

**T.C.**

**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**

**EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ**

**ANABİLİM DALI**

**FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN NMR VE EPR**

**PARAMETRELERİNİN TEORİK OLARAK**

**BELİRLENMESİ**

**Serkan GÜNDOĞDU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN**

**KONYA-2012**



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

**BİLİMSEL ETİK SAYFASI**

Adı Soyadı	Serkan GÜNDOĞDU
Numarası	095202041003
Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
Öğrencinin Tezin Adı	<b>BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN NMR VE EPR PARAMETRELERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ</b>

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

SERKAN GÜNDOĞDU






**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU**

Adı Soyadı	Serkan GÜNDOĞDU	
Numarası	095202041003	
Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.	
Programı	Tezli Yüksek Lisans	
<b>Öğrencinin</b>	<b>Tez Danışmanı</b>	Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN
	Tezin Adı	<b>BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN NMR VE EPR PARAMETRELERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ</b>

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN NMR VE EPR PARAMETRELERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ başlıklı bu çalışma 20/06/2012 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN (Danışman)		
Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN		
Y. Doç. Dr. Ömer DERELİ		

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ercan Türkkkan yönetiminde hazırlanarak, S.Ü. Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans öğrenimim süresince karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan ve bana her türlü desteği veren, engin bilgilerinden yararlandığım, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKKAN'a teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca hep desteğini gördüğüm ve hesaplamalarda yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Araş. Gör. Halil Uğur TAŞDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve bütün çalışmalarım boyunca maddi manevi her türlü fedakarlıkta bulunan, beni her zaman destekleyen, varlığı ile bana güç veren babam Nazım GÜNDOĞDU'ya ve aileme teşekkür ederim.

**Serkan GÜNDOĞDU**

**Konya 2012**

	<b>T.C.</b> <b>NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ</b> <b>Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü</b>		
Öğrencinin	Adı Soyadı	Serkan GÜNDOĞDU	Numarası: 095202041003
	Ana Bilim/Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi /Fizik Eğitimi	
	Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ERCAN TÜRKKAN	
Tezin Adı		BAZI ORGANİK MOLEKÜLLERİN NMR VE EPR PARAMETRELERİNİN TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ	

### ÖZET

Bu çalışmada 1964 yılında P.L. Nordio ve arkadaşlarının deneysel olarak NMR ve EPR parametrelerinin ölçümlerini yaptığı Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) molekülünün NMR ve EPR parametreleri teorik olarak ele alınmıştır. Hesaplama ilk adım olarak molekülümüzü modelledik. Bu moleküler yapıyı modellemek için konformasyon analizi yaptık. Bu amaçla Spartan 08 programında bütün tekli bağlar  $30^\circ$ lik dönmelerle tanımlanmış ve PM3 yarı deneysel moleküler mekanik metodu kullanılarak konformasyon analizi yapılmıştır. Bu işlemler sonrasında 12 farklı konformasyon bulunmuştur. Konformasyon analizi sonucunda elde edilen konformasyonların her biri için B3LYP metod ve 6-311++G(d,p) baz seti ile geometri optimizasyonu yapılmıştır ve en kararlı moleküler yapı belirlenmiştir. En kararlı yapı üzerinden NMR ve EPR parametrelerinin hesabı yapılmıştır.

En kararlı yapı üzerinden hesaplanan NMR ve EPR parametreleri P.L.Nordio ve arkadaşlarının 1964 te yaptığı deneysel çalışmanın sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada M5 modelinin hidrojen çekirdekleri için hesaplanan aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu modelde (M5) azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değeri 9.91G olarak bulunmuş ve deneysel olarak ölçülen 12.41G değerine %25 hata sınırı içerisinde uyum sağlamıştır.

Bu çalışmada ayrıca orto-nitrofenolanyonik radikalinin izotropik g değeri M5 sıvı-fazı iki molekül modelinde 2.00491 olarak belirlenmiştir. Radikalın teorik ve deneysel g değerine literatür araştırması sonucu ulaşılamamıştır. Dolayısıyla orto-nitrofenolanyonik radikale ait teorik olarak hesapladığımız izotropik g değeri bu anlamda literatüre sunulan ilk çalışmadır.

**Anahtar Kelimeler:** EPR, NMR, Ab-initio, Orto-nitrofenol

	<b>T.C. NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü</b>		
Student's	Name Surname	Serkan GÜNDOĞDU	ID: 095202041003
	Department/Field	Middle School Science and Mathematics Education / Physical Education	
	Advisor	Assoc. Dr. ERCAN TÜRKKAN	
Research Title		THEORETICALLY IDENTIFICATION OF NMR AND EPR PARAMETERS OF SOME ORGANIC MOLECULES	

### SUMMARY

This study dealt with the measurements of theoretically NMR and EPR parameters of ortho-nitrophenol molecule made measurements of NMR and EPR parameters experimentally by P.L. Nordio and his colleagues in 1964. In the theoretic calculation, we modelled our molecule as first step. We made the conformational analysis for modelling this molecular structure. With this purpose, all single bonds were identified with 30 degree rotations in Spartan 08 program and the conformational analysis was made by using the PM3 semi-empirical molecular mechanics method. As the result of conformation analysis the twelve different conformation were found. Each of twelve conformers were optimized using B3LYP method and 6-311++G(d,p) basis set and the most stable structure were found. NMR and EPR parameters were calculated over the most stable structure.

NMR and EPR parameters calculations of the most stable structure were compared with experimentally study of P.L. Nordio and his colleagues in 1964. It was seen that values of the calculated hyperfine structure constants for hydrogen nucleus of M5 model were agreed with experimental values. In this model, value of the hyperfine structure constants of nitrogen nucleus was found 9,91G and consistent with the value of 12,41 measured as experimental within % 25 the limit of error.

Further more isotropic g value of anionic ortho-nitrophenol radical in the dimer molecule approximation of liquid-phase M5 model was calculated as 2,00491. The theoretical and experimental g value of radical were not reached in literature. Thus, isotropic g value of anionic ortho-nitrophenol radical is the first theoretical study in the literature.

**Keywords:** EPR, NMR, Ab-initio, ortho-nitrophenol

## İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	i
YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
GİRİŞ.....	1
<b>1. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS .....</b>	<b>5</b>
1.1. EPR Tekniğinin Kapsamı.....	5
1.2. Açısal Momentum .....	6
1.2.1. Orbital Açısal Momentum .....	7
1.2.2. Spin Açısal Momentum .....	8
1.3. Toplam Açısal Momentum.....	9
1.3.1. J-J Eşlenmesi .....	12
1.3.2. L-S Eşlenmesi (Russell-Sounders Eşlenmesi).....	12
1.4. Açısal Momentum, Spin Ve Manyetik Moment .....	14



1.5. EPR Spektroskopisi Rezonans Koşulu .....	17
1.6. Spin Operatörleri Ve Hamiltoniyenler.....	19
1.6.1. İzotropik Hyperfine Etkileşmeleri İçeren Spin Hamiltoniyen.....	22
1.7. Elektron Zeeman Etkileşmesi.....	23
1.8. Spektroskopik Yarıma Çarpanı (g-Faktörü).....	24
1.8.1. g-Faktörünün Hesaplanması.....	25
1.9. Aşırı İnce Yapı Yarıması .....	30
1.9.1. Aşırı İnce Yapı Yarımasının Kaynağı .....	34
1.9.2. İzotropik Aşırı İnce Yapı Yarıması .....	36
1.9.3. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Yarıması .....	38
<b>2. TEORİK TEMELLER .....</b>	<b>42</b>
2.1. Schrödinger Denklemi.....	42
2.2. Moleküler Hamiltoniyen .....	43
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	44
2.4. Dalga Fonksiyonundaki Kısıtlamalar .....	46
2.5. Hartree-Fock Teoremi .....	47
2.6. Moleküler Orbitaller .....	47
2.7. Elektron Spini.....	47
2.8. Baz Setleri .....	49
2.9. Varyasyon İlkesi.....	50
2.10. Roothaan-Hall Denklemleri .....	51
2.11. Açık Kabuk Metodları.....	53

2.12. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi .....	53
2.13. Hybrid Fonksiyonları .....	57
2.14. SCRF Metodu.....	58
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>62</b>
3.1. Literatürden Alınan Deneysel Verilerin Elde Edilmesinde Kullanılan Materyal ve Metot .....	62
3.2. Hesapsal Materyal Ve Metot.....	63
<b>4. DENEYSEL-HESAPSAL SONUÇLAR VE BULGULAR .....</b>	<b>67</b>
4.1. Deneysel Sonuçlar ve Bulgular .....	67
4.1.1. Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) Numunesine Ait Literatürden Alınan Deneysel NMR Ölçümleri.....	67
4.1.2. Dimetil Formamid Çözücüsü İçinde Elektrolitik Olarak İndirgenerek Anyonik Radikal Haline Getirilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ )'nin Literatürden Alınan EPR Ölçümleri .....	68
4.2. Hesapsal Sonuçlar Ve Bulgular.....	70
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>81</b>
<b>6. KAYNAKÇA .....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>93</b>

**KISALTMALAR**

<b>IR</b>	: Kızıl Ötesi
<b>SCF</b>	: Öz Uyumlu Alan Yöntemi
<b>HF</b>	: Hartree-Fock Yöntemi
<b>SCRF</b>	: Öz Uyumlu Reaksiyon Alanı Modeli
<b>UV</b>	: Mor Ötesi
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DensityFunctionalTheory)
<b>LDA</b>	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LocalDensityApproximation)
<b>LYP</b>	: Lee, Yang ve Parr
<b>B3LYP</b>	: Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi
<b>DMF</b>	: DimetilFormamide
<b>PM3</b>	: Parametrizasyon Metodu 3
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>EPR</b>	: Elektron Paramanyetik Rezonans
<b>ESR</b>	: Elektron Spin Rezonans
<b>TMS</b>	:Tetrametisilan

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo-4.1Orto-nitrofenol molekülündeki $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ çekirdeklerinin deneysel olarak ölçülen NMR kimyasal kayma değerleri .....	67
Tablo-4.2 DMF çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek elde edilen orto-nitrofenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) anyonik radikaline deneysel olarak ait izotropik aşırı ince yapı değerleri .....	70
Tablo-4.3Orto-nitrofenol molekülündeki karbon $^{13}\text{C}$ ve hidrojen $^1\text{H}$ çekirdeklerine ait B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde gaz fazında hesaplanmış kimyasal kayma değerleri. (Köşeli parantez içindeki etiketlemeler Şekil 4.1'deki deneysel değerler için verilen etiketlemelerdir.....	71
Tablo-4.4Orto-nitrofenolanyonik radikali için M1, M2 ve M3 modellerine ait olarak sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda hesaplanan EPR parametreleri .....	76
Tablo-4.5Orto-nitrofenolanyonik radikali için M4 ve M5 modellerine ait olarak sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/ 6-31G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda hesaplanan EPR parametreleri .....	77

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil-1.1 Hareket eden m kütleli parçacığın açısal momentumu.....	7
Şekil-1.2 Spin açısal momentum vektörünün z eksenindeki iz düşümü.....	9
Şekil-1.3 Toplam açısal momentum vektörü ve bileşenleri ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ).....	11
Şekil-1.4 (a) $l=2$ için $\vec{L}$ 'nin z eksenindeki bileşenleri (b) $\vec{J}$ 'nin dış alan etrafında yaptığı konik dönme.....	13
Şekil 1.5. r yarıçaplı çember etrafında v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu L ve yörüngesel manyetik dipolmomenti.....	15
Şekil 1.6. a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması (Zeeman yarılması ),b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali, c)Soğurma sinyalinin birinci türevi .....	18
Şekil 1.7. Spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre Yönelmeleri .....	24
Şekil 1.8. Bir serbest atomun $\vec{B}_0$ manyetik alanı içindeki belirgin özellikleri .....	26
Şekil 1.9. X-ışınları ile uyarılmış insan dişi EPR spektrumu.....	31
Şekil 1.10. Hidrojen atomu enerji düzeyleri .....	32
Şekil 1.11. di-t-butyl nitroxide serbest radikalinde enerji düzeyleri ve beklenen EPR Spektrumu .....	34
Şekil 4.1. Orto-nitrofenol molekülündeki H ve C çekirdeklerinin etiketleri .....	67
Şekil 4.2. Orto-nitrofenol molekülünün hidrojen etiketleri ile birlikte şematik Gösterimi .....	68
Şekil 4.3. DMF çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek elde edilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) anyonik radikaline ait EPR spektrumu .....	69

Şekil 4.4. Orto-nitrofenol'ün en kararlı yapısına ait şematik moleküler geometrisi.....	70
Şekil 4.5. Geometrisi optimize edilmiş orto-nitrofenol'ün anyonik radikalinin şematik gösterimi .....	71
Şekil 4.6. Teorik modellerin optimize edilmiş yapılarının şematik gösterimi .....	73
Şekil 4.7. Modellere ait spin yoğunluk haritaları .....	78

## GİRİŞ

Atomların ve moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında en çok yararlanılan yöntem spektroskopi yöntemidir. Spektroskopi, ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Kuantumlanmış enerji düzeylerini belirlemek için incelenen madde elektromanyetik dalga ile uyarılmalıdır. Elektromanyetik radyasyon, atom ya da moleküle etkileşime girdiğinde, enerji değişmesine sebep olur. Eğer radyasyon molekül tarafından soğurulur ise molekülün enerji düzeyi yükselir, tersi durumda molekül radyasyonu yayınlar ise molekülün enerji düzeyi azalır. Atom ve elektromanyetik radyasyon arasındaki enerji değişimleri ile ilgilenen spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir. Enerjideki değişim, atomun en son yörüngesindeki valans elektronu ile modellenen bir değişimdir (Çalışkan, 2006). Enerji, radyasyon alanından absorblanabilir (absorbsiyon spektrumu) veya yayınlanabilir (emisyon spektrumu) (Walker and Straw, 1961). Moleküler spektroskopi ise birkaç kısma ayrılır. Moleküllerin sahip olduğu enerji türlerine göre moleküler spektroskopiye birkaç gruba ayırabiliriz: Ötelenme (translasyon), dönme (rotasyon), titreşim (vibrasyon) ve elektronik enerjiler. Ötelenme enerji farkı, çok küçük olduğundan moleküler spektroskopi yalnız dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeyi değişimlerini dikkate alır. Elektronik spektrumlarla birlikte titreşim ve dönme spektrumları da gözlenir. Bunun sebebi ise elektronik enerji düzeyleri farkının, titreşim ve dönme enerjilerinden çok daha fazla olmasıdır. Bu nedenle elektronların uyarılmasını sağlayan enerji, titreşim ve dönme hareketlerini de uyarır. Böylece elektronik spektrumlarla birlikte titreşim ve dönme spektrumları da gözlenir. Moleküler spektroskopide çeşitli yöntemler vardır: Mikrodalga spektroskopisi, Kızılötesi (IR) spektroskopisi, Raman spektroskopisi, Morötesi (UV) spektroskopisi gibi (Şenvar 1982).

Ayrıca bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların manyetik momentleri üzerine dışarıdan bir magnetik alan uygulanırsa, çekirdek ve elektronların manyetik momentlerinin uygulanan alan ile etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji türleri de

incelenebilir. İşte bu etkileşimi inceleyen spektroskopi Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) ya da Elektron Spin Rezonans (ESR) dır. Rezonans terimi burada, dış bir etkinin, magnetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu göstermek için kullanılmıştır. Doğal frekans, magnetik alan içindeki magnetik momentlerin Larmor dönü frekansıdır. Dış etkende, Larmor dönü frekansı ile uyuşacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga, radyo frekans enerjisidir.EPR de bahsedilen magnetik moment ise elektronun magnetik momentidir. O halde EPR nin kısa bir tanımını yapacak olursak; **Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesini kullanan, çiftlenmemiş elektrona sahip kuantum sistemlerini tanımamıza yardımcı olan spektroskopik bir tekniktir.**

Elektron Spin Rezonans tekniği Stern-Gerlach deneyinin bir uzantısı olarak düşünülebilir. 1920'li yıllarda, Stern ve Gerlach'ın maddelerin yapısı üzerine yaptıkları temel deneylerden bir tanesinde, manyetik alan içinde bulunan bir atomdaki bir elektronun manyetik momentinin farklı yöneldiğini gösterdiler. Bunu takiben Uhlenbeck ve Goudsmit, elektronun manyetik momenti ile elektronun spin açışal momentumu kavramlarını birleştirdiler (Weil *et al.* 1994). Breit ve Rabi, manyetik alandaki bir hidrojen atomunun enerji düzeylerini tanımladılar (Breit and Rabi 1931). Rabi, titreşen bir manyetik alan tarafından indüklenen seviyeler arasındaki geçişleri çalıştı ve bu deney manyetik rezonansın gözlemlendiği ilk adım oldu (Weil *et al.*1994).

Elektron Spin Rezonans (ESR) üzerine yapılan ilk çalışmalar, 1945 yılında gerçekleştirilmiştir (Zavoisky 1945). Ardından birkaç bilim adamının yaptıkları deneyler ile yeni gelişmeler sağlanmıştır. ESR deneyleri için bilimsel ortam oluşumunu çok daha önceden sağlayan ve bu işe ön ayak olan kişi C. J. Gorter ve çalışma arkadaşlarıdır. Çok düşük sıcaklıklarda katılardaki spinlerin davranışları ile ilgilenmişler ve çeşitli bulgular elde etmişlerdir. Teknolojik olarak deneylerden daha net sonuç alınması İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra mikrodalga tekniğinin gelişmesi ile mümkün hale gelmiştir (Atherton, 1973). Konunun hızlı bir şekilde gelişimi ilk gözlemlerin ardından olmuştur. Teorik ve deneysel metotlar, M. H. L. Pryce ve A. Abragam yönlendirdiği teorik grup ve B. Bleaney' in yönlendirdiği deneysel grup



tarafından Oxford'da geliştirilmiştir (Gordy, 1980). En büyük gelişmelerden bir tanesi spektrumda aşırı ince yapının keşfedilmesidir. Organik serbest radikaller üzerine bazı çalışmalar da 1952'de gerçekleştirilmiş ve EPR için kaynak teşkil edecek sonuçlar alınmıştır (Atherton, 1973).

Ülkemizin manyetik rezonans tekniklerinin (ESR, NMR vs) üretimi ve yeni teknolojilerin ortaya çıkarılmasında rolü çok azdır halbuki kalkınmış ülkelerde kurulmuş olan araştırma laboratuvarları sayesinde yeni teknolojilere geçişin hızlanması sağlanmıştır. Bu laboratuvarlara örnek olarak JEOL (Japonya), BRUKER (Almanya), Illinois EPR Araştırma Merkezi (Amerika) ve Uluslararası Biyomedikal EPR Merkezi (Amerika) verilebilir.

EPR radikal tespitinde kullanılan tek yöntemdir. Neredeyse tüm doğa bilimlerinde, uygulamalı bilimlerde, tıpta ve özellikle biyoteknolojide kullanılmaktadır. EPR tekniğinin kullanıldığı alanları özetleyecek olursak:

**Fizikte:** iletkenlik, yarıiletkenler, kusur merkezleri, tuzaklanmış radikaller, süperiletkenler, ışınlama hasarları.

**Kimyada:** ET-Reaksiyon kinetiği, elektron transferi, organometalik yapılar, katalizler, moleküler magnetlerin araştırılması, paramagnetik metal iyonları ve komplekslerin analizi.

**Materyal Araştırmalarında:** Polimerler, camlar, süperiletkenler, korozyon, yaş tayini.

**Biyolojide:** Enzim reaksiyonları, spin tuzaklama ve spin etiketleme teknikleriyle biyomoleküllerde, DNA ve RNA gibi yapılarda.

**Tıpta:** Antioksidan ve oksidanların radikalik özelliklerinin tespitinde.

Özetle EPR; modern biyoteknolojinin, ileri teknolojinin, modern tıbbın ve temel bilimlerde araştırma yapan fizik, kimya, biyoloji, çevre, eczacılık ve temel tıp alanında çalışan herkesin yoğun olarak kullandığı bir yöntemdir.

Bu çalışmada daha önce P.L. Nordio ve arkadaşlarının 1964 yılında deneysel olarak NMR ve EPR parametrelerini belirlediği Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) molekülünün teorik NMR ve EPR parametre değerleri hesaplanmıştır. Nitrofenoller tarım, savunma sanayi ve endüstri alanlarında kullanılan önemli organik bileşiklerdir. Ayrıca nitrofenoller plastik kimyasında, boyalarda, pigmentlerde, böcek ilaçlarında ve farmakoloji de patlama ortamı oluşturmak için kullanılırlar. Orto-nitrofenol memeliler, mikro organizmalar ve anoerobik bakteriler için son derece zehirli etkiye sahip olduğundan temas halinde önemli sağlık sorunlarına yol açabilir.

## 1. ELEKTRON PARAMAGNETİK REZONANS

### 1.1. EPR Tekniğinin Kapsamı

EPR spektroskopisinde hemen hemen bütün durumlarda karşılaşılan, elektronun magnetik dipolü spin açısai momentumuyla birlikte yörünge hareketlerinin çok küçük katkısından kaynaklanır. Böyle sistemler tarafından elektromagnetik radyasyonun rezonans absorpsiyonu paramagnetik rezonans, elektron spin rezonans ya da elektron paramagnetik rezonans olarak çeşitli şekilde adlandırılırlar. Rezonans terimi, gelen monokromatik radyasyonun kuantum enerjileri ile eşleşen enerji seviyelerinin yarılmasını çok iyi tanımlamasından dolayı uygundur. Nükleer dipollerin enerji seviyeleri arasındaki geçiş rezonansı Nükleer magnetik rezonansın çalışma konusudur. Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) terimi spin açısai momentumunun yanı sıra elektron yörüngesinden gelen katkıyı da hesaba katarak tanıtılır. Elektron spin rezonansı (ESR) terimi geniş bir şekilde kullanılır, çünkü birçok durumda absorpsiyon öncelikle elektron-spin açısai momentumu ile bağlantılıdır. Elektron magnetik rezonans (EMR) da bir alternatiftir. Değişik opsiyonları düşündükten sonra elektron paramagnetik rezonans terimini kullanmaya karar verdik çünkü bu teknik gözlenebilen bütün olayları kapsamaktadır.

Herhangi bir atom ya da molekülün gerçekten elektronik durumlarının sonsuz seti vardır ki onlar optik spektroskopisinde önemlidir. Ancak EPR spektroskopisinde fotonun enerjisi çok küçüktür, böylece türün temel halinden başka elektronik durumlarının çokluğu göz ardı edilebilir. EPR'nin benzersiz bir özelliği ki bu paramagnetik durumlardaki sistemlere uygulanabilir, böyle sistemler net bir elektron açısai momentumuna sahip durumdadırlar. İncelenen tür temel halde paramagnetik olabilir ya da mesela radyasyonla geçici bir süre paramagnetik duruma uyarılmış olabilir. Böylece temelde bütün atom ve moleküller EPR ile çalışılabilir. Tipik olarak şunları içeren sistemler çalışılabilir:

1. Katı, sıvı ya da gaz fazındaki serbest radikaller. Serbest radikal burada şu şekilde tanımlanır: Bir tane çiftlenmemiş elektron içeren atom, molekül ya da iyon

(geçiş iyonları ve katılardaki nokta kusurları bu tanımla uyuşur ama normalde serbest radikal olarak adlandırılmazlar).

2. Aktinit iyonları içeren geçiş iyonları. Bunlar beş ya da yedi tane çiftlenmemiş elektrona sahiptirler.

3. Katılardaki çeşitli nokta kusurlarında. Elektron kristalde negatif iyon boşluğunda tuzaklanır. Elektron eksikliği de paramagnetik varlığı yükseltir. (Pozitif boşluk).

4. Birden fazla çiftlenmemiş elektron içeren sistemlerde. 2. maddedeki iyonlar hariç bunlar:

**a) Triplet Durumdaki Sistemler:** Burada iki tane çiftlenmemiş (toplam elektron sayısı iki) elektron arasındaki etkileşim güçlüdür. Böyle sistemlerin bazıları triplet temel halinde kararlı iken, çoğu kararsızdır; bunların oluşturulması için ısı ile ya da optik olarak uyarılması gerekir.

**b) Biradikaller:** Böyle sistemler de iki tane çiftlenmemiş elektron içerirler ki; bunlar birbirlerine yeteri kadar uzaktırlar. Böylece bunlar arasındaki etkileşim çok zayıftır. Böyle sistemler iki tane zayıf etkileşen serbest radikaller gibi davranırlar. Multiradikaller de ikiden fazla çiftlenmemiş elektrona sahiptirler.

5. İletken elektronlu sistemler.(Wertz et al. 1993)

## 1.2. Açısal Momentum

Bir elektronun toplam enerjisi, potansiyel enerji (çekirdeğe olan uzaklık) ve bu potansiyel enerjiye elektronun hareketinden ileri gelen katkı olarak tanımlanır. Bu katkı elektronun hareketi ile oluşan magnetik alan ile dış magnetik alan arasındaki etkileşimden kaynaklanır.

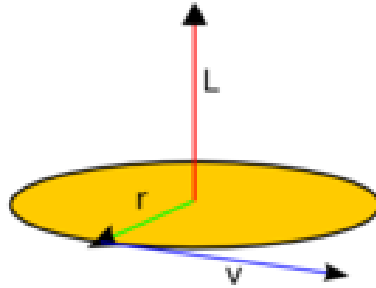
Elektronun hem çekirdek, hem de kendi eksenini etrafında dönme hareketi yaptığını düşündüğümüze göre, bu hareketlerden ileri gelen iki çeşit açısal momentum vardır.

- Orbital açısal momentum
- Spin açısal momentum

### 1.2.1. Orbital Açısal Momentum

Klasik mekaniğe göre,  $r$  yarıçaplı yörüngede  $v$  hızı ile hareket etmekte olan  $m$  kütleli bir taneciğin  $\vec{L}$  açısal momentumu yer vektörü cinsinden şu bağıntı ile ifade edilir.

