ederek moleküler yapılar hakkında bilgi sağlar. Fourier dönüşümü, zaman veya uzay domeninde olan bir sinyali, frekans domenine dönüştüren matematiksel bir araçtır. FTIR'de, interferogram adı verilen bir sinyal kaydedilir. Bu sinyal, geniş bir dalga boyu spektrumunun zaman fonksiyonu olarak kaydedilmesidir.

Fourier dönüşümü, bu interferogramı frekans domenine çevirerek, her bir frekansın ne kadar emildiğini belirler ve sonuçta bir spektrum elde edilir.

FTIR spektrometreler, temel olarak dört ana bileşenden oluşur:

Işık kaynağı: Genellikle geniş spektral aralığa sahip bir kızılötesi ışık kaynağı kullanılır. En yaygın kaynaklar arasında tungsten filamentler ve seramik ışık kaynakları bulunur.

İnterferometre: Işığı iki ayrı ışın demetine ayıran ve ardından yeniden birleştiren bir cihazdır. Michelson interferometresi en yaygın kullanılan tiptir. İnterferometre, ışığın dalga boyuna bağlı olarak interferans desenleri oluşturur.

Örnek hücresi: Analiz edilecek örneğin bulunduğu kısımdır. Örnek hücresi, katı, sıvı veya gaz örneklerin analizine olanak tanır.

Dedektör: İnterferometreden geçen ışığı algılayan ve elektrik sinyaline dönüştüren bir cihazdır. En yaygın kullanılan dedektörler arasında termal dedektörler ve foton dedektörleri bulunur [14].

FTIR spektrumu, genellikle dalga boyu (veya dalga sayısı) ve absorbans (veya transmitans) olarak gösterilir. Her bir pik, molekül içindeki belirli bir titreşim moduna karşılık gelir. FTIR spektrumunun yorumlanması, molekülün kimyasal yapısının ve fonksiyonel gruplarının tanımlanmasını sağlar. Her bir pik, belirli bir bağın titreşim modunu temsil eder [15]. Örneğin: OH Germe Modu: 3200-3600 cm^{-1} aralığında geniş bir pik. C=O Germe Modu: 1650-1750 cm^{-1} aralığında keskin bir pik. C-H Bükülme Modu: 1350-1470 cm^{-1} aralığında pikler. Bu piklerin konumları ve yoğunlukları, molekülün kimyasal yapısı hakkında doğrudan bilgi sağlar [16]. FTIR, hem kalitatif hem de kantitatif analizler için kullanılabilir. Kalitatif analizde, spektrumdaki piklerin konumları ve şekilleri, molekülün tanımlanmasına yardımcı olur. Kantitatif analizde ise, piklerin yoğunlukları ve alanları, örnekteki bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesine olanak tanır. FTIR, polimerlerin kimyasal yapılarının ve saflıklarının analizinde yaygın olarak kullanılır [17]. Polimerlerin üretim süreçlerinde, kalite kontrol amacıyla FTIR spektrumu alınarak, istenmeyen yan ürünlerin veya safsızlıkların tespiti yapılabilir. Ayrıca, polimerlerin çapraz bağlanma derecesi ve termal bozunma gibi özellikleri de FTIR ile analiz edilebilir. Biyokimya ve moleküler biyoloji alanlarında, FTIR proteinlerin ikincil yapılarının analizinde önemli bir araçtır. Proteinlerin alfa-heliks, beta-tabaka gibi yapıları, FTIR spektrumunda karakteristik pikler oluşturur. Bu piklerin analiz edilmesiyle, proteinlerin katlanma durumları ve yapısal değişiklikleri hakkında bilgi elde edilebilir. FTIR, çevresel kirleticilerin tespiti ve izlenmesinde de etkin bir şekilde kullanılır. Hava, su ve toprak örneklerindeki organik ve inorganik kirleticiler, FTIR ile hızlı ve hassas bir şekilde analiz edilebilir. Özellikle organik kirleticilerin spektral özellikleri, FTIR ile kolayca tespit

edilebilir. İlaç endüstrisinde, FTIR farmasötik maddelerin saflıklarının ve kimyasal yapılarının doğrulanmasında kullanılır. Ayrıca, ilaç formülasyonlarındaki bileşenlerin homojen dağılımı ve stabilitesi de FTIR ile analiz edilebilir. FTIR, katı formdaki ilaçların polimorfik formlarının tespitinde de önemli bir rol oynar. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kimyasal analizlerde benzersiz bir araç olarak öne çıkmaktadır. FTIR'nin sağladığı hız, hassasiyet ve çok yönlülük, birçok bilimsel ve endüstriyel alanda kullanılmasını sağlamaktadır [18].

Ultraviyole (UV) spektroskopisi, genellikle UV-Vis (Ultraviyole-Görünür) spektroskopisi olarak adlandırılan, bir örneğin ultraviyole ve görünür bölgedeki ışığı emme özelliklerini inceleyen analitik bir tekniktir. Bu teknik, özellikle organik ve inorganik bileşiklerin analizi ve karakterizasyonunda geniş bir uygulama alanına sahiptir [19]. UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (200-400 nm) ve görünür (400-700 nm) bölgelerinde çalışır. Bir molekül, belirli dalga boylarındaki ışığı emdiğinde, elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine geçiş yapar. Bu enerji geçişleri, molekülün elektronik yapısı hakkında bilgi sağlar. Elektronik geçişler; UV-Vis spektroskopisinde gözlemlenen temel elektronik geçişler şunlardır:

$\pi-\pi^*$ geçişleri: Çift bağlı sistemlerdeki pi elektronlarının yüksek enerjili π^* anti-bağlayıcı orbitallere geçişi.

$n-\pi^*$ geçişleri: Yalnız çift elektronların π^* anti-bağlayıcı orbitallere geçişi.

$\sigma-\sigma^*$ geçişleri: Sigma bağ elektronlarının sigma* anti-bağlayıcı orbitallere geçişi (genellikle yüksek enerjili UV bölgesinde görülür).

Bu geçişler, molekülün yapısına ve konjugasyon derecesine bağlı olarak farklı dalga boylarında gerçekleşir.

UV-Vis spektroskopisi cihazı ve bileşenleri [20]: Bir UV-Vis spektrofotometre temel olarak şu bileşenlerden oluşur:

Işık kaynağı: Genellikle geniş spektral aralığa sahip bir deuterium lamba (UV bölgesi) ve tungsten-halojen lamba (görünür bölge) kullanılır.

Monokromatör: Geniş spektral ışığı belirli dalga boylarına ayıran cihaz. Prizmalar veya difraksiyon ızgaraları kullanılır [21].

Örnek hücresi: Işık demetinin geçtiği ve örneğin yerleştirildiği kısım. Kuvars veya cam küvetler kullanılır.

Dedektör: Işığı algılayan ve elektrik sinyaline dönüştüren cihazdır. Fotodiyotlar veya fotomultiplier tüpler yaygın olarak kullanılır.

Veri işleme ünitesi: Elde edilen sinyalleri işleyen ve spektrum olarak gösteren bilgisayar sistemi. UV-Vis spektrumu, dalga boyu (genellikle nanometre cinsinden) ve absorbans olarak gösterilir. Her bir absorbans bandı, molekül içindeki belirli bir elektronik geçişe karşılık gelir [22]. Absorbans spektrumunda gözlemlenen pikler, molekülün elektronik yapısı hakkında bilgi verir: λ_{max} : En yüksek absorbans değerine sahip dalga boyu, molekülün karakteristik bir özelliğidir. Absorbans şiddeti: Pik yüksekliği, molekül konsantrasyonu ve geçiş olasılığı ile ilgilidir (Beer-Lambert Yasası).

UV-Vis spektroskopisinin kullanım alanları UV-Vis spektroskopisi, geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir ve birçok bilimsel ve endüstriyel alanda kullanılır. Kimya, biyokimya, farmakoloji, çevre bilimi ve malzeme bilimi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır [23]. Kimyasal analizler: UV-Vis spektroskopisi, organik ve inorganik bileşiklerin analizinde önemli bir araçtır. Özellikle konjuge sistemlerin ve geçiş metali komplekslerinin analizi için kullanılır. Kimyasal reaksiyonların izlenmesinde ve kinetik çalışmalarında da yaygın olarak kullanılır. Biyolojik moleküller: Proteinler, nükleik asitler ve enzimler gibi biyomoleküllerin konsantrasyonlarının ve yapılarının belirlenmesinde UV-Vis spektroskopisi kullanılır. Özellikle, DNA'nın 260 nm'de ve proteinlerin 280 nm'de absorbans göstermesi, biyomoleküllerin analizinde önemli bir avantaj sağlar. Çevresel analizler: Çevresel numunelerdeki kirleticilerin ve iz elementlerin tespitinde UV-Vis spektroskopisi kullanılır. Su ve hava örneklerindeki ağır metallerin ve organik kirleticilerin analizi, çevresel izleme çalışmalarında önemli bir rol oynar. Farmasötik uygulamalar: İlaçların saflığının ve etkinliğinin belirlenmesinde UV-Vis spektroskopisi kullanılır. İlaç formülasyonlarının kalite kontrolünde ve stabilite çalışmalarında yaygın olarak kullanılır.

Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) spektroskopisi, kimyasal ve biyolojik analizlerde önemli bir araç olarak öne çıkmaktadır. Bu teknik, moleküllerin elektronik yapılarını ve konsantrasyonlarını belirlemede yüksek hassasiyet ve doğruluk sağlar [24].

2. MATERYAL VE METOT

Kuantum mekaniği, atomik ve moleküler sistemlerin yapısını ve davranışını anlamak için temel bir çerçeve sağlar. Bu sistemlerin elektronik yapılarını belirlemek, kimyasal bağların doğasını anlamak ve reaksiyonların mekanizmalarını tahmin etmek için kuantum mekaniği temelli yaklaşımların geliştirilmesi önemlidir. Bu bağlamda, Hartree-Fock yöntemi, moleküler sistemlerin temel elektronik yapılarını tahmin etmek için yaygın olarak kullanılan bir teorik kimya yaklaşımıdır. Hartree-Fock yöntemi, moleküler sistemlerdeki elektronların davranışını modellemek için bir çerçeve sunar. Temelde bu yöntem, her bir elektronun etkili bir potansiyel içinde hareket ettiği ve diğer elektronların bu potansiyeli etkilediği bir ortalama alan yaklaşımını kullanır. Bu, moleküler sistemlerin elektronik yapılarını ve enerjilerini tahmin etmek için bir çerçeve sağlar.

Bu çalışma, Hartree-Fock yönteminin temel prensiplerini, matematiksel formülasyonunu ve uygulanmasını ayrıntılı olarak incelemeyi amaçlamaktadır. Ayrıca, bu yöntemin moleküler sistemlerin elektronik yapılarını ve enerjilerini tahmin etmedeki başarılarını ve sınırlamalarını değerlendirmeyi hedeflemektedir. Son olarak, Hartree-Fock yönteminin geliştirilmiş ve modifiye edilmiş versiyonlarına da bir bakış sunulacaktır. Hartree-Fock yönteminin, moleküler sistemlerin elektronik yapılarını tahmin etmek için önemli bir araç olduğunu vurgulayarak, bu yöntemin temel prensiplerini ve uygulanmasını ayrıntılı olarak incelemeyi amaçlamaktadır [25].

Hartree-Fock yöntemi, çok elektronlu bir sistemde elektron Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünü hesaplamak için kullanılır. Ortaya çıkan dalga fonksiyonu antisimetriktir ve Pauli dışlama ilkesine bağlıdır. Bu yöntemin en önemli özelliği, varyasyon mantığına uygun bir forma sahip olmasıdır. 1928'de Hartree, çok elektronlu bir atomun Schrödinger denklemini çözmek için Öz Uyumlu Alan (SCF) olarak adlandırılan başarılı bir varyasyon yöntemi geliştirdi [26]. Bu yöntemde göre, her elektron, çekirdeğin yerçekimi alanının ortalama etkisini ve diğer elektronların itici etkileşimini hesaba katan bir etkin potansiyel ile hareket eder. Bu nedenle, çok elektronlu bir sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve Schrödinger denklemi, tek elektron dalga denklemine dönüştürülür. Elektronik Schrödinger denklemi,

$$H^{elektr} \psi(r, R) = E^{elektr} \psi(r, R) \quad (2.1)$$

Hartree-Fock teorisi, atomların ve moleküllerin elektron yapılarını hesaplamak için kullanılan temel bir kuantum mekanik yöntemidir.

Bu teori, elektronların birbirleriyle etkileşimini göz ardı ederek, elektronların birer uzaysal orbital içinde bulunduğunu varsayar. Bu uzaysal orbitaller, elektronun konumunu ve enerjisini tanımlayan matematiksel fonksiyonlardır. Atomlar için bu uzaysal orbitaller genellikle "atomik orbitaller" olarak adlandırılır.

Atomik orbitaller, tek bir elektronun bir atom çekirdeği etrafında bulunabileceği muhtemel konumların ve enerjilerin birer tahmini olarak düşünülebilir. Bu orbitallerin matematiksel ifadeleri, genellikle elektronun koordinatlarının (r) fonksiyonu olarak yazılabilir ($\psi(r)$). Moleküller için ise Hartree-Fock teorisi, moleküler orbitalleri kullanır. Moleküler orbitaller, bir molekül içinde bulunan elektronların dağılımını ve enerjilerini tanımlar. Bunlar, moleküldeki elektronların konumunu ve enerjisini belirler. Moleküler orbitaller, atomlar arasındaki bağ oluşumunu açıklamak için kullanılır ve genellikle bir molekülün kimyasal bağlarını ve reaktivitesini anlamak için önemlidir. Hartree-Fock teorisi, bu uzaysal orbitalleri belirlemek için elektronların etkileşimini göz ardı eder; bu nedenle "bağımsız parçacık" yaklaşımı olarak adlandırılır. Elektronlar, potansiyel alan içinde hareket eden bağımsız parçacıklar olarak ele alınır ve bu potansiyel alan, diğer elektronların varlığını hesaba katmaz. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi, tam olarak elektron etkileşimlerini hesaba katmayan bir yaklaşım olduğu için bazı durumlarda sınırlıdır ve daha gelişmiş teorilere ihtiyaç duyulabilir. Ancak, kimyasal bağların ve moleküler yapıların temel anlayışını sağlamak için oldukça kullanışlıdır.

Elektronun tam olarak tanımlanması için uzaysal konumunun yanı sıra spin de belirtilmelidir. Elektronun spin hali, onun manyetik momentini ve belirli bir yönde dönme özelliğini ifade eder. Bu, elektronun iki farklı spin hali olabileceği anlamına gelir: "yukarı" ve "aşağı". Spin, kuantum mekaniğinde birçok özellik gibi matematiksel olarak ifade edilir. Bu ifade, "spinor" adı verilen matematiksel nesnelere yapılır. Spinin yukarı veya aşağı olma durumunu ifade eden iki farklı spinor vardır: $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$. İlk spinor, elektronun spininin "yukarı" olduğunu, ikincisi ise "aşağı" olduğunu belirtir. Elektronun uzaysal konumunu ifade eden dalga fonksiyonuna $\psi(r)$ (r , elektronun uzaysal koordinatlarını temsil eder) denir. Ancak, bir elektronun tam durumunu tanımlamak için bu uzaysal dalga fonksiyonunun yanı sıra spin dalga fonksiyonu da gereklidir. Spin ve uzaysal konumun birleşimi, "spin-yörünge" olarak adlandırılır ve $\chi(x)$ ile gösterilir (x , uzaysal ve spin koordinatlarını içerir). Bir uzaysal orbitalin α ve β spin fonksiyonları ile çarpılması, iki farklı spin orbitali oluşturur. Örneğin, bir uzaysal orbitalin α spin fonksiyonu ile çarpılması, α spin yönüne sahip bir spin orbitali verir. Aynı uzaysal orbitalin β spin fonksiyonu ile çarpılması ise β spin yönüne sahip bir spin orbitali üretir. Bu nedenle, her bir uzaysal orbitalin α ve β spin fonksiyonları ile çarpılması, toplamda iki farklı spin halini içeren iki spin orbitali sağlar. Bu şekilde, elektronun hem uzaysal konumunu hem de spin durumunu tanımlayan dalga fonksiyonları kullanılarak, elektronun tam durumu eksiksiz olarak tanımlanmış olur. Bu dalga fonksiyonları, elektronların atomlar arasında bağlanmasını ve moleküler özelliklerin anlaşılmasını sağlar.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \equiv \psi(r) \\ \psi(r)\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}(r) \end{cases} \quad (2.2)$$

Spin orbitalleri, her bir N elektronun hem uzaysal konumunu hem de spin durumunu tam olarak tanımlayan dalga fonksiyonlarıdır. Bu spin orbitalleri, elektronların uzaysal dağılımını ve spin hallerini belirleyerek, bir sistemde bulunan tüm elektronların toplam durumunu ifade eder.

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad i=1,2,\dots, N \quad (2.3)$$

Spin fonksiyonları orthonormal olduğundan, spin orbitalleri de orthonormaldir; bu, herhangi iki spin orbitallerinin dik olduğu ve her birinin bir birim uzunluğa sahip olduğu anlamına gelir. Hartree-Fock yöntemi, N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade eder. Hartree, her bir elektron dalga fonksiyonu için denklemleri sezgisel olarak yazmış ve bu denklemleri kendi kendine tutarlı gereksinime dayalı olarak Öz uyumlu alanda (SCF) çözmüştür. Ancak, Denklem 2.4'te olduğu gibi Hartree'nin dalga fonksiyonu Pauli ilkesine uygun değildir.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \chi_a(r_1)\chi_b(r_2)\dots\chi_n(r_N) \quad (2.4)$$

Hartree-Fock (HF) yöntemi, kuantum mekaniği temelli bir yaklaşım olup, moleküler sistemlerin elektronik yapılarını hesaplamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, moleküllerin temel durumlarını hesaplamak ve özellikle enerjilerini tahmin etmek için kullanılır. HF yöntemi, moleküler sistemdeki elektronların karşılıklı itme ve çekme kuvvetleri arasındaki dengeyi bulmaya dayanır. Bu dengenin bulunması için elektron davranışlarını tanımlamak amacıyla Schrödinger denklemi kullanılır. Ancak, elektronlar arasındaki itme ve çekme kuvvetleri oldukça karmaşıktır ve doğrudan çözüm için uygun değildir. HF yöntemi, bu karmaşıklığı ele almak için bir yaklaşım sunar.

