

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ
ANABİLİM DALI
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI

BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK
MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE
ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

HAZIRLAYAN

Levent ATEŞ

Konya-2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ
ANABİLİM DALI
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI

BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK
MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE
ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

HAZIRLAYAN

Levent ATEŞ

Bu çalışma BAP tarafından 09201156 nolu Y.L. tez projesi olarak desteklenmiştir.

Konya-2010



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin

Adı Soyadı	Levent ATEŞ		
Numarası	075202041012		
Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.		
Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora	<input type="checkbox"/>
Tezin Adı	BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ		

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.

Öğrencinin imzası
(İmza)



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin

Adı Soyadı	Levent ATEŞ
Numarası	075202041012
Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.
Programı	Tezli Yüksek Lisans
Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ÖMER DERELİ
Tezin Adı	BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ başlıklı bu çalışma/...../..... 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

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü. Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ 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. Ömer DERELİ**'ye teşekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, hesaplamalarda yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca hep desteklerini gördüğüm değerli hocalarım **Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN**'e ve **Prof. Dr. Mehmet BİREY**'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ESR laboratuvarında deneylerin yapılması için gerekli kolaylığı gösterip, spektrometrenin kullanılmasında çok yardımcı olan **Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ**'a çok teşekkür ederim.

Numunenim kristallendirilmesine yardım eden, bilgisayar programlarında, şekil çizimlerinde ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam **Araş. Gör. Ülkü SAYIN**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca numunenin sentezlenmesinde ve kristallendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen, ayrıca laboratuvarını kullandıran çok değerli hocam **Öğr. Gör. Fatih SEVGİ**'ye teşekkür ederim.

Ve bütün çalışmalarımada maddi manevi desteğini esirgemeyen, kendi hayatımı yaşamama imkan kılan ve beni hep yüreklendirip seven, rahmetli babam **FEHMİ ATEŞ**'e ve aileme teşekkür ederim.



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Levent ATEŞ		
	Numarası	075202041012		
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.		
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora	<input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ÖMER DERELİ		
Tezin Adı	BAZI MADDELERDE OLUŞAN PARAMANYETİK MERKEZLERİN ELEKTROMANYETİK DALGA İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ			

ÖZET

Bu çalışmada Diaminoglyoxime (DAG) molekülünün tek kristalinin γ ışınlarına maruz kalmasıyla elde edilen radikaller, oda sıcaklığında ve farklı yönelimlerde Elektrron paramagnetic rezonans (EPR) tekniğiyle incelenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, sadece g değeri deneysel olarak belirlenebilmiştir. Bu değer anizotropiktir ve ortalama değeri $g_{av}=2,012017576$ G dur. Diğer EPR parametreleri teorik hesaplamalardan elde edilmiştir. Literatürdeki başka vik dioksim moleküllerinden elde edilen radikallere uygun olarak ve UB1LYP/6-31g(d,p) metod ve baz setleriyle teorik bir radikal modellenmiş ve EPR parametreleri de aynı metod ve baz seti ile hesaplanmıştır. Hesaplanmış olan g değerleri deneyle oldukça iyi uyum sağlamıştır. İki farklı N atomunun izotropik aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla 1.56G ve 3.18G ve İki farklı H atomunun ki ise sırasıyla 4.99 G ve 5.33 G dur. Elde edilen aşırı ince yapı sabitleri kullanılarak üç kristalografik eksende yapılan simülasyonlar deneysel spektrumlarla oldukça iyi uyumaktadır.

Anahtar kelimeler: ESR, EPR, g-Faktörü (g), diaminoglyoxime (DAG).



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Levent ATEŞ		
	Numarası	075202041012		
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Fizik Öğretmenliği A.B.D.		
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>	
	Tez Danışmanı	Yrd. Doç. Dr. ÖMER DERELİ		
	Tezin İngilizce Adı	Investigation of Interaction Between Elektromagnetic Waves and Paramagnetic Centrals Which are Formed in Some Substances		

SUMMARY

Single crystals of Diaminoglyoxime (DAG) were investigated using an electron paramagnetic resonance (EPR) technique, with γ irradiation of the crystals at different orientations in the magnetic field at room temperature, and the spectra were found to be temperature dependent. Taking into consideration and the experimental spectra of the irradiated single-crystal DGO, it was seen that only g-tensor of the radical could be calculated experimentally. The experimental g-factor of the radical were found to be anisotropic, with the average values, $g_{av}=2,012017576$ G. Other EPR parameters obtained from theoretical calculations. Pursuant to obtained radicals of other vic-dioksime ligands in the literature , a radicals was modeled using the UBILYP/6-31g(d,p) level of density-functional theory. EPR parameters were calculated by the same method and basis set. The Calculated g value was well matched to the experimental value and the calculated hyperfine-coupling constants were used as starting points for simulations. Isotropic values of hyperfine-coupling constants are 1.56G 3.18G for two different N atoms, 4.99 G and 5.33G for two different H atoms, respectively. The experimental and simulated spectra in for each of the three crystallographic axes were well matched.

Key Words: ESR, EPR, g-Factor (g), diaminoglyoxime (DAG)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
Bilimsel Etik Sayfası	ii
Tez Kabul Formu	iii
Önsöz / Teşekkür	iv
Özet	v
Summary	vi
Kısaltmalar ve Simgeler Sayfası	ix
Tablolar Listesi	xi
Şekiller Listesi	xii
Giriş	1
BİRİNCİ BÖLÜM – GENEL BİLGİLER.....	5
1.1. Spektroskopi'nin Tanımı	5
1.2. Açısal Momentum, Spin ve Manyetik Moment.....	7
1.3. Bir Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi	10
1.4. Atomik Hamiltoniyen.....	11
1.5. Elektron Zeeman Etkileşmesi.....	11
1.6 Spektroskopik yarıлма çarpanı (g faktörü)	12
1.7 g faktörünün Bulunması ve spin-yörünge Etkileşmesi.....	13
1.8 Aşırı ince yapı etkileşmesi.....	17
İKİNCİ BÖLÜM – Teorik Temeller	18
2.1. Schrödinger Denklemi.....	19
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	20
2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denklemine Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları.....	22
2.4 Yarı Deneysel Metodlar(Semi-Empirical).....	24
2.5. Ab Initio Moleküler Orbital Teori Metodları	25
2.5.1. Hartree-Fock Metodu	26
2.5.1.1. Hartree Denklemleri	26
2.5.1.2. Slater Determinantları	27
2.5.1.3. Fock Denklemleri ve Özyumlu Alan Yaklaşımı	29
2.5.2. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu.....	36
2.6. Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi (DFT).....	37
2.7. Baz Setleri.....	44
2.7.1. Gaussiyen Tipi Orbitaler	46
2.7.2. Gaussiyen Baz Setleri	49
2.7.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG)	51
2.7.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri.....	51
2.7.2.2.1. Bütün Orbitaleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri	51
2.7.2.2.2. Değerlik Orbitaleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri	52
2.7.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri	53
2.7.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri	53
2.8. Hesaplama Metodları ve Karşılaştırılması.....	54
2.9. Geometri Optimizasyonu	56
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM – Materyal ve Metot	60
3.1. ESR Spektrometresi	60
3.1.1 Elektromıknatis	63

3.1.2 Mikrodalga Köprüsü.....	64
3.1.3 Mikrodalga Kaynağı.....	64
3.1.4 Dalga Kılavuzu.....	65
3.1.5 ESR Kavitesi.....	65
3.1.6 Köprü Düzenegi (Sihirli T).....	67
3.1.7 Manyetik Alan Kontrol Edici.....	67
3.1.8 Kristal Dedektör.....	68
3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (OFK).....	68
3.1.10 Ganyanometre.....	68
3.1.11 Bilgisayar Sistemi.....	69
3.1.12 Algılama Sistemi.....	69
3.1.13 Sıcaklık Ünitesi.....	71
3.2 Kristallerin Elde Edilmesi.....	71
3.3 Deneysel Eksen Takımı Seçimi.....	72
3.4 Işınlamanın Madde Üzerine Etkileri.....	73
3.5 ESR için Numune Hazırlanması.....	75
3.6 Radikal.....	75
3.7 Serbest Radikallerin Özellikleri.....	75
3.8 Radikal Elde Etme Yöntemleri.....	76
3.9 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar.....	77
3.10 Hesapsal Materyal ve Metot.....	78
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM –Bulgular.....	82
4.1. Deneysel Sonuçlar ve Bulgular.....	82
4.1.1 DİAMİNOGLYOXİME (DAG) Tek Kristalinin ESR İle İncelenmesi.....	82
4.2. Hesapsal Sonuçlar ve Bulgular.....	88
BEŞİNCİ BÖLÜM –Tartışma Sonuç.....	92
Kaynakça.....	94
Özgeçmiş.....	96

KISALTMALAR VE SİMGELER SAYFASI**HETPPC:** (2-Hydroxyethyl)triphenylphosphonium Chloride**SCF:** Öz Uyumlu Alan Yöntemi**HF:** Hartree-Fock Yöntemi**MO:** Moleküler Orbital**CI:** Konfigurasyon Etkileşmeleri(Configuration Interaction) Yöntemi**MP:** Moller-Plesent Pertürbasyon Teorisi Metodu**DFT:** Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (Density Functional Theory)**LCAO:** Atomik Orbitallerin Lineer Toplamı**MO-LCAO:** Moleküler Orbitallerin, Atomik Orbitallerin Lineer Toplamı cinsinden ifade edilmesi**RHF:** Spin Sınırlı Hartree-Fock Yöntemi**ROHF:** Spin Sınırlı Açık Kabuk Hartree-Fock Yöntemi**UHF:** Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi**HK:** Hohenberg ve Kohn**KS:** Kohn ve Sham**LDA:** Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)**LSDA:** Yerel Spin Yoğunlukları Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation)**GGA:** Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (General Gradient Approximation)**LYP:** Lee, Yang ve Parr**ETO:** Üstel Tipte Orbital (Exponential Type Orbitals)**GTO:** Gaussiyen Tipi Orbital (Gaussian Type Orbitals)**STO:** Slater Tipi Orbital (Slater Type Orbitals)**CGF:** Daraltılmış Gaussiyen Fonksiyonu (Contracted Gaussian Functions)**STO-NG:** Küçük Ölçekli Slater Tipi Orbital (Slater Type Orbitals)**TZVP:** Triple Zeta Valans Polarize**B3LYP:** Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi**DFT B3LYP:** Density Functional Theory Becke (B) Lee-Yang-Parr (LYP) Yöntemi

PM3: Parametrizasyon Metodu 3

ESR: Elektron Spin Rezonans

EPR: Elektron Paramanyetik Rezonans

A	Anizotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti
a	İzotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti
γ	Jiromanyetik oran
β	Bohr manyetonu
β_N	Çekirdek Bohr manyetonu
E	Enerji
g	spektroskopik yarıлма faktörü
H	Hamiltonien
\hbar	Planck sabiti
B	Manyetik alan
I	Çekirdek spin açısai momentumu
S	Elektron spin açısai momentumu
L	Elektron yörünge açısai momentumu
J	Elektron toplam açısai momentumu
m_e	Elektronun kütlesi
m_p	Protonun kütlesi
e	Elektronun yükü
μ	Manyetik moment
μ_I	Çekirdek manyetik moment
μ_s	Elektron spin manyetik moment
μ_L	Elektron yörünge manyetik moment

TABLolarIN LİSTESİ

Tablo-1.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kösinüslerine göre ifadeleri.....	16
Tablo-2.1 Hesaplama metotlarının karşılaştırılması.....	54
Tablo-3.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kösinüslerine göre ifadeleri.....	78
Tablo-4.1 DAG radikaline ait g tensörünün açya(θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	86
Tablo-4.2 DAG radikalinin g tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.....	88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil-1.1 Tipik bir elektromanyetik spektrum gösterim.....	6
Şekil-1.2 . r yarıçaplı çember etrafında v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu L ve yörüngesel manyetik dipol momenti.....	7
Şekil-1.3 Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelmeleri	12
Şekil-1.4 Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri.....	15
Şekil-2.1 a) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırlı b) açık kabuklu sistemlerde spin sınırlı c) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırsız durumlarda orbitallerdeki elektron yerleşimi ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi.....	35
Şekil-2.2. Hidrojen atomunun $1s$ orbitali için STO (düz çizgili) ile Gaussiyen ilkel fonksiyonların (kesik çizgili) karşılaştırılması.....	47
Şekil-2.3. Hidrojen atomunun $1s$ orbitali için farklı üslere sahip iki GTO (kesik çizgili, altta) nun lineer kombinasyonunun (kesik çizgili, üstte) bir STO'ya (düz çizgili, üstte) uydurulması.....	49
Şekil-2.4 Geometri Optimizasyonuna ait noktaların gösterimi.....	57
Şekil 3.1 Bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması.....	61
Şekil 3.2 ESR spektrometresinin blok diyagramı.....	62
Şekil 3.3 Ölçümlerin alındığı Bruker EPR-EMX081 spektrometresi.....	62

Şekil 3.4 Mikrodalga Kaynak Klystron.....	64
Şekil 3.5 Standart bir ESR kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar.....	66
Şekil 3.6 Manyetik alan kontrol edici.....	67
Şekil 3.7 Tek kristal ganyanometresi.....	69
Şekil 3.8 Kristalin xyz laboratuvar eksenleri etrafında dönmesi.....	72
Şekil-3.9 diaminoglyoxime DAG molekülü.....	79
Şekil-4.1 DAG maddesinin ışınlamadan önceki resmi.....	82
Şekil-4.2 DAG maddesinin ışınlandıktan sonraki.....	83
Şekil-4.3 DAG molekülü.....	83
Şekil-4.4 DAG tek kristalinin a eksenini 180^0 deki ESR spektrumu.....	84
Şekil-4.5 g tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi.....	87
Şekil-4.6. Model Radikalin (R) optimize edilmiş geometrisi.....	88
Şekil 4.7 Model radikale (R) ait spin yoğunluk haritası.....	89
Şekil-4.8 DAG tek kristalinin x eksenini ve 60^0 ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu.....	90
Şekil-4.9 DAG tek kristalinin y eksenini ve 130^0 ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu.....	91
Şekil-4.10 DAG tek kristalinin z eksenini ve 120^0 ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu.....	92

1. GİRİŞ

Elektron Spin Rezonans (ESR) diğeri ismi ile Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ilk kez 1945 yılında Rus fizikçi Zavoisky tarafından ileri sürülmüştür. İlk yıllarda ESR, yalnızca temel fizikteki bazı soruları çözümede kullanılmıştır. Manyetik rezonansın çalışma alanı 1946 dan sonra Purcel, Pound, Torrey, Bloch, Hansen ve Parkard'ın başarılı deneyleri ile hızla gelişti. 1946'ların sonlarına doğru, değişik simetri gösteren kristallerdeki paramanyetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı biçimde çözümlenmesinde kullanılmıştır. 1950'lerde ise, paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak üzere kimyada uygulama alanı bulmuştur. 1960 tan sonra ise canlı organlar üzerindeki incelemelerde kullanıldı. ESR; elektromanyetik radyasyonun organik, inorganik ve biyolojik yapılar üzerinde oluşturduğu radikal konsantrasyonunu tespit etmek için çok önemlidir. ESR sistemini çalışma alanları olarak aşağıdaki kategorilere göre sıralamak mümkündür:

Fizik : Alınanlık, Yarıiletkenler, kusur merkezleri.

Kimya :ET-Reaksiyon kinetiği, Kataliz, Moleküler magnetler.

İyonlaştırıcı Radyasyon: Alanin radyasyon dozimetrisi,Radyasyon zararı,Işınlanmış Gıdalar.

Malzeme Araştırması : Polimerler, Camlar, Süperiletkenler, Korozyon, Yaş tayini.

Biyoloji : Enzim Reaksiyonu, ET-Reaksiyonu, Folding&Dynamics, Metal merkezleri.

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.

Çoğunlukla atom veya moleküllerin radikal özelliği taşımaları istenen bir durum değildir. Bu sebeple radikallerin oluşma mekanizmaları ve radikal parametrelerinin ortamlara göre değişiminin bilinmesi önemlidir. Bu çalışmanın önemi ise radyasyona maruz bırakılarak elde edilen serbest radikaller hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamasıdır. Katı, sıvı ve gaz fazlarının hepsinde de serbest radikaller üzerinde çalışma yapılmasına rağmen daha çok katı fazlarda çalışılmaktadır. Çünkü sıvı ve gaz halinde molekül çok hızlı hareket ettiğinden aşırı ince yapı ve g-faktörleri izotropik olarak gözlenir. Katılardan elde edilen ESR spektrumu sıvılardan elde edilen spektruma göre daha karmaşık olabilir. Fakat bunun analizi ile katılardaki komşu atomların yeri ve yapısı kadar, moleküler dağılım, moleküller arasındaki etkileşme, yerel simetri vb. gibi özellikler hakkında daha faydalı bilgilere sahip oluruz.

Oksimler organik, analitik, anorganik, biyo ve endüstriyel kimyada kullanılmaktadır.(Karıpcin ve Karataş, 2001). Oksim ve metal oksim kompleksleri son yüzyılın başlangıcından beri araştırılmaktadır.(Zülfikaroğlu ve arkadaşları, 2003). Oksimlerin çalışılmasının bir başka nedeni de metal koordinasyonunun etkilemeleri ve değişebilen geometriye sahip olmalarıdır (Lianguri ve ark., 2000). Oksim ligandları analitik kimyada ayıraç olarak kullanılmakta ve bunun yanı sıra bazı kimyasal uygulamalarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Oksimler çoğunlukla renksiz olup, eridikleri zaman bozunan katı maddelerdir. Sadece molekül ağırlığı küçük olanlar dikkate değer oranda uçucudurlar. Oksimler sağlık alanında da, ağrı kesici, lokal anestezi etkileri nedeniyle kullanılmaktadır(DeHaven-Hudkins, D.L., Komer, 1993- DeHaven-Hudkins, D.L., Brosrtom, P.A., 1990- Ranise,A., Bondavalli, F., Bruno,1990). Oksimlerin çoğunun antimikrobiyal etkilere sahip oldukları belirlenerek antibiyotik olarak kullanılmaya başlanmıştır(Brain, E.G., Forrest, A.K., 1989- Gasc, J.C., d'Ambrieres, S.G., 1991- Cooper, C.S., Klock, P.L., Chu, D.T., 1992). Bazı oksim türevleri parazit öldürücü etkiye sahiptir(Tsukamoto, Y., Sato, K., Mio, S., 1991- Bowman, D.D., Daringrand, R.A., 1993) Aritmi gibi bazı kalp rahatsızlıklarında, göz içi

tansiyonunu düşürmekte, bazı psikiyatri hastalıklarının tedavisinde oksimlerden faydalanılmaktadır(Abdalla, S., Khalili, F., 1992- Ballantyne, B., 1991). Ayrıca sanayide yarı iletken imalinde de oksimlerden faydalanılmaktadır.

İminoksi radikalleri, $R_1R_2(C=NO')$ veya $R_1C(=NO')C(=NOH)R_2$, oksim veya vic-dioksimlerden OH daki Hidrojen atomunun koparılması ile oluşurlar. İminoksi radikalleri σ radikali olarak karakterize edilirler. İminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektron, Oksijen atomu üzerindeki p orbitali ile Azot atomu üzerindeki bağ yapmayan sp^2 orbitalinden oluşan bir orbital içinde bulunur (R. O. C. Norman and B. C. Gilbert, 1967). İminoksi radikallerinde genellikle toplam spin yoğunluğu, Azot ve Oksijen atomları tarafında yaklaşık olarak %50-%50 oranında paylaşılır (R. O. C. Norman and B. C. Gilbert, 1967). İminoksi radikallerinin EPR çalışmalarında Azot çekirdeğine ait izotropik aşırı ince yapı sabiti 30 G civarında bulunmuştur (B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, 1966- B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, 1967). Ayrıca iminoksi radikallerinde Hidrojen çekirdeğine ait izotropik aşırı ince yapı sabitleri de 0.5-30 G arasında değişen değerler almaktadır (Özmen A., 1994). İminoksi radikalleri oksim bileşiklerinin radyasyona maruz bırakılması sonucunda oluşturulabilirler (R. O. C. Norman and B. C. Gilbert, 1967- Özmen A., 1994). İminoksi radikallerinin yapısı, paramanyetik özellikleri ve EPR parametrelerinin belirlenmesi üzerindeki ilk önemli ve detaylı çalışmalar Gilbert ve Norman,(R. O. C. Norman and B. C. Gilbert, 1967- Mıyagawa I. 1959- Symons M.C.R., 1963- Muto H., 1973- Kurita Y., 1966) tarafından yapılmıştır. Ayrıca özellikle son yıllarda, ab-initio metotlar (Hartree-Fock (HF), Post Hartree-Fock (PHF) ve Density Functional Theory (DFT)) EPR parametreleri hesaplanabilmekte, hesapsal sonuçlar deneysel EPR çalışmaları ile birleştirilerek radikalin yapısı, kimliği ve manyetik özellikleri belirlenebilmektedir (A. Jezierski, E. Bylinska, 1999-1997).

Bu çalışmada Cs-137 gama radyasyonuna maruz bırakılan diaminoglioksim bileşiğinin (DAG) tek kristalinde oluşan paramanyetik merkezler EPR tekniğiyle incelenmiştir. Diaminoglioksim bileşiği (DAG) askeri endüstride özellikle roket yapımı çalışmalarında kullanılan önemli bir bileşiktir (LI Tongjin, T. B. Brill, 1998- M. B. Talawar, 2005). Bu bileşiğin teorik ve deneysel EPR çalışmaları literatürde şu ana kadar

mevcut değildir. Diaminoglioksim (DAG) tek kristalinin EPR parametreleri, bu çalışmada hem deneysel yöntemler hem de DFT hesaplamaları birlikte kullanılarak ortaya çıkarılmış ve ışınlanmış DAG tek kristalin yapısında oluşan radikalın kimliği belirlenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Spektroskopi'nin Tanımı

Spektroskopi; ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir; çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani,

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

Burada; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s değerindeki Planck değişmezidir ve birim zamandaki soğurulan ya da salınan enerjiyi belirler. ν , ışımının frekansıdır. E_1 ve E_2 ise sözü edilen iki düzeyin enerjileridir.

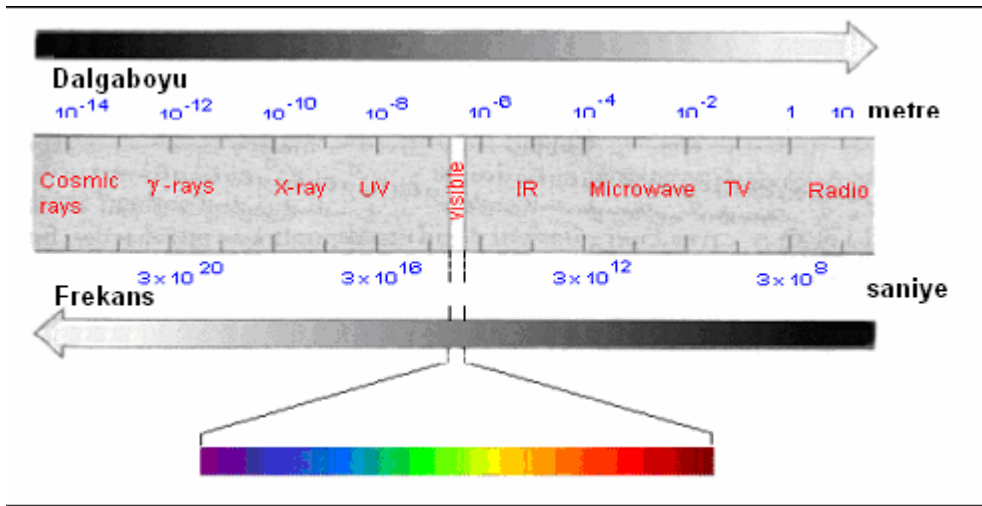
Deneysel olarak ölçülen frekanslardan yararlanarak atomlar, moleküller ya da çekirdekler arasındaki kuvvetleri, etkileşmeleri ve hatta söz konusu atom, molekül ya da çekirdeklerin yapılarını ortaya koyabilecek bilgiler toplanabilir.

(1.1) bağıntısı uyarınca, iki düzey arasındaki geçişe karşı gelen soğurma enerjisine bir 'spektral çizgi' ya da 'spektrum' denir. Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir (Apaydın, 1991).

Elektronların ya da çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşı gelen spektrum çizgileri, elektromanyetik spektrumun oldukça farklı aralıklarına düşerler. Bu aralığın büyüklüğü incelenmekte olan sistem içindeki atom, çekirdek ya da iyonlar üzerinde etkin rol oynayan etkileşmelere bağlıdır.