Şekil-1.1. Hareket eden  $m$  kütleli parçacığın açısal momentumu



$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P} = m(\vec{r} \times \vec{V}) \quad (1.1)$$

Burada  $\vec{P}$ : taneciğin çizgisel momentumu,  $\vec{r}$ : yer vektörü ve  $\vec{V}$ : taneciğin hızıdır.

Açısal momentum yer vektörü ( $\vec{r}$ ) ve taneciğin çizgisel momentumu ( $\vec{P}$ ) vektörlerinin vektörel çarpımı olduğu için, bu iki vektörün oluşturduğu düzleme dik olan üçüncü bir vektördür.  $\vec{L}$  açısal momentum vektörünün büyüklüğü ise;

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad l=0, 1, 2, \dots \quad (1.2)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu bağıntı bize, açısal momentum vektörünün büyüklüğünün de kuantumlu olduğunu göstermektedir.

Atom üzerine dışarıdan herhangi bir dış etki yok ise, yörünge açısal momentum kuantum sayıları ( $l$ ) eşit olan elektronlar aynı enerji seviyesinde yer alırlar, yani dejenerere durumdadırlar. Ancak atom bir dış magnetik alanın etkisi altında kalırsa bu dejenerasyon bozulur. Alanın yönünü  $z$  eksenini olarak seçersek elektronun hareketi esnasında, açısal momentum vektörünün  $x$  ve  $y$  eksenleri üzerindeki iz düşüm uzunlukları sürekli değiştiği halde,  $z$  eksenini üzerindeki iz düşüm uzunluğu sabit kalır, yani kuantumludur. Fakat elektronun çekirdek etrafındaki yörünge düzlemi sabit olmadığından, açısal momentum vektörünün,  $z$  eksenini etrafında dönmesi bir koni meydana getirir. Buna 'Presezyon hareketi' denir.

Orbital açısal momentum vektörlerini toplarken, bu vektörlerin  $z$  eksenini üzerindeki iz düşümlerinin alınması, vektör toplama işlemini bir cebirsel toplama işlemi haline getirir.

$$L=l_1+ l_2, l_1+ l_2-1, l_1+ l_2-2, \dots, |l_1 - l_2| \quad (1.3)$$

Bu bağıntı, ancak momentum toplamı alınan orbitallerin baş kuantum sayıları ( $n$ ), ve orbital açısal kuantum sayılarının ( $l$ ), her ikisinin veya birinin farklı olması halinde uygulanır.

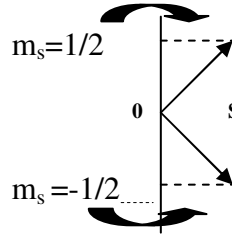
### 1.2.2. Spin Açısal Momentum

Atom spektrumlarının ayrıntılı olarak incelenmesi ile;  $n, l, m_l$  ile temsil edilen üç kuantum sayısının, spektrumlardaki ince yapıyı ve izinli geçişleri açıklamakta yinede eksik kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumu göz önüne alan G.E.Uhlenbeck ve S.Gouldsmit (1925); yeni ve dördüncü bir kuantum sayısının varlığını ileri sürerek bu olayları açıklamışlardır. İleri sürülen görüşe göre; elektronların yörünge hareketlerine karşılık gelen  $L$  yörünge açısal momentumuna ek olarak, elektronun kendi eksenini etrafındaki dönme hareketinin bir sonucu olarak,  $S$  ile temsil edilen bir spin açısal momentumu vardır. Bu durum, gezegenlerin, Güneş etrafındaki yörünge hareketlerinin

yanı sıra kendi eksenleri etrafındaki dönme hareketlerine benzer. Spin açısal momentum ile spin kuantum sayısı arasında şu bağıntı vardır.

$$S = \left( \frac{h}{2\pi} \right) \sqrt{s(s+1)} \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots \quad (1.4)$$

**Şekil-1.2. 1/2 Spin açısal momentum vektörünün z eksenindeki iz düşümü**



Bütün spin vektörlerinin büyüklükleri birbirine eşittir ve bu vektörler

$$s_1 = s_2 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{h}{2\pi} \quad (1.5)$$

değerindedir.

Spin açısal momentum vektörlerinin toplanması ise,

$$S = (s_1 + s_2 + \dots + s_n), (s_1 + s_2 + \dots + s_n - 1), \dots, 0 \text{ veya } 1/2 \quad (1.6)$$

şeklindedir.

### 1.3. Toplam Açısal Momentum

Elektronların enerji düzeylerine yukarıda bahsedilen iki momentumun da katkısı vardır. Ayrıca atomlarda enerji düzeyleri belirlenirken orbital ve spin açısal momentumları arasındaki etkileşim de düşünülmelidir. Bir dış magnetik alan ve spin-yörünge etkileşmesi yok ise,  $\vec{L}$  orbital açısal momentum vektörü ile  $\vec{S}$  spin açısal momentum vektörünün büyüklükleri ile bunların z bileşenlerinin büyüklükleri sabit kalır. Bu büyüklükler sırasıyla l, m, s ve  $m_s$  kuantum sayılarına bağlıdır. Bu durumda

atomun kuantum hali  $n, l, m, m_s$  kuantum sayılarıyla belirtilir; yani sistemin dalga fonksiyonu  $\psi_{n l m m_s}$  şeklindedir.

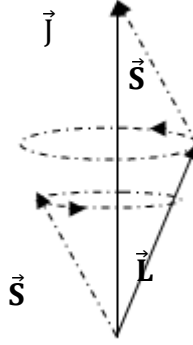
Elektronun yörünge hareketinden, yörünge düzlemine dik  $\vec{L}$  orbital açısal momentum vektörünün kendi merkezi etrafındaki dönme hareketinden de  $\vec{S}$  spin açısal momentum vektörünün oluştuğunu biliyoruz. Bu vektörlerin zıt yönlerinde, birer magnetik moment (magnetik dipol) vardır. Çekirdeğin görünen (zahiri) hareketinden (elektrondan çekirdeğe bakıldığında), elektronun bulunduğu noktada bir  $\vec{B}$  magnetik alanı oluştuğunu biliyoruz.  $\vec{B}$  vektörü,  $\vec{L}$  ile aynı yöndedir, bu yüzden yörünge düzlemine dik olur; yani bu iç magnetik alanın doğrultusu  $\vec{L}$  ye bağlıdır. Mademki elektron spinini daha doğrusu  $\vec{\mu}_s$  spin magnetik momenti kendisini bir magnetik alanda bulmaktadır, bu alanın etrafında, LARMOR presesyonuna uğrayacak demektir. Bu presesyon (dönme) hareketi, elektron spinine ( $\vec{\mu}_z$  yüzünden) etki eden bir dönme momentinden (torktan) ileri gelmektedir.  $\vec{L}$  vektörü ile zıt yöndeki  $\vec{\mu}_l$  orbital magnetik momenti kendisini,  $\vec{\mu}_s$  dipolünden ileri gelen bir magnetik alanda bulacağından  $\vec{L}$  vektörüne de, bir reaksiyon (tepki) dönme momenti etki eder. Bu dönme momenti  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  vektörleri arasında bir eşlenme oluşturur. Bu eşlenme, vektörlerden birinin yönelimini, diğerinin yönelimine bağlı kılar. Bunun sonucu olarak, vektörlerden hiç birinin z bileşeni sabit kalmaz; çünkü her iki vektör,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.7)$$

Bileşkeleri etrafında presesyon hareketi yapar. Şekil 1.3 de görüldüğü gibi.  $\vec{J}$  ye toplam açısal momentum vektörü denir. Bu ifade, spin-yörünge etkileşmesinin varlığını gösterir. Bu formül; hafif atomlar için geçerli olmakla beraber, ağır atomlarda meydana gelen jj eşleşmesinin ilk evresinde de geçerlidir.



Şekil-1.3. Toplam açısal momentum vektörü ve bileşenleri ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ )



Bütün açısal momentum vektörleri gibi,  $\vec{J}$  toplam açısal momentum vektörü ile bunun z bileşeni de kuantumludur:

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1.8)$$

$$J_z = m_j \hbar \quad (1.9)$$

Burada j ye toplam açısal momentum kuantum sayısı denir. Manyetik kuantum sayısı  $m_j$   $(2j+1)$  değer alır.

$$m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (1.10)$$

Eğer şimdi de J nin maksimum ve minimum değerlerini düşünürsek.  $\vec{J}$  toplam açısal momentum vektörüdür.  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  vektörlerinin toplamından oluşur. Bu nedenle J;

$$|L+S| \geq J \geq |L-S| \quad (1.11)$$

değerlerini alır.

Genellikle açısal momentumların eşleşmesinde iki sınır durum ortaya çıkar.

#### 1. J-J eşlenmesi

## 2. L-S eşlenmesi (Russell-Saunders Eşleşmesi)

### 1.3.1. J-J Eşlenmesi

Bir elektronun spin ve orbital açısal momentumları toplanır ve o elektron için bir toplam açısal momentum  $\vec{J}_i = \vec{S}_i + \vec{L}_i$  elde edilir. İşlem bütün elektronlar için tekrarlanır ve daha sonra bütün toplam açısal momentumlar toplanarak atomun toplam açısal momentumu J hesaplanır.

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{J}_3 + \dots + \vec{J}_n \quad (1.12)$$

Bu yöntemi izlemekle, elektronun kendi spin ve orbital açısal momentumları arasındaki etkileşimin, diğer elektronlarla orbital-orbital ve spin-spin etkileşmesinden daha kuvvetli olduğu düşünülür. Böyle hallerde elektronlar arası etkileşimin zayıf olması nedeniyle, elektronların daha bağımsız davranmakta olduklarını söyleyebiliriz. Bu nedenle yöntem, çekirdekte uzakta elektronu olan büyük atomlar için uygulanmalıdır.

### 1.3.2. L-S Eşlenmesi (Russell-Saunders Eşleşmesi)

L-S eşlenmesinin meydana geldiği hafif atomlarda, elektronlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri ile Pauli etkileri, bu atomlardaki spin-yörünge etkileşimlerinden daha üstündür.

$$J=L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S| \quad (1.13)$$

Bu yöntemde uygulanan kurallar şunlardır:

1. Toplama işleminde vektörlerin gerçek değeri yerine z üzerindeki izdüşümleri toplanır.

2. z izdüşümleri, ilgili kuantum sayılarının  $\hbar$  katı olduklarından, toplama işlemi kuantum sayıları toplanarak yapılır.

3. İki orbitalin açısal momentumlarının toplanmasında,

$$L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (1.14)$$

bağıntısı uygulanır.

4. İki den fazla elektrona ait orbital açısal momentum vektörleri, elektronlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri yüzünden vektörel olarak toplanır ve

$$\vec{L}_Z = \vec{l}_{Z_1} + \vec{l}_{Z_2} + \vec{l}_{Z_3} + \dots + \vec{l}_{Z_n} \quad (1.15)$$

bağıntısı uygulanmalıdır.

5. Spin açısal momentum vektörleri toplanır.

$$S = (s_1 + s_2 + \dots + s_n), (s_1 + s_2 + \dots + s_n - 1), \dots, 0 \text{ veya } 1/2 \quad (1.16)$$

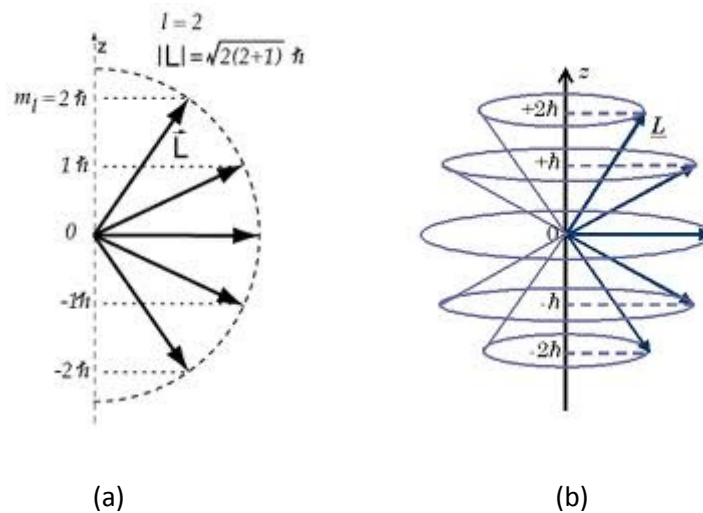
6. Toplam açısal momentum vektörünün büyüklüğü

$$|\vec{J}| = |\vec{L} + \vec{S}|, |\vec{L} + \vec{S} - 1|, |\vec{L} + \vec{S} - 2|, \dots, |\vec{L} - \vec{S}| \quad (1.17)$$

bağıntısı ile bulunur.

$\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  vektörlerinin etkileşerek eşlenip  $\vec{J}$  vektörünü vermesi şematik olarak gösterilebilir.

Şekil-1.4 (a)  $l=2$  için  $\vec{L}$ 'nin z eksenindeki bileşenleri (b)  $\vec{J}$ 'nin dış alan etrafında yaptığı konik dönme



Eğer bir dış alan yoksa veya başka deyişle  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$ 'in büyüklükleri zamanla değişmiyorsa bu vektörlerin eşlenmesinde her iki vektörde bileşmeleri etrafında konik dönme yapsa bile, şekilde görüldüğü gibi bileşmeleri sabittir.

Eğer bir dış alan varsa, bileşke bu alanın yarattığı dönme momentinin etkisi ile konik dönme yapar. Gerçekte dış alan  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$ 'yi de dönme momenti ile etkiler.

Pek çok halde  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$ 'nin ortalama değeri pek değişmez. Eğer değişirse  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  artık iyi bir kuantum sayısı değildir ve  $\vec{L}$  ve  $\vec{S}$  eşlenmesinden bahsedilemez. İlk şekilde verildiği gibi  $\vec{L} > \vec{S}$  ise dış alan yokken  $J$ 'nin alabileceği değerler  $2S+1$  tanedir.  $2S+1$  terimine multiplisite veya spin çokluğu denir. Bir tayf terimini  $J$ ,  $L$  ve  $2S+1$  değerleri ile sembolik olarak göstermeğe başlanmıştır. Bunlara Terim Sembolü denir.(Karakas, 2010)

#### 1.4. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment

$r$  yarıçaplı kapalı bir iletken telden akan  $I$  şiddetinde bir akımın  $a > r$  olmak şartıyla ilmeğin merkezinden  $a$  uzaklığında oluşturduğu manyetik alan, ilmeğin merkezinde bulunan bir dipolün oluşturacağı alanla aynıdır. Böyle bir manyetik dipolün  $\vec{\mu}$  manyetik momenti,  $\vec{A}$  ilmeğin yüzey alanı olmak üzere CGS birim sisteminde :

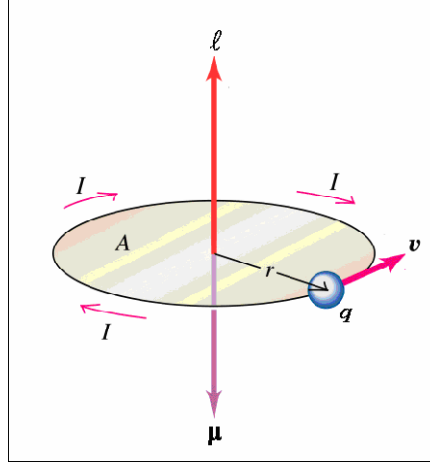
$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} \times \vec{A} \quad (1.18)$$

olur. Görüldüğü gibi manyetik moment vektörü alanın normali doğrultusundadır. Diğer yandan  $r$  yarıçaplı bir daire üzerinde  $v$  hızıyla hareket eden  $m$  kütleli bir parçacığın açısal momentumu

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m \cdot \vec{r} \times \vec{v} \quad (1.19)$$

şeklindedir.

Şekil 1.5.  $r$  yarıçaplı çember etrafında  $v$  çizgisel hızı ile hareket eden  $q$  yüklü parçacığın açısal momentumu  $L$  ve yörüngesel manyetik dipol momenti



Belli yörüngelerde dolanan elektronların akım etkisi bir akım ilmeği gibi düşünülebileceğinden bu elektronların bir yörüngesel magnetik momentleri ve yörüngesel açısal momentumları olmalıdır. Akım, birim kesitten birim zamanda akan yük miktarı olduğuna göre ve elektron yörüngede bir saniyede  $v/2\pi r$  kez dolacağından  $I = ev/2\pi r$  olacaktır. Denklem (1.18) 'ye göre yörüngesel manyetik moment

$$\vec{\mu}_L = \frac{e\vec{v} \times \vec{r}}{2c} \quad (1.20)$$

olur. Denklem (1.19)'deki  $\vec{r} \times \vec{v}$  denklem (1.20)' de yerine konulursa elektronun yörüngesel manyetik momenti ile yörüngesel açısal momentumunun birbiriyle orantılı ve antiparalel olduğu görülebilir.  $g_L$  orantı katsayısı olmak üzere

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2mc} \vec{L} \quad (1.21)$$

biçiminde yazılabilir. Saf yörüngesel hareketler için  $g_L=1$  dir. Elektronun açısal momentumu  $L = \hbar$  ve Bohr magnetonunun  $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$  olduğu göz önüne alınırsa

$$\vec{\mu}_L = -g_L \beta \vec{L} \quad (1.22)$$

yazılabilir.

Elektron, yörüngesel hareketinden başka kendi eksenini etrafında dönmesine karşılık gelen bir spin hareketi de yapar. Bu hareketten doğan spin açısal momentumunun büyüklüğü  $(1/2)\hbar$  dir. Spin hareketinin sonucu olarak elektron, spin açısal momentumuna ve spin manyetik momentine de sahiptir. Elektronun spin açısal momentumu  $\vec{S}$  olmak üzere spin manyetik momenti

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} = -g_e \beta \vec{S} \quad (1.23)$$

olur. Benzer düşünceyle spin hareketi yapan çekirdek için de manyetik moment

$$\vec{\mu}_N = -g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad (1.24)$$

biçiminde yazılabilir.  $I$  çekirdeğin spin açısal momentumu ve  $\beta_N$  nükleer magnetondur.  $\beta_N$  elektron kütesinin proton kütesine oranı kadar  $\beta$ 'dan küçüktür. (Özmen, 1993)

$$\beta_N = 5,05095 \times 10^{-24} \text{ erg G}^{-1}; \beta = 9.27408 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$$

Saf spin hareketi yapan serbest elektron için  $g_e = 2$  dir. Fakat rölativistik etkilerden dolayı  $g_e = 2,002319288$  olarak bulunmuştur. (Harriman, 1978)

Küçük ve orta değerli atom numarasına sahip atomlarda iyi bir yaklaşıklık olan **L-S** çiftlenimini (veya Russell-sounders çiftlenimi) kullanırsak atomun toplam açısal momentumu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{L}_i + \sum_i \vec{S}_i \quad (1.25)$$

olur. Burada  $i$  atomun  $i$  inci elektronudur.  $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$  elektronların toplam yörüngesel açısal momentumunu,  $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$  ise elektronların spin açısal momentumlarının toplamını göstermek üzere

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad (1.26)$$

dir. O zaman toplam manyetik moment için

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} = -\gamma\hbar\vec{J} \quad (1.27)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $g$ , toplam manyetik dipol momentine hem yörüngesel hem de spin açısal momentumundan gelen katkıyı içeren bir katsayıdır ve Lande  $g$  faktörü ya da spektroskopik yarıлма faktörü olarak isimlendirilir.  $\gamma$  jromanyetik oran olarak bilinir.(Özmen, 1993)

### 1.5. EPR Spektroskopisi Rezonans Koşulu

Burada rezonans kelimesinin terim anlamını vermek gerekir. Her sistemin bir doğal titreşim frekansı vardır. Dışarıdan bu sistem üzerine aynı frekans değerinde ve aynı fazda bir etki uygulandığında maksimum titreşim gözlenir. Bu olaya rezonans denir.

Manyetik dipol momenti  $\vec{\mu}$  olan bir parçacık,  $\vec{B}$  şiddetinde bir manyetik alana konulduğunda, manyetik dipol moment ile alanın etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.28)$$

olarak tanımlanır (Carrington, 1969). Bu ifadeden elektronun bir manyetik alan içinde kazanacağı enerji,

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B} \quad (1.29)$$

olacaktır. Manyetik alan  $z$  eksenine boyunca uygulandığında, elektron spinini  $z$  doğrultusunda kuantumlanır. Elektron spinini  $S = 1/2$  dir ve  $S_z$  bileşeni  $m_s = \pm 1/2$  değerlerini alır. Elektron spininin kuantumlanma durumuna göre, enerji iki değer alır. Bu değerler,

$$E_{m_s} = g\beta B_z S_z = g\beta B_z m_s \quad (1.30)$$

İfadesine göre,

$$E_{+1/2} = g\beta B_z \left( +\frac{1}{2} \right) = +\frac{1}{2} g\beta B_z \quad (1.31)$$

$$E_{-1/2} = g\beta B_z \left( -\frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2} g\beta B_z \quad (1.32)$$

dir. Bu enerjiler Zeeman enerji düzeyleridir ve iki enerji düzeyi arasındaki fark,

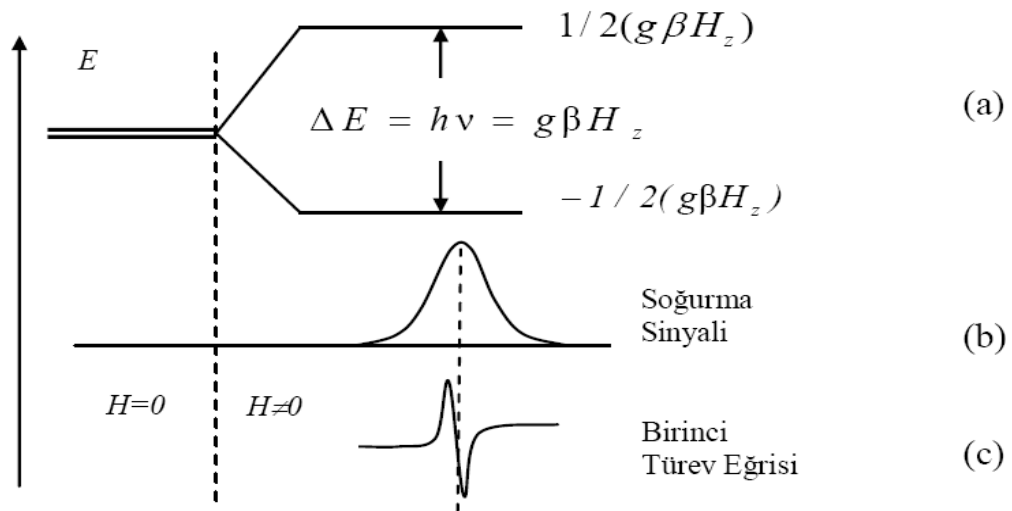
$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = \left( +\frac{1}{2} \right) g\beta B_z - \left( -\frac{1}{2} \right) g\beta B_z \quad (1.33)$$

şeklindedir. Eğer sisteme bu iki düzey arasındaki enerji farkına eşit bir elektromanyetik dalga gönderilirse, elektron üst düzeye uyarılır ve iki düzey arasında bir geçiş olur. Gönderilen dalganın frekansı  $\nu$  ve  $h$  Plank sabiti olmak üzere iki enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için,

$$h\nu = g\beta B \quad (1.34)$$

koşulu gerçekleşmelidir. Bu koşul EPR spektroskopisinin temelini oluşturan rezonans koşuludur. EPR spektroskopisinin rezonans koşulunun sağlandığı geçişler gözlenir ( Atherton, 1973 ; Wertz and Bolton, 1972 ).

**Şekil 1.6.** a) Elektronun dış manyetik alan içindeki enerji düzeylerinin yarılması ( Zeeman yarılması ), b) Rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali, c) Soğurma sinyalinin birinci türevi.





### 1.6. Spin Operatörleri ve Hamiltoniyenler

İyi tanımlanmış kuantum sayıları ile betimlenmiş ayrık enerji seviyelerine sahip sistemler için öz değer eşitliğini yazmak mümkündür. Eğer  $\hat{\Lambda}$  operatörü çalışılan özellik için uygunsa öz değer eşitliği,

$$\hat{\Lambda}\psi_k = \lambda_k\psi_k \quad (1.35)$$

olur. Burada  $\lambda_k$  durumun özdeğeridir ve  $\psi_k$  da  $\hat{\Lambda}$ 'nin özfonksiyonudur.

EPR'nin ilgilenilen ana konusu spin açısal momentum niceliğidir. Elektron spini  $S = \frac{1}{2}$  olan sistem için kuantum sayısı  $M_S = \pm \frac{1}{2}$  ile karakterize edilen iki durum vardır. Bunlar  $\hat{S}_z$  operatörüne karşılık gelen magnetik alanın z doğrultusu boyunca olan açısal momentumun  $M_S$  bileşenini ölçer. Böylece eğer  $\hat{S}$  açısal momentum operatörü ise, onun z bileşeni Denklem (1.35)'da yazılan eşitliğe uymalıdır.

$$\hat{S}_z\phi_e = M_S\phi_e \quad (1.36)$$

$M_S$  çarpanı  $\hat{S}$  operatörünün öz değeri olarak isimlendirilir ve  $\phi_e$  terimi de öz fonksiyona karşılık gelir. Biz burada  $\alpha(e) = \phi_e(M_S = +\frac{1}{2})$  ve  $\beta(e) = \phi_e(M_S = -\frac{1}{2})$  işaretleme sistemlerini benimsedik.

$$\hat{S}_z\alpha(e) = +\frac{1}{2}\alpha(e) \quad (1.37)$$

$$\hat{S}_z\beta(e) = -\frac{1}{2}\beta(e) \quad (1.38)$$

olur. Şunu da unutmayalım ki açısal momentum birimi  $\hbar$  cinsindedir.