HF yöntemi, elektronik dalga fonksiyonunu bir veya daha fazla tek parçacık dalga fonksiyonunun antisimetrik bir kombinasyonu olarak ifade eder. Bu, elektronların aynı kuantum durumunu paylaşamayacağı Pauli dışlama ilkesine uygun olarak yapılmıştır. Elektronların antisimetrik doğasını göz önünde bulundurarak, HF yaklaşımı elektronlar arasındaki Coulomb (elektronlar arasındaki itme) ve değişim (antisimetrik doğa nedeniyle) terimlerini hesaba katarak elektronların enerjisini hesaplar.

Moleküler yapılar için HF yöntemi genellikle başlangıç olarak kullanılır ve daha sonra daha kesin yöntemlerle (örneğin, yoğunluk fonksiyonel teorisi) elde edilen sonuçlarla karşılaştırılır.

HF yöntemi, moleküler sistemlerin temel durum özelliklerini tahmin etmek için bir temel sağlar. Ancak, bazı durumlarda, özellikle büyük sistemler veya yüksek hassasiyet gerektiren durumlarda, HF yöntemi yeterince doğru sonuçlar vermeyebilir ve daha sofistike hesaplama yöntemleri tercih edilebilir. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı, dalga fonksiyonunu minimum seviyeye indiren orta-normal yörüngelerdeki elektronları bulmaya çalışan bir metottur [27].

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \det[\psi_1\psi_2\dots\psi_N] \quad (2.5)$$

Dalga fonksiyonu, bir elektronun konumunu ve durumunu tanımlayan matematiksel bir ifadedir. Normleştirme integrali, dalga fonksiyonunun karelerinin toplamının birim olması gerektiği gerçeğini ifade eder. Yani, dalga fonksiyonunun karesinin integralinin 1'e eşit olması gerekir; bu da dalga fonksiyonunun normleştirilmiş olduğunu gösterir. Enerji beklenti değeri, belirli bir durum için enerjinin ortalama değerini temsil eder. Hartree-Fock (HF) yöntemi, bir molekülün elektronik yapısını hesaplamak için kullanılır ve bu hesaplama sırasında enerji beklenti değeri de önemli bir parametredir. HF enerjisi, molekülün temel durum enerjisini tahmin etmek için kullanılır. Matematiksel olarak, HF enerjisi beklenti değeri, dalga fonksiyonunun Hamilton operatörü ile çarpılması ve ardından normleştirme integraliyle integral alınması yoluyla bulunur. Bu, molekülün temel durum enerjisini temsil eden bir değerdir ve HF yöntemi ile hesaplanır. HF enerjisi beklenti değeri, genellikle moleküler sistemlerin elektronik yapılarını hesaplarken kullanılır ve bu, molekülün temel durum enerjisinin tahmin edilmesine olanak sağlar. Bu tahmin, moleküler yapıların ve reaktivitelerinin anlaşılmasına katkıda bulunur.

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

olmak üzere 2.6 denklemleri ile ifade edilebilir.

$$H_i = \int \psi^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (2.7)$$

ve

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{\tau_{12}} \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{\tau_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.9)$$

Verilen denklemlerde, Coulomb ve değişim integralleri, farklı yörüngelerdeki ve durumlardaki elektronların etkileşimini temsil eder. Coulomb integrali (J), aynı yörüngedeki farklı elektronların etkileşimini temsil ederken, değişim integrali (K), farklı yörüngelerdeki elektronların etkileşimini temsil eder. Bu integraller, Hartree-Fock yönteminde elektronların etkileşimini hesaplamak için kullanılır. Özellikle, Coulomb integrali (J), aynı yörüngedeki farklı elektronların elektrostatik itme etkileşimlerini hesaplar. Değişim integrali (K) ise, aynı elektron çiftinin aynı yörüngedeki etkileşimini düzeltmek için kullanılır, çünkü Hartree-Fock yöntemi elektronların antisimetrik doğasını doğrudan ele almaz.

Hartree-Fock yönteminde enerji minimizasyonu için kullanılan en önemli denklem, denklem 2.6'dır. Bu denklem, elektronik yapının temel durum enerjisini belirler. Bu ifade, normalleştirme koşuluna (orto-normalite) bağlıdır çünkü dalga fonksiyonlarının doğru bir şekilde temsil edilmesini sağlar. Orto-normalite, herhangi iki dalga fonksiyonunun iç çarpımının (integralinin) sıfıra eşit olması gerektiği durumu ifade eder. Bu koşul, dalga fonksiyonlarının birbirleriyle dik olması ve aynı zamanda her birinin bir birim uzunluğa sahip olması gerektiğini belirtir. Bu koşul, Hartree-Fock yönteminin doğru sonuçlar üretmesi için kritiktir, çünkü bu yöntemde kullanılan elektronik yapının temsili, dalga fonksiyonlarının doğru şekilde normalleştirilmiş olduğunu varsayar. Bu nedenle, HF yöntemindeki denklemlerin çözülmesi, normalleştirme koşuluna uygun olmalıdır.

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = S_{ij} \quad (2.10)$$

HF diferansiyel denklemine göre dalga fonksiyonuna uygulanan F operatörü,

$$F\psi_i(X') = \sum_{J=1}^N \epsilon_{ij} \psi_J(X') \quad (2.11)$$

Bu fonksiyon,

$$F = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + g \quad (2.12)$$

Burada $g(x_1)$ Coulomb değişim operatörü olup,

$$\widehat{g} = \widehat{j} - \widehat{k} \quad (2.13)$$

Buradan bazı matematiksel işlemler ve ifadelerin kullanılması ile

$$J(X_1)f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2)\psi_k(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} f(X_1) dx_2 \quad (2.14)$$

$$J(X_1)f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2)\psi_k(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} f(X_1) dx_2 \quad (2.15)$$

$$k(X_1)f(X_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(X_2)f(X_2) \frac{1}{\tau_{12}} dx_2 \quad (2.16)$$

Yukarıda verilen $f(X_1)$ ve ε matris sabitleri ile birlikte Lagrange çarpanları oluşur.

$$\varepsilon_{ji}^* = \varepsilon_{ij} \quad (2.17)$$

Burada ε , bir Hermityen bir değerdir [3] ve

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ii} = \langle \psi_i | F | \psi_i \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.18)$$

Bu işlemden sonra HF enerji değeri,

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.19)$$

Burada V_{ee} , toplam elektron-elektron itme enerjisini ifade eder ve

$$V_{ee} = \int \psi_{HF}^*(X^N) \left(\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_{HF}(X^N) dx^N \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.21)$$

Atom-atom etkileşmeleri arasındaki itmelerin toplam molekül enerjisi için,

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nn} \quad (2.22)$$

$$= \sum_{i=1}^N H_i + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.23)$$

Burada E_{HF} , ve W_{HF} 'nin yörünge enerjilerin toplamına eşit olmadığını dikkat etmemiz gerekir. HF yaklaşım metodu N atomlu bir sistem için, yörüngeleri $\psi_i N/2$, yörüngelerinin formu $\phi_k(r)\alpha(s)$ ve $N/2$, yörüngelerin formu $\phi_k(r')\beta(s')$ düşünülerek, burada spin durumlarına bağlı olarak düşünülen ifadeler gözönüne alınmıştır, enerji değeri [28]

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} H_k + \sum_{k,i=1}^{N/2} (2J_{ki} - K_{ki}) \quad (2.24)$$

Yukarıdaki denklemde herbir terim ise

$$H_k = \int \phi_k^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 v(r) \right] \phi_k(r) dr \quad (2.25)$$

$$J_{ki} = \iint |\phi_k(r_1)|^2 \frac{1}{\tau_{12}} |\phi_i(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (2.26)$$

$$K_{ki} = \iint \phi_k^*(r_1) \phi_i(r_1) \frac{1}{\tau_{12}} \phi_k(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.27)$$

$$\text{HF, } V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \text{ iken,}$$

$$F\phi_k(r) = \sum_{i=1}^{N/2} s_{ki}\phi_i(r) \quad (2.28)$$

Buradan,

$W = E + V_m$ ve $dr^N = dr_1, dr_2, \dots, dr_N; r^N, r_1, r_2, \dots, r_N$, ile $\int \psi_k^* \psi_1 dx^N = \langle \psi_k | \psi_1 \rangle = s_{ki}$ ve

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$
 verilen operatör F ile değiştirilir.

$$J(r_1)f(r_1) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \int |\phi_m(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dr_2 f(r_1) \quad (2.29)$$

$$k(r_1)f(r_1) = \sum_{m=1}^{N/2} \int \phi_m^*(r_2) f(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_2 \phi_m(r_1) \quad (2.30)$$

