

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

**HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİ
METODLARIYLA α -FENİL-N-TER-BÜTİL NİTRONE TARAFINDAN
TUZAKLANMIŞ BAZI RADİKALLERİN ELEKTRON PARAMAGNETİK
REZONANS ANALİZLERİ**

Sinem GÜRKAN AYDIN

**Danışman
Prof. Dr. Fatih UCUN**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2016**

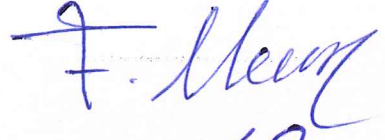


© 2016 [Sinem GÜRKAN AYDIN]

TEZ ONAYI

Sinem GÜRKAN AYDIN tarafından hazırlanan "Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metotlarıyla α -Fenil-N-ter-bütıl-nitrone 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. Nazım UÇAR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi Prof. Dr. Hakan AKTAŞ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi Doç. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi



Jüri Üyesi Doç. Dr. Mustafa KARAKAYA
Sinop Üniversitesi



Enstitü Müdürü Doç. Dr. Yasin TUNCER

TAAHHÜTNAME

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

Sinem GÜRKAN AYDIN



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Moleküler Yapı	3
2.2. Moleküler Hamiltonien	4
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	5
2.4. Hidrojen Molekülünün Değerlik-Bağı Yöntemiyle İncelenmesi	6
2.5. Çok Elektronlu Sistemler İçin Hesaplamalar	15
2.5.1. Thomas-Fermi modeli.....	15
2.5.2. Hartree-Fock (HF) metodu.....	18
2.5.3. Hartree-SCF metodu	22
2.5.4. Elektron korelasyon enerjisi.....	25
2.5.5. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)	26
2.5.6. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi	28
2.6. Temel Setler	29
2.7. Spektroskopi.....	32
2.7.1. Enerjinin kuantizasyonu.....	34
2.7.2. Spektrum bölgeleri.....	36
2.7.2.1. Radyo frekans bölgesi	37
2.7.2.2. Mikrodalga bölgesi.....	37
2.7.2.3. İnfrared (kızıl ötesi) bölgesi	37
2.7.2.4. Görünür ve ultraviyole bölgesi	38
2.7.2.5. X-ışını bölgesi	38

2.7.2.6. γ -ışını bölgesi	38
2.8. Elektron Spin Rezonans	38
2.8.1. Açıl momentum ve manyetik moment	38
2.8.2. ESR’de rezonans koşulu	42
2.9. Spin Hamiltonieni	46
2.9.1. Elektron Zeeman ve Lande g-faktörü	47
2.9.2. Aşırı ince yapı etkileşmesi	53
2.10. Paramanyetik Maddeler	57
3. MATERYAL YÖNTEM	59
3.1. Hesaplama Detayları	59
3.1.1. Gaussian 03W programı.....	59
3.1.2. GaussView 3.0	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	61
4.1. Kaynak Özetleri	61
4.2. Temel Hal Konformasyonları	61
4.3. Optimize Geometrik Yapılar.....	62
4.3.1. Basit yapıli radikaller	62
4.3.2. Karmaşık yapıli radikaller.....	63
4.4. İnce Yapı Hesaplamaları	64
4.4.1. Basit yapıli radikaller	64
4.4.2. Karmaşık yapıli radikaller.....	72
5. SONUÇ	77
ÖZGEÇMİŞ	81

ÖZET

Doktora Tezi

HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİ METODLARIYLA α -FENİL-N-TER-BÜTİL NİTRONE TARAFINDAN TUZAKLANMIŞ BAZI RADİKALLERİN ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS ANALİZLERİ

Sinem GÜRKAN AYDIN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih UCUN

Bu tez çalışmasında benzen ve su çözeltilerinde α fenil-N-ter-bütıl nitrone (PBN)'nin bazı radikal ürünlerinin temel optimize yapıları 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve Hartree Fock (HF) metotları kullanılarak hesaplandı. Tuzaklanmış radikaller olarak, basit yapılı F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO ve karmaşık yapılı C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃ kullanıldı. Tuzaklanan radikallerin hesaplanan izotropik ince yapı kuplaj sabitleri, karşılık gelen deneysel verilerle uyum içinde olduğu görüldü. Elde edilen bütün teorik değerlerden bu radikaller için ince yapı kuplaj sabitleri hesaplamalarında basit yapılı radikaller için DFT/B3LYP metodunun HF metoduna göre, karmaşık yapılı radikaller için ise HF metodunun, DFT/B3LYP metoduna göre deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği tespit edildi. Ayrıca bütün radikal ürünlerinin, temel hal optimize yapılarına ait geometrik parametreler çizelge halinde yazıldı ve bütün tuzaklanmış radikallerin bağlanma enerjileri elde edildi.

Anahtar Kelimeler: İnce yapı sabiti, PBN, EPR, DFT, HF.

2016, 82 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE ANALYSIS OF SOME RADICALS TRAPPED BY α -PHENYL-N-TERT-BUTYL NITRONE BY HARTREE-FOCK AND DENSITY FUNCTION THEORY METHODS

Sinem GÜRKAN AYDIN

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

Supervisor: Prof. Dr. Fatih UCUN

In the thesis the ground state optimised structures of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-butyl nitron (PBN) in benzene and water solutions were calculated by using Density Fuction Theory (B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) and Hartree Fock (HF) methods with 6-311++G(d,p), 6-31G(d,p) and LanL2ZD levels. As trapped radicals, simple-structure F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO and complex-structure C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ and CCl₃ were used. The calculated isotropic hyperfine coupling constants of the trapped radicals were seen to be in good agreement with the corresponding experimental data. From all the calculated data it was concluded that on the hyperfine calculations the DFT/B3LYP method is superior relative to the HF method for the simple radicals while the HF method is superior relative to the DFT/B3LYP method for the complex radicals. Also the geometrical parameters for the ground state optimized structures of all the radical adducts were listed, and the bonding energies of all the trapped radicals were obtained.

Keywords: Hyperfine constant, PBN, EPR, DFT, HF.

2016, 82 pages

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü desteğini aldığım, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fatih UCUN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca katkılarından dolayı fizik bölümündeki bütün hocalarıma ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Saygılarımla...

Sinem GÜRKAN AYDIN

ISPARTA, 2016

ŞEKİLLER DİZİNİ

sayfa

Şekil 2.1. Hidrojen molekülünün Hamiltonienindeki uzaklıkların tanımı (Köksal ve Köseoğlu, 2006)	6
Şekil 2.2. İki hidrojen çekirdeğinin 1s yörüngemsilerinin üst üste gelmesi	9
Şekil 2.3. Eliptik koordinatlar	9
Şekil 2.4. Hidrojen atomunun 1s yörüngemsilerinin üst üste gelme integrali S 'nin R/a_0 değerine göre çizimi	10
Şekil 2.5. Coulomb integrali J ve değiş-tokuş integrali K 'nın çekirdekler arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak çizimi. J ve K 'nın değişkenleri atomik birimler cinsinden ifade edilmiştir	12
Şekil 2.6. Değerlik-bağı yöntemine göre H_2 molekülünün çekirdekler arası potansiyel enerji eğrileri	13
Şekil 2.7. Thomas-Fermi denkleminin çözümü (Erkoç ve Uzer, 1996)	17
Şekil 2.8. $y=Asin\theta$ eğrisi (Banwell ve McCash, 1994)	32
Şekil 2.9. Bir P noktasının düzgün w açısal hızı ile dairesel hareket terimlerinde bir sinüs eğrisinin açıklanması	33
Şekil 2.10. λ dalga boylu ilerleyen bir dalga	34
Şekil 2.11. E_1 ve E_2 enerji seviyeleri	35
Şekil 2.12. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Wikipedia, 2012)	37
Şekil 2.13. r yarıçaplı yörüngede V çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın L açısal momentumunun ve I yörüngesel manyetik momentinin gösterimi	40
Şekil 2.14. Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi	43
Şekil 2.15. Elektron spin vektörünün $m_s = 1/2$ ve $m_s = -1/2$ için manyetik alanda yönelimi	44
Şekil 2.16. a) Dış manyetik alan içinde elektronun enerji seviyelerinin yarılması b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi	46
Şekil 2.17. Deneysel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri	50
Şekil 4.1. PBN-X spin ürünlerinin optimize yapıları (X; F, Cl, Br, H, CN, OH, N_3 , NCO, C_2H_5 , CF_3 , C_6H_5 , OOH, CO_2 , NH_2 , SO_3 , CCl_3)	61

Şekil 4.2. PBN-H spin ürününün PES grafiği	62
Şekil 4.3. Tüm radikal ürünlerinin deneysel ve teorik hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri	69
Şekil 4.4. Nitroksit radikalının β protonuna ait ince yapı sabitinin azotun Pz orbitali ile Pz orbital düzlemine CH bağının izdüşümü arasındaki açıyla değişim grafiği	70
Şekil 4.5. Azotun Pz orbitali ile Pz orbital düzlemine CH bağının iz düşümü arasındaki açının tanımı	71
Şekil 4.6. PBN-F spin bileşeninin SOMO grafiği	71
Şekil 4.7. Tüm radikal ürünlerinin deneysel ve teorik ince yapı sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri	76



ÇİZELGELER DİZİNİ

sayfa

Çizelge 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarını yön kosinüslerine göre ifadeleri	51
Çizelge 4.1. PBN-X basit yapılı radikal ürünlerinin benzen ve su çözücülerinde DFT(B3LYP) metot 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan geometrik parametreler	63
Çizelge 4.2. PBN-X karmaşık yapılı radikal ürünlerinin benzen ve su çözücülerinde DFT (B3LYP) metot 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan geometrik parametreleri.....	64
Çizelge 4.3. Benzen çözeltisinde, PBN-X basit radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri	65
Çizelge 4.4. Su çözeltisinde, PBN-X basit radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri	67
Çizelge 4.5. Tüm radikal ürünleri için deneysel ve teorik hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon değerleri	69
Çizelge 4.6. DFT(B3LYP) 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış azot radikalının β protonuna ait izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri ve azotun Pz orbitali ve Pz orbital düzlemine CH bağına izdüşümü arasındaki açı.....	70
Çizelge 4.7. DFT(B3LYP) metot 6-311++G(d,p) setinde Mulliken atomik spin yoğunluğu and NPA yükleri hesaplamaları	72
Çizelge 4.8. Benzen ve su çözeltilerinde, PBN-X karmaşık radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri	73

SİMGELER DİZİNİ

$\text{\AA}$	Angström
A	Genlik
$c_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayıları
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
E	Parçacığın enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^{etkin}	Tam enerji
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^{XC}	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
H	Hamiltonien operatör
h	Planck sabiti
H^{etkin}	Etkin Hamiltonien operatörü
HF	Hartree-Fock yaklaşımı
J	Coulomb integrali
J_{ij}	Coulomb integrali
m	Parçacığın kütlesi
q	Elektrik yükü
R^2	Lineer korelasyon katsayısı
SCF	Öz Uyumlu Alan Metodu (Self-Consistent Field)
T	Periyot
TF	Thomas-Fermi Teorisi
ν	Frekans

V	Parçacığın hareket ettiği potansiyel
$V(r)$	Potansiyel elektron yoğunluğu
V^{etkin}	Etkin potansiyel enerji
V^{XC}	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
Z	Atom numarası
Ze	Çekirdek yükü
$\Phi(r)$	Elektro statik potansiyel
ψ_{exact}	Rölativistik olmayan Hamiltonienin tam dalga fonksiyonu
∇_a^2	a çekirdeklerinin bulundukları yerlere göre Laplacian işlemcisi
∇_b^2	b çekirdeklerinin bulundukları yerlere göre Laplacian işlemcisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
$\vec{E}$	Elektrik alan
Δr_{jk}	İki parçacık arasındaki uzaklık
λ	Dalga boyu
μ	Dipol moment

1. GİRİŞ

Elektron paramanyetik rezonans (EPR), serbest radikalleri algılamak için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Ne yazık ki kimyasal reaksiyon, ışınlama ya da bazı diğer metotlarla oluşturulan çoğu radikalın ömürleri, EPR ile algılanamayacak kadar kısadır. Bu nedenle radikallerin ömürlerini artırmak için spin tuzaklama metodu kullanılır. Serbest radikal tuzaklama tekniği, kısaca reaksiyon sistemlerinde etkin kısa ömürlü serbest radikalleri algılamak ve tanımlamak için kullanılır. İki çeşit spin tuzaklama metodu vardır. Bunlar nitroze ve nitrone bileşikleridir. Nitroze bileşiklerinde örneğin MNP (2 metil-2 nitroze propen) de radikaller doğrudan nitroze azotu tarafından tuzaklanırken, nitrone bileşiklerinde örneğin PBN (α -fenil-N-ter-bütıl nitrone) radikaller azota bitişik karbon tarafından tuzaklanır (Buettner, 1987). PBN tarafından tuzaklanan radikallerin karakteristik özelliği azot (N) ve β hidrojen çekirdeklerine bağlı sırasıyla üçlü (triplet) ve ikili (duplet) ince yapı yarılmalarıdır. Bazı spin ürünlerinin ince yapı kuplaj sabitleri literatürde listeler halinde verilmiştir (Buettner, 1987). Tipik olarak PBN-OH spin ürünü için $a_N = 14,66$ G ve $a_H^\beta = 3,1$ G karakteristik özelliğine sahiptir.

EPR de tuzaklanmış radikallere ait yalnızca birkaç çekirdeğe ait ince yapı sabitleri deneysel olarak gözlenebildiğinden radikal ürününün yapısının tayini oldukça zordur. Bu nedenle teorik hesaplamalar, radikal yapının belirlenmesinde yararlı olacaktır. Bir radikal yapıdaki bir kaçı da deneylerle uyum içinde olacak şekilde bütün çekirdeklere ait ve ince yapı sabitlerinin hesabı radikalın yapısını yorumlamada önem taşır. Bu hesaplamalar radikalın diğer özellikleri hakkında (bağ uzunluğu, bağ açısı, radikalın bağlanma enerjisi, spin yoğunluğu, gibi..) bilgiler de verir. Zira bunları deneysel olarak gözlemlemek oldukça zordur. Yine de izotropik ince yapı sabitleri çekirdeğin konumunda spin yoğunluğuna çok duyarlı olduğundan deneysel değerlerle tamamen uyumlu olan hesaplamalar yapmak oldukça zordur (Feller ve Davidson, 1984). Bu tezde, su ve benzen çözeltilerinde PBN'nin bazı radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, DFT (B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve HF metodları ile 6-311++G(d,p), 6-31G(d,p) ve LanL2ZD seviyelerinde hesaplandı. Tuzaklanmış radikeller olarak, basit yapıları F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO ve N₃ karmaşık yapıları C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃ kullanıldı (Ucun ve Aydin, 2014).

Radikal ürünlerinin optimize yapıları ve ince yapı sabitleri hesaplandı. Hesaplanan sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldı. Ayrıca bütün tuzaklanmış radikallerin bağlanma enerjileri bulundu.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Moleküler Yapı

Kuantum mekaniği, hem parçacık özelliği hem de dalga özelliği gösteren elektronları incelemektedir. Schrödinger denklemi,

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklemde Ψ dalga fonksiyonu, m parçacığın kütlesi, h Planck sabiti ve V parçacığın hareket ettiği potansiyeldir. Dalga fonksiyonu ile kompleks eşleniğinin çarpımı, parçacığın olasılık dağılımı olarak açıklanır.

Parçacıkların enerjisi ve diğer birçok özellikleri, uygun sınır şartlarına bağlı olarak Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilebilir. Potansiyel V , zamana bağlı bir fonksiyon değilse değişkenlerin ayrılması olarak bilinen bir matematiksel yöntemin kullanılmasıyla Schrödinger denklemi basitleştirilebilir. Dalga fonksiyonu, zamanın ve uzayın fonksiyonu olarak

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \tau(t) \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Problemler için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ise

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

olarak verilir. Burada, E parçacığın enerjisi, H ise Hamiltonien operatörüdür ve

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Denk. (2.3) için çeşitli çözümler, molekülün farklı durumlarına uymaktadır. Bunlardan en düşük enerjili olanı, *temel hal* olarak adlandırılır.

2.2. Moleküler Hamiltonien

Moleküler bir sistem için Ψ , molekül içindeki elektronlar ve çekirdeğin konumlarını içeren bir dalga fonksiyonudur. Her bir parçacık için elektron ve çekirdeğin konumlarını tanımlayan bileşke vektörler sırasıyla burada $\vec{r}_i, \vec{R}_I$ olarak verilmiştir. Hamiltonien, kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşmaktadır ve

$$H = T + V \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir. Kinetik enerji, molekülde tüm parçacıkların kinetik enerjilerinin toplamıdır ve

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel enerji ise, yüklü yapıların her bir çifti arasındaki Coulomb itmesidir ve

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.7)$$

ile ifade edilir. Burada Δr_{jk} iki parçacık arasındaki uzaklıktır. e_j, e_k ise j ve k parçacıklarının yükleridir. Z atom numarası olmak üzere $-e$, bir elektronun yükü ve $+Ze$ çekirdek yüküdür. Böylece,

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_I^{\text{çekirdekler}} \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{çekirdekler}} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right) \quad (2.8)$$

olarak verilir. Burada birinci terim elektron-çekirdek çekimine, ikinci terim elektron-elektron itmesine ve üçüncü terim ise çekirdek-çekirdek itmesine aittir.

Kuantum kimyasının temel denklemleri, belirli sabitlerin yok edilmesiyle yani sadeleştirmeyle tasarlanan birimlerle ifade edilir. Uzunluğun atomik birimi, *Bohr yarıçapıdır* ve

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0.52917725 \text{ Å} \quad (2.9)$$

eşitliği ile yazılır. Koordinatlar, a_0 Bohr yarıçapına dönüştürülebilir, enerjiler *Hartree* şeklinde ölçülür. Hartree, 1 bohr olarak aralarında uzaklık olan iki elektron arasındaki Coulomb itmesidir ve

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.10)$$

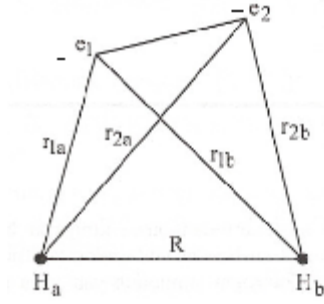
şeklinde yazılır. Kütleler de elektron kütle birimi ifadesiyle yani $m_e = 1$ olarak verilir (Foresman ve Frisch, 1996).

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Hidrojen molekülü için Hamiltonien işlemcisi

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_a^2 + \nabla_b^2) - \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} \\ & - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{4^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned} \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada M hidrojen çekirdeğinin kütlesi, m elektronun kütlesi, Z çekirdeğin atom numarasıdır. ∇_a^2 , ∇_b^2 ise a ve b çekirdeklerinin bulundukları yerlere göre Laplacian işlemcileridir (Yani ∇_1^2 ve ∇_2^2 , 1 ve 2 elektronlarının yerlerine göre Laplacian işlemcileridir).



Şekil 2.1. Hidrojen molekülünün Hamiltonienindeki uzaklıkların tanımı (Köksal ve Köseoğlu, 2006)

Burada çekirdeklerin kütleleri elektron kütlelerinden çok daha ağır olduğundan elektronlara göre çekirdekler hareketsiz kabul edilmektedir. Bu nedenle Denk. (2.11)'de ∇_a^2 , ∇_b^2 ihmal edilir ve

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdeğin hareketinin ihmal edildiği bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Molekülün başka biçimlenmesi hallerinde, uzaklıklar değiştirilerek her durumda Denk. (2.12) çözülür ve molekül için enerji düzeyleri çizilir. Buna göre molekülün denge durumuna karşılık gelen biçimlenmesi, potansiyel eğrisi veya yüzeyinin minimum noktasına karşılık gelir.

2.4. Hidrojen Molekülünün Değerlik-Bağı Yöntemiyle İncelenmesi

Kimyasal bağın ve özellikle H_2 molekülünün kararlı oluşun ilk tatmin edici yaklaşımı Heitler ve London (1927) tarafından verilmiştir.

Daha sonra bu yöntem karmaşık moleküllere genişletilmiş ve bugün değerlik-bağı yöntemi olarak bilinmektedir. Burada helyum atomundaki gibi spin dikkate alınmayıp daha sonra probleme eklenecektir.

İki elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, uzaysal ve spin kısımlarının çarpımı şeklinde yazılmaktadır. Hidrojen atomları kendi taban durumunda ve birbirinden yeterince uzakta iseler iki hidrojen atomunun dalga fonksiyonu için

$$\psi_1 = 1s_a(1)1s_b(2) \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır. Burada $1s_a$, elektronu a çekirdeği üzerine yoğunlaşmış 1s hidrojen yörüngemsisini ve $1s_b$ de elektronu b çekirdeği üzerine yoğunlaşmış hidrojen yörüngemsisini göstermektedir. a ve b çekirdekleri, 1s yörüngemsilerinin tanımlandığı küresel koordinatların orijinleridir. Elektronlar birbirlerinden ayırt edilemez oldukları için yukarıdaki denkleme benzer şekilde

$$\psi_2 = 1s_a(2)1s_b(1) \quad (2.14)$$

bağıntısı yazılır. Deneme dalga fonksiyonu ψ_1 ve ψ_2 nin bileşimi şeklinde ele alınırsa

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (2.15)$$

olur. Buna göre determinant biçimindeki kalıcı determinant,

$$\begin{vmatrix} |\psi_1\rangle & |\psi_2\rangle \\ \langle\psi_1| & \langle\psi_2| \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

olarak yazılır. Burada 1s yörüngemsileri normalize olduğundan

$$\begin{aligned}
S_{11} &= \iint 1s_a(1)1s_b(2)1s_a(1)1s_b(2)d\tau_1d\tau_2 \\
&= \int 1s_a(1)1s_a(1)d\tau_1 \int 1s_b(2)1s_b(2)d\tau_2 = 1
\end{aligned} \tag{2.17}$$

sonucunu verir. Aynı şekilde $S_{22}=1$ dir.

$$\begin{aligned}
S_{12} &= \iint 1s_a(1)1s_b(2)1s_a(2)1s_b(1)d\tau_1d\tau_2 \\
&= \int 1s_a(1)1s_b(1)d\tau_1 \int 1s_b(2)1s_a(2)d\tau_2 = 1
\end{aligned} \tag{2.18}$$

şeklinde yazılır. Elektronlar ayırt edilemez parçacıklar olduğu için burada her iki integral de aynıdır. 1 elektronunun $1s_a$ ve $1s_b$ de bulunması birbirinden ayırt edilemez.