Spektroskopik tekniklerden biri olan Elektron Spin Rezonansı (ESR) diğeri bir adıyla Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR); 10^9 hertz frekansına karşılık gelen mikrodalga bölgesinde çalışılır.(Akpınar Ü., 2005)

Şekil-1.1 Tipik bir elektromanyetik spektrum gösterimi



1.2 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

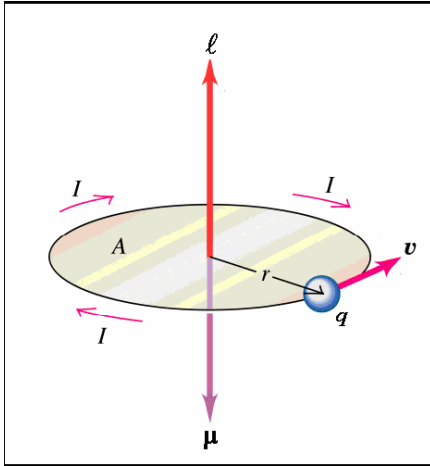
$$\vec{\mu} = \frac{I}{c} \times \vec{A} \quad (1.2)$$

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

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m \cdot \vec{r} \times \vec{v} \quad (1.3)$$

şeklinindedir.

Sekil-1.2. r yarıçaplı çember etrafında v çizgisel hızı ile hareket eden q yüklü parçacığın açısal momentumu L ve yörüngesel manyetik dipol momentini



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 (1.2) 'ye göre yörüngesel manyetik moment

$$\vec{\mu}_L = \frac{e\vec{v} \times \vec{r}}{2c} \quad (1.4)$$

olur. Denklem (1.3)'deki $\vec{r} \times \vec{v}$ denklem (1.4)' de yerine konursa elektronun yörüngesel manyetik momenti ile yörüngesel açısal momentumunun birbiriyle orantılı ve antiparalel olduğu görülebilir. g_L orantı katsayısı olmak üzere

$$\vec{\mu}_L = -g_L \frac{e}{2mc} \vec{L} \quad (1.5)$$

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

$$\vec{\mu}_L = -g_L \beta \vec{L} \quad (1.6)$$

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

$$\vec{\mu}_S = -g_e \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} = -g_e \beta \vec{S} \quad (1.7)$$

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

$$\vec{\mu}_N = -g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \vec{I} = g_N \beta_N \vec{I} \quad (1.8)$$

biçiminde yazılabilir. I çekirdeğin spin açısal momentumu ve β_N nükleer magnetondur. β_N elektron kütesinin proton kütesine oranı kadar β dan küçüktür.

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

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i^N \vec{J}_i \quad (1.9)$$

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

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \quad (1.10)$$

dir. O zaman toplam manyetik moment için

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} = -\gamma\hbar\vec{J} \quad (1.11)$$

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. γ jiromanyetik oran olarak bilinir.

1.3 Bir Manyetik Alanda Serbest Elektronun Enerjisi

Manyetik alan ile manyetik momentin etkileşimi enerjiyi oluşturur. Klasik olarak bir \vec{H} alanındaki $\vec{\mu}$ manyetik momentinin enerjisi

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (1.12)$$

dır. Kuantum mekaniksel hamiltoniyani elde edebilmek için $\vec{\mu} = -g_e\beta\vec{S}$ açılımını eşitlik (1.12)'da yerine yazılırsa;

$$\mathcal{H} = g_e\beta\vec{S}\vec{H} \quad (1.13)$$

elde edilir.

Alan z – yönünde alınır ise $H_x=H_y=0$ olur. Bu durumda hamiltoniyani ,

$$\mathcal{H} = g_e\beta S_z H_z \quad (1.14)$$

şekline gelir. Bu eşitliğin özdeğerleri S_z 'nin özdeğerlerinin katlarıdır ve

$$E = \left(\pm \frac{1}{2}\right) g_e\beta H_z \quad (1.15)$$

şeklindedir. Düşük enerjili durum negatif işaretlidir ve alana paraleldir. İki durum arasındaki enerji farkı Planc-Einstein formülü ile verilir.

$$\Delta E = h\nu \quad (1.16)$$

Enerjinin bu değeri, seviyeler arasındaki geçişi içerir ve

$$h\nu = g_e \beta H_z \quad (1.17)$$

ile verilir. Fiziksel sabitler göz önüne alındığında mikrodalga bölgesinde bir radyasyon için gerekli manyetik alan değeri gauss başına 2.8 MHz dir (Atherton 1973).

1.4 Atomik Hamiltoniyen

Genel olarak paramanyetik rezonans spektrumu oldukça komplekstir. Çünkü olası yarılmalar elektronun farklı geçişlerinden kaynaklanıyor olabilir. Bir atom için en genel spin hamiltonyen formu şu şekildedir;

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{B} - g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{B} + \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} + a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (1.18)$$

Bu hamiltoniyende ilk ve ikinci terim; kinetik ve potansiyel enerji terimleri olup merkezci alan probleminde tam çözümleri bilinmektedir. Üçüncü terim; elektron Zeeman. Dördüncü terim; çekirdek Zeeman. Beşinci terim; spin-yörünge ve son terim; aşırı ince yapı etkileşme terimidir (Aygün ve Zengin 1998). Bunlara ek olarak, Stark terimi, çekirdek-çekirdek etkileşme terimi, sıcaklığa bağlı spin-dönme ve kristal alan etkileri yazılabilir. Fakat bunların değeri diğerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Gordy, 1979).

1.5 Elektron Zeeman Etkileşmesi

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

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1.19)$$

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

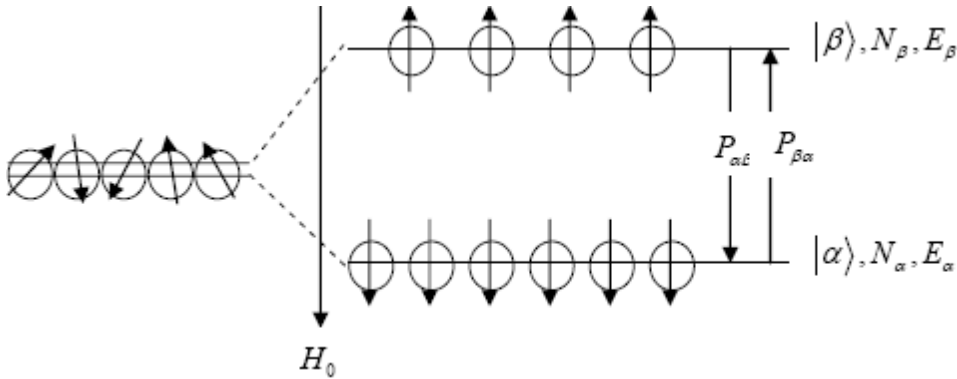
$$\mathcal{H} = \beta(\vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (1.20)$$

Şeklinde tanımlayabiliriz (Abragam ve Bleaney, 1970). Bu ifadeyi açık bir şekilde yazarsak,

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} B_x & B_y & B_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g)_{xx} & (g)_{xy} & (g)_{xz} \\ (g)_{yx} & (g)_{yy} & (g)_{yz} \\ (g)_{zx} & (g)_{zy} & (g)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.21)$$

elde ederiz. Bu ifade de gösterilen g tensörü simetriktir. Yani; $g_{i,j} = g_{j,i}$ ($i,j=x,y,z$)'dir. Herhangi bir koordinat sisteminde kurulan $g_{i,j}$ bir benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönüştürülebilir (Aras E., 2004).

Şekil-1.3 Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelimleri



manyetik alan yok

dış manyetik alan uygulandığında

1.6 Spektroskopik yarıma çarpanı (g faktörü)

g ye spektroskopik yarıma faktörü de denir ve enerji seviyeleri hakkında, moleküller arasında etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Özellikle ESR için, katıda 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.

1.7 g faktörünün Bulunması ve spin-yörünge Etkileşmesi

Serbest bir atomun spin manyetik momenti kullanılarak rezonans şartı oluşturulmuştur. Bir elektronun serbest olması demek bir atomun ve atomun içinde bulunduğu moleküller ya da kristal yapı tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Buna göre g değeri sadece spin hareketi için 2, saf yörünge için 1 değerinde olmalıdır. Fakat gerçekte bu değer göreceli hareketin etkisi ile $g_e=2.0023193$ olarak bulunmuştur (Harriman, 1978).

Bu ifadeler göz önüne alındığında, böyle bir ortamda spin-yörünge etkileşmesinin g faktörüne etkisi,

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.22)$$

(1.22) eşitliği ile verilir. Buradaki g_j spektroskopik yarıma çarpanı ya da Lande faktörü olarak bilinir (Atherton, 1973; Weil, Bolton and Wertz, 1972). g faktörü paramanyetik sistemlerin açıklanmasında ayırt edici bir özelliğe sahiptir. g faktörünün değeri, sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alandan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değer alır (Tabner, 1976).

Spin-yörünge etkileşmesi, paramanyetik iyonun oluşturduğu merkezin ya da radikalin g faktörünün manyetik alan içinde yönelimine neden olur. Bunun nedeni yörüngelerin belirli geometrik yapılarda olmasıdır. Bu geometrik yapılar dışardan alan uygulandığı zaman değişebilir. Bu yüzden paramanyetik merkezde eşlenmemiş bir elektronun yörüngesi olduğundan g faktörüne hem spin hem de yörüngeden katkı gelir. Bu durumda g tensörü anizotropik (yönelime bağlı) olacaktır. Bu durumda spin-Hamiltoniyenine yalnız elektron Zeeman terimi değil, spin yörünge ve manyetik alan yörünge terimleri de ilave edilirse,

$$H = g_e \beta_e \vec{S} \cdot \vec{H} - \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} + \beta \vec{L} \cdot \vec{H} \quad (1.23)$$

(1.23) olacağını yukarıda göstermiştik. Burada g_e serbest elektronun g faktörü, λ spin yörünge etkileşme sabiti, üçüncü terim de manyetik alan yörünge etkileşme terimidir. Russel-sunders etkileşmesi ile verilen hamiltoniyeni uygun moleküler yörüngelerde pertürbasyon yaklaşımı yapılarak bulunabilir. Sonuçta, tüm bu etkileşmeler yönelime bağlı bir \vec{g} tensörü içinde toplanır ve etkin spin-hamiltoniyeni terimi,

$$\vec{H}_{SH} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (1.24)$$

şeklinde olur ve Hamiltoniyen daha açık şekilde yazılırsa,

$$\vec{H}_{SH} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (g)_{xx} & (g)_{xy} & (g)_{xz} \\ (g)_{yx} & (g)_{yy} & (g)_{yz} \\ (g)_{zx} & (g)_{zy} & (g)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

(1.25) biçimin de yazılır.

H_{et} ve g_{et} , serbest elektrona etkiyen manyetik alan ve etkin jromanyetik oran olmak üzere,

$$H_{SH} = \beta g_{et} \vec{H}_{et} \vec{S} = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S} \quad (1.26)$$

(1.26) şeklinde yazılabilir. Bu durumda,

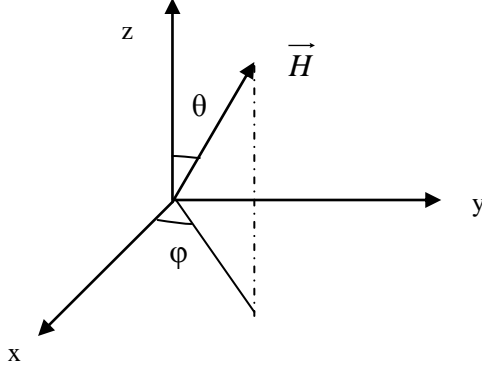
$$\vec{g}_{et} \cdot \vec{H}_{et} = \vec{H} \cdot \vec{g} \quad (1.28)$$

ifade edilebilir. Bu ifadenin her iki tarafı da vektördür ve kareleri alındığında,

$$g_{et}^2 \cdot H_{et}^2 = \vec{H} \cdot g^2 \cdot \vec{H} \quad (1.29)$$

biçimini alır.

Şekil-1.4. Deneysel koordinat sisteminde \vec{H} manyetik alan vektörü ve yön kosinüsleri



$$c_x = \sin \theta \cos \phi, \quad c_y = \sin \theta \sin \phi, \quad c_z = \cos \theta$$

Şekil 1.4 de gösterilen \vec{H} manyetik alan ve yön kosinüsleri yardımıyla,

$$g^2(\theta) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

(2.30) bağıntısı elde edilir. \vec{H} xy düzlemi içinde kalacak şekilde döndürdüğümüzde yön kosinüsleri $(\cos\theta, \sin\theta, 0)$ olur. Böylece,

$$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta \quad (1.31)$$

olacaktır. Benzer işlemler diğer eksenler için yapıldığında manyetik alan H' nın içinde kaldığı düzlemlere bağlı olarak $g^2(\theta)$ fonksiyonları Tablo 1,1'de görüldüğü gibi elde

edilir. $\overline{g^2}$ tensörü; gerçek, simetrik ve ikinci dereceden bir tensördür. (Tapramaz, 1991).

Tablo-1.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kösinüslerine göre ifadeleri.

Dönme Ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
Z	xy	$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
Y	zx	$g_y^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + (gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
X	yz	$g_x^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + (gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Burada g_x, g_y ve g_z, \bar{g} tensörünün esas eksen değerleridir. Elde edilen \bar{g} tensörünün esas eksen değerlerinin ortalaması \bar{g} 'nin izotropik değerini verir ve

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (1.32)$$

(1.32) olur. Bütün yönelimlerde alınan spektrumlarda $g_x = g_y = g_z$ ise bu durum \bar{g} tensörünün *izotropik* durumu olarak bilinir ve tek kristalde tüm yönelimler için aynı \bar{g} değeri ölçülür.

Eğer elde edilen \bar{g} değerlerinden ikisi $g_{\perp} = g_y = g_x$ ve diğeri $g_{\parallel} = g_z$ ise burada elde edilen \bar{g} tensörünün *eksensel simetrik* olduğu anlamına gelir. Manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda ölçülen esas eksen değerine g_{\parallel} ve simetri eksenine dik olduğunda ölçülen esas eksen değerine g_{\perp} denir ve

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (1.33)$$

şeklinde yazılır. Esas eksen değerleri arasındaki fark, spektrum çizgi genişliğinden büyük olması durumunda toz ve polikristal spektrumlarında gözlenebilir.(Atherton, 1973). Eğer alınan spektrumlarda $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise *rombik* simetridedir.

$$\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (1.34)$$

(1.34) ifadesinden g_{izo} değeri bulunur.

1.8 Aşırı ince yapı etkileşmesi

Bir paramanyetik merkezde eşlenmemiş bir elektron, sadece dışarıdan uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde, gözlenen EPR spektrumunda tek bir çizgi gözlenir. Bu spektrumdan sadece radikalın g değeri hakkında bilgi verebilir. Ama spektrum içinde birden fazla çizgi varsa, bu spektrumun oluşmasını sağlayan farklı etkilerin olduğunu söyler. Bu etkileşmelerin varlığını açıklayabilmek için eşlenmemiş bir elektron içeren molekülü göz önüne alalım. Böyle bir moleküldeki elektron için ilk etkileşme yakınındaki çekirdeklerden kaynaklanır. Bu çekirdekler iç açısal momentumuna sahip olduklarından çekirdek spin kuantum sayıları $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ değerlerinden biri olacaktır. Eşlenmemiş elektronun yakınında $I \neq 0$ olan bir çekirdek varsa, çekirdeğin sahip olduğu manyetik momentten dolayı molekül içindeki elektron sadece dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisinde değil, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Böylece elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$H_{et} = H + H_{\check{c}} \quad (1.35)$$

olur. Burada H , dışardan uygulanan, $H_{\check{c}}$ ise çekirdeğin oluşturduğu manyetik alandır. Eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki bu etkileşmeye *aşırı ince yapı etkileşmesi* (a.i.y) denir. Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi anizotropik de olabilir.

2.TEORİK TEMELLER

Kuantum mekaniğinin birinci postülası bir sistemin durumunun Ψ_0 dalga fonksiyonu ile tanımlanabileceğini ifade eder. İkinci postülasına göre her fiziksel niceliğe karşılık gelen bir \hat{O} operatörü vardır. Üçüncü postülasına göre ise bir operatörün öz fonksiyonları o operatörün işleyeceği uzayı geren baz vektörlerini oluştururlar. Baz vektörleri yani Ψ_0 dalga fonksiyonları normalize değilse operatörün beklenen değeri

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \frac{\int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 dx dy dz}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dx dy dz} \quad (2.1)$$

ile tanımlanır. Ψ 'ler normalize fonksiyonlar iseler bu ifade

$$\langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \int \Psi_0^* \hat{O} \Psi_0 dx dy dz \quad (2.2)$$

şeklinde olur (Zengin M., Aygün E., 1994). Moleküler bir sistemde herhangi bir fiziksel niceliği hesaplamak için öncelikle o fiziksel niceliğe karşılık gelen operatör belirlenir. Daha sonra o moleküler sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen, normalize edilmiş dalga fonksiyonları kullanılarak Denk.(2-2)'deki integraller hesaplanır. Moleküler sistemlerde bu tip hesaplamalar yapılmadan önce sistemi tanımlayan dalga fonksiyonlarının çok iyi belirlenmesi gerekir. Bu ise sisteme ait Schrödinger denkleminin yazılmasını ve çözülmesini gerektirir. Schrödinger denkleminin yazılmasında ve çözülmesinde ise molekülün geometrisi önem taşımaktadır. Moleküler geometriler deneysel olarak belirlenebileceği gibi, teorik olarak geometri optimizasyonu ile de belirlenebilir. Bu aşamadan sonraki en büyük zorluk moleküler sisteme ait dalga fonksiyonlarını elde etmektir. Çünkü moleküller çok atomlu ve çok elektronlu sistemlerdir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin tam çözümlerini elde etmek çok zordur. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü için yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir.

2.1. Schrödinger Denklemi

Moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında öncelikle moleküle ait,

$$\mathcal{H} \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

şeklindeki zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümlerinin bilinmesi gerekir (Schrödinger, E., 1926.). Burada \mathbf{r} elektronların, \mathbf{R} çekirdeklerin konum vektörlerini temsil etmektedir. \mathcal{H} hamiltoniyen operatörü, E sistemin enerjisi, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ise sistemin dalga fonksiyonlarıdır. Hamiltoniyen operatörü, sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

ile potansiyel enerjisi,

$$V = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

ne karşılık gelen operatörlerinin toplamı,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= T + V \\ \mathcal{H} &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

şeklinindedir. Buradaki toplamlar bütün parçacıklar üzerindedir. m_i parçacıkların kütlesi, \hbar Planck sabiti, r_{ij} iki parçacık arasındaki mesafe, q_i ve q_j sırasıyla parçacıkların yükleridir. Elektronlar için $q_i = -e$ çekirdekler içinse $q_i = +Z_i e$ 'dir.

N elektron ve M çekirdekten oluşan bir molekülün Denklem (2.6)'daki hamiltoniyeni atomik birimlerde yazarsak

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j > i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B > A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

şeklinde olur. Burada $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|$, i.elektronla A. çekirdek arasındaki mesafe, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, i. elektronla j. elektron arasındaki mesafe, $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$, A ile B çekirdeği arasındaki mesafe, M_A , A. çekirdeğin kütlesi ile elektron kütlesi arasındaki oran ve Z_A , A. çekirdeğin atom numarasıdır. Bu hamiltoniyedeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim atom çekirdeklerinin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektronla atom çekirdekleri arasındaki Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim elektron-elektron etkileşmesini, beşinci terim ise çekirdek-çekirdek etkileşmesini temsil eder.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu atom ve moleküller için Denk.(2.3)'deki Schrödinger denkleminin tam çözümleri yapılamaz. Problemi daha basit hale indirgemek amacıyla Born ve Oppenheimer nükleer hareketlerle, elektron hareketlerini birbirinden ayıran bir yaklaşım önermişlerdir(Born, M.; Oppenheimer, J. R.1926).

Born-Oppenhimer yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronlarınkinden çok büyük olduğundan çekirdekler elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle elektronlar sabit bir çekirdeğin alanında hareket eden parçacıklar olarak kabul edilebilir. Bu durumda Denk.(2.7)'deki Hamiltoniyen içindeki çekirdeklerin kinetik enerjisi terimi ihmal edilebilir. Çekirdekler arasındaki etkileşme ise bir sabit kabul edilir. Hamiltoniyenin kalan terimleri elektronik hamiltoniyen olarak tanımlanır. Elektronik hamiltoniyen M tane sabitlenmiş çekirdek yükü etrafında hareket eden N elektronu tanımlar.

$$H_{elekt} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Bu durumda elektronik Schrödinger denklemi,

$$\mathcal{H}^{elekt} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{elekt} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Burada çekirdeklerin koordinatları olan R hesaplara parametrik olarak katılır. E^{elect} elektronik enerjidir. Sisteme ait toplam enerji ise,

$$E^{total} (R) = E^{elect} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. Denk.(2-10) daha sonra Bölüm-2 de verilen farklı çekirdek dizilişlerine karşılık gelen moleküler potansiyel enerji yüzeylerini tanımlar.

Denk.(2-9)'daki elektronik Schrödinger denkleminin çözümü, Denk.(2-3)'dekinden daha kolay gibi görünse de çok elektronlu sistemlerde denklemin çözümü hala imkansızdır. Denklemin çözümünü imkansız kılan, Hamiltoniyen içindeki elektron-elektron Coulomb etkileşim operatörüdür. Bu terim çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayrılmasını imkansız kılmaktadır. Çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin ancak bir takım yaklaşımlar yapılarak çözülebilir. Elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elektronik yapı teorisi hesaplamaları ile yapılır. Bu amaçla Elektronik yapı teorisi içerisinde pek çok farklı metod geliştirilmiştir. Bu metodlar ya varyasyonel metodlar ya da pertürbasyon metodlarıdır.

2.3. Çok Elektronlu Sistemlerde Elektronik Schrödinger Denkleminin Yaklaşık Çözümleri ve Elektronik Yapı Teorisi Metodları

Çok elektronlu sistemlerin elektronik Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamamaktadır. Elektronik yapı teorisi çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşımlar kullanarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler sağlamayı amaçlayan bir teordir.

Elektronik yapı teorisinde hesaplama metodları ikiye ayrılır;

- Yarı deneysel metodlar
- *Ab-initio* metodları

Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılmaktadır.

Ab-initio metodlarında ise hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniğinin kanunları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab-initio* metodları, *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio* MO) ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı teoriye dayandırılarak türetilen metodlardan oluşmaktadır. Her iki teorisinin de temelinde elektronik Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler sağlamak vardır. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar tamamen teorik olduğundan yarı deneysel metodlardan bahsedilmeyecektir.

Ab-initio metodlarıyla hesaplama yapılırken öncelikle hesaplamanın yapılacağı sisteme ve hesaplanacak özelliklere uygun olacak şekilde bir hesaplama yöntemi kurulmalıdır. Hesaplama yöntemi kurulurken dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır.

- Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi
- Hesaplama yapılacak olan baz setinin seçimi

Hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi

Daha sonraki bölümlerde çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini hesaplamaya yönelik olan *Ab-initio* metodlarının teorik temelleri ayrıntılı olarak incelenecektir. *Ab-initio* metodlarıyla hesaplama yapmak demek, bu metodlardan herhangi birisinin kullanılması ile elde edilen dalga fonksiyonlarının hesaplamalarda kullanılması demektir. Hesaplanacak olan fiziksel parametreye, istenilen hassasiyet değerine ve hesaplamanın yapılacak olduğu bilgisayar sistemine bağlı olarak uygun olan metodlardan biri seçilerek hesaplamada kullanılır. Burada metod seçimi tamamıyla araştırmacının konu hakkındaki bilgi ve deneyimine bağlıdır. *Ab-initio* hesaplamalarında kullanılacak olan bir metodun aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir.

- *Büyüklik uyumlu:* Birbirinden bağımsız olarak parçalara ayrılabilen herhangi bir moleküler sistem düşünelim. Öyle ki parçalardan her biri yine bir molekül olsun. Böyle bir sistemin herhangi bir özelliği bir metodla hesaplanmak istendiğinde; ayrı ayrı parçalar için yapılan hesaplama sonuçlarının toplamı, toplam sistem için parçalar arasındaki mesafe sonsuza gittiği zaman yapılan hesaplamaların sonucuna eşitse hesaplamada kullanılan metod, büyüklik uyumludur. Başka bir ifade ile bir dizi molekül için yapılan hesaplamalarda ortaya çıkan hatalar molekül büyüklüğü ile orantılı olarak artıyorsa hesaplamada kullanılan metodun büyüklik uyumlu olduğu söylenebilir.
- *Schrödinger denkleminin tam çözümüne uygun:* Hesaplamalarda kullanılan metodun teorik alt yapısı çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümüne mümkün olduğu kadar yakın sonuçlar verecek şekilde olmalıdır.
- *Varyasyonel:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod varyasyonel olmalıdır. Metodla hesaplanan enerji gerçek enerji değerinin bir üst sınırı olmalıdır.
- *Verimli:* Atomik ve moleküler sistemlerde yapılan *ab-initio* hesaplamaları oldukça fazla sayıda integral hesaplaması gerektirmekte ve hesaplamalarda varyasyonel bir döngü kurulmaktadır. Bu nedenle bu hesaplamalar ancak bilgisayarda yapılabilmektedir. Hesaplamalarda kullanılacak olan metod bilgisayar için verimli olmalıdır. Yani metodun çok fazla hafıza gereksinimi olmamalı ve hesaplamalar makul bir süre içerisinde yapılabilmelidir.
- *Tam sonuçlar veren:* Hesaplamalarda kullanılacak olan metod hesaplanacak olan özelliği mümkün olduğunca doğru hesaplamalıdır.

