

**C.I. DISPERSE BROWN 1 BİLEŞİĞİNİN
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Mesut KESEK

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Fen Bilimleri ve Teknolojileri Programı

Doç. Dr. Murat YILDIZ

Temmuz-2017

**T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**C. I. DISPERSE BROWN 1 BİLEŞİĞİNİN SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mesut KESEK**

Anabilim Dalı : Fen Bilimleri ve Teknolojileri

Program : Fen Bilimleri ve Teknolojileri

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat YILDIZ

KARAMAN-2017

TEZ ONAYI

Mesut KESEK tarafından hazırlanan “C.I. Disperse Brown 1 Bileşiminin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışman: Doç. Dr. Murat YILDIZ

Juri Üyeleri

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Selçuk Üniversitesi. Fen Fakültesi. Fizik Bölümü

Doç. Dr. Murat YILDIZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Kamil Özdağ Fen Fakültesi. Fizik Bölümü

Doç. Dr. Oktay TALAZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Kamil Özdağ Fen Fakültesi. Kimya Bölümü

İmza:



Tez Savunma Tarihi: 31/07/2017

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Kamil ARI
Enstitü Müdürü V.

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Mesut KESEK

**Bu alışma Bilimsel Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Araştırma Fonu
tarafından 01YL17 no'lu proje olarak desteklenmiştir.**



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

C.I. DISPERSE BROWN 1 BİLEŞİĞİNİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mesut KESEK

**Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fen Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Murat YILDIZ

Temmuz, 2017, 49 sayfa

C.I. Disperse brown 1 bileşiminin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumu teorik olarak 400-4000 cm^{-1} bölgesinde elde edildi. Molekül yapısı Yoğunlu Fonksiyon Teorisi (B3LYP) methodu 6-311++G (d,p) temel seti kullanarak optimize edildi ve yapısal özellikleri belirlendi. Deneysel verilerle teorik veriler karşılaştırıldı. Hesaplanan veriler ile deneysel verilerin uyum içinde olduğu görüldü. Titreşim spektroskopik analizi yapıldı. Nükleer manyetik rezonans specturumu (^1H and ^{13}C -NMR) Gauge-Invariant Atomic Orbital (GIAO) methodu kullanarak hesaplandı. Bileşimin UV-Vis spectrumu 200-600 nm bölgesinde etanol çözücüsünde hesaplandı. HOMO ve LUMO enerjileri ve elektronik geçişler Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Time-Dependent Density Function Theory, TD-DFT) methodu ile elde edildi. Molekül Elektrostatik Potansiyeli (MEP) ve küresel reaktivite seçicilik tanımlayıcıları (kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektrofilik indeks, yumuşaklık, dipol moment, elektronegatiflik ve iyonlaşma potansiyeli) hesaplandı. Atomik yükler Mulliken yoğunluk analizi kullanılarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Infrared, UV-Vis, NMR, DFT, C.I. Disperse Brown 1

ABSTRACT

Ms Thesis

INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF C.I. DISPERSE BROWN 1 COMPOUND

Mesut KESEK

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Supervisor: Doç. Dr. Murat YILDIZ
July, 2017, 49 pages**

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra of Disperse Brown 1 has been obtained theoretically in the regions 400-4000 cm^{-1} . The structure of the molecule has been optimized by using Density Functional Theory (B3LYP) method with 6-311+G (d,p) as basis set and the structural characteristics have been identified. Experimental data were compared with the calculated data. It was observed that calculated data are in good agreement with the experimental data. Vibrational spectroscopic analysis was done. The nuclear magnetic resonance spectra (^1H and ^{13}C -NMR) were evaluated by using the Gauge-Invariant Atomic Orbital (GIAO) method. UV-Vis spectrum of the compound was calculated in the region 200-600 nm in ethanol. HOMO and LUMO energies, electronic transitions were obtained by Time-Dependent (TD-DFT) method. Molecular Electrostatic Potential (MEP) and various global reactivity selectivity descriptors (chemical hardness, chemical potential, electrophilicity index, softness, dipole moment, electronegativity, and ionization potential) were calculated. Atomic charges were obtained by using Mulliken population analysis.

Keywords: Infrared, UV-Vis, NMR, DFT, C.I Disperse Brown 1

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren, çalışmalarım için bana gerekli koşulları sağlayan, desteğini esirgemeyen ve kendisini tanımış olmaktan büyük onur duyduğum sevgili danışman hocam Sayın Doç. Dr. Murat YILDIZ hocama sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi her konuda bana destek veren değerli anne ve babama sabrını esirgemeyip desteğini hep hissettiğim sevgili eşime ve varlıklarıyla her zaman motive olduğum canım oğlum Muhsin ve biricik kızım Sude'ye teşekkür ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Mesut KESEK
Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Moleküler Modelleme	5
2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	6
2.1.2. Kuantum Mekanik Yöntemler	7
<i>Schrödinger Denklemleri</i>	7
<i>Moleküler Hamiltonyen</i>	8
<i>Atomik birimler</i>	9
<i>Born-Oppenheimer yaklaşımı</i>	10
2.1.2.1. Semi-Ampirik (Yarı Deneysel) Yöntemler	11
2.1.2.2. Ab-initio Metodu	12
2.1.2.3. Hartree-Fock Metodu	13
2.1.2.3.1. Hartree SCF metot	14
2.1.2.3.2. Hartree çarpanı (product)	14
2.1.2.3.3. Birinci dereceden pertürbasyon (First order perturbation)	15
2.1.2.3.4. Varyasyon Teoremi	16
2.1.2.3.5. Hartree Metodu	17
2.1.2.3.6. Uzaysal (Spatial) orbitaller ve spin orbitalleri	19
2.1.2.3.7. Slater Determinantları	20
2.1.2.3.8. Fock Operatörü	20
2.1.2.3.9. Hartree-Fock Metodu	21
2.1.2.3.10. Roothan Denklemleri	22
2.1.2.4. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Function Theory)	22
3. MATERYAL VE METOT	26

3.1. Kuantum Mekanik Hesaplamalar	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Geometrik Yapılar	28
4.2. Titreşim Spektrum Analizi.....	30
4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Çalışmaları	34
4.4. UV-Vis Spektrum Analizi	38
4.5. Frontier Moleküler Orbital Analizi.....	38
4.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel.....	41
4.7. Mulliken Yük Analizi	43
5. SONUÇ	44
6. KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün deneysel ve kuantum kimyasal hesaplanmış optimize yapısal parametreleri.....	29
Çizelge 4.2: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan (FT-IR) titreşim kipleri	31
Çizelge 4.3: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülün DFT 6-311++G(d,p) temel seti ve GIAO metodu kullanılarak deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma (ppm) verileri.....	36
Çizelge 4.4: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün etanol çözücüsünde B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan dalgaboyları, uyarılma enerjileri ve osilatör şiddetleri	39
Çizelge 4.5: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün etanol çözücüsünde hesaplanan enerji değerleri.....	40
Çizelge 4.6: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setine göre hesaplanmış Mulliken atom yoğunlukları.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün teorik optimize geometrik yapısı	27
Şekil 4.1: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün hesaplanan IR spektrumu.....	34
Şekil 4.2: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün ¹ H-NMR Spektrumu	37
Şekil 4.3: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün ¹³ C- NMR Spektrumu	37
Şekil 4.4: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün teorik UV spektrumu	39
Şekil 4.5: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün DFT methodu kullanarak elde edilen üç boyutlu HOMO LUMO ve ikinci frontier orbitali grafik ve enerji diyagramı.....	40
Şekil 4.6: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyeli	42
Şekil 4.7: C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄ molekülünün Mulliken atomik yük dağılım grafiği	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
c	Işık hızı (299.792.458 m/s)
h	Plank sabiti (6.626×10^{-34} Js)
\hbar	Plank sabiti / 2π
m	Metre
Hz	Hertz (s^{-1})
Å	Ångström 10^{-10} m
μm	Mikrometre 10^{-6} m
σ	Perdeleme katsayısı
δ	Kimyasal kayma parametresi
ρ	Yük yoğunluğu
ppm	Parts per million (milyonda bir)
σ ve π	Bağ orbitalleri
ϵ	Elektrik alan bileşeni
x	Elektronik koordinatlar
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ^*	Dalga fonksiyonu kompleks eşleniği
m	Parçacığın kütlesi
ν	Frekans
λ	Dalga boyu
∇^2	Laplace operatörü
nm	Nanometre (m^{-9})
β	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
ω	Elektrofilik indeks
τ	Burulma titreşimi
γ	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi

Kısaltmalar

Açıklama

B3LYP	Berke'nin LYP korelasyon enerjili üç parametrelili hibrit fonksiyonu
¹³C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
C.I.	Renk ölççeği (Colour Index)
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
E	Toplam elektronik enerji
E^T	Kinetik enerji terimi
E^V	Çekirdek çekim potansiyel enerji
E^J	Elektron elektron itme terimi
E^X	Değiş-tokuş (Exchange) enerjisi
E^c	Değiş-tokuş (Correlation) enerjisi
E^{xc}	Değiş-tokuş(Exchange-Correlation) enerjisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi (Fourier Transform Infrared)
GIAO	Göstergesi değişmeyen atomik orbital (Gauge-Invariant Atomic Orbital)
HF	Hartree Fock
¹H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
H	Hamiltoniyen işlemcisi
HF-SCF	Hartree Fock Öz Uyumlu Alan metodu
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IR	Kızılötesi (Infrared)
LUMO	En düşük boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyel
MP2	Möller-Plesset teorisi
SCF	Öz Uyumlu Alan metodu
T	Kinetik enerji veya kinetik enerji operatörü
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (Time Dependent Density Functional Theory)
UV-Vis	Morötesi-görünür bölge
V	Potansiyel enerji veya potansiyel enerji operatörü

ΔE

Z

Ze

Enerji farkı

Atom numarası

Çekirdek yükü



1. GİRİŞ

Teknolojinin gün geçtikçe ilerlemesi ile doğal ve yapay malzemelerin daha verimli ve ihtiyaca uygun bir şekilde üretilmesi veya kullanılabilmesi için bu maddelerin temel özelliklerinin bilinmesi ve yeni verilerin elde edilmesi gerekmektedir.

Madde ve elektromanyetik dalganın etkileşimini inceleyen spektroskopi bilimi ışığın dalga sayısı veya dalga boyuna göre maddenin davranışı incelenir. Ayrıca, spektroskopi bilimi ile atom, iyon ve moleküllerin enerji düzeyleri arasında geçişleri esnasında soğurulan veya yayılan radyasyon ölçülerek elde edilen veriler yorumlanır. Etkileştiği madde tarafından soğurulan veya yayımlanan elektromanyetik radyasyonun frekansının değeri her bir atom veya molekül için karakteristik bir özellik gösterir. Ayrıca, soğurulan veya yayımlanan radyasyonun sahip olduğu frekans, dalga boyu ve enerjisine göre farklı çalışma alanları sağlayan spektrum bölgeleri oluşmaktadır. Bu spektrum bölgeleri ile atom, molekül ve iyonların titreşim, dönme, elektronik geçişler vb. birçok özelliklerini inceleme ve yorum yapma olanağı sağlamaktadır.

Atom ve moleküllerin yapısı ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde teorik hesaplama yöntemleri popüleritesini gün geçtikçe artırmaktadır. Teorik hesaplama yöntemleri, fizik yasalarını temel alan bir dizi yaklaşımlar kullanılarak bilgisayar programı yardımı ile atom, molekül ve iyonların bilgisayarda incelenme sürecidir. Molekülleri sentezlemek için zararlı ve zehirli atık oluşturan laboratuvarlarda aylar süren çalışmayla deneysel yöntemleri kullanmak yerine moleküllerin çok daha kısa sürede bilgisayarda inceleme imkânı verir. Buna ek olarak deneysel yöntemleri kullanarak inceleme imkanı olmayan moleküllerin özellikleri hakkında bilgi vermesi gibi yararları vardır. Bu yöntem ile moleküllerin yapısı ve spektroskopik özellikleri (Geometrik optimizasyonu, IR, Raman ve UV-Vis spektrumları hesaplamaları, moleküler yapının enerjisi, geçiş durumları enerjileri, atomik yükler, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyeller, NMR spektrumu, nonlineer optiksel durumlar ve termokimyasal özellikler (Frisch, 2009; Hratchian ve ark., 2009) deneysel verilerle uyum sağlayan sonuçlar kısa sürede elde edilebilir. Deneysel olarak elde edilen verilerin doğruluğu hesaplamalı yöntemlerle kolaylıkla kontrol edilebilmekte ve

deneysel veriler ile teorik veriler karşılaştırılarak atom, molekül ve iyonlar hakkında daha net bilgilere ulaşılabilmektedir.

Atom, molekül ve iyonların elektromanyetik ışınla etkileşimi kuantum mekaniği ile incelenebilir. Moleküller yapılarını daha iyi anlamak için moleküler modelleme yapmak gereklidir. Hesaplamalı teorik yöntemler moleküler mekanik metotlar ve kuantum mekanik metotlar olarak iki ana gruba ayrılır. Moleküler mekanik yöntemlerde moleküllerin özelliklerini ve yapılarını belirlemede klasik fizik yasalarını kullanır. Bu yöntemde kuantum mekanik yöntemlerdeki gibi herhangi bir dalga fonksiyonu ya da Hamiltonyen operatörü kullanılmaz ve moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz sadece çekirdek etkileşimleri temel alınır. Bu nedenle elektronik yapıya ait özellikler elde edilememesine rağmen oldukça hızlı bir yöntemdir. Kuantum mekanik yöntemler ile bir atomun veya molekülün özellikleri kesin olarak saptanabilmektedir. Kuantum mekanik yöntemler kullanılarak molekülün elektronik yapısının belirlenmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu denklem tek elektronlu sistemler dışında analitik olarak çözülememektedir. Bundan dolayı belirli yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel varsayımlar veya yaklaşımlar kullanarak Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümler bulmayı amaçlayan bir teoridir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan yöntemler Yarı-Deneysel Yöntemler ve Ab-initio Yöntemleri olmak üzere iki kısımda ele alınır. Ab-initio hesaplamasında Hartree Fock Self Consistent field (HF-SCF; Öz Uyumlu Alan), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Möller Plesset teorisi (MP2) yaklaşımları kullanılır (Pulay ve ark., 1987). Yarı deneysel hesaplamalarda Hamiltonyen operatörü ile dalga fonksiyonu kullanılır. Fakat elektron–elektron etkileşmesi hesaba katılmaz ve hesaplanan moleküle benzer yapıdaki molekülün deneysel verileri kullanıldığı için hesaplaması daha basittir. Yarı deneysel yöntemler deneysel sonuçları belli sistemler için çok elverişlidir fakat elektronik yapısı tam olarak bilinmeyen bileşikler için tahminde bulunamazlar ve hesaplama sonuçlarında hata oranı yüksektir. Yarı deneysel yöntemler, Ab-initio yöntemlerine göre daha az veriye ihtiyaç duymasına karşın sonuçların güvenilirliği Ab-initio yöntemlerine göre oldukça azdır. Kuantum mekaniğine dayanan Ab-initio Metodu ile molekülün elektronik yapısı ve buna bağlı özellikleri hesaplanabilir (Foresman ve Frisch, 1996). Ab-initio moleküler mekanik yöntemi Yarı Deneysel metodunun aksine ışık hızı (c),

elektronların ve çekirdeklerin kütle ve yükleri ve Plank sabiti gibi veriler dışında deneysel parametreler kullanılmaz. Ab-initio metodunda en yaygın olarak Hartree-Fock yöntemi kullanılır. Bu metotla Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplamalara dâhil edilmeyerek bu itmenin net etkisi düzeltme olarak daha sonra hesaba dâhil edilir. Yoğunluk fonksiyon teorisi DFT (Density Function Teory) yaklaşımında ise elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır. Hartree-Fock metodunun alternatifi olan DFT anlık elektron etkileşimini hesaba katarak deneysel verilere göre daha uyumlu sonuçlar verdiği için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ab-initio Metodu kullanarak kapsamlı teorik hesaplamalar yapmak için Gaussian, Gamess, Hyperchem ve Cache gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır.