N atomlu bir sistem için dalga fonksiyonu ise

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(S_1) & \phi_1(r_1)\beta(S_1) & \dots & \phi_{N/2}(r_1)\beta(S_1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(S_2) & \phi_1(r_2)\beta(S_2) & \dots & \phi_{N/2}(r_2)\beta(S_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_N)\alpha(S_N) & \phi_1(r_N)\beta(S_N) & \dots & \phi_{N/2}(r_N)\beta(S_N) \end{vmatrix} \quad (2.31)$$

Buradan, N atomlu bir sistem için HF enerjisi

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Kapalı kabuk durumunda, yani son yörünge elektronlarının tam dolu olduğu durumda, HF yaklaşımı yine geçerlidir ve sınırlandırılmış HF yaklaşımı kullanılabilir [29-31]. Sınırlandırılmış HF, yörünge maksimum itme veya minimum inter-yörünge değişen etkileşimli yörüngeleri olarak adlandırılır. Bu durumda, elektron itme ifadesi, çekirdek-elektron etkileşim potansiyelleri ile temsil edilir. Elektron-elektron etkileşimleri ise sınırlandırılmış HF yaklaşımında göz ardı edilir. Bu durumda, elektronlar arasındaki itme etkileşimleri ve aynı yörüngede bulunan elektronlar arasındaki değişim etkileşimleri göz önünde bulundurulmaz. Bu şekilde, kapalı kabuk durumu için HF yaklaşımı, sınırlandırılmış bir versiyon kullanılarak uygulanabilir. Bu, elektronik yapıyı daha basitleştirir ve hesaplama yükünü azaltır. Bu durumda, yalnızca çekirdek-elektron etkileşimleri

dikkate alınırken, elektron-elektron etkileşimleri göz ardı edilir. Bu, kapalı kabuk durumunda elektronik yapıların daha kolay ve verimli bir şekilde hesaplanmasına olanak tanır.

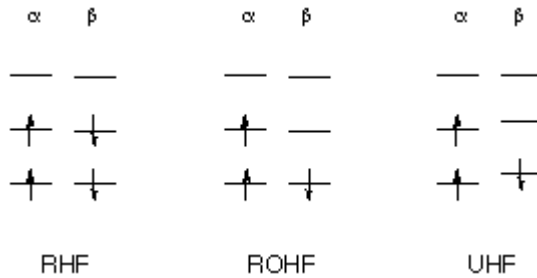
$$V_{ee} = J - K \quad (2.32)$$

$$J = \sum_{k,i=1}^{N/2} 2J_{ki} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_k J_{kk} + \sum_{k \neq i} J_{ki} \right] \quad (2.33)$$

$$K = \sum_{k,i=1}^{N/2} K_{ki} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_{k+1} K_{ki} \right] \quad (2.34)$$

Her biri yapısal dönüşümüne sabit olan J, K ve V terimleri, sınırlandırılmış yörüngelerin dönüşümünde maksimum etkiye sahip olabilir. Başlangıçta, Schrödinger denklemi veya Hamiltonian'ın antisimetrisine dönüştürülmüş ürünün dalga fonksiyonu olarak yörüngelerin ürününü kullanmak yerine, HF metodundaki tüm iç yörünge değişim tanımı ihmal edilirse, ortogonalize dönüştürülmüş HF metodu elde edilir. Bu durumda, kapalı kabuk yapısı değiştirilmiş olur. Eğer elektron sayıları standart HF'den farklı ise, bu sınırlanmamış açık kabuk HF metodu olarak adlandırılabilir [32].

UHF (Unrestricted Hartree-Fock) yöntemi, spin ile ilgili kısıtlamaları ortadan kaldırarak, elektronların tekil ve çiftler halinde farklı spin yörüngeleri arasında uzaysal kısımları değiştirmesine izin verir [33]. Bu metodun temel sorunu, Hartree-Fock denkleminde tüm yörüngelerin taşınma sorunudur. Açık kabuk HF metodu, istenildiğinde farklı elektron sayılarını kullanabilir. Sınırlanmamış açık kabuk HF metodu, enerji tükenmesi olmaksızın sınırlanmış HF metodundan daha fazla sonuç sağlar. Temel fonksiyonlara α ve β dersek, gerekli integrallerin denklemlerin formunu görebiliriz. Şekil 2.1'de HF metodunun α spin ile β spinlerin uzaysal dizilimi gösterilmektedir [34].



Şekil 2.1. HF metodunun α spin ile β spinlerin uzaysal dizilimi [10]

$$S_{pq} = \int x_p = (r) x_q (r) dr \quad (2.35)$$

$$T_{pq} = \int X_p^* (r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) X_q (r) dr \quad (2.36)$$

$$(A \setminus pq) = \int X_p^* (r_1) \frac{1}{r_{1A}} X_q (r_1) dr_1 \quad (2.38)$$

$$(pq \setminus rs) = \iint X_p (r_1) X_q (r_1) \frac{1}{r_{12}} X_r (r_2) X_s (r_s) dr_1 dr_2 \quad (2.39)$$

Verilen denklemler, Hartree-Fock (HF) yöntemi için geçerlidir ve bu yöntemde elektron etkileşimleri belirli kısıtlamalar altında ele alınır. Ancak, *ab initio* metodu, HF yaklaşımında olduğu gibi belirli kısıtlamalar veya yaklaşımlar olmadan tüm elektron etkileşimlerini tam olarak dikkate alır. *Ab initio* hesaplamalarında, incelenen molekülün atomik büyüklüğüne bağlı olarak bilgisayar zamanı açısından oldukça yoğun hesaplama süresi gerekebilir. Çünkü bu yöntem, elektronların tam etkileşimlerini hesaplamak için gereken hesaplama gücünü gerektirir.

Sistem içindeki birçok elektronun kendi aralarında etkileşim içinde olduğu durumlarda, gerçek dalga fonksiyonunun tek başına belirlenmesi veya minimum belirleyicilerin kolay bir kombinasyonu genellikle zor olabilir. Bu durum, enerji tahminindeki belirsizliği ifade eden korelasyon olarak adlandırılır. Korelasyon genellikle negatif olarak tanımlanır çünkü HF yöntemi tarafından hesaplanan enerji genellikle gerçek değerden daha yüksektir.

Bu nedenle, *ab initio* hesaplamalar, tam elektron etkileşimlerini dikkate alarak daha doğru sonuçlar elde etmeyi amaçlar, ancak bu, hesaplama gücü ve kaynaklarının yoğun bir şekilde kullanılmasını gerektirir.

$$E_{\sigma\sigma rr}^{HF} = E - E_{HF} \quad (2.40)$$

Korelasyon enerjisi, kuantum mekaniğinde bir terim olup, elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerini ve hareketlerini ifade eder. Bu terim, atomlar arasındaki kimyasal bağların türüne

ve moleküler değişimlere bağlı olarak farklılık gösterebilir, ancak atomlar için değişmezdir. Korelasyon enerjisi, elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerinin hesaplanması sırasında ortaya çıkar ve elektronların hareketlerinin tam olarak belirlenmesi gerektiğinde önemli bir rol oynar. Ab initio metotlar, atomik ve moleküler sistemlerin elektronik yapılarını hesaplamak için kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerde, elektronların hareketleri ve etkileşimleri hiçbir kısıtlama olmadan hesaba katılır. Ancak, bu tür hesaplamalar, özellikle büyük moleküller veya kompleks sistemler için oldukça yoğun bir hesaplama gücü gerektirir. Çünkü her bir elektronun hareketinin ve etkileşiminin tam olarak hesaplanması zor ve zaman alıcı bir süreçtir.

Korelasyon enerjisi, ab initio hesaplamalarda önemli bir kavramdır. Elektronların birbirleriyle olan karmaşık etkileşimlerini hesaplamak için kullanılır ve elektronların tek başına belirlenen bir dalga fonksiyonu ile açıklanamaz. Bu nedenle, korelasyon enerjisi, elektron etkileşimlerinin daha doğru bir şekilde hesaplanmasıyla ilişkilidir.

Kimyasal bağların türü ve moleküler değişimler, elektronların konumlarının ve etkileşimlerinin değişmesine neden olur. Bu durum, korelasyon enerjisinin moleküllerin yapısını ve özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynadığını gösterir. Ancak, atomlar için korelasyon enerjisi değişmez, çünkü atomlar tek başına hareket ederken, moleküllerin yapısı ve özellikleri elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerine bağlıdır.

Korelasyon enerjisi, hesaplama karmaşıklığına rağmen moleküler yapıların daha doğru bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunur. Bu enerji, ab initio hesaplamalarda kritik bir rol oynar ve moleküllerin kimyasal bağlarının doğası hakkında önemli bilgiler sağlar [35].