Fakat henüz bütün bu kriterlerin hepsini birlikte sağlayan ideal bir metod yoktur.

Hesaplama da kullanılacak olan baz setinin seçimi

Baz setleri hesaplamalarda atomik veya moleküler orbitalleri temsil etmek üzere tasarlanmış matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Baz setlerinin boyutu büyüdükçe

atomik ve moleküler orbitaller daha iyi temsil edilebilmekte fakat buna bağlı olarak hesaplamalarda metodun verimini düşürmektedir.

2.4 Yarı Deneysel Metodlar(Semi-Empirical)

Yarı deneysel metodlarda kuantum mekaniğinin kanunları kullanılır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerinin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği bir takım parametreler mevcuttur. Yarı deneysel metodlarda bilinen bazı deneysel ölçüm sonuçları teorik hesaplamalarda kullanılarak Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler elde edilmeye çalışılır. Bu da o sisteme uygun parametrelerin kullanılmasıyla mümkündür. Yarı deneysel metodlar özellikle organik moleküller için faydalı olabilecek yeterli hassasiyete sahip sonuçlar verir.

Bu metodlar moleküler geometri ve enerjilerin tahmini için genellikle iyidir. Yarı deneysel metodlar titreşim modlarının ve geçiş yapılarının tahmini için kullanılabilir, fakat *ab-initio* metodlarına nazaran daha az güvenilirliğe sahiptir. Hesaplama süreleri bakımından yarı deneysel metodlarla yapılan hesaplamalar *ab initio* metodlarıyla yapılan hesaplamalar göre çok daha kısa sürede sonuçlanmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan yarı deneysel metodları arasında AM1, MNDO, CNDO ve PM3'ü örnek olarak verebiliriz.

2.5. *Ab Initio* Moleküler Orbital Teori Metodları

Hiçbir deneysel veri kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında *Ab-initio* hesaplama teknikleri kullanılır. Hesaplamalarda deneysel verilere ihtiyaç duyulmaması ve tamamıyla teorik olması deneycilerin çalışmalarını mukayese etme olanağı sağlamaktadır.

Bütün *ab-initio* hesaplamaları temelde zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamakta karşılaşılan zorluklar nedeniyle

Schrödinger denkleminin çözümü imkansız hale gelmektedir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemleri kuantum mekaniksel olarak incelerken bir dizi yaklaşık metodlar kullanılır. Hartree-Fock (HF) metodu, (Configuration Interaction) Konfigurasyon Etkileşmeleri (CI) metodu, Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi metodu(MP), *ab-initio* MO metodlarıdır.

2.5.1. Hartree-Fock Metodu

Hartree-Fock metodu çok elektronlu sistemlerde elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerinin hesaplanmasında kullanılır. Elde edilen dalga fonksiyonları anti simetriktir ve Pauli dışarlama ilkesine uygundur. Metodun en önemli özelliği varyasyonel mantığa uygun bir formalizme sahip olmasıdır.

2.5.1.1. Hartree Denklemleri

1928'de Hartree çok elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümü hakkında, (Self Consistent Field) Öz Uyumlu Alan (SCF) adı verilen başarılı bir varyasyonel yöntem geliştirmiştir(Hartree D R Proc.1928). Bu yönteme göre her elektron çekirdeğin çekim alanı ile diğer elektronlardan kaynaklanan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Yani çok elektronlu bir sistem için yazılan Denk.(2-9) Schrödinger denklemi tek elektron dalga denklemine dönüştürülür.

Hartree'ye göre atom veya moleküldeki elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonuna *orbital* denir. Şayet atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna **atomik orbital**, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna da **moleküler orbital** denir. Sadece radyal

kısımları ile belirlenen $\psi(\mathbf{r})$ şeklindeki atomik ya da moleküler orbitallere **uzaysal orbitaller** adı verilir.

Atom veya moleküldeki bir elektronu tam olarak tanımlayabilmek için dalga fonksiyonuna o elektronun spinini tanımlayan bir spin fonksiyonun da ilave edilmesi gerekmektedir. Elektron spinini belirleyen $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ şeklinde ortonormal iki spin fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi elektron spininin yukarı yönlü, ikincisi de aşağı yönlü olduğunu ifade eder. Bir elektronun hem uzaysal hem de spin dalga fonksiyonlarını aynı anda tanımlayan dalga fonksiyonuna da $\chi(x)$ **spin orbitali** adı verilir.

Böylece her bir $\psi(\mathbf{r})$ uzaysal orbitalinin α ve β spin fonksiyonu ile çarpılmasından iki tane spin orbitali oluşmaktadır.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (2.11)$$

Bu spin orbitalleri, N elektronlu bir sistem için,

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.12)$$

şeklinde olup ortonormaldirler. Spin fonksiyonları da ortonormal olduğundan spin orbitalleri de ortonormal olacaktır. Hartree N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \chi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_b(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(\mathbf{r}_N) \quad (2.13)$$

Hartree sezgi yoluyla bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmış ve öz uyum gerekliliğini temel alan bir tekrarlama süreciyle (Self Consistent Field SCF) bu denklemleri çözmüştür. Fakat Hartree'nin Denk.(2.13)'deki dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygun değildir.

2.5.1.2. Slater Determinantları

1930 yılında Slater N elektronlu bir sistem için Hartree tarafından tanımlanmış olan dalga fonksiyonlarının yerine Slater determinant dalga fonksiyonlarını geliştirmiştir(Slater J.C., 1930). Slater tarafından geliştirilen dalga fonksiyonları Pauli ilkesine uygundur.

Slater determinantlarında, Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamak üzere, herhangi iki elektronun uzay ve spin koordinatlarına göre antisimetrik olan toplam N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ tek elektron spin orbitallerinden oluşturulur. Burada bahsedilen N elektronlu sistem atom veya molekül olabilir. Atomda bağımsız parçacıkların durumlarına karşılık gelen (n, l, m_l, m_s) dört kuantum sayısını x_i 'lerle gösterebiliriz.

N elektronlu bir sistem için en genel Slater determinant dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

dir. Slater determinantlarının sadece köşegen elemanları alınarak,

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1), \chi_j(x_2), \dots, \chi_k(x_N)\rangle = |\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k\rangle \quad (2.15)$$

şeklinde kısa bir gösterim kullanılır. Determinantın açık ifadesi;

$$|\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k\rangle = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \wp_n \{ \chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_k(N) \} \quad (2.16)$$

şeklinindedir. Burada \wp_n permütasyon operatörü, $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ normalizasyon faktörüdür. N tane elektron ve N tane spin orbitali vardır. Hangi elektronun hangi spin orbitalinde bulunduğu kesin olarak belli değildir. Bu durum elektronların fark edilmezliği ilkesini

karşılar. Determinantın satırlarını elektronlar, sütunlarını da spin orbitalleri etiketlemiştir. İki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir ve bu da determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği de sağlar. İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli ilkesine uygun olduğunu gösterir.

Ab-initio hesaplamalarında spin orbitalleri tam set olan bazı temel fonksiyonlar cinsinden yazılabilmektedir. Böylelikle dalga fonksiyonları spin orbitallerinin yerine kullanılan temel setlerin açılım katsayıları cinsinden ifade edilebilecektir.

2.5.1.3. Fock Denklemleri ve Özuyumlu Alan Yaklaşımı

Fock Slater'in Pauli ilkesine uygun olan Slater determinant dalga fonksiyonlarını kullanarak, Hartree'nin sezgi yoluyla yazdığı denklemlerin yerine literatürde Hartree-Fock denklemleri olarak bilinen denklemleri yazmıştır(Fock V., 1930). Hartree-Fock denklemleri nümerik metodlarla çözülebilmekte ve bu yolla çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonları elde edilebilmektedir. Fakat nümerik metodlarla yapılan çözümler varyasyonel olmadığı gibi pratik de değildir. Roothaan ve Hall HF denklemlerinin çözümünü basitleştirmek amacıyla moleküler orbitalleri atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (MO-LCAO) şeklinde yazmışlardır(Roothaan, 1951, Hall, G. G., 1951). Böylece HF denklemlerinin çözümü basit bir dizi matris denkleminin çözümüne indirgenmiştir. Bu nedenle HF metodu bazı kaynaklarda Hartree-Fock-Roothaan metodu olarak da isimlendirilmektedir. MO-LCAO yaklaşımı yapıldığında Fock denklemleri, Hartree tarafından ileri sürülen ve varyasyonel bir yöntem olan SCF yöntemiyle çözülebilmektedir. Çok elektronlu sistemler için Fock denklemlerinin SCF yöntemi ile çözülmesi işlemine HF metodu denilmektedir.

Fock, denklemlerini kurarken sisteme ait Denk.(2.15)'deki Slater determinant dalga fonksiyonunu yazmıştır. $\chi_i(x)$ spin orbitallerinin uzaysal kısımları $\psi_i(r)$

moleküler orbitalleridir. Bu moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından, atomik orbitaller ise Bölüm-2.7 de anlatılan baz setleri cinsinden yazılmış fonksiyonlardır. Fock daha sonra moleküler orbitallerini normalize etmiş,

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

ortonormallik şartını sağlamıştır. Bu şekilde sistemi temsil eden determinant dalga fonksiyonları ile Denk(2.8)'deki elektronik Hamiltoniyenin beklenen değeri atomik birimlerde,

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = \langle \psi_1, \bar{\psi}_1, \dots, \psi_N | \left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \psi_1, \bar{\psi}_1, \dots, \psi_N \rangle \quad (2.18)$$

şeklinde yazılmıştır. Denk.(2.18)'deki enerji ifadesi bir elektron ve iki elektron integralleri cinsinden yazıldığında,

$$E = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.19)$$

şeklinde olmaktadır. Burada \mathcal{H}_{ii} tek elektron integralleri olup elektronun kinetik enerjisi ile çekirdeklerle etkileşim potansiyel enerjisinin toplamını temsil eder ve

$$\mathcal{H}_{ii} = \langle \psi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{1\mu}} | \psi_i(1) \rangle \quad (2.20)$$

şeklindedir. J_{ij} ve K_{ij} iki elektron integralleridir. J_{ij} elektronlar arasındaki etkileşimi temsil eden

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle \quad (2.21)$$

biçimindeki **Coulomb İntegrali** dir. K_{ij} dalga fonksiyonunun antisimetrik olma şartından kaynaklanan **değiştokuş (exchange) integrali** dir ve

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle \quad (2.22)$$

şeklinde tanımlanır. Denk.(2-18) Lagrange belirsiz çarpanlar metoduna göre açıldığında,

$$\hat{F}(I)\psi_i(I) = \varepsilon_i\psi_i(I) \quad (2.23)$$

şeklindeki Fock denklemleri elde edilir. Burada ε_i 'ler Lagrange çarpanları, \hat{F} ise Fock operatörüdür. Fock operatörü,

$$\hat{F}(I) = \left(-\frac{I}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{I\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}_j(I)) \quad (2.24)$$

şeklinindedir. $\hat{J}_j(I)$ Coulomb operatörü,

$$\hat{J}_j(I) = \int \psi_j^*(2) \frac{I}{r_{12}} \psi_j(2) \delta\tau \quad (2.25)$$

ve $\hat{K}_j(I)$ exchange operatörü,

$$\hat{K}_j(I) = \int \psi_j^*(2) \frac{I}{r_{12}} \psi_i(2) \delta\tau \quad (2.26)$$

şeklinde verilmektedir. Denk.(2.23)'ün çözümünde Roothaan ve Hall tarafından ileri sürülen MO-LCAO yaklaşımı yapıldığında Fock denklemlerinin çözümü basit bir matris denkleminin çözümüne indirgenenmektedir. MO-LCAO yaklaşımına göre Slater determinant dalga fonksiyonları içerisindeki χ_i moleküler orbitalleri φ_{μ} atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilmektedir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n \zeta_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (2.27)$$

Burada $\zeta_{\mu i}$ sabit katsayılarıdır. Benzer şekilde φ_{μ} atomik orbitalleri de tam set olan G baz fonksiyonları cinsinden yazılabilmektedir. Atomik orbitaller d_{ki} 'ler sabit katsayılar olmak üzere,

$$\varphi_{\mu} = \sum_{k=1}^m d_{ki} G_k \quad (2.28)$$

şeklinde baz fonksiyonları cinsinden yazıldığında χ_i moleküler orbitalinin uzaysal kısmı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n \zeta_{\mu i} \sum_{k=1}^m d_{ki} G_k = \sum_{y=1}^l c_{yi} G_y \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir. Baz fonksiyonlarının moleküler orbitali tam olarak temsil edebilmeleri için m değeri sonsuza gitmelidir. Denk.(2.29) orbitalleri, Denk.(2.23)'deki Fock operatöründe yerine yazılırsa,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} \hat{F}(I) G_y = \sum_{y=1}^l c_{yi} \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{I\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}_j(I)) \right] G_y = \varepsilon_i \sum_{y=1}^l c_{yi} G_y \quad (2.30)$$

denklemini elde edilir. Denk.(2.30) soldan herhangi bir ψ_z orbitali ile çarpılıp bütün uzay üzerinden integrali alındığında,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} \langle \psi_z | \hat{F}(I) | \psi_y \rangle = \varepsilon_i \sum_{y=1}^l c_{yi} \langle \psi_z | \psi_y \rangle \quad (2.31)$$

elde edilir. Burada,

$$\langle \psi_z | \hat{F}(I) | \psi_y \rangle = F_{zy} \quad (2.32)$$

Fock integrali,

$$\langle \psi_z | \psi_y \rangle = S_{zy} \quad (2.33)$$

overlap integralidir. Denk.(2.31) tüm i orbitalleri üzerinden yazıldığında N tane denklem sistemi elde edilir. Bu denklem sistemleri matris biçiminde yazıldığında

$$\overline{FC} = \overline{ESC} \quad (2.34)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Burada F Fock matrisi, S overlap matrisi, E'ler özdeğerler, C'ler katsayılarıdır. Bu denklem HF denklemini olarak bilinir. HF matris denkleminin çözümü için öncelikle,

$$\sum_{y=1}^l c_{yi} (F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}) = 0 \quad (2.35)$$

şeklindeki seküler denklem diye adlandırılan denklemler oluşturulur. Bu denklem takımının aşikar olmayan çözümlerinin bulunması için parantez içinde verilen terimlerin sıfıra eşit olması gerekmektedir. Bu durum

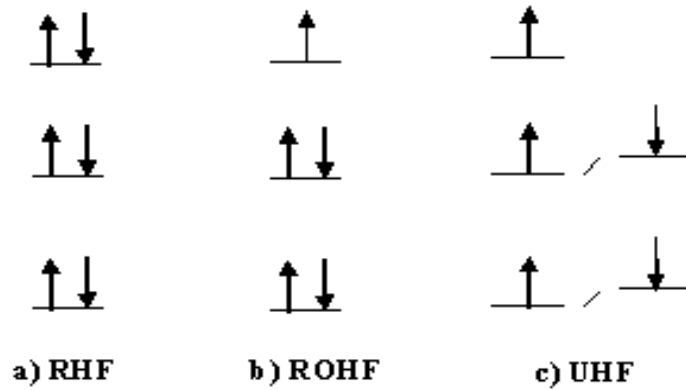
$$\det (F_{zy} - \varepsilon_i S_{zy}) = \begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & \dots\dots & F_{1b} - \varepsilon_i S_{1b} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & \dots\dots & F_{2b} - \varepsilon_i S_{2b} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ F_{ll} - \varepsilon_i S_{ll} & \dots\dots & F_{ll} - \varepsilon_i S_{ll} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.36)$$

şeklindeki seküler determinantları ile ifade edilir. Seküler determinantın çözümünden elde edilen ε_i enerjisi Denk.(2.35) de yerine konularak c_{yi} katsayıları elde edilir. Artık enerjiyi minimum yapan moleküler orbitaller buradan bulunabilir. Bunun için öncelikle hesaplamada atomik orbitallerin, dolayısı ile moleküler orbitallerin yerine kullanılacak olan baz setleri seçilir. Başlangıçta seçilen baz setlerinin G_k baz fonksiyonları kullanılarak Coulomb ve Exchange operatörleri ve sonra Denk.(2.30) daki Fock operatörü hesaplanır. Sonra Denk.(2.35)'deki seküler denklemindeki F_{zy} ve S_{zy} 'ler hesaplanır ve Denk.(2.36) seküler determinantı çözülerek ε_i 'ler bulunur. Bu ε_i 'ler tekrar Denk.(2.35) seküler denkleminde yerine yazılarak bu defa yeni c_{ki} katsayıları elde edilir. Bu yeni katsayılar kullanılarak Denk.(2.30) yeniden kurulur. Sonra tekrar F_{zy} ve S_{zy} 'ler hesaplanır ve seküler determinant çözülür ve yeni ε_i 'ler bulunur. Bu ε_i 'ler seküler denklemde yerine yazılıp tekrar yeni c_{ki} katsayıları elde edilir. Ard arda gelen iki döngüde elde edilen enerji farkı istenilen değere ulaşmaya kadar bu iteratif döngü devam eder. İki iterasyon arasındaki enerji farkı çok küçük değişimler göstermeye

başladığında yakınsama sağlanmış olur. Yakınsama sağlandığında elde edilen c_{ki} katsayıları sistemin enerjisini minimum yapan baz fonksiyonlarını, yani atomik orbitalleri ve dolayısı ile moleküler orbitalleri vermektedir. Bu yöntem SCF yöntemi olarak bilinir. Çok elektronlu sistemler için yazılan Hartree-Fock denklemlerinin SCF yöntemi ile çözülmesi ile Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümleri elde edilmiş olur. Buna literatürde Hartree-Fock metodu denir.

Buraya kadar anlatılan HF metodu kapalı kabuklu sistemler için geçerlidir. Kapalı kabuklu sistemler için yapılan HF hesaplamalarına literatürde (Restricted HF) spin sınırlı HF (RHF) denir. Bu çalışmada radikallere ait hesaplamalar yapılmıştır. Radikaller en az bir tane eşleşmemiş elektron bulunduran moleküllerdir. Dolayısıyla radikaller açık kabuklu sistemlerdir. Açık kabuklu sistemlerin Hartree-Fock metoduyla çalışılabilmesi için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi (Restricted Open Shell Hartree-Fock) spin sınırlı açık kabuk Hartree-Fock metodu (ROHF) dur. Diğer metod ise (Unrestricted Hartree-Fock) spin sınırsız Hartree-Fock metodu (UHF) dur. RHF metodunda herhangi bir spin orbitalinde bulunan α ve β spinli elektronların uzaysal orbitalleri Denk.(2.12) de verildiği gibi aynıdır. ROHF metodunda ise eşleşmemiş elektronların bulunduğu orbitalin dışında kalan spin orbitallerinin uzaysal kısımları aynı olmaktadır. UHF metodunda ise α ve β spinli elektronların uzaysal kısımları da birbirinden farklıdır. Şekil-2.1'de RHF, ROHF ve UHF metodlarında elektronların orbitallere dizilişleri şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil-2. 1. a) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırlı b) açık kabuklu sistemlerde spin sınırlı c) Kapalı kabuklu sistemlerde spin sınırsız durumlarda orbitallerdeki elektron yerleşimi ve enerji seviyelerinin şematik gösterimi.



ROHF metoduyla magnetik özellikleri hesaplamak için spin polarizasyon etkilerinin ayrıca incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca ROHF metodunda hesaplanan varyasyonel enerji değerleri gerçek değerinden oldukça yüksek çıkmaktadır ve hesaplamalar için pratik bir metod değildir. Bu nedenle hesaplamalarda pek tercih edilmez.

2.5.2. Spin Sınırsız Hartree-Fock Metodu

Kapalı kabuklu sistemler için Hartree-Fock metodu ve formalizmi yukarıda verilmiştir. Açık kabuklu sistemlerle yapılan çalışmalarda kullanılan UHF metoduna ait formalizm bundan biraz farklıdır. UHF metodunda HF denklemleri iki farklı spin durumu için ayrı ayrı yazılmalıdır. Bu durumda Denk.(2-34) 'deki HF denklemleri,

$$\overline{\mathbf{F}}^{\alpha} \mathbf{c}^{\alpha} = \varepsilon^{\alpha} \overline{\mathbf{S}}^{\alpha} \mathbf{c}^{\alpha} \quad (2.36a)$$

$$\overline{\mathbf{F}}^{\beta} \mathbf{c}^{\beta} = \varepsilon^{\beta} \overline{\mathbf{S}}^{\beta} \mathbf{c}^{\beta}$$

biçiminde olur. Burada

$$\hat{F}^{\alpha}(I) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{I\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}_j^{\alpha}(I)) \quad (2.37)$$

$$\hat{F}^{\beta}(I) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_I^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{I\mu}} \right) + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j(I) - \hat{K}^{\beta}_j(I)) \quad (2.38)$$

olup K ile temsil edilen exchange terimi sadece paralel spinli durumlarda ortaya çıkmaktadır (Szabo, A., 1996). Açık kabuklu bir sistemde eşleşmemiş elektronun alfa spinli olduğunu düşünelim. Böyle bir sistemde alfa spinli elektronlar için yazılan Fock denklemindeki exchange etkileşmelerinin değeri de büyüyecektir. Bu değer enerjiye negatif katkı sağladığından alfa spinli elektronların işgal ettiği orbitallerin enerjileri, beta spinli elektronların işgal ettikleri orbitallerin enerjilerinden biraz daha düşük olacaktır. Bu durum eşleşmemiş elektronların kendisi ile zıt spinli olan diğer elektronları polarize etmesi şeklinde de yorumlanabilmektedir. UHF metoduyla elde edilen dalga fonksiyonları açık kabuklu sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanışlı olmasına rağmen, metod az da olsa spin kirlenmelerine yol açmakta örneğin doublet bir sistem bir miktar quadruplet özellik gösterebilmektedir.

2.6. Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi

Hartree-Fock metodu, çok elektronlu sistemlerin taban durumlarının enerjilerini hesaplanmasında ve sisteme ait dalga fonksiyonlarının belirlenmesinde başarılı bir metod olmasına rağmen bir takım eksiklikleri de vardır. Hartree-Fock metodunda N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki $N-1$ tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerji yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktadaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Bu etki Pauli'nin dışarılama ilkesiyle karıştırılmamalıdır. Pauli'nin dışarılama ilkesinde spinleri zıt olduğu sürece iki elektron uzayda aynı noktada bulunabilir. Hâlbuki Coulomb itişmesi gereğince iki elektronun aynı uzaysal konumda bulunma olasılığı sıfırdır. HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon

etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin görelî olmayan tam enerjisi (ε_0) ile Hartree-Fock metoduyla elde edilen (E_0) arasındaki farka korelasyon enerjisi (E_{corr}) denir.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2.39)$$

HF metodunda dikkate alınan elektronlar arasındaki ortalama etkileşmeler, elektron-elektron etkileşmesinde en baskın etkileşme olduğundan enerji hesaplamalarında korelasyon enerjisinin değeri çok fazla değildir. Hatta HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu da söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory (DFT)), elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. HF metoduyla DFT metodlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılıklar vardır. N elektronlu bir sistemde DFT, HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında yerleşmiş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır (Parr, R. G.; Yang, 1998, Parr, R. G., 1996). DFT geçtiğimiz otuz yıl içerisinde oldukça büyük gelişmeler katetmiştir ve çalışmalar halen devam etmektedir.

DFT'nin temelinde 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (HK) tarafından ortaya konmuş olan iki ana teorem vardır (Slater, J. C., 1974):

- Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilir, örneğin enerji, prensipte tam olarak sadece taban durum yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.
- Taban durum yoğunluğu, varyasyonel metod kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

Bu teoremler çok orijinal bir mantık ile türetilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlardan oluşmuş sistemde çekirdeklerin konumları sabit kabul edilir. Taban durumunda sistemin toplam enerjisini minimum yapan çekirdek koordinatları seçilir. Dolayısıyla böyle bir çekirdek alanında elektron yoğunluğu dahil her şey sistemin toplam enerjisini en düşük yapacak şekilde kendilerini ayarlarlar.

