

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2,4,6-TRİMETİL BENZİLİDEN TETRALON BİLEŞİĞİNİN**  
**YAPISAL, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK**  
**FONKSİYONEL TEORİ (DFT) YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**ALİ ARSLANHAN**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2,4,6-TRİMETİL BENZİLİDEN TETRALON BİLEŞİĞİNİN**  
**YAPISAL, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ (DFT) YÖNTEMİYLE**  
**İNCELENMESİ**

**ALİ ARSLANHAN**

**PROF.DR. ERDOĞAN TARCAN**

**Danışman, KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

.....

**PROF.DR. YUSUF ATALAY**

**Jüri Üyesi, SAKARYA ÜNİVERSİTESİ**

.....

**PROF.DR. SEDA SAĞDINÇ**

**Jüri Üyesi, KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 02.02.2021**

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her türlü desteği sağlayan, kollayan ve yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Erdoğan TARCAN'a, Çalışmalarım boyunca her türlü bilgi ve desteklerini hiç esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a, öğrenimim ve çalışmalarım süresince yakın yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Seda SAĞDINÇ'a ve Doç. Dr. Ömer TAMER'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Şubat - 2021

Ali ARSLANHAN



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY .....	vii
GİRİŞ .....	1
1. SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLER .....	3
1.1. IR (Infrared Spektroskopisi).....	3
1.1.1. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri ve Grup frekansları.....	4
1.2. Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	7
1.2.1. Manyetik rezonans kuramı.....	7
1.2.2. Manyetik rezonansın temel ilkeleri.....	7
1.2.3. Kimyasal kayma ve spin-spin çiftleşimi .....	10
2. MATERİYAL VE YÖNTEMLERİ.....	13
2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar .....	13
2.1.1. Schrödinger denklemi .....	13
2.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı.....	14
2.2 Moleküler Hesaplama Yöntemleri .....	15
2.2.1. Ab-initio yöntemi.....	15
2.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) .....	16
2.2.3. Hibrit fonksiyonlar.....	17
2.2.4. Yarı deneysel metotlar .....	19
2.3. Temel Setleri Seçmek ve Bunların İsimlendirilmesi.....	19
2.3.1. Slater tip orbitaller .....	20
2.3.2. Gaussian tip orbitaller (GTO) .....	20
2.3.3. Bölünmüş değerlik temel setleri .....	21
2.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar.....	22
2.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesaplanması .....	22
2.5. Gaussian 09W Programı.....	24
2.6. GaussView 5.....	24
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	25
3.1. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O Molekülünün Yapısal Parametreleri.....	26
3.2. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O Molekülünün Titreşim Spektrumu.....	29
3.3. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O Molekülü İçin Kimyasal Kayma Değerleri .....	33
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	36
KAYNAKLAR .....	37
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	40
ÖZGEÇMİŞ .....	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Moleküler gerilme titreşimleri .....	5
Şekil 1.2.	Moleküler eğilme titreşimleri .....	5
Şekil 1.3.	(a) Manyetik alanda olmayan numunenin rastgele spin durumu (b) Net çekirdek spini olan numunenin dış manyetik alandaki durumu .....	8
Şekil 1.4.	Bir atomun enerji soğurması veya enerji salması .....	9
Şekil 1.5.	Protonun (Hidrojen çekirdeğinin) dış manyetik alandaki enerji seviyesi .....	10
Şekil 2.1.	Temel setlerin isimlendirilmesi.....	21
Şekil 2.2.	Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.....	23
Şekil 3.1.	(a) C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülünün deneysel geometrik yapısı (b) C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülünün teorik olarak elde edilen geometrik yapısı .....	25
Şekil 3.2.	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülünün deneysel ve teorik IR spektrumları .....	30
Şekil 3.3.	<sup>13</sup> C Deneysel NMR .....	34
Şekil 3.4.	<sup>1</sup> H Deneysel NMR .....	34

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Infrared spektrum bölgeler .....	3
Tablo 1.2. Bazı grup frekansları.....	6
Tablo 3.1. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri .....	27
Tablo 3.2. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....	30
Tablo 3.3. C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O molekülüne ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm) .....	35



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\vec{B}_0$	: Dış Manyetik Alan Vektörü
$\vec{\mu}$	: Manyetik Moment Vektörü
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen Operatörü
$\vec{I}$	: Açısal Momentum
$\mu$	: Etkin Kütle
$c_{\mu i}$	: Moleküler Orbital Açılım Katsayısı
$e$	: Elektron Yüğü ( $1e = 1,6 \times 10^{-19} C$ )
$E_{top}$	: Sistemin Toplam Enerjisi
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: $h$ Planck Sabitinin $2\pi$ 'ye Bölümü
$H_0$	: Manyetik Alan Şiddeti
$I$	: Çekirdek Spini
$J$	: Spin Yarıma Sabiti
$T_{\check{c}}$	: Çekirdeğin Kinetik Enerjisi
$V_{\check{c}\check{c}}$	: Çekirdek-Çekirdek Arasındaki İtme Enerjisi
$V_{\check{c}e}$	: Çekirdek-Elektronlar Arasındaki Çekim Enerjisi
$V_{ee}$	: Elektron-Elektronlar Arasındaki İtme Enerjisi
$\Gamma$	: Jiromanyetik Oran, Düzlem Dışı Açılı Bükülmesi
$\delta$	: Açılı Bükülme Titreşimi
$\Delta E$	: Enerji Farkı
$\delta_s$	: Makaslama
$Z$	: Relative Spin Polarizasyonu
$\lambda$	: Dalga Boyu
$\rho_r$	: Sallanma
$\Sigma$	: Perdeleme Sabiti
$\tau$	: Burulma, Kıvrılma
$\nu$	: Frekans, Gerilme Titreşimi
$\Psi$	: Dalga Fonksiyonu
$W_0$	: Larmor Frekansı
$\omega$	: Dalgalanma