Benzer bir ifade çekirdek spini  $I = 1/2$  olan çekirdek için çekirdek spin operatörü  $\hat{I}_z$ 'ye aittir ve z  $M_I$ 'nın bileşenidir ki

$$\hat{I}_z a(n) = +\frac{1}{2}a(n) \quad (1.39)$$

$$\hat{I}_z \beta(n) = -\frac{1}{2}\beta(n) \quad (1.40)$$

şeklinde gösterilir.

Fonksiyonların onların kuantum sayıları tarafından ayırt edilmesinden dolayı bu fonksiyonları göstermenin belirgin yolu bu sayıları kapsamak olabilir. Dirac  $\psi_k$  öz fonksiyonu için  $|k\rangle$  notasyonunu önermiştir (bu yolla gösterilen fonksiyon ket olarak adlandırılır). Denklemler (1.37), (1.38), (1.39) ve (1.40) tekrar şu şekilde yazılabilir.

$$\hat{S}_z |a(e)\rangle = +\frac{1}{2}|a(e)\rangle \quad (1.41)$$

$$\hat{S}_z |\beta(e)\rangle = -\frac{1}{2}|\beta(e)\rangle \quad (1.42)$$

ve

$$\hat{I}_z |a(n)\rangle = +\frac{1}{2}|a(n)\rangle \quad (1.43)$$

$$\hat{I}_z |\beta(n)\rangle = -\frac{1}{2}|\beta(n)\rangle \quad (1.44)$$

Sistemin  $U_{ek}$  enerjisi, elektron ve çekirdek spin açısal momentumunun tam olarak ölçülmesi ile  $M_S$  ve  $M_I$ 'lar, zamandan bağımsız schrödinger eşitliğinden bulunur.

$$\hat{H}_e \phi_{ek} = U_{ek} \phi_{ek} \quad (1.45)$$

$$\hat{H}_n \phi_{nk} = U_{nk} \phi_{nk} \quad (1.46)$$

Burada Hamiltoniyen  $\hat{H}_e$  ve  $\hat{H}_n$ 'leri (biz burada  $\hat{S}_z$ 'nin yanı sıra  $\hat{I}_z$ 'nin de komite olduğunu düşündük) toplanan enerji için operatördür.  $k$  indeksi sistemin öz durumlarının herhangi birinin etiketidir. Denklemler (1.45) ve (1.46) önemli denklemler (1.37), (1.38), (1.39) ve (1.40) düşünüldüğünde ortaya çıkar ki spin açısai momentumun ve enerjinin  $z$  bileşeninin öz fonksiyonu aynı  $\phi_k$  dir. Böylece

$$\hat{H}_e |a(e)\rangle = U_{a(e)} |a(e)\rangle \quad (1.47)$$

$$\hat{H}_e |\beta(e)\rangle = U_{\beta(e)} |\beta(e)\rangle \quad (1.48)$$

ve

$$\hat{H}_n |a(n)\rangle = U_{a(n)} |a(n)\rangle \quad (1.49)$$

$$\hat{H}_n |\beta(n)\rangle = U_{\beta(n)} |\beta(n)\rangle \quad (1.50)$$

olur.  $\hat{H}_n$  teriminin özel indirgenmiş formunu kullanmak yararlıdır. Genellikle sistemin hamiltoniyen operatörü onların konum ve momentumlarının (uzaysal kısım) spin açısai momentumlarının (spin kısmı) bir fonksiyonudur. Hamiltoniyen operatörünün spin operatörleri içermesinden dolayı onun gösterimi matris ile yapılır (kuantum-mekanik durumlarda) ki bu matris açısai momentum matrisinden türetilir. Herhangi bir sistem için  $\hat{H}_n$  matrisini yapmak mümkündür, spinler için bu bilinmektedir. Enerji öz değerleri bütün hamiltoniyen operatöründen spin kısmının ayrılması ile tüm uzaysal değişkenleri sağlayan sayısal parametreler üzerinde integral alınarak bulunur. Sonuçta oluşan birimler, parametrelerden ve spin operatörlerinden meydana gelir spin hamiltoniyen olarak isimlendirilir. Bunlar bilimsel literatürde tablolanmıştır ve detaylı EPR spektrumu üretmek için kullanılabilirler. Teorik analizler parametreleri elektronların ve çekirdeklerin uzaysal davranışları açısından yorumlarlar. Böylece spin hamiltoniyen parametre setleri atom ve moleküler hakkında niceliksel bilgilerin deposu gibi düşünülebilir. Biz hamiltoniyen ve spin hamiltoniyen için aynı  $\hat{H}$  sembolü kullanıyoruz, ama onları ayırt etmek için açık adlandırmayı da dikkate alacağız.

Göreceğimiz gibi spin hamiltoniyen kavramı özellikle katılardaki paramagnetik türlerin EPR çizgi durumlarının ve yoğunluklarının tanımlanması için uygundur, ama daha çok sıvılarda kullanılır. Orijinal olarak simetrik çevrelerde lokalize olmuş geçiş iyonları için geliştirilirken, spin hamiltoniyeni şu anda inorganik ve organik EPR ile teşhis edilebilen bütün türlerde kullanılmaktadır.(Wertz et al. 1994)

### 1.6.1. İzotropik Hyperfine Etkileşmeleri İçeren Spin Hamiltoniyen

Şimdi izotropik hyperfine etkileşmelerinin etkilerini düşüneceğiz. Uygun spin hamiltoniyen operatörü klasik magnetik momentlere karşılık gelen operatörlerin yerine yazılması,

$$\hat{H}_{iso} = \frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (1.51)$$

şeklindedir.

$\hat{S}_z \hat{I}_z$  nin çarpanına izotropik hyperfine çiftlenme sabiti olarak isimlendirilir.

$$A_o = \frac{2\mu_o}{3} g\beta_e g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \quad (1.52)$$

alırsakbu eşitlik elektron ve çekirdek arasındaki magnetik etkileşim enerjisini ölçer. Böylece (1.51) denklemini,

$$\hat{H}_{iso} = A_o \hat{S}_z \hat{I}_z \quad (1.53)$$

şeklinde olur.

$\vec{B}$  alanı keyfi bir yönelim boyunca olduğu zaman (ya da bulunmadığında) en genel formu ile şöyle tanımlanabilir:

$$\hat{H}_{iso} = A_o \hat{S}^T \cdot \hat{I} \quad (1.54)$$

Hyperfine çiftlenme sabiti sıklıkla  $\frac{A_o}{h}$  frekans birimi ile verilir. Magnetik alan birimi olarak da tanımlanabilir ve izotropik hyperfine yarıma sabiti olarak tanımlanır.

Hidrojen atomu (diğer tek elektronlu ve  $I = \frac{1}{2}$  olan çekirdek spinine sahip) için izotropik spin hamiltoniyen operatörü,

$$\hat{H} = g\beta_e\beta\hat{S}_z - g_n\beta_n B\hat{I}_z + A_o\hat{I}_z\hat{S}_z \quad (1.55)$$

$\vec{B}$  alanı yeterince büyük olduğunda geçerlidir. Şuna dikkat edelim ki hyperfine terimi elektron ve çekirdek spinlerinin bağımsızlığını parçalar (bozar, yıkar). Eğer elektron ile birden fazla magnetik çekirdek etkileşirse  $\hat{I}_{iz}$  terimine ilave yapılır. Böylece bütün çekirdekler üzerinden toplam

$$\hat{H} = g\beta_e B\hat{S}_z - \sum_i g_{ni}\beta_n B\hat{I}_{iz} + \sum_i A_{oi}\hat{S}_z\hat{I}_{iz} \quad (1.56)$$

şeklinindedir. 1.55 ve 1.56 denklemleri çekirdek zeeman enerjisini (ikinci terim) içerir ama geçiş enerjileri üzerinde küçük bir etkisi vardır. Bundan dolayı bu terimden gelen katkı hyperfine terimleri (üçüncü terim) büyük olduğunda ihmal edilir. Anizotropik sisteme ikinci ve üçüncü terimler benzer büyüklükte katkılar verdiğinde bu durum olmaz. (Wertz et al., 1994)

### 1.7. Elektron Zeeman Etkileşmesi

Bu etkileşme, elektron Zeeman ya da manyetik alan ile elektron spininin etkileşmesi olarak bilinir. Elektronun spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesidir. Bu etkileşim;

$$H_s = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.57)$$

şeklinde tanımlanabilir. Etkileşmede yönelimlerin önemli olduğu anizotropik durumlarda genel olarak bu hamiltoniyeni,

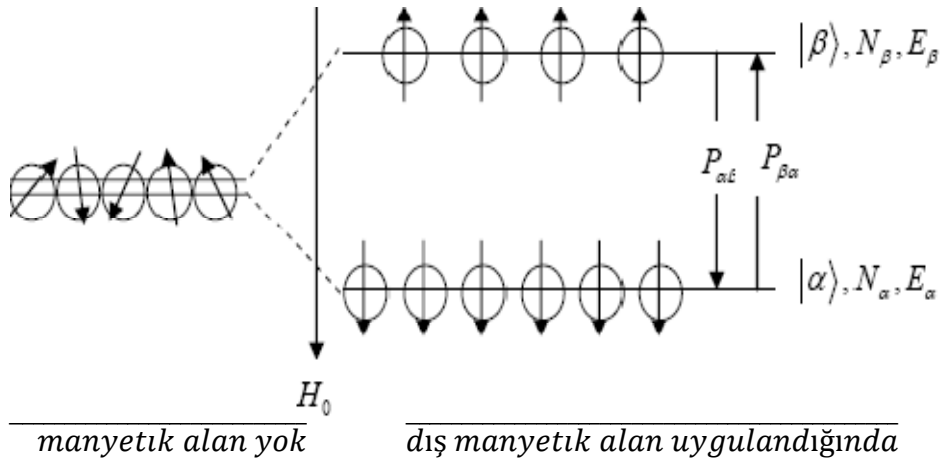
$$H_s = \beta(\vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (1.58)$$

şeklinde tanımlayabiliriz (Abragam and Bleaney, 1970). Bu ifadeyi matris biçiminde yazarsak,

$$H = \beta [B_x B_y B_z] \begin{bmatrix} (g)_{xx} & (g)_{xy} & (g)_{xz} \\ (g)_{yx} & (g)_{yy} & (g)_{yz} \\ (g)_{zx} & (g)_{zy} & (g)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.59)$$

elde ederiz. Bu ifade de gösterilen  $\bar{g}$  tensörü simetriktir. Yani;  $g_{ij} = g_{ji}$  ( $i, j = x, y, z$ )'dir. Herhangi bir koordinat sisteminde kurulan  $g_{i,j}$  bir benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönüştürülebilir. Spini kuantum sayısı  $1/2$  olan bir sistem manyetik alana konulduğunda spinlerin manyetik alanda ki yönelimleri şekil deki gibidir.

**Şekil 1.7. Spin kuantum sayısı  $1/2$  olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelimleri**



### 1.8. Spektroskopik yarıma çarpanı (g faktörü)

Spektroskopik yarıma çarpanı ( $g$ ); enerji seviyeleri, moleküller arasındaki etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur. Özellikle ESR için, katılarda bulunan aktif ve kararsız radikalleri gösteren önemli kavramlardan biridir. Serbest elektron için  $g=2,0023$  tür. Farklı yapılarda bulunan çiftlenmemiş elektronlar farklı  $g$  değerlerine sahiptir.

### 1.8.1.g- faktörünün bulunması

Eğer bir paramagnetik sistemde her çiftlenimsiz elektrona karşılık gelen magnetik momentin büyüklüğü aynı ise, alan taramalı bir spektrometrede gözlenecek rezonansların tümü aynı rezonans alanında beklenir.

$$B_r = \frac{\hbar\omega_r}{g_e\beta} \quad (1.60)$$

Ancak birçok paramagnetik iyon ve yine birçok serbest radikallerde deneysel olarak gözlenen EPR spektrumları bu beklentinin yanlış olduğunu göstermiştir. Örneğin, hemoglobinde gözlenen EPR spektrumlarının rezonans alan değeri (1.60) bağıntısındaki alan değerinin üçte biri kadardır. Öte yandan hemen hemen serbest radikallerin tümünde gözlenen EPR spektrumlarının rezonans alanları, (1.60) bağıntısı ile verilen alan değerinden daha değişik değerler almaktadırlar.

EPR spektrumlarının rezonans alanlarının, örnekten örneğe, böyle bir değişim içinde olması, paramagnetik iyonların ve serbest radikallerin magnetik momentlerinin basitçe serbest elektron magnetik momentine eşit olmamasına bağlanabilir.

Gerçekte paramagnetik iyonlarda ve serbest radikallerde, magnetik momente daima yörüngesel hareketlerden bir katkı gelmektedir.

Örnek olarak bir serbest atomu ele alalım. Bir atomun serbest olması demek, atomun içinde bulunduğu molekül sel ya da kristal yapı tarafından oluşturulan dış alanlardan etkilenmemesi demektir. Böyle bir atomda spin açıs al momentumu ile yörünge açıs al momentumu, toplam açıs al momentum oluşturmak üzere değişik biçimde bağlaşırlar. En çok görülen bağlaşım biçimi Russel-Saunders bağlaşım biçimidir. Buna göre, atomun toplam yörünge açıs al momentumu,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (1.61)$$

ve toplam spin açıs al momentumu

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (1.62)$$

ise toplam açısal momentumu

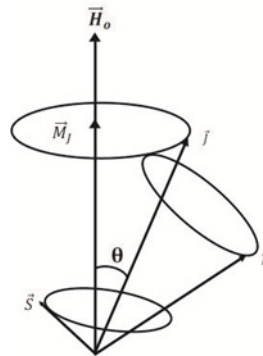
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.63)$$

olacaktır. O halde  $\vec{J}$  toplam açısal momentumu ile uyuşan toplam  $\vec{\mu}_J$  magnetik moment,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (1.64)$$

dır. (Şekil 1.8)

Şekil 1.8. Bir serbest atomun  $\vec{B}_o$  manyetik alanı içindeki belirgin özellikleri.



$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta \vec{J} \quad (1.65)$$

$$\vec{\mu}_L = -\beta \vec{L} \quad (1.66)$$

$$\vec{\mu}_S = -2\beta \vec{S} \quad (1.67)$$

tanımları (1.64) bağıntısında kullanılırsa,



$$g_J = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (1.68)$$

bulunur.

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = (J^2 + L^2 - S^2)/2LJ$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = (J^2 + S^2 - L^2)/2SJ$$

$$L^2 = L(L + 1)$$

$$S^2 = S(S + 1)$$

$$J^2 = J(J + 1) \quad (1.69)$$

bağıntılarından yararlanarak,

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(j + 1)} \quad (1.70)$$

bulunur. İşte bu bağıntı daha önce de söylendiği gibi spektroskopik yarıma çarpanıdır ve bundan böyle g olarak gösterilecektir.

(1.64) bağıntısı ile tanımlanan  $\vec{\mu}_j$  magnetik momenti etkin magnetik moment olduğu için  $\vec{B}_o$  magnetik alanı içindeki bu serbest atomu niteleyen enerji hamiltoniyeni,

$$H = \beta g \vec{J} \cdot \vec{B}_o \quad (1.71)$$

yazılabilir. Şekil 1.8'den  $\mu_j \cos \theta = M_j$  olduğu için,

$$H = \beta g B_o M_j \quad (1.72)$$

yazılır. Burada  $M_j$  toplam magnetik kuantum sayısıdır ve  $+J$ 'den  $-J$ 'ye kadar  $(2J + 1)$  tane magnetik değer alır.  $\Delta M_j = \pm 1$  seçim kuralına göre, alan taramalı bir spektrometrede EPR geçişleri,

$$B_r = \frac{\hbar\omega_r}{g\beta} \quad (1.73)$$

rezonans alanı değerinde oluşur.

Öte yandan bir atomun terimleri  $L$ 'nin alacağı  $0,1,2,3,\dots$  değerlerine karşı gelen  $S,P,D,F,\dots$  harfleriyle gösterilir. Bu harflerin sol üst köşesine yazılan sayılar  $S$ 'nin sağ alt köşesine yazılan sayılarda  $J$  değerini belirler. Buna göre hidrojen, azot ve oksijen atomlarının taban enerji düzeyleri, sırasıyla,  $^2S_{1/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  ve  $^3P_2$  dir. O halde hidrojen atomu için  $L = 0$ ,  $S = J = 1/2'$  dir. Azot atomu için  $L = 0$ ,  $S = J = 3/2'$  dir ve yine oksijen atomu için  $L = 1$ ,  $S = 1$  ve  $J = 2'$  dir. Bu değerler (1.70) bağıntısında kullanılırsa hidrojen, azot ve oksijen serbest atomlarının spektroskopik yarıлма çarpanları hesaplanabilir. Bulunan değerler sırasıyla;  $2, 2, 1.5'$  tir.

Yukarıdaki durumun tersine, moleköl sel ya da bir kristal örgü içinde bulunan atom ya da paramagnetik iyonlarda toplam açıs al momentumun dolayısıyla etkin magnetik momentin oluşumu, örgü tarafından oluşturulan iç alanlar tarafından kontrol edilir. Bu nedenle, EPR spektroskopisinde rezonans alanı ile rezonans frekansı arasındaki ilişki önceden bilinmez. Ancak genel rezonans koşulu olarak,

$$\hbar\omega = g\beta_e B \quad (1.74)$$

yazılır. Burada  $g$ , incelenen sistemin etkin spektroskopik yarıлма çarpanıdır. Böylece (1.74) bağıntısına,

$$H = \beta g \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.75)$$

gibi bir hamiltoniyen'in enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gözüyle bakılabilir. Buna göre,  $g$  spektroskopik yarıлма çarpanı,  $(2S+1)$  tane değer alan  $\vec{S}$  spin açıs al momentumu ile uyuş an etkin magnetik momentin bir ölçüsü olacaktır. Buradaki  $\vec{S}$  spin açıs al momentumu, (1.67) bağıntısı ile verilen gerç ek spin açıs al momentumunun taşıdığı fiziksel özellikleri taşımaktadır ve çoğu zaman etkin spin adını alır.

Birçok paramagnetik iyon ve serbest radikallerde magnetik moment vektörü sistem üzerinde uygulanan dış magnetik alanın yönelmesine bağlı olarak değişir. Genel de magnetik moment vektörünün,  $\vec{S}$  spin vektörüne bağlılığı,

$$\vec{\mu} = -\beta\bar{g}\cdot\vec{S} \quad (1.76)$$

ile verilir. Burada  $\bar{g}$ , gerçek, simetrik ikinci dereceden (3x3) biçiminde bir tensördür. Böyle bir tensörün elemanları, seçilen koordinat sistemine bağlıdır. Örneğin bir (x,y,z) dik koordinat sisteminde,

$$\bar{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.77)$$

dir ve eksen takımının uygun biçimde seçilmesi ile kolayca köşegen duruma getirilir:

$$g_{ij} = g_{ij}\delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{eğer } i \neq j \\ 1 & \text{eğer } i = j \end{cases} \quad (1.78)$$

$\bar{g}$  tensörünü köşegen yapan eksen takımına asal eksen takımı ve bu eksen takımındaki köşegen elemanlara da asal değerler denir.  $\bar{g}$  tensörü için,

$$\text{İz}(\bar{g}) = \sum_{i=x,y,z} g_{ij} \quad (1.79)$$

biçiminde tanımlanan  $\text{İz}$ , eksenlerin dönmesinden etkilenmez.

Şimdi (1.76) bağıntısı yardımı ile  $\vec{B}$  magnetik alanı içinde olan bir magnetik sistemi niteleyen elektron zeeman hamiltonyen'i yazabiliriz.

$$H = \beta\vec{B}\cdot\bar{g}\cdot\vec{S} \quad (1.80)$$

dir. Böylece  $\bar{g}$  yönelmeye bağlı olduğu için, alan taramalı bir spektrometrede gözlenen rezonans alan değerleri, örneğin magnetik alan içindeki yönelmesine bağlı olacaktır.

Öte yandan (1.79) bağıntısı ile tanımlanan  $\hat{I}_z$ 'in eksenlerin dönmesi altında değişmez kalması, rezonans çizgilerinin yerinin g- tensörünün köşegen elemanlarının ortalaması tarafından belirlenebileceğini gösterir. Böyle bir durum, magnetik sistemin hızlı ve gelişmiş güzel hareketler yaptığı sıvı örneklerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle sıvı evrede bulunan örnekler için, Zeeman enerji terimi,

$$H = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.81)$$

biçiminde yazılacaktır. Burada skaler bir sayı olan spektroskopik yarıma çarpanı,

$$g = \frac{1}{3} \text{Tr}(\bar{g}) \quad (1.82)$$

ile verilmektedir. EPR spektroskopisinde yönelmeye bağlı olmayan bu g- çarpanına izotropik spektroskopide yarıma çarpanı adı verilir. Yönelmeye bağlı olarak oluşan  $\bar{g}$  – tensörüne de anizotropikg- çarpanı adı verilir.

Sıvı evrede bulunan magnetik sistemleri incelediğimiz için spektroskopik yarıma çarpanı, bir skaler sayı olan izotropik g- çarpanı olacak ve Zeeman enerji terimi de (1.81)'deki gibi alınacaktır.( Apaydın, 1991)

### 1.9. Aşırı İnce Yapı Yarılması

Elektron spin rezonansına neden olan bir paramagnetik iyon ya da bir serbest radikal, bir molekül yapı ya da bir kristal örgü içinde bulunur. Bu nedenle bir çiftlenimsiz elektron bu molekül yapı ya da kristal örgü içinde bir çekirdeğe eşlik eder.

Eğer çiftlenimsiz elektronun eşlik ettiği çekirdeğin spin kuantum sayısı sıfırdan farklı ise, çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasında bir etkileşme doğar. Bu etkileşimden ötürü, enerji düzeylerinde yarılmalar görülür. Bu yarılmalara Aşırı İnce Yapı yarılmaları denir.

Çiftlenimsiz bir elektron ile çekirdek arasındaki etkileşmeyi, elektronun magnetik momentinin çekirdeğin oluşturduğu magnetik alanın etkisinde kalması biçiminde

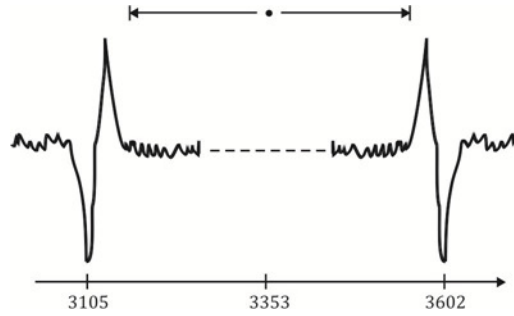
tanımlayabiliriz. Çekirdeğin oluşturduğu bu magnetik alana yerel Alan diyelim. O halde çiftlenimsiz elektronun etkisi altında kaldığı toplam magnetik alan,

$$\vec{B}_{et} = \vec{B}_o + \vec{B}_y \quad (1.83)$$

olacaktır. Çekirdeğin  $M_I$  magnetik kuantum sayısı toplam  $(2I+1)$  tane değer aldığı için yerel magnetik alan da  $(2I+1)$  tane değer alacaktır. Böylece (1.74) bağıntısı ile verilen rezonans koşuluna göre dış magnetik alanın bir tek  $B_o$  değeri için elde edilen rezonans, bu kez dış magnetik alanın  $(2I+1)$  değerinde elde edilecektir. Bunun sonucu olarak EPR spektrumu  $(2I+1)$  çizgiye yarılr. Bu çizgilerin her birine aşırı ince yapı çizgisi adı verilir.

Aşırı ince yapı gösteren basit bir sistem hidrojen atomudur (bir proton ve bir çiftlenimsiz elektron). Çoklu kristal şeklindeki insan dişinin x- ışınları ile ışınlanması sonucu elde edilen EPR spektrumu Şekil 1.9'da görülmektedir.

Şekil 1.9. X-ışınları ile uyarılmış insan dişi EPR spektrumu



Eğer spektruma protonun katkısı olmasaydı, bir serbest elektron için  $g=2.0023$  alınır ve  $\nu_r = 9.385 \times 10^9$  Hz seçildiğinde alan taramalı bir spektrometrede,

$$B_r = \frac{\hbar \omega_r}{g\beta} = 0.3353 \text{ Tesla}$$

değerinde bir spektrum gözlenecekti. Oysa şekil 1.9'da görüldüğü gibi spektrum, magnetik alanın 0.3105 ve 0.3602 Tesla değerinde ortaya çıkan iki çizgili bir spektrumdur.

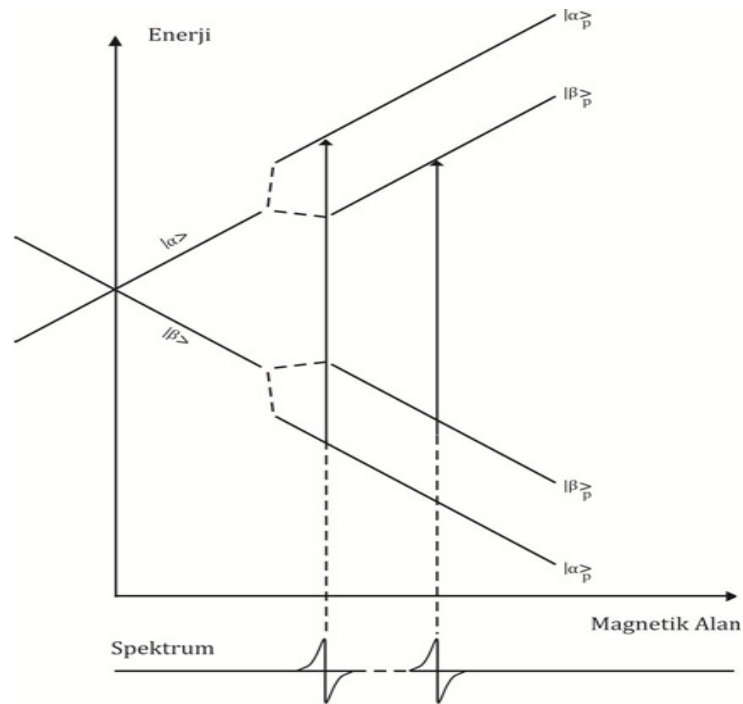
Protonda  $M_I = \pm 1/2$  olduğu için yerel magnetik alan iki ayrı değer alır. Buna göre elektronun gördüğü toplam magnetik alanın rezonans değeri,

$$B_r = B_o + B_y = B_o + aM_I = B_o \pm \frac{a}{2} \quad (1.84)$$

olacaktır. Burada  $a$  yerel magnetik alanın büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır ve  $B_o$ 'da  $a = 0$  olduğu zaman ki rezonans alan değeridir. O halde  $a$  (Tesla biriminde) iki çizgi arasındaki uzaklığı belirler.