Çalışılan molekül, C.I. Disperse Brown 1 ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) bileşiği bir aminoazo benzen türevidir (Seo ve ark., 2005). 11152 renk indeks numarasına sahip bileşik azobenzen boyalarının en önemli grubudur ve düzlemsel olmayan bir yapıya sahiptir (Seo ve ark., 2005). Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile paralel olmayan seviyeler arası π - π etkileşimi molekülün yapısını dengede tutmaktadır (Seo ve ark., 2005).

Suda bilinen şekilde çözünemeyen asetat ipliğini ve tüm sentetik elyafı boyayan boyarmaddeler Pigment boyarmaddeler gibi tamamıyla çözünmezler ve boyama esnasında eser miktarda çözünmüş olarak bulunurlar. Boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde elyafın boyanma işlemi yapılır. Elyaf tarafından çekilen boyarmadde eşit miktarda dispersiyonda yeniden çözeltilmeye geçer. Bu durum boyama işlemi boyunca tekrar eder. Boyarmaddelerin -OH veya -NH₂ gibi gruplara sahip su ile etkileşimi olan fakat non-iyonik olmalarından dolayı suda az miktarda çözünür. Dispersiyon boyarmaddeleri %60'ı azo ve %25'i antrakinon bileşiklerinden oluşmaktadır. Dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılır. N-(2-hidroksietil-) ve N-(2-metoksietil) anilinler'den elde edilen maddeler boyama için gerekli olan eser çözünürlüklere sahiptir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Azoboyarmaddeler organik boyarmaddeler sınıfına girer ve bu grupta önemli ölçüde olup diğer organik boyarmaddeler sayısı kadardır. Hemen hemen tüm boyarmaddelerin yapısında kükürt ve küpe boyarmaddeler hariç azo grubu bulunur. Azot atomları sp² hibritleşmesi ile ya aromatik veya heterosiklik halka ya da enolleşebilen alifatik zincire

bağlı bir grup olan karbon atomlarına bağlanır. Bu sebeble molekül içinde azami bir aril grubu vardır. Azo boyarmaddeler Ar-N=N-R olarak gösterilir. R: Enolleşebilen alkil, aril veya heteroeril olabilir. Geniş renk spektruma sahip ve renk şiddetleri düşük olan alifatik grup içeren azoboyarmaddelerin değişik haslık özellikleri vardır. Buna karşın doğal boyarmaddelerde azo grubuna rastlanmaz. Sentetik olarak elde edilen doğal boyarmaddeler basit olarak yapılması yanısıra değiştirilebilen başlangıç maddeleri ile azoboyarmadde üretilmesine olanak verir. Renk indeksinde boyarmaddelerinin boyama yöntemleri ve kimyasal yapıları etraflıca verilip boyama özellikleri, kimyasal konstitüsü ve ticari ismi açıklanmıştır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Bu çalışmada, Gaussian 09W ve GaussView 5.0 bilgisayar programları kullanarak Disperse Brown 1 bileşiğinin ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) optimize yapısal parametreleri B3LYP metod kullanılarak 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize yapısal parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları,) hesaplandı. Molekülün deneysel verileri ile hesaplanma ile elde edilen dataları karşılaştırıldı (Seo ve ark., 2005). Molekülün spektroskopik yapısını elde edilebilmesi için frekans analiz hesaplamaları yapıldı. Teorik sonuçlar DFT metodu B3LYP 6-31++G (d,p) temel setinde elde edildi. Çalışmadaki Disperse brown ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) bileşiği için 1H and ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri teorik ve deneysel olarak etanol çözücüsü içinde kaydedildi ve değerlendirme yapılırken çözücü etkisi göz önünde bulunduruldu. Teorik veriler DFT / B3LYP 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. Optimizasyondan sonra, 1H and ^{13}C NMR hesaplamaları için Göstergesi Değişmeyen Atomik Orbital (Gauge-Invariant Atomic Orbital, GIAO) metodu kullanıldı (Wolinski ve ark., 1997). Disperse Brown 1 molekülünün UV spektrumu TD-DFT metodu ile elektronik absorpsiyon spektrumu etanol çözücüsünde çalışıldı. Molekülün elektronik özellikleri, HOMO-LUMO enerjileri hesaplandı ve değerlendirildi. Molekülün reaktif davranışının analiz edilebilmesi için moleküler elektrostatik potansiyeli elde edildi. Molekülün Mulliken atomik yükleri hesaplandı.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Moleküler Modelleme

Hesaplamalı teorik yöntemler; moleküler sistemlerin elektronik, yapısal ve spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanması yöntemlerini içerir. Bu yöntemlerde Gaussian, Hyperchem, Ampac, Amber gibi bilgisayar yazılım programlarını kullanarak, moleküllerin yapısal ve spektroskopik birçok özellikleri tespit edilebilir. Bu özelliklerden bazıları; geometrik optimizasyon, IR, Raman titreşim ve UV-Vis spektrum hesaplamaları, moleküler yapının enerjisi, geçiş durumları enerjileri, atomik yükler, moleküler orbitaller, moleküler elektrostatik potansiyeller, NMR spektrumu, nonlineer optiksel durumlar ve termokimyasal özelliklerdir (Frisch, 2009; Hratchian ve ark., 2009).

Moleküler modelleme toplam enerji ifadesi yazabilmek için yapılır. Bir molekülün özelliklerini hesaplamak için sistemin enerjisinin analitik ifadesi bilinmesi gerekir. Eğer sistemin enerjisi analitik olarak bilinirse diğer özellikleri bulunabilir. Enerji ifadelerinden hesaplanan moleküler özellikler aşağıda verilmiştir (Gauss, 2000; Altürk, 2015).

Enerji Türevi	Elde edilebilir özellikler
$\frac{dE}{d\varepsilon_i}$	Dipol moment
$\frac{d^2E}{dx_i d\varepsilon_\alpha}$	Dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde infrared şiddetleri
$\frac{dE}{dx_i}$	Çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları

$$\frac{d^2 E}{dx_i dx_j}$$

Harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşimler
frekanslar

$$\frac{d^2 E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$$

Kutuplanabilirlik

$$\frac{d^3 E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta d\varepsilon_\beta}$$

Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik

$$\frac{d^3 E}{dx_i d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$$

Kutuplanabilirlik türevi; Raman şiddeti

Not: E; toplam elektronik enerji, x; atomik koordinatlar, ε ; elektrik alan bileşeni

Hesaplamalı teorik yöntemler; Moleküler Mekanik Metotlar ve Kuantum mekanik metotlar olarak iki ana gruba ayrılır.

2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde moleküllerin özelliklerini ve yapılarını belirlemede klasik fizik yasalarını kullanır. Bu yöntemde kuantum mekanik yöntemlerdeki gibi herhangi bir dalga fonksiyonu ya da Hamilton operatörü kullanılmaz. Molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Büyük sistemlerde atom sayısının artmasıyla enerji karmaşık hale gelir ve hesaplama yapmak zorlaşır. Bu nedenle moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz sadece çekirdek etkileşimleri temel alınır. Elektron etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır.

Bu yöntemle on binlerce atom içeren büyük organik bileşiklerin bile temel hal hesaplamaları yapılabilir. Bu yöntem oldukça hızlı olması ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplanabilmesine karşın molekül elektronları hesaba katılmadığı için elektronik yapıya bağlı özellikler elde edilemez (Mueller, 2001).

2.1.2. Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekanik yöntemler ile bir atomun veya molekülün özellikleri kesin olarak saptanabilmektedir. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda molekülün elektronik yapısının belirlenmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu denklem tek elektronlu sistemler dışında analitik olarak çözülememektedir. Bundan dolayı belirli yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Kuantum mekaniksel yöntemler çok elektronlu sistemlerde bazı matematiksel yaklaşımlar kullanarak Schrödinger denklemini çözmeyi amaçlayan bir teoridir.

Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniği hem parçacık özelliği hem de dalga özelliğini gösteren elektronları inceler (Schiff, 1968). Dalga fonksiyonu bir kuantum sistemi hakkında bize her bilgiyi veren bir araçtır. Avusturyalı fizikçi olan Erwin Schrödinger dalga fonksiyonunun uzaya ve zamana bağlı değişimini gösteren denklemi ilk bulan kişidir. Bu sebeple bu denklem Schrödinger denklemi olarak anılmaktadır (Schrödinger, 1926).

Schrödinger denklemi bir parçacığın dalga fonksiyonunu açıklar.

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

Bu denklemde, Ψ dalga fonksiyonu, m parçacığın kütlesi, h Plank sabiti ($\hbar = h/2\pi$) ve V parçacığın hareket ettiği potansiyelidir. Dalga fonksiyonu ile kompleks eşleniğinin çarpımı parçacığın olasılık dağılımını verir. ($\Psi^*\Psi$, sıklıkla $|\Psi|^2$ şeklinde yazılır.)

Parçacığın enerjisi ve diğer birçok özellikleri Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilebilir. Kuantum mekaniği söz konusu olduğunda işlemciler (operatörler) devreye girer yani ∇^2 Laplace operatörünü temsil eder. Bu ifade

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ dir.} \quad (2.2)$$

Potansiyel V , zamana bağılı bir fonksiyon değilse Schrödinger denklemi değişkenlerin ayrılması olarak bilinen matematiksel yöntemin kullanılmasıyla basitleştirilebilir.

Eğer dalga fonksiyonunu zaman ve uzayın çarpım fonksiyonu olarak yazarsak,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\tau(t) \quad (2.3)$$

ve yeni fonksiyonları denklem (2.1) de yerine yazarsak iki denklem elde ederiz, biri zamandan bağımsız parçacığın konumuna bağlı diğeri ise yalnızca zaman fonksiyonu olur. Biz problemlerde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi üzerinde yoğunlaşacağız ve bu denklem:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \text{olarak yazılır.} \quad (2.4)$$

Bu denklemde H , Hamiltonyen'i temsil eder ve klasik mekanik kavramıdır. Parçacığın toplam enerjisini gösteren bir operatördür. E Parçacığın enerjisi ve V potansiyel enerjisini temsil etmektedir.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad \text{olarak ifade edilir.} \quad (2.5)$$

Denklem (2.4) için çeşitli çözümler molekülün farklı sabit durumlarına tekabül eder. En düşük enerjili olanı *temel hal* olarak adlandırılır (Foresman ve Frisch, 1996).

Moleküler Hamiltonyen

Moleküler bir sistem için Ψ , molekül içindeki elektronların ve çekirdeğin konumlarının dalga fonksiyonudur ve bu sırasıyla \vec{r} ve \vec{R} vektörleri olarak verilecektir.

Hamiltonyen potansiyel ve kinetik enerji terimlerinden oluşur.

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

Kinetik enerji moleküldeki tüm parçacıkların ∇^2 nin toplamıdır:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \text{ ile ifade edilir.} \quad (2.7)$$

Potansiyel enerji bileşeni her bir yüklü yapı çifti arasındaki Coulomb itme kuvvetidir. (Her bir atomik çekirdek tek yüklü kütle olarak ele alınır.)

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \text{ dir.} \quad (2.8)$$

Burada Δr_{jk} iki parçacık arasındaki uzaklıktır ve e_j, e_k ise j ve k parçacıklarının yükleridir. Bir elektron için, -e elektron yükü buna karşın bir çekirdek için Ze çekirdeğin yüküdür ve Z ise o atomun atom numarasıdır. Böylece,

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_i^{elekt} \sum_I^{çekir} \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{elekt} \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{çekir} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right) \quad (2.9)$$

İlk terim elektron-çekirdek çekimine, ikinci terim elektron-elektron itmesine ve üçüncü terim çekirdek-çekirdek itmesine karşılık gelir (Foresman ve Frisch, 1996).

Atomik birimler

Kuantum kimyasının temel denklemleri, belirli sabitlerin sadeleşmesiyle oluşan birimlerle ifade edilir. Uzunluğun atomik birimi Bohr yarıçapıdır ve

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917725 \text{ \AA}$$

eşitliği ile verilir. Koordinatlar a_0 tarafından bölünerek Bohr yarıçapına dönüştürülebilir. Enerjiler Hartree ile ölçülür ve aralarındaki uzaklık 1 Bohr olan iki elektron arasındaki Coulomb itmesi olarak tanımlanır.

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0}$$

Kütlelerde elektron birim kütle ifadesiyle verilir.

$$m_e = 1 \text{ (Foresman ve Frisch, 1996)}$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı Schrödinger denkleminin çözümünü basitleştirmek için kullanılan birçok yaklaşımdan ilk olanıdır (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşım genel moleküler problemde çekirdek ve elektron hareketlerini ayırarak basitleştirir. Bu yaklaşım dikkate değerdir çünkü bir çekirdeğin kütlesi bir elektronun kütlesinden binlerce kat daha büyüktür. Çekirdekler elektronlara göre çok yavaş bir şekilde hareket eder ve elektronların çekirdek konumu içinde konumlarını anlık olarak değiştirme reaksiyonu gösterirler. Böylece, moleküler sistem içerisinde elektron dağılımı çekirdeklerin konumlarına bağlıdır fakat hızlarına bağlı değildir. Başka bir deyişle elektronlara göre çekirdekler sabit görülür ve elektronların hareketi sabit bir çekirdekler alanında oluyormuş gibi açıklanabilir.

Moleküler sistem için tam Hamiltonyen şu şekilde yazılabilir:

$$H = T^{elek}(\vec{r}) + T^{çek}(\vec{R}) + V^{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{elek}(\vec{r}) + V^{çek}(\vec{R}) \quad (2.10)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmını bağımsız olarak çözülmesine olanak sağlar. Bu sebeple çekirdekler için kinetik enerji terimini ihmal eden elektronik Hamiltonyen oluşturabiliriz:

$$H^{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_I^{çekir} \left(\frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j < i} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{çekir} \sum_{J < I} \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (2.11)$$

Temel fizik sabitleri atomik birimlerin kullanılması ile sadeleştirilebilir.