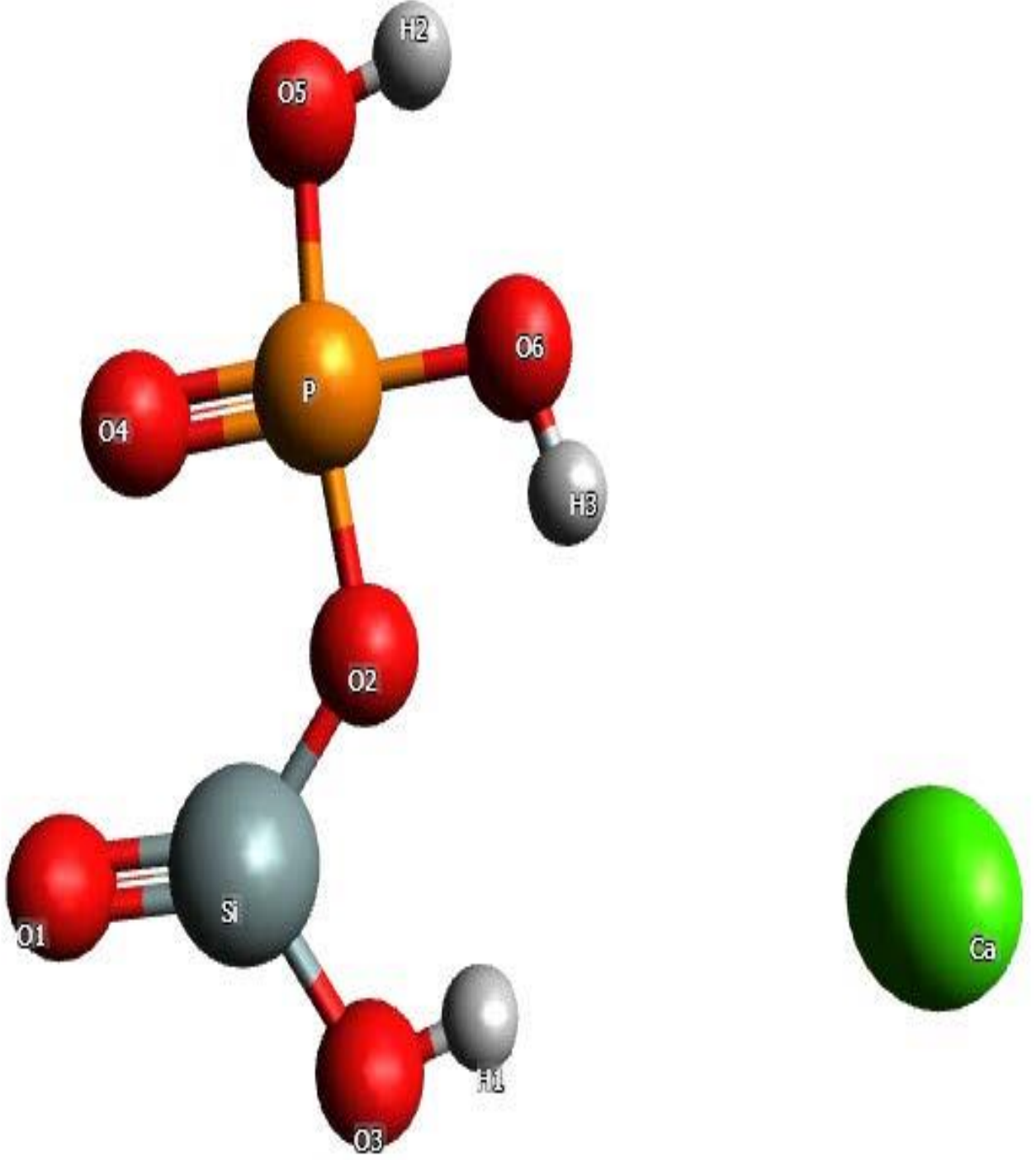
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Geometrik Optimize

Ca-fosfosilikatın moleküler yapıları GaussView 6.0.16 programı ile modellenmiştir [6]. Yapılar, ilk olarak bir moleküler mekanik yöntemi olan HF yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Daha sonra Gaussian 16.01 programındaki HF yaklaşım seviyesinde STO-3G dizisine dayalı olarak tam optimizasyon gerçekleştirilmiştir. HF yöntemi, moleküler yapıları hesaplamak için kullanılan bir moleküler mekanik yöntemidir [36]. Bu yöntemde, bir molekülün elektronları karşılıklı itme ve çekme kuvveti ile dengeye gelir. HF yöntemi, moleküler yapıların temel durum yapılarını hesaplamak için kullanılır. STO-3G temel seti, moleküler yapıları hesaplamak için kullanılan bir temel settir. Bu temel set, bir molekülün atomik yörüngelerini tanımlamak için kullanılan fonksiyonları içerir. STO-3G temel seti, orta hassasiyetli bir temel settir [38].

Ca-fosfosilikat molekülünün yapısal parametreleri, HF yöntemi kullanılarak optimize edilmiş yapıdan elde edilmiştir. Bu parametreler, atomlar arası mesafeleri, atom açıları ve moleküler geometrileri içerir. Ca-fosfosilikat molekülünün IR ve Raman spektrumları Gaussian 16 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Ca-fosfosilikat molekülünün optimize edilmiş bir versiyonunu gösteren Şekil 3.1'deki yapı, Ca^{2+} iyonunun üç fosfat iyonu ile çevrili olduğu bir yapıyı göstermektedir. Fosfat iyonları, bir silikon ve dört oksijen atomundan oluşur. IR spektrumu, moleküldeki bağların titreşimlerini gösterirken, Raman spektrumu molekülün polarizasyonunu gösterir [39].

IR spektrumunun incelenmesi, moleküldeki kimyasal bağların doğası hakkında bilgi sağlar. Örneğin, fosfat gruplarının titreşim modları, fosfor ve oksijen atomlarının birbiriyle olan etkileşimlerini yansıtır. Bu titreşimlerin frekansları ve şiddetleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve moleküler simetrisi hakkında bilgi verir [5]. Raman spektrumu ise molekülün polarizasyon özelliklerini gösterir. Moleküldeki simetri özellikleri, Raman spektrumunda belirgin karakteristik piklerin ortaya çıkmasına neden olabilir [11]. Bu pikler, molekülün hangi yönlerde daha fazla polarizasyona sahip olduğunu gösterebilir. Bu hesaplamalar, Ca-fosfosilikat molekülünün yapısını ve dinamik özelliklerini daha iyi anlamak için kullanılabilir [13]. Özellikle, molekülün katı hal özelliklerini veya etkileşimlerini anlamak için bu tür spektral analizler yaygın olarak kullanılır.



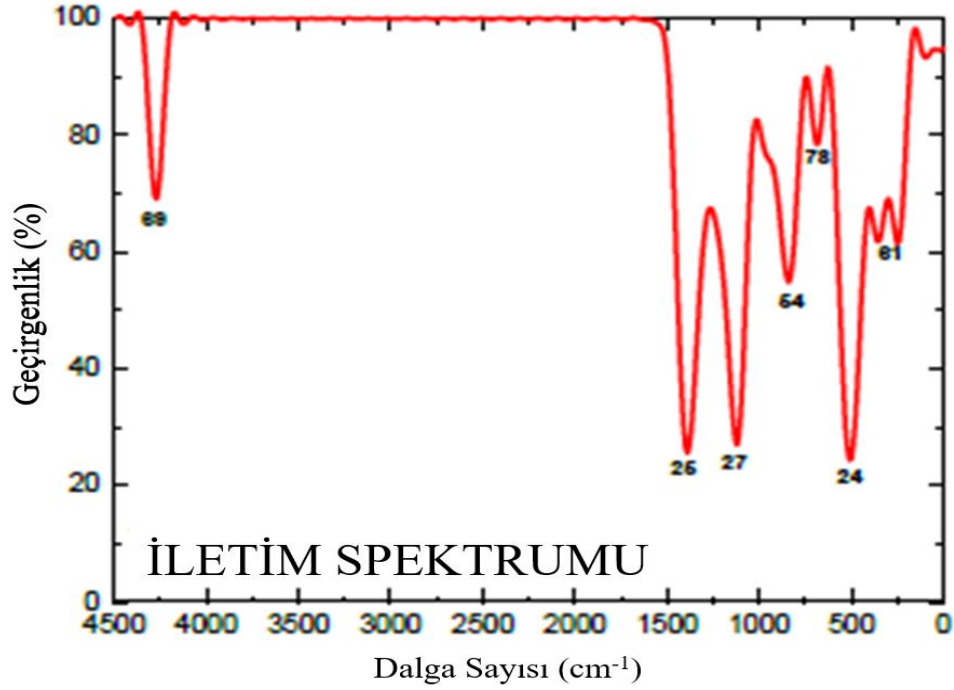
Şekil 3.1. Ca-fosfosilikat molekülünün yapısını optimize hali

3.2. FT-IR Spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi, moleküllerin titreşimlerini inceleyen bir moleküler analitik yöntemdir. Bu yöntemde, molekül üzerine gelen bir infrared (IR) ışını, molekülün titreşimlerini emerek zayıflar. Bu zayıflama, IR spektrumunda bir emme zirvesi olarak görülür [40]. FT-IR spektroskopisi, biyokimyasal profillemeye için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, moleküllerin bileşimini ve yapısını belirlemek için kullanılabilir [41]. FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi, moleküllerin titreşimlerini inceleyen ve bu titreşimlerin belirli dalga boylarındaki emilim veya saçılma spektrumlarına dönüştürüldüğü bir analitik tekniktir [42]. Bu yöntem, bir infrared (IR) ışınının molekül üzerindeki etkileşimini kullanır.