### Kısaltmalar

B3LYP	: Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrarot
FT-NMR	: Fourier Dönüşümlü Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: Infrared
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)
UV	: Ultraviyole

## **2,4,6-TRİMETİL BENZİLİDEN TETRALON BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ (DFT) YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

### **ÖZET**

Çalışmamızda 2,4,6-Trimetil Benziliden Tetralon molekülün, geometrik, optik ve spektroskopik özellikleri B3LYP/6-311++G (d, p) ve HSEH1PBE/6-311++G (d, p) metotları kullanılarak teorik olarak incelendi. Çalışmada öncelikle molekülün üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında çizildi. Bu çizim Gaussian 09W paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Teorik hesaplama sonucu elde edilen değerler deneysel değerlerle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Kullanılan bu metotlar ve deneysel sonuçlar arasında karşılaştırmalar yapıldı. Bu çalışmada ele alınan molekülün deneysel yapısı ile hesaplanan teorik yapısı arasında iyi uyum olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** B3LYP, DFT, HSEH1PBE, IR, NMR.

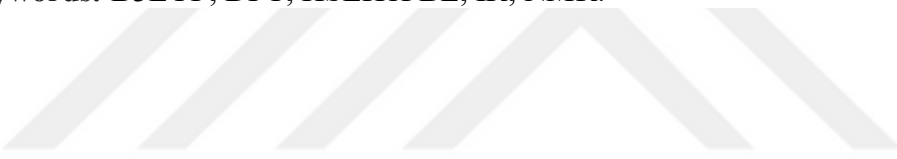


# **ANALYSIS OF THE STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 2,4,6-TRIMETHYL BENZYLIDENE TETRALONE COMPOUND USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) METHOD**

## **SUMMARY**

In this current study the geometric, optic and spectroscopic properties of 2,4,6-Trimetil Benziliden Tetralon molecule have been investigated using B3LYP/6-311++G (d, p) and HSEH1PBE/6-311++G (d, p) methods. First the three dimensional aproximate geometry of the title molecule has been drawn with the aid of GaussView 5.0 program package. This drawing has been taken as a basis/inputdata for the Gaussaian 09w package program. Obtained data from the theoretical calculations have been compared with the experimental ones and the correlation graphics between the two were given. Comparisons between the methods used in that study have also been fulfilled. It has been found a good accordance between the experimental data and theoretical calculations.

**Keywords:** B3LYP, DFT, HSEH1PBE, IR, NMR.



## GİRİŞ

İki ya da daha fazla benzen halkasına sahip Polisiklik aromatik hidrokarbonlar hidrofobik özelliğe sahip organik bileşiklerdir. Doğalya da insan kaynaklı, organik bileşiklerin eksik yanması sonucunda PAH'lar oluşmaktadır. Doğal şekilde, volkanlar, orman yangınları ile oluşur. İnsan kaynaklı oluşumları ise tarımsal amaçlı yapılan yanmalar (anız), atık çöplerin yakılması, alüminyum, demir çelik üretiminden oluşmaktadır.

PAH'lar, yüksek oranda lipofilik özelliğine sahip olmalarına rağmen sudaki çözünürlükleri, hidrofobik yapılarından dolayı oldukça azdır. Yapısında dörtten az benzen halkası bulunduran PAH'lara hafif PAH, yapısında dört ve daha fazla benzen halkası bulunduran PAH'lar ise ağır PAH olarak tanımlanır.

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur. Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (US-EPA) tarafından bunların 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır.

Kapalı kimyasal formülü  $C_{10}H_8$  olan Naftalin bir aromatik hidrokarbondur. Maden kömürü katranından elde edilir. Beyaz parlak pullar halinde, kristal gibi görünen, kendine özgü keskin kokulu bir maddedir. Naftalinin yoğunluğu 1,15, erime sıcaklığı  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  olup  $217\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kaynamaya başlar. Suda çözünmez, alkolde ise, ısıyla doğru orantılı olarak artan bir yoğunlukta çözünür. Naftalin maddenin katı halinden gaz hâline sıvılaşmadan direk geçer. Güveleri uzaklaştırdığından özellikle kışın yünlü kumaş ve kürkleri korumakta kullanılır. Naftalin hammadde olarak sanayide eritici, yakıt ve boyada kullanılırken ara madde olarak ise eczacılık ve parfümeri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca lavaboların temizlenmesinde büyük rol oynar.

Naftalin, canlılarda kansere neden olabilen bir maddedir. Canlıların yüksek miktarlarda naftaline maruz kalması alyuvarlara zarar verebilir ve hatta yok edebilir.

2,4,6-Trimetil Benziliden Tetralon moleköl (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O), Cemile BAYDERE ve arkadaşları [1] tarafından sentezlenerek tek kristal X-ışını kırınımı, IR, UV-Vis ve NMR spektrumları deneysel olarak çalışılmıştır.

Bu çalışmada bu moleköl (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O) teorik olarak çalışıldı ve elde edilen veriler, literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırıldı.

Bu çalışmada; Gaussian 09 Paket programı ve B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekölünün kararlı durumdaki geometrik yapısı ve spektroskopik özellikleri incelendi.

Bu optimizasyon sürecine, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekölünün üç boyutlu yaklaşık geometrileri GaussView 5.0 paket programında çizildi. Daha sonra Gaussian 09 paket programına aktararak hesaplamalar yapıldı.