Bu Hamiltonyen sabit çekirdek alanında elektronların hareketini açıklayan Schrödinger denkleminde kullanılır.

$$H^{elek}\psi^{elek}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{eff}(\vec{R})\psi^{elek}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.12)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin çekirdek potansiyel fonksiyonunu E^{eff} verecektir. Bu çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistem için potansiyel enerji yüzeyini tanımlar.

Böylece, E^{eff} nükleer Hamiltonyen için de etkin potansiyel olarak kullanılır.

$$H^{nucl} = T^{nucl}(\vec{R}) + E^{eff}(\vec{R}) \quad (2.13)$$

Bu Hamiltonyen nükleer hareket için Schrödinger denklemi içinde kullanılır ve çekirdeklerin titreşim, dönme ve geçiş hallerini açıklar. Nükleer Schrödinger denkleminin en azından yaklaşık olarak çözümü moleküllerin titreşim spektrumu için gereklidir (Levine, 1991; Hinchliffe, 1988; Foresman ve Frisch, 1996).

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan yöntemler yarı-deneysel yöntemler ve Ab-initio yöntemleridir.

2.1.2.1. Semi-Ampirik (Yarı Deneysel) Yöntemler

Yarı Deneysel hesaplamalarda Hamiltonyen operatörü ile dalga fonksiyonu kullanılır. Ancak kullanılan Hamiltonyen operatöründe elektron–elektron etkileşmesine ait iki elektron integralleri hesaba katılmadığı ve integraller için hesaplanan moleküle benzer yapıdaki moleküllerin deneysel parametrelerini kullanıldığı için daha basittir.

Yarı deneysel yöntemler deneysel sonuçları belli sistemler için çok elverişlidir fakat tam olarak bilinmeyen bileşikler için tahminde bulunamazlar. Biyolojik moleküller için kullanıldığında deneysel verileri hem uyumlu hem de hızlı hesaplama yaptığından avantaj sağlayabilir.

Yarı deneysel yöntemler, Ab-initio yöntemlerine göre daha az veriye ihtiyaç duymasına karşın sonuçların güvenilirliği Ab-initio yöntemlerine göre oldukça azdır. Moleküler geometri ve enerjilerinin tahmininde iyi sonuçlar verir. Buna ek olarak kimyasal bağların oluştuğu ve kırıldığı tepkimeleri açıklama konusunda oldukça iyidir. MNDO, MNDO/3, PM3, CNDO, ZDO, AMI gibi metotlar yarı deneysel yöntemleri içeren metotlardır.

2.1.2.2. Ab-initio Metodu

Kuantum mekaniğine dayanan Ab-initio Metodu ile molekülün elektronik yapısı ve buna bağlı özellikleri hesaplanabilir (Foresman ve Frisch, 1996). Latince 'başlangıçtan itibaren' anlamına gelen Ab-initio metodu moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine ışık hızı (c), elektronların ve çekirdeklerin kütle ve yükleri ve Plank sabiti harici deneysel parametreler kullanılmaz. Geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması uyarılmış veya bozulmuş durumları hesaplaması yüksek kalitede sonuçlar sağlama sebebiyle büyük avantaj sağlar ve molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Bu yöntem moleküldeki atom ve elektron sayısı arttıkça hesaplama zorlaşacağından çok büyük moleküllere uygulamak pek mümkün değildir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre fazla uzun olması ve bilgisayarlarda fazla alan kaplamasından dolayı dezavantaj sağlayabilir. Bu yöntemle hem sıvı fazda hem de gaz fazında hesaplamalar yapılabilir. Hesaplama süresi, atom ve moleküler sistemdeki elektron sayısına bağlıdır. Ab-initio hesaplamasında Hartree Fock Öz Uyumlu Alan metodu (Hartree Fock Self Consistent field, HF-SCF), yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılır (Pulay ve ark., 1987).

Moleküllerin yapılarının belirlenmesi, elektronik, spektroskopik ve lineer olmayan optik özellikleri araştırmak için bu metotlar çok uygundur. Ab-initio metodunda merkezi alan yaklaşımı göz önüne alınır ve hesaplamalarda en yaygın olarak Hartree-Fock yöntemi kullanılır. Bu metotla Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplamalara dâhil edilmeyerek bu itmenin net etkisi düzeltme olarak daha sonra hesaba dâhil edilir. Ayrıca HF yaklaşımıyla molekülün geometrisinin incelenmesi ve molekül frekanslarının

hesaplanmasında yararlanır. DFT yaklaşımı elektron olasılık yoğunluğu hesabına dayanır. Ab-initio hesaplamasında öncelikle sistemin potansiyel ve kinetik enerjisini içeren bir hamiltonyen işlemcisi yazılır. Schrödinger denkleminin çözülmesi için oluşturulan hamiltonyen sistemin bütün verilerini içerisinde barındıran dalga fonksiyonuna uygulanır. Dalga fonksiyonu olarak Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılarak sistemin enerjisinin minimum olduğu durum elde edilir.

Ab-initio Metodu kullanarak kapsamlı teorik hesaplamalar yapmak için Gaussian, Gamess, Hyperchem ve Cache gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır.

2.1.2.3. Hartree-Fock Metodu

Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşımı kullanılır. Merkezi alan yaklaşımına göre moleküldeki ya da atomdaki bir elektron, diğer elektronların ve çekirdeğin oluşturduğu bir ortalama potansiyel içinde hareket eder. Merkezi alan yaklaşımında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplamaya dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Tüm elektronlar için tekrarlanır ve bir döngü oluşturulur. Oluşturulan döngü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir seti elde edilir. Bu set ortalama küresel potansiyel için kullanılarak minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu bulununca döngü sonlandırılır.

Hartree-Fock metodu atom fiziği ve kuantum kimyasında önemli rol oynar. Eğer tüm rölativistik etkiler ihmal edilirse ve Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılırsa bir hidrojen atomunun elektronik hamiltonyeni atomik birimlerle şu şekilde yazılabilir($Z=1$)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{R^2} \quad (2.14)$$

İlgili özdeğer (eigenvalues) denklemi çözümleri analitik olarak elde edilebilir. (Eisberg ve ark., 1985) değişkenleri ayırma yardımıyla ($\psi_{\vec{r}} = R(r)A(\theta, \phi)$) burada açısız

bağımlılık küresel harmonikler $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ olur ve radyan bağımlılık denklemin çözümü ile verilir:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right] + 2 \left(E_n - \frac{1}{r^2} \right) R(r) = l(l+1) \frac{R(r)}{r^2} \quad (2.15)$$

Bununla birlikte moleküller ve bir elektrondan fazla atomlar için, Hamiltonyen elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini hesaba katmalı. N elektronlu bir molekül için ve M çekirdeği \vec{R}_K konumunda, atom numaraları (K=1,2,...,M) Hamiltonyen,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

Burada $r_{iK} = |\vec{r}_i - \vec{R}_K|$ ve $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

İtme teriminden dolayı $\frac{1}{r_{ij}}$ Schrödinger denklemi bu Hamiltonyen için ayrılamaz. Buna ek olarak, eğer birden fazla atom varsa küresel simetri kaybolur. Bu durumlarda bilinen çözümler yoktur ve bu problemi çözmek için en iyi yaklaşım nümerik olarak yaklaşım dalga fonksiyonunu hesaplamaktır. Schrödinger denklemini atomlar ve moleküller için yaklaşık çözümünün hesaplanmasında en iyi metotlardan biri Hartree-Fock öz uyumlu alan metodudur (Rosa, 2014).

2.1.2.3.1. Hartree SCF metot

2.1.2.3.2. Hartree çarpanı (product)

Çok elektronlu sistemlerde toplam dalga fonksiyonu yazmak için, etkileşimsiz N elektronlu bir sistem düşünülür verilen V(r) potansiyeli Hamiltonyen varlığıyla

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i),$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

$\hat{h}(i)$ operatörü öz fonksiyon (eigenfunction) setine sahip ve uzaysal orbitaller $\varphi_j(\vec{r}_i)$,

Örneğin; $\hat{h}(i)\varphi_j(\vec{r}_i) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}_i)$.

Hamiltonyen bir elektronlu hamiltonyenlerin toplamıdır. Sistemin toplam dalga fonksiyonu her bir elektronu açıklayan uzay orbitallerin basit çarpımıdır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \text{ dır.} \quad (2.18)$$

Bu Hartree çarpanı olarak adlandırılır ve:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 = \epsilon_a + \epsilon_b + \dots + \epsilon_k \quad (2.19)$$

Ortanormalize uzaysal olarak farz edilir ve böylece normalize toplam dalga fonksiyonu olur (Rosa, 2014).

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

2.1.2.3.3. Birinci dereceden pertürbasyon (First order perturbation)

Helyum atomunun pertürbasyonunu hatırlayalım (Levine, 2009). Çok elektronlu atomlar ve moleküller için sıfırıncı derece yaklaşım çözümü elde etmek etkileşimsiz elektron varsayımı problemi çözerek ve sonra pertürbasyon teorisi kullanarak temel seviyede toplam enerji için düzeltme kullanarak mümkündür.

Elektronlar arasındaki etkileşimi ihmal ederek, hamiltonyen denklem (2.17) teki gibi yazılabilir. Burada her bir $\hat{h}(i)$ ($i= 1,2$) denklemdeki $Z=2$ forma sahiptir. Uzaysal orbitaller analitik olarak hesaplanabilir (Pauli prensibine göre aynı orbitalde en fazla iki

elektron olabilir) sıfırcı sıra yaklaşım enerjisi her bir elektronun enerjilerinin toplamıdır. (Denklem(2.19)). Daha sonra enerjideki ΔE düzeltmesi birinci sıra pertürbasyon teorisini kullanarak hesaplanabilir, burada pertürbasyon elektronlar arasındaki Coulomb potansiyelidir:

$$\Delta E = \langle \Psi | 1/r_{12} | \Psi \rangle$$

Hartree çarpanı (product) kullanarak:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \\ &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \right] \end{aligned}$$

On elektrona genelleştirirsek

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \langle \Psi | 1/r_{ji} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \int d^3 r_i \int d^3 r_j \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) \times \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) \end{aligned} \quad (2.20)$$

2.1.2.3.4. Varyasyon Teoremi

Verilen ayrık spektrumlu özdeğerli zamandan bağımsız hamiltonyen \hat{H} ve bunun en düşük özdeğeri enerji ε_0 ve verilen normalize durum $|\phi\rangle$

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq \varepsilon_0 \quad (2.21)$$

\hat{H} 'ın özfonksiyonlarının tam ve ortanormal setine $\{|\Psi_i\rangle\}$ göre hali genişleterek $|\phi\rangle$ ve enerjinin beklenen değeri hesaplanarak bu bağıntı kolaylıkla ispatlanabilir.

$$|\phi\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \Rightarrow \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_i c_i^* c_i \varepsilon_i \geq \varepsilon_0.$$

Burada eşitlik sadece $|c_0|=1$ ve $c_j = 0$ ($j = 1, 2, \dots$) olduğunda doğrudur.

Örneğin, $|\phi\rangle = |\Psi_0\rangle$.

Bu hiçbir deneme fonksiyonu sistemin temel durum enerji değerinden düşük beklenen enerji değerine sahip olamayacağı anlamına geliyor (Rosa, 2014).

2.1.2.3.5. Hartree Metodu

Hartree metodu pertürbasyon teorisinin birkaç adım ilerisine gider ve aslında varyasyondur. Uzay orbitallerden elde edilen olasılık yoğunluğu tarafından verilen yük dağılımı tarafından elde edilen Coulomb potansiyelini tekrar tekrar hesaplayarak convergent (çakışan) çözümü arar (öz uyumlu alan, SCF). Hartree SCF metodunu sezgili fiziksel tartışmalarla geliştirdi. Her elektron tek bir parçacık Schödinger denklemini çekirdek ve N-1 diğer elektronlar tarafından maruz kalarak yönetilir (Blinder, 1965).

Dalga denklemlerini hesaplama yöntemi bir sıfırıncı sıra yaklaşım adımıyla $\varphi_i(\vec{r}_i)$ başlar. Her bir elektron için deneme varyasyonel uzay seçilir, varyasyonel parametre değerleri hesaplanır ki bu $\varphi_i^{(0)} = \varphi_i$ yi elde etmek için $\langle \varphi_i | \hat{h}^{(0)}(i) | \varphi_i \rangle$ minimize eder. Burada $\hat{h}(i)$ elektron i için bir elektron hamiltonyenidir:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{iK}} \quad (2.22)$$

Bir sonraki tekrarlama, birim zamanda bir elektron için, varyasyonel parametreleri hesaplayacak bu $\varphi_i^{(1)} = \varphi_i$ yi bulmak için $\langle \varphi_i | \hat{g}_{SCF}^{(1)}(i) | \varphi_i \rangle$ minimize edilir,

burada
$$\hat{g}_{SCF}^{(1)} = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} v_{ij}^{(1)}(\vec{r}_i) \quad (2.23)$$

ve v_{ij} elektron i tarafından maruz bırakılan ve elektron j tarafından üretilen potansiyeldir.

$$v_{ij}^{(1)}(\vec{r}_i) = \int d^3 r_j \frac{|\varphi^{(0)}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}}$$

n. tekrarlama için:

$$v_{ij}^{(n)}(\vec{r}_i) = \int d^3 r_j \frac{|\varphi^{(n-1)}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} \quad (2.24)$$

Hesaplama birinde diğerine önemli değişiklik olmayana kadar devam eder. Yakınlaşmadan (Convergence) sonra, son orbitaller seti $\{\varphi_i^{(f)}\}$ yaklaşık dalga fonksiyonunu verir.

SCF yaklaşımında, atomun enerjisi buna eşit değildir:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{(f)} | \hat{g}_{SCF}^{(f)}(i) | \varphi_i^{(f)} \rangle$$

Çünkü bu durumda elektronik itme potansiyeli iki kez toplanır. Toplam enerji E denklem (2.16) da verilen \hat{H} ile $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ hesaplanır.

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle$$

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{(f)} | \hat{h}(i) | \varphi_i^{(f)} \rangle +$$

$$+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \int d^3 r_i \int d^3 r_j \varphi_i^{(f)*}(\vec{r}_i) \varphi_j^{(f)*}(\vec{r}_j) \times$$

$$\frac{1}{r_{ij}} \varphi_i^{(f)}(\vec{r}_j) \varphi_j^{(f)}(\vec{r}_j). \quad (2.25)$$

Denklem (2.20) da pertürbasyon teorisinde birinci sıra düzeltme kullanarak elde edilen sonuçla bu sonuç çok benzerdir. Hartree metodu kullanarak orbitallerin tekrarlanarak hesaplanması ilerleme sağladı.