FT-IR spektroskopisinde, bir IR ışını numunenin üzerine gönderilir. Numunedeki moleküler bağlar, bu ışığı belirli frekanslarda absorbe eder ve bu emilimler, moleküldeki titreşimlerin doğası hakkında bilgi sağlar. Moleküldeki farklı bağ tipleri (örneğin, C-H, O-H, C=O gibi) farklı frekanstaki IR ışınları tarafından absorbe edilir. Bu absorpsiyonlar, numunenin IR spektrumunda emme zirveleri olarak gözlemlenir. FT-IR spektroskopisi, örneğin, gıdaların kalitesini, ilaçların saflığını ve biyometrik özelliklerini belirlemek için kullanılabilir.

FT-IR spektroskopisi, makine öğrenimi ile birleştirildiğinde, biyokimyasal profillemeye için daha da güçlü bir araç haline gelir. Bu kombinasyon, FT-IR spektrumlarından daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Bu çalışmada, Ca-fosfosilikat molekülünün FT-IR spektrumu tahmin edilmiştir. Bu molekül, biyolojik sistemlerde yaygın olarak bulunan bir bileşiktir. Şekil 3.2, Ca-fosfosilikat molekülünün tahmini FT-IR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda, 1390 cm^{-1} frekansı ile 25 numaralı zirvedeki maksimum yoğunluk görülmektedir. Bu zirve, fosfat iyonunun titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



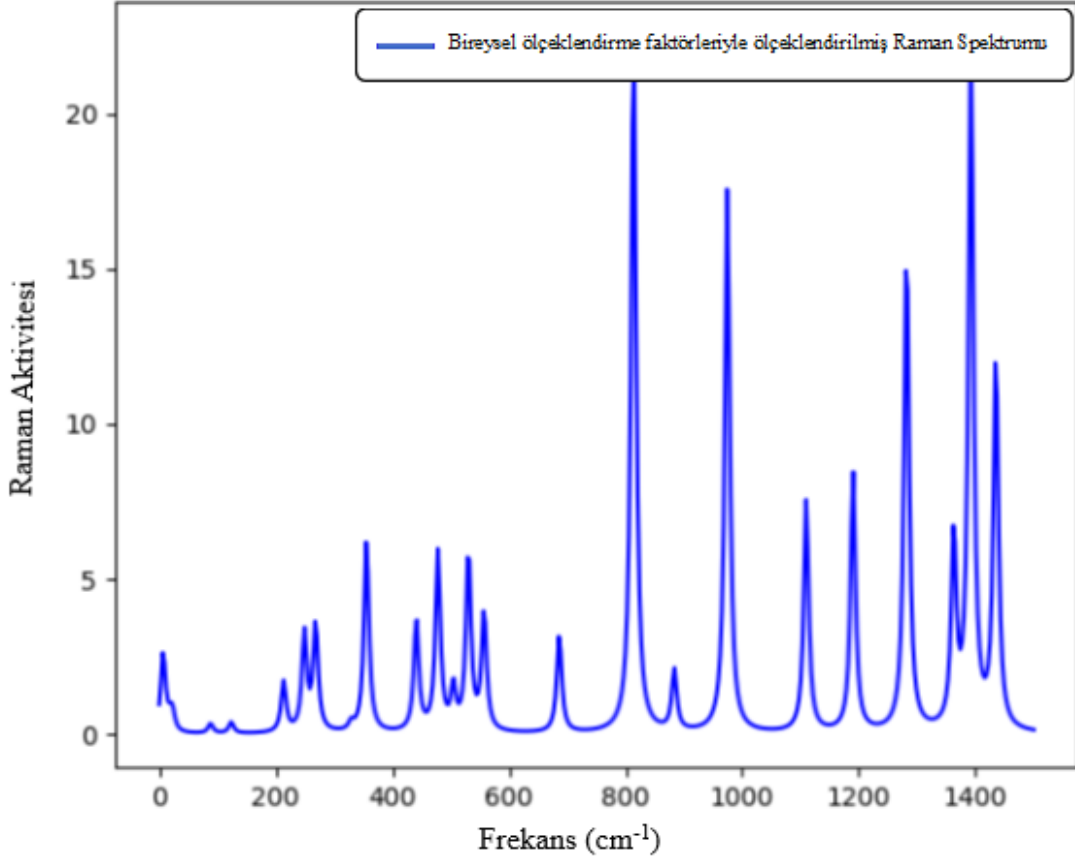
Şekil 3.2. Ca-fosfosilikat molekülün FT-IR spektrumu

3.3. Raman Spektrum

Raman spektroskopisi, moleküllerin titreşimlerini incelemek için kullanılan bir analitik tekniktir. Bu yöntem, bir numuneye düşen lazer ışığının saçılması sonucu ortaya çıkan frekans değişikliklerini ölçer. Raman spektrumunda, belirli dalga boylarındaki güçlü zirveler, molekülün farklı titreşim modlarına karşılık gelir. Belirli bir frekans aralığında, Raman spektrumunda gözlemlenen zirveler, çeşitli moleküler grupların titreşimlerinden kaynaklanır [43].

Örneğin, 1000 cm⁻¹'in üzerindeki frekanslarda gözlemlenen güçlü zirveler, fosfat iyonunun titreşimlerine karşılık gelir. Bu titreşimler, fosfor ve oksijen atomlarının birbiriyle olan etkileşimlerinden kaynaklanır. Diğer yandan, 1000 cm⁻¹'in altındaki frekanslarda daha zayıf zirveler görülür. Bu zirveler, silikon-oksijen ve kalsiyum-oksijen bağlarının titreşimlerinden kaynaklanır. Bu bağlar, Ca-fosfosilikat molekülünün temel yapı taşlarıdır. FT-Raman spektroskopisi, Raman saçılmasını Fourier dönüşümü yoluyla analiz ederek elde edilir. Bu spektrum, belirli bir dalga boyu aralığında numunenin Raman saçılma özelliklerini gösterir.

Şekil 3.3, Ca-fosfosilikat'ın FT-Raman spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum, 0 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} arasındaki dalga boylarını kapsar ve numunenin Raman saçılma karakteristiklerini belirtir. Bu spektrum, moleküldeki farklı titreşim modlarına ilişkin bilgi sağlar ve molekülün yapısal özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olur.



Şekil 3.3. Ca-fosfosilikatın Raman Aktivitesi

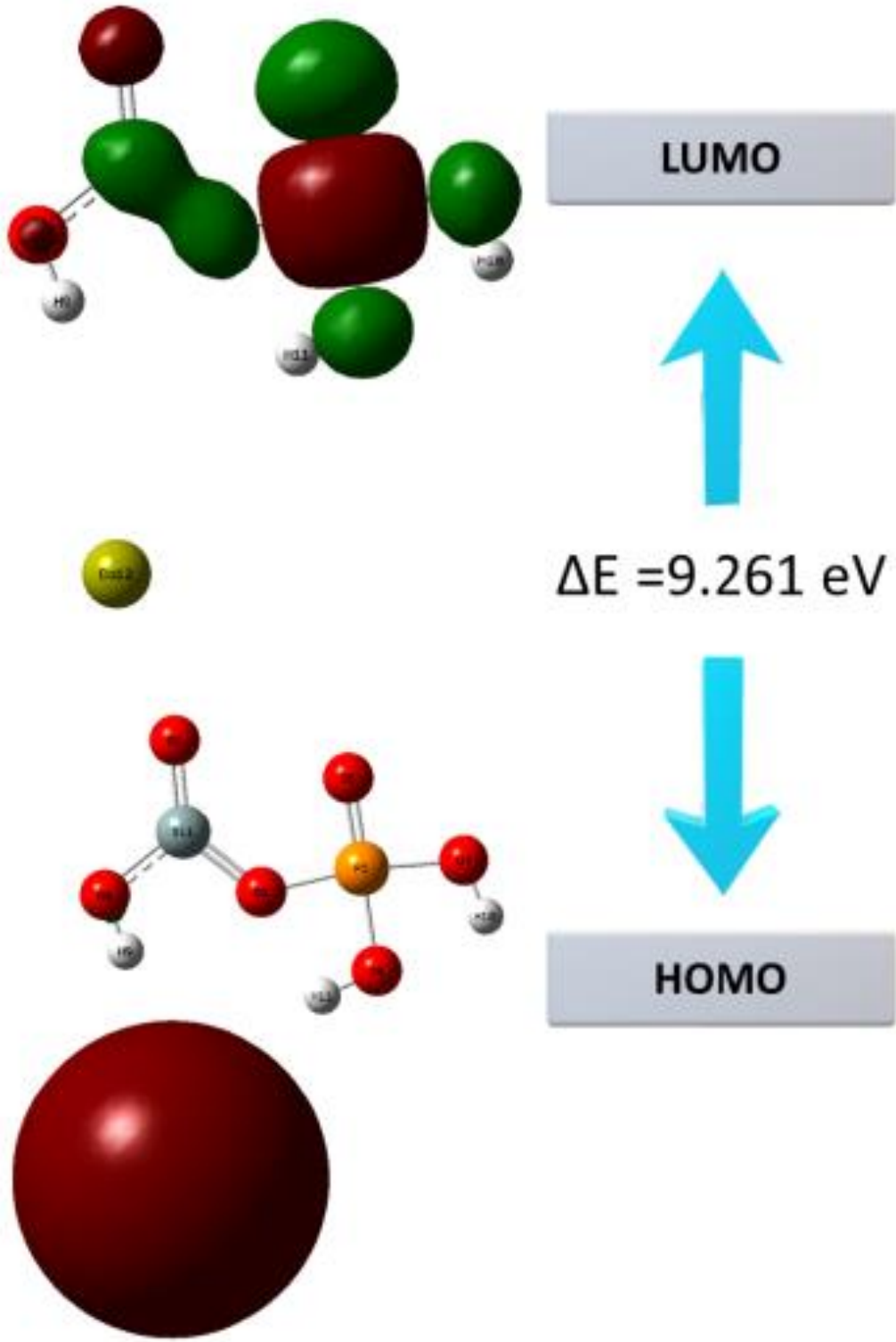
3.4. HOMO-LUMO ve Elektronik Durum Yoğunluğu (DOS) Analizi