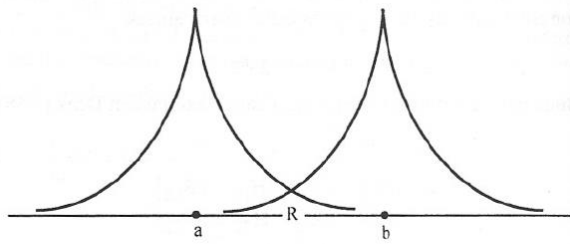
Sonuçta

$$S_{12} = S^2 \text{ ve } S = \int 1s_a(1)1s_b(1)d\tau_1 \tag{2.19}$$

dir. Bu integral Denk. (2.17)'deki integralden farklıdır. Çünkü bu integralde $1s$ yörüngemsilerinden birisi a ve diğeri b çekirdeği üzerine merkezlenmiştir. Şekil 2.2'de bu integraller verilmiştir. Denk. (2.19)'daki integralin sıfırdan farklı olması için $1s_a$ ve $1s_b$ nin de sıfırdan farklı olması gerekir. S integralinin büyüklüğü $1s_a$ ve $1s_b$ fonksiyonlarının üst üste gelme miktarına bağlıdır. Bu nedenle bu integraller üst üste gelme integrali olarak adlandırılır. Bu integral Şekil 2.2'de görüldüğü gibi çekirdekler arasındaki uzaklık R ye bağlıdır ve Şekil 2.3'te belirtilen eliptik koordinatlarda hesaplanır. Bu koordinatlarda değişkenler $\lambda = (r_a + r_b)/R$,

$$\mu = (r_a - r_b)/R \text{ ve } \phi \text{ olarak verilir, hacim elemanı ise } d\tau = \frac{1}{8}R^3(\lambda^2 - \mu^2)d\lambda d\mu d\phi$$

dir. Burada $r_a + r_b$, R den küçük olamayacağı için $r_a - r_b$ de $\pm R$ yi aşmadığı için $1 \leq \lambda \leq \infty$, $-1 \leq \mu \leq 1$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ olarak yazılır.



Şekil 2.2. İki hidrojen çekirdeğinin 1s yörüngeslerinin üst üste gelmesi

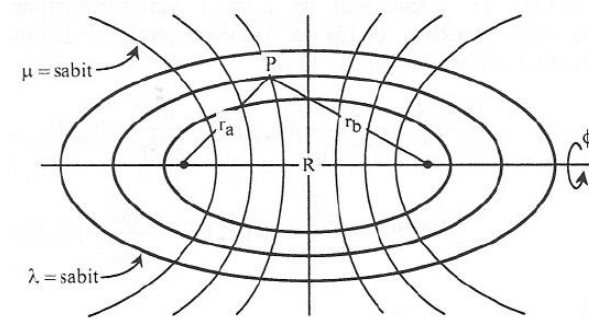
$$1s_a = \left(Z^3 / \pi a_0^3 \right)^{1/2} e^{-Zr_a/a_0}, 1s_b = \left(Z^3 / \pi a_0^3 \right)^{1/2} e^{-Zr_b/a_0} \text{ eşitlikleriyle birlikte}$$

$$S = \int 1s_a 1s_b d\tau = \left(Z^3 / \pi a_0^3 \right) \int_0^{2\pi} d\phi \int_1^\infty d\lambda \int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{8} R^3 (\lambda^2 - \mu^2) e^{-Z\mu R/a_0} \quad (2.20)$$

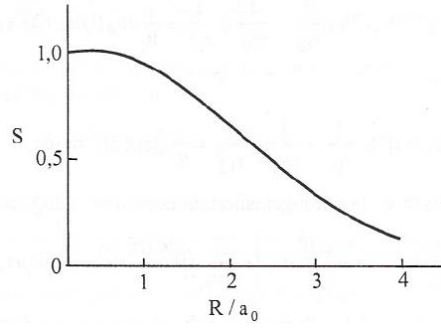
olarak yazılır. Hidrojen atomu için $Z=1$ dir. Denk. (2.20)'deki diğer integraller hesaplandığında,

$$S = \left[1 + ZR/a_0 + \frac{1}{3} (ZR/a_0)^2 \right] e^{-ZR/a_0} \quad (2.21)$$

elde edilir. Şekil 2.4'te Denk. (2.20), $Z=1$ için R/a_0 değerinin fonksiyonu olarak çizilmiştir.



Şekil 2.3. Eliptik koordinatlar



Şekil 2.4. Hidrojen atomunun 1s yörüngemsilerinin üst üste gelme integrali S 'nin R/a_0 değerine göre çizimi

Denk. (2.16)'da verilen determinantın diğer elemanları hesaplandığında,

$$\hat{H}_{11} = \iint 1s_a(1)1s_b(2) \hat{H} 1s_a(1)1s_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.22)$$

olarak yazılır. $\hat{H}$, Denk. (2.12)'de $Z=1$ yerine yazıldığında elde edilen Hamiltoniendir. Denk. (2.22)'de 1s yörüngemsileri hidrojen atomunun özfonksiyonlarıdır ve

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} \right) 1s_a(1) &= \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) 1s_a(1) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} \right) 1s_b(2) &= \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) 1s_b(2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

eşitlikleri ile yazılabilir. Öte yandan

$$\hat{H} 1s_a(1)1s_b(2) = \left[\left(-\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \right] 1s_a(1)1s_b(2) \quad (2.24)$$

olduğu için

$$H_{11} = 2E_{1s} + J \quad (2.25)$$

olarak ifade edilebilir. Burada E_{1s} bir hidrojen atomunun enerjisidir. J integrali

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint [1s_a(1)]^2 \left(-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) [1s_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.26)$$

olarak yazılır ve 1s yörüngemsilerinin normalize olduğu şekliyle

$$J = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \frac{[1s_a(1)]^2}{r_{1b}} d\tau_1 + \frac{[1s_b(2)]^2}{r_{2a}} d\tau_2 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{[1s_a(1)]^2 [1s_b(2)]^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.27)$$

ifade edilir. Bu denklemde ilk terim 1. elektronun a çekirdeği etrafındaki yük yoğunluğunun b çekirdeği ile Coulomb etkileşme potansiyelini, ikinci terim 2. elektronun b çekirdeği etrafındaki yük yoğunluğunun a çekirdeği ile Coulomb etkileşme potansiyelini temsil etmektedir. Üçüncü terim iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı Coulomb etkileşmesi, dördüncü terim ise çekirdeklerin kendi aralarındaki Coulomb etkileşme terimidir. Denk. (2.27)'de J , Coulomb integrali olarak adlandırılır ve çekirdekler arasındaki uzaklığa bağlıdır. Denk. (2.22)'de 1 ve 2 elektronlarının yerleri değiştirildiğinde H_{11} değişmediği için $H_{11} = H_{22}$ dir. H_{12} için

$$\hat{H}_{12} = \iint 1s_a(1)1s_b(2) \hat{H} 1s_b(1)1s_a(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.28)$$

ifadesi yazılır ve

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} \right) 1s_b(1) &= \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) 1s_b(1) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} \right) 1s_a(2) &= \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \right) 1s_a(2) \end{aligned} \quad (2.29)$$

eşitlikleriyle

$$\hat{H} 1s_b(1)1s_a(2) = \left(-\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) 1s_b(1)1s_a(2) \quad (2.30)$$

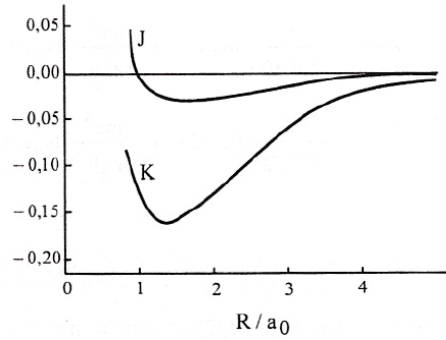
olur. Bu denklem soldan $1s_a(1)1s_b(2)$ ile çarpılır ve her iki elektronun koordinatları cinsinden integrali alınır

$$H_{12} = 2E_{1s}S^2 + K \quad (2.31)$$

elde edilir. Sonuçta

$$K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint [1s_a(1)1s_b(1)] \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) 1s_a(2)1s_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.32)$$

bağıntısı ile verilir. Burada J 'deki $[1s_a(1)]^2$ yerine $[1s_a(1)1s_b(1)]$ çarpanı göze çarpmaktadır. Bu durum Denk. (2.15)'te sunulan tipte bir dalga fonksiyonu kullanılmasından kaynaklanılmaktadır. Dalga fonksiyonu, elektronların birbirinden ayırt edilemediği gerçeğini kullanmaktadır. Burada K , elektronların iki çekirdek arasındaki değiş-tokuşundan kaynaklandığı için değiş-tokuş integrali olarak adlandırılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Coulomb integrali J ve değiş-tokuş integrali K 'nin çekirdekler arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak çizimi. J ve K 'nin değişkenleri atomik birimler cinsinden ifade edilmiştir

Gerekli hesaplamaların ardından Denk. (2.16) ile verilen determinant,

$$\begin{vmatrix} 2E_{1s} + J - E & 2E_{1s}S^2 + K - ES^2 \\ 2E_{1s}S^2 + K - ES^2 & 2E_{1s} + J - E \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

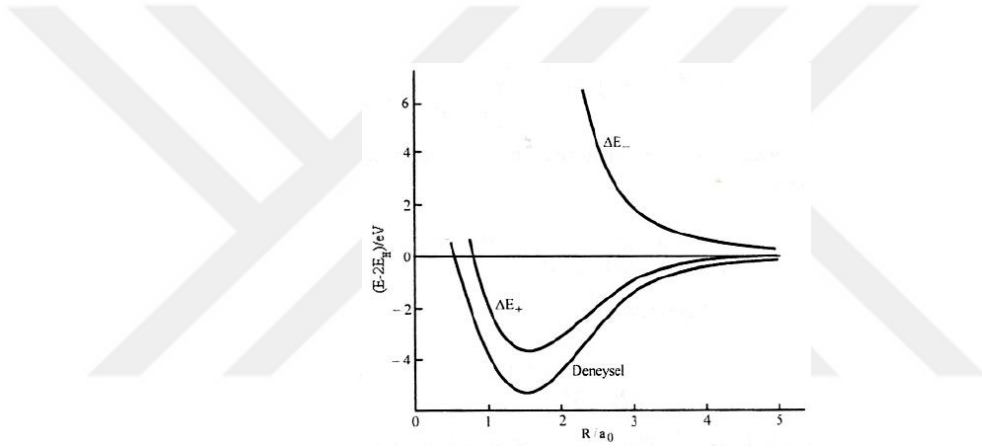
şeklinde yazılır. Bu determinantın açılımıyla

$$E_{\pm} = 2E_{1s} + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad (2.34)$$

olur. Burada $2E_{1s}$, yalıtılmış iki hidrojen atomunun taban durum enerjisi olduğundan birbirinden ayrı iki hidrojen atomuna göre H_2 molekülünün enerjisi

$$\Delta E_{\pm} = \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} \quad (2.35)$$

kadar ilave enerji içerir. Bu denklemin çekirdekler arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak çizimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Değerlik-bağı yöntemine göre H_2 molekülünün çekirdekler arası potansiyel enerji eğrileri

E_+ ve E_- enerjilerine karşılık gelen dalga fonksiyonları, Denk. (2.16)'daki determinant ifadesinden,

$$\begin{aligned} c_1 (H_{11} - ES_{11}) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1 (H_{12} - ES_{12}) + c_2 (H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

şeklinde verilen denklemlerde E_+ ve E_- yerleştirilerek bulunur. Bu denklemde birinci ifade

$$c_1 (2E_{1s} + J - E_+) + c_2 (2E_{1s} S^2 + K - E_+ S^2) = 0 \quad (2.37)$$

olarak yazılır. E_+ 'nın Denk. (2.34)'deki değeri yerine yerleştirilmesiyle $c_1 = c_2$ olur. Böylece dalga fonksiyonu

$$\psi = c_1 (\psi_1 + \psi_2) \quad (2.38)$$

şeklinde yazılır. Burada ψ_1 ve ψ_2 , Denk. (2.13) ve (2.14)'te verilmiştir. Burada c_1 katsayısı, ψ 'nin normalize edilmesiyle bulunur ve $c_1 \iint (\psi_1^2 + 2\psi_1\psi_2 + \psi_2^2) d\tau_1 d\tau_2 = 1$ eşitliği ile

$$c_1^2 (1 + 2S^2 + 1) = 1 \quad \text{ve} \quad c_1 = \frac{1}{[2(1 + S^2)]^{1/2}} \quad (2.39)$$

bulunur. Sonuçta H_2 molekülünün E_+ değerine karşılık gelen dalga fonksiyonu,

$$\psi_+ = \frac{1}{[2(1 + S^2)]^{1/2}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (2.40)$$

ve aynı işlemler E_- değeri için yapılırsa

$$\psi_- = \frac{1}{[2(1 - S^2)]^{1/2}} (\psi_1 - \psi_2) \quad (2.41)$$

sonucu elde edilir. Yukarıdaki denklemlerde + ve – işaretleri, elektronların uzaysal koordinatları değiştirildiğinde fonksiyonların sırasıyla simetrik ve antisimetrik olduğunu ifade etmek için kullanılmıştır. Şekil 2.5'te K 'nın negatif olduğu görülmektedir. Negatif değerler kararlılığı temsil eder ve değiş-tokuş integrali hidrojen molekülünün kararlılığını sağlar. Değiş-tokuş integrali tamamen kuantum mekaniksel bir nicelik olduğu için kimyasal bağın kararlılığı da kuantum mekaniksel bir olaydır. Şekil 2.6'da, Denk. (2.35)'de verilen ΔE_+ ve ΔE_- 'nin çizimleri verilmiştir. Burada ΔE_+ , kararlı bir kimyasal bağ göstermektedir. Çünkü enerji,

yalıtlmış iki hidrojen atomunun enerjisinden daha küçüktür. ΔE_+ eğrisi, atomlar arası etkileşimle oluşan ve kimyasal bir bağ oluşturduğunu ortaya koyan tipte bir eğridir (Köksal ve Köseoğlu, 2006).

2.5. Çok Elektronlu Sistemler İçin Hesaplamalar

Giriş bölümünde bahsettiğimiz gibi Schrödinger denklemi çok elektronlu atomlar için tam olarak çözümlenemez. Bunun için belli başlı yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Bu bölümde Thomas-Fermi (TF) teorisi, Hartree-Fock (HF) metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teori gibi öz uyumlu yaklaşımı esas alan önemli teorilere yer verilmiştir.

2.5.1. Thomas-Fermi modeli

Thomas-Fermi (TF) modeli çok elektronlu atomların temel hal için istatistiksel ve yarı klasik düşünceye dayanır. Bu modelde, sistemin N elektronları temel durumdaki bir Fermi elektron gazı gibi ele alınır. Fermi elektron gazı, sonsuzda sıfır olan merkezi bir potansiyel $V(r)$ tarafından uzayın bir bölgesinde sınırlandırılmıştır.

TF modelinde amaç, potansiyel $V(r)$ ve elektron yoğunluğu $\rho(r)$ 'nin hesaplanması için bir metot sağlamaktır. Burada sistemin toplam enerjisi,

$$E = E_F + V(r) \quad (2.42)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca Fermi elektron gazı modelinde,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (2.43)$$

olarak verilir. Denk. (2.42) ve (2.43) birleştirildiğinde,

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - V(r))^{3/2} \quad (2.44)$$

sonucu elde edilir. Burada $V \geq E$ için $\rho(r) = 0$ dır. Elektrostatik potansiyel $\phi(r)$ ve potansiyel enerji $V(r)$ arasındaki bağıntı,

$$\phi(r) = -\frac{1}{e}V(r) \quad (2.45)$$

olarak tanımlanabilir. $\phi_0 = -\frac{1}{e}E$ eşitliği ile

$$\Phi(r) = \phi(r) - \phi_0 \quad (2.46)$$

bağıntısı yazılabilir. Sonuç olarak,

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (e\Phi(r))^{3/2}, \quad \Phi \geq 0 \text{ için} \\ \rho(r) &= 0, \quad \Phi < 0 \text{ için} \end{aligned} \quad (2.47)$$

bağıntıları elde edilir. Verilen bir yük yoğunluğu için Poisson's denklemi,

$$\nabla^2 \Phi(r) = e\rho(r) \quad (2.48)$$

şeklindedir. Denk. (2.48)'de Denk. (2.47) yerine konulursa,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \Phi(r) &= \frac{e}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (e\Phi(r))^{3/2}, \quad \Phi \geq 0 \text{ için} \\ \nabla^2 \Phi(r) &= 0, \quad \Phi < 0 \text{ için} \end{aligned} \quad (2.49)$$

elde edilir. Ayrıca $\chi = \frac{1}{Ze} r\Phi(r)$ şeklinde tanımlanan fonksiyon ve $x = r/b$ eşitliklerinde,

$$b = \left(\frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{7/3}} \right) a_0 Z^{-1/3} \quad (2.50)$$

olarak yazılır.

Yük yoğunluğu,

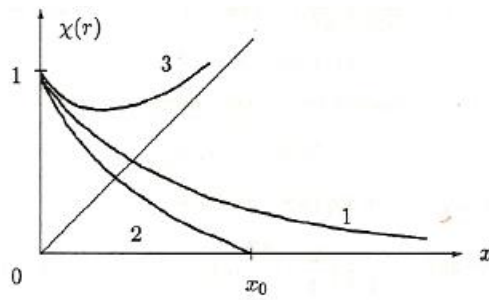
$$\rho = \frac{Z}{b^3} \left(\frac{\chi}{x} \right)^{3/2}, \quad \chi \geq 0 \text{ için} \quad (2.51)$$

$$\rho = 0, \quad \chi < 0 \text{ için}$$

şeklinde elde edilir. $\nabla^2 \Phi \rightarrow (1/r) d^2 [r\Phi(r)] / dr^2$ bilinen ifadeyle,

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{x}} \chi^{3/2} \quad (2.52)$$

eşitliği çıkarılır. Bu denklem TF denkleminin olarak bilinir. Burada $\chi < 0$ için $d^2 \chi / dx^2 = 0$ ve $\chi(0) = 1$ 'dir. Nötr atom çözümü için $\chi(\infty) = 0$ 'dır. Bilinen $\chi(x)$ fonksiyonu ile $\Phi(r)$ fonksiyonu ve böylece elektrostatik potansiyel $\phi(r)$, potansiyel enerji $V(r)$, yoğunluk $\rho(r)$ elde edilebilir.



Şekil 2.7. Thomas-Fermi denkleminin çözümü (Erkoç ve Uzer, 1996)

Şekil 2.7'de;

(1), Nötr atom çözümü; x eksenine asimptotik olan bir çözüm,

(2), Pozitif iyon ($N < Z$) için çözüm; $x = x_0$ sonlu bir değer için sıfır olan bir çözüm,

(3), Basınç altında nötr bir atom için çözüm; x 'in büyük değerleri için ıraksayan ve asla sıfır olmayan bir çözüm, gösterilmiştir.

Nötr atomlar için merkezi potansiyel $V(r)$ aşağıdaki gibi verilir;

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \chi \quad (2.53)$$

Burada $\chi(x) \cong 1 - 1.588x \dots$ yazıldığında,

$$V(r) \cong e^2 \left(-\frac{Z}{r} + 1,794 \frac{Z^{4/3}}{a_0} \right) \quad (2.54)$$

sonucu elde edilir. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk terim nükleer çekimi, ikinci terim ise elektron tepkisini temsil eder (Erkoç ve Uzer, 1996). Denk. (2.54), SI birim sisteminde,

$$V(r) \cong \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{r} + 1,794 \frac{Z^{4/3}}{a_0} \right) \quad (2.55)$$

şekliyle yazılabilir.