Bununla birlikte Hartree metoduyla ilgili problemler vardır. Her bir uzay orbitaline iki elektrondan daha fazla konulmasa bile Pauli özel ilkesinin güçlü ifadesini sağlamak için Hartree çarpanı ile bir anti-simetrik toplam dalga fonksiyonu yazmanın hiç yolu yoktur. Bu problem Vladimir Fock ve John Slater tarafından belirlendi ve düzeltildi (Rosa, 2014).

2.1.2.3.6. Uzaysal (Spatial) orbitaller ve spin orbitalleri

Bir orbital tek bir elektronun dalga fonksiyonu olarak tanımlanır. Bir molekül içinde elektronların uzaysal dağılımı uzaysal orbitaller olarak tanımlanabilir $\varphi(\vec{r})$, burada olasılık yoğunluğu elektronu bulmak için verilen \vec{r} konumda $|\varphi(\vec{r})|^2$ dir.

Bununla birlikte bir elektronun spinini açıkça belirtmek gerekli olduğu için uzay orbitali bir elektronu tamamen açıklamak için yeterli değildir. Bu niceliği açıklamak için iki ortanormal fonksiyonu $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ temsil eden sırasıyla spin yukarı ve aşağı tam bir set oluşturulur. Eş zamanlı olarak parçacığın spin ve uzaysal dağılımı açıklayan bir fonksiyon tanımlamak mümkündür. Böyle bir fonksiyon spin orbitali olarak adlandırılır ve $x(\vec{x}) = x(\vec{r}, \omega)$ şeklinde gösterilir.

Her bir uzay orbitali $\varphi_{\vec{r}}$ için mümkün olan iki spin orbitali vardır (Szabo ve Ostlund, 1996; Rosa, 2014).

$$x(\vec{x}) = \begin{cases} \varphi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \varphi(\vec{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.26)$$

2.1.2.3.7. Slater Determinantları

Pauli dışlama ilkesi bir antisimetrik toplam dalga fonksiyonu tarafından ayırt edilemez fermionların bir sistemi olarak açıklanması gerektiğini ifade eder. İki elektronlu durumda antisimetrik dalga fonksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{2} [X_1(\vec{x}_1)X_2(\vec{x}_2) - X_1(\vec{x}_2)X_2(\vec{x}_1)]. \quad (2.27)$$

N elektron durumu için, antisimetrik dalga fonksiyonu spin orbitallerinin bir Slater determinantı olarak yazılabilir (Rosa, 2014).

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(\vec{x}_1) & X_2(\vec{x}_1) & \dots & X_N(\vec{x}_1) \\ X_1(\vec{x}_2) & X_2(\vec{x}_2) & \dots & X_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(\vec{x}_N) & X_2(\vec{x}_N) & \dots & X_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.28)$$

2.1.2.3.8 Fock Operatörü

İki elektronlu ve verilen bir $|\phi\rangle$ seviyede denklem (2.27) deki gibi bir sistem düşünülür, beklenen enerji değeri $E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$

$$E = \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 [X_1^*(\vec{x}_1)X_2^*(\vec{x}_2) - X_1^*(\vec{x}_2)X_2^*(\vec{x}_1)]$$

$$\hat{H} [X_1(\vec{x}_1)X_2(\vec{x}_2) - X_1(\vec{x}_2)X_2(\vec{x}_1)],$$

Burada \hat{H} denklem ikide verilen moleküler hamiltonyendir

Böylece,

$$E = \langle 1|\hat{h}|1\rangle + \langle 2|\hat{h}|2\rangle + \\ + \int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \left[X_1^*(1)X_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_1(1)X_2(2) - X_1^*(1)X_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} X_1(2)X_2(1) \right]$$

Burada $\langle i|\hat{h}|i\rangle = \int dx_i X_i^*(x_i) \hat{h}(i) X_i(x_i)$

Tekrar N elektronlu duruma dönersek, E'yi minimize etmenin özdeğerler denklemi çözmek ile eşit olduğunu görmek mümkündür (Szabo ve Ostlund, 1996).

$$\hat{f}(i)X_i(x_i) = \varepsilon_i X_i(x_i), \quad (2.29)$$

Burada

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i} [J_j(i) - K_j(i)], \quad (2.30)$$

$$J_j(i)X_i(x_i) = \left[\int d\vec{x}_j X_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} X_j(x_j) \right] X_i(x_i), \quad (2.31)$$

Ve

$$K_j(i)X_i(x_i) = \left[\int d\vec{x}_j X_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} X_j(x_j) \right] X_i(x_i) \quad (2.32)$$

Operatörler J ve K Coulomb ve Exchange operatörleridir. Operatör $\hat{f}(i)$ Fock operatörü diye adlandırılır (Rosa, 2014).

2.1.2.3.9. Hartree-Fock Metodu

Fock operatörü diğer elektronlar tarafından üretilen etkin potansiyeli tarafından eklenen bir elektron Hamiltonyeni için bir yaklaşımdır. Her nasılsa, $\hat{h}(i)$, Hartree metodunda operatör $\hat{g}_{SCF}^{(n)}(i)$ denklem (2.23)'ün ilerlemiş versiyonudur çünkü Fock operatörü elektronların fermion doğasının karakteristiğini göz önünde bulundurur. Hartree-Fock

Metodunu kullanarak hesaplamaların algoritması temelde Hartree metoduyla aynı adımları izler (Rosa, 2014).

2.1.2.3.10. Roothan Denklemleri

Hartree-Fock hesaplamalarını yapmak için mümkün olan örnek fonksiyonlarının bir seti atomik orbitallerin bir setidir. Bu her bir elektron orbitali *Atomik Orbitallerin Bir Lineer kombinasyonu* anlamına gelir:

$$X_i = \sum_{k=1}^B C_k^i X_k^{OA} . \quad (2.33)$$

Bunu Hartree-Fock denklemlerine yazarak Roothan denklemlerini elde etmek mümkündür (Roothaan, 1951).

$$FC=SC_{\epsilon} , \quad (2.34)$$

Burada F, $\langle X_i | \hat{f} | X_j \rangle$ elementleriyle matristir ve Fock matrisi olarak adlandırılır, S, temel fonksiyonlarının ($\langle X_i^{AO} | X_j^{AO} \rangle$) örtüşme matrisidir, ϵ ise orbital enerjileri matrisi ve C, fonksiyonel $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ i minimize etmek için değiştirilmiş coefficient matrisidir (Rosa, 2014).

2.1.2.4. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Function Theory)

Yoğunluk fonksiyon teorisi temeline dayanan metotlar 1920'den sonra kuantum mekanik araştırmalarda özellikle Thomas -Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950'lerde kuantum kimyasındaki temel çalışmasından sonra türetilmiştir (Thomas, 1927; Fermi, 1927; Dirac, 1929; Slater, 1951, 1953). DFT yaklaşımı elektron yoğunluğunun temel fonksiyonları yoluyla elektron korelasyon modelinin bir stratejisine dayanır.

Böyle modeller modern çıkış yollarını 1964'te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine borçludur ve temel hal enerji ve yoğunluk ortaya çıkararak biricik fonksiyonun varlığını

gösterir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bununla birlikte bu teorem bu fonksiyel formu sağlamaz.

Kohn ve Sham çalışması sonrasında (Kohn ve Sham, 1965), fonksiyonel yaklaşım şu anki DFT metotları elektronik enerjiyi birçok terime ayrılmasıyla kullanıldı.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.35)$$

Burada E^T ; kinetik enerji terimi (elektronların hareketinden kaynaklanan), E^V ; çekirdek çiftleri arasındaki itmenin ve çekirdek elektron çekim çekiminin potansiyel enerji terimlerini içerir, E^J ; elektron elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da açıklanabilir.) ve E^{XC} ; “Exchange correlation” (değiş – tokuş korelasyon) terimidir ve elektron elektron etkileşimlerinin geriye kalan bölümünü içerir. Çekirdek-çekirdek itmesi hariç tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonudur, E^J elektron yoğunluğu şu ifadeyle verilir:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 \quad (2.36)$$

$E^T + E^V + E^J$ ise yük dağılımının ρ klasik enerjisine karşılık gelir. E^{XC} terimi denklem (2.35) de enerjide kalan terimlere tekabül eder.

- Değişim enerjisi kuantum mekanik dalga fonksiyonunun asimetrik olmasından ileri gelir.
- Tek elektronların hareketleri içerisinde dinamik korelasyon.

Hohenberg ve Kohn, Exchange correlation (E^{XC}) teriminin tamamen elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterilebileceğini kanıtladı. Pratikte, E^{XC} spin yoğunlukları ve bu spinlerin muhtemel gradyentlerini içeren bir integral olarak yazılırsa,

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.37)$$

ρ_α ; α spin yoğunluğunu, ρ_β ; β spin yoğunluğunu belirtir ve ρ ; $(\rho_\alpha + \rho_\beta)$ toplam elektron yoğunluğunu belirtir.

E^{XC} genellikle, değiş tokuş “Exchange” ve korelasyon “correlation” bölümleri olarak belirtilir, fakat aslında sırasıyla aynı spin ve karışık spin etkileşimlerine tekabül eder.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.38)$$

Üç terim de elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır ve sırasıyla değiş tokuş fonksiyonları ve korelasyon fonksiyonları olarak adlandırılan denklem (2.38)’ün sağ tarafındaki iki bileşeni tanımlayan fonksiyonlardır. Her iki bileşen iki ayrı şekilde olabilir: “Local” fonksiyonlar yalnızca elektron yoğunluğuna ρ bağlıdır (Vosko ve ark., 1980). Buna karşın “Gradient-corrected” fonksiyonlar hem ρ ve hem de $\nabla\rho$ gradientine bağlıdır.

şimdi birkaç örnek fonksiyonlara bakacağız. Temel değişim fonksiyonu neredeyse her zaman şu şekilde tanımlanır (Dirac, 1930; Parr ve Yang, 1988, 1989).

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 \vec{r} \quad (2.39)$$

Burada ρ , \vec{r} ’nin bir fonksiyonudur. Bu form sabit elektron gazının değişim enerjisini tekrar oluşturmak için geliştirildi. Bununla birlikte moleküler sistemlerin açıklanmasında zayıflığı vardır.

Berke 1988’de LCD Exchange fonksiyonu temel alan “Gradient-Corrected Exchange” fonksiyonunu formüle etti (Becke, 1988). şimdi geniş bir kullanımı vardır:

$$E_{Berke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} X^2}{(1+6\gamma \sin h^{-1} x)} d^3 \quad (2.40)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$ dir. γ ise inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerine uymak için seçilen bir parametredir ve Berke değerini 0.0042 Hartree olarak tanımlar. Denklem (2.40), Berke’nin fonksiyonu yerel LDA exchange fonksiyonu düzeltmesi olarak tanımlanır ve birçok LDA fonksiyon eksikliklerine çözüm olarak başarılıdır.

Benzer şekilde, Lokal ve Gradient-Corrected Exchange fonksiyonları vardır. Örneğin, aşağıda Perdew ve Wang'ın korelasyon fonksiyonlarının local bölümünün formülü (Perdew ve Wang,1992):

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

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

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.41)$$

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

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

r_s : yoğunluk parametresini ve, ζ : relative spin polarizasyonu ifade eder. $\zeta=0$, eşit α ve β yoğunluklarını belirtir, $\zeta=1$, tüm α yoğunluğuna tekabül eder, $\zeta=-1$, tüm β yoğunluğuna karşılık gelir. Burada $f(0) = 0$ ve $f(\pm 1) = 1$ dir.

ε_C için genel ifade hem r_s hem de ζ yi içerir.

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

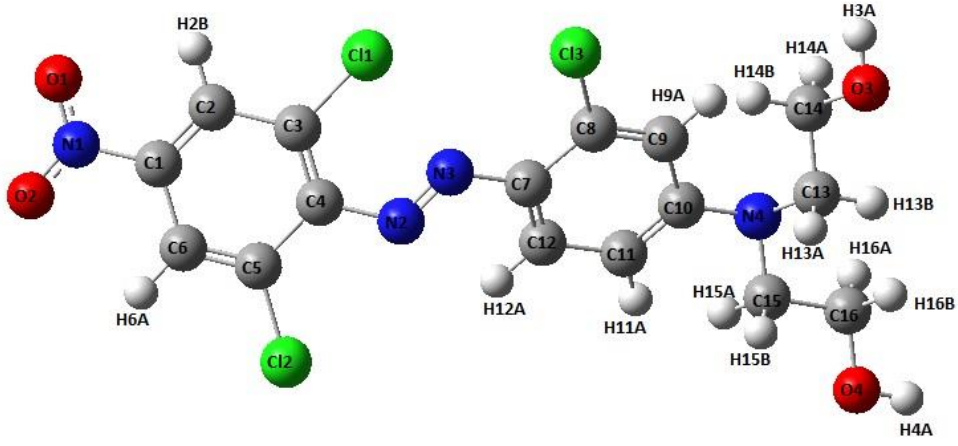
$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \quad (2.42)$$

r_s denklem (2.42) de, hariç G'nin tüm argümanları sabit elektron gazlarının doğru hesaplanmasını yeniden oluşturmak için Perdew ve Wang tarafından seçilmiş parametrelerdir. $\varepsilon_C(r_s, 0)$, $\varepsilon_C(r_s, 1)$ ve $-a_C(r_s)$ nin her birini hesaplamak için kullanıldığında parametre setleri G için değişir (Slater, 1974; Miehlich, 1989; Foresman ve Frisch, 1996).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kuantum Mekanik Hesaplamalar

Bu tez de çalışılan disperse brown 1 bileşiğinin hesaplamaları Gaussian 09 ve Gaussview 5,0 görüntüleme paket programları ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapıldı (Frisch ve ark., 2009; Dennington ve ark., 2009). Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevinin alınması işlemidir ve moleküler yapı geometrisinin en düşük enerjide olduğu titreşim frekansları elde edildi. Titreşim frekansları enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinin alınma işlemidir. Titreşim frekanslarının işaretlenmesi Veda programına göre elde edildi (Jamróz, 2013). Disperse Brown bileşiğinin ¹H and ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde etanol çözücüsünde ve yaygın olarak kullanılan ve doğru sonuçlar veren Göstergesi Değişmeyen Atomik Orbital (Gauge-Invariant Atomic Orbital, GIAO) methodu kullanılarak hesaplandı (Bader, 1990; Keith ve Bader, 1993; Cheeseman ve ark., 1996). Molekülün görünür bölge spekturumu (UV-Visible) elektronik geçişler 200-600 nm aralığında B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde etanol çözücüsü kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar yardımıyla molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) enerjisi, en düşük boş moleküler orbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) enerjisi, dipol momentler ve elektronik geçiş enerjileri hesaplandı. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve çeşitli ayrıntılı reaktif ayırt edici tanımlayıcılar (kimyasal sertlik (chemical hardness), kimyasal potansiyel (chemical potential), elektrofilik indeks, (electrophilicity index), yumuşaklık (softness), dipol moment, elektronegatiflik, iyonlaşma potansiyeli (ionization potential) ve elektron eğilimi (electron affinity)) hesaplandı. Atomik yükler Mulliken population analysis kullanılarak elde edildi.