HK ilginç bir soru sormuştur. Çekirdeklerin oluşturduğu dış potansiyel tek olarak elektron yoğunluğundan hesaplanabilir mi? Taban durumundaki elektron yoğunluğunu biliyorsak çekirdeklerin yerini bulabilir miyiz? Evet gerçekte bu dönüşüm vardır. Bunun önemi yoğunluğu bildiğimizde sistemle ilgili tüm bilgiye sahip olacağımızdır.

Birinci teorem N elektronlu bir sistemin $V(r)$ dış potansiyelinin bağımsız olarak $\rho(r)$ elektron yoğunluklarıyla belirlenebileceğini ifade eder. Sisteme ait hamiltoniyen ve taban durumu dalga fonksiyonları sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır. Böylece sistemin enerjisi elektron yoğunluklarının bir fonksiyoneli olarak

$$E[\rho] = \int \rho(r) V(r) dr + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.40)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T[\rho]$ kinetik enerji, $V_{ee}[\rho]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir.

HK tarafından ortaya konan ikinci teorem ise varyasyon prensibine benzemektedir. Herhangi bir sisteme ait $\rho'(r)$ elektron yoğunluğuna karşılık gelen $E[\rho']$ enerjisi, sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerji değerine bir üst sınırdır.

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (2.41)$$

Burada $E[\rho]$ sistemin taban durumuna karşılık gelen gerçek enerjiyi temsil eder.

1965 yılında Kohn ve Sham (KS) teoriyi biraz geliştirerek DFT nin pratik bazı uygulamalarını yapmışlardır (Vosko, S. H.; Wilk, L., 1980). KS birbiriyle etkileşen N elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemini, sistemin elektron yoğunluğunu veren bir dizi tek parçacık denklemi cinsinden yazdı.

Başlangıçta birbiriyle etkileşmeyen N elektronlu bir referans sistem olsun. KS tarafından bu N elektrona ait N tane orbitali elde etmek için önce,

$$\mathcal{H}_s = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.42)$$

hamiltoniyen ifadesi yazılmıştır. Sistemin taban durumuna ait gerçek dalga fonksiyonu

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N\rangle \quad (2.43)$$

dir. Burada ψ_i 'ler tek elektron Hamiltoniyeninin en düşük enerjili öz fonksiyonlarıdır. Yani

$$h_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(r) \quad (2.44)$$

$$h_s \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.45)$$

şekindedir. $V_N(r)$ dış potansiyeli içinde, birbiriyle etkileşmeyen sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r) \rho(r) dr \quad (2.46)$$

dir. Burada $T_s[\rho]$ referans olarak alınan sistemin kinetik enerjisidir ve

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.47)$$

şeklinde verilir.

Gerçek bir sistemde N elektron birbiriyle etkileşmekte ve enerji ifadesi, $J[\rho]$ Coulomb etkileşim enerjisini ve $E_{xc}[\rho]$ exchange-korelasyon terimlerini de içermelidir. Böylece gerçek bir sistemin toplam enerjisi

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_N(r) \rho(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.48)$$

şeklinde yazılmalıdır. Burada $T[\rho]$ gerçek sistemin kinetik enerji fonksiyoneli olmak üzere $E_{xc}[\rho]$ terimi,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.49)$$

şeklinde yazılır. Sistemin efektif potansiyeli ise,

$$V_{eff}(r) = V_N(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (2.50)$$

dir. Burada $V_{xc}(r)$ exchange-korelasyon potansiyelidir ve

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.51)$$

şeklinindedir. Denk.(2.44) Hamiltoniyeni, referans sistemine ait kinetik enerji ile gerçek sisteme ait efektif potansiyel terimlerini içermektedir. Buraya kadar yapılan işlemlerin ışığında KS tek elektron denklemleri için

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad i = 1,2,3,\dots,N \quad (2.52)$$

şeklinde bir ifade türetmiştir. Buradaki ψ_i^{KS} özfonksiyonları Kohn-Sham orbitalleridir. Bu orbitaller kullanılarak,

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2 \quad (2.53)$$

şeklinde sistemin elektron yoğunluğu yazılabilir. Denk.(2.52) ile verilen KS denklemleri Denk.(2.23) ile verilen HF denklemlerine benzemektedir. KS orbitalleri LCAO yaklaşımına göre yazıldığında ancak $E_{xc}[\rho]$ terimi bilinirse KS denklemleri, HF denklemlerinin çözüldüğü gibi çözülebilir. Ne yazık ki $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli tam olarak yazılamamaktadır. Bu terimi yazabilmek için yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation LDA) (Parr, R. G.; Yang, 1989- Modern Density Functional Theory, 1995 - Vosko, S. H.; Wilk, L., 1980 - Ziegler, T. Chem. Rev., 91, 651, 1991) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) (Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B, 37, 785, 1998 - Becke, A. D. Phys. Rev. A, 38, 3098, 1998) gibi yaklaşımlar

yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar yapıldığında E_{XC} terimi, exchange fonksiyonelleri E_X ve korelasyon fonksiyonelleri E_C şeklinde iki parçaya ayrılmaktadır:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (2.54)$$

KS tarafından geliştirilen DFT teorisinin moleküler sistemlere uygulanabilmesi için yapılan ilk yaklaşım yerel spin yoğunlukları yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) (Parr, R. G.; Yang, 1989- Modern Density Functional Theory, 1995- Slater, 1974)dır. Bu yaklaşımda Exchange-korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (2.55)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ε_{XC}^{LSDA} , parçacık başına exchange-korelasyon enerjisidir. Bu yaklaşım dahilinde exchange fonksiyonelleri Slater tarafından, korelasyon terimleri de Vasko, Wilk ve Nusair tarafından geliştirilmiş ve SVWN fonksiyonelleri oluşturulmuştur (Ziegler, 1991). LSDA fonksiyonelleri moleküler hesaplamalarda kullanışlı olmakla birlikte moleküler bağ enerjilerinin hesaplanmasında gerçek değerlerden çok büyük sapmalar tespit edilmiştir (Labanowski, J. K.; Andzelm, J. W., 1991).

GGA yaklaşımı LSDA yaklaşımı ile elde edilen exchange-korelasyon fonksiyonellerine yerel spin gradyentlerini de ilave eden düzeltmeler getirerek

$$E_{XC}^{GGA} = \int [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)] dr \quad (2.56)$$

şeklinde yazılmaktadır. Korelasyon fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew literatürde (P86) (Perdew, 1986), Lee, Yang ve Parr literatürde (LYP) (Vosko, S. H.; Wilk, L., 1980), Perdew ve Wang literatürde (PW91) (Weniger E.J., 1983) olarak bilinen korelasyon düzeltmeleri yapmışlardır. Bunlar içinde özellikle LYP fonksiyonelleri korelasyon enerjilerini oldukça iyi hesaplamaktadır.

Exchange fonksiyonellerine GGA düzeltmelerini yaparak Perdew ve Yang literatürde (PW86) (Perdew, 1986), Becke (B88) (Becke, 1988) olarak bilinen fonksiyonelleri türetmişlerdir.

LSDA yaklaşımına GGA düzeltmeleri yapıldığında pek çok hesaplamada daha iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen termokimyasal hesaplamalarda ve reaksiyon bariyer yüksekliklerinin hesaplanmasında bir takım sıkıntılarla karşılaşmıştır. Bu sıkıntıları gidermek amacıyla Becke tarafından adyabatik uyum formülü türetilmiş ve yarım-yarım fonksiyonelleri adı verilen fonksiyoneller elde edilmiştir (Becke, 1993).

DFT'ye en büyük katkılardan bir tanesi 1993 yılında Becke tarafından exchange teriminin hibrit fonksiyonelleri adı verilen fonksiyonellerle ifade edilmesi ile olmuştur(Becke, 1993).Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli B3LYP olarak bilinen bu fonksiyonel HF exchange, LSDA exchange-korelasyon, ve gradyent düzeltme terimlerini içermektedir. Becke'nin elde ettiği hibrit exchange fonksiyonelleri ile farklı korelasyon fonksiyonelleri birleştirerek amaca göre farklı DFT metodları oluşturulabilmektedir. Örneğin B3LYP metodunda Exchange fonksiyoneli Becke'nin hibrit fonksiyonelleri ile LYP korelasyon fonksiyonellerinin birleşimi ile oluşturulmuştur.

2.7.Baz Setleri

Buraya kadar çok elektronlu sistemlere ait elektronik Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini bulmak amacıyla tasarlanmış *Ab-initio* metodlarının teorik temelleri verilmiştir. *Ab-initio* metodlarının tamamında hesaplamalara Denk.(2.14)'de verilen başlangıç dalga fonksiyonları seçilerek başlanır. Bu dalga fonksiyonuna deneme dalga fonksiyonu adı verilir. Burada akla '*sisteme ait Schrödinger denkleminin çözümü bilinmiyorsa deneme dalga fonsiyonlarındaki moleküler orbitaller nasıl yazılıyor?*' şeklinde bir soru gelmektedir. Bilindiği gibi *Ab-initio* metodlarında moleküler orbitaller, Denk.(2.27) de verildiği gibi atomik orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yazılmaktadır. Benzer şekilde atomik orbitaller de Denk.(2.28)'de olduğu gibi tam set olan bazı fonksiyonlar cinsinden yazılabilir. Böylece moleküler orbitaller Denk.(2.29) ifadesinde olduğu gibi baz fonksiyonları cinsinden ifade edilebilmektedir. Bu şekilde yalnız bir orbitali temsil eden fonksiyonlara **baz fonksiyonu**, atomun bütün orbitallerini

temsil eden baz fonksiyonları kümesine de **baz seti** denir. Moleküler hesaplamalarda atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları iki grup altında toplanabilir. Bunlardan birincisi (Exponential Type Orbitals) Üstel Tipte Orbitaller (ETO), ikincisi ise (Gaussian Type Orbitals) Gaussiyen Tipi Orbitaller (GTO) den oluşur.

ETO'leri üç grupta inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi Hidrojen' e benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkarlar. Schrödinger denkleminin çözümleri, genellikle, doğru değerlere en yakın olarak kabul edildiğinden atomlar için uygun baz olurlar. Bu dalga fonksiyonlarına **Hidrojenik dalga fonksiyonları** denir. Bu fonksiyonlar içerisindeki **Associated Legendre** ve **Associated Laguerre polinomları** tam bir settir. Ancak bunlar, atomik ve moleküler hesaplamalar için kullanışlı değildirler.

ETO'lerin ikinci gurubunda Weniger ve Steinborn'un **B fonksiyonlarını** söyleyebiliriz (Pauling L., Wilson E.B., 1935). Bu fonksiyonların asimptotik durumları, Bessel polinomlarının bazı özellikleri üzerine dayanmaktadır. Bessel polinomları ise indirgenmiş Bessel fonksiyonları ile yakından ilişkilidir. Ancak indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının asimptotik açılımlarında yer alan, yüksek mertebeli terimlerin türetilmesi için uygun hızlandırıcı metodlara ihtiyaç vardır. İndirgenmiş Bessel fonksiyonları lineer ve logaritmik yakınsak seriler için kullanılan bağıntılarla hızlandırılmadıkça kullanışlı sayılmazlar(Pauling L., Wilson E.B., 1935).

ETO'lerin üçüncüsü **Slater Tipi Orbital (STO)**'lerdir. Moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital tipi, bir elektron Slater fonksiyonlarıdır. İşgal edilmiş her bir orbital için, bir veya daha fazla STO'in göz önüne alındığı çok elektronlu bir atoma ait temel bir set oluşturulabilir(Pauling L., Wilson E.B., 1935). İşgal edilmiş her bir orbital için sıklıkla üstel terimleri aynı olan bir temel minimum set tanımlanabilir. Slater tipi orbitaller,

$$\psi_{nlm}(r, \zeta) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.57)$$

şeklindeki fonksiyonlardan oluşur. Burada N normalizasyon sabiti, n orbitalin baş kuantum sayısı, ζ orbital üssü, ve $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir. Slater buradaki ζ 'yı, Z atom numarası ve s ekranlaşma sabiti olmak üzere,

$$\zeta = \frac{Z - s}{n} \quad (2.58)$$

şeklinde tanımlamıştır.

Denk.(2.57)'de verilen fonksiyonlar ya da bu fonksiyonların lineer kombinasyonları atomik orbitalleri çok iyi bir şekilde temsil edebilmektedir. Atomlarda bu fonksiyonlar kullanılarak yapılan *ab-initio* çalışmalarında çok iyi sonuçlar elde edilmektedir. Fakat moleküler hesaplamalarda karşılaşılan çok merkezli integrallerin hesaplamalarında sıkıntılar ortaya çıkmaktadır. Çok merkezli integraller STO'lar kullanıldığında hesaplanamamaktadır. Bu nedenle STO'lar moleküler hesaplamalarda verimli bir şekilde kullanılamamaktadır.

İlk olarak S.F. Boys 1950 yılında yaptığı bir çalışmada moleküler hesaplamalarda STO'lara alternatif olarak GTO'ların kullanılabileceğini göstermiştir(Boys S.F., 1950). Bu çalışma moleküler *ab-initio* hesaplamalarında devrim niteliğindedir. Çünkü o zamanlarda tıkanmış olan moleküler hesaplamaların önünü açmış ve bu alanda çok büyük gelişmelere yol açmıştır. Günümüzde *ab-initio* hesaplamalarının hemen hemen hepsi GTO'lar kullanılarak yapılmakta, bu alanda hazırlanan paket programların hepsi GTO'lara uygun olarak düzenlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmada GTO'lar kullanılmıştır.

2.7.1. Gaussiyen Tipi Orbitaler

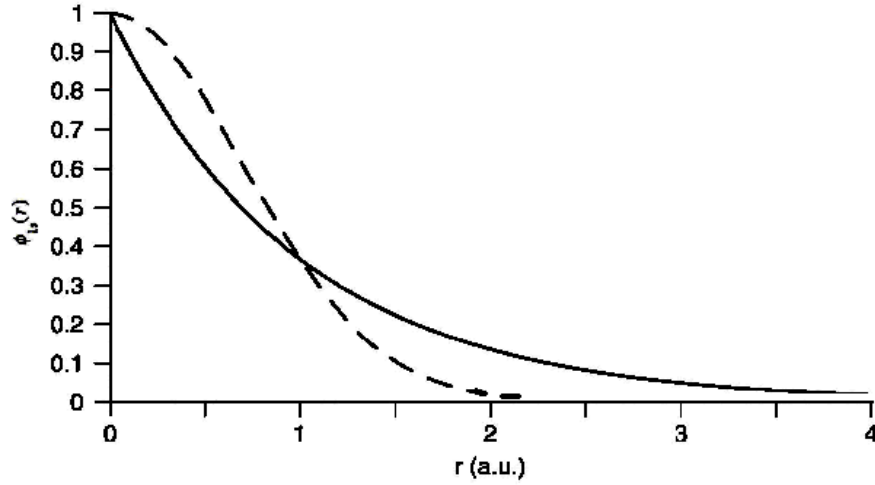
Gaussiyen tipi orbitaler

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.59)$$

şeklindeki fonksiyonlar veya bu fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşturulurlar. Bu fonksiyonlara Gaussiyen ilkel fonksiyonları denir. Burada N normalizasyon sabiti, l, m, n pozitif tam sayılar (Kuantum sayılarıyla

karıştırılmamalıdır!), α orbital üssü, x, y, z kartezyen koordinatlardır. Gaussiyen ilkel fonksiyonlarındaki l, m, n tam sayılarının toplamı tanımladığı atomik orbitalin açısız momentum kuantum sayısına eşittir ($L = l + m + n$). Eğer $l + m + n = 0$ ise g fonksiyonu, S tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 1$ ise g, p tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyon, $l + m + n = 2$ ise g, d tipi bir Gaussiyen ilkel fonksiyondur. Gaussiyen ilkellerinin STO'lardan farkı r^{n-1} çarpanının olmamasıdır ve açısız momentuma bağlı kısım kartezyen koordinatların bir fonksiyonu olarak yazılmasıdır. Ayrıca üstel ifadenin üssü ise r yerine r^2 olarak yazılır. Gaussiyen fonksiyonlarda veya Gaussiyen ilkellerinde r^{n-1} teriminin yokluğu nedeni ile sadece $1s, 2p, 3d, 4f$ tipi orbitaller belirlenebilir. Diğer orbitaller ise bu temel ilkel fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Örneğin $2s, 1s$ 'lerin lineer kombinasyonu, $3p, 2p$ 'lerin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Bu durum ise integral hesaplamalarında bize kolaylık sağlamakta ve integrallerin hesaplanması daha az zaman almaktadır. Gaussiyen ilkel fonksiyonları ile çok merkezli integrallerin hesaplanması oldukça kolaydır (Dereli Ö., 2002). Fakat bu fonksiyonlar atomik orbitalleri istenildiği gibi temsil edemezler. Gaussiyen ilkel fonksiyonları her ne kadar çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kolaylıklar sağlasa ve ayrıca bu integrallerin hesaplanması bilgisayar tekniği açısından az zaman alsada, bu fonksiyonlar moleküler orbitallere pek benzemezler. Yani Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uymaz.

Şekil-2.2. Hidrojen atomunun 1s orbitali için STO (düz çizgili) ile Gaussiyen ilkel fonksiyonların (kesik çizgili) karşılaştırılması.



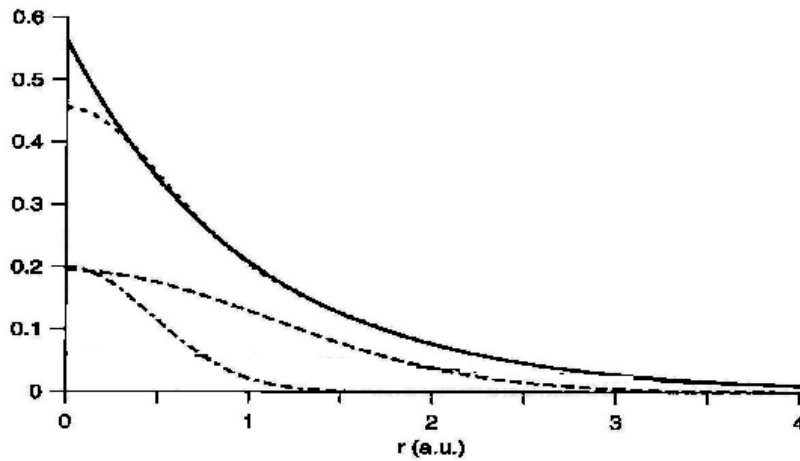
Şekil-2.2’de de görüldüğü gibi Gaussiyen ilkel fonksiyonlar bilhassa çekirdekten çok uzak ve çekirdeğe çok yakın bölgelerde gerçek atomik orbitalleri iyi tanımlayamazlar. Bu nedenle çok sayıda ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonları kullanılarak oluşturulan baz fonksiyonlarının fonksiyonel davranışları gerçek moleküler orbitallere uydurulmaya çalışılır. Bu şekilde Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile oluşturulan baz fonksiyonlarına,

$$G_{\mu} = \sum_i \zeta_{\mu i} g_i(\alpha_i, \mathbf{r}) \quad (2.60)$$

(Contracted Gaussian Functions) daraltılmış veya gruplanmış Gaussiyen baz fonksiyonları (CGF) denir. Burada $\zeta_{\mu i}$ açılım katsayılarını, $g_i(\alpha_i, \mathbf{r})$ Gaussiyen ilkel fonksiyonlarını göstermektedir. Bir orbitali temsil eden baz fonksiyonu G_{μ} , $\zeta_{\mu i}$ katsayıları ve α_i üsleri ile tanımlanır. Baz setleri ise bir atom için $\zeta_{\mu i}$ ve α_i lerin temsil ettiği baz fonksiyonlarından oluşan bir küme ile tanımlanır. CGF’ler STO lara uydurularak (fit edilerek) ya da atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilir. Mesela bir STO iki, üç veya daha fazla ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu ile temsil edilebilir Şekil-2.3 de Hidrojen atomunun 1s orbitali için tanımlanan STO, iki Gaussiyen ilkel fonksiyon ile temsil edilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi çekirdeğe çok yakın

bölgelerde iki eğrinin uyumu iyi değildir. Bu uyum daha fazla ilkel fonksiyon seçilerek sağlanmaya çalışılmaktadır ya da herhangi bir atomik orbitali temsil etmek üzere çok sayıda gaussiyen ilkel fonksiyon seçilerek atomik SCF hesaplaması yapılır. Hesaplama sonucunda elde edilen katsayılar veya üsler moleküler hesaplamalarda kullanılır. Fakat atomik SCF hesaplamalarıyla elde edilen bu baz fonksiyonları ve baz setleri moleküler hesaplamalar için kullanışlı olmayabilir. m baz fonksiyonundan oluşan bir baz seti için hesaplanacak olan $\frac{1}{2}m(m+1)$ tane bir elektron integrali ve $\frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m)$ tane iki elektron integrali vardır (Pauling L., Wilson E.B., 1935). m oldukça küçük olsa bile hesaplanacak integrallerin sayısının oldukça çok olacağı görülmektedir. Bu durum bilgisayar tekniği açısından büyük bir hesaplama zamanını gerektirir. Bu durumda atomik veya moleküler orbitalleri temsil edecek olan temel setlerin mümkün olduğunca az sayıda fonksiyonlardan oluşan bir set olması istenir. Bu nedenle hesaplama sonunda elde edilen Gaussiyen ilkel fonksiyonları gruplandırılarak CGF'ler oluşturulur.

Şekil-2.3. Hidrojen atomunun 1s orbitali için farklı üslere sahip iki GTO (kesik çizgili, altta) nun linear kombinasyonununun (kesik çizgili, üstte) bir STO'ya (düz çizgili, üstte) uydurulması



2.7.2. Gaussiyen Baz Setleri

Gaussiyen baz setleri bu şekilde daraltılmış Gaussiyen fonksiyonlardan oluşturulur. CGF'lerin daraltma katsayıları, üsleri ve daraltmanın boyutu uygun bir şekilde seçilerek istenilen herhangi bir fonksiyona veya atomik orbitale uydurulabilir. Bu şekilde elde edilen fonksiyonlar moleküler hesaplamalarda kullanılabilir. Baz setlerini oluşturmakta kullanılan daraltılmış fonksiyonları oluştururken atomik SCF hesaplamalarının sonuçları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalara başlarken oldukça fazla sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonu kullanılır. Sonra bu Gaussiyen ilkellerinin üsleri ve katsayıları SCF hesaplamaları ile bulunur. Bulunan bu üsler ve katsayılar daha sonra yapılacak olan moleküler hesaplamalar için gerekli olan CGF'leri oluşturmakta kullanılır.

Literatürde Gaussiyen baz setleri verilirken daraltmadan önceki ve sonraki baz fonksiyonlarını ifade etmek için sırasıyla normal parantez () ve köşeli parantez [] kullanılmaktadır. a, b, c ve x, y, z pozitif tam sayılar olmak üzere (as, bp, cd) notasyonu ile verilen bir baz setinde a tane s tipi, b tane p tipi, c tane d tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının atomik SCF hesaplamalarında kullanıldığını gösterir. Aynı baz seti moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere guruplandırıldığında oluşturulan CGF'ler ise [xs, yp, zd] notasyonu ile verilmektedir. Bunun anlamı ise a tane s tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde guruplandırılarak x tane s tipi CGF'nin oluşturulmuş, b tane p tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde guruplandırılarak y tane p tipi CGF'nin oluşturulmuş, c tane d tipi ilkel fonksiyon farklı şekillerde guruplandırılarak z tane d tipi CGF'nin oluşturulmuş olduğudur. Bu (as, bp, cd) / [xs, yp, zd] şeklinde veya (a, b, c) / [x, y, z] şeklinde gösterilir.

Baz setleri iki ana grupta incelenmektedir. Bunlardan ilki literatürde kullanılan küçük ölçekli baz setleri (Minimal Basis Sets), diğeri ise genişletilmiş baz setleri (Extended Basis Sets) dir. Küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital yalnızca bir baz fonksiyonu ile temsil edilirken, genişletilmiş baz setlerinde ise bir orbital birden fazla baz fonksiyonla temsil edilmektedir.

Küçük ölçekli baz setleri literatürde STO-NG'ler olarak bilinir. Genişletilmiş baz setleri ise bütün orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Double-Zeta, Triple-Zeta, Quadrupole-Zeta Basis Sets), değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setleri (Split-Valence Basis Sets), polarizasyon fonksiyonu içeren baz setleri (Polarised Basis Sets), difüzyon fonksiyonu içeren baz setleri (Diffuse Basis Sets) şeklinde pek çok farklı baz setinden oluşmaktadır.