2.5.2. Hartree-Fock (HF) metodu

Hartree-Fock (HF) denklemi elektron probleminin çözümünde kullanılır. Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanan modellerde, potansiyeli oluşturan $\varepsilon(R)$ adyabatik öz değerin çözümü için gereklidir. M çekirdek ve N elektronlardan oluşan

moleküler bir sistem için elektronik Hamiltonien, elektron-elektron etkileşimlerinin ve tek elektronlu sistemlerin Hamiltonieni olan $h(i)$ 'lerin toplamıdır. Yani;

$$H = \sum_1^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.56)$$

olarak yazılır. Burada $h(i)$,

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.57)$$

şeklinde verilir. Z_{α} çekirdeğin elektrik yükü, $r_{i\alpha} = |r_i - R_{\alpha}|$ ve $r_{ij} = |r_i - r_j|$ dir. Elektron dalga fonksiyonu Φ_n , Schrödinger denklemini sağlar;

$$\left[\sum_1^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi_n(r) = \varepsilon_n \Phi_n(r) \quad (2.58)$$

Denk. (2.58)'in çözümü için çeşitli yaklaşımları kullanmak gereklidir. Elektron probleminin çözümünde önemli yaklaşımlardan biri de HF yaklaşımıdır. Burada Φ_n elektron dalga fonksiyonu, her bir elektronun dalga fonksiyonunun spin orbitalleriyle çarpımlarından oluşur.

$$\Phi = \prod_{k=1}^N \psi_k(k) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \quad (2.59)$$

Bu orbitaller ortonormaldir. Yani

$$\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \quad (2.60)$$

dir. Elektronların antisimetrik özelliğini hesaba katmak için çarpım dalga fonksiyonları, antisimetrik bir $\hat{A}$ operatörü tarafından tamamen simetrik hale getirilir;

$$\Phi = \hat{A} \prod_{k=1}^N \psi_k(k) \quad (2.61)$$

Burada antisimetrik operatörü, $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^p \hat{p}$ şeklinde tanımlanır. $\hat{p}$, bir permütasyon operatörüdür ve tüm elektron permütasyonlarının toplamıdır. $\hat{p}$ operatörünün ön kısmındaki işaret, çift bir permütasyon için pozitif, tek permütasyon için negative olduğunu gösterir. Sonuçta, Denk. (2.61) Slater determinanı olarak adlandırılan bir determinant şeklinde yazılabilir;

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad \Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (2.62)$$

HF yaklaşımında hamiltonienin beklenen değeri,

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij | \frac{1 - \hat{p}_{ij}}{r_{ij}} | ij \rangle \text{ ifadesinden bulunur ve sonuçta}$$

$$\langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}] \quad (2.63)$$

eşitliği yazılır. Burada 2. terim, Coulomb integralini,

$$J_{ij} = \langle ij | \frac{1}{r_{ij}} | ij \rangle = \iint dx_2 dx_1 |\psi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 \quad (2.64)$$

ve değiş-tokuş integralini,

$$K_{ij} = \langle ij | \frac{1}{r_{ij}} \hat{p}_{ij} | ji \rangle = \iint dx_2 dx_1 \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(1) \quad (2.65)$$

içermektedir. Coulomb integrali J_{ij} , klasik elektrostatik enerjidir fakat değiş-tokuş integrali buna karşılık gelmemektedir ($J_{ij} > K_{ij}$).

HF denklemleri,

$$F|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} |\psi_j\rangle \quad (2.66)$$

şeklinde yazıldığında $F(1) = h(1) + v^{HF}(1)$ eşitliği ile F , Fock operatörü olarak tanımlanır. v^{HF} HF potansiyelidir ve

$$v^{HF}(j) = h(j) + \sum_{i=1}^N [J_i(j) - K_i(j)] \quad (2.67)$$

olarak ifade edilir. Ayrıca yukarıda verilen Fock operatörü hermityendir.

Denk. (2.66) kullanılarak orbital enerji,

$$\varepsilon_i = \langle i | F | i \rangle = h_i + \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.68)$$

şeklinde tanımlanır. Denk. (2.63)'de verilen beklenen değer bağıntısıyla HF yaklaşımında temel hal enerjisi,

$$\begin{aligned} E_g &= \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}] \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} [J_{ij} - K_{ij}] \end{aligned} \quad (2.69)$$

olarak yazılabilir. Sonuç olarak HF yaklaşımında sıfıncı mertebe Hamiltonien

$H_0 = \sum_i F(i)$ ve enerji $E_o = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ şeklinde olur. Denk. (2.69)'da temel durum enerjisi,

$$E_g = E_0 + E_1 \quad (2.70)$$

olarak ifade edilir. Bu bağıntıda ilk sıra terimi ise

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Phi_A | H - H_0 | \Phi_A \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (2.71)$$

HF yaklaşımı sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) ve sınırlandırılmamış (UHF) olmak üzere iki farklı yaklaşım içermektedir. RHF yaklaşımında HF dalga fonksiyonu, toplam elektron spinlerinin bir öz fonksiyonudur. Bu yaklaşım kapalı kabuk sistemler içindir. RHF yaklaşımına kıyasla UHF'nin kullanımı enerji değişimini genel olarak azaltabilir. Bu nedenle açık kabuklu sistemler için UHF, nümerik hesaplamalarda sıklıkla kullanılır. Ancak UHF yaklaşımının kullanımında HF dalga fonksiyonu toplam elektron spinin öz fonksiyonu değildir. Bu durum spin ilavesi olarak adlandırılır. Toplam elektron spininin öz fonksiyonunu elde etmek için farklı UHF dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarının biçimlendirilmesine ihtiyaç vardır (Zhang, 1999).

2.5.3. Hartree-SCF metodu

Self-Consistent Field (SCF) metodu, Hartree tarafından açıklanan bir metottur ve Öz Uyumlu Alan Metodu olarak bilinir. Atomik elektronların etkisini hesaplayan bu metot atomik potansiyelle birlikte enerji öz değeri ve dalga fonksiyonunu açıklar. Çok elektronlu atomun enerji ve dalga fonksiyonları da bu metotla nümerik olarak hesaplanabilir.

Atom numarası Z olan N elektronlu bir sistemde her bir elektron, bir diğer $(N-1)$ tane elektronun yük yoğunluğuna göre merkezi bir potansiyelde hareket eder. Schrödinger denklemi, merkezi alanda her bir elektron için çözülür ve sonuçta elde edilen dalga fonksiyonunun daha önce hesaplanan dalga fonksiyonuyla uyumu incelenir.

Atomik dalga fonksiyonu, tek elektronlu ortonormal dalga fonksiyonlarının çarpımı ile verilir;

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (2.72)$$

Moleküler dalga fonksiyonları ψ_k ve enerjileri E_k için yukarıdaki ifadelerin matematiksel gösterimi;

$$\hat{H}_k \psi_k(r_k) = E_k \psi_k(r_k) \quad (2.73)$$

$$H_k = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W(r_k) \right] \quad (2.74)$$

$$W(r_k) = V_c(r_k) + V_k(r_k) \quad (2.75)$$

şeklindedir. Burada $V_c(r_k)$ elektron-elektron Coulomb enerjisi, $V_k(r_k)$ ifadesi de $\langle e^2/r_{jk} \rangle$ terimidir. Bu denklemler iterasyon yapılarak çözülür. Merkezi yaklaşım potansiyeli için $W(r_k)$ deneme fonksiyonu olarak tahmin edilir ve burada $W^{(1)}(r_k)$ ile gösterilir;

$$W(r_k) \rightarrow W^{(1)}(r_k) \quad (2.76)$$

Elektronun dalga fonksiyonları bu yaklaşım potansiyelinde;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + W^{(1)}(r_k) \right] \psi_k^{(1)}(r_k) = E_k^{(1)} \quad (2.77)$$

ifadesiyle hesaplanır. Birinci mertebede dalga fonksiyonları olan $\psi_k^{(1)}(r_k)$ ile yük yoğunluğu $e^2 |\psi_k^{(1)}(r_k)|^2$ hesaplanır. Bir önceki sonuçlar yardımıyla ikinci mertebe atomik potansiyel için de $\psi_k^{(2)}(r_k)$ bulunur. Bu işlem adımları başlangıçtaki değer

sonuçta elde edilene kadar yani $W^{(n+1)}(r_k) \cong W^{(n)}(r_k)$ sonucuna kadar devam edilir. Bu sonuçlar içerisinde en küçük enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu öz fonksiyondur. Başlangıçta kabul edilen değer ile sonuçta elde edilen değer uyumundan dolayı bu metoda Öz Uyumlu Alan Metodu denir.

Helyum atomu için HF metodunu uygulamada iki elektron dalga fonksiyonu,

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1)\psi(r_2) \quad (2.78)$$

şeklinde yazılır. 2. elektronun olasılık dağılımı, $\psi^*(r_1)\psi(r_2)dr_2$ şeklinde yazılır. Böylece 1. elektronun 2. elektron nedeniyle r_1 noktasında sahip olduğu etkin potansiyel enerji,

$$V_i^{etkin}(r_i) = \sum_{j \neq i}^N \langle \psi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_j(r_j) \rangle \quad (2.79)$$

$$V_1^{etkin}(r_1) = e^2 \int \psi^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(r_2) dr_2 \quad (2.80)$$

olur. Burada etkin Hamiltonien operatörü,

$$H_1^{etkin}(r_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + V_1^{etkin}(r_1) \quad (2.81)$$

şeklindedir. Etkin Hamiltonyenin Schrödinger denklemi,

$$H_1^{etkin}(r_1)\psi(r_1) = \varepsilon_1\psi(r_1) \quad (2.82)$$

olarak verilir. Bu denklem helyum atomu için Hartree denklemidir. Fock tarafından Hartree dalga fonksiyonlarının antisimetrik olması gerektiği yorumu katılmıştır. Böylece antisimetrik dalga fonksiyonunun kullanımıyla Denk. (2.82)'ye HF denklemi denir.

HF denkleminin çözümü helyum için en iyi orbital dalga fonksiyonunu verir. Helyumun Hamiltonieni ile enerji değeri bulunabilir;

$$E = \iint \psi^*(r_1)\psi^*(r_2)\hat{H}\psi(r_1)\psi(r_2)d\tau_1d\tau_2$$

$$E = \iint \psi^*(r_1)\psi^*(r_2)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right]\psi(r_1)\psi(r_2)d\tau_1d\tau_2 \quad (2.83)$$

olur. Normalizasyon şartı, $\int \psi^*(r_i)\psi(r_i)d\tau_i = 1$ olduğu için,

$$E = \underbrace{\int \psi^*(r_1)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}\right]\psi(r_1)d\tau_1}_{I_1} + \underbrace{\int \psi^*(r_2)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}\right]\psi(r_2)d\tau_2}_{I_2} + \underbrace{\iint \psi^*(r_1)\psi^*(r_2)\frac{e^2}{r_{12}}\psi(r_1)\psi(r_2)d\tau_1d\tau_2}_{J_{12}} \quad (2.84)$$

olarak yazılır. Sonuçta,

$$E = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (2.85)$$

şeklinde kısaca yazılabilir. Burada I_1 ve I_2 tek elektronlu etkileşme integrali, J_{12} ise Coulomb integrali olarak adlandırılır.

2.5.4. Elektron korelasyon enerjisi

HF enerjisi genellikle deneysel değerlerin (toplam enerji) yaklaşık % 1'i içindedir. Bununla birlikte HF enerjisi, iki spektroskopik durum arasında enerji farklılıklarıyla ilgili bir durumdur. Bu enerji farklılıkları çoğunlukla her iki durumun toplam enerjisinin % 1'inden daha fazla değildir.

Toplam enerjideki küçük mutlak hatalar bizi bu farklılıklarda büyük göreceli hatalara götürür. Bu nedenle HF metodundan daha iyi enerji değerleri veren kuantum

mekaniksel hesaplamalarla ilgili önemli sonuçlar mevcuttur. Bununla birlikte daha çok doğru hesaplamalar için bir çeşit referans noktası olarak bu metod kullanılmaktadır. Bu metotta E_{HF} , dalga fonksiyonu ψ_{HF} 'ye karşılık gelen ve verilen bir durumun HF enerjisi olarak tanımlanır. Hem E_{HF} hem de ψ_{HF} , rölativistik olmayan Hamiltonienin tam (exact) dalga fonksiyonu ψ_{exact} ve tam (exact) enerjisi E_{exact} için yaklaşımlardır (Löwdin,1959), elektron korelasyon enerjisini,

$$E_{corr} = \langle H \rangle (exact) - \langle H \rangle (HF) \equiv E_{exact} - E_{HF} \quad (2.86)$$

şeklinde tanımlanmıştır. HF metodunda korelasyon enerjisi, elektron çiftleri arasında (özellikle antiparalel spin elektronları) Coulomb etkileşiminin tamamıyla açıklanamayacağını ifade eder. Paralel spin elektronları Pauli ilkesi tarafından ayrı tutulur ve antiparalel spin elektronlardan daha iyi tanımlanır. E_{exact} değeri, rölativistik olmayan Hamiltonienin tam enerjisidir. Bu nedenle deneysel enerjiyle tamamen aynı değildir. Korelasyonun kesin bir değeri, tamamen antisimetrik olduğu için ψ_{HF} içinde dahil edilir. E_{corr} , ψ_{HF} 'nin içine katılmayan korelasyon etkilerini temsil eder (Erkoç ve Uzer, 1996).

2.5.5. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

Fonksiyonel kavramı, herhangi bir fonksiyonun fonksiyonu olarak tanımlanır. Elektron olasılık yoğunluğu ρ , yarıçap vektörü r olarak konumlanan uzayda $\rho(r)$ şeklinde bir noktanın r 'sinin fonksiyonudur. Elektron dağılımının enerjisi E , olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur ve $E = f(\rho)$ olarak verilir. Böylece E , $E = [\rho(r)]$ şeklinde yazılan r 'nin bir fonksiyonelidir. V potansiyel enerji ve ψ_0 , verilen bir potansiyelde dalga fonksiyonudur. Yani ψ_0 , V nin ve ρ nun bir fonksiyonudur. Yani

$$\psi_0 = \psi_0[V] = \psi_0[\rho] \quad (2.87)$$

dır. Enerji de r nin bir fonksiyoneli olarak

$$E[r] = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0[r] E \psi_0[r] d\tau \quad (2.88)$$

şeklinde yazılabilir. K bir operatör olarak

$$K = \left\{ -\nabla_i^2 - \sum Z_I / r_{Ii} + \int \rho(r_2) / r_{12} dr_2 + V^{XC}(r_1) \right\} \quad (2.89)$$

eşitliği ile verilir ve 2. elektronun etrafındaki 1. elektron için HF teorisindeki Fock operatörüne benzemektedir. Böylece Kohn-Sham denklemleri,

$$K\psi_i = E_i\psi_i \quad (2.90)$$

şeklinde yazılır. Denk. (2.89)'daki Z_I çekirdek yüküdür. K operatöründe, Hartree-Fock operatöründen farklı bir durum göze çarpmaktadır. Burada $V^{XC}(r_1)$ teriminde yer almaktadır. Kohn-Sham denklemleri bir elektronlu denklemleri, ψ_i 'de tek elektronlu uzay orbitalidir ve

$$\rho(r) = \sum |\psi_i|^2 \quad (2.91)$$

olarak tanımlanır. Denk. (2.90)'da ilk üç terim sırasıyla elektron kinetik enerjisi, çekirdek-elektron Coulomb çekimi ve r_1, r_2 noktalarındaki yük dağılımlarının itmesidir. Kuantum etkilerinin tümü değiş-tokuş korelasyon potansiyeli V^{XC} 'yi içerir ve

$$V^{XC} = \frac{\delta E^{XC}}{\delta \rho} \quad (2.92)$$

şeklinde fonksiyonel bir türev olarak yazılır (Atkins ve Friedman, 1997). E^{XC} , değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak $E^{XC} = E^X + E^C$ şeklinde tanımlanabilir. Burada E^X değiş-tokuş enerjisi, E^C ise korelasyon enerjisidir. Değiş-tokuş enerjisi, aynı

spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi iken korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu iki toplamdan her biri *lokal yoğunluk yaklaşımı* ve *gradyan fonksiyonelleri* olarak ayrı ayrı ele alınabilir. Lokal yoğunluk yaklaşımı olarak kullanılan ilk yaklaşım, $E^{XC} = E_S + E_{VWN}$ eşitliğini ifade eder. Burada E_S , bir Slater fonksiyoneli ve E_{VWN} Vosko, Wilk ve Nusair (1980) tarafından tanımlanan bir fonksiyoneldir. Bu durumda her iki fonksiyonel de homojen bir elektron yoğunluğu olarak düşünülür. Bu yaklaşımda sonuçlar yeterli değildir ve basit hidrokarbonlar için 50 kcal mol⁻¹'den daha büyük hatalar gözlenir.

Gradyan fonksiyoneller, sabit yük yoğunluğu yerine uzaydaki yük yoğunluğunun varyasyonunu ele alır. BLYP yaklaşımı olarak iki gradyan fonksiyonelinin birleşimi $E^{XC} = E_B + E_{LYP}$ olarak verilir. Burada E_B , (Becke, 1988) tarafından, E_{LYP} ise Lee, Yang ve Parr tarafından tanımlanmış fonksiyonellerdir. Bu fonksiyoneller deneysel çalışmalarla uyum konusunda gelişmelere neden olmuştur. Asetilen, etilen ve etan bileşikleri için teorik ve deneysel değerler arasında ortalama fark azaltılmıştır (3 kcal mol⁻¹ den daha küçük değer).

2.5.6. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonel teorisi

B3LYP notasyonu, 3 parametrelili ampirik fonksiyonel anlamına gelir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi yine $E^{XC} = E^X + E^C$ olarak ifade edilir. İlk kısım lokal, ikinci kısım bir gradyan yaklaşımıdır (Foresman ve Frisch, 1996). Değiş tokuş enerjisi,

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2}(3/4\pi) \int \rho^{4/3} d\tau \quad (2.93)$$

şeklinde yazılır. Burada E_{LDA}^X ve HF değiş-tokuş enerjisi arasındaki farkla çarpılan düzeltilebilir bir c_0 parametresi kullanılır. Sonuçta,

$$E^X = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X \quad (2.94)$$

olur. Burada

$$\Delta E_{B88}^X = \Delta E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\tau, \quad x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla \rho| \quad (2.95)$$

eşitliğinde ΔE_{B88}^X , Becke tarafından verilen bir gradyan düzeltmesidir (Becke, 1988).

$E^{XC} = E^X + E^C$ toplamında ikinci kısım ise

$$E^C = E_{VWN3}^C + c_c (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.96)$$

olarak yazılır. B3LYP, bugünkü kullanımda E^{XC} 'nin tartışılabilir en iyi tahminidir. Metan, asetilen, etilen ve etan için $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ değerinde deneysel çalışmalarla uyumluluk elde edilir (Rogers, 2003).

2.6. Temel Setler

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel ifadesi olarak tanımlanır. Moleküler orbital atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir. Çünkü moleküller atomlardan oluşur ve aynı cins atomlar farklı moleküllerde benzer özellikler gösterir. ψ_i moleküler orbital, ϕ_μ atomik orbital olmak üzere

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.97)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada $c_{\mu i}$, moleküler orbital açılım katsayılarıdır. Atomik orbital ϕ_μ ise temel fonksiyonları temsil eder. Hidrojen benzeri fonksiyonlar (ortogonal), Slater tipi fonksiyonlar (ortogonal olmayan), Gaussian tipi fonksiyonlar bunlara örnektir.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.98)$$

biçiminde yazılır. Burada α , fonksiyonun genişliğini tanımlayan bir sabittir. c ise α , n , l , m ve n 'ye bağlı bir sabittir. Örneğin s , p_y , d_{xy} tipi fonksiyonları sırasıyla,

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.99)$$

şeklinde yazılır ve bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.100)$$

olarak yazılır. Burada $d_{\mu p}$ 'ler, her hangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitleri simgeler. Sonuç olarak moleküler orbital bağıntısı,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.101)$$

şeklinde verilmektedir.

Atomik orbitaller için çok sayıda temel set sunulmuştur. Bunlardan biri minimal temel setlerdir ve herhangi bir atom için gereken sayıda temel fonksiyon içermektedir. Örnek;

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte iki veya daha fazla fonksiyon içermektedir. Örnek;

$H : 1s, 1s'$

$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$

Burada (') işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şekillerini değiştirmezler. Polarize temel setler, atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin, 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G* (6-31G(d)) gibi temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını dikkate alır. Hidrojen atomunda p orbitali de dikkate alınırsa temel setler; 6-31G** (6-31G(d,p)) şeklinde gösterilir (Lewine, 1991).

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (2.102)$$

şeklinde yazılabilir. Karbon ve azot atomları için de s ve p atomik orbitalleri

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}), \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_k, \vec{r}) \quad (2.103)$$

$$\phi'_{2p_x}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{p_x}(a'_{2k}, \vec{r}) \quad (2.104)$$

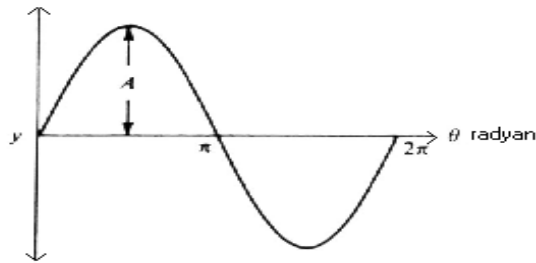
$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}), \quad \phi''_{2p_x}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{p_x}(a''_{2k}, \vec{r}) \quad (2.105)$$

olarak yazılabilir. $(3z^2 - r^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2) \exp(-\alpha_d r^2)$ şeklinde 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır. Karbon ve azot atomları için d orbitali reel bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır; $\phi_d = g_d(a_d)$ şeklinde verilmektedir ve ϕ', ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısmına karşılık gelmektedir (Hariharan, 1973).

2.7. Spektroskopi

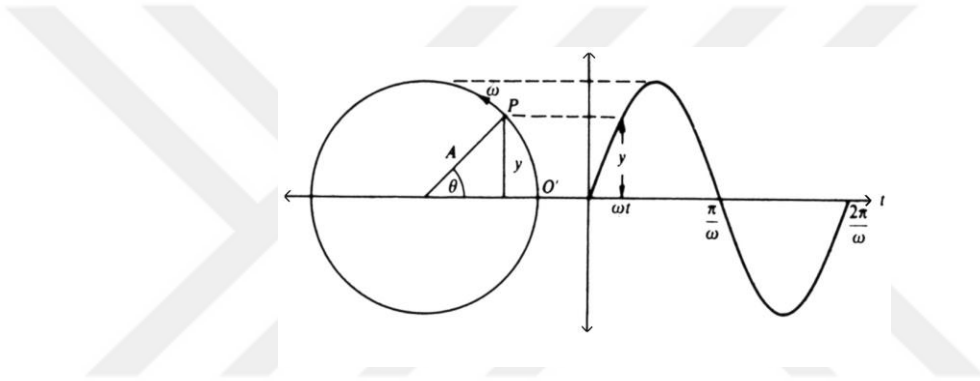
Moleküler spektroskopi, elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşmesinin çalışması olarak tanımlanır. Atomların yapısı en doğru şekilde ancak atomik spektroskopik yöntemler ile anlaşılabilir. Yani herhangi bir yöntem [optik, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Elektron Spin Rezonans (ESR),...] ile atomun saldığı ya da soğurduğu ışınım enerjileri gözlenerek ve incelenerek atomun yapısı hakkında fikir edinilebilir (Aygün ve Zengin, 1994). Spektroskopik yöntemlerde, maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara yönelik olarak ele alınır. Yani spektroskopik yöntemlerde üzerine uyarıcı tanecik (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) veya ışın gönderilen örneğin, uyarıcıya karşı davranışı ölçülür.