Şekil 3. 1. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün teorik optimize geometrik yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Geometrik Yapılar

Molekülün optimize yapısal parametreleri B3LYP method kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplandı. $C_{16}H_{15}C_{13}N_4O_4$ molekülünün atomik numaraları şekil 3.1’de gösterildi. 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak geometrik optimize yapısal parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları,) hesaplandı. Ayrıca elde edilen optimize yapı titreşim frekans hesaplamasında da kullanıldı. Seo ve ark. (2005)’e göre molekülün deneysel verileri ile kuantum mekaniksel olarak hesaplanan dataları çizelge 4.1’de verildi ve karşılaştırıldı. Hesaplanan parametreler ile deneysel verilerin birbiri ile uyum içinde olduğu gözlemlendi. 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP metodu kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları CI-C atomlarının 1,732 – 1,745 Å arasında olduğu ve bu aralığın Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel olarak elde edilen 1,750 – 1,756 Å arasındaki datalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Optimize edilmiş O1-N1 bağ uzunluğunun 1,228 Å hesaplanmış ve Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel veri olan 1,213 Å dan 0,015 Å daha uzundur. O2-N1 bağ uzunluğunun 1,228 Å hesaplanmış ve Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel veri olan 1,233 Å dan 0,005 Å daha kısadır. O-C atomlarının bağ uzunlukları 1,429 – 1,439 Å arasında teorik olarak hesaplandı ve bu aralığın Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel olarak elde edilen 1,423 – 1,425 Å arasındaki datalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. N2-N3 azot atomlarının hesaplanmış bağ uzunluğu 1,264 Å olduğu ve Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel veri olan 1,257 Å dan 0,007 Å daha uzundur. N-C atomlarının bağ uzunlukları 1,367 – 1,467 Å arasında teorik olarak hesaplandı ve bu aralığın Seo ve ark. (2005)’e göre deneysel olarak elde edilen 1,386 – 1,484 Å arasındaki deneysel datalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Seo ve ark. (2005)’e göre fenil halkarındaki düzlemsel açı değeri $45,53^\circ$ çıkmıştır ve bu tahmin edildiği üzere her bir halkadaki CI atomları itme kuvvetini en aza indirmektedir.

Yapmış olduğumuz Disperse Brown 1 bileşiğine ait çalışmayla bu bileşiğin düzlemsel yapıda olmadığını gözlemledik bunun sebepleri arasında bileşikte bulunan farklı fonksiyonel grupların (NO₂, -Cl, -OH, N=N gibi) varlığı açı gerginliğine ve siterik engele sebep olmaktadır ve bu da molekülün düzlemsel yapısını değiştirir. Molekül C-C-Cl halkası için hesaplanan bağ açıları 117,51° - 122,26° aralığındadır. Seo ve ark. (2005)'e göre C-C-Cl halkası deneysel verileri 117,93° - 119,43 ° aralığında verilmiştir. Optimize O(1)-N(1)-O(2) bağ açısı 123,94 ° olarak hesaplandı ve Seo ve ark. (2005)'e göre 124,93° olan deneysel sonuçtan daha küçük olduğu gözlemlendi. Seo ve ark. (2005)'e göre verilen bağ açılarının kuantum mekanik olarak hesaplanan teorik verilerle uyum içerisinde olduğu gözlemlendi. Deneysel verilerle hesaplanan datalar arasında küçük farklılıklar Seo ve ark. (2005)'e göre deneysel verilerin etanol çözücüsü içinde X-ışını kristalografisi ile elde edilmesine rağmen hesaplanan verilerin ise gaz fazında hesaplanmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Elektronegatif olan yani elektron çeken atomların karbona direk bağlı olmasından dolayı deneysel ve teorik datalar arasında küçük farklar oluşturulabiliyor. Etanol çözücüsü kimyasal bağları zayıflatıyor ve elektron dengesini bozuyor bundan dolayı bağ uzunluklar ve bağ açıları arasında küçük değişiklikler oluşturabilir. Ayrıca, çözücü konsantrasyonu, sıcaklık gibi faktörler optimize geometrik parametrelerde değişim oluşturabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. C₁₆H₁₅Cl₃N₄O₄ molekülünün deneysel ve kuantum kimyasal hesaplanmış optimize yapısal parametreleri

Bağ	Bağ uzunluğu (Å)		Bağ	Bağ uzunluğu (Å)	
	Deneysel (Seo ve ark., 2005)	DFT Methodu 6-311G++ (d,p)		Deneysel (Seo ve ark., 2005)	DFT Methodu 6-311G++ (d,p)
Cl(1)-C(3)	1,734	1,751	N(1)-C(1)	1,484	1,467
Cl(2)-C(5)	1,732	1,750	N(2)-N(3)	1,257	1,264
Cl(3)-C(8)	1,745	1,756	N(2)-C(4)	1,434	1,402
O(1)-N(1)	1,213	1,228	N(3)-C(7)	1,402	1,384
O(2)-N(1)	1,233	1,228	N(4)-C(10)	1,386	1,367
O(3)-C(14)	1,423	1,429	N(4)-C(13)	1,457	1,466
O(4)-C(16)	1,425	1,439	N(4)-C(15)	1,464	1,466
Bağ Açıları (°)			Bağ Açıları (°)		

Bağ	Deneysel (Seo ve ark., 2005)	DFT Methodu 6-311G++ (d,p)	Bağ	Deneysel (Seo ve ark., 2005)	DFT Methodu 6- 311G++ (d,p)
O(1)-N(1)-O(2)	124,93	123,94	C(4)-C(5)-CI(2)	119,13	119,01
O(1)-N(1)-C(1)	118,34	118,07	C(6)-C(5)-	119,13	118,51
O(2)-N(1)-C(1)	116,84	117,99	C(8)-C(7)-	118,23	118,75
N(3)-N(2)-C(4)	111,03	115,56	N(3)-C(7)-	124,83	124,64
N(2)-N(3)-C(7)	114,93	116,43	C(9)-C(8)-CI(3)	117,93	117,51
C(10)-N(4)-	120,63	121,37	C(7)-C(8)-CI(3)	119,43	122,26
C(10)-N(4)-	120,13	121,31	N(4)-C(10)-	121,13	121,33
C(13)-N(4)-	118,63	117,31	N(4)-C(10)-	121,33	121,55
C(6)-C(1)-N(1)	118,74	118,87	N(4)-C(13)-	114,63	113,70
C(2)-C(1)-N(1)	118,04	118,87	O(3)-C(14)-	111,73	106,44
C(5)-C(4)-N(2)	117,53	117,92	N(4)-C(15)-	114,33	113,55
C(3)-C(4)-N(2)	124,93	124,69	O(4)-C(16)-	112,83	106,53

4.2. Titreşim Spektrum Analizi

Bu çalışmada, Disperse Brown 1 ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) molekülünün spektroskopik yapısını elde edilebilmesi için frekans analiz hesaplamaları yapıldı. Disperse Brown 1 molekülünün hesaplanan IR spektrumu şekil 4.1’de verildi. Çalışılan molekül 42 atomdan oluşmakta dolayısıyla 120 titreşim moduna (kip) sahiptir. Titreşim kiplerinin işaretlemeleri VEDA programından faydalanarak yapıldı (Jamróz, 2013). Teorik sonuçlar DFT metodu B3LYP/ 6-31++G (d,p) temel setinde ve etanol çözücüsü içerisinde elde edildi. FT-IR teorik temel seviye titreşim frekansları detaylı analizi, DFT methodu 6-311++G(d,p) temel setinde ölçeklenmemiş ve ölçeklenmiş titreşim frekansları çizelge 4.2’de verildi. Kuantum mekaniksel olarak hesaplanan değerlerde sapmayı en aza indirmek için çarpım vektörü olan ölçeklendirme faktörü kullanıldı. DFT metodu B3LYP/ 6-31++G (d,p) temel seti için ölçeklendirme faktörü 4000 cm^{-1} den 1700 cm^{-1} ’e kadar ham değerler 0,958 katsayısıyla, 1700 cm^{-1} ’den düşük frekanslarda ham değerler 0,983 katsayısı ile çarpılarak ölçeklenmiş değerler elde edildi (Sundaraganesan ve ark, 2005; Köse, 2015).

Deneysel veriler literatürde olmadığından teorik sonuçlarla kıyaslama yapma imkanı bulamadık. Ölçekleme faktörü ile sapmayı en aza indirerek molekülün IR titreşim kipleri değerlendirilip yorumlandı. Molekülde (O-H) gerilme titreşim kipleri vardır ve

bileşiklerde bulunan karakteristik O-H gerilme titreşim kipleri 3600-3400 cm^{-1} aralığında görülür (Erdik, 1993). O-H gerilme titreşim kipi teorik olarak 3671 cm^{-1} de hesaplandı. C-H gerilme titreşim modları hem simetrik hemde asimetrik olarak gözlemlendi. C-H gerilim titreşim kipleri 3103, 3101, 3100, 3090, 3068, 2986, 2977, 2938, 2931, 2922, 2918, 2886, 2885 cm^{-1} de teorik olarak hesaplandı. C-H gerilme titreşim kipleri literatürde 2980-2900 cm^{-1} aralığında verilmektedir (Erdik, 1993). Aromatik halkada C-C gerilme titreşim modları yüksek frekanslarda 1400-1650 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenir (Köse, 2015). Bu titreşim kipleri Varsányi tarafından beş bölgede tanımlanmış ve bu bölgeler 1625–1590, 1590–1575, 1540–1470, 1465–1430 ve 1380–1280 cm^{-1} aralığındadır (Varsányi, 1974; Köse, 2015). Çalışılan molekülde titreşim modları sırasıyla 1471, 1467, 1461, 1458, 1450, 1441, 1424, 1400, 1390 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Düzlem içi eğilme titreşim kipleri 1203-535 cm^{-1} aralığında gözlemlendi. Ayrıca, molekülde burulma ve düzlem dışı eğilme titreşimleri de gözlemlendi ve çizelge 4.2 de verildi.

Çizelge 4.2. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_4$ molekülünün B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan (FT-IR) titreşim kipleri

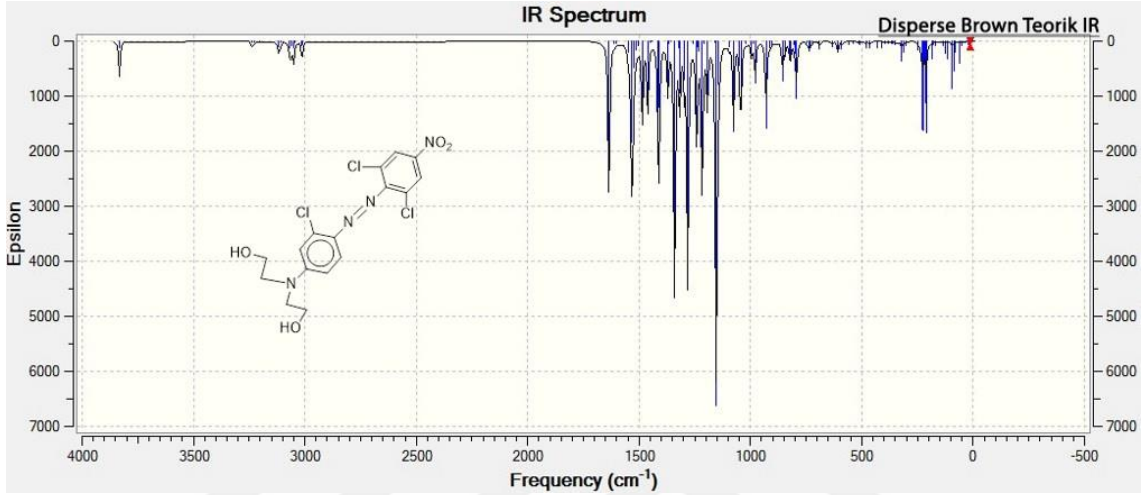
No	Ölçeklenmemiş	Ölçeklenmiş	Titreşim kipleri
1	3832	3671	ν (O3 - H3A)
2	3832	3671	ν (O4 - H4A)
3	3239	3103	ν (C2 - H2B)
4	3237	3101	ν (C6 - H6A)
5	3236	3100	ν (C8 - H12A)
6	3225	3090	ν (C9 - H11A)
7	3203	3068	ν (C19 - H9A)
8	3117	2986	ν (C13 - H13A)
9	3108	2977	ν (C13 - H13B)
10	3067	2938	ν (C14 - H14A)
11	3060	2931	ν (C14 - H14B)
12	3050	2922	ν (C15 - H15A)
13	3046	2918	ν (C15 - H15B)
14	3013	2886	ν (C16 - H16A)
15	3011	2885	ν (C16 - H16B)
16	1635	1566	ν (N3 - N2)
17	1610	1542	ν (C9 - C8)
18	1601	1534	ν (O1 - N1)
19	1548	1483	ν (O2 - N1)
20	1536	1471	ν (C11 - C12)
21	1531	1467	ν (C3 - C2)

22	1525	1461	v (C5 – C6)
23	1522	1458	v (C2 – C1)
24	1514	1450	v (C1 – C6)
25	1504	1441	v (C4 – C3)
26	1486	1424	v (C8 – C7)
27	1461	1400	v (C12 – C7)
28	1451	1390	v (C10 - C11)
29	1447	1386	v (N4 - C10)
30	1440	1380	v (N3 – C7)
31	1413	1354	v (N2 – C4)
32	1410	1351	v (N4 - C13)
33	1370	1312	v (N4 – C15)
34	1368	1311	v (N1 – C1)
35	1356	1299	v (C14 - C13)
36	1340	1284	v (O3 – C14)
37	1321	1266	v (C16 – C15)
38	1320	1265	v (O4 – C16)
39	1317	1262	v (C12 - C5)
40	1297	1243	v (C11 – C3)
41	1282	1228	v (C13 - C12)
42	1256	1203	β (C5 – C6 – C1)
43	1241	1189	β (C10 - C11 - C12)
44	1236	1184	β (H3A - O3 – C14)
45	1233	1181	β (H4A - O4 – C16)
46	1217	1166	β (H2B – C2 – C1)
47	1206	1155	β (H6A – C6 – C1)
48	1193	1143	β (H12A – C8 – C9)
49	1160	1111	β (H11A – C9 – C8)
50	1153	1105	β (H9A - C11 - C12)
51	1143	1095	β (H13A - C13 – C14)
52	1095	1049	β (H13B - C13 - H13A)
53	1076	1031	β (H14A – C14 - O3)
54	1050	1006	β (H14B – C14 - H14A)
55	1043	999	β (H15A – C15 - C23)
56	1043	999	β (H15B – C15 - H15A)
57	1019	976	β (H16A – C16 - O4)
58	996	954	β (H16B – C16 - H16A)
59	988	947	β (N3 - N2 – C4)
60	979	938	β (C9 – C8 – C7)
61	930	891	β (O1 - N1 – C1)
62	915	877	β (O2 - N1 - O1)
63	905	867	β (C11 - C12 – C7)
64	903	865	β (C3 – C2 – C1)
65	856	820	β (C2 – C1 – C6)
66	845	810	β (C4 – C3 – C2)
67	824	789	β (C12 – C11 - N3)
68	820	786	β (C20 – C11 - N3)