## 1. SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLER

### 1.1. IR (Infrared Spektroskopisi)

İnfrared spektroskopisi (IR), ışık ile analiz edilen molekül arasındaki etkileşim esas alınarak geliştirilmiş bir çeşit spektroskopik yöntemdir. IR spektroskopisinde de elektromanyetik spektrumun belirli bir frekanstaki ışınımdan yararlanır. Elektromanyetik spektrumun 0.78 $\mu\text{m}$  (780 nm) ile 1000 $\mu\text{m}$  (1 mm) arası infrared alan olup, bunun 0.78 $\mu\text{m}$ -2.5 $\mu\text{m}$  arasındaki bölge yakın IR bölgesi, 2.5 $\mu\text{m}$ -50 $\mu\text{m}$  arasındaki bölge orta IR bölgesi ve 50 $\mu\text{m}$ -1000 $\mu\text{m}$  arasındaki bölge ise uzak IR bölgesi olarak üç kısma ayrılır. Bunlar Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Infrared spektrum bölgeler

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	3,8x10 <sup>14</sup> - 1,2x10 <sup>14</sup>
Orta IR	2,5-50	4000-200	1,2x10 <sup>14</sup> - 6,0x10 <sup>12</sup>
Uzak IR	50-1000	200-10	6,0x10 <sup>12</sup> - 3,0x10 <sup>11</sup>

Yakın IR bölgesinde dalga sayısı 12800  $\text{cm}^{-1}$  ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında olup, bu bölgede moleküler titreşimlerinin harmonikleri ve molekül titreşimlerinin üst ton özellikleri incelenmektedir.

Orta IR bölgesinde dalga sayısı 4000  $\text{cm}^{-1}$  ile 200  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Çoğunluk moleküler titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir ve dolayısıyla önemli bölge olarak nitelenmektedir.

Uzak IR bölgesinde dalga sayısı ise 200  $\text{cm}^{-1}$  ile 10  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Bu bölgede ağır atomların titreşimleri, örgü titreşimleri ve moleküllerin dönme hareketleri incelenmektedir.

Klasik kuramada, bir moleküler titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimi sıfıra eşit olmaması gerekir [2].

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_K} \right) \neq 0 \quad (1.1)$$

Kuantum kuramına göre, molekülün temel ve uyarılmış titreşim enerji seviyeleri  $\Psi^n$  ve  $\Psi^m$  dalga fonksiyonları olarak tanımlanırsa, bu enerji seviyeleri arasındaki geçişin dipol momentin aynı şekilde sıfırdan farklı olması gerekir [3].

$$\mu_{mn} = \int \Psi^n \mu \Psi^m d\tau \neq 0 \quad (1.2)$$

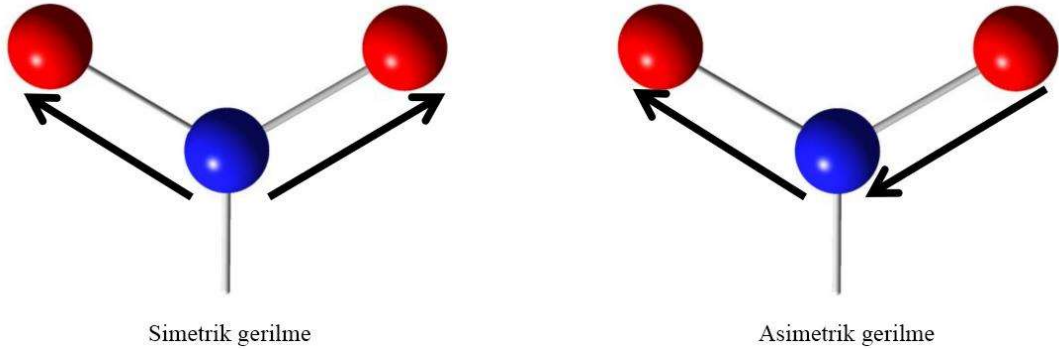
Bilindiği gibi, burada  $\mu$  molekülün dipol momentini,  $\Psi^n$  ve  $\Psi^m$  ise taban ve uyarılmış enerji düzeylerindeki titreşim dalga fonksiyonlarını göstermektedir.

### 1.1.1. Çok atomlu moleküllerin titreşimleri ve Grup frekansları

Çok atomlu moleküllerde farklı atomlar ve bağlar bulunabileceğinden çok sayıda titreşim oluşmaktadır. Çok atomlu bir molekülün olası titreşimlerinin sayısı şu şekilde bulunabilir: üç koordinat ile uzaydaki istediğimiz bir konumu belirleyebiliriz. Buna göre, N tane konumu belirlememiz için ise 3N tane koordinat takımına ihtiyacımız oluyor. Bu koordinatların her biri, çok atomlu bir molekülün herhangi bir atomu için bir serbestlik derecesine denk geldiği için, N atomu olan bir molekülün serbestlik derecesini 3N diyebiliriz.

Bir molekülün hareketleri, onun kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi çevresinde dönmesi ve her bir atomunun diğer atoma göre bağıl hareketi göz önünde bulundurularak tanımlanır. Bir moleküldeki atomların öteleme ve dönme hareketlerini tanımlamak için üçer tane olmak üzere 6 tane serbestlik derecesine ihtiyaç var. Böylece atomlar arasındaki hareketle ilgili olan kısım ise geri kalan 3N-6 tane serbestlik derecesi olup, bu aynı anda moleküldeki olası titreşimlerin sayısını göstermektedir [4]. Atomun bağ eksenine etrafında dönmesi mümkün olmadığından dolayı dönme hareketini tarif etmek için iki tane serbestlik derecesi yeterli olmaktadır. Dolayısıyla doğrusal olan bir molekülün titreşim sayısı 3N-5'olmaktadır.