2.7.2.1. Küçük Ölçekli Baz Setleri (STO-NG)

STO-NG baz setlerinde atomik orbitali temsil eden bir STO, N tane Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonundan oluşturulmaktadır. Dolayısıyla her orbital bir baz fonksiyonu ile temsil edildiğinden orbitallerin toplam sayısı ile baz fonksiyonlarının sayısı birbirine eşittir. Bu tip temel setlere bir tek STO'ya karşılık geldiğinden tek zetalı temel setler de denir. Bu tür temel setler küresel simetrik dağılımları çok iyi tanımlayabilirken, atom merkezli oldukları için moleküldeki çekirdekler arasındaki farklı elektron dağılımlarını çok iyi temsil edememektedirler. Ayrıca STO-NG'ler varyasyonel esnekliği de oldukça sınırlandırmaktadırlar. Çünkü atomik orbitaller bir tek STO'nun tek zeta değeri ile temsil edildiğinden molekül içerisindeki atomlarda çeşitli etkilerle oluşan genişleme ve daralmaları ifade edememektedirler.

2.7.2.2. Genişletilmiş Baz Setleri

2.7.2.2.1. Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Küçük ölçekli baz setlerinin, hesaplamalarda karşılaşılan eksikliklerini gidermek amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Bu baz setlerinde farklı zetalı STO'ların lineer kombinasyonu ile temsil edilen herhangi bir atomik orbital GTO'lar cinsinden ifade edilmektedir. Şayet atomik orbital iki farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile

temsil edilmekte ise iki zetalı (Double-Zeta Basis Set), üç farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise üç zetalı (Triplet-Zeta Basis Set) baz setleri vb. şekilde ifade edilmektedir. Bu tip baz setlerinde s,p,d tipi atomik orbitaller aynı tipte çok sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu kullanılarak SCF hesaplamalarıyla belirlenir ve daha sonra moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere CGF'ler oluşturulur. Bu tip baz setleri hesaplamalarda hassasiyeti artırırken, daha fazla hesaplama süresi ve hafıza gerektirir.

2.7.2.2.2. Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri

Bütün orbitalleri çok zetalı olan baz setlerinde karşılaşılan hesaplama süresi ve hafıza ile ilgili sıkıntıları azaltmak amacıyla geliştirilmiş olan baz setleridir. Pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğin incelenmesinde atomların değerlik orbitalleri, iç kabuk orbitallerinden daha fazla öneme sahiptir. Atomların molekülleri oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde moleküler orbital teoriye göre iç kabuk orbitallerinde çok fazla değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle değerlik orbitallerini temsil eden fonksiyonlar iç kabuk orbitallerini temsil eden fonksiyonlara göre daha esnek olmalıdır. Bu nedenle değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerinde iç kabuk orbitalleri tek zetalı Gaussiyen baz fonksiyonlarıyla ifade edilirken, değerlik orbitallerini temsil eden baz fonksiyonları iki veya daha fazla zetalı olmaktadır. Bu baz setleri literatürde $n-ijG$ veya $n-ijkG$ şeklindeki bir notasyonlarla verilmektedir. Burada n, i, j, k pozitif tam sayılardır. n iç kabuk orbitallerini temsil eden baz fonksiyonundaki Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının sayısını vermektedir. İlk notasyondaki ij değerlik orbitallerinin iki zetalı, ikinci notasyondaki ijk ise değerlik orbitallerinin üç zetalı olduğunu göstermektedir. Her iki notasyondaki ij ve ijk lar değerlik orbitallerindeki CGF'lerin içerdiği ilkel fonksiyonların sayısını göstermektedir.

2.7.2.2.3. Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri

Buraya kadar anlatılmış olan baz setleri bazı hesaplamalarda istenilen hassasiyette sonuçlar verse de bazı eksiklikleri de vardır. Bu baz setlerinde atomik orbitaller s, p, d, f şeklinde bağımsız olarak düşünülmektedir. Molekülde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayrı bir şekilde düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir polarizasyon etkisine sebep olmaktadır. Yani pozitif yükler bir tarafta negatif yüklerde başka bir tarafta yoğunlaşmaktadır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. S orbitallerine bir miktar p, p orbitallerine de bir miktar d karakteri karışır. Bu durum hibrit orbitallerinin oluşması şeklinde de düşünülebilir. Moleküler sistemlerde gözlenen atomik orbitallerin bu şekildeki bozulmaları, hafif atomlarda baz setlerine d tipi ilkel fonksiyonlar, sadece 1s atomik orbitaline sahip olan hidrojen atomuna ise p tipi ilkel fonksiyonlar ilave edilerek sağlanır. Hesaplamalarda kullanılan baz seti tek zetalı, çok zetalı veya değerlik orbitalleri çok zetalı olabilir. Bu baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edilerek polarizasyon etkileri de hesaplamalara katılmış olur. Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine polarizasyon fonksiyonları ilave edildiğinde, $n-ijG^*$ [$n-ijG(d)$] veya $n-ijG^{**}$ [$n-ijG(d,p)$] şeklinde özel bir notasyon kullanılır. Burada ($*$) hafif atomlara d tipi polarizasyon fonksiyonlarının ($**$) ise hafif atomlara d tipi, hidrojen atomuna ise p tipi polarizasyon fonksiyonlarının ilave edildiğini göstermektedir.

2.7.2.2.4. Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri

Bazı hesaplamalarda çekirdekten çok uzak bölgelerin hassas bir şekilde temsil edilmesi gerekebilir. Örneğin anyonlardaki hesaplamalarda, moleküllerdeki zayıf bağların doğru bir şekilde tanımlanmasında, dipol momentlerinin ve sistemlerin kutuplanabilirlik özelliklerinin hesaplanmasında dalga fonksiyonlarının çekirdekten uzak bölgeleri iyi tanımlaması gerekmektedir. Böyle durumlarda baz setlerine difüzyon fonksiyonları denen ilave fonksiyonlar eklenir. Bu fonksiyonların üsleri kullanılan baz setindeki ilkel fonksiyonların üslerine göre çok küçüktür ve çekirdekten uzaklaştıkça dalga fonksiyonuna kaşılık gelen enerji değerleri yavaş azalır. Difüzyon fonksiyonları

çoğunlukla s ve p tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonlarından oluşur. Değerlik orbitalleri çok zetalı olan baz setlerine difüzyon fonksiyonları ilave edildiğinde n-ij+G veya n-ij++G şeklinde özel bir notasyon kullanılır. n-ij+G notasyonu hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun ilave edildiğini, n-ij++G notasyonu da hafif atomlar için baz setine aynı üslü bir s ve bir p tipi ilkel fonksiyonun, hidrojen atomuna ise bir s tipi Gaussiyen ilkel fonksiyonun ilave edildiğini gösterir.

2.8. Hesaplama Metodları ve Karşılaştırılması

Hesaplamalarda kullanılabilir olan metod ve baz setlerinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo-2.1.Hesaplama metodlarının karşılaştırılması

Metod	Avantajları	Dezavantajları
Moleküler Mekanik	<ul style="list-style-type: none"> • Klasik Fiziği kullanır • İçerisinde deneysel parametreleri barındıran kuvvet alanına bağlıdır 	<ul style="list-style-type: none"> • Bilgisayarı zorlamaz • Enzimler kadar büyük moleküller için kullanılabilir • Hassasiyeti çok yüksek değildir
Yarı-deneysel	<ul style="list-style-type: none"> • Kuantum Fiziğini kullanır • Deneysel olarak türetilmiş deneysel parametreleri kullanır • Yaklaşımları geniş ölçüde kullanılır 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Ab-initio</i> metodlarına kıyasla daha az talep edilir • Geçiş yapılarını ve uyarılmış yapıları hesaplamaya yatkındır • Bilgisayarı <i>Ab initio</i> metodlarına göre daha az, moleküler mekanik metodlara göre daha fazla zorlar
<i>Ab-initio</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Kuantum Fiziğini kullanır • Matematiksel açıdan baskın olup deneysel 	<ul style="list-style-type: none"> • Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır • Deneysel verilerden bağımsızdır

	<p>parametreleri kullanmaz</p> <ul style="list-style-type: none"> • Yaklaşımları geniş ölçüde kullanılır 	<ul style="list-style-type: none"> • Geçiş yapılarını ve uyarılmış yapıları hesaplamaya yatkındır • Bilgisayarı zorlar. • Hassasiyeti yüksektir.
--	---	---

Ab Initio Moleküler Orbital Teori Metodlarıyla yapılan hesaplamalarda molekül büyüklüğü ve baz seti büyüklüğüyle artan birtakım sıkıntılar vardır. Kullanılan baz setleri ve molekül büyüdükçe hesaplamalar için bilgisayarda daha fazla hafıza gereksinimi olmakta ve hesaplama süresi de artmaktadır. Bilgisayar teknolojisinin bu günkü geldiği noktada hesaplamaların yapılabileceği moleküller ve kullanılacak olan baz setleri sınırlıdır. Bilgisayar teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte bu sınırların çerçevesi genişleyecektir. Ortaya çıkan bu sıkıntılar bilim adamlarını yeni metodları aramaya itmiş ve DFT gelişmeye başlamıştır. DFT hesaplamalarında hesaplamanın hassasiyeti kullanılan fonksiyonellere ve baz setine bağlıdır. B3LYP fonksiyonelleri pek çok hesaplamada istenilen hassasiyet değerini yakalayabilmektedir.

Teorik konformasyon analizi çalışmalarında iki farklı yöntem göze çarpmaktadır. Bunlardan bir tanesi manuel hesaplama yöntemidir. Bu yöntemle bütün tekli bağları ayrı ayrı döndürüp minimum enerjili pozisyonları tespit etmek ki bu çok fazla tekli bağ içeren moleküller için oldukça zahmetli bir iştir. Fakat yapısı bilinen iki gurubun birbiri ile tekli bağ yaptığı durumlarda kullanışlı bir yöntem olabilir. Diğer yöntem ise moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerini tarayıp minimumları tespit ettikten sonra bu minimumlara karşılık gelen geometrileri kullanarak geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamalarını yapmaktır. Bu şekilde gerçek konformasyonlar geçiş yapılarından ayırt edilecektir. Bu çalışmada ikinci yöntem seçilmiştir ve öncelikle Spartan 06 paket programını kullanarak, yarı-deneysel PM3 metoduyla konformasyon taraması yapılmıştır. Bu aşamada *ab-initio* metodlarını kullanmak oldukça uzun ve bilgisayarlarımızın kapasitesini zorlayan bir tercih olacağından yarı deneysel tetkiklerden PM3 metodunu kullanılmıştır. PM3 metodu moleküler enerji ve bağ uzunluklarının hesaplanmasında diğer yarı deneysel metodlarla kıyaslandığında daha verimlidir(David C. Young, 2001). Daha sonra buradan elde edilen konformasyonlara

Gaussian 03 paket programını kullanarak DFT/B3LYP metodu ve 6-311++g(d,p) standart baz setleri ile geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları yaptırılmıştır(Çavuşoğlu, 2009).

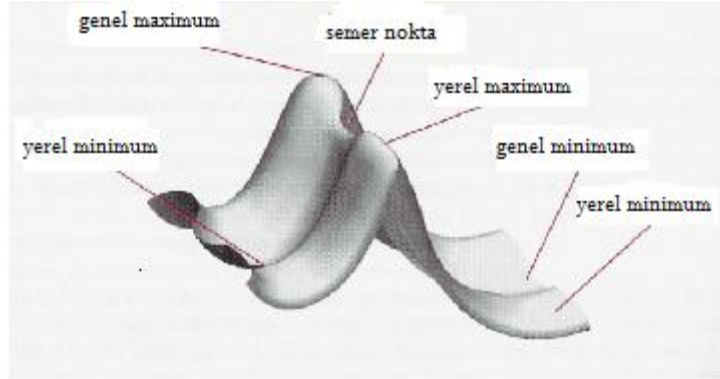
2.9 Geometri Optimizasyonu

Moleküler kuantum mekaniğinin en başarılı uygulamalarından biri moleküler geometrinin teorik olarak belirlenebilmesidir. Bir çok durumda ab-initio metotları kullanılarak, bağ uzunlukları deneysel değerlere ± 0.02 Angstrom ve bağ açıları deneysel değerlere $\pm 5^\circ$ yaklaşıklıkla hesaplanabilmektedir (Szabo ve Ostlund,1982).

Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonun amacı molekülün en kararlı olduğu yani enerjinin minimum olduğu durumları belirlemektir. Geometri optimizasyonu sonucunda, molekülün enerjisinin minimum olduğu atomik dizilişler elde edilir.

Farklı molekül geometrilerinin, molekül enerjisi üzerindeki etkisi moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile anlaşılır. Denk.(.210)'da verildiği gibi molekül enerjisi çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen şekildeki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi tanımlar.

Şekil-2.4 Geometri Optimizasyonuna ait noktaların gösterimi



Potansiyel enerji yüzeyi molekül geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometriyi tanımlar.

Potansiyel enerji yüzeylerinde özel önemi olan bazı noktalar şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Genel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasıdır.

Yerel Maksimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.

Genel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasıdır.

Yerel Minimum: Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.

Semer Nokta: Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılır. Bu çalışmada bizim için bir önem taşımamaktadırlar.

Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farklı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Genel minimum en düşük enerjili konformasyonu belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı konformasyonlarını belirler. Molekül eğer farklı konformasyonlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma sahip olacaktır.

Saddle point iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünlerde kararlı yapılardır.

Geometri optimizasyonunda amaç minimumları belirlemektir. Bir başlangıç geometrisi ile hesaplamaya başlanır. Daha sonra bu geometriye karşılık gelen enerji hesaplanır. Bu enerji potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerji gradyenti hesaplanarak enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelim belirlenir. Enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (2.61)$$

enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden saddle pointler de olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılır. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda bütün frekanslar reel iken, saddle point noktalarına karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner frekans vardır(Bohr,1913).

Eğer üzerinde çalışılan molekülün birden çok yapısal izomeri veya konformasyonu yoksa geometri optimizasyonu ile molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen atomik dizilişler kolaylıkla belirlenecektir. Molekülün birden çok konformasyonu olması durumunda, konformasyonlara ait açık formüllerin bilinmesi gerekir. Açık formüller potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde, ilgili konformasyonun minimumuna en yakın bölgeden optimizasyona başlamamızı sağlarlar. Ayrıca literatürde kimyacılar tarafından kullanılan ve belli bazı atomlar arasındaki bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve dihedral açıları veren referans kartların kullanımı da optimizasyon başlangıcında uygun bir geometrinin belirlenmesinde yararlı olmaktadır.

Moleküllerin geometri optimizasyonları *ab-initio* metotlarıyla yapılmaktadır. Geometri optimizasyonunda ard arda yapılan SCF hesaplamaları içeren bir döngü

kurulmaktadır. Bazı durumlarda bu döngülerin sayısı oldukça fazladır. Bu ise hesaplama süresini oldukça artırmaktadır. Bu sıkıntıyı ortadan kaldırmak için optimizasyonda genellikle küçük ve orta ölçekte baz setleri tercih edilmektedir.

Optimize edilmiş molekül geometrisi kullanılarak yapılan *ab-initio* enerji hesaplamalarıyla sistemin enerjisini minimum yapan dalga fonksiyonları elde edilir. Bu dalga fonksiyonları ile sisteme ait fiziksel özelliklerin beklenen değerleri hesaplanabilir.(Taşdemir,2010)

3. MATERYAL METOD

3.1 ESR Spektrometresi

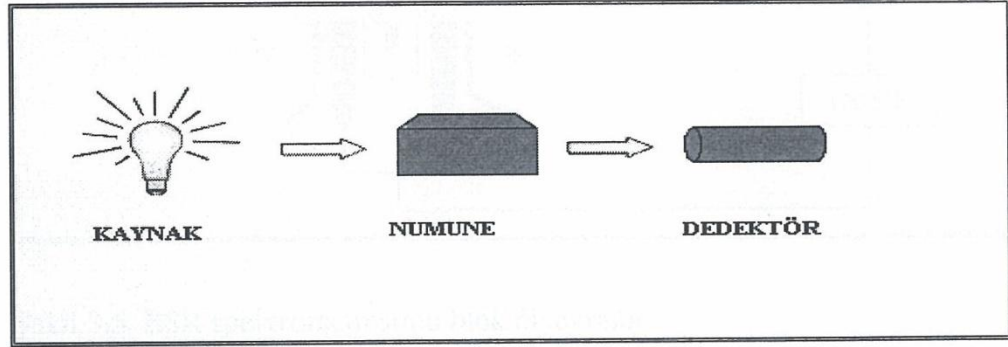
ESR spektrometresi; $h\nu = g\beta B$ rezonans koşulunu sağlayacak biçimde tasarlanmış ve yapılmış olmalıdır. Bu ifade manyetik alan (B) ve mikrodalga frekansı (ν) olmak üzere iki değişken vardır. B ve ν yukarıdaki rezonans koşulu sağlanacak şekilde değiştirilebilir. Ancak teknik olarak ikisini birlikte değiştirmek oldukça güçtür. Bu nedenle deneylerde yalnızca biri değiştirilir. Teknik nedenlerden dolayı sürekli dalga ESR spektrometrelerinde ν sabit tutulur B değiştirilerek rezonans koşulu sağlanır ve geçişler gözlenir. Manyetik alanı değiştirmek daha kolay olduğundan bu seçim yapılmıştır. Bir ESR spektrometresi belirli mikrodalga frekanslarında ya da mikrodalga bantlarında yapılır. (Tapramaz 1991) ESR geç işleri 3–40 GHz arası mikrodalga frekanslarında olduğundan bu spektrometrelerin frekansı buna göre tasarlanmak zorundadır. Çizelge 3.1 de bu spektrometrelerin bandı, mikrodalga frekansı, rezonans alanı ve bu bantlarda uygulanan işlemler verilmiştir.

Çizelge 3.1 ESR spektrometrelerinin çalışma bantları ve mikrodalga frekansları

Band	Frekans		Operasyonun şekli
	Aralık/GHz	Manyetik Alan g=2 için	
L	1-2	500 G	CW
S	2-4	1000 G	CW
X	9-10	3400 G	CW, Trans., Pulse
K	24	8500 G	CW
Q	34	12100 G	CW, Trans.
W	94	33500 G	CW, Pulse

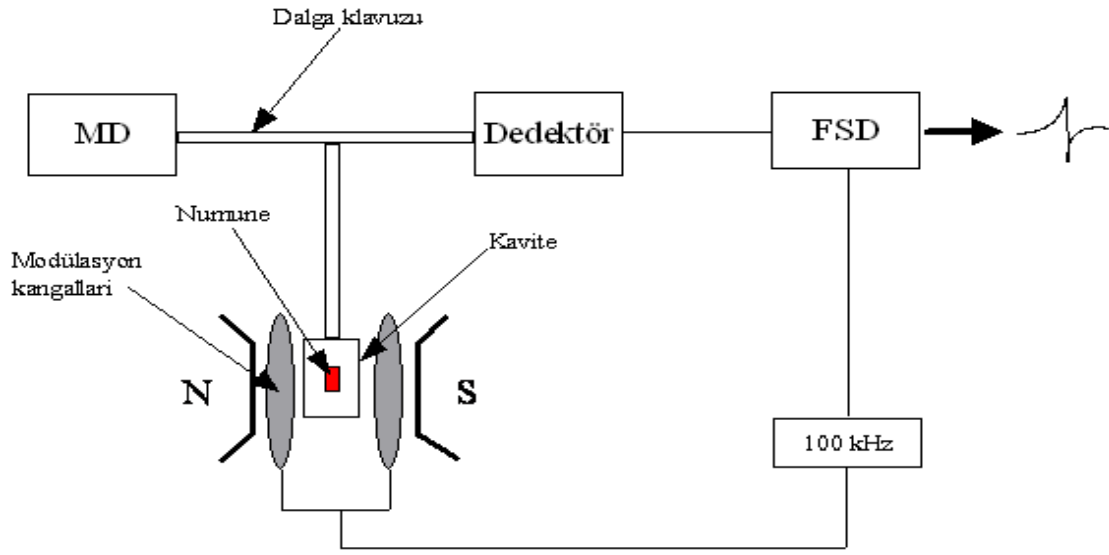
Günümüzde çok değişik çeşitte ve bant aralığında çalışan ESR spektrometreleri mevcuttur. Şekil 3.1 de bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması ve şekil 3.2 da ESR spektrometresinin blok diyagramı görülmektedir.

Şekil 3.1 Bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması



ESR ölçüm spektrometresi; Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ESR laboratuvarında bulunan X-band mikrodalga frekans aralığı 9,2–9,9 GHz olan Bruker marka EPR-EMX081 spektrometresidir. Bu spektrometrenin en genele devre elemanları Şekil 3.2 ve 3.3 de görülmektedir.

Şekil 3.2 ESR spektrometresinin blok diyagramı



Şekil 3.3 Ölçümlerin alındığı Bruker EPR-EMX081 spektrometresi



Bir spektrometrede;

- Kaynak sistemi

- Kılavuz-kavite sistemi
- Modülasyon-algılama sistemi
- Mıknatıs sistemi
- Çıkış birimleri

yer alır. Bir ESR spektrumu elde edebilmek için, elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilir ve spektroskopik soğurulmayı gözlemleyen algılayıcı ile örnek üzerinden geçen ışının miktarı ölçülür.

Elektromanyetik dalga kaynağı ve algılayıcı; mikrodalga köprüsü adı verilen kutu içindedir. İncelenecek örnek mikrodalga kavitesine uzun bir porselen çubuğa yapııştırılmak suretiyle yerleştirilir. Kavitenin içinde manyetik alan en büyük değerini alır. Mıknatıs, enerji seviyeleri ile uyumu sağlamaktadır. Bunlara ilaveten, bir de kasa vardır. Kasada; spektrum işlemleri yapılır, elektronik kontrol sağlayan parçalar ve bilgisayarı vardır.

Bilgisayar, verilerin analizi için de kullanılır. Şimdi bu devre elemanlarından en önemli olanlarını ele alarak görevlerini kısaca belirtelim.

3.1.1 Elektromıknatıs

Kutupları arasında düzgün, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan üreten bir çift bobinden oluşmuştur. Bu bobinlere bir akım kaynağından akım gönderilir. Akımla orantılı olarak manyetik alan üretilir. Rezonans olayının gözlenmesi için gerekli olan manyetik alan bu sistem sayesinde elde edilir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı olanlar kullanılır.

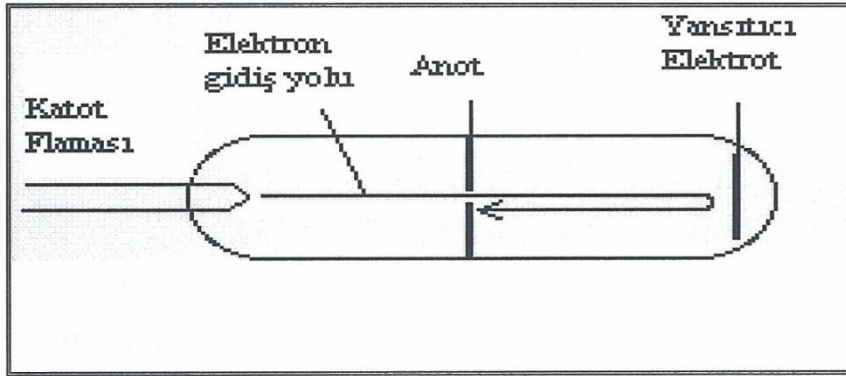
3.1.2 Mikrodalga Köprüsü

Mikrodalga köprüsü; mikrodalga kaynağı ve dedektörü bünyesinde barındırır. Şekil 3.3 de gösterildiği gibidir ama daha fazla parçası vardır. Fakat onların çoğu kontrol, güç kaynağı ve elektronik güvenlik ile ilgilidir ve köprünün temel işlemlerinin anlaşılması için gerekli değildir.

3.1.3 Mikrodalga Kaynak

Mikrodalga kaynağı olarak klystron kullanılır. Klystron; düşük güçte ve dar bantta kararlı bir mikrodalga üreten elektron tüpüdür.

Şekil 3.4 Mikrodalga Kaynak Klystron



Çalışma ilkesi, hızlandırılan elektronların mikrodalga bölgesinde modülasyonuna dayanır. İvmeli hareket yapan elektronlar bu frekansta bir mikrodalga yayarlar. Bu frekans klystronun kavitesi ile belirlenir. Klystron MD enerjisi üreten elektronik bir tüptür ve genelde ısıtıcı, katot, yansıtıcı ve elektrik titreşimlerinin olduğu bir rezonans oyuğundan oluşmaktadır. Klystrondan üretilen mikrodalga enerji bakır ya da pirinçten dikdörtgen biçiminde yapılmış dalga kılavuzu yardımı ile incelenecek örneğe yollanır. MD enerjisinin gücü, evresi ve doğrultusu değişik rezonans voltajının ayarlanması ile yapılır.