69	805	771	β (N4 - C10 - C11)
70	800	766	β (C7 - N3 - N2)
71	793	760	β (N2 - C4 - C5)
72	745	714	β (C13 - N4 - C10)
73	738	707	β (C15 - N4 - C13)
74	731	700	β (N1 - C1 - C6)
75	722	692	β (C14 - C13 - N4)
76	690	661	β (O3 - C14 - C13)
77	631	604	β (C16 - C15 - N4)
78	608	582	β (O4 - C16 - C15)
79	606	581	β (CI2 - C5 - C6)
80	591	566	β (CI1 - C3 - C2)
81	558	535	β (CI3 - C12 - C11)
82	538	515	τ (H3A - O3 - C14 - C13)
83	516	494	τ (H4A - O4 - C16 - C15)
84	510	489	τ (H2B - C2 - C1 - N1)
85	480	460	τ (H6A - C6 - C1 - N1)
86	465	445	τ (H12A - C8 - C9 - C10)
87	431	413	τ (H11A - C9 - C10 - N4)
88	410	393	τ (H9A - C11 - C12 - C7)
89	395	378	τ (H13A - C13 - N4 - C15)
90	379	363	τ (H13B - C13 - N4 - C15)
91	369	354	τ (H14A - C14 - C13 - N4)
92	362	347	τ (H14B - C14 - C13 - N4)
93	353	338	τ (H15A - C15 - N4 - C13)
94	322	308	τ (H15B - C15 - N4 - C13)
95	310	297	τ (H16A - C16 - C15 - N4)
96	303	290	τ (H16B - C16 - C15 - N4)
97	246	236	τ (N3 - N2 - C4 - C3)
98	231	221	τ (C9 - C8 - C7 - C12)
99	225	216	τ (O1 - N1 - C1 - C2)
100	218	209	τ (C11 - C12 - C7 - N3)
101	213	204	τ (C3 - C2 - C1 - C6)
102	209	200	τ (C5 - C6 - C1 - C2)
103	208	199	τ (C4 - C3 - C2 - C1)
104	186	178	τ (C12 - C7 - N3 - N2)
105	179	171	τ (C10 - C11 - C12 - C7)
106	169	162	τ (C7 - N3 - N2 - C4)
107	136	130	τ (C13 - N4 - C10 - C9)
108	127	122	τ (C14 - C13 - N4 - C10)
109	114	109	τ (O3 - C14 - C13 - N4)
110	94	90	τ (C16 - C15 - N4 - C13)
111	87	83	τ (O4 - C16 - C15 - N4)
112	82	79	γ (O2 - C1 - O1 - N1)
113	60	57	γ (CI2 - C4 - C6 - C5)
114	49	47	γ (CI3 - C7 - C11 - C12)
115	43	41	γ (CI1 - C2 - C4 - C3)

116	42	40	γ (N1 – C2 – C6 – C7)
117	32	31	γ (C15 - C13 - C10 - N4)
118	22	21	γ (N4 – C9 - C11 - C10)
119	17	16	γ (C8 - C12 - N3 – C7)
120	14	13	γ (N2 – C3 – C5 – C4)

ν ; gerilme, β ; düzlem içi eğilme, τ ; burulma, γ ; düzlem dışı eğilme



Şekil 4. 1. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün hesaplanan IR spektrumu

4.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Çalışmaları

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) bize atom çekirdeklerinin radio dalgaları bölgesindeki elektromanyetik ışımının soğurulması ile atom çekirdeğinin kuantum manyetik özelliklerinin gözlemlenmesine izin verir. Pek çok bilimsel teknikler NMR olayını moleküler fizik, kristal ve kristal yapılı olmayan (amorflı) malzemelerde NMR spektroskopisi kullanır. Çalışmadaki Disperse brown ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) bileşiği için 1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri teorik ve deneysel olarak etanol çözücüsü içinde kaydedildi ve değerlendirme yapılırken çözücü etkisi göz önünde bulunduruldu. Çalışmadaki teorik veriler DFT methodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. Optimizasyondan sonra, 1H ve ^{13}C -NMR hesaplamaları için GIAO (gauge-invariant atomic orbital) metodu kullanıldı (Wolinski ve ark., 1997). 1H ve ^{13}C -NMR spektrumu için kimyasal kaymalar ppm olarak kaydedildi. Molekülün deneysel 1H ve ^{13}C -NMR spektrumu sırasıyla şekil 4.2 ve şekil 4.3'de gösterildi. Bu

araştırmamızda karbonun deneysel olarak elde edilen kimyasal kayma verisi çizelge 4.3'te görüldüğü gibi 53,69-154,24 ppm aralığındadır. Hidrojen atomlarının deneysel kimyasal kayma değerleri 0,82-8,42 ppm aralığındadır. Hesaplanan değerlerle deneysel veriler uyum içindedir. Bununla birlikte, deneysel ve teorik protonlar arası küçük sapmalar çözücü etkisi, hidrojen bağı yada proton değişiminden kaynaklanabilir.

Eğer proton etrafında yüksek elektron yoğunluğu varsa protonu perdeleyerek daha yüksek alan şiddetinde rezonansa gelmesine neden olur ve kimyasal kayma değeri (δ) azalır buna karşın eğer proton etrafında düşük elektron yoğunluğu varsa proton perdelemeyerek daha düşük alan şiddetinde rezonansa gelmesine neden olur ve kimyasal kayma değeri (δ) artar (Balcı, 2005; Erdik, 1993). Proton etrafındaki elektronların hareketi neticesi ortaya çıkan etken elektron yoğunluğu sübstitüentlerin (farklı grupların) bağlanması yapıdaki elektron yoğunluğunda değişim yapar. -CH₂OH gruplarının ¹H-NMR da kimyasal kayma değeri CH için 3-5 ppm aralığında değişmektedir (Erdik, 1993). Çalışılan bileşiğin etrafında bulunan metil gruplarının varlığı kimyasal kayma değerini değiştirmektedir ve 2,483 ppm (H16A, H16B) kimyasal kayma değerine karşılık gelmektedir. CH₂ protonlarının 3,5 ppm kimyasal kayma değerinde olduğu görülmektedir. Genel olarak CH₂-NR₂ protonlarının kimyasal kayma değeri 1,7-3,0 ppm arasındadır (Erdik, 1993). Yapıdaki sübstitüent gruplarının varlığı kimyasal kayma değerlerinde sapmalar göstermiştir. Aromatik gruplarda protonların kimyasal kayma değerleri 7 ile 8 ppm arasında değişmektedir (Balcı, 2005). Çalışılan bileşikteki H6-H2 protonları simetrik yapıda olduklarından dolayı kimyasal kayma değeri 8,418 ppm civarındadır ve singlet şeklinde yarıma gösterir. H9 protonunun kimyasal kayma değeri 7 ppm civarında tek singlet yarıma şeklindedir. H12 protonu dubletin dubleti şeklinde yarıma göstererek 7,7 ppm kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. H11 protonunda dubletin dubleti şeklinde yarıma yaparak 6,8 ppm civarında pik vermiştir.

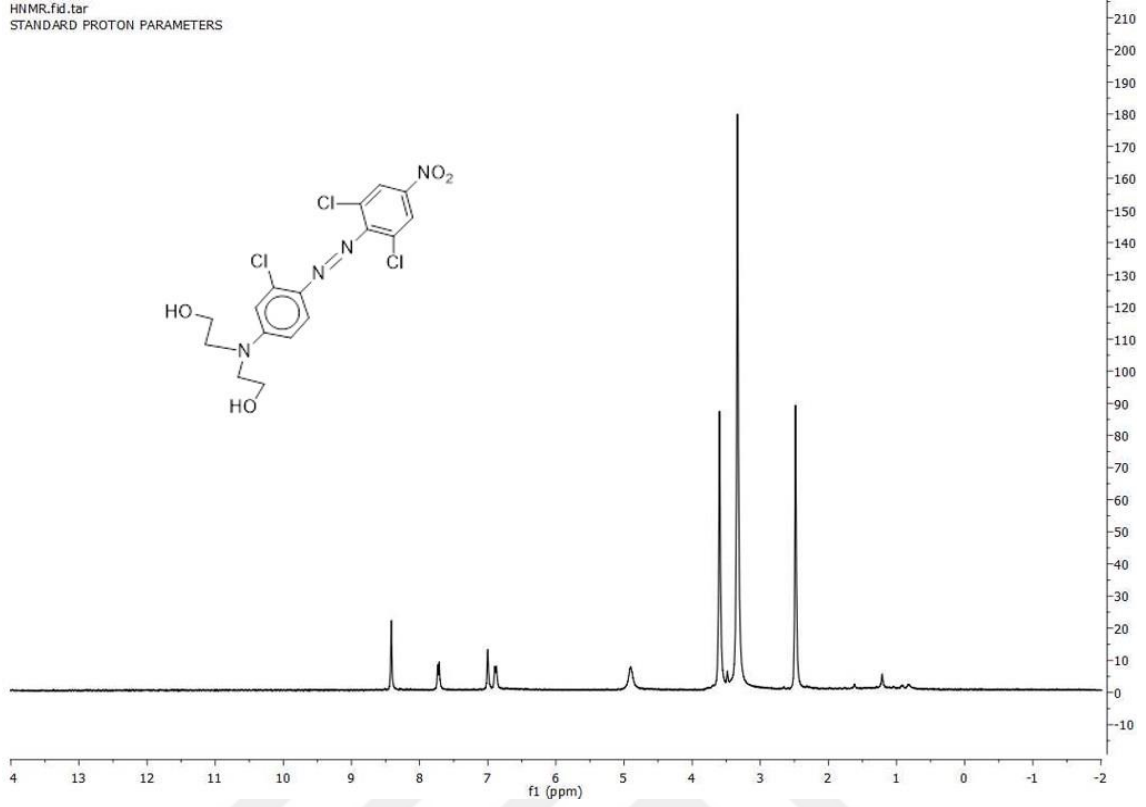
Aromatik halkalardaki karbonlar 110-145 ppm kimyasal kayma (δ) aralığına sahiptir (Balcı, 2005; Erdik, 1993). C6-C2 karbonları birbirleriyle simetrik yapıdadır ve kimyasal kayma değerleri 125 ppm de deneysel olarak bulunmuştur. C13-C15 karbonları birbirleriyle simetriki yapıda oldukları için kimyasal kayma değerleri aynıdır ve 58,572 ppm de bulunmuştur. C14-C16 karbonları birbirleriyle simetriktir ve

kimyasal kayma değeri 53 ppm de bulunmuştur. C3-C5 karbonları birbirleriyle simetrik ve aynı yere yarılma gösterir ve bağlı bulunduğu Cl atomları elektronegatif olduğu için kimyasal kayma değerini etkiler ve 111 ppm civarında pik verir. C1 karbonudaki elektron yoğunluğunun çevresindeki NO₂ gruplarının varlığından dolayı kimyasal kayma değeri C4 atomuna göre daha yüksek aralıkta olacaktır. C4 atomunun kimyasal kayma değeri 153 ppm ve C1 atomunun kimyasal kayma değeri 154 ppm dir. C7 karbonu Cl atomunun elektronegatiflik özelliğinden dolayı kimyasal kayma değeri yüksek çıkacaktır ve değeri 118 ppm dir. C10 karbonu ise 127 ppm de pik vermiştir. C8 karbonu Cl(klor) atomunun varlığından dolayı kayma değerine sahip ve 129 ppm olarak gözlemlenmiştir. C9 karbonu Cl atomundan dolayı 138 ppm de kimyasal kayma değeri vardır. C12 karbonu direk azota bağlı ve 140 ppm de pik vermiştir. C11 karbonu 145 ppm de pik vermiştir.

Çizelge 4.3. C₁₆H₁₅Cl₃N₄O₄ molekülün DFT 6-311++G(d,p) temel seti ve GIAO metodu kullanılarak deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma (ppm) verileri

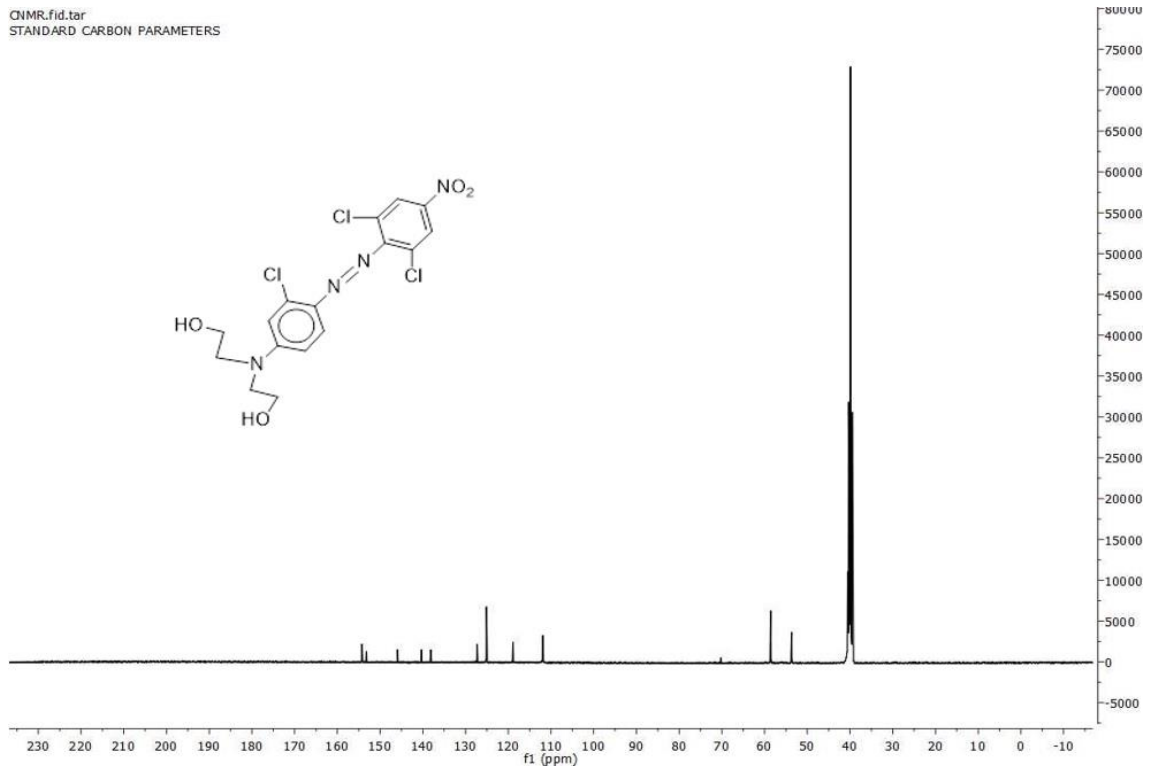
Atomlar	Deneysel (ppm)	GIAO methodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış	Atomlar	Deneysel (ppm)	GIAO methodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış
C1	154,24	150,974	H2B	8,42	8,576
C2	125,10	131,459	H3A	1,21	1,015
C3	111,91	147,427	H4A	0,82	0,978
C4	153,20	163,88	H6A	8,42	8,577
C5	111,91	137,898	H9A	7,0	7,145
C6	125,10	133,035	H11A	6,87	6,967
C7	118,88	146,557	H12A	7,7	8,328
C8	129,20	124,642	H13A	3,60	3,988
C9	138,12	116,66	H13B	3,60	3,416
C10	127,26	161,609	H14A	3,48	4,045
C11	145,92	117,91	H14B	3,48	3,89
C12	140,29	159,803	H15A	3,33	3,385
C13	58,57	58,239	H15B	3,33	4,068
C14	53,69	63,564	H16A	2,48	3,917
C15	58,57	58,872	H16B	2,48	3,966
C16	53,69	64,043			

HNMR.fid.tar
STANDARD PROTON PARAMETERS



Şekil 4. 2. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün 1H -NMR Spektrumu

QNMR.fid.tar
STANDARD CARBON PARAMETERS



Şekil 4. 3. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün ^{13}C - NMR Spektrumu

4.4. UV-Vis Spektrum Analizi

$C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün elektronik geçişlerini analiz etmek için etanol çözücüsü içerisinde Zamana Bağlı Yoğunluk fonksiyonel Teorisi (Time-Dependent Density Function Theory, TD-DFT) kullanılarak elektronik absorpsiyon spektrumu hesaplamaları yapıldı (Bauernschmitt ve ark., 1996; Jamorski ve ark., 1996; Petersilka ve ark., 1996; Runge ve Gross, 1984). $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün UV spektrumu 200-600 nm aralığında kaydedildi ve şekil 4.4'de gösterildi. Etanol çözücüsü içerisinde absorpsiyon dalga boyları λ (nm), uyarılma enerjileri E (eV) ve osilatör şiddetleri (f) hesaplandı ve çizelge 4.4'de verildi. Birinci enerji geçiş sinyali yaklaşık 531 nm de, ikinci enerji geçiş sinyali 490 nm de ve üçüncü enerji geçiş sinyali de 382 nm de gözlemlendi. En yüksek osilatör şiddeti 531 nm de gözlemlendi.