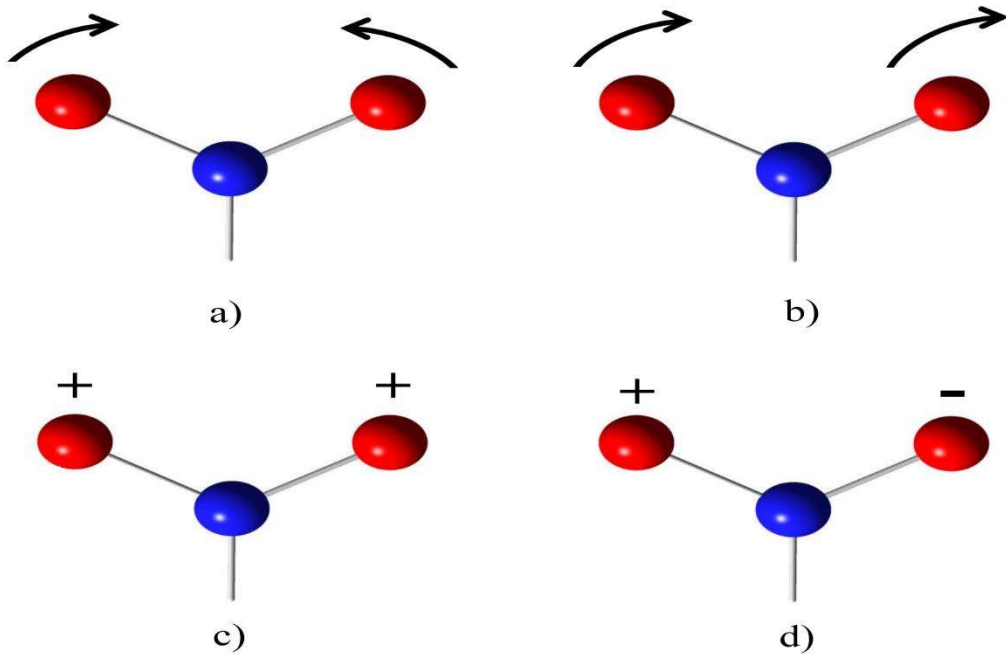
Çok atomlu moleküllerin titreşimleri temel olarak gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olmak üzere iki çeşide ayrılmaktadır [5]. Gerilme titreşimi, iki atomun



Şekil 1.1. Moleküler gerilme titreşimleri

ortak eksenleri ile birbirine yaklaşması ve uzaklaşması olarak gösterilir. Gerilme titreşimleri de simetrik gerilme ve asimetrik gerilme olarak iki çeşittir (Şekil 1.1.). Eğilme titreşimleri, atomlar arasındaki bağ açılarının değişmesidir ve makaslama, düzlem içi sallanma, düzlem dışı sallanma ve burulma olmak üzere dört çeşittir.

Makaslama, iki bağ arasındaki açının bükülmesini ya da periyodik olarak yer değişimini göstermektedir. Düzlem içi sallanma, bir grup atom ile bir bağ arasında oluşan açının bükülmesini göstermektedir. Düzlem dışı sallanma, farklı iki bağın oluşturdukları düzlemler arasındaki açının değişimini göstermektedir. Burulma ise, düzlemsel olmayan moleküllerdeki gözlemlenen bağların bükülme hareketini göstermektedir [6] (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Moleküler eğilme titreşimleri

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlamada grup frekansları önemli bir yer tutmaktadır. Infrared ve Raman spektrumlarında aynı grubun bulunduğu farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait olduğu geri kalan kısmının ise, hemen hemen aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmektedir. Moleküllerdeki temel titreşimlerin aynı genliklerin farklı olması, bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız halde hareket etmesine neden olur [7]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna göre hafif atomlar ( $-CH_3$ ,  $C=O$ ) ya da ağır atomlar ( $\equiv C-Br$ ,  $\equiv C-F$ ) içeren gruplardır.

Tablo 1.2. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı ( $cm^{-1}$ )
$-O-H$ gerilme	$\nu(OH)$	3640-3600
$-N-H$ gerilme	$\nu(NH)$	3500-3380
$-C-H$ gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(CH)$	3100-3000
$-C-H$ gerilme	$\nu(CH)$	3000-2900
$-CH_3$ gerilme	$\nu(CH_3)$	2962±10 ve 2872±5
$-CH_2$ gerilme	$\nu(CH_2)$	2926±10 ve 2853±10
$-C\equiv C$ gerilme	$\nu(CC)$	2260-2100
$-C\equiv N$ gerilme	$\nu(CN)$	2200-2000
$-C\equiv O$ gerilme	$\nu(CO)$	1800-1600
$-NH_2$ bükülme	$\delta(NH_2)$	1600-1540
$-CH_2$ bükülme	$\delta(CH_2)$	1465-1450
$-CH_3$ bükülme	$\delta(CH_3)$	1450-1375
$C-CH_3$ bükülme	$\rho_r(CH_3)$	1150-850
$-S=O$ gerilme	$\nu(SO)$	1080-1000
$-C=S$ gerilme	$\nu(CS)$	1200-1050
$-C-H$ düzlem dışı aç bükülme	$\gamma(CH)$	650-800

Bağ kuvveti sabitleri moleküle göre değişmemektedir. Bu durum grup frekanslarının sabit kalmasını sağlar. Infrared spektroskopisinin yapı analizinde, karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi önemli bir yöntem sayılır. Tablo 1.2.'de bazı grup frekansları verilmiştir.

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekülün içi ve dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [8].