Böylece aşırı ince yapı etkileşmesi elektron Zeeman enerji düzeylerinin her ikisini yeniden ikiye ayırır. (Şekil 1.10)

**Şekil 1.10. Hidrojen atomu enerji düzeyleri**



Düzeyler arasındaki geçişler,

$$\Delta M_S = 1 \quad ve \quad \Delta M_I = 0 \quad (1.85)$$

ESR seçim kuralına uyar. Bu demektir ki, protonun etkisi yalnızca elektronun bulunduğu yerde yerel magnetik alan oluşturmak olduğu için elektronun yönelme değiştirmesi sırasında proton yönelme değiştirmez.

Aşırı ince yapı yarılmalarına başka bir örnek etanol çözeltilisindeki di-t-butyl-nitroxide serbest radikalidir. Burada bir çiftlenimsiz elektronun, çekirdek spini  $I=1$  olan bir çekirdeğin oluşturduğu yerel magnetik alan etkisinde kalması söz konusudur. Azot çekirdeği için  $M_I = -1, 0, 1$  olacağından rezonans alanının üç ayrı değeri olacaktır. Yani, (1.84) bağıntısına benzer şekilde,

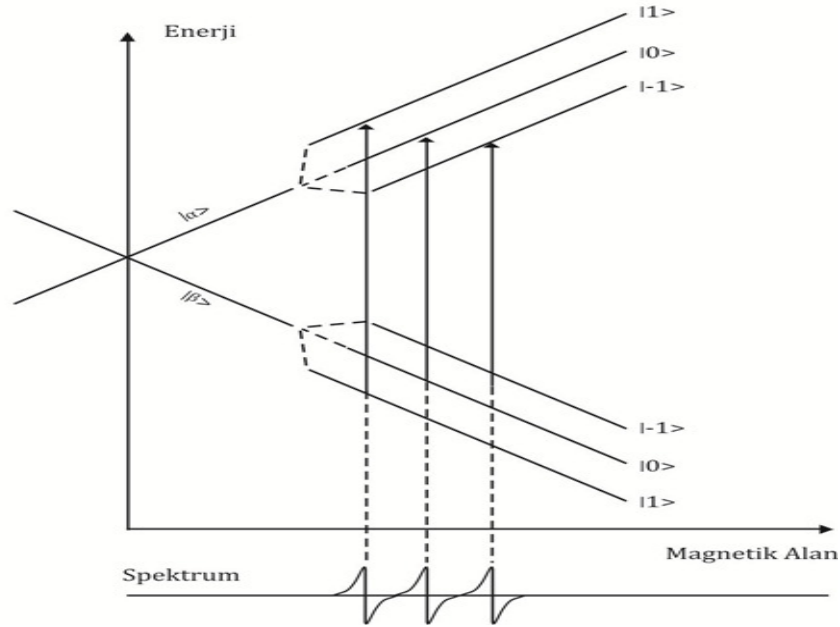
$$B_{r1} = B_o - a$$

$$B_{r2} = B_o$$

$$B_{r3} = B_o + a \quad (1.86)$$

dır. Buna göre serbest radikalın enerji düzeyleri ve beklenen EPR spektrumu şekil 1.11'deki gibi olacaktır. Yani spektrum eşit şiddette ve eşit aralıklı üç çizgili bir spektrum ve çizgiler arası uzaklık  $a$ 'yı vermektedir.( Apaydın, 1991)

Şekil 1.11. di-t-butylnitroxide serbest radikalinde enerji düzeyleri ve beklenen EPR spektrumu



### 1.9.1. Aşırı İnce Yapı Yarılmalarının Kaynağı

Elektron ile çekirdek arasındaki aşırı ince yapı etkileşmesini, bir an için iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşmesi olarak düşünelim. Bu durumda çekirdeğin elektronun bulunduğu yerde oluşturduğu yerel magnetik alanın dış magnetik alan doğrultusundaki bileşeni,

$$B_{yz} = \mu_{nz} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad (1.87)$$

olacaktır. Burada  $\mu_{nz}$  çekirdeğin magnetik momentinin z doğrultusundaki bileşeni,  $\theta$ , z ile çekirdek-elektron doğrultusu arasındaki açı ve r'de ikisi arasındaki uzaklıktır



(1.87) bağıntısına göre yerel magnetik alan büyük ölçüde yönelmeye bağlıdır. Elektron uzayda belli bir noktada yerleşik olmadığı için, elektronun etkisinde kaldığı toplam yerel magnetik alan, onun uzaydaki tüm yönelmeleri üzerinden alınan ortalama bir değer olacaktır.

Eğer elektron, S atomik yörüngede olduğu gibi, eşit yönelmelere sahip ise  $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 0$  olacağı için yerel magnetik alan sıfır olacaktır. O halde yukarıda incelediğimiz hidrojen atomunda çiftlenimsiz elektron 1s yörüngesinde olduğu için protonun oluşturduğu yerel magnetik alan sıfır olacak ve (1.84) bağıntısına göre de aşırı ince yapı yarılmaması gözlenemeyecekti. Oysa Şekil 1.9'da görüldüğü gibi hidrojen atomunda yaklaşık 0.05 Tesla'lık bir aşırı ince yapı yarılmaması gözlenmektedir. O halde hidrojen atomunda gözlenen aşırı ince yapı yarılmamasının kaynağı klasik dipol-dipol etkileşmesi olamaz. Başka bir deyişle, hidrojen atomunda 1s elektronu ile proton arasındaki etkileşmeden kaynaklanan yerel magnetik alan (1.87) bağıntısının aksine yönelmeden bağımsız olmalıdır. İşte bir çiftlenimsiz elektron ile bir proton arasında yönelmeden bağımsız bir biçimde ortaya çıkan etkileşmeye izotropikspin-spin bağlaşması ya da Fermi etkileşmesi adı verilir.

Demek ki magnetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmaları iki temel kaynağa dayanır.

i. Fermi etkileşmesi sonucu ortaya çıkan aşırı ince yapı yarılmaması. Yönelmeden bağımsız olarak çıktığı için, çoğu kez izotropikaşırı ince yapı yarılmaması olarak da adlandırılır.

ii. Çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı yarılmaması (1.87) bağıntısına göre yönelmeye bağlı olduğu için genellikle anizotropikaşırı ince yapı yarılmaması adını alır. Şimdi bu iki aşırı ince yapı yarılmamasını biraz daha ayrıntılı olarak inceleyelim.( Apaydın, 1991)

### 1.9.2. İzotropik Aşırı İnce Yapı Yarılması

Fermi etkileşmesinin oluşabilmesi için elektronun, çekirdeğin üzerinde bulunabilme olasılığını sıfırdan farklı olması gerekir. Elektronun s atomik yörüngeleri bu koşulu sağlar. Ancak elektronun p,d,f,...atomik yörüngelerinde bulunması durumu, bu koşulu sağlamaz. Çünkü elektronun p,d,f, ... yörüngeleri çekirdeğin bulunduğu yerde daima bir düğüm noktası oluştururlar.

Kuramsal olarak Fermi etkileşmesi,

$$H_F = \frac{8\pi}{3} g\beta g_n \beta_n |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.88)$$

enerji hamiltoniyeni ile verilmektedir. Burada;

$g$ : çiftlenimsiz elektronun spektroskopik yarılma çarpanı,

$\beta$ : Bohr magnetonu

$\beta_n$ : çekirdek magnetonu,

$|\psi(0) \rangle$ : elektronun atomik yörüngelerdeki dalga fonksiyonu,

$g_n$ : çekirdeğin spektroskopik yarılma çarpanı,

dır. Bağlıntıdan açık olarak görüldüğü gibi  $H_F$ 'nin sıfırdan farklı bir değer alabilmesi ancak ve ancak  $|\psi(0)|^2$ 'nin sıfırdan farklı olmasına bağlıdır.

Eğer çiftlenimsiz elektron herhangi bir molekül sel yapı içinde ise onu belirleyen dalga fonksiyonları, molekül sel yörüngelere bağlı olarak bulunur. O halde bir molekül sel yapı içindeki çiftlenimsiz elektronlar için Fermi enerjisinin varlığı, molekül sel yörüngelerin çekirdeğin bulunduğu yerde bir düğüm noktasına sahip olup olmadıklarına bağlıdır. Örneğin  $\pi$  molekül sel yörüngesi, p atomik yörüngeye benzer şekilde, çekirdeğin bulunduğu yerde bir düğüm noktası oluşturur. O halde bir çiftlenimsiz elektron bir  $\pi$  molekül sel yörüngede ise Fermi enerjisi sıfır ve dolayısı ile

aşırı ince yapı yarılımları gözlenmemelidir. Buna karşın  $\sigma$  molekülsele yörüngeler s atomik görünelere benzediği için izotropik aşırı ince yapı yarılımları beklenebilir.

Bu düşüncelerin ışığı altında aromatik serbest radikallerde aşırı ince yapı yarılımlarının gözlenmemesi beklenir. Çünkü böyle bir yapıda çiftlenimsiz elektron halka biçimindeki düzlemsel bir yapı ile uyuşan  $\pi$  molekülsele yörüngesine yerleşmiştir. Çiftlenimsiz elektron yoğunluğu, düzlem halkalarının üstünde ve altında toplanacağı için aromatik yapı içinde çekirdeğin bulunduğu yerde dalga fonksiyonu sıfır olacaktır.

Oysa, EPR tekniği, 1950'lerde, kimyasal bileşiklere uygulanmaya başlandığında, sıvı durumdaki birçok aromatik bileşiklerde küçümsenemeyecek derecede aşırı ince yapı yarılımları gözlenmişti. İncelenen örnekler sıvı oldukları için gözlenen aşırı ince yapı kesinlikle dipol-dipol etkileşmesi türünde olamaz. O halde, gözlenen aşırı ince yapı, Fermi etkileşmesinden kaynaklanan izotropik aşırı ince yapı yarılması türünde olmalıdır. Ancak böyle bir durumun gerçekleşebilmesi için de aromatik bileşikteki çiftlenimsiz elektron, ya atomik s ya da molekülsele  $\sigma$  yörünge özelliği taşınmalıdır. Bu durum, aromatik bir yapı içinde çiftlenimsiz elektronun  $\pi$  molekülsele yörüngesinde bulunması gerçeği ile ters düşer.

Birçok paramagnetik iyonlarda da gözlenen bu çelişki, o zamana kadar bilinen kuramsal bilgilerin yeniden gözden geçirilmesi ile giderilmeye çalışıldı ve sonuçta yapısal etkileşmeler fikri doğdu. Eğer bir magnetik sistemi belirleyen taban düzeyi, elektronlar arasındaki karşılıklı itme kuvveti nedeniyle, sistemin uyarılmış düzeyi ile bir etkileşmeye girerse bu magnetik sistemde yapısal etkileşme vardır denir. Bu etkileşme sonucu, uyarılmış düzeyde, küçükte olsa bir elektron dağılımı oluşur. Böylece magnetik sistemin uyarılmış düzeyi s atomik yörünge tipinde ise bu düzey çiftlenimsiz bir elektrona sahip olacak ve dolayısı ile izotropik aşırı ince yapı yarılması ortaya çıkacaktır.

Yapısal etkileşmeler, molekülsele yörüngeler içinde geçerlidir. Yani aromatik halkalarda o türündeki uyarılmış düzeyler  $\pi$  türündeki taban düzeyleri ile etkileşerek

izotropik aşırı ince yapı yarılımlarını açıklayabilecek çiftlenimsiz elektronlar oluşturulabilir.

Böylece sıvılarda çiftlenimsiz elektronla çekirdeklerin oluşturduğu izotropik aşırı ince yapı yarılımlarının kaynağını, nitel olarak, ortaya koymuş olduk. izotropik aşırı ince yapı yarılımlarının kuramsal olarak incelenmesi, molekül içindeki atomların tüm elektronik düzeylerini kapsayacak biçimde, uyarılmış elektronik düzeylerin taban enerjisi düzeyine katkıları göz önünde tutularak oluşturulan dalga fonksiyonlarının kullanılmasına dayanmaktadır. Eğer sözü edilen molekül yapıda uyarılmış düzeyler, s ya da daha genel bir biçimde  $\sigma$  türü yörüngeler ise yönsemez aşırı ince yapı yarılımlarının oluşumu için bir fiziksel süreç bulunmuş olur. Yani taban enerji düzeyine  $\sigma$  türü uyarılmış elektronik düzey katmakla, çiftlenimsiz elektrona bir ölçüde  $\sigma$  türü bir yörüngede bulunabilme şansı verilmiş olunur ki, bu da izotropik aşırı ince yapı yarılımlarına neden olur.(Apaydın,1991)

### 1.9.3. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Yarılması

Klasik olarak, bir çekirdek ile bir elektron arasındaki dipol-dipol etkileşmesi demek, birinin oluşturduğu magnetik alan içinde bulunan ötekinin sahip olduğu enerjiden söz etmek demektir.

Eğer magnetik momenti  $\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I}$  olan bir çekirdek ile magnetik momenti  $\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S}$  olan bir elektron arasındaki uzaklık  $\vec{r}$  ise sözü edilen dipol-dipol enerjisi,

$$H^d = g_n \beta_n g_e \beta \left\{ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right\} \quad (1.89)$$

biçiminde ifade edilebilir. Bu bağıntıdaki  $\vec{I}, \vec{S}$  ve  $\vec{r}$  vektörleri {x,y,z} laboratuvar sistemindeki bileşenleri cinsinden ifade edildiği zaman,

$$\vec{I} \cdot \vec{r} = XI_x + YI_y + ZI_z$$

$$\vec{S} \cdot \vec{r} = XS_x + YS_y + ZS_z$$

$$\vec{I} \cdot \vec{S} = I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z \quad (1.90)$$

elde edilir. Bu değerler yukarıda yerine konursa,

$$\begin{aligned} H^d = \frac{g_n \beta_n g_e \beta}{r^5} \{ & I_x S_x (3X^2 - r^2) + I_y S_y (3Y^2 - r^2) + I_z S_z (3Z^2 - r^2) \\ & + 3XY(I_x S_y + I_y S_x) + 3YZ(I_y S_z + I_z S_y) + 3XZ(I_x S_z + I_z S_x) \} \end{aligned} \quad (1.91)$$

bulunur. Bu bağıntı spin operatörleri ile uzaysal koordinatların uygun biçimde oluşturacağı matris çarpımı biçiminde yazılabilir:

$$H^d = g_n \beta_n g_e \beta |I_x I_y I_z| \begin{bmatrix} \frac{3X^2 - r^2}{r^5} & \frac{3XY}{r^5} & \frac{3XZ}{r^5} \\ \frac{3XY}{r^5} & \frac{3Y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3YZ}{r^5} \\ \frac{3XZ}{r^5} & \frac{3YZ}{r^5} & \frac{3Z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.92)$$

Böylece elemanları,

$$T_{ii}^d = g_n \beta_n g_e \beta \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad i = X, Y, Z \quad (1.93)$$

ve

$$T_{ij}^d = g_n \beta_n g_e \beta \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad i, j = X, Y, Z \quad (1.94)$$

olan (3x3) biçiminde gerçek, simetrik, ikinci derecede bir  $\bar{T}^d$  tensörü oluşur, yani,

$$\bar{T}^d = \begin{bmatrix} T_{xx}^d & T_{xy}^d & T_{xz}^d \\ T_{yx}^d & T_{yy}^d & T_{yz}^d \\ T_{zx}^d & T_{zy}^d & T_{zz}^d \end{bmatrix} \quad (1.95)$$

dir. Bu biçimde elde edilen  $\bar{T}^d$ 'ne aşırı ince yapı tensörü adı verilir. Buna göre dipol-dipol etkileşmesinden kaynaklanan aşırı ince yapı yarılmalarını belirleyen enerji hamiltoniyen'i,

$$H^d = \vec{l} \cdot \bar{T}^d \cdot \vec{S} \quad (1.96)$$

biçiminde yazılacaktır. Yukarıdaki bağıntılarda kullanılan "d" üst indisi dipol-dipol etkileşmesini göstermektedir.

(1.93) bağıntısından kolayca görüleceği gibi  $\bar{T}^d$ 'ünün izi sıfırdır:

$$i_z(\bar{T}^d) = T_{xx}^d + T_{yy}^d + T_{zz}^d = 0 \quad (1.97)$$

Bu özelliğin sonuçlarından birisi hızlı ve gelişigüzel hareket içinde olan sıvılarda dipol-dipol etkileşmesinin aşırı ince yapı yarılmalarına bir katkı getirmesidir. Bu durum normal sıvı bileşiklerde oluşturulan serbest radikaller üzerine Weissman tarafından yapılan EPR deneylerinden gözlenmiştir.

$\bar{T}^d$  tensörünün izinin sıfır olmasının başka bir sonucu da çiftlenimsiz elektron küresel simetri gösteren yörüngede bulunduğu sürece dipol-dipol etkileşmesinin aşırı ince yapı yarılmasına bir katkı getirmemesidir. Yani çiftlenimsiz elektron, atomik S ya da molekül  $\sigma$  yörüngesi özelliği taşıyorsa dipol-dipol etkileşmesinden kaynaklanan aşırı ince yapı yarılması sıfırdır.

$\bar{T}^d$  tensörü simetrik olduğu için, tıpkı g-tensöründe olduğu gibi, uygun bir eksen takımı seçimi ile  $\bar{T}^{-d}$ , ü köşegen yapılabilir.  $\bar{T}^d$ 'nüköşegen yapan (x,y,z) eksen takımına asal eksen takımı ve bu eksen takımındaki  $T_x^d, T_y^d$  ve  $T_z^d$  köşegen elemanlara da asal değerler adı verilir.

Böylece (1.88) ve (1.96) bağıntıları birleştirilirse bir magnetik sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesini belirleyen enerji hamiltoniyen'i,  $\bar{T}$  toplam aşırı ince yapı tensörü olmak üzere,

$$H = \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I} = a \vec{S} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{T}^d \cdot \vec{I} \quad (1.98)$$

yazılabilir. Eğer  $\vec{T}$  tensörü bir (x,y,z) koordinat takımında köşegen ise  $\vec{T}^d$  ü de köşegen olacağından asal değerler arasındaki ilişkinin,

$$T_x = a + T_x^d$$

$$T_y = a + T_y^d$$

$$T_z = a + T_z^d \quad (1.99)$$

olduğu kolayca bulunur. Simetrik bir tensörün izi koordinat dönüşümleri altında değişmez kaldığı için yukarıdaki bağıntıdan,

$$a = \frac{1}{3}(T_x + T_y + T_z) \quad (1.100)$$

bulunur. Yani bir magnetik sitemde izotropik aşırı ince yapı yarıлма katsayısı,  $\vec{T}$ 'nin asal değerlerinin ortalamasıdır.(Apaydın, 1991)

## 2. TEORİK TEMELLER

*ab İnit* Moleküler Orbital Teorisi, atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerini tahmin edebilmekle ilgilidir. Kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve temel denklemleri çözmek için çeşitli matematiksel dönüşüm ve yaklaşım teknikleri kullanır. Bu içerik *ab İnit* elektronik yapı metodlarını temel alan bilgilere giriş niteliğindedir.

### 2.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniği, elektron benzeri parçacıkların nasıl hem dalga hem de tanecik gibi özellikleri olduğunu açıklar. Schrödinger denklemi bir parçacığın dalga fonksiyonunu tanımlar:

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

Bu denklemde,  $\psi$  dalga fonksiyonu,  $m$  parçacığın kütlesi,  $\hbar$  plank sabiti ve  $V$  parçacığın hareket ettiği potansiyel alandır.  $\psi$  ile onun kompleks eşleniğinin çarpımı ( $\psi^* \psi$  genellikle  $|\psi|^2$  olarak yazılır) parçacığın olası dağılımı olarak yorumlanır.

Molekül gibi parçacıklar topluluğu için olan Schrödinger denklemi oldukça benzerdir. Bu durumda  $\psi, t$  nin yanı sıra sistemdeki tüm parçacıkların koordinatlarının bir fonksiyonu olabilir.

Parçacığın enerjisi ve diğer birçok özelliği belirli sınır şartlarına bağlanarak  $\psi$  için Schrödinger denklemi'nin çözülmesiyle elde edilebilir. Birçok değişik dalga fonksiyonu, sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen çözüm niteliğindedir.

$V$  zamana bağlı bir fonksiyon değilse, Schrödinger denklemi değişkenlerine ayırma olarak bilinen matematik tekniği kullanılarak basitleştirilebilir. Dalga fonksiyonunu uzaysal ve zaman fonksiyonunun çarpımı olarak yazarsak:

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



ve sonra bu yeni fonksiyonları (2.1) denkleminde yerine koyarsak birisi zamandan bağımsız olarak parçanın konumuna bağlı olan diğeri ise sadece zaman fonksiyonu olan iki denklem elde edebiliriz. İlgili olduğumuz problemler için, bu ayırım geçerlidir ve iyi bilinen zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde tamamıyla odaklanılır:

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

Burada  $E$  parçacığın enerji öz değeri,  $H$  hamiltoniyen işlemcisidir ve şuna eşittir:

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

(2.3) denkleminin çeşitli çözümleri parçacığın (molekülün) farklı kararlı durumlarına karşılık gelir. En düşük enerjili olanı taban durumu olarak adlandırılır. (2.3) denklemi rölativistik olmayan sistemi tanımlar ki bu denklem parçacıkların hızının ışık hızına yaklaştığı zaman geçerli değildir. Böylece, (2.3) denklemi büyük çekirdeklerdeki çekirdek elektronlarının doğru açıklamasını yapamaz.

Ayrıca belirtmeliyiz ki (2.3) denklemi bir öz değer denklemdir: denklemde operatör fonksiyon üzerine etki eder sonuçta fonksiyon yine kendisini üretir. Genel formu:

$$Opf = cf \quad (2.5)$$

burada  $O$  operatör,  $f$  fonksiyon ve  $c$  ise sabittir. Fonksiyonların seti ki bunlar öz fonksiyonlardır, her biri onların özdeğeri olarak bilinen  $c$  değerleri ile ilişkilidir. Schrödinger denklemi durumunda, öz değerler moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

## 2.2. Moleküler Hamiltoniyen

Bir moleküler sistem için,  $\psi$  moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin pozisyonları  $\vec{r}$  ve  $\vec{R}$ 'ye bağlı olan bir dalga fonksiyonudur. Belirli elektronlarla ya da çekirdekle ilgili vektörleri göstermek için bunların altı simgeli versiyonlarını

kullanacağız:  $\vec{r}_1$  ve  $\vec{R}_1$  gibi. Çekirdekler bütün halinde hareket ederken, elektronların bireysel olarak hareket ettiklerini unutmamalıyız; nükleonlar asla bireysel olarak hareket etmezler.

Hamiltoniyen kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşur:

$$H = T + V \quad (2.6)$$

Kinetik enerji  $\nabla^2$ 'nin moleküldeki bütün parçacıkların üzerinde toplanmasıdır:

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.7)$$

Potansiyel enerji bileşeni, her bir yüklü parçacık çiftinin arasındaki Coulomb etkileşimidir:

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

Burada  $r_{jk}$  iki parçacık arası mesafe ve  $e_j$  ile  $e_k$ , j ve k parçacıklarının yükleridir. Z atomun atom numarası ise çekirdek için yük Ze iken elektron için ise  $-e$ 'dir. İlk terim elektron-çekirdek çekimi ile, ikincisi elektron-elektron itmesiyle üçüncüsü ise çekirdek-çekirdek itmesiyle alakalıdır.

### 2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünü kolaylaştırmak için kullanılan çeşitli yaklaşımlardan ilkidir. Çekirdek ve elektron hareketlerini ayırarak genel moleküler problemleri kolaylaştırır. Bu yaklaşım, tipik çekirdek kütlesi elektronunkinden binlerce kat büyük olduğu için uygundur. Çekirdek elektronlara

nazaran daha yavaş hareket eder ve elektronlar çekirdeklerin pozisyon değişikliklerine çok ani tepki gösterirler. Böylece moleküler sistem içindeki elektron dağılımı çekirdeğin pozisyonlarına bağlıdır, hızına değil. Başka bir deyişle, çekirdek elektronlara bağlı görünür ve elektron hareketi bir bağlı çekirdek alanında meydana geliyormuş gibi söylenilebilir.

Moleküler sistem için tam hamiltoniyen şu şekilde yazılabilir:

$$H = T^{\text{elek}}(\dot{\vec{r}}) + T^{\text{çekir}}(\dot{\vec{R}}) + V^{\text{çekir-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{\text{elek-elek}}(\vec{r}) + V^{\text{çekir-çekir}}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmının da birbirinden bağımsız çözümlenmesine izin verir, böylece çekirdeğin kinetik enerji terimini ihmal eden bir elektronik hamiltoniyen atomik birimlerde yazabiliriz:

$$H^{\text{elek}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elektron}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{elektron}} \sum_I^{\text{çekirdek}} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) \\ + \sum_i^{\text{elektron}} \sum_{j<i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{\text{çekirdek}} \sum_{j<I} \left( \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \right) \quad (2.10)$$

Temel fiziksel sabitler atomik birimlerin kullanılmasıyla ortadan kalkarlar.