Dalga fonksiyonu analizi, elektron emiliminin temel durumdan ilk uyarılmış duruma geçişle ilgili olduğunu ve öncelikle bir elektronun en yüksek işgal edilmiş moleküler yörüngeden (HOMO) en düşük boş yörüngeye (LUMO) uyarılmasıyla karakterize edildiğini ortaya koymaktadır. Ca-fosfosilikatın HOMO-LUMO yapısının enerji seviyesi diyagramı Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilmektedir. HOMO enerji açığı $-4,485 \text{ eV}$, LUMO enerji açığı $4,776 \text{ eV}$ ve E_g enerji açığı ise $9,261 \text{ eV}$ 'dir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşlukları, molekül içinde meydana gelen nihai yük transferi etkileşimlerini açıklamaktadır [44].

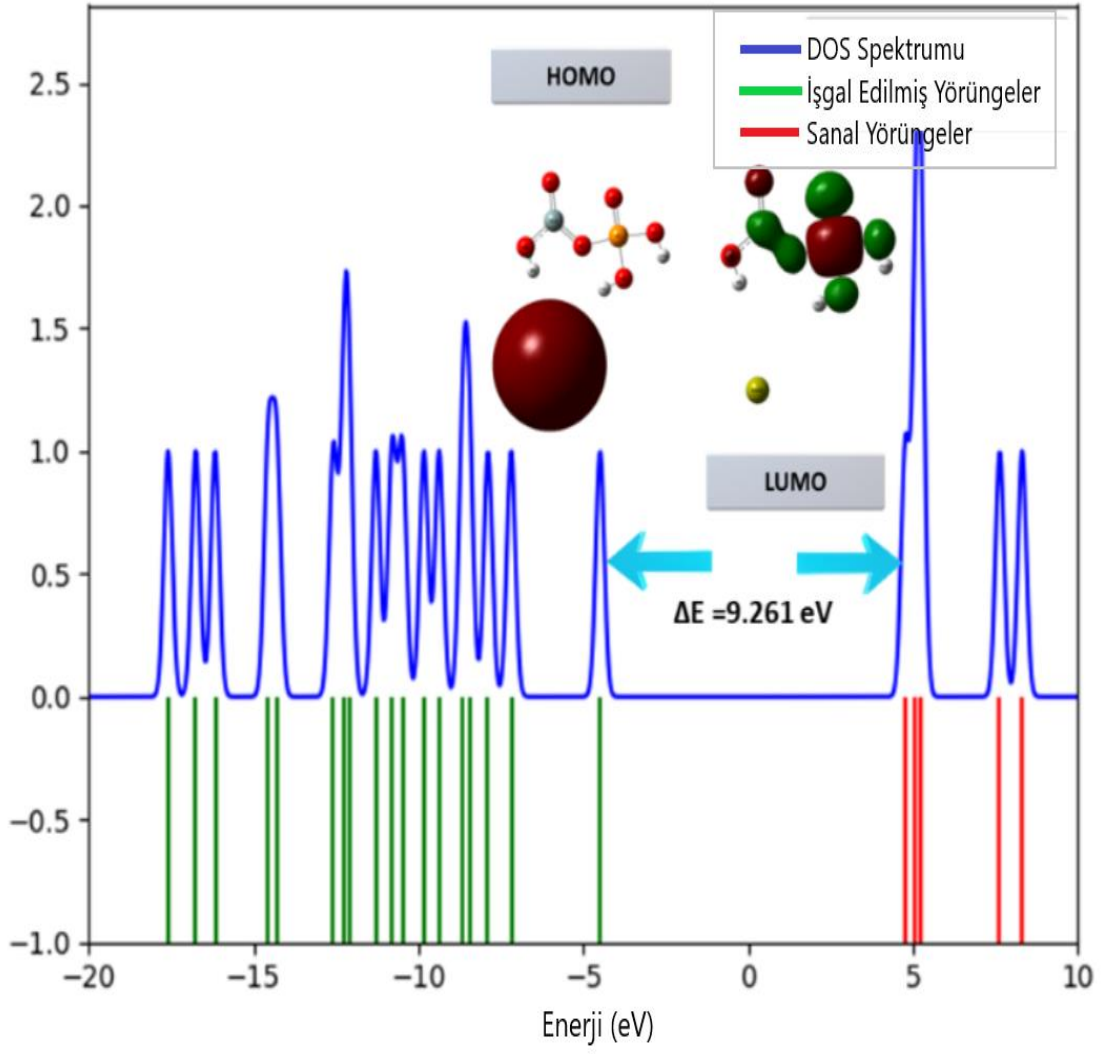
Kuantum mekaniği çalışmaları, metallerdeki elektronların davranışı hakkında bilgi verir ve birinci prensip HF hesaplamaları, metal elektronik durum yoğunluğunu (DOS) artırmak için etkili stratejilerdir. Çok gövdeli sistemlerin karmaşıklığı nedeniyle, kuantum mekaniği yaklaşımları önemli hesaplama yüküne sahiptir. Sonuç olarak, birçok araştırmacı için malzemelerin elektriksel yapılarını doğru bir şekilde tahmin etmek hızlı bir yaklaşımdır.

Dalga fonksiyonu analizi, elektronik yapıların incelenmesinde önemli bir araçtır. Bu analiz, özellikle moleküllerin veya katıların elektronik özelliklerini anlamak için kullanılır. Bu bağlamda, Ca-fosfosilikatın HOMO-LUMO yapısının enerji seviyesi diyagramı, molekülün temel elektronik özelliklerini anlamak için değerli bir araç sağlar. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilen HOMO-LUMO yapısı, Ca-fosfosilikat molekülündeki en yüksek işgal edilmiş moleküler yörünge (HOMO) ve en düşük boş yörünge (LUMO) enerji seviyelerini gösterir. Bu yapılar, molekülün elektronik yapısındaki enerji seviyelerinin görselleştirilmesine olanak tanır.

HOMO ve LUMO arasındaki enerji açıklıkları, molekülün elektronik yapısının temel özelliklerini açıklar. Bu açıklıklar, molekülün iletkenlik, yarı iletkenlik veya yalıtkanlık gibi özelliklerini belirleyen önemli parametrelerdir [29]. Örneğin, HOMO-LUMO arasındaki enerji boşlukları, molekül içindeki yük transferi veya reaksiyon mekanizmaları gibi elektronik etkileşimleri anlamak için kritik öneme sahiptir. Kuantum mekaniği hesaplamaları, özellikle metallerdeki elektronların davranışını anlamak için yaygın olarak kullanılır. HF (Hartree-Fock) hesaplamaları, metal elektronik durum yoğunluğunu artırmak için etkili stratejiler sağlayabilir. Ancak, çok gövdeli sistemlerin karmaşıklığı nedeniyle, bu hesaplamalar önemli bir hesaplama yüküne sahiptir. Malzemelerin elektriksel yapılarını doğru bir şekilde tahmin etmek, birçok araştırmacı için önemli bir hedeftir. Bu nedenle, HOMO-LUMO yapısının enerji seviyesi diyagramları gibi araçlar, malzemelerin elektronik özelliklerini anlamak için değerli birer kaynaktır ve malzeme tasarımında kullanılan hızlı bir yaklaşım sağlar.



Şekil 3.4. Ca-fosfosilikatın enerji seviyesi diyagramına sahip HOMO-LUMO yapısı



Şekil 3.5. Ca-fosfosilikatın katkısıyla enerji seviyesi diyagramı ve durum yoğunluğu (DOS) ile HOMO-LUMO yapısı

4. SONUÇLAR

Ca-fosfosilikat molekülleri, GaussView 6.0.16 programı kullanılarak başarılı bir şekilde modellenmiştir. Bu modelleme sürecinde, HF yöntemi kullanılarak başlangıç optimizasyonu yapılmış ve daha sonra STO-3G temel seti kullanılarak tam optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşım, molekülün minimum enerji konfigürasyonunu elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yapısal parametrelerin belirlenmesi, molekülün geometrik özelliklerini anlamak için kritik bir adımdır. Bu adım, molekülün farklı etkileşimler altındaki davranışlarını öngörmek ve moleküler mekanizmaları daha derinlemesine anlamak için önemlidir. Ca-fosfosilikat molekülünün IR ve Raman spektrumları, molekülün yapısal ve elektronik özelliklerini daha iyi anlamak için hesaplanmıştır. FT-IR spektroskopisi, biyokimyasal profillemeye için güçlü bir araç olarak kabul edilir ve bu çalışmada da molekülün karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Hesaplanan spektrumlar, molekülün titreşim modları hakkında ayrıntılı bilgi sunar. Harmonik frekanslar, molekülün titreşimlerinin 2, 3, 4 vb. katlarıdır ve bu frekanslar, molekülün iç yapısındaki bağ kuvvetlerinin ve atom kütlelerinin nasıl etkileşimde bulunduğunu anlamak için kullanılabilir.