## **1.2. Çekirdek Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)**

### **1.2.1. Manyetik rezonans kuramı**

Manyetik Rezonans, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi şekli, rezonans çizgi kayması, durulma zamanları gibi fiziksel niceliklerin ölçülebildiği bir spektroskopi aracı olarak da kullanılabilir.

Spinlerin kendi aralarında ve çevresiyle etkileşme durumu göz önüne alınarak ölçülen fiziksel özellikler sonucu yapılan teorik yorumlar ve açıklamalar, incelenen maddenin yapısını açıklamaya götürmektedir. Dolayısıyla değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilen manyetik rezonans, bu amaç doğrultusunda sürekli geliştirilmektedir.

Manyetik rezonans ilk olarak katıhal fiziği, çekirdek fiziği ve kimyasal fizik gibi alanlarda uygulanmıştır. Burada moleküler yapı ve etrafındaki elektron bulutlarının dinamiği araştırılmakla birlikte yapıda kaç çeşit proton olduğu, spinin varlığı, halka yapılarının ve molekül gruplarının varlığı belirlenir.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) 1946 yılında teorik olarak ortaya atılmış, sonraki yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçilerek organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üzerinde ciddi başarılar elde edilmeye başlamıştır. Böylelikle ilk başta fizik ve kimya gibi temel fenlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç haline gelmiştir.

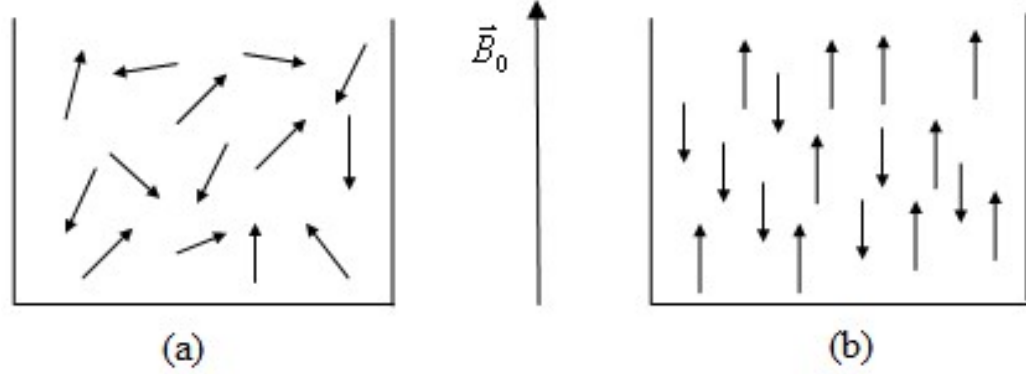
Manyetik rezonansın bir tomografi aleti olarak kullanılması 1970'li yıllara kadar dayanmaktadır. NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi olarak bilinen teknik, Spin sistemi üzerine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemini gösterir. Bu teknik bugün tanı ve tedavi amacıyla kliniklerde uygulanmaktadır.

### **1.2.2. Manyetik rezonansın temel ilkeleri**

Manyetik sistemlerde manyetik momentin ve açısal momentumun bulunmasıyla manyetik rezonans oluşur. Manyetik rezonans atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi



verme özelliğine sahiptir. Birçok çekirdek spine ( $I$ ) sahip olduğu için bunun sonucunda açısasal momentum ( $\vec{I}$ ) ve manyetik moment ( $\vec{\mu}$ ) de ortaya çıkmıştır.



Şekil 1.3. (a) Manyetik alanda olmayan numunenin rastgele spin durumu (b) Net çekirdek spini olan numunenin dış manyetik alandaki durumu

Kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektriksel yükü olan, kendi manyetik alanı bulunan (proton,  $^1\text{H}$  gibi), belirli özelliklere sahip manyetik çekirdeklere dışarıdan bir  $\vec{B}_0$  manyetik alanı uygulanmasıyla spektroskopik çalışmalar başlatılmış olur. Dış manyetik alana konulan manyetik bir çekirdek, aynı çubuk mıknatıs gibi dış manyetik alana aynı yönde veya zıt yönde iki yönelim sergiler. Şekil 1.3.'de bu iki farklı durumdaki yönelimlerin farklı enerjide oldukları gösterilmiştir.

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  olduğunda maksimum çekirdek açısasal momentum bileşeni şöyle yazılabilir,

$$I_z = m_{I(\max)}\hbar \quad (1.6)$$

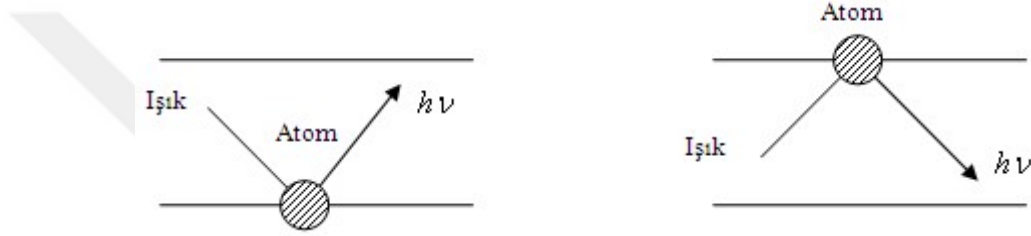
Çekirdekler spinlerine göre gruplandırılabilir. Açısasal momentumu olmayan çekirdeklere ( $I=0$ ) asla manyetik rezonans gözlemlenmez. Bunun örnekleri  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  izotoplardır. Spini  $I=1/2$  olan çekirdekler  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , Spini  $I=1$  olan çekirdekler  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  ve Spini  $I > 1$  olan çekirdekler  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{C}$  izotoplardır.