4.5. Frontier Moleküler Orbital Analizi

HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile ilişkili olmasına karşın LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjisi elektron eğilimi ile ilişkilidir (Gunasekaran ve ark., 2008). HOMO temelde orbitalde elektron verici olarak hareket eder, LUMO orbitalde elektron alıcı olarak hareket eder ve HOMO ve LUMO arasındaki enerji değeri molekülün kimyasal kararlılığını açıklar. Elektron iletkenlik ölçümünü veren molekül elektrik transfer özelliğini belirlemek için HOMO ve LUMO arasındaki enerji değeri çok önemli bir parametredir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji değeri, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektrofilik indeks, yumuşaklık, dipol moment, elektronegatiflik, iyonlaşma potansiyel elektron eğilimi etanol içerisinde B3LYP methodu kullanarak 6-311++G (d,p) temel setinde hesaplanmış ve çizelge 4.5'de verilmiştir.

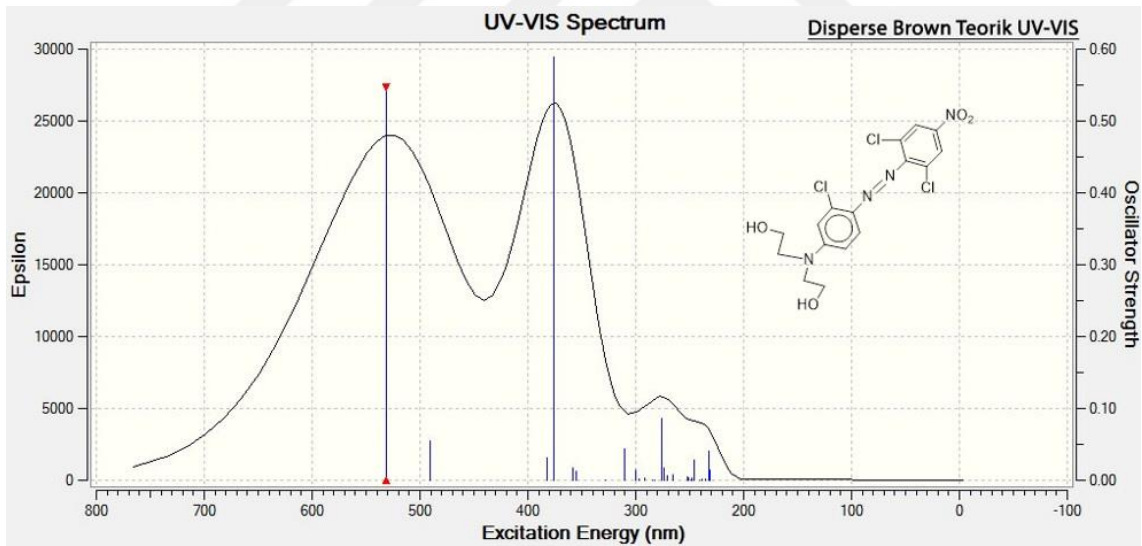
HOMO enerji değeri -6.108 eV, LUMO enerji değeri-3.427 eV ve enerji gap değeri etanol içerisinde 2.681 eV olarak hesaplanmıştır. Molekülde yük transfer etkileşiminin olması HOMO ve LUMO arasındaki enerji değerinin daha düşük olması ile açıklanabilir. En yüksek ve ikinci en yüksek dolu moleküler orbitalleri ve en düşük ve ikinci en düşük boş moleküler orbitalleri sırasıyla HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1

olarak gösterilir. Frontier molekül orbital yüzeyleri (HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1) şekil 4.5'te gösterildi. HOMO ve LUMO arasındaki enerji mesafesi molekülün kinetik stabilitesini, optiksel kutuplaşabilirliğini, kıyasal sertliğini – yumuşaklığını ve kimyasal reaktifliğini açığa çıkarır (Koşar ve Albayrak, 2011)

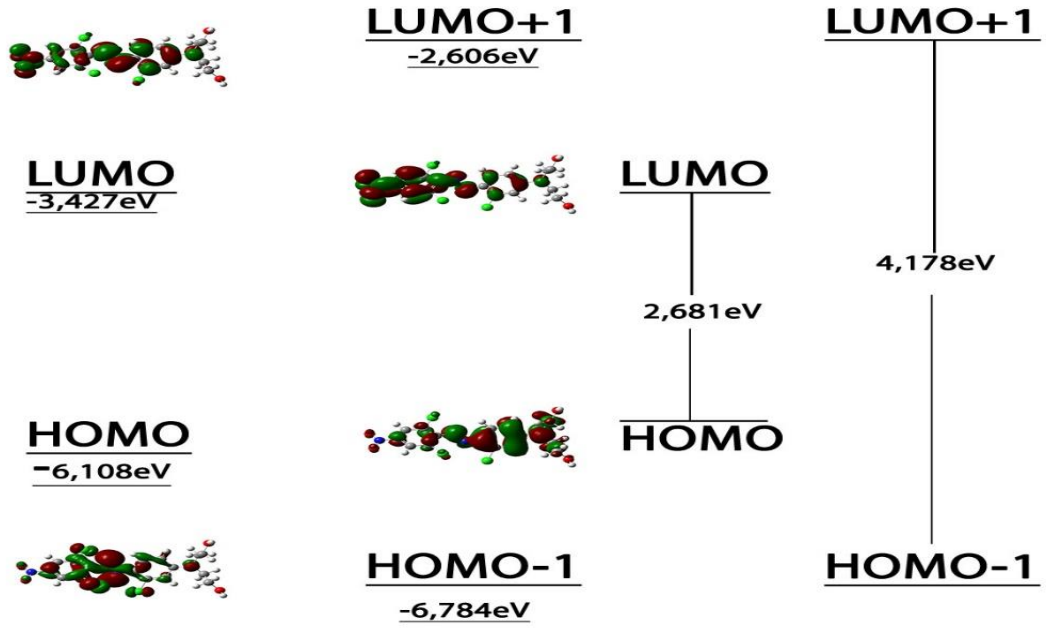
Çizelge 4.4. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün etanol çözücüsünde B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan dalgaboyları, uyarılma enerjileri ve osilatör şiddetleri

Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Osilatör Şiddeti
2.3338	531	0.5470
2.5286	490	0.0545
3.2392	382	0.0311

H: HOMO, L: LUMO.



Şekil 4. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün teorik UV spekturumu



Şekil 4.5. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün DFT methodu kullanarak elde edilen üç boyutlu HOMO LUMO ve ikinci frontier orbitali grafik ve enerji diyagramı

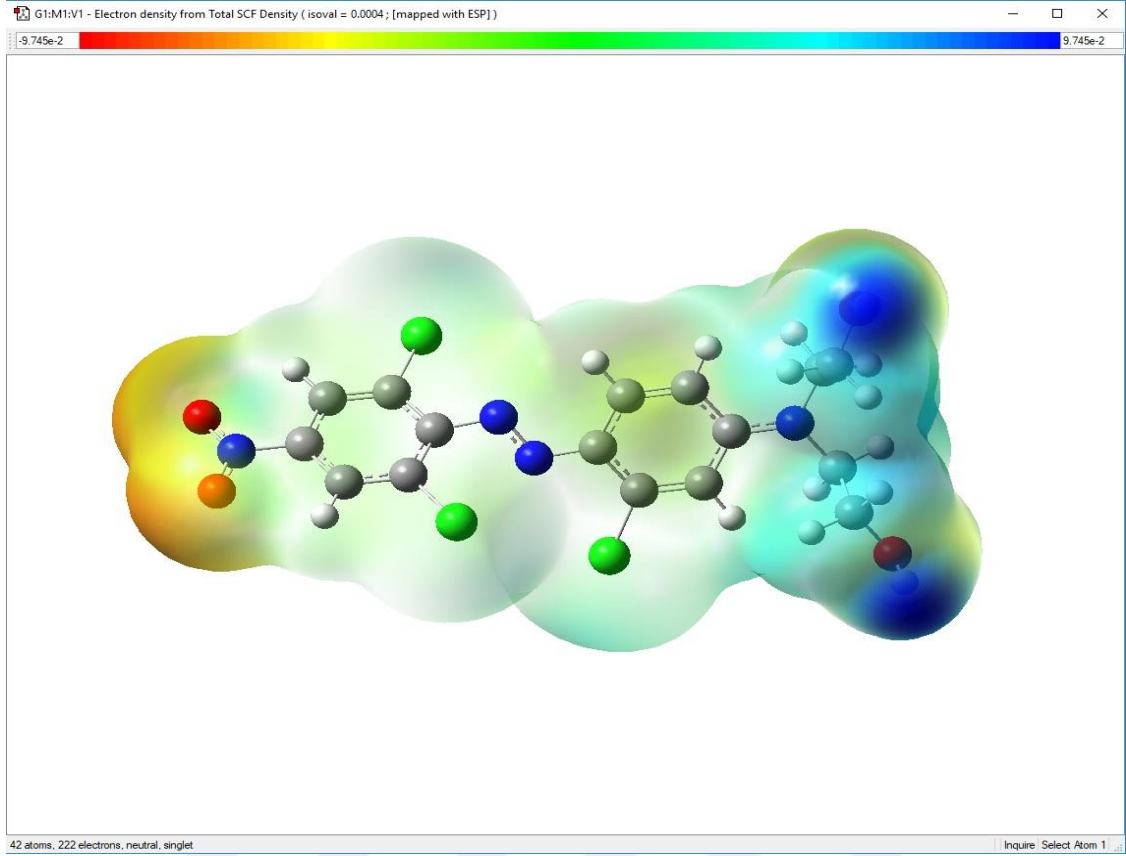
Çizelge 4.5. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün etanol çözücüsünde hesaplanan enerji değerleri

E (Toplam) (au)	-2519,471
E_{HOMO} (eV)	-6,108
E_{LUMO} (eV)	-3,427
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	2,681
E_{HOMO-1} (eV)	-6,784
E_{LUMO+1} (eV)	-2,606
$\Delta E_{HOMO-1-LUMO+1}$ (eV)	4,178
İyonlaşma potansiyeli (I)	6,108
Elektron eğilimi (A)	3,427
Electronegatiflik (χ)	4,767
Kimyasal sertlik (η)	1,340
Yumuşaklık (s)	0,670
Electrofilik indeks (ω)	0,005
Dipol moment(Debye)	14,406
Kimyasal Potansiyel (μ)	-4,767

4.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Molekül reaktif davranışını analiz etmek için elektrostatik potansiyel pratik bir yoldur. Farklı renkler yüzeyde farklı elektrostatik potansiyel değerlerini temsil eder. Moleküllerin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyindeki negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik reaktivite ile ilgili bölgeleri, pozitif (mavi) bölgeler ise nükleofilik reaktivite ile ilgili bölgeleri gösterir. Yani, mavi en güçlü çekimi ve kırmızı en güçlü itmeyi gösterir. MEP analizi anlık moleküler büyüklük, moleküler şekil, negatif, pozitif ve nötr elektrostatik potansiyel bölgeler renk skalasını gösterir. Bunun yanında molekül yapısının fizikokimyasal özellik ilişkisi ile araştırılması bakımından çok yararlıdır (Scrocco ve Tomasi, 1978; Luque ve ark., 1993; Okulik ve Jubert, 2005; Karakaya, 2015).

İncelenen molekül için DFT metodu B3LYP 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak moleküler elektrostatik potansiyeli Şekil 4.6’da verildi. Şekil 4.6. da elektrik potansiyel yüzeyin değerleri farklı renklerle göstermektedir. Potansiyel sırasıyla kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi renk sırasına göre artmaktadır. Şekil 4.6. da verilen bileşik haritasının renk kodu $-9,745e-2$ a.u. ile $9,745e-2$ a.u. aralığında değişmektedir. Bileşiğin renk haritasında görüldüğü gibi negatif bölgeler elektronegatif atom olan oksijen atomu (O) çevresinde yerleşmiş buna karşın pozitif bölgeler nükleofilik atom olan hidrojen atomu (H) etrafında yerleşmiştir. Oksijen atomu için negatif potansiyel değeri $-7,010e-2$ a.u. değerinde buna karşın hidrojen atomu çevresinde pozitif potansiyel değeri $9,675e-2$ a.u. değerindedir. Sonuç olarak oksijen atomu en güçlü itmeyi hidrojen atomu en güçlü çekmeyi gösterdiğini ifade edebiliriz.