Elektromagnetik dalga ya da elektromagnetik ışıma, boşlukta ışık hızıyla hareket eden bir enerji türüdür. İvmeli hareket eden bir q yükü, kendisinden r kadar uzakta bir elektrik alan (E) ve magnetik (B) alan oluşturur. Elektromagnetik dalga birbirlerine dik olarak hareket eden elektrik ve magnetik alan bileşenleri bir elektromagnetik dalga oluştururlar. Birbirine dik olarak titreşen elektrik ve manyetik alanlardan oluşur ve madde spektrum vermek için bu alanlarla etkileşir. Titreşim doğrultuları yayılma doğrultularına dik olduğundan enine dalgalardır. Herhangi bir basit harmonik dalga, sinüs dalgası özelliklerine sahiptir. Şekil 2.8’de çizildiği gibi $y = A \sin \theta$ ile belirlenir.



Şekil 2.8. $y = A \sin \theta$ eğrisi (Banwell ve McCash, 1994)

Burada y , maksimum değeri A olan yer değiştirme ve θ , 0 ve 360° (ya da 0 ve 2π radyan) arasında değişen açıdır. Bu gösterimin hareket eden bir dalgayla ilgisi, Şekil 2.9'un sol yanının düşünülmesiyle görülebilir. Bir P noktası, A yarıçaplı dairesel bir yolda düzgün ω (rad s^{-1}) açısal hızı ile hareket eder. P 'nin O 'dan geçtiği anda zaman ölçülürse, t saniye sonra P 'nin $\theta = \omega t$ (radyan) açısı ile açıklandığı düşünülebilir. Onun düşey bileşeni $y = A \sin \theta = A \sin \omega t$ 'dir ve zamana göre bu yer değişimi, Şekil 2.9'un sağ yanındaki gibi çizebiliriz. $2\pi/\omega$ saniyelik bir zaman sonra P , bir devir tamamlayarak O 'ya geri dönecektir. P 'nin daha fazla devri, çizimi tekrarlayacaktır ve yer değişimi Şekil 2.9'daki grafikte, zamanın sürekli fonksiyonu olarak açıklanabilir.



Şekil 2.9. Bir P noktasının düzgün ω açısal hızı ile dairesel hareket terimlerinde bir sinüs eğrisinin açıklanması

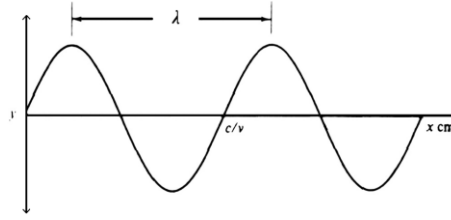
Eğri, bir saniyede $\omega/2\pi$ kez kendini tekrarlayacaktır ve bu dalga'nın frekansı, ν olarak tanımlanır. Frekans SI biriminde Hertz (Hz) olarak gösterilir ve saniyenin tersi (s^{-1}) boyutlarına sahiptir. O zaman dalga hareketinin basit denklemi,

$$y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \nu t \quad (2.106)$$

olarak yazılabilir. Şimdiye kadar zamanla yer değişim tartışıldı. Fakat ilerleyen bir dalga'nın tabiatını düşünmek için yer değişimiyle (x) de ilgilenilecektir. Bunun için temel uzunluk-zaman ilişkisi, $x = ct$ ile yazılır. Burada x , c hızında t zaman aralığında alınan yoldur. Sonuçta Denk. (2.106),

$$y = A \sin 2\pi \nu t = A \sin \frac{2\pi \nu x}{c} \quad (2.107)$$

olarak bulunur ve dalga, Şekil 2.10'daki gibi gösterilir.



Şekil 2.10. λ dalga boylu ilerleyen bir dalga

v frekansı yanında, dalgayı karakterize edeceğimiz diğer bir nicelik de tam bir devir süresince alınan yol olan dalga boyu λ 'dır. Hız, saniye başına metre ve v saniyede devir olduğu için $\lambda = c/v$ olur. Böylece,

$$y = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2.108)$$

elde edilir. Spektroskopide dalga boyları, birimsel bir değişimde ifade edilir. Öyle ki belirli bir sınırdan, dalga boyu 10'un daha büyük katlarını içermez. Böylece mikrodalga bölgesinde λ cm ya da mm'lerle ölçülürken infrared'te genellikle mikrometrelerle (μm) verilir (genellikle mikron denir). Burada $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ 'dir. Görünür ya da ultraviyole bölgede λ , genellikle, nanometrelerle (10^{-9} m) ifade edilirken arada sırada SI olmayan Å biriminde yazılabilir ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ya da $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ Å}$). Elektromanyetik radyasyonun karakterize edildiği üçüncü bir şekil daha vardır ve bu dalga sayısı $\bar{\nu}$ terimlerindedir. Formüsel olarak bu santimetrede ifade edilmiş dalga boyunun tersi olarak tanımlanır. $\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ cm}^{-1}$ ve bundan dolayı, $y = A \sin 2\pi \bar{\nu} x$ olarak da yazılabilir.

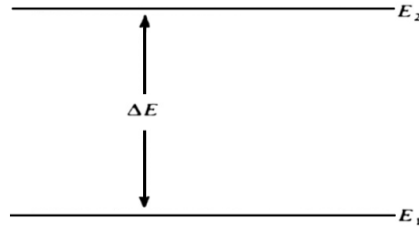
2.7.1. Enerjinin kuantizasyonu

Son yüzyıllardaki deneysel veriler, maddenin önceden kabul edilen sürekli enerji alabileceğine oldukça zıt olmuştur. 1900'de Max Planck "bir osilatörün enerjisinin süreksiz olduğu, onun enerjisindeki herhangi bir değişimin yalnızca iki farklı enerji

halleri arasında bir atlamayla meydana geleceği” yeni bir fikir ileri sürdü. Bu fikir maddenin enerjisinin diğer formlarını kapsayacak şekilde genişletilmiştir.

Uzayda bir molekül, pek çok çeşit enerjiye sahip olabilir; Örneğin, ağırlık merkezi etrafında dönmesine bağlı olarak dönme enerjisine, denge konumlarında atomların periyodik yer değişimlerine bağlı olarak titreşim enerjisine, her bir atom yada bağ ile eşlik eden elektronların hareketine bağlı olarak elektronik enerjisine vb. sahip olacaktır. Kimyacı ya da fizikçiler, atomun ya da molekülün enerji hallerine aşinadır ve elektronun birkaç farklı enerji seviyelerinin birinde bulunabileceği fikrini kabul eder. Enerjiyi kuantize (kesikli) olarak konuşur. Aynı şekilde bir molekülün dönme, titreşim ya da diğer enerjileri de kuantizedir. Belirli bir molekül dönme, titreşim vb. enerji seviyelerinin bir değişimini gerçekleştirebilir. Bir seviyeden diğerine yalnızca sonlu miktarda bir enerji soğurarak, ani olarak yapar. Bir sistemin iki mümkün enerji hallerini düşünelim.

Örneğin, bir molekülün iki dönme enerjisi aşağıdaki şekildeki gibi E_1 ve E_2 isimlendirelim.



Şekil 2.11. E_1 ve E_2 enerji seviyeleri

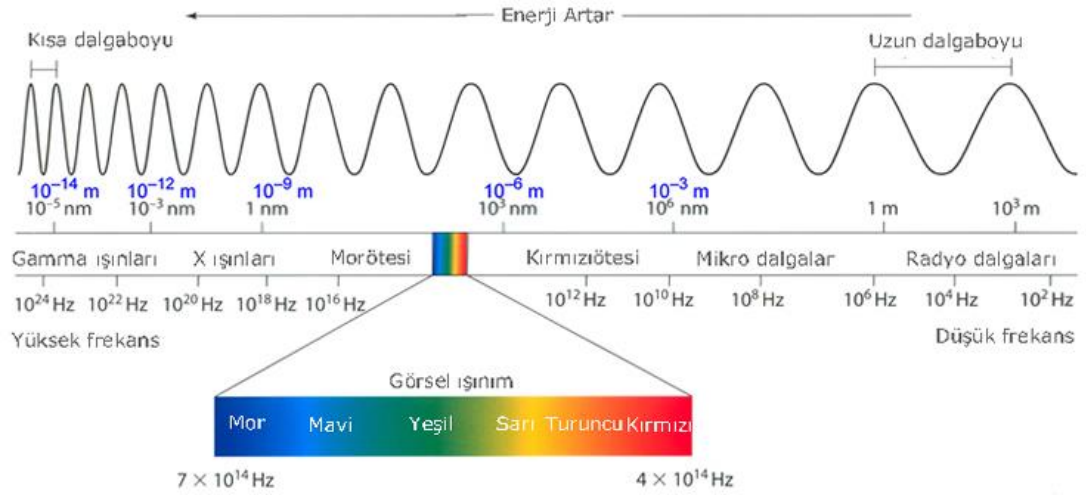
Bu seviyeleri ayırmak için kullanılmış 1 ve 2 indisleri gerçekte kuantum sayılarıdır. Geçişler, $\Delta E = E_2 - E_1$ miktarda enerji koşuluyla, E_1 ve E_2 seviyeleri arasında sistem tarafından ya soğurulup ya da yayımlandığında oluşur. Planck, bu şekilde soğurulan ya da yayımlanan enerjinin, elektromanyetik ışıma formunda olabileceği ve ışımının frekansının $\nu = \Delta E/h$ Hz, yani $\Delta E = h\nu$ gibi, basit forma sahip olduğunu önermiştir. Burada E enerjisi, joule biriminde ve h ise Planck sabiti olarak uluslararası bir sabittir. Bu öneri, deneysel olarak doğrulanmıştır. Bunun önemi, bir molekülü 1 halinde düşünerek ν frekanslı bir radyasyon ışıınımına tabi tutarsak, ($\nu = \Delta E/h$)

ışınımdan enerji soğurulacak ve molekül, 2 haline atlayacaktır. Molekül ile onun etkileşiminden sonraki ışımayı toplamak için yerleştirilmiş bir detektör, ışımının şiddetinin azaldığını gösterecektir. Geniş bir sınırdaki frekans kaplayan bir ışın kullansak bile (beyaz ışık) detektör enerjisinin yalnızca $\nu = \Delta E/h$ frekansında soğurulduğunu, diğer frekansların şiddetçe azalmadığını gösterecektir. Bu şekilde bir soğurma spektrumu oluşturulmuş olur. Farklı olarak molekül 2 halinde olabilir ve uygun miktarda ışıma ile 1 haline geçebilir. Bir detektör bu radyasyonun yalnızca $\nu = \Delta E/h$ frekansına sahip olduğunu gösterecektir ve önceki soğurma spektrumunu açıkça tamamlayıcı yayma spektrumu elde edilir.

Dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyeleri arasındaki gerçek enerji farkları çok küçüktür ve molekül başına joule cinsinden ölçülür. Bu birimlerde Planck sabiti $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ joule.s.molekül⁻¹ değerine sahiptir. Bununla beraber spektroskopiler, enerji halleri arasındaki geçişler sırasında soğurulan ya da yayımlanan ışımın (radyasyonun) farklı karakteristiklerini ölçerler ve sık sık enerji birimleriymiş gibi frekans, dalga sayısı ve dalga boyu kullanırlar.

2.7.2. Spektrum bölgeleri

Elektromagnetik ışımanın madde ile etkileşmesi sonucu, madde tarafından soğurulan ya da yayımlanan ışımanın sahip olduğu enerjiye, frekansa, dalga boyuna ve dalga sayısına göre elektromagnetik spektrum bölgeleri tanımlanmıştır. Elektromagnetik spektrum bölgeleri farklı spektroskopi dalları için çalışma alanları sağlamıştır. Bu bölgelerin isimleri ve her bölge için ortak atomik ya da moleküler geçişlere olanak sağlayan frekans ve dalga boyu değerleri Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Elektromagnetik spektrum bölgeleri (Wikipedia, 2012)

2.7.2.1. Radyo frekans bölgesi

3×10^6 - 3×10^{10} Hz frekans ve 10 m - 1 cm dalga boyu arasındaki spektrum bölgesidir. Enerji değişimi 0,001-10 joule/mol mertebesinde ve bu enerji aralığında bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesi sağlanabilmektedir. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR veya ESR) spektroskopileri bu bölgededir.

2.7.2.2. Mikrodalga bölgesi

3×10^{10} - 3×10^{12} Hz'lik frekanslara ve 1 cm - 100 μ m arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu bölgede molekülün dönme hareketinden dolayı oluşan dönme enerji seviyeleri incelenir. Molekülün dönme seviyeleri arasındaki ayrılmalar, molekül başına 100 joule mertebesinde.

2.7.2.3. İnfrared (kızıl ötesi) bölgesi

3×10^{12} - 3×10^{14} Hz aralığındaki frekans bölgesidir ve bu bölgedeki dalga boyları 1 cm - 100 μ m arasındadır. Spektroskopi dalının çalışmış olduğu spektrum bölgesidir. Bu bölgede moleküllerin atomlarının titreşim hareketlerinden dolayı oluşan titreşim spektrumları incelenir. İnfrared (IR) spektroskopisi ile moleküldeki titreşim spektrumlarının aktif olabilmesi için titreşim hareketi esnasında elektrik

dipol moment değişimi olması gerekir. Enerji seviyeleri arasındaki fark, 10^4 joule/mol seviyelerindedir.

2.7.2.4. Görünür ve ultraviyole bölgesi

3×10^{14} - 3×10^{16} Hz frekans ve 1 μ m - 10 nm arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Elektronik spektroskopisinin [UV (Ultraviyole)] çalışmasına olanak sağlayan bölgedir. Bu bölgede bir atomun ya da molekülün son yörüngesinde bulunan valans elektronlarının uyarılmasıyla oluşan enerji değişimleri incelenir. Valans elektronların enerjileri arasındaki ayrılmalar, molekül başına 100 kJoule mertebesindedir.

2.7.2.5. X-ışını bölgesi

3×10^{16} - 3×10^{18} Hz frekans aralığında ve 10 nm - 100 pm dalga boyu bölgesindedir. Bir atomun ya da bir molekülün iç elektronlarını içeren enerji değişimleridir. 10.000 kJoule mertebesindedir.

2.7.2.6. γ -ışını bölgesi

3×10^{18} - 3×10^{20} Hz frekans ve 100 pm - 1 pm arasındaki dalga boylarına sahip olan spektrum bölgesidir. Bu spektrum bölgesi diğer spektrum bölgelerine kıyasla en büyük enerji aralığında çalışan bölgedir. Çekirdeği oluşturan proton ve nötron gibi parçacıkların yeniden düzenlenmesini sağlayan enerji değişimleri bu bölgede incelenir (Banwell ve McCash, 1994). Atom, gram başına 10^9 - 10^{11} joule mertebesinde enerjilere sahiptir (Banwell ve McCash, 1994).

2.8. Elektron Spin Rezonans

2.8.1. Açısal momentum ve manyetik moment

Klasik fizik, ölçülebilen tüm niceliklerde olduğu gibi açısal momentumun da sürekli değerler alabileceğini, V hızı ile dönen m kütleli bir parçacığın açısal momentum

vektörünün her zaman dönme düzlemine dik olacağını söyler. Kuantum mekaniği ise açısal momentumun kuantumlu ve sadece kesikli değerler alabilen vektörel bir nicelik olduğunu söyler. Göreli olmayan ve xy -düzleminde bir V hızı ile dönen m kütleli parçacığın klasik açısal momentumu,

$$|L_z| = |(mr \times V)| = mVr \quad (2.109)$$

biçimindedir. Bu denklemde, m parçacığın kütlesi, V hızı ve r ise parçacığın dönme yarıçapıdır. Eğer bu parçacık bir e elektrik yüküne sahip ise, parçacığın yörünge hareketinden dolayı meydana gelen akım,

$$I = -e/T = \frac{-ev}{2\pi r} \quad (2.110)$$

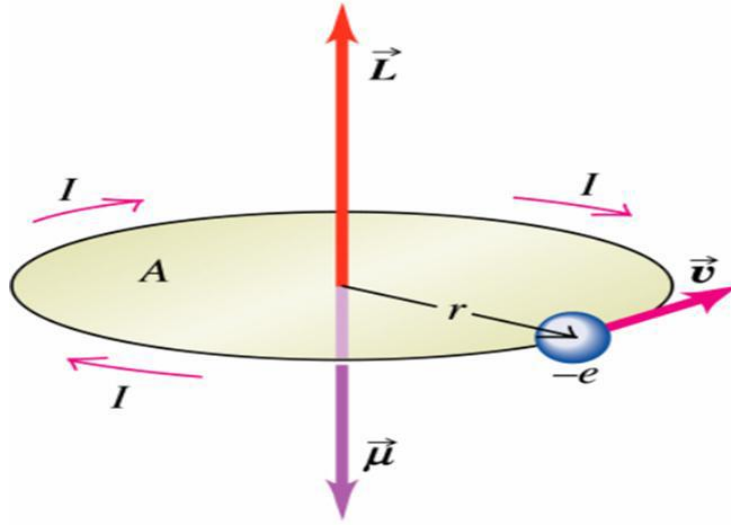
olur. Bu akım da, dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik alan meydana getirir ve bu da manyetik dipol momentine eşdeğerdir (Şekil 2.13). Parçacığın yörünge düzlemi içinde kalan alanı A ile gösterilirse, parçacığın manyetik dipol momentini,

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (2.111)$$

$$\mu_z = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{-evr}{2} \quad (2.112)$$

olur. Denk. 2.112 m ile çarpılıp bölündüğünde,

$$\mu_z = \frac{-emvr}{2m} \quad (2.113)$$



Şekil 2.13. r yarıçaplı yörüngede V çizgisel hızı ile hareket eden $-e$ yüklü parçacığın L açısal momentumunun ve I yörüngesel manyetik momentinin gösterimi

Bu denklem ile Denk. (2.109) birlikte düzenlenirse,

$$\mu_z = \frac{-e}{2m} L_z \quad (2.114)$$

şeklinde yazılabilir. $\beta = \frac{eh}{2m}$ Bohr manyetonu tanımından yararlanarak Denk.

(2.114),

$$\mu_z = -g\beta \frac{L_z}{\hbar} \quad (2.115)$$

biçiminde yazılır. Yörünge açısal momentumun z bileşeni kuantumlu olup, L_z bileşeninin büyüklüğü,

$$|L_z| = m_\ell \hbar \quad (2.116)$$

dır. Burada m , $+e$ den $-e$ ye kadar $(2l+1)$ tane değer alır ve yörüngesel manyetikaçılal kuantum sayısı olarak bilinir. Denk. (2.116), Denk. (2.115)'de yerine yazılırsa,

$$\mu_z = -g_l \beta m_l \quad (2.117)$$

olur. Elektronun spin dipol moment, kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır.

Yörüngesel dipol moment yaklaşımı esas alınır ve spin kuantum sayısı $S=1/2$ deneysel sonucu kullanılırsa, spin açılal momentumunun büyüklüğü,

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (2.118)$$

olur. Spin açılal momentumunun z bileşeni de,

$$|S_z| = m_s \hbar \quad (2.119)$$

biçiminde tanımlanır. Spin manyetik moment ile spin açılal momentumu arasındaki ilişki, yörünge durumuna benzer olarak ele alındığında,

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \beta \vec{S} \quad (2.120)$$

olur. Spin manyetik momentin z bileşeni ise,

$$\mu_{s_z} = -g_s \beta m_s \quad (2.121)$$

biçiminde olur. Burada m_s spin kuantum sayısı olup $+S$ den $-S$ ye kadar $(2S+1)$ tane değer alır. Yörüngesel hareket içermeyen; elektron spin açılal momentum durumunda $g_s = g_e = 2$ olup, boyutsuzdur (Bransden vd., 1989). Toplam manyetik

momente, hem yörünge hem de spin açısal momentumundan katkı gelir. Landé g faktörü veya spektroskopik yarıma faktörü olarak isimlendirilen g, bu katkıları içerir ve elektronun dolandığı elektronik yörünge hakkında bilgi verir. Elektronun ve çekirdeğin manyetik momentleri için Denk. (2.120), elektronun yükü $-e$ ve çekirdeğin yükü $+e$ olmak üzere,

$$\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_e = -g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \beta \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.122a)$$

$$\vec{\mu}_N = +g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \frac{\vec{I}}{\hbar} = g_N \beta_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (2.122b)$$

Atomik birim sisteminde $\hbar=1$ olduğu gözönüne alınırsa yukarıdaki ifadeler $\vec{\mu}_s = -g_s \beta \vec{S}$ ve $\vec{\mu}_N = -g_N \beta_N \vec{I}$ haline gelir. Denk. (2.122a) ve Denk. (2.122b)

eşitliklerinde, $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ sırasıyla elektron ve çekirdeğin spin açısal momentum vektörleri, m_j ve m_i elektron ve protonun kütleleri, β ve β_N sırasıyla Bohr manyeton ve nükleer manyeton olup değerleri $\beta = 9.27408 \times 10^{-21}$ erg/G ve $\beta_N = 5.05095 \times 10^{-24}$ erg/G'tur. Çekirdek ile elektronun yükleri zıt işaretli olduğundan manyetik momentleri de buna bağlı olarak zıt işaretlidir.