Manyetik moment ile açısasal momentum doğru orantılı ve aşağıdaki denklem ile aralarındaki ilişki gösterilir.

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{I} \quad (1.7)$$

Burada  $\gamma$  jromanyetik olup, değişik çekirdekler için değeri değişir. Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler dış manyetik alanda iken farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Bu enerji seviyeleri arasındaki farkı  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalganın  $\Delta E = h\nu$  eşitliği ile sağlar. Rezonans şartı olarak da bilinen bu ifade manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur.

Kuantum mekaniğine göre rezonans elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesinden ibarettir. Elektromanyetik dalgadan atoma enerji aktarılır ya da uyarılmış durumdaki atomdan elektromanyetik dalga yayılımı oluşur. Bunlara sırasıyla enerji soğurması ve enerji salınımı denir. (şekil 1.4.)



şekil 1.4. Bir atomun enerji soğurması veya enerji salması

Manyetik moment  $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan dış  $\vec{B}_0$  manyetik alan ile etkileşmesi Zeeman etkileşimi olarak adlandırılır. Zeeman etkileşiminde hamiltoniyen ( $\hat{H}$ ) operatörü

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilir. (1.6) ve (1.7) eşitlikleri kullanılarak yeniden düzenlenirse,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (1.9)$$

Hale gelir. Burada  $\vec{I}$ 'nin büyüklüğü  $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$  ile gösterilir.

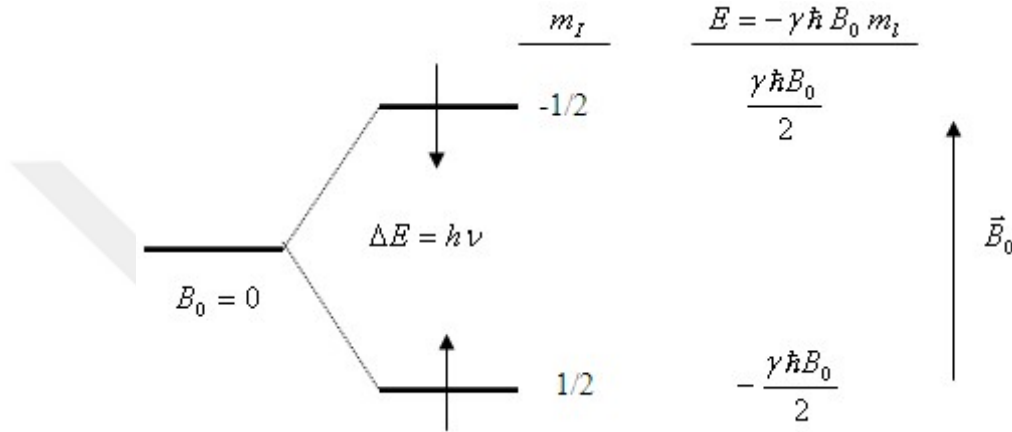
Uygulanan dış  $\vec{B}_0$  manyetik alanı z eksenine yönünde olduğu ve çekirdek spininin z bileşeni  $I_z = m_I \hbar$  şeklinde olduğu için,

$$E = -\gamma \vec{B}_0 m_I \hbar \quad (1.10)$$

ifadesiyle hamiltoniyenin enerji özdeğeri bulunur. Bu eşitlik rezonans şartı  $E = h\nu$  ile birleştirilse  $\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B'$  dan

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.11)$$

eşitliği elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı  $m_I$ ,  $-I, -I+1, \dots, I-1, I$  değerlerini alır ve toplamda  $2I + 1$  tane spin kuantum sayısına sahiptir. Buna göre çekirdeğin spin kuantum sayısı  $I$  olduğunda, dış manyetik alan içerisinde  $2I+1$  tane farklı enerji seviyesine ayrılmaktadır. Şekil 1.5.'de verilen örnekte  $1/2$  çekirdek spin kuantum sayısına sahip olan protonun iki değişik enerji seviyesi görülmektedir.



Şekil 1.5. Protonun (Hidrojen çekirdeğinin) dış manyetik alandaki enerji seviyesi

NMR'da etkileşme hamiltoniyen ifadesi katı ve sıvı maddeler için çok sayıda terimden oluşmaktadır. Hareket halindeki sıvılarda hamiltoniyen,

$$\hat{H} = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (1.12)$$

olarak iki terimden oluşur. Bu bağtıda ilk terim kimyasal kayma, sonraki terim spin-spin çiftlenim hamiltoniyenidir. Ayrıca  $\Omega_I$ ,  $I$  spini için Larmor frekansıdır.

### 1.2.3. Kimyasal kayma ve spin-spin çiftleşimi

Dışarıdan uygulanan manyetik alan içinde, çekirdeği çevreleyen elektron bulutunun hareketi sonucunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur ve dışarıdan uygulanan alanın etkisini azaltır. Dışarıdan uygulanan manyetik alan değerini arttırmakla elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belirli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi sağlanabilir. Böylece elektronların perdeleme etkisi ortaya çıkar. Çekirdek ne kadar elektron yoğunluğuna maruz kalırsa elektronlar o ölçüde çekirdeği dış manyetik alana karşı perdeler ve bu perdeleme sabiti olarak  $\sigma$  ile verilir.

Manyetik alana maruz kalan atomun elektronları, uygulanan manyetik alan ile aynı yönde ya da zıt yönde hareket etmeye başlar, atomun çekirdeği ise uygulanan manyetik alana zıt yönelimde olur.

$$B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) = H \quad (1.13)$$

Bağıntısına bakıldığında, dış manyetik alan  $B_0$ 'ın  $\sigma$  kadar olan şiddeti, elektronların perdeleme etkisi sonucunda çekirdek tarafından hissedilmemektedir.