Klystron frekansının çok kararlı olması arzu edilir. Çünkü rezonans kavitesi frekansa karşı çok hassastır. Frekanstaki farklılık, spektrum çizgilerinin kalınlıklarında farklılıklara sebep olur. Kararlılık otomatik frekans kontrol sistemi ile sağlanabilir.

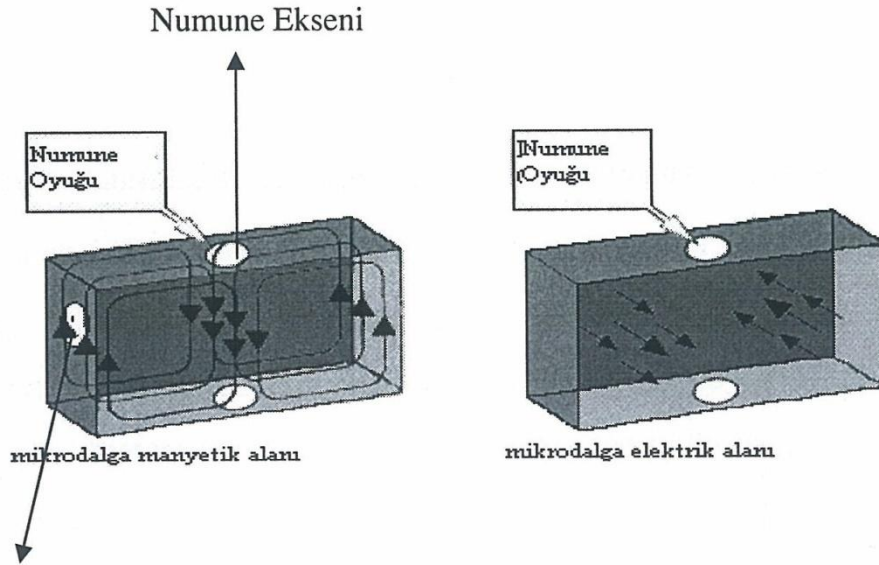
3.1.4 Dalga Kılavuzu

Mikrodalga iletim elemanıdır. Dalga kılavuzu kullanım amacına bağlı olarak değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ya da alaşımlardan yapılırlar. X-bandı spektroskopilerde kullanılan dalga kılavuzlarının iç boyutları $2,286 \times 1,016$ cm dir. En çok kullanılanları dikdörtgen şeklindedir.

3.1.5 ESR Kavitesi

Spektrometrenin en önemli bölümü, örneğin konulduğu dikdörtgen prizması biçimindeki rezonans kaviteridir. Şekil-3.5 de standart bir ESR kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar gösterilmektedir. Rezonans kavitesi dalga kılavuzu boyunca taşınan mikrodalga enerjisini incelenecek örnek üzerinde yoğunlaştırır. Kaynağın frekansının kavitenin uygun frekansına ayarlar. Karşılıklı gelen rezonans dalga boyalarını kavitenin boyutları ile ilişkilendirir.

Şekil 3.5 Standart bir ESR kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar



Spektrometrenin duyarlılığını belirlemede kavite seçimi önemlidir. Değişik amaçlar için kullanılan kavitenin boyutları, şekli ve modları da farklı seçilebilir. Ayrıca

kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunlarla birlikte ışınlama da yapılabilir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genişleme katsayısı küçük olmalıdır.

X-bandı spektrumlarında kullanılan bir numune oyuğunun boyutları genel olarak $1 \times 2 \times 3$ cm ebadındadır. Kavitenin boyutlarına karşı gelen uzunluğun yarı genişliğindeki frekansa temel rezonans frekansı denir. Bu frekans kavitenin boyutunun artması ile azalır. Elektromanyetik dalga ayarlama deliğinin bulunduğu yüzeyden oyuk içine girer ve karşı yüzey kapalı olduğu için oyuk içinde yansiyarak bir kararlı dalga deseni oluşturur. Buna bağlı olarak elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni oyuğun geniş yüzeyine paralel ve oyuğun ortasında en büyük değerini alır. İncelenecek numune, numune ekseninden oyuğun içine manyetik alanın en büyük olduğu yere konur. (www.bruker-biospin.com)

3.1.6 Köprü Düzeneği (Sihirli T)

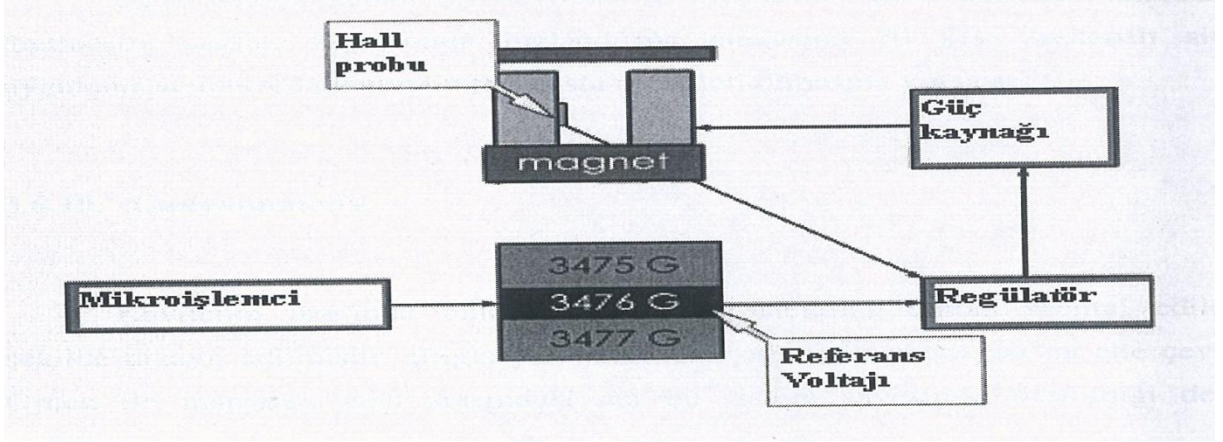
Diğer bir ismi ise dalga söndürücüdür. Klystrondan gelen mikrodalganın rezonans kavitesine yönelmesi ve kavitede örnekle etkilendikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalganın kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır.

3.1.7 Manyetik Alan Kontrol Edici

Manyetik alan kontrol edici, ESR spektrumu elde etmek için kontrollü bir şekilde manyetik alan taramasına olanak sağlar. İki kısımdan oluşur. Birinci kısım; alan değerlerini ve alan taramasının zamanlamasını kurar. İkinci kısım ise; gerekli zaman değerlerine ulaşmak için mıknatıstaki akımı ayarlar.

Manyetik alan değerlerinin ve manyetik alan taramasının zamanlaması, kontrol edicideki mikroişlemci ile sağlanır. Alan taraması, tarama adresleri olarak adlandırılan 4096 farklı adımlara bölünmüştür. Her bir adımda manyetik alan değerine karşı gelen referans voltajını, manyetik alanı ayarlayan kontrol edicinin parçasına gönderir. Tarama aralığı birbirinden ayrı adımlar arasında değişken bekleme zamanlarıyla kontrol edilir.

Şekil 3.6 Manyetik alan kontrol edici



Manyetik alan düzenleyicisi mıknatısların arasında Hall probunda bulunur. Proba dik olan manyetik alana bağlı voltaj üretir. Aralarındaki ilişki lineer değildir ve voltaj sıcaklıkla değişir. Fakat bu oda sıcaklığının biraz üzerindeki mikroişlemcinin uygun düzeltmeleri yapabilmesi için lineer olmayan durumlar karakterize edilir.

3.1.8 Kristal Dedektör

Katkılandırılmış yarı iletken kristalden yapılmış bir elemandır. Görevi üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirmektir.

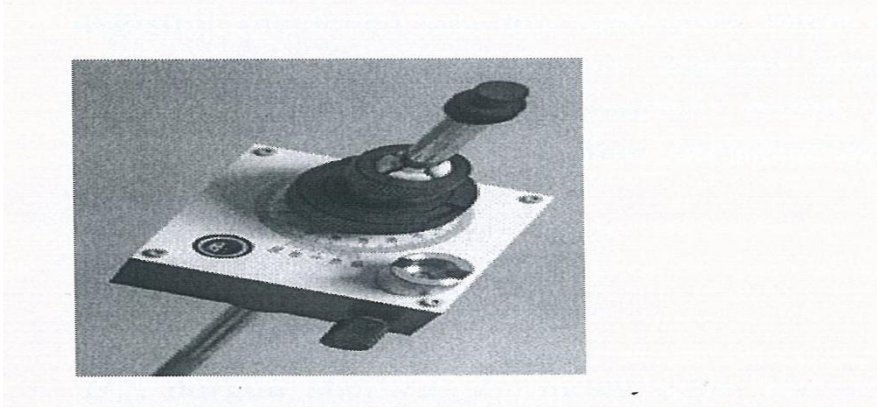
3.1.9 Otomatik Frekans Kontrolü (OFK)

OFK sistemi kapalı bir devredir ve klystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı sinyal uygulanır ve mikrodalganın bu frekansta modüleli olmasına yol açar.

3.1.10 Gonyonometre

Kavitenin üzerinde bulunur. Kaviteye istendiği zaman montaj edilecek şekilde tasarlanmıştır. Bilgisayar tarafından otomatik olarak ya da elle çevrilir. Örnek ile manyetik alan arasındaki açı bu sistem sayesinde istenildiği değere getirilir.

Şekil 3.7 Tek kristal gonyometresi



3.1.11 Bilgisayar Sistemi

Ölçümlerin alındığı Bruker EPR-EMX081 spektrometresinde otomatik frekans yükseltme, ofset, diyot akımı, mikrodalga güç, sıcaklık, açı ve manyetik alan gibi parametrelerin oluşturulmasında sonuçların kayıt altına alınmasında kullanılır.

3.1.12 Algılama Sistemi

Örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi bu sistemde algılanır statik manyetik alan ve mikrodalga frekansı değerleri rezonans bölgesinin dışındayken mikrodalga gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıtılarak dedektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Spektrumların gözlemlendiği veya çizildiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya verilerin kayıt edilip değişik ortamlara aktaran bir bilgisayarı içerir. Klystron etrafında üretilen mikrodalga'nın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması ve benzeri faktörler nedeniyle rezonans geçişi yalnızca H_0

manyetik alan değerinde değilde H_0 ' ın etrafında ΔH_0 karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. Soğurma eğrisinin manyetik alana göre değişimi incelenen örneğin özelliğine bağlı olarak ya Gaussiyen türünde, ya da Lorentziyen türünde veya bu ikisinin karışımı türünde olabilir. Faz duyarlı dedektörün çalışmasını matematiksel olarak şu şekilde ifade edebiliriz. Rezonans sırasında örnek üzerindeki toplam manyetik alan,

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ &= H_0 + H_M \sin \omega t \end{aligned}$$

H_0 , durgun alan ve H_1 , modülasyon alanının toplamıdır. izgi şekli fonksiyonu, $Y(H)$; sıfır modülasyon alanı etrafında seriye açılırsa,

$$F(H) = Y(H_0) + \left. \frac{dY(H)}{dH} \right| \dots$$

terimleri elde edilir. Faz duyarlı dedektörün çıkışı bu terimlerin toplamından ibarettir. Eğer bir süzgeçle sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılarak çıkış birimine verilirse elde edilen spektrum $Y(H_0)$ fonksiyonunun kendisidir. Yani soğurma eğrisidir. Statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüzoidal alan bindirilirse, yani rezonans sinyali modüle edilirse, kristal dedektörün çıkış modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüzoidal bir sinyal olur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir ykseltgeten geçtikten sonra faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkış şiddeti, rezonans eğrisinin bulunulan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Filtreden geçirildikten sonra bu doğru gerilim iki eksenli kayıt edicinin düşey ekseni şiddet, yatay ekseni ise statik manyetik alanın lineer değişimini sağlayan sisteme mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde kayıt edicinin çizdiği eğri soğurma eğrisini birinci türevidir. Eğer 2ω frekanslı üçüncü terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrumun ikinci türev eğrisi elde edilir.(Poole, 1967)

3.1.13 Sıcaklık nitesi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını istenilen sıcaklığa getirmek için geliştirilmiş ünitedir. Sıcaklık değişim ünitesi düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışır. Yüksek saflıktaki azot gazı, ısıca yalıtılmış bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına (77 K) kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı kavite içine gönderilmeden önce ısıtıcı dirence gelir burada gazın sıcaklığı istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak kaviteye dolayısıyla örneğe gönderilmiş olur. Kavite içindeki maddeler ısıca yalıtılmış ve tamamen diyamanyetiktir. Ayrıca görünür bölge ve üstü ışınlar için tamamen saydam olma özelliğine sahiptir.

3.2 Kristallerin Elde Edilmesi

Kristallendirme erimiş katının soğutulmasıyla, süblimleşmeyle ya da aşırı doymuş çözeltiden olmak üzere üç seçenekten birisi ile gerçekleştirilir. Aşırı doymuş çözeltiden Kristallendirme organik kimya laboratuvarlarında en çok kullanılan tekniktir. ESR ile incelenecek maddelerin çoğu bu teknik kullanılarak kristallendirilir.

Kristallendirmeye başlamadan önce maddenin polar veya apolar olduğuna karar verilir. Bunun sebebi polar maddenin polar çözücüde, apolar maddenin apolar çözücüde daha kolay çözünmesidir. Kristallendirme işlemi sırasında birçok çözücü az miktar madde kullanılarak denenir ve en uygun çözücü saptanmaya çalışılır. Çözücünün kristallendirme için uygun olduğuna karar vermek için önce maddenin kullanılan çözücüde soğukta (oda sıcaklığında) çözünüp çözünmediğine bakmak gerekir. Eğer çözücü maddeyi soğukta çözmiyorsa sıcakta çözüp çözmediğine bakılır. Eğer çözüyorsa çözelti berraklaşır. Çözmiyorsa farklı bir çözücü ile aynı işlemler tekrarlanır. Berraklaşan çözelti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılır. Çözeltideki madde hemen çöküyorsa kabın etrafı bir havluyla sarılarak veya ağzına cam kapatılarak yavaş soğuması sağlanır. Eğer seçilen çözelti maddenin kristallenmesini sağlayabiliyorsa çözücünün bir kısmı buharlaştıktan sonra çözeltinin bulunduğu kabın dibinde kristaller gözlenir. Yeterli büyüklükte kristaller elde edildikten sonra çözücü süzülür ve kristaller

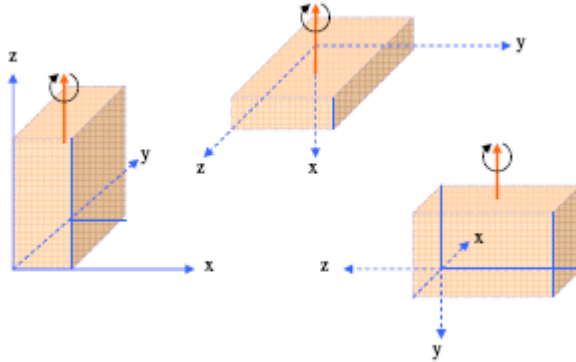
kurumaya bırakılır. Kristalleri kabın içinden alırken kırmamak için çok dikkatli olmak gerekir. Kuruyan tek kristaller arasından düzgün yapıları olanlar seçilir ve kuru bir kap içerisinde muhafaza edilir.

3.3 Deneysel Eksen Takımının Seçimi

Paramanyetik iyon içeren veya çeşitli etkenlerle paramanyetik merkez oluşturulan tek kristallerin ESR yöntemi ile incelenmesinde temel amacımız, g (spektroskopik yarıлма faktörü) ve A (aşırı ince yapı) tensörlerini bularak tespit edilen radikalın yapısını belirlemektir.

g ve A tensörlerini deneysel olarak incelerken laboratuvar eksen sistemi seçilir. Bu sistem genellikle kristalin eksenlerine göre belirlenir. Kristalin iç yapısını biliyorsak (kübik, tetragonal v.s) tek kristali, iç yapısını göz önüne alarak laboratuvar koordinat sistemine yerleştiririz ve ölçüm alırız.

Şekil 3.8 Kristalin xyz laboratuvar eksenleri etrafında dönmesi



Bu şekilde uygun deneysel eksen takımı seçtikten sonra, g ve A tensörünün incelenmesi için aşağıdaki işlemler yapılır.

- a) Deneysel eksen takımında g ve A tensör elemanları bulunur.
- b) Bu tensörler köşegen yapılarak g ve A tensörlerinin asal değeri elde edilir.
- c) Bu asal değer karşı gelen asal eksenlerin deneysel eksen takımı ile kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için ESR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini bulmamız gerekmektedir. Spektroskopik yarıлма faktörü (g) ve aşırı ince yapı sabitinin izotropik veya anizotropik olduğu, kristalin manyetik alan içerisinde incelenmesi ile anlaşılır. Kristal eksenini x , y ve z olarak belirlersek dış manyetik alanla sırayla xy , yz , zx düzlemleri taranır. Örneğin z -eksenini seçersek xy düzlemi x ekseninden başlayarak belli açı aralıklarıyla 0 dereceden 180 dereceye kadar döndürülür. Sonuçta ESR spektrum çizgilerinin rezonans alan değeri elde edilmiş olur (Aşık B., 2003).

3.4 Işınlanmanın madde üzerindeki etkileri

Bir katı veya sıvı madde ışımlandığında oluşan ışınlama hasarının türü gelen foton veya parçacıkların enerjisine bağlıdır. Maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre etkileri de bunda etkilidir.

Fotonların büyük bir kısmının enerjisi tipik bağ enerjilerinde ($50-100$ kcal/mol) çok büyüktür. Bu sebepten yüksek enerjili ışınlar veya parçacıklar madde üzerine geldiklerinde enerji kaybederek bağları koparır ve hasarlar meydana getirirler.

Işınlama, katı maddelerdeki atom veya atom gruplarının bağlarını kopararak örgü içinde başka bir yerde tuzaklanmalarına yol açabilir. Ayrıca ışınlama sonucunda atom veya moleküller iyonize olabilir ya da uyarılabilirler. Işınlamayla örgüde bozukluklar oluşturulabilir. Oluşan bu bozukluklarda elektron veya atomlar tuzaklanabilir. Bu tuzaklanan bozukluklar baştan paramanyetik olmayabilir. Baştan paramanyetik olan bozukluklar bir süre sonra ya geri birleşerek ya da başka bağlar oluşturarak diyamanyetik hale gelebilirler. Bu süre çok kısa (ms) olabileceği gibi çok uzun (yıl) da olabilir. Yavaş kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan radikaller bulunmuyorsa sıvı ve

gaz ortamlarda ışınlama ile oluşan radikaller atom ve moleküllerin hızlı, sürekli hareketlerinden dolayı ESR spektrometresiyle görülmeyecek kadar kısa ömürlüdürler.

Parçacıklar madde yüzeyinde ince tabakalarda durdurulduklarından hasarlar madde yüzeyinde oluşur. Buna karşılık küçük dalga boylu gama ve X-ışınları madde içinden ışık hızına yakın hızlarda geçerler. Bu ışınlar maddeden geçerken saçılırlar, şiddetleri azalır ya da enerji kaybederler.

Gama ışınları nükleer geçişler sonucunda meydana gelen ışınlardır. Gama ışınının en yaygın kaynağı ^{60}Co olup yarı ömrü 5,27 yıldır. (Özmen 1994)

Çizelge 3.2 Seçkin bazı bağların bağ enerjileri

Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)	Bağ	Bağ Enerjisi (kcal/mol)
H-H	104.2	O-H	110.6	C=N	147
C-C	83.1	C-N	69.7	C=O	164-174
N-N	38.4	C-O	84.0	C≡C	194
O-O	33.2	C=C	147	N≡N	226
C-H	98.8	N=N	100	C≡N	207
N-H	93.4	O=O	96		

3.5 ESR için Numune Hazırlanması

Çiftlenmemiş elektrona sahip paramagnetik özellik gösteren numuneler; genelde çapları 3-5 mm olan kuartz veya payreks tüplere konarak ESR spektrumları alınır. Bazı sıvı ve biyolojik örnekler için ise kuartz kılcal tüpler kullanılır. Eğer numune çiftlenmemiş elektrona sahip değilse yani paramagnetik özellik göstermiyorsa; numune bir radyasyon kaynağında ışınlanarak(örneğin ^{60}Co) veya numunenin yapısına göre; *spin etiketi* yöntemi (spin trapping, spin probe vs...) kullanılarak, numune “paramagnetik” hale getirilir ve ESR spektrumu alınır.

3.6 Radikal

Dolmamış yörüngelerinde çiftlenmemiş bir elektron bulunduran atom veya moleküllere **radikal** denir. Gaz fazında tetrametilkurşunun ısıtılmasıyla oluşan metil radikalının ömrü 10-3 s dir. Bunun gibi ömrü sınırlı olan radikaller gaz fazında elde edilemez; bunlar ancak radikal reaksiyonlarında ara ürün olarak meydana gelir ve “**kararsız radikaller**” olarak bilinirler. Azot atmosferinde hatta havada bile uzun süre saklanabilen kristal katı radikallerde elde edilmiştir; bunlara da “**kararlı radikal**”ler denir (TÜZÜN, 1999).

3.7 Serbest Radikallerin Özellikleri

Serbest radikallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri şunlardır:

1. Halojenler, oksijen, NO, NO₂ gibi radikal niteliğinde olan bileşiklerle kolay reaksiyon verirler.
2. Tek elektronun bir spin manyetik momentine sahiptir ve küçük bir mıknatıs gibidir; bunun sonucu olarak a) güçlü mıknatıslarla çekilir (paramanyetik özellik) ve b) yüksek frekanslı manyetik alanda enerji soğurarak “elektron paramanyetik rezonans”(EPR) spektrumları elde edilebilir,
3. Tek elektron, görünür bölge spektrumunda ($\lambda=400-700$ nm) *seçimli olarak ışık soğurması* yapar ve renkli olmasını sonuçlar. Bunun nedeni, EPR nin uyarılma frekansının mikrodalga bölgesinde bulunması ve bunun üst harmoniklerinin görünen bölgeye düşmesidir. Harmonikler de ışığı soğurur ve buda renkliliğe neden olur. Klor, brom ve iyodun renkli olması, oda sıcaklığında bile serbest radikallerin bulunduğunu gösterir. NO₂ renklidir, NO nun renksiz olmasının nedeni soğurmanın UV bölgesinde olmasındandır (TÜZÜN, 1999).

3.8 Radikal Elde Etme Yöntemleri

Spin trapping(kapan- tuzak): Spini olan bir madde $\vec{L} \neq 0, \vec{S} \neq 0, \vec{I} \neq 0, \overline{\mu_s} \neq 0$ örgüye tuzaklanır. Ama uygun örgü yapısı olmalı ve de tuzaklamaya uygun olmalı.

Spin labelling: Manyetik duyarlılığı çok zayıf olan bir maddeye paramanyetik bir zarf geçiriyoruz. Dıştaki maddenin özelliklerini bildiğimizden, bu maddeden yararlanıp içindeki maddenin özelliklerini öğreniyoruz.

Dop yöntemi: Elimizde diamanyetik bir yapı olsun. Bu maddeyi kaviteye koyup ışınladıktan sonra elimizdeki madde yine diamanyetiktir. Bu maddeyi spekturumunu almak istediğim yapının içine koyup onun çevresiyle etkileşmesini incelersem. Spekturumunu öğrenmek istediğim yapının özelliklerini öğrenirim(Akpınar Ü., 2005)

3.9 Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

ESR spektrometresi ile deneyler yapılırken, çalışılan maddenin toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz numuneler 4–5 mm çaplı kuartz tüplere konur. Tek kristal numuneler ise 360^0 dönebilen, 1^0 bölmeli bir gonyometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Spektrumlar, tek kristallerin birbirine dik üç eksen etrafında 5^0 veya 10^0 lik adımlarla toplam 180^0 döndürülmesiyle, kaydedilir.

Çalışmalarda kullanılan bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde (2–200 mW) güç taraması yapılır. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek optimum şartlarda spektrumlar kaydedilir.

Bu çalışmada incelenen numunenin ESR spektrumları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesinde kurulmuş olan ESR labaratuvarında, **Varian E–109 Line Century Series E.P.R. Spektrometresinde** alınmıştır. Spektrometre X bandındadır. Spektrumların alınması için tek kristal numune paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile gonyometrenin diamagnetik çubuğun ucuna yerleştirilmiştir. Spektrumlar 10^0 lik açılarla $0-180^0$ arasında, tek kristalin birbirine dik olan üç eksen etrafında döndürülmesi yoluyla alınmıştır.