Bu hamiltoniyen Schrödinger eşitliğinde kullanıldığında bağlı çekirdek alanında hareket eden elektronları tanımlayabilir.

$$H^{\text{elek}} \psi^{\text{elek}}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{\text{etkin}}(\vec{R}) \psi^{\text{elek}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemi çözmek etkin çekirdek potansiyel fonksiyonu olan  $E^{\text{etkin}}$ 'i ortaya çıkarır. Bu, çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistemin potansiyel enerji yüzeyini gösterir.

Buna göre  $E^{\text{etkin}}$  çekirdek hamiltoniyen'i için etkin bir potansiyel olarak kullanılabilir:

$$H^{\text{çekir}} = T^{\text{çekir}}(\vec{R}) + E^{\text{etkin}}(\vec{R}) \quad (2.12)$$

Bu hamiltoniyen, çekirdek hareketi için Schrödinger denkleminde kullanıldığında çekirdeğin titreşim, dönme ve öteleme durumlarını gösterir. Çekirdek Schrödinger denklemini çözmek (en azından yaklaşık bir şekilde) moleküllerin titreşim spektrumlarını tahmin edebilmek için gereklidir.

#### 2.4. Dalga fonksiyonundaki kısıtlamalar

$|\psi^2|$ 'nin parçacıkların olasılık yoğunluğu olarak tanımlandığını gördük. Bu yüzden,  $\psi$ 'nin normalize olması gerekir; eğer tüm uzay üzerinden integralini alırsak, bu değer parçacıkların sayısına eşit olmalıdır. Böylece  $\psi$ 'yi şu şekilde bir sabit ile çarpıyoruz:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c\psi|^2 dv = n_{\text{parçacık}} \quad (2.13)$$

Schrödinger denklemi bir öz değer denklemi olduğu için bu şekilde yazabiliriz ve genel olarak,  $f$  bir öz değer denkleminin çözümüyse  $cf$  'de  $c$ 'nin herhangi bir değeri içindir. Schrödinger denklemi için,  $\vec{H}(c\psi)=c\vec{H}(\psi)$  ve  $E(c\psi)=c(E\psi)$  olduğunu göstermek kolaydır; Böylece  $\psi$  Schrödinger denkleminin çözümüyse,  $c\psi$  de çözücüdür.

İkinci olarak,  $\psi$  anti simetrik olmalıdır, bu da iki özdeş parçanın yer değiştirdiğinde işaret değiştirmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Basit bir fonksiyon için antisimetri, aşağıdaki ilişkinin kurulduğu anlamına gelir:

$$f(i, j) = -f(j, i) \quad (2.14)$$

Elektronik bir dalga fonksiyonu için antisimetri, elektronların fermion olmasından kaynaklanan bir fiziksel gerekliliktir. Aslında bu deneysel fiziğin sonuçlarıyla  $\psi$  nin uyumlu olmasını gerektirir. Daha belirli bir biçimde, bu gereklilik herhangi bir geçerli dalga fonksiyonunun aşağıdaki şartı sağlamasıdır:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.15)$$

## 2.5. Hartree-Fock Teoremi

En küçük atomik sistemler hariç hiçbir sistem için Schrödinger denkleminin kesin bir çözümü bulmak mümkün değildir. Buna rağmen, birçok basitleştirme varsayımı ve işlemi, büyük bir molekül dizinine tahmini yaklaşık bir çözüm üretir.

## 2.6. Moleküler Orbitaller

İlk yaklaşım  $I\psi^2I$ 'nin, sistemdeki elektronlar için olasılık yoğunluğu olarak yorumlanmasından ileri gelen düşüncedir. Moleküler orbital teorisi  $\psi$ 'yi bir moleküler orbitallerin lineer kombinasyonu olarak tanımlar:  $\phi_1, \phi_2 \dots \psi$ 'deki bazı şartları yerine getirmek için önceden, normalize edilmiş, ortogonal moleküler orbital setlerini seçtiğimizi düşünelim:

$$\iiint \phi_i^* \phi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

$\psi$ 'yi bu moleküler orbitallerin kombinasyonu haline getirmenin en basit yolu Hartree çarpımı şeklinde almaktır:

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.17)$$

Buna rağmen  $r_i$ 'lerin ikisinin değişimi işaret değişikliğiyle sonuçlanmadığı için böyle bir fonksiyon antisimetrik değildir. Bu nedenle, bu Hartree çarpımı yetersiz bir dalga fonksiyonudur.

## 2.7. Elektron Spini

Moleküler orbitallerin kombinasyonu olan en basit antisimetrik fonksiyon bir determinanttir. Elektronlar yukarıya (+1/2) ya da aşağıya (-1/2) spine sahip olabilirler. (2.17) denklemi her bir moleküler orbitalin sadece bir elektron tuttuğunu gösterir. Buna rağmen birçok hesaplama kapalı kabuk hesaplamasıdır ki kapalı kabuk durumunda zıt spinli iki elektron bulunur. Şimdilik tartışmamızı bu durum için sınırlayacağız.

Aşağıdaki gibi iki çeşit spin fonksiyonumuz ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) bulunmaktadır:

$$\begin{aligned}
\alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\
\beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1
\end{aligned} \tag{2.18}$$

$\alpha$  Fonksiyonu elektron spini yukarı doğru olduğunda 1'dir ve  $\beta$  fonksiyonu ise elektron spini aşağı doğru olduğunda 1 olur.  $\alpha(i)$  ve  $\beta(i)$  gösterimi  $i$  elektronu için  $\alpha$  ve  $\beta$  değerlerini belirtir; böylece  $\alpha(1)$   $\alpha$ 'nın 1 elektron için değeridir.

Tüm elektronik dalga fonksiyonu moleküler orbital fonksiyonunun  $\alpha$  veya  $\beta$  elektron spini ile çarpılmasından oluşturulur. Moleküler orbital ve spin fonksiyonu çarpımı spin orbital olarak tanımlanır ki bu fonksiyon hem elektronun yerini hemde spinini tanımlar. Moleküler orbital bileşenleri ortonormal olduğunda bu spin orbitallerinin de ortonormal olduğuna dikkat edelim.

Şimdi  $n$  elektronlu bir sistem için  $n/2$  moleküler yörüngeleri belirterek ve sonra da karşıt spin çiftleri halinde elektron atayarak bir kapalı kabuk dalga fonksiyonu yapabiliriz:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1)\phi_1(\vec{r}_1)\beta(1)\phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1)\phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) \dots \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1)\phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2)\phi_1(\vec{r}_2)\beta(2)\phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2)\phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) \dots \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2)\phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i)\phi_1(\vec{r}_i)\beta(i)\phi_2(\vec{r}_i)\alpha(i)\phi_2(\vec{r}_i)\beta(i) \dots \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\alpha(i)\phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\vec{r}_j)\alpha(j)\phi_1(\vec{r}_j)\beta(j)\phi_2(\vec{r}_j)\alpha(j)\phi_2(\vec{r}_j)\beta(j) \dots \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\alpha(j)\phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\beta(j) \\ \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n)\phi_1(\vec{r}_n)\beta(n)\phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n)\phi_2(\vec{r}_n)\beta(n) \dots \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n)\phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \tag{2.19}$$

$i$  elektronunun bütün mümkün durumlarının tüm orbital spin kombinasyonlarında gösterimi ile her bir satır oluşturulur. İki elektronun yer değiştirmesi, determinantın iki satırının değişimine karşılık gelir bu da işaretin değişimine neden olur.

Bu formül sadece anti simetrik bir dalga fonksiyonunun matematiksel hilesi değildir. Kuantum mekaniği elektronun yerinin belirtici olmadığını daha çok olasılık yoğunluğundan oluşturduğunu belirtir; bu durumda, elektron herhangi bir yerde olabilir. Bu determinant, dalga fonksiyonunu oluşturmak için moleküler sistemindeki tüm elektronların her olası yörüngesinin karışımıdır.

## 2.8. Baz Setleri

Diğer yaklaşım, moleküler yörüngeleri, temel fonksiyonlar olarak bilinen, önceden tanımlanmış tek elektron fonksiyonları setinin lineer kombinasyonu olarak ifade etmeyi gerektirir. Temel fonksiyonlar genellikle atom çekirdeğini merkez alır ve böylece atomik yörüngelerle bazı benzerlikler taşırlar. Buna rağmen, şimdiki matematik işlemleri bundan daha geneldir ve herhangi bir uygun tanımlı fonksiyon seti kullanılabilir.

Özel bir moleküler yörünge şöyle tanımlanmıştır:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.20)$$

Burada  $c_{\mu i}$  katsayıları moleküler yörünge açılım katsayıları olarak bilinir.  $\chi_1 \dots \chi_N$  temel fonksiyonları da normalize olarak seçilmiştir. Moleküler yörünge fonksiyonlarında Romen harfleri altsimge olarak kullanılırken temel fonksiyonlarda ise Yunan harflerini altsimge olarak kullanırız. Böylece,  $\Phi_i$ 'nin keyfi bir moleküler yörüngesine tekabül ettiği gibi  $\chi_{\mu}$  da keyfi bir temel fonksiyonuna tekabül eder.

Gaussian ve diğer *ab-inito* elektronik yapı programları temel fonksiyonlar olarak gaussian tipi atomik fonksiyonları kullanırlar. Gaussian fonksiyonlarının kartezyen formu şöyledir:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.21)$$

Burada  $\vec{r}$  kuşkusuz  $x$ ,  $y$  ve  $z$ 'den oluşur.  $\alpha$  fonksiyonun boyutunu belirleyen sabittir. Bir gaussian fonksiyonunda,  $e^{-\alpha r^2}$  normalleştirme için  $x$ ,  $y$  ve  $z$ 'nin üslü halleriyle ve bir sabitle çarpılır, böylece:

$$\int_{\text{bütün uzay}} g^2 = 1 \quad (2.22)$$

Böylece  $c$ ;  $\alpha$ ,  $l$ ,  $m$  ve  $n$ 'ye bağlıdır.

Aşağıda üç tane tipik gaussian fonksiyon örneği verilmiştir ( $s$ ,  $p_y$  ve  $d_{xy}$  türleri)

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Bunlar gibi ilkel gaussianların lineer kombinasyonları temel fonksiyonları oluşturmak için kullanılır; bu temel fonksiyonlar ise daraltılmış gaussianlar olarak adlandırılır ve şu şekilde sahiptirler:

$$x_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.24)$$

Burada  $d_{\mu p}$ 'lar baz setinin içinde verilen değişmez sabitlerdir. Daraltılmış fonksiyonları normalleştirilmiştir.

Moleküler yörüngeler için bu yapıların hepsi aşağıdaki açılım şeklinde yazılır:

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} x_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.25)$$

## 2.9. Varyasyon İlkesi

Şimdi asıl sorun  $c_{\mu i}$  moleküler yörünge açılım katsayısı takımının nasıl çözüleceğidir. Hartree Fock teoremi varyasyon ilkesinin avantajlarından faydalanır ki bu ilke elektronik koordinatlarda herhangi bir normalize anti simetrik fonksiyonun temel durumu içindir ki biz bunu ( $\Xi$ ) ile göstereceğiz, böylece ( $\Xi$ )'ye ilişkin enerji için beklenen değeri daima asıl dalga fonksiyonunun enerjisinden yüksek olur:

$$E(\Xi) > E(\psi); \quad \Xi \neq \psi \quad (2.26)$$



Diğer bir değişle, asıl dalga fonksiyonunun enerjisi başka bir normalize edilmiş anti simetrik fonksiyon tarafından hesaplanmış enerjinin alt sınırındır. Böylece sorun, sonuç olarak ortaya çıkan dalga fonksiyonunun enerjisini küçülten katsayı takımını bulmak olmuştur.

## 2.10. Roothaan-Hall Denklemleri

Değişim prensibi Roothaan ve Hall tarafından üretilmiş,  $c_{vi}$  moleküler yörünge açılım katsayılarını tanımlayan aşağıdaki denklemlere önderlik eder:

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.27)$$

(2.27) Denklemi matrix şeklinde şöyle yeniden yazılabilir:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.28)$$

Burada her element bir matrix'tir.  $\varepsilon$  yörünge enerjilerinin bir köşegen matrix'idir,  $\varepsilon$  elementlerinin her biri  $\varepsilon_i$  moleküler orbital  $x_i$  nin bir-elektron orbital enerjisidir.

F Fock matrix olarak adlandırılır ve her bir yörüngedeki tüm elektronların alanlarının ortalama etkilerini gösterir. Kapalı kabuk sistemi için, bileşenler şöyledir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{çekirdek}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad (2.29)$$

Burada  $H_{\mu\nu}^{\text{çekirdek}}$ , de bir matrix'tir ve yalın çekirdeğin alanındaki tek elektronun enerjisini göstermektedir ve P yoğunluk matrix'idir ve şöyle tanımlanır:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{işgal edilmiş}} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (2.30)$$

Katsayılar sadece işgal edilmiş yörüngeler üzerinden toplamdır ve iki çarpanda her bir yörünge için ikişer elektron tutmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, (2.28) denklemindeki S matrix'i overlap matrix'idir ve yörüngeler arasındaki örtüşmeyi gösterir.

Hem Fock matrix'i hemde yörüngeler, moleküler yörünge açılım katsayısına bağlıdır. Böylece, (2.28) denklem lineer değildir ve tekrarlama ile çözümlenir. Bu işleme öz uyumlu alan metodu ismi verilir. Yakınsamada, enerji minimum seviyededir ve metodun ismini açıklamak için bu orbitaller alanı üretir ve alanda aynı yörüngeleri üretir. Çözüm, hem işgal edilmiş ( $\phi_{i,j,\dots}$ ) hem de boş (işgal edilmemiş geleneksel gösterim ( $\phi_{a,b,\dots}$ ) yörünge setlerini üretir. Yörüngelerin toplam sayısı kullanılan temel fonksiyonlarınkine eşittir.

(2.29) denklemindeki ( $\mu\nu|\lambda\sigma$ )terimi iki elektron itme integrallerini gösterir. Hartree-Fock yaklaşımı altında, her bir elektron diğer elektronların hepsini ortalama bir dağılım olarak görür; ani bir elektron-elektron etkileşimi yoktur. Daha yüksek seviyeli metodlar göreceğimiz gibi bu elektron korelasyon ihmalini çeşitli yollardan düzeltmeye çalışırlar.

Başlangıç adımlarından sonra SCF (self consistent field) metodunun kullanıldığı genel strateji şöyledir:

- İntegrallere değer ver. Geleneksel algoritmada, disklerde depolanmışlardır ve her tekrar için okunurlar. Direkt algoritmada ise integraller Fock matrix'in de kurulduğu gibi daha az zamanda hesaplanırlar.

- Molekül orbital katsayısı ve yoğunluk matrix'ini oluşturmak için ilk tahmin oluşturulur.

- Fock Matrix'ini oluşturulur.

- Yoğunluk matrix'i için çözülür.

- Yakınsama için test yapılır. Eğer başarısız olursa, diğer tekrarlara başla. Başarılı olursa hesaplamanın diğer bölümlerini yapmaya devam et.

### 2.11. Açık Kabuk Metodları

Şimdiye kadar, sadece sınırlı Hartree Fock metodunu düşündük. Açık kabuk sistemleri ki bunlar sınırlandırılmamış metottur ve çiftlenmemiş elektronlar vardır. Bunun için, alfa ve beta elektronları farklı orbitallerdedirler, molekül orbital açılım katsayıları iki takımı halindedir:

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha X_{\mu} \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta X_{\mu}\end{aligned}\tag{2.31}$$

Bu farklı orbitaller atomları ayırmak, titreşimli sistemler için delokalize olmuş orbitalleri düzeltmek ve açık kabuk sisteminin diğer karakteristik özelliklerini üretirler. Buna rağmen öz fonksiyonlar saf spin durumunda değildirler, daha yüksek durumlardaki spin kirlenmelerinin bir kısmını kapsarlar (mesela, dubletler quartetler ve daha yüksek seviyelerde ilgili fonksiyonlar tarafından sınırlandırılmıştır.)

### 2.12. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi

Özellikle Thomas-Fermi-Dirac modeli olmak üzere yoğunluk fonksiyonelleri teorisi 1920'lerden beri kuantum mekanik araştırmaları tarafından ve 1950'lerden itibaren de Slater'in kuantum kimyası üzerine yaptığı önemli araştırmalardan sağlanmıştır(Slater, 1974). DFT yaklaşımı elektron yoğunluğunun genel fonksiyonları aracılığıyla elektron ilişkisini şekillendirme stratejilerine dayanmaktadır.

Bu metodlar temellerini 1964 yılında yayınlanmış olan, taban durumu enerjisini ve yoğunluğunu tam olarak belirten tek bir fonksiyonelin varlığını gösteren Hohenberg-Kohn teoremine borçludur. Buna rağmen bu teorem bu fonksiyonelin şeklini sağlamaz.(Hohenberg and Kohn, 1964)

Kohn ve Sham'ın çalışmalarının ardından, yaklaşıklık fonksiyonelleri elektrik enerjisini çeşitli alanlara ayıran şu anki DFT metodlarının bölümlerini de içerdi.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.32)$$

Burada  $E^T$  kinetik enerji terimidir (elektronların hareketinden ileri gelen),  $E^V$  çekirdek-elektron arasındaki çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini gösteren terimleri içerir,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (ayrıca elektron yoğunluğunun Coulomb özetkileşimi gibi tanımlanır) ve  $E^{XC}$  de değiş tokuş korelasyonu terimidir ve geriye kalan elektron-elektron etkileşimini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi hariç tüm terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonudur.  $E^J$  aşağıdaki gibidir;

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.33)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. (2.32) denklemindeki  $E^{XC}$  terimi enerjideki arda kalan terimleri ifade eder:

- Değişim enerjisi kuantum mekanik dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden ortaya çıkar.

- Dinamik korelasyonlar her bir elektronun hareketiyle ilgilidir.

Hohenberg ve Kohn  $E^{XC}$ 'nin tamamen elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini göstermiştir. Pratikte,  $E^{XC}$  daima spin yoğunluklarını ve mümkün gradientlerini gerektiren integral olarak tahmin edilir:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.34)$$

$\rho_\alpha$ 'yi  $\alpha$  spin yoğunluğu,  $\rho_\beta$ 'yi  $\beta$  spin yoğunluğu ve  $\rho$ 'yi toplam elektron yoğunluğu için kullanıyoruz.

$E^{XC}$ , genel olarak değiş tokuş ve korelasyon bölümleri olarak değişik bölümlere ayrılır ama aslında sırayla aynı-spin ve karışık-spin etkileşimlerine karşılık gelir:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.35)$$

Üç terimin tamamı elektron yoğunluğu fonksiyonlarının tekrarıdır ve (2.36) denkleminin sağ tarafındaki iki parçayı sırasıyla değiş tokuş fonksiyonları ve korelasyon fonksiyonları olmak üzere belirler. İki bileşen de iki farklı türe ait olabilir: yerel fonksiyonlar sadece elektron yoğunluğuna bağlı iken, gradient-corrected fonksiyonlar ise  $\rho$ 'ya ve onun gradientine bağlıdır.

Şimdi bazı kısa fonksiyonel örneklere bakacağız. Yerel değişim fonksiyonu genelde neredeyse aşağıdaki gibidir:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.36)$$

Burada  $\rho$  sadece  $r$ 'nin fonksiyonudur. Bu şekil tek çeşit elektron gazının exchange enerjisini üretmek için geliştirildi. Buna rağmen, kendi kendine, moleküler sistemleri göstermekte zayıf kalmaktadır.

Becke 1988'de aşağıdaki gradient-corrected değiş tokuş fonksiyoneli ve şimdi çoğunlukla kullanılmakta olan değiş tokuş fonksiyoneli LDA değişim fonksiyonunun üzerine kurmuştur (Becke, 1988):

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.37)$$

Burada  $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ .  $\gamma$  bilinen hareketsiz gaz atomlarının değişim enerjilerine uygun seçilmiş bir parametredir ve Becke değerini 0.0042 Hartrees olarak belirtmiştir. (2.37) denklemin de gösterdiği gibi Becke'nin fonksiyonelleri yerel LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltme olarak kabul edilir ve birçok LDA fonksiyonelinin eksikliğini düzeltmekte başarılı olur.

Aynı şekilde, yerel ve gradient-corrected korelasyon fonksiyonları da vardır. Mesela aşağıda Pedrew ve Wang'ın 1986'deki korelasyon fonksiyonellerinin yerel parçalarının formülleri verilmiştir (Pedrew and Wang, 1986)

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

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.38)$$

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

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)}$$

$r_s$  yoğunluk parametresi olarak adlandırılmıştır.  $\zeta$  spin polarizasyonu ile ilgilidir.  $\zeta=0$  eşit  $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına,  $\zeta=1$  bütün  $\alpha$  yoğunluklarına ve  $\zeta = -1$  ise bütün  $\beta$  yoğunluğuna karşılık gelir.  $f(0)=0$  ve  $f(\pm 1)=1$  olduğunu da unutmamalıyız.

$\varepsilon_C$  için genel ifade  $r_s$ 'yi ve  $\zeta$ 'i de gerektirir. Son terim ise karışık spin durumları için ekleme durumundadır.

Aşağıdaki G fonksiyonu  $\varepsilon_C(r_s, 0)$ ,  $\varepsilon_C(r_s, 1)$  ve  $-a_C(r_s)$  değerlerini hesaplamak için kullanılır:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left( 1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \quad (2.39)$$

(2.39) denklemde  $r_s$ 'den ziyade G için olan tüm tartışmalar Pedrew ve Wang tarafından seçilmiş tek çeşitli elektron gazları üzerine yapılacak hesaplamaları üretecektir. Parametre takımları G için  $\varepsilon_C(r_s, 0)$ ,  $\varepsilon_C(r_s, 1)$  ve  $-a_C(r_s)$ 'nin her birini değerlendirmek için kullanıldığında farklıdır.

Önceden gördüğümüz değiş tokuş fonksiyonuna benzer bir şekilde yerel bir korelasyon fonksiyoneli de gradient correction ekleyerek geliştirilebilir.

Saf DFT metodları bir değişim fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyoneli çiftleştirerek tanımlanır. Mesela, İyi bilinen BLYP fonksiyoneli Becke'nin gradient-corrected exchange fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected korelasyon fonksiyonuyla çiftleştirir.(Lee, Yang and Parr, 1988)

### 2.13. Hybrid Fonksiyonları

Aslında pratikte, öz uyumlu Kohn-Sham DFT hesaplamaları SCF hesaplamasına benzer şekilde döngüsel olarak uygulanmıştır. Hartree-Fock teoreti metodolojisinde olan bu benzerlik Kohn ve Sham tarafından vurgulanmıştır.

Hartree-Fock teoremi ayrıca formülünün bir parçası olarak bir exchange terimi içerir. Son zamanlarda, Becke, Hartree-Fock ve DFT değişiminin DFT korelasyonu ile birlikte karışımını içeren ve  $E^{XC}$ 'yi aşağıdaki gibi tanımlayan fonksiyonların formüllerini bulmuştur(Becke, 1988).

$$E_{\text{hybrid}}^{XC} = c_{\text{HF}}E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}}E_{\text{DFT}}^{XC} \quad (2.40)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Örneğin, Becke tarzında bir üç parametrelili fonksiyonel aşağıdaki eşitlik aracılığıyla belirtilebilir:

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + c_0(E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + c_X\Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C + c_C(E_{\text{LYP}}^C - E_{\text{VWN3}}^C) \quad (2.41)$$

Burada  $c_0$  parametresi eklenen herhangi bir Hartree-Fock ve LDA yerel exchange kullanılmasına imkan tanır. Buna ilaveten,  $c_X$  parametresi tarafından ölçeklendirilen Becke'nin LDA değiş tokuşuna gradient düzeltmesini de içermiştir. Benzer olarak, VWN3 yerel korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır ve  $c_C$  parametresi aracılığıyla tercihen LYP korelasyon düzeltmesi tarafından düzeltilmiştir. B3LYP fonksiyoneli, parametre değerleri Becke'nin belirttikleridir. Bunlar atomizasyon enerjisine, iyonizasyon potansiyellerine, proton ilgilerine ve G1 molekül setindeki ilk sıra atomik enerjilerine uydurularak belirlenmiştir:  $c_0 = 0,20$ ,  $c_X = 0,72$  ve  $c_C = 0,81$ . Becke'nin çalışmalarında VWN3 ve LYP'den ziyade Perdew-Wang 1991 korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır.

Aynı katsayıların farklı fonksiyonelerde de iyi çalışması ilk olarak Becke tarafından vurgulanan Hartree-Fock ve DFT değişim karışımının fiziki uygunluğunu yansıtır.

Parça fonksiyonellerini çeşitlendirerek aynı şekilde farklı fonksiyonlar üretilebilir: Örneğin, Perdew-Wang 1991 gradient-corrected korelasyon fonksiyonunu LYP için değiştirerek ve üç parametrenin değerlerini ayarlamıştır.(Foresman and Frisch, 1996)

## 2.14.SCRF Metodu

Şimdiye kadar, izole edilmiş bir molekülün kararlı durum kuantum mekaniksel uygulamalarını inceledik. Yani moleküler özellik hesaplamaları düşük basınçta gaz fazında yapılmıştır. Ancak, kimyada ve biyokimyada çözeltili ve çözücü, molekülün denge geometrisi ve reaksiyon süreçleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şimdi çözücünün moleküler ve termodinamik özellikler üzerindeki etkisini inceleyeceğiz.