Şekil 4. 6. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyeli

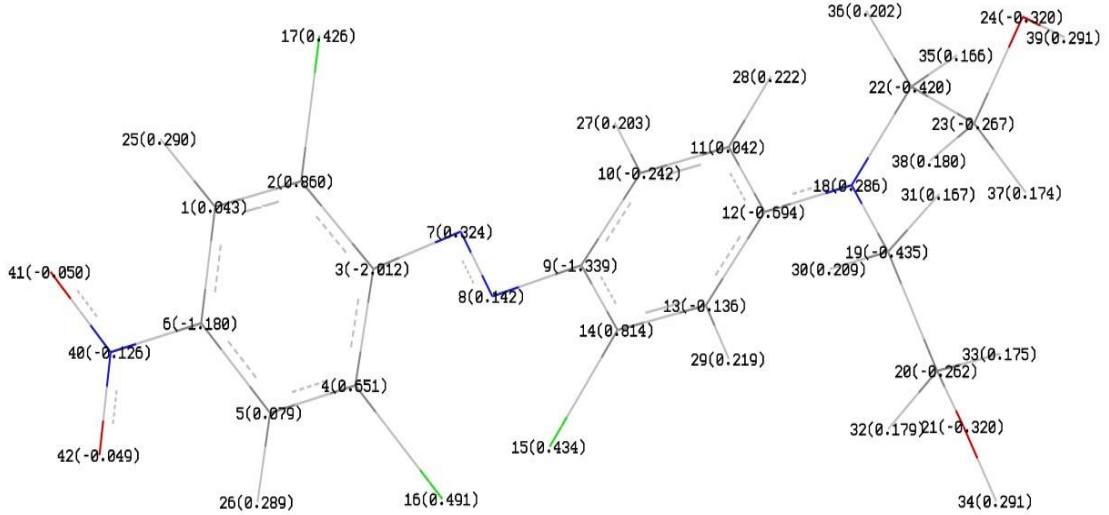
4.7. Mulliken Yük Analizi

Mulliken yük analizi elektronik yapı, dipol moment ve atomik yüklerin açıklanmasında çok önemli rol oynar. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün yük dağılımı B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setine göre hesaplandı. Disperse Brown 1 molekülünün Mulliken atomik yük dağılımı Şekil 4.7’de ve sonuçlar Çizelge 4.6’da verildi. Çizelge 4.6’ya göre karbon atomu pozitif ve negatif yüke dağılımına sahiptir. Yük değerleri (-2.012) – (0.86) arasında not edildi. Karbon atomunun farklı değerlere sahip olması bağlı bulunduğu grupların elektron yük yoğunluğunu değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Oksijen atomları (-0.32) – (-0.05) aralığında negatif yük değerlerine sahip ve elektron alma eğilimindedirler. Tüm hidrojen atomları da pozitif yüke sahip olup elektron alıcı karakterdedir. Nitrojen atomları pozitif yük değerine sahip olmasına karşın oksijen atomlarına bağlı nitrojen atomu (N1) negatif yük değerine sahip olduğu gözlemlendi. Oksijen atomlarının nitrojen atomlarından daha elektronegatif olmasından dolayı

nitrojen atomları üzerindeki elektronları çekecek, elektron eksikliğine sebep olacak ve yük değeri eksi ifadelerle gösterilecektir. (C3) Karbon atomu maksimum pozitif yük değerinde buna karşın (C4) karbon atomu maksimum negatif yük değerinde çıkmıştır.

Çizelge 4.6. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setine göre hesaplanmış Mulliken atom yoğunlukları

Atomlar	Yükler	Atomlar	Yükler	Atomlar	Yükler
1 C	-1,179	15 C	-0,420	16A H	0,174
2 C	0,042	16 C	-0,266	16B H	0,180
3 C	0,860	2B H	0,290	4A H	0,291
4 C	-2,012	6A H	0,289	1 O	-0,050
5 C	0,651	9A H	0,218	2 O	-0,048
6 C	0,079	12A H	0,203	3 O	-0,319
7 C	-1,339	11A H	0,222	4 O	-0,320
8 C	-0,241	13A H	0,209	1 N	-0,126
9 C	0,041	13B H	0,166	2 N	0,323
10 C	-0,693	14A H	0,179	3 N	0,142
11 C	-0,136	14B H	0,174	4 N	0,286
12 C	0,813	3A H	0,291	1 Cl	0,426
13 C	-0,435	15A H	0,166	2 Cl	0,491
14 C	-0,262	15B H	0,201	3 Cl	0,434



Şekil 4. 7. $C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$ molekülünün Mulliken atomik yük dağılım grafiği

5. SONUÇ

Disperse Brown 1 bileşiğinin ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) optimize yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) B3LYP methodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak gaz fazında hesaplandı. Molekülün etanol çözücüsü içerisinde elde edilen deneysel verileri ile kuantum mekanik hesaplanma ile elde edilen datalar karşılaştırıldı. Hesaplanan datalar ile deneysel sonuçların genel olarak uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte teorik olarak hesaplanan verilerin gaz fazında deneysel olarak elde edilen sonuçların x-ışını kristalografisi ile elde edilmesinden dolayı küçük sapmalar orataya çıkmıştır. Molekülün spektroskopik yapısını elde edilebilmesi için teorik titreşim frekans analiz hesaplamaları DFT metodu B3LYP 6-31++G (d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. Titreşim kip türleri ve frekans değerleri belirlendi. Çalışmadaki Disperse brown 1 ($C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$) bileşiği için 1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri teorik ve deneysel olarak etanol çözücüsü içinde kaydedildi ve değerlendirme yapılırken çözücü etkisi göz önünde bulunduruldu. Teorik 1H ve ^{13}C -NMR hesaplamaları için Göstergesi Değişmeyen Atomik Orbital (Gauge-Invariant Atomic Orbital, GIAO) metodu DFT / B3LYP 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Hesaplanan datalar ile deneysel sonuçların uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte teorik ve deneysel protonlar arası küçük sapmalar çözücü etkisi hidrojen bağı yada proton değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Molekülün görünür bölge (UV-Visible) spektrumunu 200-600 nm aralığında TD-DFT metodu B3LYP / 6-311++G(d,p) temel setinde etanol çözücüsü kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar yardımıyla molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) enerjisi, en düşük boş moleküler orbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) enerjisi, elektronik geçiş enerji değerleri hesaplandı. Çeşitli ayrıntılı reaktif ayırt edici tanımlayıcılar olan kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektrofilik indeks, dipol moment, elektronegatiflik, iyonlaşma potansiyeli ve elektron eğilimi değerleri hesaplandı. Molekülün reaktif davranışının analiz edilebilmesi için moleküler elektrostatik potansiyeli elde edildi. Üç boyutlu pozitif ve negatif renk haritası bölgeleri elde edilerek atomların çevresindeki bölgelerin elektrostatik potansiyel değerleri verildi. Molekülün Mulliken atomik yükleri hesaplandı.

6. KAYNAKLAR

- Altürk, S., 2015. 1,3 Tiyazolidin-2,4- Dikarboksilat- Mn(II) Kompleksinin 1, 10- Fenantrolin ile Sentezi, Spektroskopik Karakterizasyonu ve DFT Metoduyla İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.*
- Bader, R.F.W., 1990. Atoms in Molecules, a Quantum Theory. *Oxford University Press, Oxford, U.K.*
- Balcı, M., 2005. Basic ^1H - ^{13}C -NMR Spectroscopy. *Elsevier, 427, U.S.A.*
- Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası. *Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Döner Sermaye İşletmesi Matbaa birimi, 216, İstanbul.*
- Bauernschmitt, R. ve Ahlrichs, R., 1996. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters, 256(4-5), pp.454-464.*
- Becke, A.D., 1988. Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A, 38, 3098-3100.*
- Blinder, S.M., 1965. Basic Concepts of Self-Consistent-Field Theory. *American Journal of Physics, 33(6), 431-443.*
- Born, M. ve Oppenheimer J.R., 1927. On the Quantum Theory of Molecules. *Annalen der Physik, 84, 457.*
- Cheeseman, J.R., Trucks, G.W., Keith, T.A. ve Frisch, M.J., 1996. A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors. *Journal of Chemical Physics, 104, 5497-5509.*
- Dirac, P.A.M., 1929. The Basis of Statistical Quantum Mechanics. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 25, 62-66.*
- Dirac, P.A.M., 1930. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26, 376-385.*
- Dennington, R.; Keith, T. ve Millam, J., 2009. GaussView, Version 5. *Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.*
- Eisberg, R.M. ve Resnick, R., 1985. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles. *University of California, 713, California.*
- Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. *Gazi Büro Kitabevi. 531, Ankara.*

- Fermi, E., 1927. Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune priorieta dell' Atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602–607.
- Foresman, J.B. ve Frisch, E., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. *2nd edition Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 253p., USA.*
- Frisch, M.J., 2009. Gaussian 09. *Gaussian, Inc, Wallingford.*
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr.; Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. ve Fox, D.J., 2009. *Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT.*
- Gunasekaran, S., Balaji, R.A., Kumeresan, S., Anand, G. ve Srinivasan, S., 2008. Experimental and theoretical investigations of spectroscopic properties of N-acetyl-5-methoxytryptamine *Canadian Journal of Analytical Sciences And Spectroscopy*, 53, 149-160.
- Gauss, J., 2000. Molecular Properties, Published in Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, *Proceedings. Second edition, J. Grotendorst (ed.); John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, 3:541-592, Jülich.*
- Hinchliffe, V.A., 1988. Computational Quantum Chemistry. *John Wiley & Sons, Chichester , 276-277, New York.*
- Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Elektron Gas. *Physical. Review.* 136, S. B864–B871.
- Hratchian, H.P., Keith, T.A. ve Millam, J., 2009. Gaussian 05 User's Reference. *Gaussian, Pittsburgh.*
- Jamorski, C., Casida, M.E. ve Salahub, D.R., 1996. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study. *The Journal of chemical physics*, 104(13), pp.5134-5147.
- Jamróz, M.H., 2013. Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and Limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220–230.
- Karakaya, M., 2012. Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) Metodu ile Kolin Bileşiklerinin Titreşim Analizleri, Optimize Molekül Yapıları, ¹H ve ¹³C NMR Kimyasal Kaymaları. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.*

- Keith, T.A. ve Bader, R.F.W., 1993. Calculation of Magnetic Response Properties Using a Continuous Set of Gauge Transformations. *Chemical. Physics. Letters*, 210, 223-231.
- Kohn, W. ve Sham, L.J., 1965. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, A1133.
- Koşar, B. ve Albayrak, C., 2011. *Spectrochimia. Acta*, 78A, 160-167.
- Köse, E., 2015. Bazı Organik Moleküllerin Spektroskopik Analizlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Kullanarak Yapılması. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa*.
- Levine, I.N., 1991. Quantum Chemistry. *Prentice-Hall*, 486p., USA.
- Levine, I.N., 2009, Quantum Chemistry. *Pearson Prentice Hall*, 768P., USA.
- Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K. ve Gadre, S.R., 1993. SCRF Calculation of the Effect of Water on the Topology of the Molecular Electrostatic Potential. *Journal of Physical. Chemistry*. 97, 9380– 9384.
- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. ve Preuss, H., 1989. *Chemical. Physics. Letters.*, 157, 200.
- Mueller, M., 2001. Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 265, New York, USA.
- Okulik, N. ve Jubert, A.H., 2005. Theoretical Analysis of the Reactive Sites of Non–Steroidal Anti–Inflammatory Drugs. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 4, 17–30.
- Parr, R.G. ve Yang, W., 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation- Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 37, 785.
- Parr, R.G. ve Yang, W., 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford University Press*, USA.
- Perdew, J.P. ve Wang, Y., 1992. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy. *Physical Review B*, 45, 13244–13249.
- Petersilka, M.G.U.J., Gossmann, U.J. ve Gross, E.K.U., 1996. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, 76(8), p.1212.
- Pulay, P. ve Lawley, K.P., 1987. Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry, *Ed. Lawley, K. P., John Wiley and Sons Ltd*, 118-143, New York.
- Roothaan, C.C.J. 1951. New Developments in Molecularorbital Theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2):69.
- Rosa, R.G.T.,2014. The Hartree-Fock Method. *Mecânica Quântica Aplicada. Brasil*.

- Runge, E. ve Gross, E.K., 1984. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), p.997.
- Schiff, L.I., 1968. Quantum Mechanics. *McGraw-Hill*, New York.
- Schrödinger, E., 1926. *Annalen der Physik*, 79, 361.
- Scrocco, E., Tomasi, J. ve Lowdin, P., 1978. Advances in Quantum Chemistry. *Academic Press*, vol. 402, New York.
- Seo, J., Joe, W.J., Choi, G., Park, K.M., Lee, S.S. ve Lee, J.S., 2005. X-ray Crystal Structure of C.I. Disperse Brown 1, *Dyes and Pigments*, 72 (2007), 327-330.
- Slater, J.C., 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81, 385–390.
- Slater, J.C., 1953. A Generalized Self-Consistent Field Method. *Physical Review*, 91, 528–530.
- Slater, J.C., 1963. Quantum Theory of Molecular and Solids. The Self-Consistent Field for Molecular and Solids. *McGraw-Hill*, 583, New York.
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Saleem, H., Wojciechowski, P.M. ve Michalska, D., 2005. FT-Raman and FT-IR Spectra, Vibrational Assignments and Density Functional Studies of 5-Bromo-2-Nitropyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61, 2995–3001.
- Szabo, A. ve Ostlund, N.S. 1996. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. *Dover Publications*, 465.
- Thomas, L.H., 1927. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542–548.
- Vosko, S.H., Wilk, L. ve Nusair, M., 1980. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200.
- Varsányi, G., 1974. Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives (Vol. 1). *Halsted Press*.
- Wolinski, K., Haacke, R., Hinton, J.F. ve Pulay, P., 1997. *Journal of Computational Chemistry*, 18 (6), 816– 825.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mesut KESEK
Doğum Tarihi ve Yer : 14/01/1973 Karaman
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 553 590 19 04
e-mail : mesutkesek@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimlerive Teknolojileri ana bilim dalı	
Lisans	Marmara Üni. Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi (İngilizce)	1997
Lise	Karaman Lisesi	1990

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1998-.....	T.C. Milli Eğitim Bakanlığı	İngilizce-Fizik Öğretmeni

Yayınlar-Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler

- Yıldız, M.,** Kesek, M., Karagöz, A., Yılmaz, İ., Cukurovalı, A.” Synthesis, characterization, and quantum chemical calculations of compound 5-(2-chlorobenzylidene)-2-((4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl) thiazol-2-yl) imino) thiazolidin-4-one (C₂₄H₂₀CIN₃OS₂). (Sci kapsamında yer alan dergide değerlendirme aşamasında)
- M. Kesek,** A. Karagöz, M. Yıldız, İ. Yılmaz “Synthesis, characterization, and quantum chemical calculations of compound 5-(2-chlorobenzylidene)-2-((4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl) thiazol-2-yl) imino) thiazolidin-4-one (C₂₄H₂₀C₁N₃OS₂)”,4th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DEVELOPMENT OF KOP REGION Karaman Turkey / October 21-23, 2016 (Sözlü Sunum)
- M. Kesek,** M. Yıldız” C.I. Disperse brown 1 bileşiğinin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, 4th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DEVELOPMENT OF KOP REGION Karaman Turkey / October 21-23, 2016 (Sözlü Sunum)