2.8.2. ESR'de rezonans koşulu

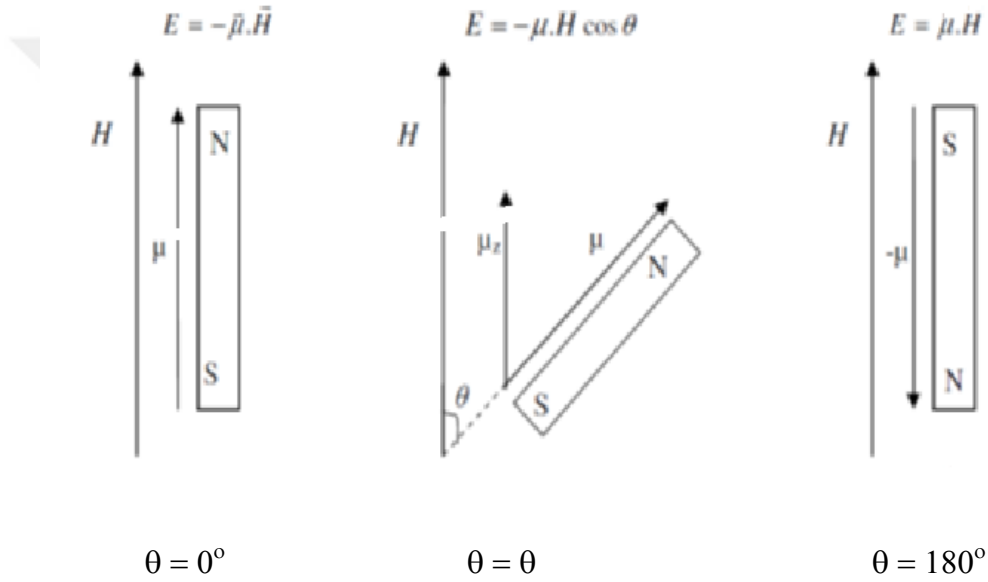
H şiddetinde bir manyetik alan içine manyetik dipol moment $\vec{\mu}$ olan bir sistem konulduğunda, sisteme

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.123)$$

biçiminde bir tork etki eder. Bunun yaptığı iş, yani manyetik dipol momentiyile alan arasındaki etkileşme enerjisi,

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.124)$$

şeklindedir. Burada θ , manyetik alan vektörü $\vec{H}$ ile manyetik moment vektörü $\vec{\mu}$ arasındaki açıdır. ESR'nin ilk tanımlarının çoğunda serbest elektron, $\vec{H}$ manyetik alanına konulan ve $\vec{\mu}$ manyetik momentine sahip küçük bir mıknatıs çubuğuna benzetilir (Wertz vd., 1972). Bu durum Şekil 2.14'de gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Manyetik alan içerisindeki klasik manyetik dipolün E enerjilerinin, manyetik alan ile manyetik dipol moment arasındaki θ açısının fonksiyonu olarak değişik açılar için değerlerinin gösterimi

Denk. (2.124)'deki manyetik moment elektronun spininden ileri geliyorsa, Denk. (2.122a) kullanılarak atomik birimlerde enerji,

$$E = -(-g\beta \vec{S}) \cdot \vec{H} = g\beta \vec{H} \vec{S} \quad (2.125)$$

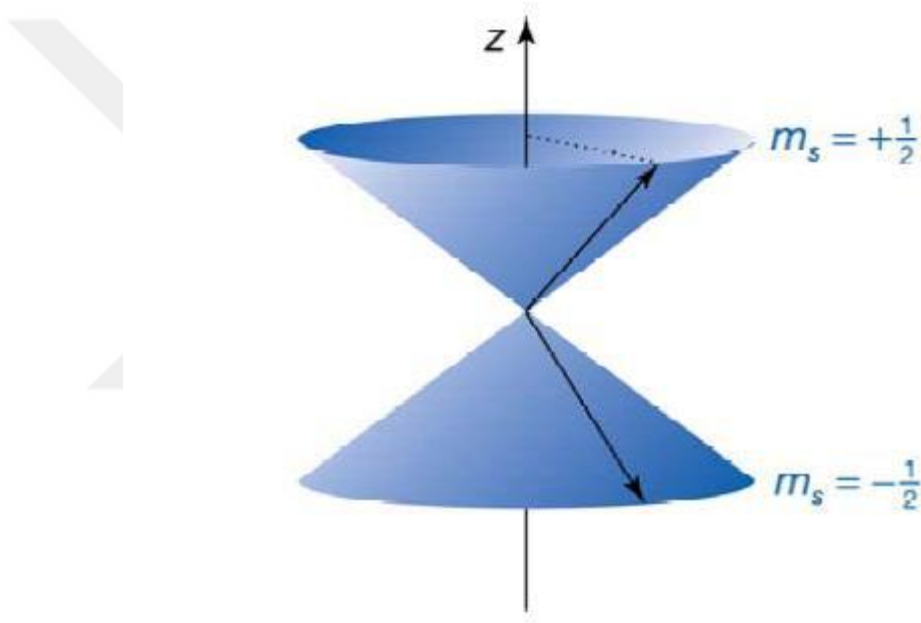
olur. Manyetik alan +z yönünde seçilirse yani $H = H_z$ durumunda, elektron spini doğrultusunda kuantumlanacaktır. Spini $S = 1/2$ olan elektron için S_z bileşeni m_s ile

gösterilir ve $m_s = -S, -S + 1, \dots, S - 1, +S = 2S + 1$ olduğundan, enerji seviyesi sayısı çokluk ifadesinden $2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$ bulunur, $m_s = -1/2, +1/2$ olmak üzere iki değer alır ve Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

Bu durumda Denk. (2.125)

$$Em_s = g\beta Hm_s \quad (2.126)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.15. Elektron spin vektörünün $m_s = 1/2$ ve $m_s = -1/2$ için manyetik alanda yönelimi

Spin vektörü manyetik alan etrafında bir koni yüzeyi süpürecek biçimde bir presesyon hareketi yapar ve alan doğrultusundaki izdüşümü,

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (2.127)$$

dır. Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre enerji, belirli iki değer alır.

$$E_{+1/2} = g_s \beta H_z \left(+\frac{1}{2} \right) = \left(+\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.128 \text{ a})$$

$$E_{-1/2} = g_s \beta H_z \left(-\frac{1}{2} \right) = \left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \quad (2.128 \text{ b})$$

biçiminde elde edilir.

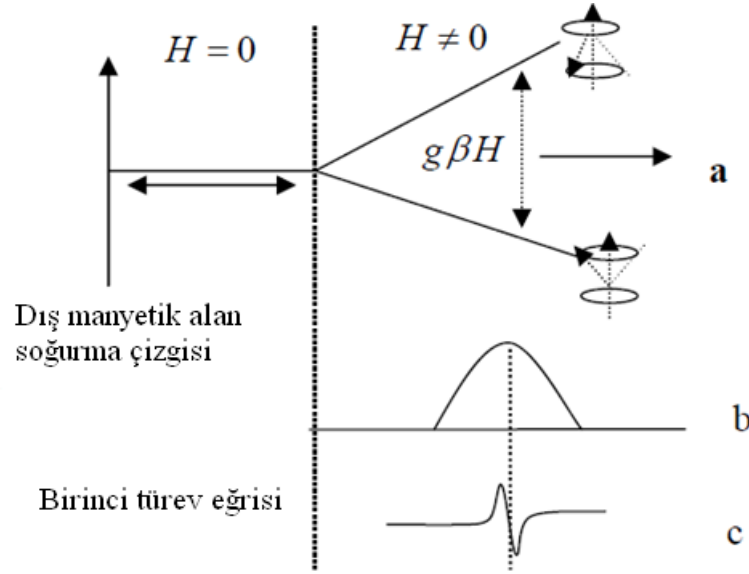
Bu enerji seviyeleri manyetik alan uygulanmadan önce dejeneredir. Manyetik alan uygulandığında dejenerlik ortadan kalkar ve uygulanan alanla orantılı olarak enerji seviyelerinin arası ayrılır. Denk. (2.12a) ve Denk. (2.128b)'deki iki enerji seviyesi arasındaki fark,

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = \left(\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z - \left(\left(-\frac{1}{2} \right) g_s \beta H_z \right) = g_s \beta H_z \quad (2.129)$$

olur (Atherton, 1973). Elektronu, bu seviyeler arası enerji farkına eşit, yani;

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.130)$$

kadar enerji taşıyan bir elektromanyetik dalga (mikrodalga) gönderilirse, elektron üst enerji seviyesine uyarılır. Böylece iki Zeeman enerji seviyesindeki spinlerin Boltzman dağılımına uygun olarak mikrodalga alanları geçişler yaptırır. Bu esnada elektron enerji soğurduğundan bir sinyal gözlenir. İşte bu Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR)'ın gerekli ve yeterli şartıdır. Teknik nedenlerden dolayı genellikle soğurmanın birinci türev veya ikinci türev eğrisi çizdirilir (Başkan, 2004). Bu çizim Şekil 2.16' de gösterilmiştir. ESR geçişleri rezonans koşulunun sağlandığı H_z manyetik alanı ve ν frekansında gözlenir. Serbest elektron için $g = 2.0023$ olup $\nu = 9.5$ GHz frekanslı bir mikrodalga için ESR geçişi, $H_z = 3390$ Gauss'ta gözlenir (Aydın, 2006).



Şekil 2.16. a) Dış manyetik alan içinde elektronun enerji seviyelerinin yarılması b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali c) Soğurma sinyalinin birinci türevi

2.9. Spin Hamiltonieni

Spin Hamiltonieni, ilk olarak 1951 yılında Abraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır (Birey, 1989). Denk. (2.131)'de bulunan sonuç, sadece elektron-Zeeman etkileşmesi dikkate alınarak bulunmuştur. Ancak, kristal içindeki paramanyetik merkezin veya iyonun manyetik alan içindeki enerjisini ifade eden Hamiltonien, çeşitli terimlerden meydana gelmiştir. EPR için önemli olan Hamiltonien terimleri,

$$\mathcal{H} = \beta H g_s S - \beta_N H g_N I + SI + \alpha S_1 S_2 + \dots \quad (2.131)$$

şeklindedir. Denk. (2.131)'deki birinci terim dış manyetik alan ile elektron spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *Elektron Zeeman* terimidir. İkinci terim dış manyetik alan ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *Çekirdek Zeeman* terimidir.

Üçüncü terim elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eden *Aşırı İnce Yapı* terimidir. Dördüncü terim iki veya daha fazla elektron spinleri

arasındaki etkileşmeyi temsil eden *İnce Yapı Etkileşme Enerji* terimidir. Beşinci terim çekirdek spinleri arasındaki *Çekirdek Dört Kutup (Kuadrupole)* terimidir. Altıncı terim *Spin-Yörünge Etkileşmesi*'ni temsil eder. Bazı özel durumlarda bu terimlere ek olarak, sıcaklığa bağlı spin-dönme, manyetik alan-yörünge ve kristal alanı gibi terimler de eklenebilir. İlgilenilen konuya bağlı olarak uygun terimler gözönüne alınır, diğerleri ihmal edilir. Bu seçim tamamen problemin niteliğine bağlıdır. ESR spektroskopisinden elde edilen bilgiler, yukarıda belirtilen spin hamiltonienindeki çeşitli değişkenler ve bu değişkenlerin özelliklerine bağlı olarak elde edilir. En çok kullanılan ve yararlı bilgiler veren değişkenler:

- a) Çizginin yeri (g -çarpanı)
- b) Çizgiler arası uzaklık (aşırı ince yapı etkileşme sabiti)
- c) Çizgi sayısı (aşırı ince yapı veren çekirdek sayısı)
- d) Çizgi şiddeti (rezonans çizgisi altında kalan alan) gibi niceliklerdir.

Bu değişkenler ve bunlardan türetilen değişkenler yardımı ile radikal ve bulunduğu ortam hakkında önemli bilgiler elde edilir (Aydın, 2006).

2.9.1. Elektron Zeeman ve Lande g -faktörü

Bir dış manyetik alan yardımıyla atomların spektrum çizgilerinin yarılması olayına *Zeeman Olayı* denir (Karaoğlu, 1996). Elektron paramanyetik rezonansa g çarpanı, uygulanan H manyetik alanı ile etkin alan arasındaki farkın bir göstergesidir. Bir radikal veya kompleks bir bileşikte olduğu gibi bir ortamda elektron, uygulanan H alanından başka, yerel alanlardan da etkilenir. Uygulanan alan ile gerçek alan arasındaki fark g -çarpanı içinde saklıdır ve rezonans koşulunda g_e yerine g yerleştirilir. Böylece, eğer elektron moleküler bir yörüngede değilse, $g_e = g$ ve elektron bir atoma aitse, $g = g_j$ yani Lande g çarpanı olur. Elektronun, manyetik alanda spinden dolayı sahip olacağı hamiltonien,

$$\mathcal{H}_{sH} = g_j \beta H m_z \quad (2.132)$$

şeklinde verilir. Atomik bir yörüngedeki elektronun belirli bir yörüngesi olduğundan g çarpanı hem spin hem de yörünge katkıları nedeniyle farklı değerler alır. Spin yörünge çiftleniminin (Russel-Saunders çiftlenimi) göz önüne alınması ile bu çarpan,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.133)$$

şeklinde verilir. Eşlenmemiş elektronun yörüngeleri genel olarak homojen olmadığından ve uygulanan manyetik alanın değişik yönelimlerinde L farklı olduğundan farklı g değerleri gözlenmektedir. Bu nedenle g çarpanı, ikinci mertebeden simetrik, gerçel bir tensördür ve

$$g = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.134)$$

Kartezyen koordinat sisteminde

$$\vec{H} = H_x i + H_y j + H_z k$$

$$\vec{S} = S_x i + S_y j + S_z k \quad (2.135)$$

ve g 'de ikinci dereceden gerçel bir tensör olmak üzere;

Hamiltonien daha açık olarak,

$$H = \beta [H_x H_y H_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.136)$$

biçiminde yazılır. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan g tensörü $(g_{ij} = g_{ji} : i, j = x, y, z)$ uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegen olduğu esas eksen takımına dönüştürülür. Buradan g tensörünü oluşturmak için Denk. (2.132) ifadesinden,

$$H_{etkin} = \frac{1}{g_s} g H \quad H_{etkin}^T = \frac{1}{g_s} H^T g^T \quad (2.137)$$

yazabiliriz. Buradan etkin alanın büyüklüğü,

$$H_{etkin} = [(H g^T)^T (g^T H)]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{g_s} \quad (2.138)$$

biçiminde yazılır. İç çarpım yer değiştirmeden bağımsız olduğu için;

$$H_{etkin} = \frac{1}{g_s} [H^T g g^T H]^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{1}{g_s} [n^{-T} (g g^T) n]^{\frac{1}{2}} \right\} H \quad (2.139)$$

olarak yazılabilir. n, H yönünde birim vektör olmak üzere $(H = Hn)$,

$$n = (\cos \theta_x i + \cos \theta_y j + \cos \theta_z k) = (c_x i + c_y j + c_z k) \quad (2.140)$$

ifadesi Denk. (2.139)'da yerine yazılırsa,

$$g^2 = n^{-T} (g g^T) n \quad (2.141)$$

olur. Burada;

$$n = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad n^{-T} = [c_x \quad c_y \quad c_z] \quad (2.142)$$

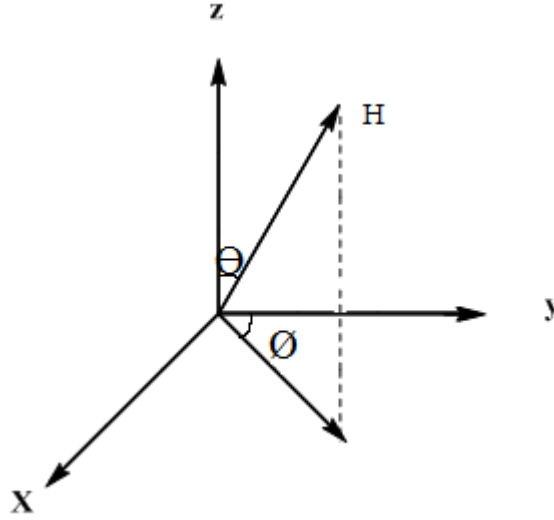
olmak üzere;

$$g^2(\theta) = [c_x \quad c_y \quad c_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.143)$$

olur. Bu durumda, $g^2=(gg^T)$ tensörü simetriktir ve gerçektir. Bu tensörün elemanları manyetik alan xy, xz ve yz düzlemleri içinde kalacak biçimde kristalin döndürülmesi ile bulunabilir. Yön kosinüsleri Şekil 2.16' ya göre küresel koordinatlarda

$$c_x = \cos\theta \sin\phi \quad c_y = \sin\theta \sin\phi \quad c_z = \cos\theta \quad (2.144)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 2.17. Deneyisel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri

H alanı xz düzlemi içinde $\phi = 0$, θ ise 0° ile 180° arasında değiştirildiğinden,

$$C_x = \cos \sin 0 = \cos \theta$$

$$C_x = \sin \theta \sin 0 = 0 \quad (2.145)$$

$$C_z = \cos\theta$$

olur. Denk. (2.143)'deki denklem takımında yerine yazılırsa,

$$g^2(\theta) = \begin{bmatrix} c_x & 0 & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ 0 \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.146)$$

burada y eksenini etrafında hareket edildiği için

$$(g^2)_{yy}(\theta) = (g^2)_{xx} \sin^2(\theta) + (g^2)_{zz} \cos^2(\theta) + 2(g^2)_{xz} \sin(\theta) \cos(\theta) \quad (2.147)$$

olacaktır. Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H 'nin içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak g^2 'nin fonksiyonları Çizelge (2.1)'de görüldüğü gibi elde edilir. g tensörü gerçel, simetrik $g_{ij} = g_{ji}$; $j = x, y, z$ ve ikinci dereceden bir tensördür.

Çizelge 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre g^2 fonksiyonlarını yön kosinüslerine göre ifadeleri

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	g^2 fonksiyonu
z	xy	$(g^2)_{zz}(\phi) = (g^2)_{xx} \cos^2(\phi) + (g^2)_{yy} \sin^2(\phi) + 2(g^2)_{xy} \sin(\phi) \cos(\phi)$
y	zx	$(g^2)_{yy}(\theta) = (g^2)_{zz} \cos^2(\theta) + (g^2)_{xx} \sin^2(\theta) + 2(g^2)_{xz} \sin(\theta) \cos(\theta)$
x	yz	$(g^2)_{xx}(\theta) = (g^2)_{yy} \cos^2(\theta) + (g^2)_{zz} \sin^2(\theta) + 2(g^2)_{yz} \sin(\theta) \cos(\theta)$

Deneyisel veriler her üç düzlemde Çizelge (2.1) denklemlerine uydurularak g^2 tensörü elde edilebilir. Bu simetrik ve gerçel tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü altında diagonal hale getirebiliriz. Benzerlik dönüşümü matrisine R, diagonal g^2 tensörüne $(g^2)_d$ dersek,

$$(g^2)_d = R(g^2)R^T \quad (2.148)$$

$$(g^2)_d = \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{yx}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{zx}^2 & g_{zy}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{xx} & c_{xy} & c_{xz} \\ c_{yx} & c_{yy} & c_{yz} \\ c_{zx} & c_{zy} & c_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.149)$$

$$(g^2)_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.150)$$

olur. Burada g_x , g_y ve g_z tensörünün esas eksen değerleridir. R^T ise R 'nin transpozesidir. Simetrik matrisler için $R^T = R^{-1}$ olacağı için doğrudan R^{-1} yerine R^T kullanılmıştır. g tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması g 'nin izotropik değerini verir ve

$$g = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.151)$$

olur. Tek kristallerde bütün yönelimler için aynı g değeri ölçülürse bu $g_x = g_y = g_z$ durum g tensörünün izotropik durumu olarak bilinir. Eğer $g_{//} = g_z$ $g_{\perp} = g_x = g_y$ ise bu durum seçilen g tensörünün eksensel simetrik durumuna karşılık gelir ve bu durumda Denk. (2.151)

$$g = \frac{g_{//} + 2g_{\perp}}{3} \quad (2.152)$$

biçiminde yazılabilir. Burada, manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerine $g_{\parallel}$ ve dik doğrultuda ölçülene ise $g_{\perp}$ denir.

Eğer $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise rombik simetri durumuna karşılık gelir (Atherton, 1973).

2.9.2. Aşırı ince yapı etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş elektrona komşu olan spini sıfırdan farklı çekirdek veya çekirdek gruplarının manyetik dipol momentleri, dış manyetik alanın yanında yerel bir manyetik alan oluşturur ve eşlenmemiş elektron, çekirdeğin oluşturduğu bu yerel manyetik alanla da etkileşir. Bu etkileşme *aşırı ince yapı etkileşmesi* olarak adlandırılır. Bu durumda dış manyetik alan H ve çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan H_N olmak üzere eşlenmemiş elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_e = H + H_N \quad (2.153)$$

olur. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik ya da anizotropik olabilir. Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı, $m_I = I, (I-1), \dots, -I$ arasında toplam $2I + 1$ tane değer alacağından çekirdeğin oluşturduğu yerel manyetik alan da $(2I + 1)$ tane değer alır. Dolayısıyla kaydedilen ESR spektrumundaki çizgilerde de $(2I + 1)$ tane çizgiye yarılma gözlenecektir. Elektron ile çekirdek spin sistemleri arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesi bu iki spin sistemi arasındaki *dipol-dipol* etkileşmesi'dir. Dipol moment etkileşmesinden dolayı çekirdeğin, elektronun bulunduğu yer de oluşturduğu manyetik alan,

$$\vec{\mu}_1 = g_N \beta_N \vec{I} \quad \vec{\mu}_2 = g_e \beta_e \vec{S} \quad H = \frac{3(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^3} - \frac{\vec{\mu}_2}{r^3} \quad (2.154)$$

olarak ifade edilir. Burada r elektron ile çekirdek arası uzaklık vektörü, I çekirdeğin spin vektörü, μ_1 çekirdeğin, μ_2 elektronun manyetik dipol moment vektörleri, g_N ve β_N ise sırasıyla çekirdeğin spektroskopik yarılma faktörü ve nükleer manyetondur.