Polar çözücü S içinde, polar çözünen bir molekül M'in seyreltilmiş çözeltilisini düşünün, örneğin sudaki  $\text{CH}_3\text{Br}$  çözeltilisi. Su içinde Çözünen  $\text{CH}_3\text{Br}$  moleküllerinin çevresindeki su moleküllerinin pozitif yüklü H atomu negatif yüklü CBr kısmına doğru, negatif yüklü O atomları da pozitif yüklü metil grubuna( $\text{H}_3\text{C}$ ) doğru yönelirler. Buna ilaveten, çözünen molekülün dipol momentini indüklemeye yoluyla, yakınındaki her bir çözücü molekülünün kalıcı dipol momentine sahip olmasını sağlar. Bu yönelim ve indüklemeye etkilerinin sonucu olarak çözücü her bir çözünen molekül etrafında bir yük kutuplanması oluşturur. Kutuplanmış çözücü, her çözünen molekül üzerinde reaksiyon alanı olarak adlandırılan bir elektrik alanı oluşturur. Reaksiyon alanı M'in gaz fazı dipol momentinden farklı olarak indüklemeye yoluyla ilave kalıcı yeni bir dipol moment oluşturduğundan çözünen molekülün gaz fazına ait elektronik dalga fonksiyonu bozulur. M'in artan dipol momentini çözücüye daha çok kutuplaştırır ve bu durum böyle devam eder.

Çözücünün reaksiyon alanında indüklenmiş ek dipol moment nedeniyle, kutuplu bir molekül kutuplu bir çözücüde gaz halinden daha büyük dipol momentine sahip olacaktır. Dahası, çözünen molekülün dipol momentini çevresindeki çözücü moleküllerin yönelimlerinin dalgalanmasından dolayı zamanla dalgalanacaktır. Suyun sıvı fazı için



ortalama dipol momentin  $\langle \mu \rangle$  deneysel bir değeri henüz mevcut değil, ama bu simülasyon dielektrik sabiti için iyi sonuçlar vermeye başladığından beri ve farklı modellerle diğer simülasyonlar  $\langle \mu \rangle$  için benzer sonuçlar vermeye başladığı için, biz mantıklı olarak  $\langle \mu \rangle$  için sonuçlardan emin olabiliriz.

Çözelti içinde moleküler elektronik dalga fonksiyonu ve bütün moleküler özellikler gaz fazı durumundan bazı farklılıklar gösterecektir.

Moleküler özellikler üzerindeki çözücü etkisini dikkate almanın bir yolu pek çok çözücü molekül tarafından çevrelenmiş çözünen bir molekül sisteminden oluşan sistem üzerinde kuantum mekaniksel hesaplamaları yapmaktır; çözücü moleküllerinin çeşitli yönelimleri için hesaplamalar tekrarlanır ve belli bir basınç ile sıcaklıkta ortalama özellikleri bulmak için yönelimler üzerinde uygun bir ortalama alınır. Böyle bir hesaplama genellikle kullanışsızdır.

Çözücü etkisini hesaplamak için kullanılan en yaygın yol CSM (continuum solvent model) modelini kullanmaktır. Burada çözücünün moleküler yapısı ihmal edilir ve çözücü bir çözünen molekülün içinde bulunduğu boşluğu saran sonsuz genişlikte sürekli dielektrik bir yapı olarak modellenir. Sürekli dielektrik  $\epsilon_r$  ile gösterilir.  $\epsilon_r$  belli bir basınç ve sıcaklıkta çözücünün dielektrik sabitidir. Çözünen molekül klasik olarak dielektrik ile etkileşen yük topluluğu gibi ya da kuantum mekaniksel olarak incelenir. Kuantum mekaniksel inceleme, çözünen molekül M ile onu çevreleyen sürekli dielektrik arasındaki etkileşim, moleküler elektronik (sabit çekirdek) Hamiltonian  $\hat{H}_M^{(0)}$ , a  $\hat{V}_{int}$  teriminin eklenmesiyle gerçekleştirilir, burada  $\hat{H}_M^{(0)}$  vakumdaki M içindir.

Genelde CSM modelinin kuantum mekaniksel uygulamasında, çözünen molekül M'in elektronik olasılık yoğunluğu ve elektronik dalga fonksiyonu çözücünün reaksiyon alanı ile M'in yük dağılımı arasında öz uyumu gerçekleştirmek için gaz halden çözelti haline değişmeye izin verir. Bu şekilde gerçekleştirilen öz uyum, **öz uyumlu reaksiyon alanı modeli (SCRF)** olarak adlandırılır. SCRF modelinin pek çok çeşidi vardır. Bunlar çözünen molekül M'i içeren boşluğun şekil ve boyutunu nasıl seçildiğine ve  $\hat{V}_{int}$ 'i nasıl hesapladıklarına göre farklılık gösterir.

**Kuantum-Onsager SCRF Metodu:** SCRF metodun da, moleküler boşluk yarıçapı  $a$  olan bir küredir ve moleküler yük dağılımı ile reaksiyon alanı arasındaki etkileşim, moleküler yük dağılımı kürenin merkezine yerleştirilmiş  $\boldsymbol{\mu}$  elektrik dipol momentli elektrik dipolmuş gibi düşünülerek hesaplanır. 1936'da Onsager,  $\boldsymbol{\mu}$  tarafından çözücünün kutuplanmasıyla oluşan boşluk içindeki elektrik alanının(reaksiyon alanının)

$$\mathbf{E}_R = \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2(\epsilon_r + 1)a^3} \boldsymbol{\mu} \quad (2.42)$$

ile hesaplanabileceğini gösterdi.  $\boldsymbol{\mu}$  ile reaksiyon alanı  $\mathbf{E}_R$  arasındaki elektrostatik etkileşimin potansiyel enerjisi  $\hat{V}_{\text{int}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_R$ 'dir.  $\boldsymbol{\mu}$  dipol momentinin kuantum mekaniksel operatör biçimi atomik birimlerde,

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = - \sum_i \mathbf{r}_i + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} \quad (2.43)$$

şeklindedir.

Bir SCRF kuantum Onsager hesaplamasında, ilk adım izole edilmiş molekülün optimize edilmiş geometrisinde elektron olasılık yoğunluğu  $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ 'ın HF, DFT, MP2 gibi metotlarla hesaplanmasıdır. İkinci adımda boşluk içindeki elektrik dipol moment  $\boldsymbol{\mu}^{(0)} = - \int \rho^{(0)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}$ 'dan hesaplanır. Bundan sonra  $\boldsymbol{\mu}^{(0)}$  reaksiyon alanı  $\mathbf{E}_R^{(0)}$ 'nin ilk başlangıç değerini elde etmek için (2.43) da kullanılır. Ardından  $\mathbf{E}_R^{(0)}$  kullanılarak  $\hat{V}_{\text{int}}$ 'in başlangıç değeri,  $\hat{V}_{\text{int}}^{(0)} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_R^{(0)}$  ile hesaplanır. Kuantum mekaniksel denklemler  $\hat{V}_{\text{int}}^{(0)}$  kullanılarak çözülür ve geliştirilmiş yeni elektron olasılık yoğunluğu  $\rho^{(1)}$  elde edilir.

Örneğin, Hartree-Fock metodunun kullanıldığını varsayalım. Reaksiyon alanının varlığında orbitalleri elde etmek için elektron  $l$ 'e ait Fock operatörüne  $\hat{V}_{\text{int}}$  ilave edilerek yeni Hartree-Fock denklemi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$[\hat{F}(1) + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E}_R] \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i \quad (2.44)$$

Çekirdek elektronik Schrödinger denkleminin çözümünde sabit olduğu için, nükleer yük ile reaksiyon alanının etkileşimi ( $-\sum_a Z_a \mathbf{R}_a \cdot \mathbf{E}_R$ ) sabit bir terimdir (tıpkı elektronik hamiltoniyen içinde yer alan  $V_{NV}$  terimi gibi). Dolayısıyla bu terim yukarıda verdiğimiz orbitaller için var olan denklemin içinde yer almaz. DFT’de de Kohn-Sham operatörü benzer şekilde modifiye edilmiştir.

$\rho^{(1)}$  kullanılarak  $\mu^{(1)}$ ,  $\mu^{(1)}$  kullanılarak  $\mathbf{E}_R^{(1)}$  elde edilir. Ardından  $\hat{V}_{\text{int}}^{(1)} = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{E}_R^{(1)}$  yazılır ve bu operatör ile geliştirilmiş yeni elektron yoğunluğu elde edilir ve bu işleme böylece devam edilir. Tekrarlamalar  $\rho, \mu$  ve  $\mathbf{E}_R$ ’de değişiklik kalmayana kadar devam eder. Moleküler geometri reaksiyon alanının varlığında yeniden optimize edilmelidir. Fakat bu adım gaz fazından çözümlü fazına geometrideki değişimler genellikle küçük olduğundan bazen atlanabilir.

Eğer çözünen molekül net bir  $Q$  yüküne sahip ise,  $-(\epsilon_r - 1) Q^2 / \epsilon_r a$  sabit değeri  $V_{\text{int}}$ ’e eklenir.

Onsager SCRF kuantum metodunda, sürekli dipol momente sahip olmayan yüksüz bir çözünen molekül çözücünden etkilenmez. Gerçekte çözünen molekülün kuadropol ve daha yüksek mertebeden momentler çözücü ile etkileşecek ve sonuçta bir reaksiyon alanı oluşturacaktır.

$\hat{V}_{\text{int}}$ ’i içeren bir hamiltoniyen ile yani  $\hat{H}_M^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}}$  ile  $\hat{H}_M^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}}$ ’in öz değeri olan moleküler elektronik enerji  $U^{(f)}$  elde edilebilir ( $U^{(f)} = \langle \psi^{(f)} | \hat{H}_M^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}} | \psi^{(f)} \rangle$ ). Burada  $\psi^{(f)}$  öz uyuma erişildiğinde çözünen molekül M’in son elektronik dalga fonksiyonudur. Vakumdaki moleküler elektronik enerji  $U^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_M^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$  ‘dir.

$U^{(f)}$  enerjisi reaksiyon alanını oluşturan çözücü ile çözünenin enerji etkileşimini içerir. Fakat içermek zorunda olunan başka enerji katkıları da vardır. Bu çözünen tarafından oluşturulan kutuplanma sonucu çözücüdeki enerji değişikliğidir ki bu enerji,

$$E_{\text{pol}} = \frac{1}{2} \langle \psi^{(f)} | \hat{V}_{\text{int}} | \psi^{(f)} \rangle \quad (2.45)$$

ile hesaplanır. (Levine, 1991)

### 3. MATERYAL METOT

Bu bölümde tezimizde kullandığımız materyal ve metodu vereceğiz. Çalışmamızda kullandığımız numunenin literatürden alınan deneysel EPR ve NMR ölçümlerine numune üzerindeki teorik EPR ve NMR parametre hesaplamalarımızın hangi aşamalarla gerçekleştirildiği aşağıda sunulmuştur.

#### 3.1. Literatürden Alınan Deneysel Verilerin Elde Edilmesinde Kullanılan Materyal ve Metot

Tezimizde ele aldığımız orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) molekülüne ait  $^1H$  ve  $^{13}C$  çekirdeklerine ait deneysel NMR kimyasal kayma değerleri  $CDCl_3$  (Dötere edilmiş kloroform)doymuş çözeltisi içinde oda sıcaklığında sırasıyla 89.56 MHz ve 15.09 MHz frekans değerlerinde NMR spektrometresinde ölçülmüştür (P.L. Nordio et al., 1964). NMR parametrelerinin deneysel değerleri *Spektroskopik Database for Organic Compounds (SDBS)*(Nordio et al. 1964)veri bankasından alınmıştır.

Tezimizde incelediğimiz orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) numunesinin deneysel EPR ölçümleri Nordio ve arkadaşları (1964) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, fenol ve benzoik asidin çeşitli mono- ve dinitro- türevleri dimetil formamid (DMF) çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgendikten sonra oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedilmiştir. Numuneye ait anyon radikali elektroliz düzeneği ile elde edilmiştir. Elektroliz düzeneğinde platin elektrotlar, bir potansiyel kontrol ünitesine bağlanmış ve dimetil formamid çözeltisi (tetra-etilamonyum perklorat iletkenliği sağlamak için destek elektrolit olarak kullanılmıştır.) içine yerleştirilmiştir (C. Corvaja vd.,1964, 237). Orto-nitrofenol numunesi Fluka AG den satın alınmıştır. Dimetil formamid vakum ortamında dikkatlice kurutulmuş ve distile edilmiş ve çözelti içinde oksijen varlığından kaçınılmaya özen gösterilmiştir. Tetra-etilamonyum tekrar tekrar kristellendirilmiş ve safsızlığı polarografik olarak kontrol edilmiştir. Yine bu çalışmada EPR ölçümleri X-band Varian 4500-10A-12 spektrometresinde 100 kHz alan modülasyonunda alınmıştır.

### 3.2. Hesapsal Materyal ve Metot

Bu bölümde teorik hesaplamaların nasıl gerçekleştirildiğine ait aşamaları vereceğiz. Teorik hesaplamalarda ilk adım molekülü (aynı zamanda radikali) doğru biçimde modellemektir. Bu çalışmada moleküler yapıyı modellemek için konformasyon analizi yapılmıştır. Bu amaçla Spartan 08 programında bütün tekli bağlara 30°lik dönmeler tanımlanmış ve PM3 yarı deneysel moleküler mekanik metodu kullanılarak konformasyon analizi yapılmıştır. Konformasyon analizi sonucu 12 adet konformasyon elde edilmiştir. Konformasyon analizi sonucunda elde edilen konformasyonların her biri için B3LYP (Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) (Becke,1993:5648-5652), (Lee vd.,1988:785-789; Stephens vd.,1994:11623-11627)metot ve Pople'nin 6-311++G(d,p) baz seti kombinasyonunda geometri optimizasyonu hesaplaması yapılmış ve en kararlı moleküler yapı belirlenmiştir. Bundan sonra en kararlı moleküler yapı üzerinden optimizasyon ve EPR ile NMR parametre hesaplamalarına başlanmıştır.

En kararlı yapının teorik NMR parametreleri (Karbon ve Hidrojen çekirdeklerine ait kimyasal kayma değerleri) yukarıda bahsettiğimiz orto-nitrofenol molekülünün optimize edilmiş yapısı üzerinden hesaplanmıştır. NMR parametrelerinin hesaplanmasında şu adımlar takip edilmiştir:

1. Tetrametilsilan (TMS) molekülü için B3LYP metod ve 6-311++g(d,p) Gaussian baz seti kombinasyonu kullanılarak geometri optimizasyonu gaz fazında yapılmıştır.
2. NMR hesaplamalarında referans olarak kabul edilen TMS molekülünün içerdiği hidrojen ve karbon atomlarının perdeleme sabitleri ( $\sigma_{TMS}^H$ ,  $\sigma_{TMS}^C$ ) gaz fazında; B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır.
3. Orto-nitrofenol molekülünün konformasyon analizi sonucu elde edilen en kararlı yapısının optimize edilmiş geometrisi üzerinden, ihtiva ettiği hidrojen ve karbon atomlarının perdeleme sabitleri ( $\sigma_{molekül}^H$ ,  $\sigma_{molekül}^C$ ) gaz fazında 6-311++g(d,p) gaussian baz seti kullanılarak hesaplanmıştır.

4. Son adım olarak, Orto-nitrofenol molekülündeki karbon ve hidrojen çekirdeklerini kimyasal kayma değerleri yukarıda hesaplanan perdeleme sabitleri kullanılarak aşağıdaki bağıntılar yardımıyla belirlenir:

$$\delta_H = \sigma_{TMS}^H - \sigma_{molekül}^H$$

$$\delta_C = \sigma_{TMS}^C - \sigma_{molekül}^C$$

EPR parametrelerini hesaplayabilmek için, konformasyon analizi sonucu elde edilen en kararlı moleküler yapı -1 yüklü anyonik radikal haline getirilmiş ve bu yapının geometri optimizasyonu yapılmıştır. Geometri optimizasyonu hesaplamalarında hiçbir sınırlama yapılmamıştır. Yani Full optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geometri optimizasyonu hesaplamasında kullanılan metot/baz seti kombinasyonu ile molekülün harmonik titreşim frekansları da hesaplanarak yapının lokal minimuma karşılık gelip gelmediği test edilmiştir. Frekans hesaplamasında imajiner frekans görülmemiş dolayısıyla yapının bir lokal minimuma karşılık geldiği anlaşılmıştır.

Hesapsal materyal ve metodun EPR parametrelerinin hesaplanması adımıyla ise numuneye ait anyon radikalinin EPR parametrelerini teorik olarak hesaplayabilmek için teorik modellemeler yapılmıştır. Bu modellemeler şunlardır:

1. Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı tek-molekül modellemesi (yük=-1, spin çokkatlılığı=dublet)
2. Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (yük= -1, spin çokkatlılığı=dublet)
3. Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (Yük= -2, spin çokkatlılığı=triplet)
4. Orto-nitrofenol anyon radikalinin sıvı-fazı tek-molekül modellemesi (yük=-1, spin çokkatlılığı=dublet)
5. Orto-nitrofenol anyon radikalinin sıvı-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (yük= -1, spin çokkatlılığı=dublet).

Orto-nitrofenol anyon radikalinin sıvı fazı teorik modellemesi, SCRF metodunda dimetil formamid çözücüsüne ait dielektrik sabiti  $\epsilon = 37$  alınarak gerçekleştirilmiştir.

Bu modellemeler yapıldıktan sonra her bir modelde yapılar sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) metod/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmişlerdir. Yine frekans hesabı, optimizasyon hesabı ile birlikte yapılarak lokal minimumların elde edilip edilmediği kontrol edilmiştir. Dördüncü adımda sıra optimize edilmiş radikal modellerinin, izotropik aşırı ince yapı tensörü ( $a_{iso}$ ) ve izotropik g-tensörü ( $g_{iso}$ ) şeklinde isimlendirilen EPR parametrelerinin beklenen değerlerinin hesaplamaları yapılmıştır. Bu noktada *ab-initio* yöntemleriyle EPR parametrelerinin nasıl hesaplandığı noktasında teorik açıklamalar yapmak yerinde olacaktır.

Aşırı ince yapı parametresi, bir radikalde çiftlenmemiş elektron ile manyetik bir çekirdeğin etkileşimi olarak tanımlanabilir. İzotropik aşırı ince yapı parametresi  $a_{iso}(N)$ , ‘Fermi Contact’ terimi olarak da isimlendirilir ve manyetik bir çekirdek üzerindeki elektron spin yoğunluğunun bir ölçüsü olarak tanımlanır. İzotropik aşırı ince yapı parametresinin beklenen değeri *ab-initio* metodları kullanılarak;

$$a_{iso}(N) = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_Z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta} \quad (3.1)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada  $\beta_e$  Bohr manyetonu,  $\beta_N$  çekirdek manyetonu,  $g_e$  serbest elektron g-değeri ( $g_e = 2.0023193$ ),  $g_N$  çekirdek g-değeri,  $\langle S_Z \rangle$  toplam elektron spin açısal momentumunun z-bileşeninin beklenen değeri ve  $\rho_N^{\alpha-\beta}$  ise N çekirdeği üzerindeki toplam elektron spin yoğunluğudur (Munzarova, 2004).

Radikale ait g-tensörü bileşenleri bu çalışmada Neese’in CP-DFT (Neese, 2001), formülasyonu ile hesaplanmıştır ve bu hesaplamada g-tensörü dört terimi içerir;

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g^{RMC} \delta_{ij} + \Delta g^{GC} \delta_{ij} + \Delta g^{OZ/SOC} \delta_{ij} \quad (3.2)$$

Burada ilk terim, serbest elektron g değerini ( $g_e$ ) temsil eden izotropik bir katkıdır. İkinci terim relativistik kütle düzeltmesi (RMC) terimidir ve Angstl tarafından düzenlenmiştir (Angstl 1989). Bu terim temel seviye spin yoğunluğu kullanılarak aşağıda verildiği gibi hesaplanır;

$$\Delta g^{RMC} = -\frac{\alpha^2}{S} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \hat{T} | \phi_\nu \rangle \quad (3.3)$$

Burada  $\alpha$  ince yapı sabitidir. S temel seviyedeki toplam spindir,  $P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}$  yoğunluk matrisidir,  $\{\phi\}$  baz seti ve  $\hat{T}$  kinetik enerji operatörüdür. Üçüncü terim Stone (Stone, 1963) tarafından düzenlenmiştir ve diamagnetik bir düzeltme olup temel seviye spin yoğunluğu kullanılarak;

$$\Delta g^{GC} = \frac{1}{2S} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \sum_A \left[ \frac{\alpha^2 Z_{eff}^4}{2|r_i - R_A|^3} \right] (\vec{r}_A \vec{r}_O - \vec{r}_{A,s} \vec{r}_{O,s}) | \phi_\nu \rangle \quad (3.4)$$

şeklinde hesaplanır. Burada,  $\vec{r}_A$  A çekirdeğine göre elektronun konum vektörü,  $\vec{r}_O$  gauge orijinine göre konum vektörüdür,  $Z_{eff}$  efektif nükleer yüküdür ve parantez içindeki terim A çekirdeği üzerindeki  $i$ . elektronun efektif spin-yörünge çiftlenimini gösteren terimdir. Dördüncü terim en baskın düzeltme terimidir ve bu terim yörünge-Zeeman (OZ) ile spin-yörünge çiftlenimini (SOC) birleştiren bir terim olup Neese' in (Neese, 2001). CP-DFT metodolojisi kullanılarak hesaplanır.

Bu açıklamaların ışığı altında yukarıda bahsettiğimiz radikal modellerimizin optimize edilmiş geometrileri kullanılarak her bir modelin EPR parametreleri geometri optimizasyonunda kullanılan metot/ baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Yukarıda sözünü ettiğimiz tüm geometri optimizasyonu, NMR ve EPR parametre hesaplamaları GAUSSIAN 03(Frisch et al. 2003) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



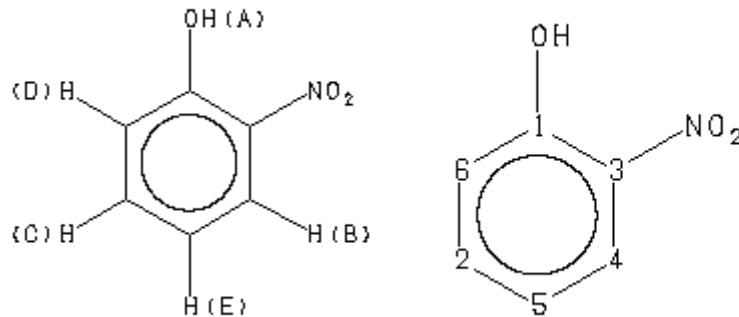
## 4. DENEYSEL-HESAPSAL SONUÇLAR VE BULGULAR

### 4.1 Deneysel Sonuçlar ve Bulgular

#### 4.1.1.Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) numunesine ait literatürden alınan deneysel NMR ölçümleri

Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) molekülüne ait  $^1H$  ve  $^{13}C$  çekirdeklerine ait deneysel NMR kimyasal kayma değerleri  $CDCl_3$  doymuş çözeltisi içinde oda sıcaklığında sırasıyla 89.56 MHz ve 15.09 MHz frekans değerlerinde NMR spektrometresinde ölçülmüştür (Nordio et al., 1964). NMR parametrelerinin deneysel değerleri *Spektroskopik Database for Organic Compounds (SDBS)* veri bankasından alınmıştır. Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) molekülüne ait  $^1H$  ve  $^{13}C$  çekirdeklerinin deneysel NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 4.1 de Şekil 4.1 deki hidrojen (H) ve karbon (C) çekirdeklerine ait etiketlemelere bağlı olarak verilmiştir.

Şekil 4.1 Orto nitrofenol molekülündeki H ve C çekirdeklerinin etiketleri.



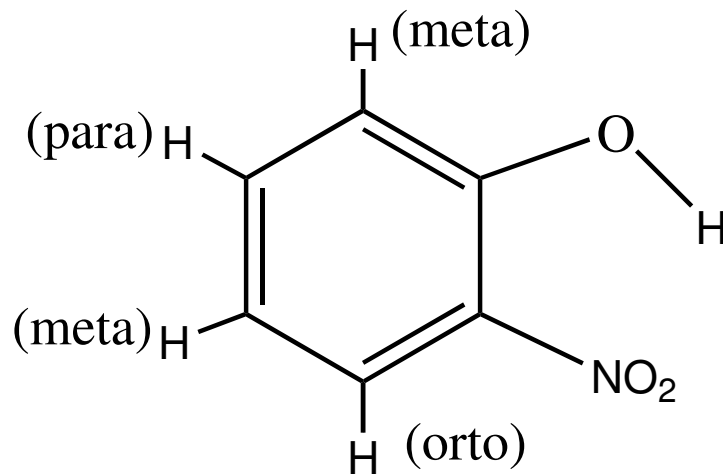
Tablo 4.1 Orto-nitrofenol molekülündeki  $^1H$  ve  $^{13}C$  çekirdeklerinin deneysel olarak ölçülen NMR kimyasal kayma değerleri.