Kimyasal kayma, değişik kimyasal çevredeki çekirdeklerin dıştan uygulanan radyo dalga fotonuyla değişik manyetik alanlarda rezonansa girmesidir. Bir çekirdek etrafında bulunan elektronların yoğunluğu ne kadar çok ise oluşacak manyetik alan şiddeti de o kadar güçlü olmaktadır. Dolayısıyla kimyasal kayma daha düşük değerde diğer bir deyişle yukarı alanda gözlemlenir. Çekirdek etrafında bulunan elektronların yoğunluğu ne kadar az ise kimyasal kayma daha yüksek değerde diğer deyişle aşağı alanda gözlemlenir. Bir protonun rezonans frekansı ile standardın rezonans frekansı arasındaki fark kimyasal kayma olarak bilinir. NMR cihazının alan şiddetine göre bu fark değişir. Bu değişim, alan şiddeti ile doğru orantılı olup, manyetik alan ne kadar güçlü ise, bu fark da o oranda yüksek olmaktadır. Oluşan farkı cihazın çalıştığı sabit frekansa bölüp, sonra  $10^6$  ile çarpıldığında bütün cihazlarda geçerli olan, değişmeyen kimyasal kayma formülü elde edilir.

$$\delta = (\nu_{num} - \nu_{stan}) \times 10^6 / \nu_{cihaz} \quad (1.14)$$

eşitlikte  $\delta$  kimyasal kaymayı,  $\nu_{num}$  numunenin rezonans frekansını,  $\nu_{stan}$  standardın rezonans frekansını ve  $\nu_{cihaz}$  cihazın çalıştığı frekansını ifade eder.

Organik moleküldeki karbonlar hakkında Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektroskopisi bize yapısal bilgi verebilmektedir. Doğada bulunan karbon atomlarının %98,9'u spini olmayan çekirdekler içeren  $^{12}\text{C}$  izotopu iken spini olan  $^{13}\text{C}$  karbon izotopu %1,1'ini oluşturur. Sonuç olarak  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilir.  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin düşük bollukta oluşu, alet tasarımına karmaşıklık getirirken,  $^1\text{H}$  NMR spektrumları ile karşılaştırılınca,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalır. Moleküldeki komşu  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu nedenle  $^{13}\text{C}$

NMR spektrumlarında  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  yarıma örnekleri hiç gözlenmez.  $^{13}\text{C}$ -NMR' daki kimyasal kaymalar  $^1\text{H}$ -NMR' da gözlenenden daha büyüktür [9].

Çekirdeklerin spin enerji seviyeleri bunlarla komşu olan ve spine sahip diğer çekirdekler tarafından temin edilir. Eşdeğer çekirdekler Kimyasal ve manyetik ortam yönünden birbirlerinin NMR hatlarını etkilemezler. Spin-spin yarıması, spin-spin etkileşmesiyle bir çekirdeğin NMR sinyali  $I$  spin değerli  $n$  tane komşu çekirdek tarafından  $2nI + 1$  farklı enerji düzeyine yarımasını gösterir. OH bağı incelendiğinde, H atomunun çekirdeği hareketli olduğundan dolayı komşu çekirdeklerin etkisine uğramaz İki tane birbiriyle komşu eşdeğer H arasında kalan Hidrojenler, komşu Hidrojen sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılmaktadır. Eğer komşu Hidrojenler eşdeğer değilse komşu Hidrojen sayısı toplamının 2 katına yarıdır. Bunu spin-spin yarıma miktarı birimi Hz olan ve  $J$  ile gösterilen spin-spin yarıma sabiti ile belirtiriz. Burada  $n$ , proton spinini etkileyen eşdeğer durumdaki  $I = 1/2$  spin değerine sahip çekirdeklerin sayısını ifade eder.

## 2. MATERİYAL VE YÖNTEMLERİ

Schrödinger denkleminin çözümü, atom ve moleküllerin özelliklerini belirlemenin başlangıç noktası sayılır. Hidrojen atomu ise, Schrödinger denkleminin en iyi yaklaşımla çözülebildiği tek sistemdir. Çok elektronlu bir atom veya molekül için Schrödinger denklemi içerdiği matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Çözüm için yaklaşık yöntemler kullanılıyor. Bu bölümde moleküler modellemede kullanılacak olan kuantum mekaniksel yöntemlerin dayandığı temel ilkeler ve yaklaşım yöntemleri hakkında bilgiler verilmektedir.

### 2.1. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

#### 2.1.1. Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisinin ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerinin teyit edilebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir ve bu çözüm  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile ifade edilir. Mevcut Sisteme ait tüm fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonu teyit edebilmektedir. Genel olarak Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Burada  $\Psi$  dalga fonksiyonunu,  $E$  sistemin enerjisini ve  $\hat{H}$  Hamiltoniyen operatörünü gösterir. Hamiltoniyen operatörü,

$$\hat{H} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji operatörü,  $\hbar$  ise  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümüdür. Buna bakıldığında  $V$  potansiyelde hareket eden,  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacığın Schrödinger denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (2.3)$$

şeklinde verilmektedir. Schrödinger denklemini kullanarak bir elektronlu atomlar tam olarak çözülebilmektedir. Bu denklem çok elektronlu bir sistemde çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Hamiltoniyen işlemcisini, çekirdek ve elektronların potansiyel ve kinetik enerjileri cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$E_{Top} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.4)$$

Burada  $E_{top}$  sistemin toplam enerjisi,  $T_{\zeta}$  çekirdeğin kinetik enerjisi,  $T_e$  elektronun kinetik enerjisi,  $V_{\zeta e}$  çekirdek-elektron çekim enerjisi,  $V_{ee}$  elektron-elektron itme enerjisi,  $V_{\zeta\zeta}$  ise çekirdek-çekirdek itme enerjisidir.