Elektronun dipol momentinin Denk. (2.154) ile verilen manyetik alanla etkileşme enerjisini veren hamiltonien,

$$H_N = -\vec{H}\vec{\mu} = \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} \quad H_n = g_N \beta_N g_e \beta_e \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{I} \cdot \vec{S})}{r^3} \right] \quad (2.155)$$

ile ifade edilir. Burada g_e , β_e ve $\vec{S}$ sırasıyla spektroskopik yarılm faktörü, Bohr manyetonu ve elektronun spin açısal momentum vektörüdür. Vektör çarpımları yapılarak Denk. (2.155),

$$H_{SI} = g g_N \beta \beta_N \vec{I} A_d \vec{S} \quad (2.156)$$

şeklinde tensör içeren bir ifadeye dönüşür. Burada A_d tensörü dipolar etkileşme veya aşırı ince yapı tensörü olup

$$A_d = \frac{1}{5} \begin{bmatrix} 3x^2 - y^2 & 3xy & 3xz \\ 3xy & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3xz & 3yz & 3z^2 - r^2 \end{bmatrix} \quad (2.157)$$

şeklinde açık yazılır. Bu gerçek ve simetrik tensörün köşegen elemanlarından iz $A_d = 0$ olduğu görülür. Herhangi bir benzerlik dönüşümüyle tensör köşegen hale getirilirse iz yine sıfır olacaktır. Dolayısıyla dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfır olur. Bu yüzden sıvı ve gaz fazında rastgele dönmelerden dolayı ESR spektrumlarında ince yapı etkisinin gözlenmemesi gerekir. Oysa bu fazlarda da ince yapı etkileşmesi olmaktadır. Bu durum elektron ve çekirdek spinleri arasındaki dipolar etkileşmeyle birlikte sabit bir etkileşmenin daha olduğunu gösterir. Eşlenmemiş bir elektron ile çekirdek arasındaki yönelime bağlı olmayan bu katkı *İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi* yada *Fermi Etkileşmesi* olarak adlandırılır.

Bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisinin,

$$E_{iso} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_s |\psi_0|^2 \quad (2.158)$$

olduğu Fermi tarafından ifade edilmiştir. Burada $\psi_0^2 = 0$ elektronun, çekirdekte, yani $r = 0$ daki olasılık yoğunluğunu verir. Denk. (2.122a) ve (2.122b)' de verilen elektron ve çekirdek spinleri için manyetik dipol moment vektörlerini Denk. (2.154)'de yazarsak etkileşme enerjisini veren Hamiltonien,

$$H_{SI} = \frac{8\pi}{3} g_s g_N \beta_s \beta_N |\Psi_0|^2 \vec{S} \vec{I} \quad (2.159)$$

olarak elde edilir. Sabitler a ile gösterilirse,

$$H_{SI} = a \vec{S} \vec{I} \quad (2.160)$$

olarak yazılır. Burada a sabiti izotropik aşırı ince yapı sabiti olarak adlandırılıp elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı olan $|\Psi_0|^2$ ile orantılıdır. Dolayısıyla *Fermi Etkileşmesi*'nin var olabilmesi için elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığının sıfırdan farklı olması şartı aranır. p, d, f... atomik yörüngeleri çekirdekte düğüme sahip oldukları için çekirdekte bulunma olasılıkları sıfırdır ve bu şartı sağlamazlar. Küresel simetrik s atomik yörüngesinde elektronun çekirdek içinde bulunma olasılığı sıfırdan farklı olup bu etkileşme enerjisinin ortaya çıkması mümkündür. Aşırı ince yapı etkileşmesinin iki temel kaynağı vardır; Birincisi *Fermi*

Etkileşmesi sonucu $|\Psi_0|^2$ için $r = 0$ olduğu durumlarda mümkün *İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi* veya başka bir ifadeyle belirtecek olursak; manyetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörüngesine benzemesi durumunda *İzotropik Aşırı İnce Yapı Yarılması* ortaya çıkar (Gordy, 1981), ikincisi $r \neq 0$ durumunda *Dipol-Dipol Etkileşmesi*yle oluşan yönetime bağlı yani anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi her iki etkileşmenin toplamıyla elde

edilir. Hem dipolar hem de Fermi etkileşmesini dikkate alarak manyetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini veren Hamiltonien,

$$H_{SI} = \vec{S} \vec{A} \vec{I} \quad (2.161)$$

şeklinde yazılabilir. Burada A ile gösterilen tensör, toplam aşırı ince yapı tensörüdür. Denk. (2.161) daha açık biçimiyle

$$H_{SI} = [S_x \quad S_y \quad S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.162)$$

şeklinde yazılabilir. A tensörü gerçek ve simetriktir. En küçük kareler yöntemi kullanılarak oluşturulan bilgisayar programı yardımıyla $(A)^2$ tensörü elde edilebilir. Uygun benzerlik dönüşümleriyle tensör köşegenleştirilerek A faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara karşılık gelen yön kosinüsleri bulunabilir. Esas eksen değerleri A_x , A_y ve A_z olmak üzere köşegen hale getirilen diyagonal $(A)^2$ tensörü,

$$(A)^2_d = \begin{bmatrix} (A_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.163)$$

şeklinde elde edilir. Daha önce g tensörü için yapılan işlemler A aşırı ince yapı tensörü için de geçerlidir. A tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması A nın izotropik değerini verir ve değeri,

$$a = \frac{(A_x + A_y + A_z)}{3} \quad (2.164)$$

olur.

1) Esas eksen değerlerinin $A_x = A_y = A_z$ olması durumu, A tensörünün izotropik durumu olarak bilinir ve kristalde bütün yönelimlerde ölçülen A değeri aynıdır.

2) A tensörünün eksensel simetrik durumunda ise $A_x = A_y = A_{\perp}$ ve $A_z = A_{//}$ olur ve esaseksen değerlerinin ortalaması,

$$A = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (2.165)$$

ifadesiyle hesaplanabilir.

3) $A_x \neq A_y \neq A_z$ durumu ise anizotropik durumdur.

Sonuç olarak *Elektron-Zeeman, Çekirdek-Zeeman* ile birlikte *Aşırı Yapı Etkileşme Terimini*’ de kullanarak elde edilen toplam Hamiltonien,

$$H = \beta \vec{H} \cdot g \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot g_N \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \vec{I} \quad (2.166)$$

şeklinde yazılabilir (Atherton, 1973).

2.10. Paramanyetik Maddeler

Atomların tüm kabukları dolu olan maddeler paramanyetik değildir. Bir çok molekül, bağları dolu olduğundan elektronik olarak paramagnetik özellik göstermezler.

Elektronik paramanyetizma şu şekilde görülür.

1) Tek sayıda elektrona sahip olan sistemler açısal momentuma sahip olduklarından paramanyetikler. Ayrıca atom ve iyonlar çift sayıda elektrona sahip olsalar bile dolmamış kabukları olabilir. Bu sebeple paramanyetik özellik gösterebilirler.

2) Moleküller ve molekül iyonları: kararlı moleküller genellikle dolu atomik kabuklara ve doymuş bağlara sahip olduklarından diyamanyetikler. Buna rağmen NO ve NO₂ gibi tek sayıda elektrona sahip moleküller istisna oluştururlar ve paramanyetikler. Ayrıca çiftlenmiş elektron ihtiva eden bağlar ışınlamayla kırılarak ayrılırlar ve bunun sonucunda radikaller oluşur. Kimyasal reaksiyonların ara

kademelerinde elektron transferiyle oluşan radikaller de paramanyetik özellik gösterirler.

3) Uyarılmış durumlar: Bir çok molekülün temel durumu paramanyetik olmayan singletler şeklinde olsa bile uyarılmış triplet düzeylerden dolayı paramanyetizma gözlenebilir.

4) Katılarda yüksek düzeyde delokalize elektronlar: Enerji bantları dolmamış katılardaki iletkenlik elektronları buna örnektir.

Ferromanyetik, ferrimanyetik ve anti ferromanyetik katılar paramanyetizmaya örnek teşkil etmeseler bile bu kategori içindedirler (Özmen, 1994).

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Hesaplama Detayları

PBN'nin radikal ürünlerinin yapısı, benzen ve su çözeltilerinde Polarize Sürekli Model (PCM) uygulanarak, 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setli DFT ve HF metotları kullanılarak optimize edildi. Bütün hesaplamalar, Gaussian 03 paket (Frisch vd., 2004) ve Gauss-View moleküler görüntüleme (Frisch vd., 2001) programları kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda moleküler yapı, önce bu yapılar için karakteristik olarak belirlediğimiz, C(6)-C(1)-N(3)-C(4) torsiyon açısı, (Şekil 4.1) DFT/6-31G(d) metodu ile 20° lik adımlarla 0 dan 360° ye kadar tarandı. PBN tarafından tuzaklanmış bütün radikallerin bağlanma enerjileri, B3LYP/6-311++G(d,p)'de Boys Counterpoise metoduna bağlı olarak Temel Set Superpozisyon Hatası (BSSE) ile düzeltilmiş Supramoleküler yaklaşım kullanılarak hesaplandı (Boys ve Bernardi, 1970). Doğal bağ orbital analizi (NBO) B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde doğal popülasyon analiz (NPA) yüklerini hesaplamak için yapıldı.

3.1.1. Gaussian 03W programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W (Frisch vd., 2004) paket programı kullanılmıştır. Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03W programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları şöyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP [Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır.)], MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), QCISD(T) [2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)]. Gaussian 03W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper kutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

3.1.2. GaussView 3.0

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür (Foresman, 1996). Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

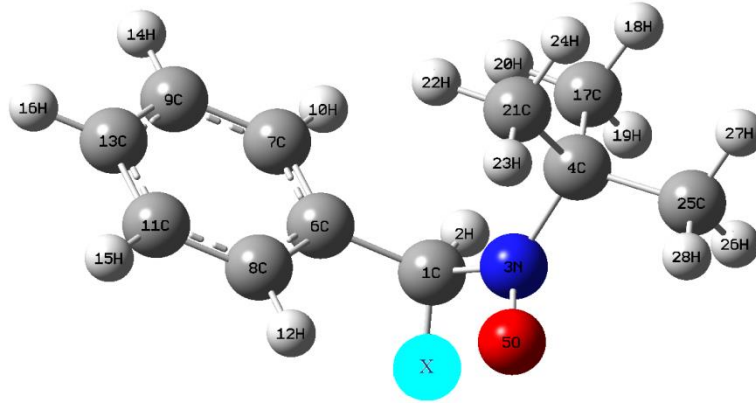
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaynak Özetleri

Spin ürün parametrelili radikal yapının korelasyonu Haire ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Haire vd., 1988). Bazı radikallerin ince yapı parametreleri, DFT ve Konfigürasyon-Etkileşimi (CI) metotları kullanılarak çalışılmıştır (Chen ve Huang, 1999). Bazı yazarlar, HF metoduyla bazı organik radikallerin g tensörlerini hesaplamıştır (Engström vd., 1999). Sülfür merkezli radikallerin EPR parametreleri (g ve a tensörleri), Çok Konfigürasyonlu Kendi Uyumlu Alan (MCSCF) ve DFT(B3LYP) metotları kullanılarak hesapladı (Engström vd., 2000).

4.2. Temel Hal Konformasyonları

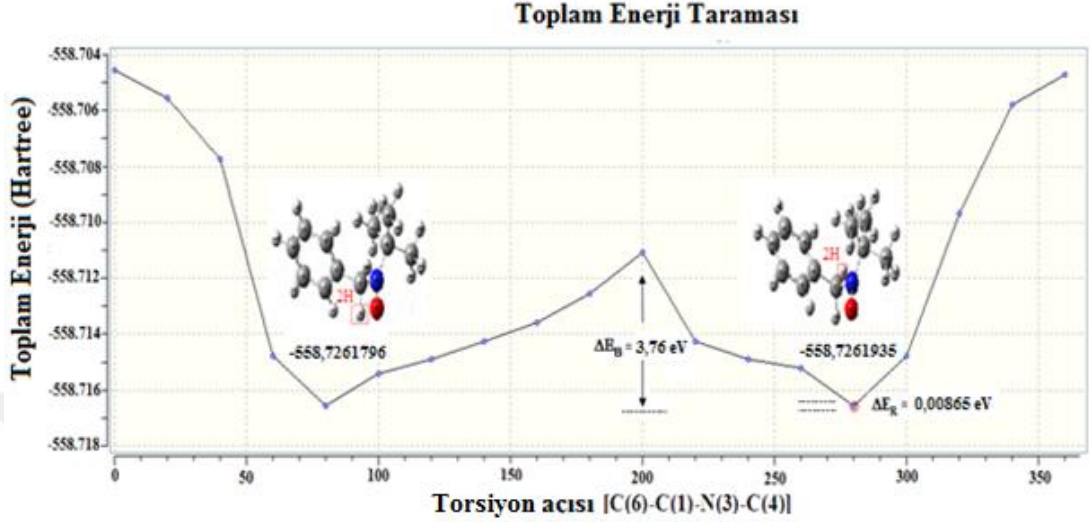
Tuzaklanmış radikaller olarak, ilk kısımda F, Cl, Br, H, CN, OH, N₃, NCO ikinci kısımda C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃ kullanılmıştır. PBN ürünlerinin optimize yapıları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. PBN-X spin ürünlerinin optimize yapıları (X; F, Cl, Br, H, CN, OH, N₃, NCO, C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃, CCl₃)

PBN’nin radikal ürünlerinin, Potansiyel Enerji Yüzey (PES) taramaları 1 ya da 2 minimum enerjili eğriler gösterdi. Elde edilen minimum enerjideki yapılar, istenilen seviyede optimize yapıları elde etmek için giriş dosyası olarak kullanıldı. Bir örnek olarak, PBN-H spin ürününün PES grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Grafik, aralarında

0,0086 eV bağıl enerji ve 3,76 eV’luk bariyer (engel) enerji bulunan iki minimum enerjili bir eğri gösterir.



Şekil 4.2. PBN-H spin ürününün PES grafiği

4.3. Optimize Geometrik Yapılar

4.3.1. Basit yapılı radikaller

Çizelge 4.1’de benzen ve su çözeltisinde kullanılan basit yapılı radikallerin, DFT (B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) seviyelerinde hesaplanan bazı geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) Şekil 4.1’deki numaralandırılmış atomlara uygun bir şekilde verilmiştir. Çizelge 4.1’ de görüldüğü gibi parametreler arasında küçük farklılıklar vardır.

Çizelge 4.1. PBN-X basit yapılı radikal ürünlerinin benzen ve su çözücülerinde DFT(B3LYP) metot 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan geometrik parametreler

	PBN-X							
	BenzenÇözültisi					Su Çözültisi		
	F	Cl	Br	H	CN	OH	N ₃	NCO
Dihedral açı (°)								
C(17)-C(4)-N(3)-C(1)	-141.5	14.0	-15.2	-26.1	26.2	-25.7	140.0	45.9
C(25)-C(4)-N(3)-C(1)	-21.0	-107.3	106.3	-142.4	-95.5	145.1	-101.3	-75.2
C(21)-C(4)-N(3)-C(1)	99.9	134.0	-135.0	95.2	145.6	95.7	19.7	165.2
C(4)-N(3)-1(C)-6(C)	71.8	-153.7	63.2	-78.9	-148.6	-81.1	-68.6	-105.8
5(O)-3(N)-1(C)-2(H)	-2.3	164.5	-11.9	-151.3	171.2	-159.3	11.3	-150.5
5(O)-3(N)-1(C)-2(X)	111.0	-84.9	96.3	-36.0	73.0	-45.2	-105.4	-34.4
N(3)-1(C)-6(C)-7(C)	46.6	114.9	128.0	120.8	96.7	125.4	-49.9	131.4
N(3)-1(C)-6(C)-8(C)	-137.6	-64.9	55.2	-60.4	-81.9	-56.4	133.7	-49.8
Açı (°)								
H(20)-C(17)-C(4)	112.3	112.1	112.5	112.4	111.8	112.4	110.8	111.2
H(26)-C(25)-C(4)	110.9	111.1	110.8	110.8	111.5	110.8	109.4	109.6
22(H)-C(21)-C(4)	110.9	111.0	111.2	111.2	110.9	111.3	112.2	111.0
C(4)-N(3)-O(5)	117.0	116.6	115.4	117.4	117.3	117.6	116.5	119.8
O(5)-N(3)-C(1)	115.5	118.7	113.9	116.5	116.1	115.8	115.0	116.8
H(2)-C(1)-N(3)	104.2	109.2	104.3	109.1	107.6	107.5	102.8	107.8
X-C(1)-C(6)	110.1	109.7	114.1	110.4	112.5	113.16	110.5	111.5
C(7)-C(6)-C(1)	119.0	117.7	115.6	120.3	118.7	119.0	118.2	119.0
C(1)-C(6)-C(8)	121.3	122.9	125.3	120.8	121.6	121.8	122.3	121.4
Bağ uzunluğu (Å)								
H(20)-C(17)	1.090	1.093	1.082	1.091	1.094	1.092	1.092	1.092
H(28)-C(25)	1.090	1.091	1.082	1.089	1.091	1.090	1.092	1.092
H(22)-C(21)	1.091	1.093	1.084	1.091	1.092	1.092	1.090	1.092
C(25)-C(4)	1.536	1.539	1.533	1.536	1.539	1.537	1.540	1.540
C(4)-N(3)	1.513	1.518	1.500	1.506	1.515	1.507	1.515	1.509
N(3)-O(5)	1.283	1.273	1.259	1.284	1.273	1.281	1.284	1.275
N(3)-C(1)	1.460	1.439	1.440	1.478	1.497	1.496	1.485	1.494
C(1)-H(2)	1.091	1.082	1.075	1.089	1.089	1.088	1.096	1.091
C(1)-X	1.409	1.908	1.998	1.092	1.474 N-C 1.153	1.406 O-H 0.981	1.485 N-N 1.230 N-N 1.132	1.448 N-C 1.209 C-O 1.172
C(1)-C(6)	1.515	1.502	1.522	1.520	1.521	1.523	1.520	1.525
C(6)-C(7)	1.398	1.398	1.394	1.398	1.397	1.398	1.400	1.396
C(7)-H(10)	1.085	1.086	1.076	1.088	1.086	1.088	1.087	1.088
C(8)-H(12)	1.083	1.082	1.072	1.086	1.084	1.086	1.084	1.085
X...O(5)	3.221	3.364	3.600	2.428	2.976	2.692	3.272	2.677

4.3.2. Karmaşık yapılı radikaller

Çizelge 4.2’de ise benzen ve su çözültisinde kullanılan karmaşık yapılı radikallerin DFT (B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) temel setiyle hesaplanan bazı geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) verilmiştir.

Çizelge 4.2. PBN-X karmaşık yapılı radikal ürünlerinin benzen ve su çözücülerinde DFT (B3LYP) metot 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan geometrik parametreleri

	PBN-X							
	Benzen Çözültisi				Su Çözültisi			
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CF ₃	OOH	NH ₂	CO ₂	SO ₃	CCl ₃
Dihedral açı (°)								
C(17)-C(4)-N(3)-C(1)	-23.957	11.906	-29.887	-10.697	20.325	-3.788	0.251	-23.095
C(25)-C(4)-N(3)-C(1)	-443.482	-109.205	-149.226	-130.787	140.084	-124.638	120.894	-142.808
C(21)-C(4)-N(3)-C(1)	97.588	132.048	91.781	110.148	-100.928	116.893	-120.146	98.249
C(4)-N(3)-C(1)-C(6)	-82.345	-141.300	-94.257	-87.026	79.804	65.225	129.541	-94.700
O(5)-N(3)-C(1)-H(2)	-162.691	164.348	-172.581	-153.205	157.550	-6.353	-172.148	-172.563
O(5)-N(3)-C(1)-X	C-C -46.543	C-C -78.902	C-C -60.849	C-O -44.022	C-N 40.177	C-C 104.827	C-S 78.244	C-C -61.521
N(3)-C(1)-C(6)-C(7)	123.270	93.212	125.573	146.836	-133.314	-129.610	-114.917	128.416
N(3)-C(1)-C(6)-C(8)	-57.642	-86.213	-53.992	-34.104	48.672	51.477	64.487	-49.461
Açı (°)								
H(20)-C(17)-C(4)	112.375	112.097	112.710	112.262	112.340	110.960	112.274	112.699
H(26)-C(25)-C(4)	110.842	110.875	110.838	110.851	110.862	110.588	110.360	110.843
H(22)-C(21)-C(4)	111.200	111.079	111.397	111.148	111.149	109.567	110.934	111.202
C(4)-N(3)-O(5)	116.456	116.806	117.448	117.497	116.942	115.849	116.766	117.063
O(5)-N(3)-C(1)	117.158	117.660	116.943	116.876	116.637	116.000	118.138	117.793
H(2)-C(1)-N(3)	106.481	106.164	107.388	107.602	106.055	101.554	108.521	106.546
X-C(1)-C(6)	113.309	113.924	112.904	114.494	110.656	116.023	113.010	114.892
C(7)-C(6)-C(1)	120.133	118.798	118.664	117.983	119.373	118.192	118.028	118.139
C(1)-C(6)-C(8)	121.155	148.841	122.045	122.702	121.587	123.531	123.002	122.746
Bağ uzunluğu (Å)								
H(20)-C(17)	1.092	1.093	1.093	1.092	1.092	1.089	1.093	1.093
H(28)-C(25)	1.090	1.090	1.089	1.092	1.090	1.091	1.091	1.090
H(22)-C(21)	1.092	1.093	1.092	1.092	1.092	1.090	1.093	1.093
C(25)-C(4)	1.538	1.539	1.536	1.538	1.538	1.539	1.537	1.537
C(4)-N(3)	1.509	1.509	1.513	1.507	1.506	1.506	1.515	1.517
N(3)-O(5)	1.281	1.279	1.278	1.284	1.281	1.288	1.279	1.273
N(3)-C(1)	1.490	1.499	1.476	1.484	1.511	1.482	1.461	1.477
C(1)-H(2)	1.090	1.088	1.088	1.090	1.089	1.094	1.085	1.087
C(1)-X	1.541	1.528	1.540	1.421	1.443	1.573	1.890	1.567
C(1)-C(6)	1.526	1.526	1.523	1.517	1.525	1.531	1.512	1.525
C(6)-C(7)	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398	1.402	1.400	1.400
C(7)-H(10)	1.087	1.085	1.086	1.086	1.086	1.088	1.088	1.088
C(8)-H(12)	1.084	1.082	1.082	1.083	1.085	1.084	1.082	1.083
X...O(5)	2.791	3.129	2.901	2.702	2.766	3.406	3.323	2.965

4.4. İnce Yapı Hesaplamaları

4.4.1. Basit yapılı radikaller

İlk kısımda hesaplanan PBN-X basit yapılı radikal ürünlerinin (F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO, N₃) benzen ve su çözültülerinde DFT (B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve HF metotları ile 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde hesaplanmış ince yapı çiftlenim sabitleri ve enerjileri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de görülmektedir. Mukayese için çizelgelerde deneysel ince yapı çiftlenim sabitleri de verilmiştir (Buettner, 1987).