Spektrometrenin mikrodalga frekansındaki kaymalar DPPH (Difenil Pikril Hidrazil) radikalinin bilinen g faktörü değeri ($g = 2.0036$) referans alınarak

düzeltilmiştir. Herhangi bir eksen de gözlenen pikin diğ er bir eksen de belirlenmesi önemlidir. Özellikle anizotropik birçok çizginin bulunduğ u durumlarda bu çizgileri belirleyebilmek daha da çok önem kazanmaktadır. Bu belirlemeyi yapabilmek için her üç eksen de gözlenen tüm çizgilerin DPHH düzeltmesi yapılmış g^2 değ erlerinin dönme açısına göre grafiklerinin çizilmesi uygun bir yöntemdir. Bu durumda her çizgiye ait g^2 değ erlerinin açığ a göre değ işimi sinüsel olduğ undan çözümlenebilir. Bir eksen deki herhangi bir çizginin diğ er eksenlerdeki çizgilerden hangisi olduğ unu belirleyebilmek için Tablo 3.1 den görüldüğ ü gibi g^2 tensörünün köşegen elemanları g_x^2, g_y^2 ve g_z^2 nin her üç eksen de ikiş er tane elde edilmesinden yararlanılır.

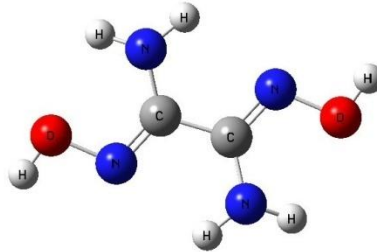
Tablo-3.1 Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kösinüslerine göre ifadeleri.

Dönme Eksen	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
Z	xy	$g_z^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + (gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
Y	zx	$g_y^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + (gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
X	yz	$g_x^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + (gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

3.10 Hesapsal Materyal ve Metot

Bu bölümde teorik hesaplamaların nasıl gerçekleştirildiğine ait basamakları göstereceğiz. Teorik hesaplamalarda birinci basamak molekülü doğru biçimde modellemektir. Bunun için gerekli olan numuneye ait X-ışını yapı analizi mevcutsa bu analiz sonucu elde edilen moleküler yapı ele alınarak hesaplamalara başlanabilir. Şayet yapıya ait X-ışını yapı analizi mevcut değil ise konformasyon analizi yaparak hesaplamalar gerçekleştirilebilir. Literatürde diaminoglyoxime (DAG) bileşiğine ait X-ışını çalışması bulunmaktadır (L. F. Chertanova, A. I. Yanovskii, 1987). Teorik hesaplamalarımızda kullanmak üzere DAG molekülünün başlangıç geometrisi X-ışını yapısından alınmıştır. X-ışını çalışmasından alınan DAG molekülünün, moleküler geometrisi şematik olarak, atom numaraları ile birlikte Şekil-3.9 de verilmiştir.

Şekil-3.9 diaminoglyoxime DAG molekülü



Burada gri atomlar karbonları, beyaz atomlar Hidrojenleri, kırmızı atomda Oksijeni temsil etmektedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; radyasyona maruz bırakılmış oksim tek kristallerinin yapısında, OH parçasındaki Hidrojen atomunun kopması ile iminoksi radikalleri oluşmaktadır (B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, 1966- B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, 1967- A. Alberti, 1988). Bu bilgiler kullanılarak teorik olarak, radyasyona maruz bırakılan DAG tek kristalinin yapısında da iminoksi radikalinin oluşacağı düşünülebilir. Molekülün X-ray yapısındaki OH parçasındaki Hidrojen atomu kopararak bir iminoksi radikali modellenmiştir. Bu teorik olarak modellediğimiz iminoksi radikali

R etiketi ile etiketlenmiştir. Teorik hesaplamalarımızın ikinci adımında model radikalın geometri optimizasyonu UB1LYP/6-31g(d,p) metot/baz seti kombinasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu hesaplamalarında hiçbir sınırlama yapılmamıştır. Yani Full optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geometri optimizasyonu hesaplamasında kullanılan metot/baz seti kombinasyonu ile radikalın 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. Üçüncü adımda sıra optimize edilmiş model radikalın, izotropik aşırı ince yapı tensörü (a_{iso}) ve izotropik g-tensörü (g_{iso}) şeklinde isimlendirilen EPR parametrelerinin beklenen değerlerinin hesaplamasına gelmiştir. 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* metotları kullanılarak;

$$a_{iso}(N) = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_Z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta} \quad (3.10)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada β_e Bohr manyetonu, β_N çekirdek manyetonu, g_e serbest elektron g-değeri ($g_e=2.0023193$), g_N çekirdek g-değeri, $\langle S_Z \rangle$ toplam elektron spinin açılal 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;

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g^{RMC} \delta_{ij} + \Delta g_{ij}^{GC} + \Delta g_{ij}^{OZ/SOC} \quad (3.11)$$

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;

$$\Delta g^{RMC} = -\frac{\alpha^2}{S} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \hat{T} | \phi_\nu \rangle \quad (3.12)$$

Burada α 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;

$$\Delta g^{GC} = \frac{1}{2S} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \sum_A \left[\frac{\alpha^2 Z_{eff}^4}{2|r_i - R_A|^3} \right] (\vec{r}_A \vec{r}_O - \vec{r}_{A,s} \vec{r}_{O,s}) | \phi_\nu \rangle \quad (3.13)$$

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 model radikalın (R) optimize edilmiş geometrisi kullanılarak, model radikalın EPR parametreleri, UB1LYP/6-

31g(d,p) metot / baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Yukarıda sözünü ettiğimiz geometri optimizasyonu ve EPR parametre hesaplamaları GAUSSIAN 03 (Frisch vd., 2003) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

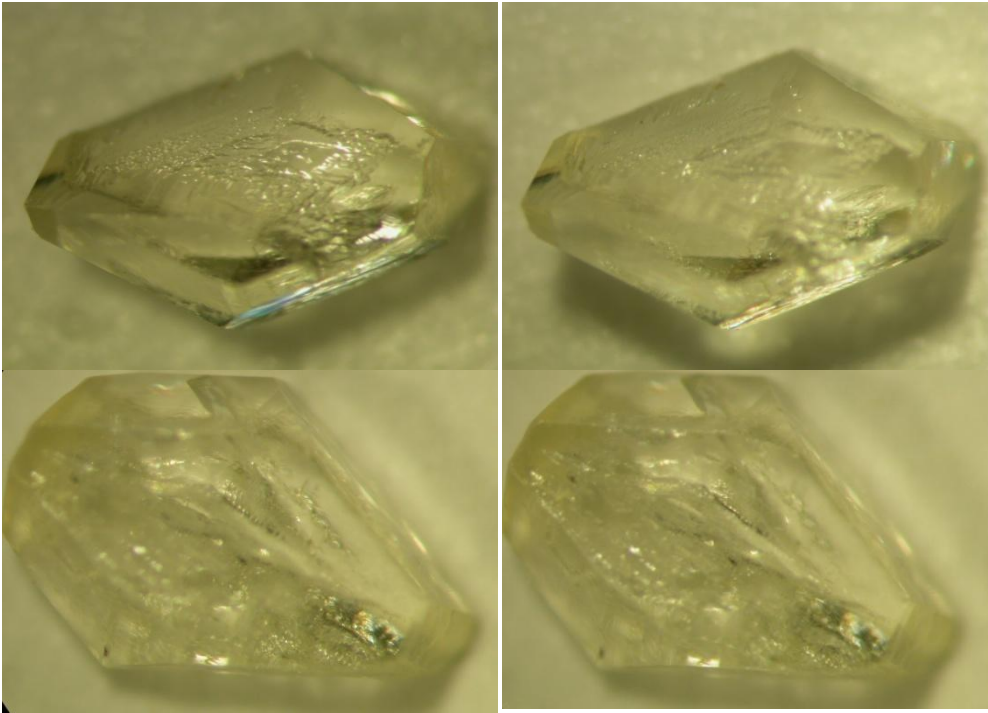
4. BULGULAR

4.1 Deneysel Sonuçlar ve Bulgular

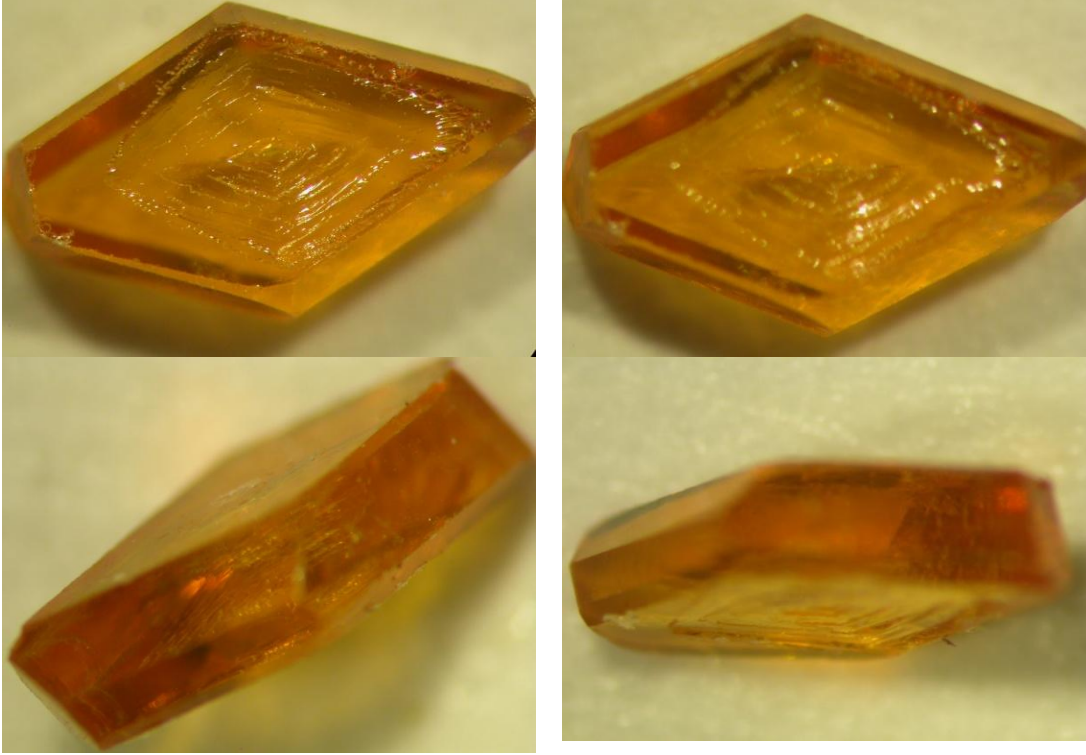
4.1.1.DİAMİNOGLYOXİME (DAG) Tek Kristalinin ESR İle İncelenmesi

Diaminoglyoxime ($C_2H_6N_4O_2$) slow evaporation (yavaş buharlaştırma) methoduyla kristallendirilmiştir. Kristallendirme oda sıcaklığında etil alkol + etil asetat çözeltisi kullanılarak ve yavaş yavaş buharlaştırılarak kristallendirme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kristaller arasından düzgün ve büyük yapılı olanlar belirlenmiştir. Seçilen kristaller Türkiye Atom Enerjisi Nükleer Tarım ve Hayvancılık Araştırma Merkezi (TAEK) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 0,818 kGy/ saat olan Cs-137 - γ gama Cell kaynağında 37 saat boyunca ışınlanmıştır. Işınlamadan önce kristalin çekilen resmi Şekil-4.1 deki gibi renksizdir. Işınlamadan sonra Şekil-4.2 de görüldüğü gibi renk değiştirmiştir.

Şekil-4.1 DAG maddesinin ışınlamadan önceki resmi

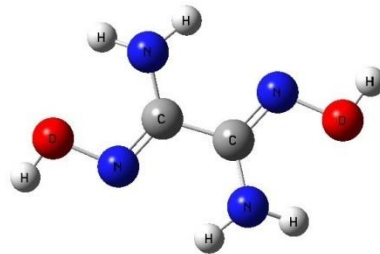


Şekil-4.2 DAG maddesinin ışıladıktan sonraki resmi



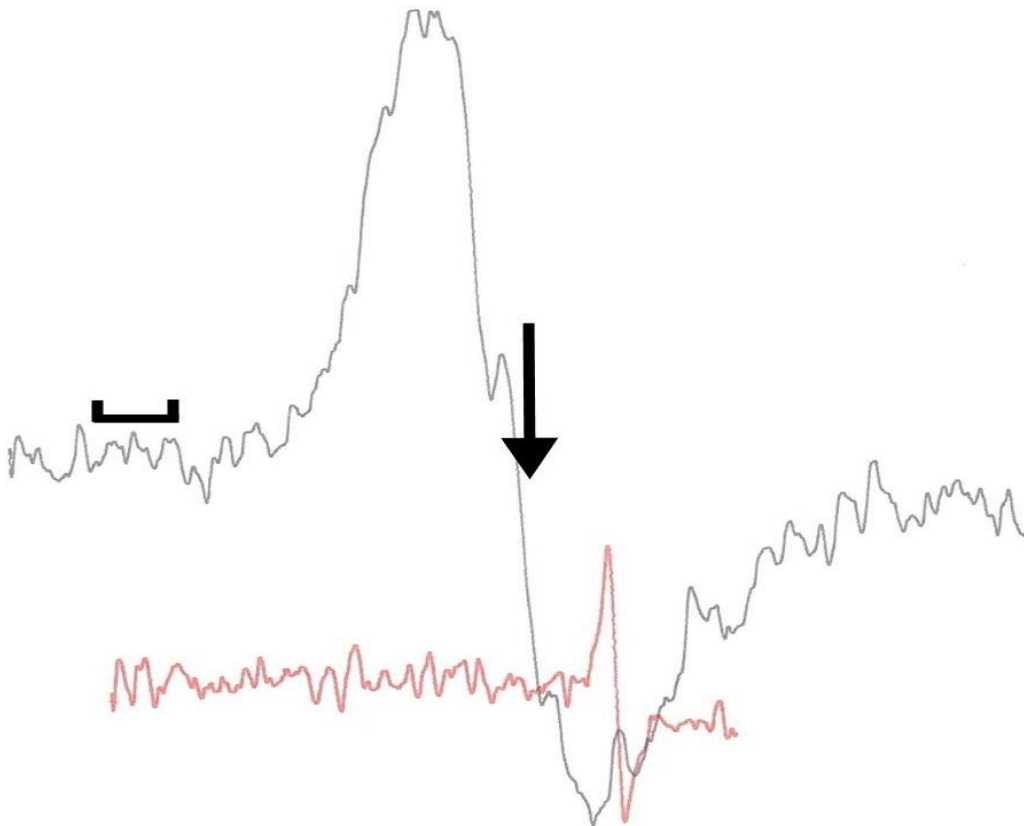
Kaynaktan çıkarılan ışınlanmış numuneler Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesinde bulunan Varian E-109 Line Century Series E.P.R. Spektrometresinde alınmıştır. Spektrometre X bandındadır. Spektrumların alınması için tek kristal numune paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile gonyometrenin diamagnetik çubuğunun ucuna yerleştirilmiştir. Numune Şekil-4.3 deki gibidir.

Şekil-4.3 DAG molekülü



Diaminoglioksim (DAG) tek kristalinin Cs-137 γ -gama ışınları ile ışınlanmasından sonra oda sıcaklığında spektrumları birbirine dik üç kristolografik xy, yz ve zx düzlemlerinde manyetik alanın ana eksen sistemi ile arasındaki açı 10 ar derece arttırılarak alınmış ve toplam 57 spektrum elde edilmiştir. Bu spektrumlardan manyetik alan xy düzleminde ve x-ekseniyle 180° açı yaparken kaydedilen örnek bir EPR spektrumu Şekil-4.4 de verilmiştir;

Şekil-4.4 DAG tek kristalinin a ekseni 180° deki ESR spektrumu



Şekil-4.4 deki siyah renkteki spektrum DAG molekülüne aittir, kırmızı renkteki spektrum DPPH molekülüne aittir. DPPH molekülünün EPR spektrumu frekans düzeltilmesi yapılacağı için alınmıştır. Okla gösterilen yer merkez alan olup (\square) gösterimdeki ifade $1\text{cm}=10$ Gauss olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.4 de verilen örnek spektrum ve diğer spektrumlar incelendiğinde eşleşmemiş elektronun hangi atomlar üzerinde lokalize olduğunu tahmin etmenin, spektrumlardaki yarılmaları analiz etmenin oldukça zor olduğu açıkça görülmektedir. Bu spektrumlardan elde edilebilecek olan tek deneysel parametre g-tensörü dür.

DAG radikale ait g-tensörü bulmak için; Öncelikle deneysel hesaplamalarda kullanmak için ESR spektrometrelerinin çalışma ilkesi olan sabit mikrodalga frekansı hesaplanmıştır. Bu hesabı yapmak için her eksende 180^0 de DPHH maddesinin rezonans manyetik alanını belirlenmiştir. Sonra;

$$g \beta H_0 = h\nu \quad (4.1)$$

Burada DPHH için $g = 2,0036$ ve $\frac{h}{\beta} = 714,4842 \text{ G / MHz}$ 'dir. Spektrumda merkez alan 3350 G du. 180^0 de DPHH' a ait yarılmanın merkez alana uzaklığı ölçülmüştür. x, y ve z eksenleri için H_0 değeri 3360 G olarak bulunmuştur. Bu veriler Denklem 4.1 de yerine yazılarak denklem çözüldüğünde

$$\nu = 9,42 \text{ MHz} \quad (4.2)$$

olarak bulunmuştur. Bu Frekans bizim hesaplarımızda düzeltme frekansı olarak kullanılmıştır. Sonra her bir spektrumdaki rezonans manyetik alanının konumu belirlenmiştir. Bu konumdan merkez alana olan uzaklıklar belirlendi. Daha sonra Denklem 4.1 kullanılarak x, y ve z eksenlerindeki her bir açı için g değeri hesaplandı. Hesaplanan g değerlerinin her eksende anizotropik değiştiği gözlemlendi. Bu değerler radikale ait g spektroskopik yarılma çarpanını belirlemek için HF FİT (Linear Curve Fitting by Method of Least Squares) (Tapramaz, 1988) programına girildi. HF programında $g(\theta)$ eğrilerini en küçük kareler yöntemini kullanarak çizdirildi.

Radikale ait g tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

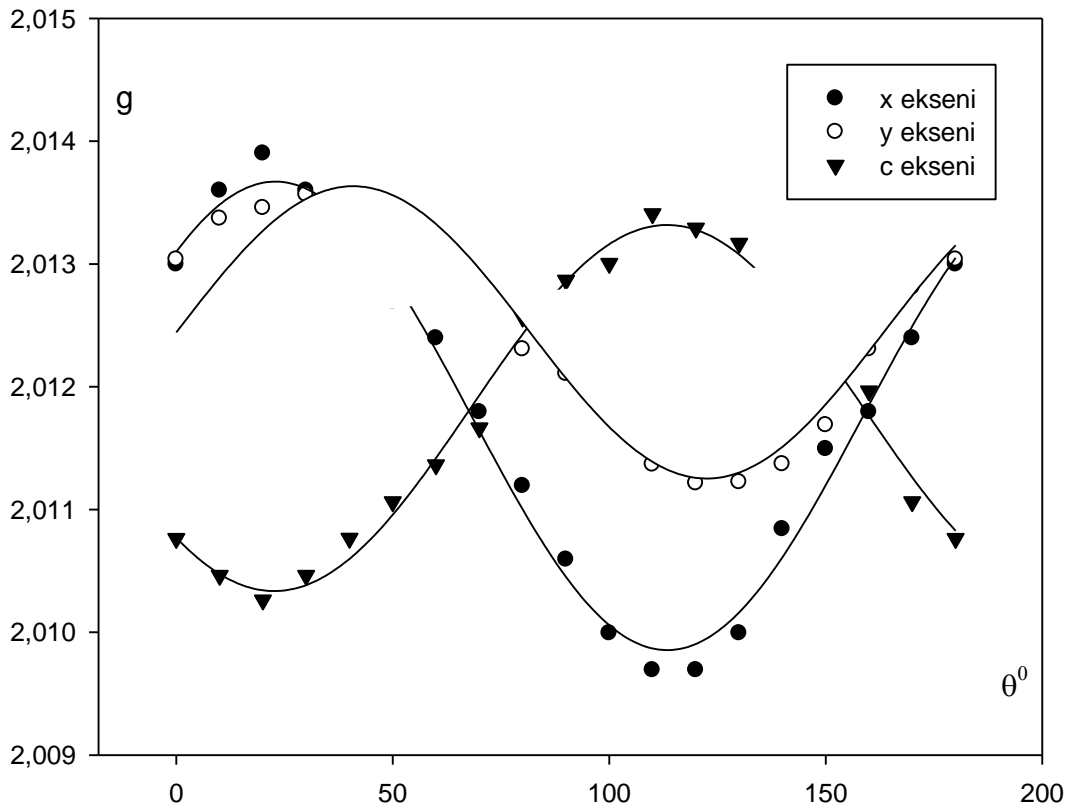
Tablo-4.1 DAG radikaline ait g tensörünün açığa(θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

Açı (θ^0)	Ölçülen Değer (x eksen)	Hesaplanan Değer (x eksen)	Ölçülen Değer (y eksen)	Hesaplanan Değer (y eksen)	Ölçülen Değer (z eksen)	Hesaplanan Değer (z eksen)
0	2,012996	2,013065	2,013036	2,012991	2,010762	2,010809
10	2,013598	2,013461	2,013369	2,013321	2,010462	2,010500
20	2,013899	2,013652	2,013454	2,013548	2,010262	2,010353
30	2,013598	2,013613	2,013563	2,013644	2,010463	2,010384
40	2,013021	2,013351	2,013555	2,013598	2,010764	2,010590
50	2,012695	2,012896	2,013354	2,013415	2,011063	2,010946
60	2,012394	2,012304	2,013054	2,013118	2,011363	2,011409
70	2,011794	2,011646	2,012805	2,012742	2,011664	2,011924
80	2,011192	2,011001	2,012304	2,012333	2,012565	2,012428
90	2,010592	2,010447	2,012104	2,011940	2,012866	2,012860
100	2,009992	2,010050	2,011757	2,011610	2,013003	2,013169
110	2,009692	2,009860	2,011366	2,011383	2,013408	2,013317
120	2,009692	2,009898	2,011213	2,011287	2,013290	2,013286
130	2,009992	2,010161	2,011223	2,011333	2,013167	2,013080
140	2,010840	2,010615	2,011369	2,011515	2,012670	2,012723
150	2,011492	2,011208	2,011686	2,011812	2,012265	2,012260
160	2,011792	2,011866	2,012304	2,012188	2,011964	2,011745
170	2,012394	2,012511	2,012805	2,012598	2,011063	2,011241
180	2,012995	2,013065	2,013036	2,012991	2,010762	2,010809

Radikalın g tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri HF programında $g^2(\theta)$ eğrileri en küçük kareler metodu kullanılarak çizdirilerek, Tablo 1.1 değerleri bulundu. Bu değerlerle matris oluşturuldu. Oluşturulan bu matris HF Matrix Programına girildi. Bu Matrix programı yardımıyla öz değerler elde edildi. Bu değerler Tablo 4.2 de verilmiştir. Radikale ait g değerlerinin açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi Şekil 4.5. de verilmiştir.

Tablo-4.2 DAG radikalinin g tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri

Asal eksen değerleri		Doğrultu Kosinüsleri	
$g_{xx}=2,013792765$	0,761062846	-0,528663426	-0,375896696
$g_{yy}=2,012959836$	0,023380900	0,601460938	-0,798560000
$g_{zz}=2,009300127$	0,648256645	0,598965544	0,470110199
$g_{av}=2,012017576$			

Şekil-4.5 g tensörünün açığa (θ^0) göre x, y, z eksenlerindeki değişimi

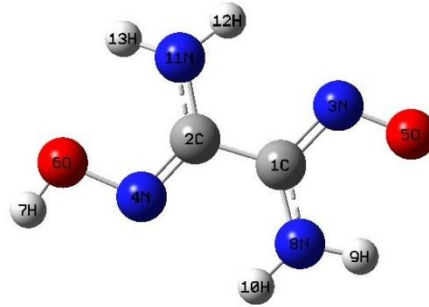
Böylece ışınlanmış DAG tek kristalinin yapısında mevcut olan radikalın g-tensörü ve izotropik g-faktörü belirlenmiştir ki bu oldukça önemli bir bulgudur. Çünkü g-faktörü

radikale özgü bir EPR parametresidir ve radikalin parmak izi gibidir. Deneysel olarak ölçülen bu izotropik g-faktörü değeri, teorik olarak modellenen iminoksi radikalinin doğru bir model olup olmadığını belirlememizde çok önemli bir değerlendirme bulgusu olarak kullanılacaktır.