Titreşim frekanslarının incelenmesi, kimyasal bağların kuvveti ve bağlanan atomların kütleleri hakkında bilgi verir. Bu çalışma, Ca-fosfosilikat molekülünde fosfat iyonlarının titreşimlerinden kaynaklanan zirvelerin, 1390 cm^{-1} ile 4270 cm^{-1} arasında yer aldığını göstermektedir. Bu frekans aralığı, molekül içindeki farklı titreşim modlarının analiz edilmesi açısından kritiktir. Özellikle bu aralık, fosfat iyonunun titreşimlerine karşılık gelen piklerin bulunduğu bölgedir ve molekülün yapısal özelliklerini doğrulamak için kullanılabilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, FT-IR spektroskopisinin biyokimyasal profillemeye için güçlü bir araç olduğunu ve makine öğrenimi teknikleri ile birleştirildiğinde daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilebileceğini ortaya koymaktadır. Makine öğrenimi algoritmalarının kullanılması, spektral verilerin daha doğru bir şekilde analiz edilmesine ve moleküler yapıların daha hassas bir şekilde tanımlanmasına olanak tanır. Bu, özellikle biyomedikal uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptir, çünkü doğru biyokimyasal profillemeye, hastalık teşhisi ve tedavi süreçlerinde kritik bir rol oynar.

Ca-fosfosilikat molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları, molekülün yapısını ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kapsamlı bir bilgi sunar. Bu spektrumlar, molekülün kimyasal bileşimi, boyutu, şekli ve polarizasyonu gibi önemli parametreleri değerlendirmek için kullanılabilir. Özellikle fosfat iyonlarının titreşim frekanslarının analizi, molekülün iç yapısının anlaşılmasına ve kimyasal bağların karakterizasyonuna katkıda bulunur. Elde edilen sonuçlar, molekülün biyomedikal uygulamalarda nasıl kullanılabileceğine dair önemli ipuçları sunmaktadır ve gelecekteki çalışmalar için değerli bir temel oluşturur. Bu bulgular, Ca-fosfosilikat gibi biyoaktif malzemelerin tıbbi ve teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini daha iyi anlamamıza

yardımcı olabilir. Elde edilen veriler, özellikle moleküler mühendislik, malzeme bilimi ve biyomedikal alanlarında uygulanabilirlik açısından değerlidir. Gelecek araştırmalar, bu molekülün daha karmaşık sistemlerdeki davranışlarını incelemeye ve spektral analizlerin doğruluğunu artırmaya odaklanabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Montazerian, M., Zanotto, E. D., & Mauro, J. C. (2020). Model-driven design of bioactive glasses: from molecular dynamics through machine learning. *International Materials Reviews*, 65(5), 297-321.
- [2] Fernandes, H. R., Gaddam, A., Rebelo, A., Brazete, D., Stan, G. E., & Ferreira, J. M. (2018). Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering. *Materials*, 11(12), 2530.
- [3] Fernandez-Medina, T., & Nanda, A. (2021). Regeneration for implant dentistry. *Regenerative Approaches in Dentistry: An Evidence-Based Perspective*, 133-150.
- [4] Evcin A. Biyomalzemelere giriş. Afyon Kocatepe Üniversitesi 2007. <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/biomaterials/giris.pdf>. Giriş tarihi: 17.01.2024.
- [5] Ceyhan, T., Gunay, V., Capoglu, A., Sayrak, H., & Karaca, C. (2007). Production and characterization of a glass-ceramic biomaterial and in vitro and in vivo evaluation of its biological effects. *Acta Orthopaedica et Traumatologica Turcica*, 41(4), 307-313.
- [6] Brunner, T. J., Stark, W. J., & Boccaccini, A. R. (2009). Nanoscale bioactive silicate glasses in biomedical applications. *Preface XV List of Contributors XIX*.
- [7] Alauddin S. In vitro remineralization of human enamel with bioactive glass containing dentifrice using confocal microscopy and nonidentatin analysis for early caries defence. Abstract of thesis presented to the graduate school of the university Florida. http://etd.fcla.edu/UF/UFE0007162/alauddin_s.pdf. Giriş tarihi: 18.01.2024
- [8] Efflandt, S. E., Magne, P., Douglas, W. H., & Francis, L. F. (2002). Interaction between bioactive glasses and human dentin. *Journal of materials science: materials in medicine*, 13, 557-565.
- [9] Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (1986). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* John Wiley & Sons. New York, 340.
- [10] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press.
- [11] Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [12] Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- [13] Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry*, 12, 10815-10837.
- [14] Smith, A. L. (1979). Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, techniques and analytical problem solving. *Applied infrared spectroscopy. Fundamentals*.
- [15] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). Introduction to spectroscopy.
- [16] Bellamy, L. J. F. C. (2013). *The infra-red spectra of complex molecules*. Springer Science & Business Media.
- [17] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th editio John Wiley & Sons.
- [18] Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [19] Hassan, J. A., & Rasheed, M. K. (2022, November). Synthesis and characterization of some benzimidazole derivatives from 4-methyl ortho-phenylene diamine and evaluating their effectiveness against bacteria and fungi. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2394, No. 1). AIP Publishing.
- [20] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis: Cengage learning. *Cengage learning*.
- [21] Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis*. Macmillan.

- [22] Willard, H. H., Merritt Jr, L. L., Dean, J. A., & Settle Jr, F. A. (1988). Instrumental methods of analysis.
- [23] Lakowicz, J. R. (Ed.). (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston, MA: springer US.
- [24] Lee-Huang, S., Huang, P. L., Zhang, D., Lee, J. W., Bao, J., Sun, Y., ... & Huang, P. L. (2007). Discovery of small-molecule HIV-1 fusion and integrase inhibitors oleuropein and hydroxytyrosol: Part I. Integrase inhibition. *Biochemical and biophysical research communications*, 354(4), 872-878.
- [25] Fock, V. (1930) Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
- [26] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 62, 795.
- [27] Roothaan C. C. J., (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2) 69-89.
- [28] Leach, A.R., (2001). Molecular Modelling Principles and Applications. *Pearson Education Limited*, 2. Baskı, 744s, Harlow-England.
- [29] Hartree D. R., (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1) 89-110
- [30] "Slater J. C., (1930). Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 35 210-211.
- [31] Roothaan, C.C.J., (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 32(2) 179-185.
- [32] Atkins, P.W., Friedman, R.S., (2005). Molecular Quantum Mechanics. *Oxford University Press Inc.*, 588 s, New York.
- [33] Slater, J.C., (1931). Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38(6) 1109-1144.
- [34] Erkan, S., & Karakaş, D. (2023). Modeling, spectroscopic structural properties of platinum-II complexes of 2-((phenylimino) methyl) phenolate-based ligands and research of nonlinear optical, organic light emitting diode and solar cell performances. *Materials Today Communications*, 107494.
- [35] Anariba, F., Viswanathan, U., Bocian, D. F., & McCreery, R. L. (2006). Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 78(9), 3104-3112.
- [36] Higgs, P. W. (1953). The vibration spectra of helical molecules: infra-red and Raman selection rules, intensities and approximate frequencies. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. *Mathematical and Physical Sciences*, 220(1143), 472-485.
- [37] Haran, G. (2010). Single-molecule Raman spectroscopy: a probe of surface dynamics and plasmonic fields. *Accounts of chemical research*, 43(8), 1135-1143.
- [38] Tilocca, A. (2007). Structure and dynamics of bioactive phosphosilicate glasses and melts from ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 76(22), 224202.
- [39] Dennington R, Keith TA, Millam JM. (2009). GaussView 5.0.9
- [40] Pistorius, A. M., DeGrip, W. J., & Egorova-Zachernyuk, T. A. (2009). Monitoring of biomass composition from microbiological sources by means of FT-IR spectroscopy. *Biotechnology and bioengineering*, 103(1), 123-129.
- [41] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications. In *Techniques and instrumentation in analytical chemistry* (Vol. 18, pp. 93-139). *Elsevier*.

- [42] Kavitha, E., Sundaraganesan, G., & Sebastian, S. (2010). Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO, LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 48, 20–30.
- [43] Yeo, B.C., Kim, D., Kim, C. et al. (2019). Pattern Learning Electronic Density of States. *Sci Rep* 9, 5879.
- [44] Waide, D. T., Green, D. G., & Gribakin, G. F. (2020). BSHF: A program to solve the Hartree–Fock equations for arbitrary central potentials using a B-spline basis. *Computer Physics Communications*, 250.
- [45] Alcácer, L. (2018). *Electronic Structure of Organic Semiconductors: Polymers and Small Molecules*. Morgan & Claypool Publishers.