Çekirdek	Kimyasal Kayma (ppm)	Çekirdek	Kimyasal Kayma (ppm)
H(A)	10.57	C1	155.16
H(B)	8.10	C2	137.55
H(C)	7.57	C3	133.77
H(D)	7.16	C4	125.06
H(E)	6.99	C5	120.24
		C6	119.99

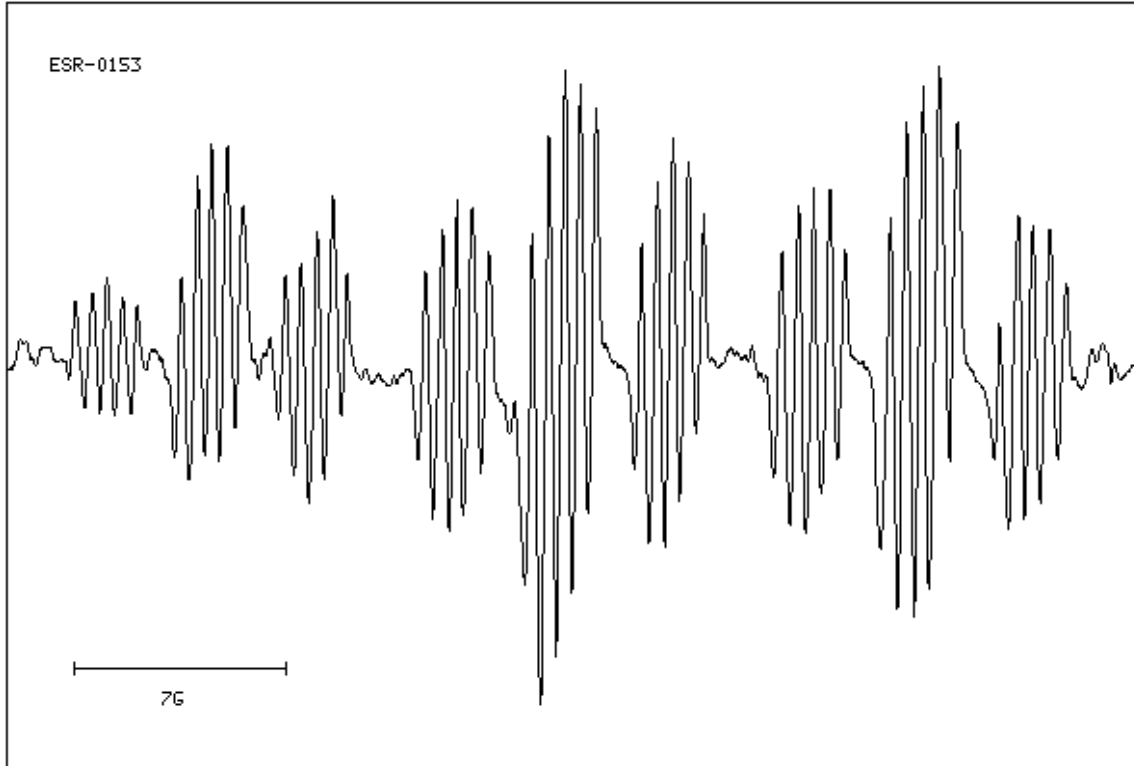
#### 4.1.2 Dimetil formamid çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek anyonik radikal haline getirilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ )' nin literatürden alınan EPR ölçümleri

Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ), materyal metot kısmında detaylarıyla verdiğimiz elektroliz yoluyla dimetil formamidçözücüsü içinde indirgenerek anyonik radikal haline getirilmiş ve ardından oda sıcaklığında, 100 KHz modülasyon frekansında X-band EPR spektrumu Varian 4500-10A-12 spektrometresinde kaydedilmiştir. Elde edilen EPR spektrumu Şekil 4.3 de, EPR spektrumundan ölçülen azot, hidrojen atomlarına ait izotropik aşırı ince yapı değerleri tablo 4.2 de verilmiştir. Bu spektrum ve aşırı ince yapı parametresine ait veriler *Spektroskopik Database for Organic Compounds (SDBS)* veri bankasından P.L.Nordio et al., *Trans.Faraday.Soc.*, Vol.60,1985-1990(1964) künyeli makale kaynak gösterilerek alınmıştır. O-nitrofenol molekülündeki hidrojenler etiketleri ile birlikte Şekil 4.2 de verilmiştir.

Şekil 4.2 Orto-nitrofenol molekülünün hidrojen etiketleri ile birlikte şematik gösterimi.



Şekil 4.3 DMF çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek elde edilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) anyonik radikaline ait EPR spektrumu.( P. L. Nordio, 1964, 1986)



Bu spektrum oda sıcaklığında alınmış sıvı numuneye ait bir EPR spektrumdur. Sıvı bir numunenin EPR parametreleri izotropik karaktere sahip olacaktır. Çünkü radikaller sıvı içinde hızlıca dönebilmekte böylece ölçülen değerler uygulanan manyetik alanın yöneliminden bağımsız olmaktadır ve böylece EPR parametreleri izotropik karakterde olacaktır.

Dimetil formamid (DMF) çözücüsü içinde elektrolitik indirgeme yoluyla elde edilen o-nitrofenol anyonik radikaline ait EPR spektrumunun deneysel analizi sonucu orto-para hidrojenleri, meta hidrojenleri, OH hidrojeni ve Azotun izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Tablo 4.2 de verilmiştir. Deneysel izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Şekil 4.2 de verilen atom etiketlemelerine göre dir.

**Tablo 4.2 DMF çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek elde edilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) anyonik radikaline deneysel olarak ait izotropik aşırı ince yapı değerleri ( P. L. Nordio, 1964, 1986)**

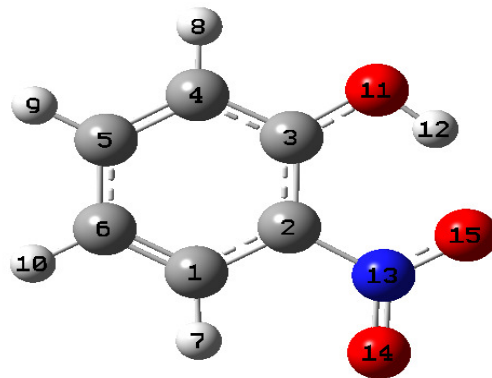
Atom	$A_{iso}(G)$
N	12.41
H (orto,para)	3.69
H (meta)	0.54
H (OH)	0.54

#### 4.2. Hesapsal Sonuçlar ve Bulgular

Orto-nitrofenol molekülündeki karbon<sup>13</sup>C ve hidrojen<sup>1</sup>H çekirdeklerine ait kimyasal kayma değerleri materyal metot bölümündeki adımlar takip edilerek B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde gaz fazında hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.3 de Şekil 4.4 deki etiketlemelere bağlı olarak verilmiştir.

Orto-nitrofenol'ün en kararlı yapısına ait moleküler geometri şematik olarak, atom numaraları ile birlikte Şekil 4.4 deki gibidir. Burada gri atomlar karbonları, beyaz atomlar Hidrojenleri, mavi atom Azotu, kırmızı atomda Oksijeni temsil etmektedir.

**Şekil 4.4Orto-nitrofenolün en kararlı yapısına ait şematik moleküler geometrisi.**

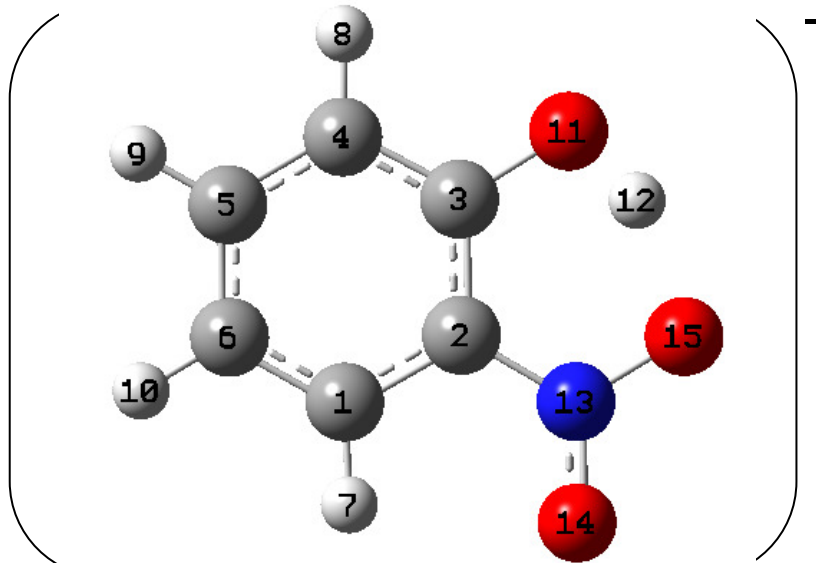


Tablo 4.3Orto-nitrofenol molekülündeki karbon  $^{13}\text{C}$  ve hidrojen  $^1\text{H}$  çekirdeklerine ait B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde gaz fazında hesaplanmış kimyasal kayma değerleri. ( Köşeli parantez içindeki etiketlemeler Şekil 4.1 deki deneysel değerler için verilen etiketlemelerdir.)

Çekirdek	Kimyasal Kayma (ppm)	Çekirdek	Kimyasal Kayma (ppm)
H12 [H(A)]	11.40	C3 [C1]	165.31
H7 [H(B)]	8.61	C5 [C2]	147.66
H9 [H(C)]	8.11	C2 [C3]	142.30
H8 [H(D)]	7.61	C1 [C4]	132.66
H10 [H(E)]	7.36	C6 [C5]	126.11
		C4 [C6]	126.20

Orto-nitrofenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) anyonik radikalinin EPR parametre hesaplamalarında kullanılmak üzere B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş yapısının şematik geometrisi Şekil 4.5 de verilmiştir.

Şekil 4.5 Geometrisi optimize edilmiş orto-nitrofenolün anyonik radikalinin şematik gösterimi



DMF çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek elde edilen Orto-nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) anyonik radikaline ait EPR parametrelerini belirleyebilmek için 5 farklı teorik modelleme yapılmıştır. Bu modellemeler genel olarak gaz-fazı tek-molekül ile iki-molekül ve sıvı-fazı tek-molekül ile iki-molekül modellemeleri şeklinde ele alınmıştır. Bu modeller:

**Model 1 (M1):** Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı tek-molekül modellemesi (yük=-1, spin çokkatlılığı=dublet)

**Model 2 (M2):** Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (yük= -1, spin çokkatlılığı=dublet)

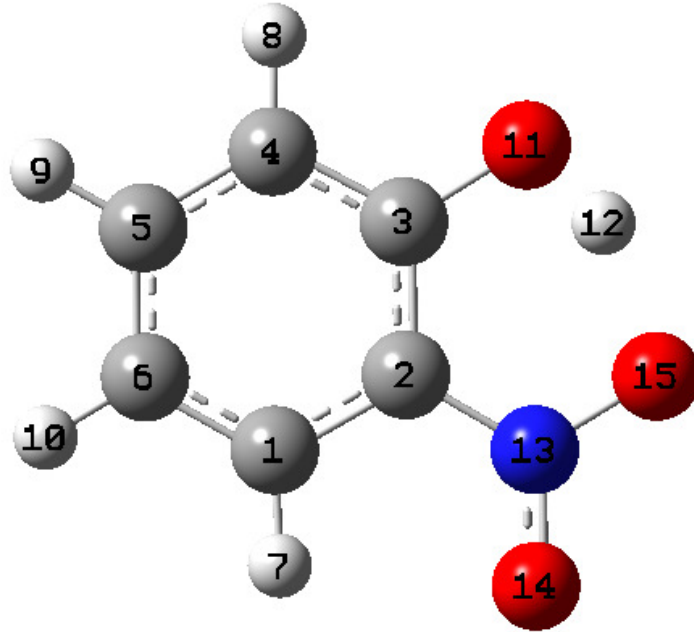
**Model 3 (M3):** Orto-nitrofenol anyon radikalinin gaz-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (Yük= -2, spin çokkatlılığı=triplet)

**Model 4 (M4):** Orto-nitrofenol anyon radikalinin sıvı-fazı tek-molekül modellemesi (yük=-1, spin çokkatlılığı=dublet)

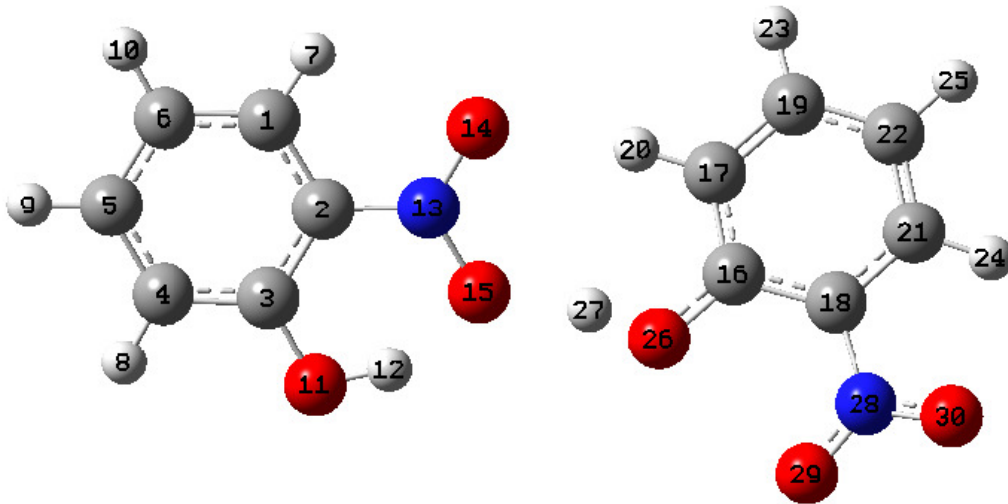
**Model 5 (M5):** Orto-nitrofenol anyon radikalinin sıvı-fazı iki-molekül (dimer yapı) modellemesi (yük= -1, spin çokkatlılığı=dublet).

Şeklinde M1, M2, M3, M4 ve M5 şeklinde etiketlenmiştir. Bu teorik modellemelere ait optimize edilmiş yapıların (modellemelere ait yapılar sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) metot/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmişlerdir) geometrileri şematik olarak atom numaralarıyla birlikte Şekil 4.6 de verilmiştir.

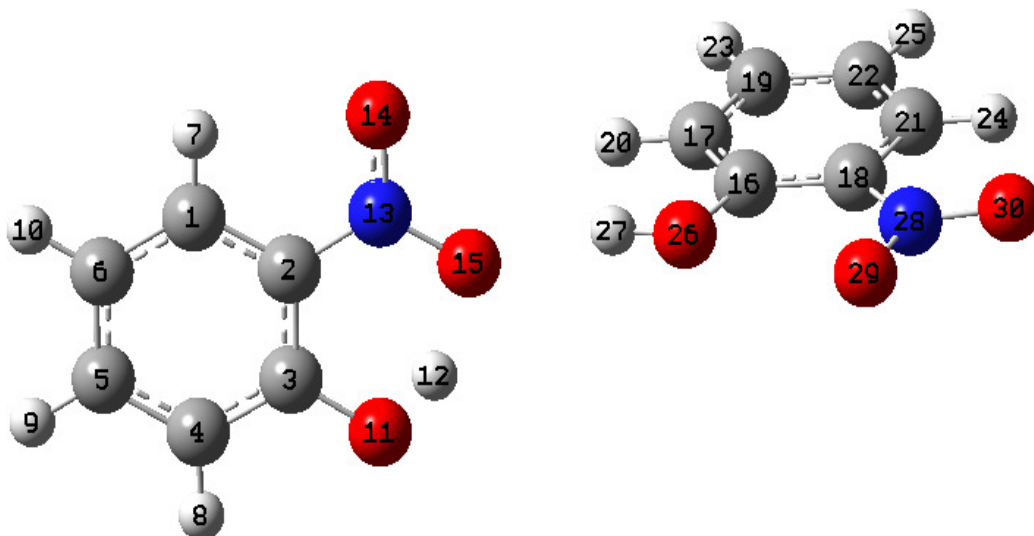
Şekil 4.6 Teorik Modellerin optimize edilmiş yapılarının şematik geometrileri.



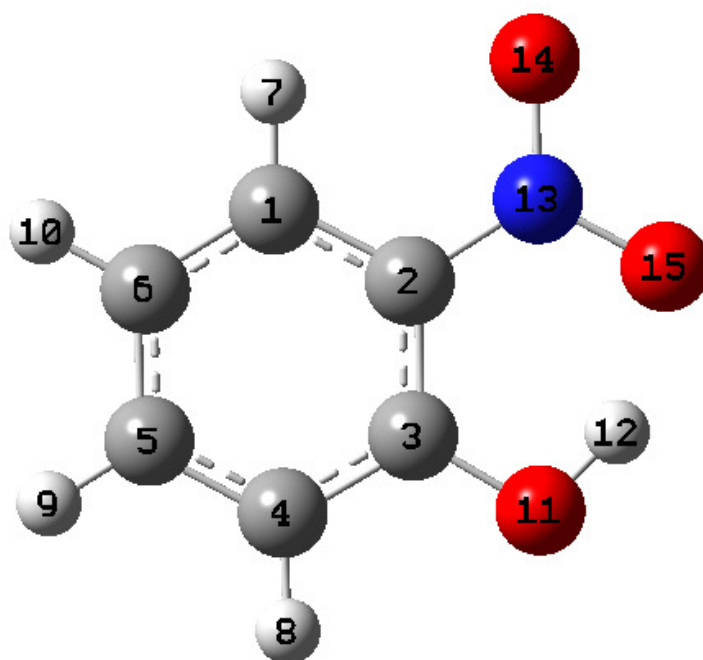
M1



M2

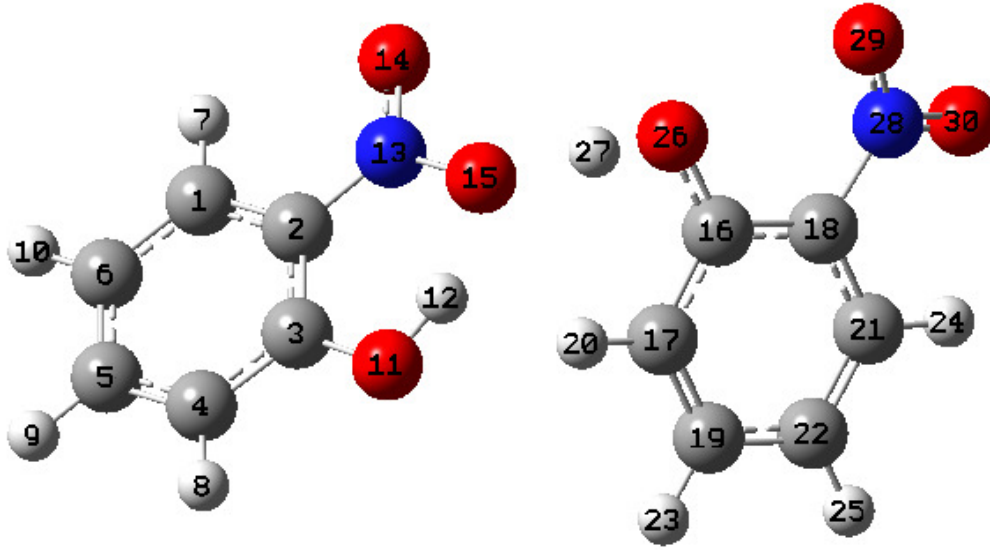


M3



M4





M5

Modellemelerde o-nitrofenol anyon radikaline ait optimize edilmiş geometriler kullanılarak her bir modelde EPR parametreleri yani izotropik aşırı ince yapı sabitleri ( $a_{iso}$ ) ve izotropik g-faktörü ( $g_{iso}$ ) parametreleri sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) metod/baz seti kombinasyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Şekil 4.6 deki atom etiketlerine göre Tablo 4.4. ve Tablo 4.5 de verilmiştir.

**Tablo 4.4 Orto-nitrofenol anyonik radikali için M1, M2 ve M3 modellerine ait olarak sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda hesaplanan EPR parametreleri.**

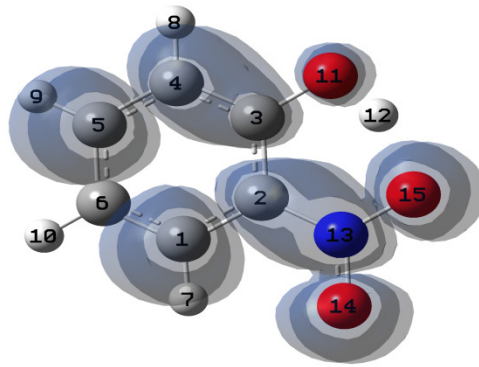
<b>M1</b>		<b>M2</b>		<b>M3</b>	
<b>Atom</b>	<b>A<sub>iso</sub></b>	<b>Atom</b>	<b>A<sub>iso</sub></b>	<b>Atom</b>	<b>A<sub>iso</sub></b>
<b>H7</b>	-4.19	<b>H7</b>	-4.29	<b>H7</b>	-2.12
<b>H8</b>	0.29	<b>H8</b>	0.74	<b>H8</b>	0.47
<b>H9</b>	-4.17	<b>H9</b>	-4.12	<b>H9</b>	-2.08
<b>H10</b>	1.38	<b>H10</b>	1.47	<b>H10</b>	0.72
<b>H12</b>	-0.76	<b>H12</b>	-0.74	<b>H12</b>	-0.42
<b>N13</b>	5.15	<b>N13</b>	9.48	<b>N13</b>	5.01
		<b>H20</b>	0.02	<b>H20</b>	0.50
		<b>H23</b>	0.01	<b>H23</b>	-2.26
		<b>H24</b>	0.00	<b>H24</b>	-2.17
		<b>H25</b>	0.00	<b>H25</b>	0.79
		<b>H27</b>	0.03	<b>H27</b>	-0.30
		<b>N28</b>	0.00	<b>N28</b>	4.44
	<b>g<sub>iso</sub></b>		<b>g<sub>iso</sub></b>		<b>g<sub>iso</sub></b>
	2.00499		2.00475		2.01207

Tablo 4.5 Orto-nitrofenol anyonik radikali için M4 ve M5 modellerine ait olarak sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda hesaplanan EPR parametreleri.

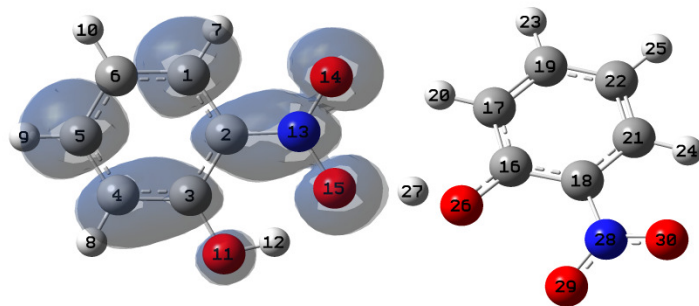
M4		M5	
Atom	A <sub>iso</sub>	Atom	A <sub>iso</sub>
H7	-3.70	H7	-4.24
H8	0.87	H8	1.09
H9	-3.72	H9	-4.17
H10	1.28	H10	1.54
H12	-0.71	H12	-0.69
N13	7.23	N13	9.91
		H20	0.04
		H23	0.00
		H24	0.01
		H25	0.00
		H27	0.09
		N28	0.00
	<b>g<sub>iso</sub></b>		<b>g<sub>iso</sub></b>
	2.00477		2.00491

Modellemelerde hesaplanan spin yoğunlukları kullanılarak, spin yoğunluk haritaları GaussView Programında çizdirilmiştir. Her bir modelde spin yoğunluk haritaları Şekil 4.7 da verilmiştir.

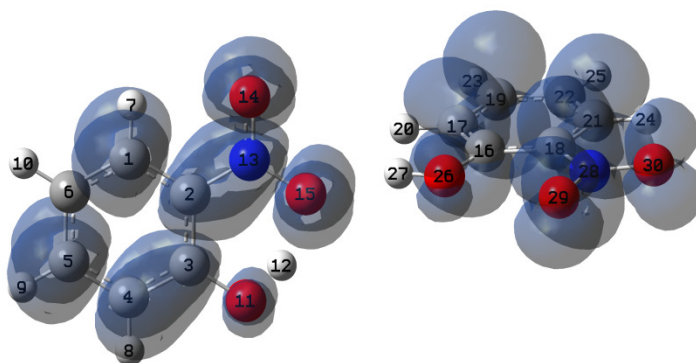
Şekil 4.7 Modellere ait spin yoğunluk haritaları.



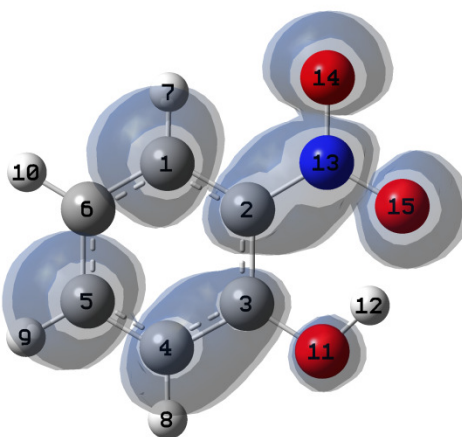
M1



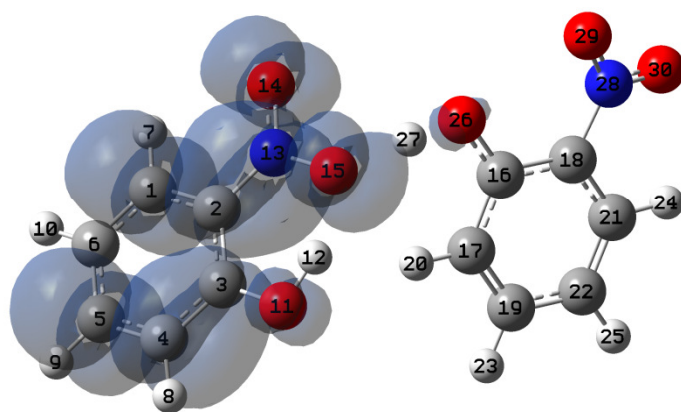
M2



**M3**



**M4**



M5

## 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Orto-nitrofenol molekülüne ait Hidrojen ( $^1\text{H}$ ) ve Karbon ( $^{13}\text{C}$ ) çekirdeklerinin NMR kimyasal kayma değerleri Gaz-fazında B3LYP/6-311++G(d,p) metot/baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Kimyasal kayma parametrelerinin hesaplama detayı bölüm3 de adım adım verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Orto-nitrofenol molekülü için teorik olarak hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri ile deneysel olarak ölçülmüş Tablo 4.1 deki değerler uyum içindedir. Deneysel ile teorik kimyasal kayma değerleri arasındaki fark yaklaşık % 6 kadardır. Bu durum Orto-nitrofenol molekülünün optimize edilmiş bu yapısının diğer hesaplamalarda ve radikal modellemelerinde bir başlangıç yapısı olarak kullanılabileceğini bize göstermiştir.