4.2. Hesapsal Sonuçlar ve Bulgular

Teorik olarak, ışınlama sonucu oluşabilecek radikali belirleyebilmek için materyal metot kısmında ayrıntılarını verdiğimiz bir iminoksi radikali modellenmiştir (R). Bu radikal modellesi yapıldıktan sonra radikal modeli UB1LYP/6-31g(d,p) metot/baz seti kombinasyonu kullanılarak optimize edilmiştir. Radikal modelinin optimize edilmiş yapısına ait geometrisi, şematik olarak atom numaraları ile birlikte Şekil-4.6 da verilmiştir.

Şekil-4.6. Model Radikalin (R) optimize edilmiş geometrisi.



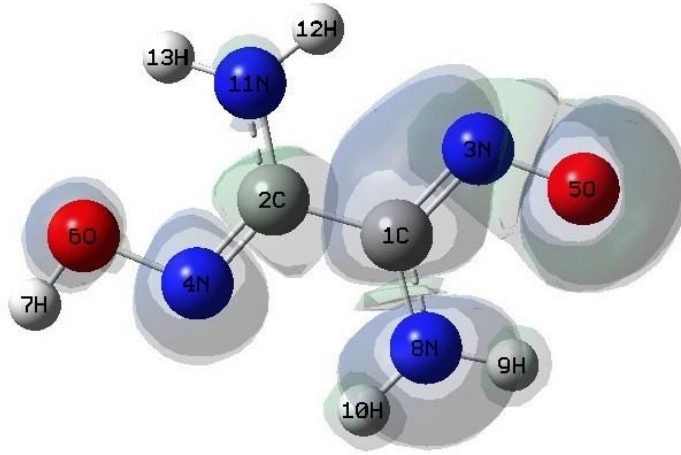
Model Radikalin optimize edilmiş geometrisi kullanılarak, izotropik g-faktörü (g_{iso}) ve izotropik aşırı ince yapı (a_{iso}) parametreleri, UB1LYP/6-31g(d,p) metot/baz seti kombinasyonunda hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo-4.3 de verilmiştir.

Tablo-4.3 Model Radikalın UB1LYP/6-31g(d,p) metodu ile hesaplanmış izotropik aşırı ince yapı sabitleri (Gauss biriminde) ve izotropik g-faktörü değeri.

R	
Atom	a_{iso}
N3	0.44
N4	1.56
H7	-0.62
N8	3.18
H9	-4.99
H10	-5.33
g_{iso}^{teo}	2.01225

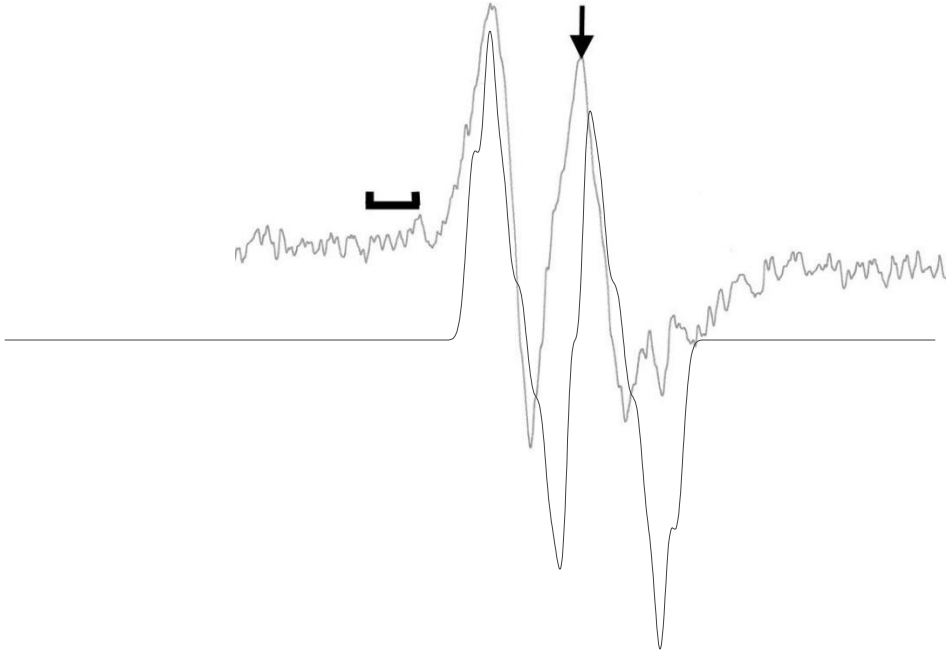
Model radikalın hesaplanan spin yoğunluğu kullanılarak, spin yoğunluk haritası GaussWiew Programında çizdirilmiştir. Radikal modele ait spin yoğunluk haritası Şekil-4.7 de verilmiştir.

Şekil 4.7 Model radikale (R) ait spin yoğunluk haritası.

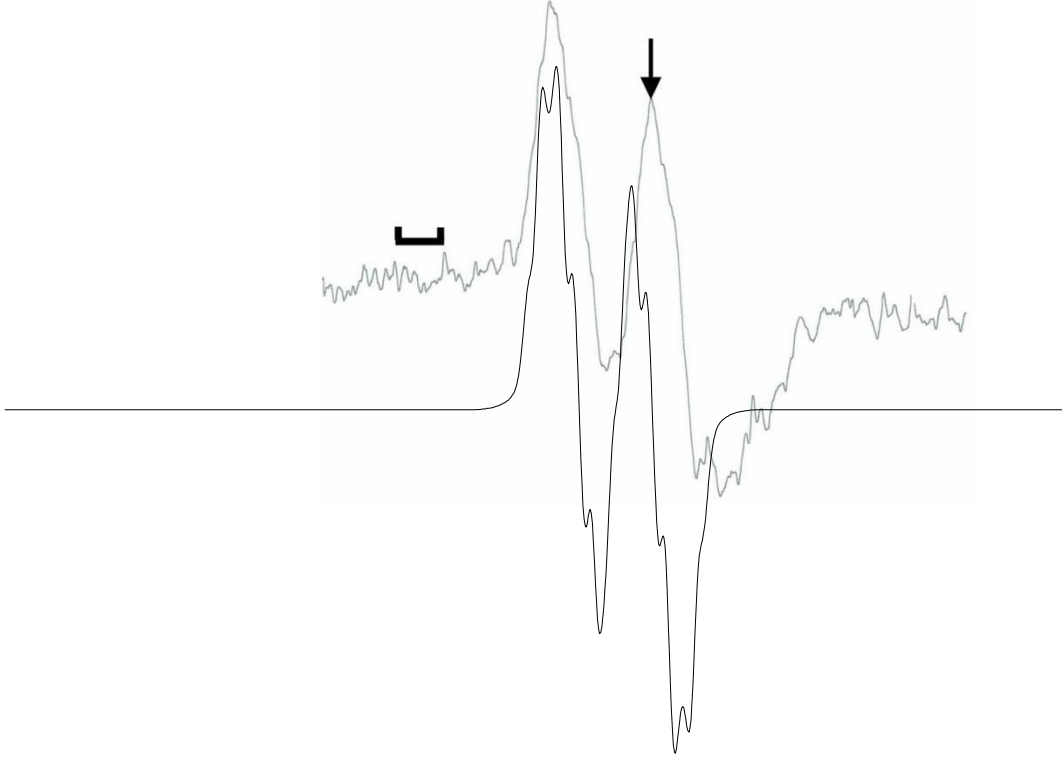


Teorik olarak UBILYP/6-31g(d,p) metot/baz seti kombinasyonunda hesapladığımız EPR parametrelerinin değerleri kullanılarak, EPRWIN simülasyon programı ile model radikale (R) ait simülasyon spektrumları çizdirilmiş ve bu simülasyon spektrumları, seçilen deneysel spektrumlarla birlikte Şekil 4.8 , 4.9 ve 4.10 da verilmiştir.

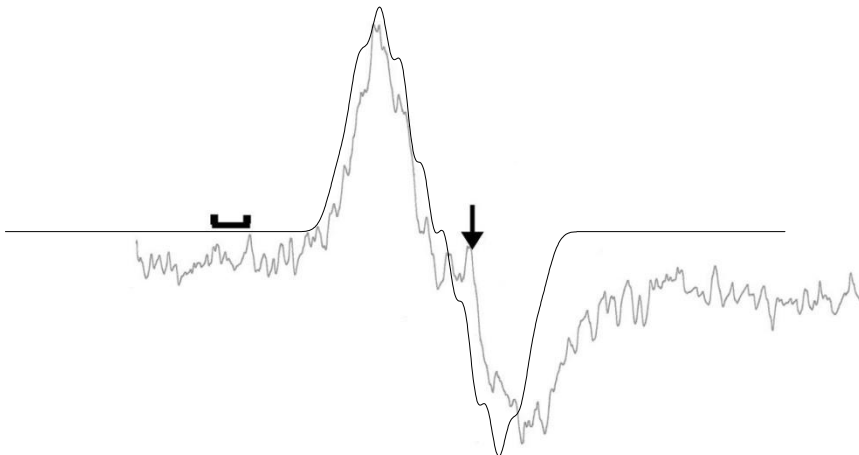
Şekil-4.8 DAG tek kristalinin x eksenini ve 60° ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu



Şekil-4.9 DAG tek kristalinin y eksenine ve 130° ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu



Şekil-4.10 DAG tek kristalinin z eksenine ve 120° ki ESR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu



5. Tartışma ve Sonuç

Şekil 4.4 deki örnek spektrumda olduğu gibi, ışınlanmış DAG tek kristalinin her üç eksenindeki tüm EPR spektrumları oldukça ilgiçtir. Zira ışınlanmış DAG tek kristalinin yapısında bir iminoksi radikalinin oluşacağı düşünülmüştür. Buna bağlı olarak bu iminoksi radikalinin EPR spektrumlarında, iminoksi radikalinin karakteristiklerine uygun olarak yaklaşık 30 G luk bir Azot çekirdeği yarılmaları ve değerleri yaklaşık 0.5-30 civarında değişen Hidrojen çekirdeği yarılmaları beklenmiştir. Ancak hiçte öyle olmamıştır. DAG tek kristalinin EPR spektrumlarında açıkça Azot çekirdeği ve Hidrojen çekirdeği yarılmaları gözlenememiştir. Elbette ki bu noktada deneysel olarak elde edilen bu EPR spektrumlarından, oluşan radikalın yapısında olmasını beklediğimiz Azot ve Hidrojen çekirdeği yarılmalarının deneysel olarak ölçülebilmesinin mümkün olmadığı görülmüştür. Elde edilen EPR spektrumlarından, sadece radikale ait g-tensörünün deneysel olarak belirlenebilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Fakat bu durum spektrumların yorumlanamayacağı anlamına gelmez. Gamma ışınlarına maruz kalmış diğer vic-dioksim bileşiklerinde oksim kollarındaki bir oksijenin kopmasıyla iminoksi radikallerinin oluştuğu görülmüştür (Özmen 1994). DAG molekülü için de aynı durum olasıdır. Bu bilgiler ışığında teorik olarak radikali modelledikten sonra, modellenen radikalın hesaplanmış olan g-tensörü değeri ile deneysel spektrumlardan elde edilen değer karşılaştırılmak sureti ile, modellenen radikalın deneysel olarak gözlenen radikal olup olmadığı belirlenebilir. Buna ilaveten teorik değerler kullanılarak çizilen simülasyon spektrumları ile deneysel spektrumlar karşılaştırılarak da teorik olarak hesaplanan değerlerin deneysel olarak ölçülen değerlerle uyumu test edilebilir.

Deneysel spektrumlardan faydalanılarak radikalın g-tensörü hesaplanmış ve sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil-4.5 de verilmiştir. Tablo 4.2 görüldüğü gibi radikalın g-tensörü anizotropiktir ve ortalama değeri $g_{av}=2,012017576$ G dur. Bu deneysel değer teorik olarak modellenecek olan radikal için referans olarak kullanılacaktır.

Radikal teorik olarak Şekil 4.6 de verilen şekilde modellenmiştir. Molekülün başlangıç geometri parametreleri X-ışını çalışmasından alındıktan sonra, oksim kollarındaki H atomlarından bir tanesi koparılarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen radikal geometrisi kullanılarak radikalın g-tensörü ve aşırı ince yapı sabitlerinin izotropik bileşenleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler Tablo 4.3 de verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi teorik modellenen radikalın g-tensörünün izotropik değeri 2.01225 G dur ve bu değer deneysel değerden yaklaşık olarak 200ppm farklıdır. Literatürde g-tensörünün deneysel olarak ölçülen değeri ile teorik olarak modellenen radikalın hesaplanan g-tensörü değeri arasındaki farkın 500ppm e kadar değiştiği sonuçlar mükemmel kabul edilmektedir(Neese, 2001). Buradan da anlaşılacağı üzere Şekil 4.6 de modellenen radikalın g-tensörü deneysel değerle oldukça iyi uyuşmaktadır. Ayrıca Tablo 4.3 deki deneysel değerler kullanılarak yapılan Şekil 4.8-4.9 ve 4.10 daki simülasyonlar da deneysel spektrumlarla oldukça iyi uyuşmaktadır. Bu nedenle Şekil 4.6 de modellenen radikal, radyasyona maruz kalan DAG molekülünden elde edilen radikaldir diyebiliriz.

Bu çalışmada elde edilen radikal literatürdeki diğer vic-dioksim ligantlarının ışınlanması ile elde edilen iminoksi radikallerinden farklıdır. Şekil 4.7 deki spin yoğunluk haritasından da görüldüğü gibi oksijen merkezli bir radikaldir. Vic-dioksim moleküllerinin ESR çalışmaları içinde ilk defa bu çalışmada karşılaşılan bu sonuçlar literatürde bir ilki temsil etmektedir.

6. KAYNAKÇA

- A. Alberti, G.F. Pedulli, Gazz. Chim. Rom. 118 (1988) 131.
- Abdalla, S., Khalili, F., "Effects of Dichloroglyoxime on Isolated Guinea-Pig Smooth Muscle and Atrium", Drug. Chem. Toxicol., 15, 145-159, **1992**.
- A. Jezierski, E. Bylinska, M.R.D. Seaward, Atoms. Environ. 33 (1999) 4629-4635.
- A. Jezierski, J. Lisowski, J. Drozd, M. Jerzykiewicz, E. Bylinska, F. Czechowski, B. Witek, Nukleonika 42 (1997) 387-390.
- Akpınar, Ülkü (2005). Hidrojen ve Azot Atomları İçeren Karbon veya Azot Merkezli Sistemlerin Elektron Spin Rezonansı (ESR) İle İncelenmesi,
- Angstl, R. (1989). Contribution of the relativistic mass correction to the g-tensor of molecules. Chem. Phys. 132, 435-442.
- Apaydın, F., 1991, Manyetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 600s, Ankara
- Aras, e., 2004, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 107s, Ankara.
- Aşık, B., 2003, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 102s, Ankara.
- Atherton, N.M., (1973). Electron Spin Resonance Theory and Applications, New York: Jhon-Wiley and Sons.
- Ballantyne, B., "Ophtalmic Effects of Oximes: A Review", Vet. Hum. Toxicol., 33,151-154, **1991**.
- Brain, E.G., Forrest, A.K., Hunt, E., et al. "Erythromycin A Oxime 11,12-Carbonate and Its Oxime Ethers, J. Antibiot. Tokyo., 42, 1817-1822, **1989**.
- B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, J. Chem. Soc. B (1966) 722.
- B.C. Gilbert, R.O.C. Norman, J. Chem. Soc. B (1967) 981.
- 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.
- Becke, A. D. (1993). J. Chem. Phys., 98, 1372.
- Born, M.; Oppenheimer, J. R. Ann. Physik, 84, 457, **1927**.
- Bohr, N. (1913), Phil. Mag., 26, 1.
- Bowman, D.D., Daringrand, R.A., Frongillo, M.K., et al. "Treatment of Experimentally Induced Trichinosis In Dogs and Cats", Am. J. Vet. Res., 54, 1303-1305, **1993**.
- Boys S.F. (1950). Proc. Roy. Soc. A.200:542-554, London.
- Celal, T., 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, Palme Yayınları Fen ve Mühendislik Serisi: 144
- Cooper, C.S., Klock, P.L., Chu, D.T., et al. "Preparation and In Vitro and In Vivo Evaluation of Quinolones With Selective Activity Against Gram-Positive Organisms", J. Med. Chem., 35, 1392-1398, **1992**.
- Çavuşoğlu, Halit (2009), Bazı Vic-Dioksimlerin Teorik Ab-İntito Metodlarla Konformasyon Analizlerinin Yapılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- DeHaven-Hudkins, D.L., Komer, K.M., Peterson, J.A., et al. "Opioid Agonist Properties of Two Oxime Derivated of Naltrexone, NPC 831 and NPC 836", Pharmacol. Biochem. Behav., 44,45-50, **1993**.
- DeHaven-Hudkins, D.L., Brosrtom, P.A., Allen, J.T., et al "Pharmacologic Profile of NPC 168 (naltrexone phenyl oxime), A Novel Compound With Activity At Opioid Receptors", Pharmacol. Biochem. Behav., 37,497-504, **1990**.
- Dereli Ö. (2002), Moleküler Hesaplamlarda Gaussian Temel Setlerin Seçimi için Genel Kurallar ve Bazı Uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Fock V., Z. Phys., 61, 126, **1930**.
- 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.
- Gasc, J.C., d'Ambrieres, S.G., Lutz, A., et al. "New Ether Oxime Derivates of Erythromycin A. A Structure-Activity Relationship Study", *J. Antibiot. Tokyo.*, 44, 313-330, **1991**.
- Gordy, W., 1979, Theory and applications of electron Spin Resonance, 624p, A Wiley –interscience publication, New York.
- Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc. London A*, 205, 541, **1951**
- Hartree D R *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 111 , **1928**.
- Harriman, J.E.(1978). The Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance. *J. Phys. Chem.* 37.
- Karipcin, F., Karataş, I. 2001. The synthesis of Substituted Bis-(aminophenylglyoxime)Methanes and Their Polymer Metal Complexes with Cu(II), Ni (II) and Co (II) Salts. *Synth React. Inorg. Met.Org Chem*, 31(10), 1817-1829
- Kurita, Y., 1964. ' Electron Spin Resonance Study of Radical Pairs Trapped in Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime at Liquid-nitrogen Temperature.' *J. Chem. Phys.* 41(12): 3926-7
- Labanowski, J. K. ve Andzelm, J. W. (1991). Eds.; *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer: New York.
- L. F. Chertanova, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, V. F. Sopin, O. A. Rakitin, T. I. Godovikova and L. I. Khmel'nitskii, *Journal of Structural Chemistry*, Volume 30, Number 1 / January, 1989, 129-133
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.,(1988). Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789.
- Lianguri, R., Morris J. J., Stanley. W. C., Bell-Loncella, E. T., Turner, M., Boyko, W. J., Bessel, C. A. 2000. Electrochemical and Spectroscopic Investigations of Oxime Complexes of bis(bipyridyl)ruthenium(II). *Inorganic Chimica Acta.*, 315 53-65.
- LI Tongjin, T. B. Brill, *Chinese Science Bulletin* Vol. 43 No. 16 (1998)
- M.B. Talawar, P.S. Makashir, J.K. Nair, S.M. Pundalik, T. Mukundan, S.N. Asthana, S.N. Singh, *J. Of Hazardous Materuals A125* (2005) 17-22
- Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry, Seminario, I. M.; Politzer, P., Eds.; Elsevier, **1995**.
- Miyagawa, I., and Gordy, W., 1959. 'Electron Spin Resonance in an Irradiated Single Crystal of Dimethylglyoxime.' *J. Chem. Phys.* 30(6): 1590-95
- Munzarova, M.L. (2004). Calculation of NMR and EPR Parameters: DFT Calculation of EPR Hyperfine Coupling Tensors, Part D. Wiley-Vch, Weinheim.
- Muto, H., and Iwasaki, M., 1973. 'ESR Study of UV-Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime: Pairwise Formation of Isolated Dissimilar Iminoxy Radicals.' *J. Chem. Phys.* 58(6): 2454-59.
- 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.
- Özmen, Ayhan (1993). Kristal Yapılarda Işınlama Hasarlarının ESR ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Pauling L. ve Wilson E.B.(1935). *Introduction to Quantum Mechanics.*, McGraw-Hill, New York.
- Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**.
- Parr, R. G.; Yang, W. *J. Phys. Chem.*, 100, 12974, **1996**
- Perdew, J. P.(1986). *Phys. Rev. B* , 33, 8822. (b) Perdew, J. P.(1986) *Phys. Rev. B*, 34, 7406.
- Perdew, J. P.ve Wang, Y. (1986). *Phys. Rev. B*, 33, 8800.
- Poole, C.P., 1983 *Electron Spin Resonance-A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Wiley interscience, New York.
- R. O. C. Norman and B. C. Gilbert, *J. Phys. Chem.* 71(1) (1967) 14-20.
- Ranise, A., Bondavalli, F., Bruno, o., et al. "Omega-dialkylaminoalkyl Ethers of 3-EXO-dialkylamino-(z)-camphoroximes With Anitarrhythmic and Local Anesthetic Activities", *Farmaco.*, 45, 187-202, **1990**.
- Roothaan, C. C., *J. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, **1951**.

- Schrödinger, E., Ann. der Physik, 79, 361, **1926**.
- Slater J.C., Phys.Rev., 35, 210, **1930**.
- Slater, J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw Hill: New York, **1974**.
- Stone, A.J. (1963). Gauge invariance of the g-tensor. Proceedings of the Royal Society London Ser. A 271, 424–434.
- Symons, M.C.R., 1963. ‘Unstable intermediates. Part XIX. Electron-ejection and –trapping in Molecular Solids.’ J. Chem. Soc. A:1189-91
- Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc., **1996**.
- Tapramaz, Recep (1991). Kükürt-Oksi, metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin ElektronSpin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Tabner, B.L.. (1976). Electron Spin Resonance Spectroscopy, Ed. By B.F. Straughan and S. Walkers, London: Chapman and Hall, , 209.
- Taşdemir, H. Uğur (2010), Bazı Moleküllerin NMR Parametrelerinin HF Post HF ve DFT Metotları ile Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Thomas, J.R., 1964. ‘Electron Spin Resonance Study of Iminoxy Free Radicals.’ J. Am. Chem. Soc. 86:1446-47
- Tsukamoto, Y., Sato, K., Mio, S., et al. “Synthesis of 5-keto-5-oxime Derivates of Milbemycins and Their Activities Against Microfilariae”, Agric.Biol. Chem., 55,2615-2621, **1991**.
- Weniger E.J. ve Steinborn E.O.(1983). Phys. Rev. A, 28, 2026.
- Weil, John A., Bolton, James R. ve Wertz, John E. (1972). Electron Paramagnetik Resonance, New York: Jhon-Wiley and Sons
- Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Can. J. Phys., 58, 1200, **1980**.
- Zengin, Mehmet ve Aygün, Erol (1998). Atom ve Molekül Fiziği(4.baskı). Ankara: Bilim Yayınevi.
- Ziegler, T.(1991). Chem. Rev., 91, 651.
- Zülfikaroğlu. A., Taş. M., Batı. H., Batı B. 2003. The Synthesis and Characterization of Substituted Aminomethylglyoximes and aminophenylglyoximes and Their Complexes with Some Transition Metals. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 33(4). 625-638.



T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
Özgeçmiş



Adı Soyadı:	Levent ATEŞ	İmza:	
Doğum Yeri:	YOZGAT/ SARIKAYA		
Doğum Tarihi:	06.12.1982		
Medeni Durumu:	Bekar		
Öğrenim Durumu			
Derece	Okulun Adı	Program	Yıl
İlköğretim	GAZİ MUSTAFA KEMAL İLKOKULU		KONYA/Merkez 1996
Ortaöğretim- Lise	Meram Anadolu Lisesi		KONYA/Merkez 2001
Lisans	Selçuk Üniversitesi	Fizik Öğretmenliği	Konya / Meram 2007
Yüksek Lisans	S.Ü. Eğitim Bilimleri Enstitüsü	Fizik Öğretmenliği	Konya / Meram 2010
Becerileri:			
İlgi Alanları:	Yüzmek, Seyahat Etmek, Yürüyüş yapmak, Ata binmek, PS3 oynamak		

İş Deneyimi:	BAP PROJESİ
Aldığı Ödüller:	
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Yrd. Doç. Dr. ÖMER DERELİ 0533-5569111
Tel:	0533-7361595
Adres:	Havzan Mah. Buzhane Cad. Menekşe Sok. Menekşe Sitesi A/Blok 1/2 Meram/ Konya