Çizelge 4.3. Benzen çözeltisinde, PBN-X basit radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri

			İnce yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Enerji (Hartree/particle)	Bağlanma enerjisi (kcal/mol)
			C(1)	H(2)	N(3)	O(5)	X		
	Deneyssel			1.18	12.20		45.60 ¹⁹ F		
PBN-F	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-0.95	0.39	8.24	-10.85	43.99	-658.142907	95.10
		6-31G(d, p)	0.24	0.88	12.06	-16.99	32.07	-657.975623	97.09
		LanL2DZ	-0.49	0.21	13.67	-29.48	42.51	-657.891446	86.77
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-0.86	0.31	6.96	-7.21	43.50	-657.883545	95.35
		6-31G (d,p)	0.11	0.69	11.42	-15.98	34.53	-657.729545	96.75
		LanL2DZ	-0.77	0.20	13.05	-28.26	42.73	-657.648068	86.62
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	1.63	0.00	5.99	-4.27	53.63	-657.330988	94.24
		6-31G (d,p)	2.74	0.45	10.05	-11.60	41.08	-657.164240	95.54
		LanL2DZ	2.59	-0.20	11.18	-21.71	55.28	-657.101930	85.98
	HF	6-311G++(d,p)	-7.47	0.95	17.22	-41.43	28.90	-654.138840	95.07
		6-31G (d,p)	-5.46	0.98	18.30	-41.01	22.14	-653.997454	98.19
		LanL2DZ	-6.30	0.74	16.63	-65.00	22.28	-653.830237	89.15
	Deneyssel			0.75	12.12		6.05, 4.88 ³⁵ Cl, ³⁷ Cl		
PBN-Cl	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	5.64	1.27	6.92	-10.07	7.53	-1018.497534	49.67
		6-31G (d,p)	5.72	0,66	9.71	-16.54	7.60	-1018.335699	49.97
		LanL2DZ	3.86	1.49	10.18	-28.01	0.00	-572.988042	38.94
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	5.16	1.11	6.00	-6.51	7.22	-1018.223723	53.53
		6-31G (d,p)	5.20	0.63	9.57	-15.55	7.39	-1018.073782	53.63
		LanL2DZ	3.66	1.47	10.11	-26.83	0.00	-572.806604	42.44
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	10.68	1.02	4.54	-3.58	9.57	-1017.580815	50.02
		6-31G (d,p)	11.36	0.39	7.48	-10.71	9.93	-1017.423360	49.69
		LanL2DZ	10.20	0.96	7.50	-19.32	0.00	-572.286607	38.39
	HF	6-311G++(d,p)	-5.80	1.15	15.29	-40.88	3.26	-1014.177048	62.88
		6-31G (d,p)	-5.38	0.74	16.16	-41.56	3.20	-1014.037652	64.03
		LanL2DZ	-6.62	0.72	12.56	-65.14	0.00	-569.087780	56.86
	Deneyssel				11.30		32.4, 34.9 ⁷⁹ Br, ⁸¹ Br		
PBN-Br	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	3.36	0.36	7.27	-10.04	25.41	-3132.413241	46.37
		6-31G (d,p)	4.54	0.08	10.26	-16.32	33.75	-3129.846850	45.78
		LanL2DZ	1.33	0.40	11.65	-28.06	0.00	-571.199614	40.89
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	3.20	0.41	6.15	-6.52	25.72	-3132.177049	49.19
		6-31G (d,p)	4.31	0.11	9.95	-15.36	33.82	-3129.651509	48.66
		LanL2DZ	1.36	0.41	11.35	-26.88	0.00	-517.017990	44.19
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	9.11	-0.22	4.80	-3.64	35.18	-3131.286788	48.14
		6-31G (d,p)	10.21	-0.52	8.18	-10.67	44.52	-3128.731285	45.82
		LanL2DZ	8.58	-0.44	8.81	-19.97	0.00	-570.204598	41.33
	HF	6-311G++(d,p)	-10.28	2.04	16.55	-40.53	9.97	-3127.031231	58.18
		6-31G (d,p)	-7.49	1.65	17.15	-7.57	14.84	-3124.444850	56.93
		LanL2DZ	-11.59	2.20	15.36	-64.17	0.00	-567.303052	53.51

	Deneyssel			7.13	14.25				
PBN-H	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-5.10	4.28	10.37	-10.28	5.63	-558.875137	108.75
		6-31G(d,p)	-4.28	4.33	13.51	-15.85	5.41	-558.763620	109.41
		LanL2DZ	-5.43	4.34	16.75	-27.41	5.03	-558.644710	112.39
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-5.47	5.23	9.16	-6.87	5.44	-558.663414	108.97
		6-31G (d,p)	-4.46	4.32	12.81	-14.82	5.87	-558.533151	107.85
		LanL2DZ	-5.98	4.60	16.69	-25.54	5.68	-558.445910	111.31
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-3.85	4.29	8.66	-3.97	5.91	-558.149620	98.55
		6-31G (d,p)	-2.72	3.44	12.57	-10.58	6.65	-558.019922	97.71
		LanL2DZ	-3.98	3.99	14.88	-19.98	5.52	-557.939155	101.11
	HF	6-311G++(d,p)	-12.24	4.97	21.18	-39.81	5.08	-555.254334	132.42
		6-31G (d,p)	-10.24	4.72	21.92	-38.65	5.22	-555.142370	133.28
		LanL2DZ	-11.60	4.83	24.50	-62.08	4.33	-554.969761	141.86
	Deneyssel			1.94	14.96				
PBN-CN	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-0.95	0.84	10.95	-10.43	$a_C = 13.83$ $a_N = 0.33$	-651.129921	100.35
		6-31G (d,p)	-4.50	1.86	13.70	-16.39	$a_C = 5.08$ $a_N = -0.02$	-650.971793	113.73
		LanL2DZ	2.37	0.42	16.39	-28.53	$a_C = 13.52$ $a_N = 0.18$	-650.851951	101.08
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-1.39	0.58	9.47	-6.82	$a_C = 13.63$ $a_N = 0.31$	-650.867116	102.24
		6-31G (d,p)	-4.57	2.20	13.54	-15.33	$a_C = 4.85$ $a_N = -0.02$	-650.723658	116.36
		LanL2DZ	-2.97	0.42	15.67	-27.18	$a_C = 13.86$ $a_N = 0.17$	-650.606923	102.88
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	0.75	1.61	9.66	-4.01	$a_C = 14.39$ $a_N = 0.29$	-650.305519	93.87
		6-31G (d,p)	-3.10	1.74	12.72	-10.92	$a_C = 5.10$ $a_N = 0.00$	-650.151609	106.90
		LanL2DZ	-0.53	0.88	14.97	-20.85	$a_C = 14.73$ $a_N = 0.26$	-650.051753	93.60
	HF	6-311G++(d,p)	-12.35	2.40	19.28	-40.64	$a_C = 7.22$ $a_N = -0.47$	-646.997660	132.96
		6-31G (d,p)	-10.48	2.69	20.41	-40.16	$a_C = 7.01$ $a_N = -0.66$	-646.865473	135.59
		LanL2DZ	-12.12	2.99	21.01	-63.75	$a_C = 10.83$ $a_N = -1.94$	-646.655604	136.49

Çizelge 4.4. Su çözeltisinde, PBN-X basit radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri

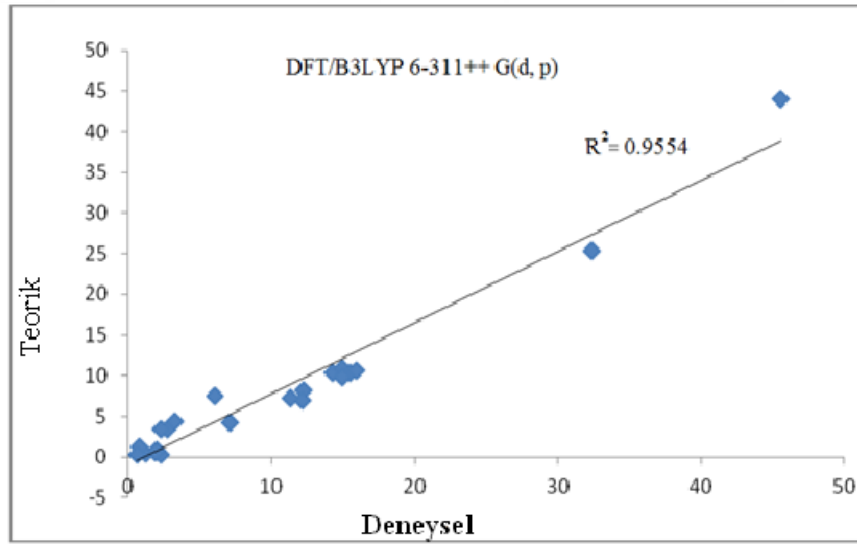
			İnce yapı çiftlenim sabitleri (Gauss)					Enerji (Hartree/ particle)	Bağlanma enerjisi (kcal/mol)
			C(1)	H(2)	N(3)	O(5)	X		
	Deneyssel			2.74	15.49		0.604 ¹ H		
PBN-OH	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-5.30	3.40	10.43	-10.23	$a_O = -0.36$ $a_H = -0.29$	-634.133942	114.74
		6-31G(d,p)	-4.55	4.59	13.34	-15.68	$a_O = -0.01$ $a_H = -0.29$	-633.972416	99.46
		LanL2DZ	-5.90	5.19	17.09	-26.46	$a_O = 0.27$ $a_H = -0.30$	-633.863029	87.95
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-5.58	5.30	8.67	-6.97	$a_O = 0.25$ $a_H = -0.34$	-633.877504	103.44
		6-31G(d,p)	-4.62	5.99	13.04	-14.84	$a_O = 0.35$ $a_H = -0.39$	-633.729583	105.79
		LanL2DZ	-6.18	5.49	16.59	-25.27	$a_O = 0.30$ $a_H = -0.32$	-633.630378	98.20
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-4.25	3.75	8.30	-4.11	$a_O = -0.43$ $a_H = -0.31$	-633.338542	96.45
		6-31G(d,p)	-9.15	2.99	21.44	-38.64	$a_O = -0.32$ $a_H = -0.53$	-629.999461	104.12
		LanL2DZ	-4.40	3.57	14.84	-19.42	$a_O = -0.39$ $a_H = -0.31$	-633.096864	91.28
	HF	6-311G++(d,p)	-13.43	4.09	22.68	-38.78	$a_O = -0.02$ $a_H = -0.44$	-630.142888	106.63
		6-31G(d,p)	-9.14	2.99	21.44	-38.64	$a_O = -0.39$ $a_H = -0.31$	-629.999461	114.08
		LanL2DZ	-12.88	3.97	26.30	-61.09	$a_O = -0.06$ $a_H = -0.23$	-629.819500	113.40
PBN-N ₃	Deneyssel			2.25	14.91		2.25 ¹⁴ N		
	DFT/ B3LYP	6-311G++(d,p)	-2.25	0.30	9.82	-10.39	$a_N = 3.43$ $a_N = -0.16$ $a_N = 0.19$	-722.505679	76.11
		6-31G(d,p)	-0.77	0.24	12.99	-16.28	$a_N = 2.80$ $a_N = -0.14$ $a_N = 0.32$	-722.323286	56.54
		LanL2DZ	-3.59	0.47	15.79	-27.75	$a_N = 2.87$ $a_N = -0.21$ $a_N = 0.55$	-722.183997	55.87
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-2.06	0.30	8.38	-7.03	$a_N = 3.60$ $a_N = -0.13$ $a_N = 0.10$	-722.214941	59.13
		6-31G(d,p)	-0.76	0.27	12.44	-15.28	$a_N = 2.99$ $a_N = -0.14$ $a_N = 0.32$	-722.050131	58.29
		LanL2DZ	-3.69	0.47	15.04	-26.81	$a_N = 3.04$ $a_N = -0.18$ $a_N = 0.52$	-721.909066	58.02
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	0.85	0.14	7.79	-4.09	$a_N = 4.13$ $a_N = -0.12$ $a_N = 0.11$	-721.631040	55.09
		6-31G(d,p)	2.05	0.02	11.20	-10.70	$a_N = 3.75$ $a_N = -0.04$ $a_N = 0.35$	-721.458236	47.59
		LanL2DZ	-0.29	0.20	13.24	-20.15	$a_N = 3.81$ $a_N = -0.08$ $a_N = 0.67$	-721.336752	53.43
	HF	6-311G++(d,p)	-11.35	1.36	21.09	-40.09	$a_N = 2.26$ $a_N = -0.72$ $a_N = 0.42$	-717.973443	70.75
		6-31G(d,p)	-9.07	1.22	21.62	-39.49	$a_N = 1.43$ $a_N = -0.77$ $a_N = 0.58$	-717.820772	70.06
		LanL2DZ	-11.71	1.80	23.75	-62.89	$a_N = 2.26$ $a_N = -0.57$ $a_N = 0.10$	-717.566766	71.22
	Deneyssel			3.21	15.91		1.89 ¹⁴ N		
PBN-NCO	DFT/	6-311G++(d,p)	-2.92	4.35	10.63	-10.15	$a_N = 0.55$	-726.410709	88.45

	B3LYP						$a_C = -0.22$ $a_O = -0.25$		
		6-31G(d,p)	-2.05	3.78	14.12	-15.90	$a_N = 0.60$ $a_C = -0.13$ $a_O = -0.39$	-726.222990	93.05
		LanL2DZ	-3.77	2.75	16.78	-26.97	$a_N = 1.39$ $a_C = 0.24$ $a_O = -0.39$	-726.096178	85.65
	DFT/ B3PW91	6-311G++(d,p)	-3.12	4.05	9.04	-6.93	$a_N = 0.60$ $a_C = -0.28$ $a_O = -0.20$	-726.117320	59.13
		6-31G(d,p)	-2.76	5.56	13.93	-14.89	$a_N = 0.30$ $a_C = -0.11$ $a_O = -0.31$	-725.952099	93.39
		LanL2DZ	-3.92	2.58	16.17	-25.84	$a_N = 1.47$ $a_C = 0.24$ $a_O = -0.40$	-725.819047	88.06
	DFT/ PBEPBE	6-311G++(d,p)	-0.94	4.25	8.77	-4.10	$a_N = 0.46$ $a_C = -0.19$ $a_O = -0.26$	-725.516742	90.96
		6-31G(d,p)	-0.64	5.83	13.36	-10.62	$a_N = 0.16$ $a_C = 0.20$ $a_O = -0.38$	-725.339295	90.39
		LanL2DZ	-2.07	4.00	15.21	-19.11	$a_N = 0.76$ $a_C = 0.18$ $a_O = -0.53$	-725.233854	85.65
	HF	6-311G++(d,p)	-12.54	4.80	22.87	-38.88	$a_N = 0.84$ $a_C = -0.37$ $a_O = -0.40$	-721.908681	102.37
		6-31G(d,p)	-10.08	4.59	24.09	-38.99	$a_N = 0.75$ $a_C = -0.25$ $a_O = -0.42$	-721.747161	102.38
		LanL2DZ	-7.31	0.37	21.46	-64.36	$a_N = 3.96$ $a_C = 1.04$ $a_O = 0.45$	-721.511022	87.80

Teorik sonuçların tekil moleküller için yapıldığına ve deneysel sonuçların çoklu etkileşimlerin olduğu çoklu moleküllere ait olduğunu dikkate alarak, deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Çizelge 4.4’de PBN tarafından tuzaklanan bütün radikaller için hesaplanan bağlanma enerjileri verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi tuzaklanan radikaller içinde en sıkı bağlı radikal, F radikalidir. Bu uyumu göstermek için deneysel ve teorik hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri çizilerek korelasyon değerleri elde edilmiştir. Korelasyon değerleri Çizelge 4.5’de ve bir örnek korelasyon grafiği Şekil 4.3.’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Tüm radikal ürünleri için deneysel ve teorik hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon değerleri

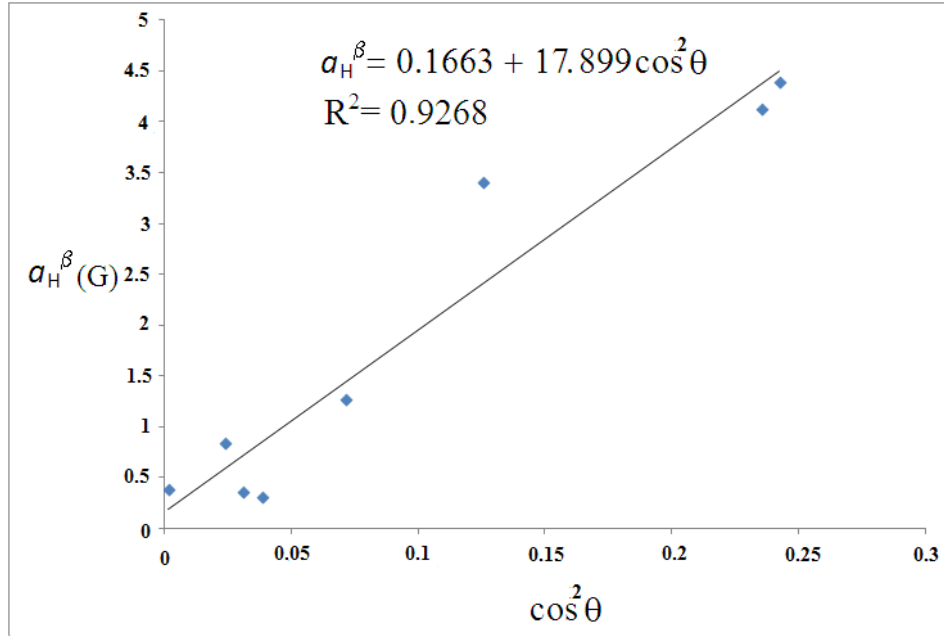
Method	Temel set	R ²
DFT/B3LYP	6-311G++(d,p)	0.9554
	6-31G(d,p)	0.9412
	LanL2DZ	0.9754
DFT/B3PW91	6-311G++(d,p)	0.9254
	6-31G (d,p)	0.9509
	LanL2DZ	0.9791
DFT/PBEPBE	6-311G++(d,p)	0.8867
	6-31G (d,p)	0.8871
	LanL2DZ	0.9691
HF	6-311G++(d,p)	0.5841
	6-31G (d,p)	0.5396
	LanL2DZ	0.5693



Şekil 4.3. Tüm radikal ürünlerinin deneysel ve teorik hesaplanan ince yapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri

Şekil 4.4’de azotun P_z orbitali ve CH bağının P_z orbital düzlemindeki izdüşümü arasındaki θ açısının ile nitroksit radikalının β protonuna ait izotropik ince yapı çiftlenim sabitlerinin değişimi verilmiştir ve $\alpha_\beta = 0.1663 + 17.899 \cos^2 \theta$ olarak bulunur. Burada farklı çözücülerde hesaplanmış β protonlarının ince yapı çiftlenim sabitleri birlikte kullanılmıştır. Çünkü; azot radikal anyonunun β protonuna bağlı ince yapı çiftlenim sabitlerinin çözücü değişiminden bağımsız olduğu bulunmuştur. Bu denklemi, $\alpha_\beta = B_0 + B_1 \cos^2 \theta$ ile karşılaştırırsak burada B_0 daha önce söylediğimiz gibi 0-3.5 arasında olan polarizasyon katsayısı ve B_1 ise 50 civarında olan hiper

konjuge katkıdır. Görüyoruz ki B_0 beklenen sınırlar içerisinde B_1 ise biraz daha düşüktür. Bu azota bağlı oksijen çekirdeğindeki zıt spin yoğunluğuna atfedilebilir ($\alpha_{0(5)} = -10$ G).



Şekil 4.4. Nitroksit radikalının β protonuna ait ince yapı sabitinin azotun Pz orbitali ile Pz orbital düzlemine CH bağının izdüşümü arasındaki açıyla değişim grafiği

Çizelge 4.6 bütün radikal ürünleri için H(2) ait ince yapı çiftlenim sabitlerini ve θ değerlerini gösterir. θ değerleri C(4)-N(3)-C(1)-H(2) dihedral açısı yardımıyla elde edilmiştir (Şekil 4.5). Şekil 4.6'da PBN-F spin ürünü için tekil yerleşimli moleküler orbital (SOMO) grafiği (bir HOMO radikalının yarı dolmuş hali olarak) verilmiştir.