Dimetil formamid (DMF)çözücüsü içinde elektrolitik olarak indirgenerek anyonik radikal haline getirilen Orto-nitrofenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ )'nin ESR spektrumu Şekil 4.3 de verilmiştir. Bu spektrum deneysel olarak analiz edildiğinde çekirdek spini  $I=1$  olan Azot (N) çekirdeğinin çiftlenmemiş elektronun etkileşimi sonucu spektrumu triplet bir yarılmanın oluştuğu ve daha sonra bu üç çizginin, radikalın yapısındaki çekirdek spini  $I=1/2$  olan Hidrojen çekirdekleri ile çiftlenmemiş elektronun etkileşimi sonucunda tekrar alt çizgilere yarıldıkları görülmektedir. Nordio ve arkadaşları (1964) (Nordio, 1964, 1986) bu yarılmalara ait Hidrojen çekirdeklerinin, orto-, meta- ve para-hidrojenleri ve OH grubuna ait Hidrojen çekirdeklerinin olduğunu belirtmişlerdir. Orto-, meta- ve para- hidrojenleri ve OH grubuna ait Hidrojen etiketlemeleri Şekil 4.2 de verilmiştir. Bu etiketlemeler yazar ve arkadaşları tarafından nitro ( $\text{NO}_2$ ) grubu baz alınarak yapılmıştır.

Tablo 4.2 de verildiği üzere deneysel olarak Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabiti 12.41 G, orto-, para- Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabiti 3.69 G, iki adet meta- Hidrojen çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabiti 0.54 G olarak ölçülmüştür. Bu dört adet halka Hidrojen çekirdeğindeki yarılmalara ilaveten birde OH grubundaki Hidrojene ait bir yarılma belirlenmiş ve bu Hidrojen çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabiti

ise 0.54 G olarak ölçülmüştür. Deney sıvı fazı EPR ölçümü şeklinde gerçekleştirildiğinden ölçülen aşırı ince yapı sabitleri izotropik aşırı ince yapı sabitleridir.

Bu çalışmada biz orto-nitrofenol anyonik radikalini teorik olarak modellemeyi ve bu anyonik radikale ait EPR parametrelerini *ab-initio* (DFT) metodu ile hesaplamayı hedefledik. Ayrıca deneysel olarak bu anyonik radikalın izotropik aşırı ince yapı sabitleri ölçülmüş ancak radikale ait g-değeri belirlenmemiştir. Literatürde de g-değerinin deneysel olarak belirlendiği bir başka çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle orto-nitrofenol anyonik radikalının g-değerini teorik olarak hesaplayarak literatüre bu parametre değerini de sunmayı amaçladık.

Teorik hesaplamalarımızda orto-nitrofenol anyonik radikalının EPR parametrelerini hesaplamak için 5 farklı modelleme gerçekleştirdik. Bu teorik modellemeler M1, M2, M3, M4 ve M5 şeklinde etiketlenmiştir. Bu modellemelerde, yeni bir modelleme bir önceki modelin başarısızlığını ortadan kaldırmak için kurgulanmıştır. Böylece deneysel verilerle uyumlu en iyi teorik modelin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Teorik modellemelerimizden ilki M1 modelidir. M1 modelinde orto-nitrofenol anyonik radikalının modelleme detayları bölüm 3 de materyal metot kısmında verilmiştir. Bu modelin özelliği orto-nitrofenol anyonik radikalının geometri optimizasyonu ve EPR parametre hesaplamalarının gaz fazı tek-molekül yaklaşımı ile gerçekleştirilmesidir. Bu modelde toplam yük -1 ve spin çokkatlılığı 2 dir yani dublet bir radikaldir. Bu modelin (M1) atom numaraları ile birlikte geometrisinin şematik gösterimi Şekil 4.6 da verilmiştir. M1 modelinde EPR parametreleri B3LYP/6-311++G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.4 de verilmiştir. Bu hesaplanan değerler incelendiğinde H7 ve H9 Hidrojen çekirdeklerine ait izotropik aşırı ince yapı değerleri (bunlar sırasıyla orto- ve para- Hidrojenleridir) -4.19 G ve -4.17 G olarak hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel değerlerden yaklaşık olarak 0.5 G farklı olup bu fark makul bir fark olarak kabul edilir. Çünkü deneysel izotropik aşırı ince yapı sabitinin değeri ile teorik olarak hesaplanan değeri arasında % 20 lik fark,



teorik hesaplamalardaki hata sınırları içinde kabul edilir (Chipman, 1995). H8 ve H10 hidrojen çekirdeklerine (bunlar meta- hidrojenleridir.) ait aşırı ince yapı sabitinin değerleri sırasıyla 0.29 G ve 1.38 G olarak hesaplanmıştır ve bu değerler deneysel değerlerden yaklaşık olarak 0.5 G farklı olup, M1 modelinde meta hidrojenlerinin deneyde olduğu gibi magnetik olarak özdeş davranmadığı görülmektedir. Bu modelde OH grubuna ait Hidrojen çekirdeği olan H12 nin aşırı ince yapı sabitinin değerleri -0.76 G olarak hesaplanmış ve bu değer deneysel değerden yaklaşık olarak 0.2 G farklı olup deneysel değerle uyum içindedir. M1 modelinde N13 azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri 5.15 G olarak hesaplanmıştır ki bu değer deneysel değerden yaklaşık olarak 7 G farklı olup, sonuç % 20 lik hata sınırının dışındadır. M1 modelinde Hidrojen çekirdeklerine ait hesaplanan aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri deneysel değerlerle uyum içinde iken Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri deneysel değerle uyum içinde değildir. Bu farkın baz seti etkisinden olup olmadığını görmek için B3LYP metodunda EPR-III (Rega et al.,1996) baz seti kullanılarak hesaplanan hidrojen çekirdeklerine ait izotropik aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri hemen hemen değişmezken azot çekirdeğine ait izotropik aşırı ince yapı sabitinin değeri 6.6 G olarak bulunmuş yani 6-311++G(d,p) ile yapılan hesaplama göre yaklaşık 1 G luk bir iyileşme görülmüştür. Buna göre bu farklılığın baz seti etkisinden kaynaklanmadığı kanaatine varılmıştır. Dolayısı ile bu teorik modelleme başarısız olmuştur.

Teorik olarak ikinci modelimiz M2 modelidir. Bu modelde Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin teorik olarak hesaplanan değerini iyileştirmek için çevresel etkileri kısmen dikkate alacak gaz-fazı iki-molekül yaklaşımı yapılmıştır. Bu modelde anyonik orto-nitrofenol radikalinin yanına nötr orto-nitrofenol molekülü hidrojen bağı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve yapı optimize edilmiştir. M2 modelinin B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş geometrisinin şematik gösterimi Şekil 4.6 de verilmiştir. Şekil 4.6 den de görüleceği üzere O15 ile H27 arasında moleküller arası bir hidrojen bağına oluştuğu söylenebilir. Bu optimize edilmiş ve bir lokal minimuma karşılık gelen yapıdaki hidrojen bağına (O15-H27) uzunluğu 1.57 Å olup bu uzunluk hidrojen bağı mertebesinde (Borisenko et al., 1993). M2 modelinde toplam yük -1 ve spin çokkatlılığı 2 olup yapı dublettir. Bu modelde geometri optimizasyonu ve EPR

parametre hesaplamaları B3LYP/6-31+G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu modellemedeki teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı parametrelerine ait sonuçlar özellikle Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değerinde dikkate değer bir iyileşme sağlanmıştır. Bu modelde H7 (orto), H8 (meta), H9 (para), H10 (meta) ve H12 (OH) çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Tablo 4.4 de verildiği gibi sırasıyla -4.29 G, 0.74 G, -4.12 G, 1.47 G ve -0.74 G olarak hesaplanmıştır. Hidrojen çekirdekleri için hesaplanan bu değerler deneysel değerlerle iyi uyum içindedir. Bununla birlikte meta ve OH grubuna ait Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabiti değerleri bu modelde M1 modeline göre daha iyidir. Yine bu modelde meta hidrojenleri magnetik olarak özdeş davranışlar sergilememektedir. Bu modelde (M2) Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değeri 9.48 G olarak bulunmuştur ki bu değer M1 modelinde hesaplanan değerden yaklaşık olarak 5 G daha fazla olup deneysel değerle (12.41 G) daha iyi uyum içindedir. M2 modelinde hesaplanan Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değeri ile deneysel değer arasındaki fark yaklaşık 3 G olup bu fark % 25 lik hata sınırına yaklaşmıştır. Bu sonuca göre O15 ile H27 arasında uzunluğu  $1.57 \text{ \AA}$  olan moleküller arası bir hidrojen bağının varlığı Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değerini artırmıştır yorumu yapılabilir. Bu moleküller arası Hidrojen bağı oksijen atomundaki kısmi negatif yük ile hidrojen atomundaki kısmi pozitif yükün elektrostatik etkileşimi sonucu gerçekleşmektedir. Hatta bu modelde optimize edilmiş kararlı yapıda O14 atomu ile H20 atomu arasında da diğerine göre daha zayıf olan ( $2.19 \text{ \AA}$ ) bir moleküller arası hidrojen bağı mevcuttur. Ayrıca tüm bunlardan başka O15 atomu ile H12 atomu arasında literatürde de bahsedilen (Konstantin B. Borisenko et al., 1993) kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı ( $1.6 \text{ \AA}$ ) vardır. M1 tek-molekül modelinde hesaplanan O15 ve H12 atomuna ait atomik yükler sırasıyla -0.17 ve 0.30 iken M2 iki-molekül (dimer) modelinde hesaplanan O15 ve H12 atomuna ait atomik yükler sırasıyla -0.22 ve 0.42 dir. M2 modelinde O15 oksijen atomundaki negatif atomik yükün ve H12 hidrojen atomundaki pozitif atomik yükün artışı orto-nitrofenol anyonik radikalindeki çiftlenmemiş elektronun nitro ( $\text{NO}_2$ ) grubuyla dolayısıyla da Azot çekirdeğiyle etkileşimini artırmıştır. Bu durumda Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri de artmıştır. M2 iki-molekül modelinde yükü -1 yapmıştık ve bu yük dolayısıyla

çiftlenmemiş elektron Şekil 4.7 deki spin yoğunluk haritasından da görüleceği gibi sol taraftaki molekül üzerinde bulunmakta yani anyonik bir radikal oluşturmakta, dolayısıyla sağ taraftaki molekül nötr bir molekül olarak kalmaktadır. Böyle bir yük dağılımının varlığı, Tablo 4.4 incelendiğinde sağ taraftaki moleküle ait Hidrojen ve Azot çekirdeklerinin aşırı ince yapı sabitlerinin değerlerinin sıfır olmasından da açık bir şekilde görülmektedir.

Teorik olarak üçüncü modelimiz M3 modelidir. Bu modelde gaz fazında iki-molekül yaklaşımında toplam yük -2 alınmış ve spin çok katlılığı ise triplet olarak alınmıştır. Bu modelde amaç, orto-nitrofenol anyonik radikalının çevresiyle etkileşimini incelerken bu radikalın M2 modelindeki gibi nötr bir orto-nitrofenol molekülü ile mi etkileşiyor? Yoksa M3 modelinde modellediğimiz gibi kendisi gibi bir anyonik radikal ile mi etkileşiyor? Sorusuna cevap bulmaktır. Bu şekildeki çevresel etkileşimler sonucu acaba Azot çekirdeğine ait izotropik aşırı ince yapı sabitinin değerini daha da iyileştirebilir miyiz? Diye düşündük. Bu modelde geometri optimizasyonu ve EPR parametre hesaplamaları B3LYP/6-31+G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Ancak bu modelde sonuçlar özellikle Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri oldukça kötü çıktı. Bu modelde H7 (orto), H8 (meta), H9 (para), H10 (meta) ve H12 (OH) çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Tablo 4.4 de verildiği gibi sırasıyla -2.12 G, 0.47 G, -2.08 G, 0.72 G ve -0.42 G olarak hesaplanmıştır. Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri ise 5.01 G olarak hesaplanmıştır. Yani bu sonuçlar gaz-fazı tek molekül modeli olan M1 modelindeki sonuçlarla hemen hemen aynı olup orto para Hidrojenlerine ait sonuçlar M1 modelinden daha kötüdür. Ayrıca bu modelde iki-molekül için verilen -2 yükü moleküller arasında paylaşılmış ve iki tane anyonik radikalden oluşan bir yapı karşımıza çıkmıştır. Bu durum Tablo 4.4 de M3 modeline ait bu iki anyonik radikalın aşırı ince yapı parametrelerinin değerlerinden (hem sağdaki hem de soldaki radikale ait değerlerden) ve Şekil 4.7 deki spin yoğunluklarının dağılımından açıkça görülmektedir. M3 modelinin başarısızlığı orto-nitrofenol anyonik radikalının bir başka anyonik radikalle dimerleşemeyeceğini göstermiştir. Bu dimerleşme iki anyonik radikalın elektrostatik

itişmesi sonucu oluşmamaktadır. O halde orto-nitrofenol anyonik radikalinin çevresiyle etkileşimleri dikkate alınırken bu radikalın çevresindeki nötr orto-nitrofenol molekülleriyle etkileştiği ve paramagnetik özelliklerinin bu etkileşmeye göre düzenlendiği yorumu yapılabilir.

M1, M2 ve M3 modellemelerine ait hesaplamalar gaz-fazında gerçekleştirilmiştir. Deney ise DMF çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel ortama yakın bir ortamı teorik modellemelerimizin içine yerleştirmek için orto-nitrofenol anyonik radikalının DMF çözeltisi içindeki hesaplamalarını detaylarını bölüm 2 ve bölüm 3 verdiğimiz M4 ve M5 modellerinde gerçekleştirdik. M4 modeli sıvı-fazı (DMF) tek-molekül modellemesidir ve bu modellemeyi M5 modeline bir baz oluşturması için gerçekleştirdik. M4 modelinde orto-nitrofenol anyonik radikalını, DMF çözeltisi içinde (SCRF sıvı fazı hesaplama metoduna göre) -1 yüklü dublet bir radikal olarak modelledik. Geometri optimizasyonu ve EPR parametre hesaplamalarını sıvı-fazında (DMF) B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yaptık. M4 modelinde H7 (orto), H8 (meta), H9 (para), H10 (meta) ve H12 (OH) çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Tablo 4.4 de verildiği gibi sırasıyla -3.70 G, 0.87 G, -3.72 G, 1.28 G ve -0.71 G olarak hesaplanmıştır. Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri ise 7.23 G olarak hesaplanmıştır. Hidrojen çekirdeklerine ait değerler deneysel değerlerle M1 modelindeki gibi uyum içindedir. Azot çekirdeğine ait değer M1 modeline göre yaklaşık 2 G daha fazla olup deneysel değerden yaklaşık 5 G farklıdır.

Son olarak M5 modelini DMF çözeltisi içinde (SCRF sıvı fazı hesaplama metoduna göre) iki-molekül yaklaşımında toplam yükü -1 yüklü dublet bir yapı olarak modelledik. Yani bu modelde sıvı fazında anyonik orto-nitrofenol radikalının yanına nötr orto-nitrofenol molekülü hidrojen bağı yapacak şekilde yerleştirilmiş ve yapı optimize edilmiştir. M5 modelinin B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş geometrisinin şematik gösterimi Şekil 4.6 de verilmiştir. Şekil 4.6 den de görüleceği üzere O15 ile H27 arasında moleküller arası bir hidrojen bağının oluştuğu söylenebilir. Bu hidrojen bağı uzunluğu 1.53 Å olarak hesaplanmıştır.

Bu modelde EPR parametre hesaplamaları B3LYP/6-31+G(d,p) metot baz seti kombinasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu modellemedeki teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapı parametrelerine ait sonuçlar özellikle Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değerinde M2 gaz fazı iki molekül modeline göre yaklaşık olarak 0.5 G daha iyi bir sonuç elde edilmiştir. Bu modelde H7 (orto), H8 (meta), H9 (para), H10 (meta) ve H12 (OH) çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri Tablo 4.4 de verildiği gibi sırasıyla -4.24 G, 1.09 G, -4.17 G, 1.54 G ve -0.69 G olarak hesaplanmıştır. Hidrojen çekirdekleri için hesaplanan bu değerler deneysel değerlerle iyi uyum içindedir. Bununla birlikte meta ve OH grubuna ait Hidrojen çekirdeklerine ait aşırı ince yapı sabiti değerleri bu modelde M2 modeline göre daha iyidir. Yine bu modelde meta hidrojenleri artık hemen hemen magnetik olarak özdeş davranışlar sergilemektedir. Bu modelde (M5) Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değeri 9.91 G olarak bulunmuştur ki bu değer M2 modelinde hesaplanan değerden yaklaşık olarak 0.5 G daha fazla olup deneysel değerle (12.41 G) daha iyi uyum içindedir. M5 modelinde hesaplanan Azot çekirdeğinin aşırı ince yapı sabitinin değeri ile deneysel değer arasındaki fark yaklaşık 2.5 G olup bu fark % 25 lik hata sınırı içine girmiştir. Bu sonuca göre O15 ile H27 arasında uzunluğu  $1.57 \text{ \AA}$  olan moleküller arası bir hidrojen bağının varlığı Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değerini artırmıştır yorumu bu modelde de yapılabilir. Ayrıca O15 atomu ile H12 atomu arasında kuvvetli bir molekül içi hidrojen bağı ( $1.6 \text{ \AA}$ ) vardır. M4 sıvı fazı tek-molekül modelinde hesaplanan O15 ve H12 atomuna ait atomik yükler sırasıyla -0.31 ve 0.32 iken M5 sıvı-fazı iki-molekül (dimer) modelinde hesaplanan O15 ve H12 atomuna ait atomik yükler sırasıyla -0.64 ve 0.36 dir. M5 modelinde O15 oksijen atomundaki negatif atomik yük ve H12 hidrojen atomundaki pozitif atomik yük sıvı-fazı tek molekül modeline göre (M4) artış göstermiştir. Bunun yanında O14 atomundaki atomik yük M4 modelindeki -0.34 değerinden M5 modelinde -0.56 ya çıkmıştır. Bu yükdeğişimleri orto-nitrofenol anyonik radikalindeki çiftlenmemiş elektronun nitro ( $\text{NO}_2$ ) grubuyla dolayısıyla da Azot çekirdeğiyle etkileşimini artırmıştır. Bu atomik yüklerdeki artışlar gaz fazı iki-molekül modeli olan M2 modelinkinden de fazladır. Bu durumda Azot çekirdeğine ait aşırı ince yapı sabitinin değeri M2 modelinde hesaplanan değerden de fazla olmuştur.

Genel bir değerlendirme yapıldığında orto-nitrofenol anyonik radikalının EPR parametrelerinin hesaplanmasında yapılan modellemeler içinde deneysel sonuçlarla en iyi uyum içinde olan model M5 sıvı-fazı iki-molekül modelidir. Bu sonuca göre bu şekildeki sıvı fazı anyonik radikallere ait EPR parametrelerinin teorik hesaplamalarında en azından sıvı-fazı iki-molekül (dimer) modellenmesi kullanılmalıdır. Bu sonuçtan ayrı olarak bu çalışma neticesinde orto-nitrofenol anyonik radikalının izotropik g-değeri M5 sıvı-fazı iki-molekül modelinde 2.00491 olarak belirlenmiştir. Radikalın deneysel ve teorik g-değerine literatür araştırması sonucu ulaşılammıştır. Dolayısıyla orto-nitrofenol anyonik radikaline ait teorik olarak hesapladığımız izotropik g-değeri bu anlamda literatüre sunulan ilk çalışmadır.

Bu çalışma bundan sonra yapılan çalışmalara ışık tutacaktır. Daha farklı iki-molekül (dimer) modelleme çalışmaları, farklı metot-baz seti kombinasyonu hesaplamaları teorik sonuçları daha da iyileştirmek için gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKÇA

- Abragam A & Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions.  
Oxford, England: Oxford University Press, 1970.
- Angstl, R. (1989). Contribution of the relativistic mass correction to the g-tensor of molecules. *Chem. Phys.* 132, 435–442.
- Apaydın, Fevzi (1991). Sıvılarda EPR (Editör: Fevzi Apaydın). *Magnetik Rezonans*. Ankara: Beytepe, 347-369.
- Atherton, N.M. 1973. “Electron Spin Resonance Theory and Applications”. John Wiley and Sons Inc., U. S. A.
- Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A*, 38, 3098.
- Becke, A.D., (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact, exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652.
- Breit, G. and Rabi, I. I. 1931. “Comparison of Viscosity and Molecular Arrangement in Twenty-two Liquid Octyl Alcohols”. *Phys. Rev.*, 38;2082-2087.
- Carrington, A., and McLachlan, A.D., 1969. “Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics.” Harper and Row, New York.
- Chipman, D.M., (1995). *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Press, Netherlands pp. 109-138.
- Corvaja, Nordio, Pavan and Rigatti (1964). *Ric. Sci.*34(IIA), 237.
- Çalışkan, Betül(2006). Gama Işınlarının Kimyasal ve Biyokimyasal Örneklerde Oluşturduğu Serbest Radikal Hasarlarının, Elektron Spin Rezonans Ve Simülasyon Yöntemiyle Belirlenmesi ve Antioksidanların Radikal Hasarları Üzerine Olan Söndürücü Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Foresman, J. B. and Frisch A. (1996). The Theoretical Background (Edited by: Foresman, J. B. and Frisch A.). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, Pittsburgh(PA), 253-275
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez ve C., Pople, J.A., (2003). Gaussian 03, Revision E.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh,PA.
- Gordy, W. (1980). ‘‘ Theory and Applications of Electron Spin Resonance’’. John Wiley and Sons Inc., 1, U. S. A.
- Harriman, J.E. (1978). The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance. J. Phys. Chem. 37.
- Ira N. Levine (1991). Ab initio and density functional treatments of molecules ( Edited by: Ira N. Levine ). Quantum Chemistry. Chemistry department Brooklyn College city Univerty of Newyork. Prentice




Hall. 593-596

- Karakaş, Ebru (2010). Bazı Kristal Yapılarda Işınlama Hasarlarının Deneysel ve Teorik ESR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Konstantine B. Borisenko, Charles W. Back and İstvan Hargittai (1993). *J. Phys. Chem*, 98. 1442-1448
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789.
- Munzarova, M.L. (2004). Calculation of NMR and EPR Parameters: DFT Calculation of EPR Hyperfine Coupling Tensors, Part D. Wiley-Vch, Weinheim.
- Neese, F. (2001). Prediction of electron paramagnetic resonance g-values by Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory. *J. Chem. Phys.* 115, 11080–11096.
- N. Rega, M. Cossi, V. Barone (1996). *J. Chem. Phys.*, 105. 11060
- Özmen, Ayhan (1993). Kristal Yapılarda Işınlama Hasarlarının ESR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- P. Hohenberg and W. Kohn (1964). *Phys. Rev. B*, 136, 864-871
- Pedrew, J. P.ve Wang, Y. (1986). *Phys. Rev. B*, 33, 8800.
- P. L. Nordio, M. V. Pavana and C. Corvaja (1964). ESR Spectra of Reduced Mono- and Dinitro-Derivatives of Phenol and Benzoic Acid Institute of Physical Chemistry, University of Padua, Padua, Italy. 1985-1990
- Slater, J. C. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids*. New York: McGraw Hill.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra

- using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 98,11623-11627.
- Stone, A.J. (1963). Gauge invariance of the g-tensor. *Proceedings of the Royal Society London Ser. A* 271, 424–434.
- Şenvar, C.1982. “ Atom, Molekül ve Çekirdek”. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A 42, 381, Ankara.
- Walker, S. and Straw, H. 1961. “Spectroscopy” Volume I. Great Britain University Pres, 1, Aberdeen.
- Wertz, J. E. And Bolton, J. R., 1972. *Elektron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, New York.
- Zavoisky, E. 1945. “ Paramagnetic Relaxation” . *J. Phys.*, 9; 211-245.

### Özgeçmiş

Adı Soyadı:	Serkan GÜNDOĞDU	İmza:	
Doğum Yeri:	Tekirdağ		
Doğum Tarihi:	09.01.1987		
Medeni Durumu:	Bekar		

### Öğrenim Durumu

Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	<b>İnecik İ.Ö.O</b>		<b>Tekirdağ/İnecik köyü</b>	<b>1998</b>
Ortaöğretim	<b>50. YIL İ.Ö.O</b>		<b>Tekirdağ</b>	<b>2001</b>
Lise	<b>Tuğlaclar lisesi</b>		<b>Tekirdağ</b>	<b>2004</b>
Lisans	<b>Selçuk Üniversitesi</b>	<b>Fizik Öğretmenliği</b>	<b>Konya</b>	<b>2009</b>
Yüksek Lisans	<b>N.E.Ü Eğitim Bilimleri Enstitüsü</b>	<b>Fizik Öğretmenliği</b>	<b>Konya</b>	<b>2012</b>

Becerileri:	
İlgi Alanları:	Sinema, Basketbol, Müzik, Futbol, Seyehat
İş Deneyimi:	
Aldığı Ödüller:	
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	<b>Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN</b> <b>Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ</b>
Tel:	<b>05366433738</b>
Adres:	İnecik Köyü/Tekirdağ