Çizelge 4.6. DFT(B3LYP) 6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış azot radikalının β protonuna ait izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri ve azotun Pz orbitali ve Pz orbital düzlemine CH bağına izdüşümü arasındaki açı

PBN-X	$\theta(^{\circ})$	$a_{H(2)}^\beta$
NCO	60.5	4.347
H	61.0	4.126
OH	69.3	3.404
Cl	74.5	1.269
CN	81.2	0.836
F	92.3	0.388
Br	100.1	0.364
N ₃	101.3	0.305

populasyon analiz (NPA) yükleri ve Mulliken spin yoğunlukları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. DFT(B3LYP) metot 6-311++G(d,p) setinde Mulliken atomik spin yoğunluğu and NPA yükleri hesaplamaları

PBN-X	Mulliken atomik spin yoğunluğu		NPA atomik yük	
	O(5)	N(3)	O(5)	N(3)
H	0.471504	0.508745	-0.459	-0.012
NCO	0.473975	0.499753	-0.458	-0.002
OH	0.477403	0.498846	-0.488	-0.017
N ₃	0.492666	0.488142	-0.462	0.001
Br	0.523082	0.395741	-0.410	-0.034
F	0.532917	0.447141	-0.420	-0.051
CN	0.539522	0.442649	-0.408	-0.010
Cl	0.540362	0.386205	-0.397	-0.026

NPA yükleri de oksijen atomunda daha yüksek negatif yük ve azot atomunda hemen hemen pozitif yük olduğunu gösterir. Çizelge 4.7’den N atomundaki spin yoğunluğu azalırken oksijen atomundakinin arttığını ve bunun da β protonu için daha küçük ince yapı çiftlenim sabitine neden olduğunu söyleyebiliriz.

4.4.2. Karmaşık yapılı radikaller

DFT (B3LYP) ve HF metodları ile 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde basit yapılı radikaller için sonuçların daha iyi olduğu göz önüne alınarak ikinci kısımda bazı PBN-X karmaşık yapılı radikal ürünlerinin (C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃) yine aynı çözeltilerde ince yapı çiftlenim sabitleri ve enerjileri DFT (B3LYP) ve HF metodları ile 6-311++G(d, p) ve LanL2DZ seviyelerinde hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.8 'de verilmiştir. Mukayese için çizelge 4.8’de deneysel ince yapı çiftlenim sabitleri de verilmiştir (Buettner, 1987). Teorik sonuçların yine tekil moleküller için yapıldığına ve deneysel sonuçların çoklu etkileşimlerin olduğu çoklu moleküllere ait olduğu dikkate alınarak, deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Bu uyumu göstermek için yine deneysel ve teorik inceyapı çiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri çizerek korelasyon değerlerini elde ettik. Bu korelasyon grafikleri ve korelasyon değerleri (R²),

Şekil 4.7’de görülebilir. Şekildeki R^2 değerlerinden, ince yapı çiftlenim sabitleri hesaplamalarında, ilk kısım çalışmamızda kullanılan basit yapıli radikallerdekine (Ucun ve Aydın, 2014) zıt olarak, kullanılan bu daha kompleks yapıli ya da daha büyük radikaller için, HF metodunun DFT(B3LYP) metoduna göre deneysel değerlerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği sonucunu çıkarabiliriz. Ayrıca Çizelge 4.8’de PBN tarafından tuzaklanan bütün radikaller için hesaplanan bağlanma enerjileri verilmiştir. Çizelgeden da anlaşılacağı gibi tuzaklanan radikaller içinde en sıkı bağıli radikal, C_2H_5 radikalidir (Aydın ve Ucun, 2015).

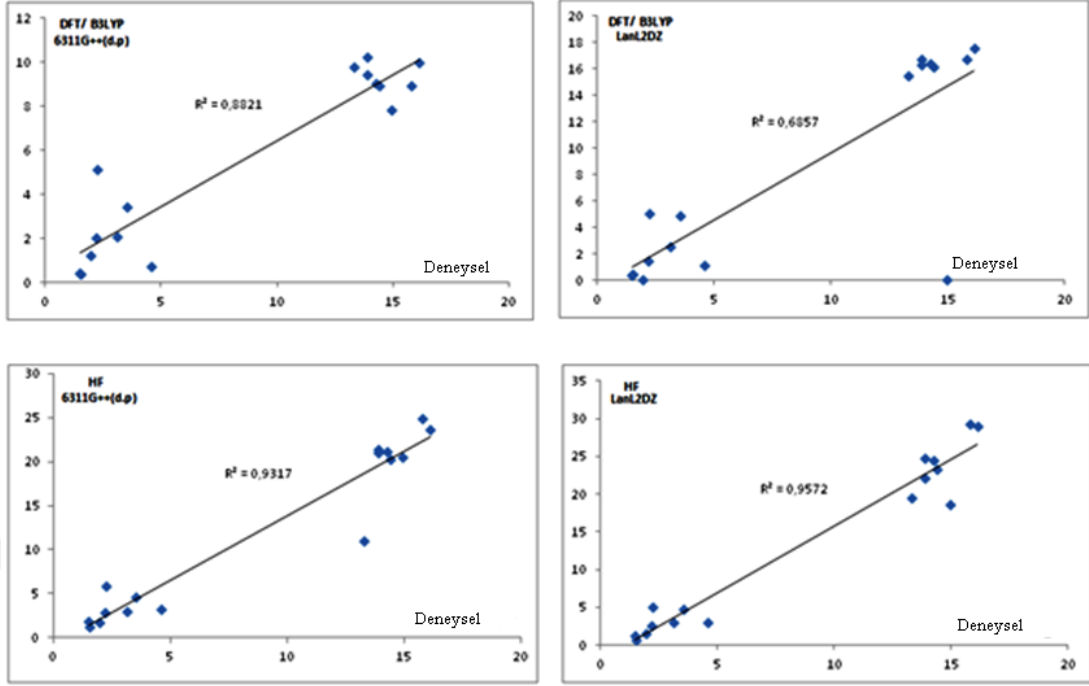
Çizelge 4.8. Benzen ve su çözeltilerinde, PBN-X karmaşık radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış izotropik ince yapı çiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri

Benzen Çözeltisi									
			İnce yapı sabitleri (Gauss)					Enerji (Hartree/ particle)	Radikalin bağlanma enerjisi (kcal/mol)
			C(1)	H(2)	N(3)	O(5)	X		
	Deneyssel			3.13	13.89				
PBN-C ₂ H ₅	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-4.17	2.10	10.25	-10.30	a _C =2.510 a _H =-0.403 a _H =-0.200 a _C =-0.380 a _H =-0.307 a _H =-0.007 a _H =-0.227	-637.523196	93.696
		LanL2DZ	-4.76	2.54	16.70	-27.32	a _C =2.286 a _H =-0.384 a _H =-0.201 a _H =-0.465 a _H =0.294 a _H =0.012 a _H =0.184	-637.259679	97.526
	HF	6311G++(d,p)	-11.31	2.95	21.34	-39.64	a _C = 2.160 a _H =-0.826 a _H =0.534 a _C = -0.937 a _H =0.211 a _H =0.068 a _H = 0.194	-633.241857	115.353
		LanL2DZ	-11.17	2.99	24.70	-61.92	a _C =1.895 a _H =-0.818 a _H =0.532 a _C =-1.011 a _H =0.248 a _H =0.098 a _H =0.193	-633.013511	123.328
	Deneyssel			1.54	13.3		1.54		
	PBN-CF ₃	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5.49	0.37	9.79	-10.411	a _C =8.226 a _F =2.318 a _F =1.048 a _F =-0.008	-896.017807
LanL2DZ			-5.97	0.43	15.46	-28.316	a _C =8.570 a _F =1.861 a _F =0.878 a _F =-0.070	-895.688212	81.495
HF		6311G++(d,p)	-11.78	1.20	11.01	-40.34	a _C =6.575 a _F =1.424	-890.965712	106.394

							$a_F = -0.577$ $a_F = -1.933$		
		LanL2DZ	-10.44	0.68	19.51	-64.02	$a_C = 6.346$ $a_F = 1.497$ $a_F = -0.769$ $a_F = -1.436$	-890.556644	111.425
	Deneyssel			2.21	14.41				
PBN-C ₆ H ₅	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5.65	2.03	8.94	-10.26	$a_C = 11.62$ $a_C = 0.65$ $a_H = -0.06$ $a_C = 0.08$ $a_H = 0.43$ $a_C = 0.21$ $a_H = 0.30$ $a_C = 0.35$ $a_H = -0.04$ $a_C = -0.01$ $a_H = -0.02$	-789.974990	80.311
		LanL2DZ	-5.62	1.44	16.14	-27.64	$a_C = 11.07$ $a_C = 0.41$ $a_H = 0.55$ $a_C = 0.80$ $a_H = 0.04$ $a_C = 0.54$ $a_H = -0.05$ $a_C = 0.24$ $a_H = 0.28$ $a_C = 0.02$ $a_H = 0.03$	-789.653373	84.143
	HF	6311G++(d,p)	-12.47	2.87	20.27	-39.76	$a_C = 10.27$ $a_C = 0.40$ $a_H = -0.20$ $a_C = -0.68$ $a_H = 0.35$ $a_C = -0.15$ $a_H = -0.31$ $a_C = -0.04$ $a_H = 0.12$ $a_C = 0.23$ $a_H = -0.19$	-784.840355	92.514
		LanL2DZ	-11.80	2.53	23.28	-62.652	$a_C = 7.91$ $a_C = 0.74$ $a_H = -0.33$ $a_C = -0.38$ $a_H = 0.38$ $a_C = -0.67$ $a_H = 0.43$ $a_C = -0.52$ $a_H = 0.28$ $a_C = 0.71$ $a_H = -0.34$	-784.444541	105.321
	Deneyssel			2.25	14.28				
PBN-OOH	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-6.12	5.14	9.05	-10.29	$a_O = 0.25$ $a_O = 0.24$ $a_H = 0.09$	-709.271204	70.643
		LanL2DZ	-6.44	5.09	16.39	-26.88	$a_O = 0.25$ $a_O = 0.36$ $a_H = 0.008$	-708.988841	68.653
	HF	6311G++(dp)	-14.06	5.84	21.19	-39.18	$a_O = 0.42$ $a_O = 0.38$ $a_H = 0.23$	-704.914045	85.802
		LanL2DZ	-12.77	5.10	24.45	-62.17	$a_O = 0.33$ $a_O = 0.37$ $a_H = 0.23$	-704.562562	79.286
	Su çözültisi								
	Deneyssel		11.70	4.60	15.80				
PBN-CO ₂	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-6.70	0.71	8.94	-9.49	$a_C = 8.744$ $a_O = 0.091$ $a_O = -0.580$	-747.004791	68.92
		LanL2DZ	-7.01	1.11	16.72	-26.03	$a_C = 8.935$ $a_O = 0.023$ $a_O = -0.647$	-746.736527	65.75

	HF	6311G++(d,p)	-15.00	3.25	24.94	-37.19	$a_C = 9.315$ $a_O = 0.236$ $a_O = -0.411$	-742.463200	90.23
		LanL2DZ	-14.25	3.07	29.34	-59.40	$a_C = 7.427$ $a_O = 0.293$ $a_O = -0.287$	-742.065400	-93.92
	Deneysel			3.54	16.14		1.23 N 0.54 H		
PBN-NH ₂	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-4.48	3.45	9.98	-10.32	$a_N = 0.327$ $a_H = -0.345$ $a_H = -0.067$	-614.247313	92.56
		LanL2DZ	-4.87	4.87	17.55	-26.43	$a_N = 0.370$ $a_H = -0.222$ $a_H = 0.127$	-614.000093	97.01
	HF	6311G++(d,p)	-12.88	4.60	23.61	-38.37	$a_N = 0.455$ $a_H = -0.300$ $a_H = -0.607$	-610.312183	106.36
		LanL2DZ	-12.42	4.70	29.00	-59.54	$a_N = 0.390$ $a_H = 0.013$ $a_H = -0.261$	-609.995671	115.90
	Deneysel			1.97	14.95		0.34 H		
PBN-SO ₃	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-7.48	1.22	7.85	-10.01	$a_S = 13.294$ $a_O = -0.024$ $a_O = -1.493$ $a_O = -0.770$	-1182.353724	33.21
		LanL2DZ	0.68	0.02	0.03	-0.00	$a_S = 0.001$ $a_O = -6.91$ $a_O = -6.70$ $a_O = -0.006$	-793.801629	12.63
	HF	6311G++(d,p)	-15.24	1.74	20.57	-39.36	$a_S = 6.806$ $a_O = 0.036$ $a_O = -1.104$ $a_O = -0.408$	-1176.936774	64.47
		LanL2DZ	-14.72	1.48	18.61	-64.15	$a_S = 0.0001$ $a_O = -0.116$ $a_O = -0.932$ $a_O = -0.215$	-788.481055	34.61
	Deneysel		9.50	1.50	13.90		0.23 Cl		
PBN-CCl ₃	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5.90	0.43	9.47	-10.17	$a_C = 11.688$ $a_{Cl} = -0.246$ $a_{Cl} = -0.283$ $a_{Cl} = -0.009$	-1977.046853	68.54
		LanL2DZ	-5.73	0.42	16.33	27.41	$a_C = 10.962$ $a_{Cl} = -0.000$ $a_{Cl} = 0.00001$ $a_{Cl} = 0.003$	-640.939827	71.59
	HF	6311G++(d,p)	-13.45	1.89	20.95	-39.20	$a_C = 7.226$ $a_{Cl} = -0.033$ $a_{Cl} = -0.020$ $a_{Cl} = -0.358$	-1971.046810	75.28
		LanL2DZ	-11.54	1.22	22.17	-62.73	$a_C = 6.729$ $a_{Cl} = 0.0000$ $a_{Cl} = 0.00001$ $a_{Cl} = 0.0001$	-636.300989	84.14

İnce Yapı Sabitleri (G)



Şekil 4.7. Tüm radikal ürünlerinin deneyisel ve teorik ince yapı sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri

5. SONUÇ

Bu çalışmanın ilk kısmında, benzen ve su çözeltisinde α -fenil-N-ter-bütil nitron (PBN)'nin bazı basit yapıları radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, 6-311++G(d, p), 6-31G(d,p) ve LanL2DZ setli DFT(B3LYP, B3PW91, PBE/PBE) ve HF metotları kullanılarak hesaplandı. Radikaller olarak sırasıyla F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO alındı. Tezin ikinci kısmında yine benzen ve su çözeltisinde (PBN)'nin bazı karmaşık yapıları radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ setli DFT(B3LYP) ve HF metotları kullanılarak hesaplandı. Radikaller olarak ilk kısımdakinden daha karmaşık yapıları ya da büyük olmak üzere olarak sırasıyla, C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃ alındı. Hesaplanmış izotropik ince yapı çiftlenim sabitlerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bütün teorik sonuçlardan ince yapı hesaplamalarında, basit yapıları radikaller için DFT (B3LYP) metodunun HF metoduna kıyasla deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği, daha karmaşık radikaller için ilk kısımdaki çalışmamıza zıt olarak HF metodunun, DFT(B3LYP) metoduna kıyasla deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği belirlendi. Ayrıca bütün radikal ürünlerinin teorik optimize geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) çizelgeler halinde listelendi ve bütün tuzaklanan radikallerin bağlanma enerjileri hesaplandı.

KAYNAKLAR

- Atherton, N.M., 1973. Electron Spin Resonance Theory and Applications, John-Wiley and Sons Inc., U.S.A.
- Atkins, P.W., Friedman, R.S., 1997. Molecular Quantum Mechanics, 3rd edition, Oxford University Press, 545p, Oxford.
- Aydın, M., 2006. İmino ve Amino Asit Bileşiklerinde Gama Işımları ile Oluşturulan Serbest Radikallerin ESR ile İncelenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 120s, Diyarbakır.
- Aydın S.G., Uçun F., 2015. Benzen ve Su Çözeltilerinde α -Fenil-N-Tert-Bütil Nitronun Bazı Radikal Ürünlerinin Teorik Optimize Yapıları ve İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Dergisi, 10(1): 54-61.
- Aygün, E., Zengin, M., 1994. Kuantum Fiziği. Bilim Yayınları, 304s, Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1994. Fundamental of Molecular Spectroscopy, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 305p, New Delhi.
- Başkan, M.H., 2004. γ -Işımları ile Işınlanmış Bazı İzobutirik Asit Türevlerinin EPR İle İncelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Diyarbakır.
- Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A, 38, 3098.
- Becke, A.D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648-5652.
- Birey, M., 1989. 'Organik ve inorganik Maddelerde γ -irradiasyonu ve UV Fotolizi Yoluyla Oluşturulan Serbest Radikallerin Elektron Spin Rezonans Yöntemiyle İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Boys, S.F., Bernardi, F., 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. Mol. Phys., 19, 553-566.
- Bransden B.H., Joachain C.J., 1989. Atom ve Molekül Fiziği. Çev: Fevzi Köksal, Hasan Gümüş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Yayın no 43, 273, Samsun.
- Buettner G.R., 1987. Spin trapping: ESR parameters of spin adducts, Free Radic. Bio. Med., 3, 259-303.
- Chen, Bo-Z., Huang, Ming-B., 1999. Hyperfine structure in HCS and related radicals: a theoretical study, Chem. Phys. Letter. 308, 256-262.

- Engström, M., Vahtras, O., Agren, H., 1999. Hartree-Fock linear response calculations of g-tensors of substituted benzene radicals. *Chem. Phys.*, 243, 263-271.
- Engström, M., Vahtras, O., Agren, H., 2000. MCSCF and DFT calculations of EPR parameters of sulfur centered radicals. *Chem. Phys. Letter.*, 328, 483-491.
- Erkoç, Ş., Uzer, T., 1996. *Lecture Notes on Atomic and Molecular Physics*, World Scientific Publishing, 254p, Singapore.
- Feller, D., Davidson, E.R. 1984. An approximation to frozen natural orbitals through the use of the Hartree-Fock exchange potential *Chem. Phys.* 80, 1006-1018.
- Foresman, J.B., Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 253p, USA.
- Frisch, A., Nielsen, A.B., Holder, A.J. 2001. *GaussView User Manual*, Gaussian Inc. Pittsburg, PA.
- 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., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cami, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzales, C., Pople, J.A., 1996. *Gaussian 03W*, Revision 2004. E01, Gaussian, Inc., Wallingford Ct. 4. Foresman, B. J., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian Inc., 261p.
- Gordy, J.E., 1981. *The Theory of Electron Spin Resonance*. John-Wiley and Sons Inc., London.
- Haire, D.L., Oehler, U.M., Krygsmann, P.H., Janzen, E.G., 1988. Correlation of radical structure with EPR spin adduct parameters: utility of the proton, carbon-13, and nitrogen-14 hyperfine splitting constants of aminoxyl adducts of PBN-nitronyl-¹³C for three-parameter scatter plots *J. Org. Chem.* 53, 4535-4542.
- Karaoğlu, B., 1996. *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Seyir Yayıncılık, İstanbul.

- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2006. Kuantum Mekaniği, Nobel Yayın Dağıtım, 293s., Ankara.
- Lewine, I.N., 1991. Quantum Chemistry, Prentice-Hall, 486p, USA.
- Löwdin, 1959. Scaling problem, virial theorem, and connected relations in quantum mechanics. *Journal of Molecular Spectroscopy* 3 (1–6), 46–66.
- Özmen, A., 1994. Kristal yapılarda ışınlama hasarlarının ESR ile incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Rogers, E., 2003. Diffusion of Innovations. Fifth edition. Free Press: New York.
- Ucun, F., Aydın, S.G., 2014. Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-butyl nitron in water and benzene solutions. *Journal of Organometallic Chemistry*, 759, 27-32.
- Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1972. Electron Spin Resonance. New York.
- W Heitler & F London, 1927. Theory of the Chemical Bond, 44, 455
- Wikipedia, 2012. www.wikipedia.com.
- Zhang, J.Z.H., 1999. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, World Sci. Pub., 13p., Singapore.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinem GÜRKAN AYDIN
Doğum Yeri ve Yılı : Sakarya, 1984
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sinemgurkanaydin@windowlive.com



Eğitim Durumu

Lise : Karasu Şehit Üst. İbrahim Abanoz Lisesi, 2002
Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 2007
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2010

Mesleki Deneyim

Kampüs Dershanesi	2007-2008
Batı Dershanesi	2008-2009
Zafer Dershanesi	2009-2010
Amerikan Kültür Derneği Dil Okulları	2010-2012
Özel Antalya Anadolu Sağlık Meslek Lisesi	2012-2014
STC Eğitim Danışmanlık	2014-2015

Yayınları

Aydın, S.G., Uçun, F., Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitron in water solution. ADIM Fizik Günleri Çalıştayı, 17- 18 Nisan 2014, Isparta.

Aydın, S.G., Uçun F., Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitron in benzene solution. Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi, 21-24 Temmuz 2014, Muğla.

Aydın S.G., Uçun F., Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitron in benzene and water solutions. ICCESN, 2014, Antalya.

Aydın S.G., Uçun F., 2015. Benzen ve Su Çözeltilerinde α -Fenil-N-Tert-Bütil Nitron'un Bazı Radikal Ürünlerinin Teorik Optimize Yapıları ve İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Dergisi, 10(1): 54-61.

- Özdemir, A.F., Gürkan, S.A., Aldemir, D.A., Şen, S. Electrical characterization of p-type Silicon based on conducting polymer. Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Ağustos 2009, Muğla.
- Özdemir A.F., Gürkan S.A., Aldemir D.A., Şen, S., 2011. Electrical and optical properties of p-type silicon based on polypyrrole-derivative polymer. Synthetic Metals, 161, 692-697.
- Ucun, F., Aydın, S.G., 2014. Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitron in water and benzene solutions. Journal of Organometallic Chemistry, 759, 27-32.