Birden fazla elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliği tam olarak çözülememektedir. Dolayısıyla bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Schrödinger denklemini çözüme kavuşturmakta ilk ve yaygın olan yaklaşım ise, 1927 yılında ortaya atılmaya başlayan Born-Oppenheimer yaklaşımından ibarettir.

### 2.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı

Schrödinger denkleminin çözümünde Born-Oppenheimer yaklaşıklığı moleküler problemi elektronik ve nükleer hareketlerine ayırarak basitleştirir.

Bir protonun kütlesi ( $1.673 \times 10^{-27}$  kg), bir elektronun kütlesine göre ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg) 1840 kat daha fazla olduğundan dolayı bu yaklaşım yapılabilir. Elektronun göre çekirdek çok yavaş hareket ettiği için, bir moleküler sistemdeki elektronların dağılışı, çekirdeklerin konumuna göre belirlenmektedir. Yani, çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünmektedir ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilmektedir. Bu yaklaşıma dayanarak moleküler sistem için Hamiltoniyen eşitliği şöyle yazılabilir:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{\zeta ek}(\vec{R}) + V_{\zeta ek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{\zeta ek}(\vec{R}) \quad (2.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne ulaşmasına olanak sağlamak ve çekirdeğin kinetik enerjisi ile elektronun kinetik enerjisi karşılaştırıldığında çekirdeğin kinetik enerjisi gözardı edilebilmektedir. Çekirdekler arasındaki itme etkileşimi nükleer hamiltoniyene eklenebilir.

Elektronik hamiltoniyen ( $H_e$ ) olarak isimlendirilen kısım ise, nükleer hamiltoniyenin dışında kalır ve bu çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri ifade etmektedir ve böylece çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturmak mümkündür. Bu Hamiltoniyen Schrödinger denkleminde nükleer hareket için kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim dereceleri böylece ifade edilebilir. Molekülün titreşim spektrumlarının teyit edilmesi için nükleer Schrödinger denkleminin çözümü gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığında molekülün toplam enerjisi  $E = E_e + E_\zeta$  olarak ifade edilir.

Molekülün toplam enerjisi, çekirdek ve elektronik olarak iki kısma ayrılarak yazılabildiği gibi molekülün çekirdek enerjisi de öteleme, dönme ve titreşim olarak üç bölüme ayrılarak yazılabilir. Molekül herhangi bir hızla hareket etme özelliğine sahip olduğu için buradaki öteleme enerjisi kuantumlu değildir ve böylece ihmal edilebilir. Yine molekülün dönme enerji seviyeleri aralığı, titreşim enerji seviyeleri aralığından yaklaşık 1000 kat fazla olduğu için titreşim enerji seviyeleri de ihmal edilir ve sonuç olarak molekülün çekirdek enerjisi  $E_\zeta = E_{tit} + E_{dönü}$  şeklinde yazılabilmektedir.

Molekülün toplam enerjisi, Born-Oppenheimer yaklaşıklığı kullanıldığında aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_{Top} = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.6)$$

## 2.2 Moleküler Hesaplama Yöntemleri

Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerinde elektronik yapı metodu, yarı deneysel metot ve ab-initio metot gibi metotlar kullanılmaktadır.

### 2.2.1. Ab-initio yöntemi

Ab-initio metotları kullanılarak yapı ve benzeri özellikler hesaplanır. Ab-initio metodu Schrödinger dalga denklemi için Planck sabiti, ışık hızı ve elektron kütlesi gibi temel fiziksel sabitler kullanılarak yaklaşık bir çözüm sunmaktadır [10]. Ab-initio hesaplamaları geniş aralıklı sistemler için kolay olduğu, deneysel sonuçlara dayanmadığı ve uyarılmış ya da bozulmuş durumları da hesaplayabildiği için tercih edilmektedir.



Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Hartree-Fock metodu, moleküller yapıların tanımlanmasında, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özelliklerin hesaplanmasında en ideal Ab-initio metotları olarak sayılmaktadır.

### 2.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi 1990'lara kadar Kuantum kimyasında doğru bir metot olarak kabul görülmemişse de [11] bugünlerde ister katıhal fiziği alanında olsun ister kuantum kimyası alanında olsun yaygın kullanılmakta olan bir hesaplama yöntemi haline gelmesine rağmen, molekülün temel hal özelliklerini ve uyarılmış durumdaki özelliklerini hesaplamada yetersiz kalmaktadır.

DFT metodunda daha az hesaplama gerektiği için, ayrıca d-bloğu metallerini içeren sistemler için yapılan HF hesaplamalarla karşılaştırıldığında, deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verdiği için DFT metoduna olan ilgi daha da artmıştır [12].

Temel durumdaki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile tayin edilebilmektedir. Yani elektron yoğunluğu ile sistemin enerjisi arasında birebir ilişki bulunmaktadır. Dalga fonksiyondaki karmaşıklık elektron sayısına göre artar, elektron yoğunluğu ise, sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak aynı sayıdaki değişkene bağlı kalır. Farklı temel durum enerjilerine farklı yoğunluklar denk gelmesine rağmen buradaki problem bu iki niceliği birbirine bağlayan fonksiyoneldir. O yüzden DFT metodu, elektron yoğunluğuyla enerjisi birbirine bağlayacak fonksiyoneller üretmeyi amaçlamaktadır [13,14].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldan ibarettir [15]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Bundan dolayı toplam elektronik enerji  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilmektedir. Kohn ve Sham yaptıkları bir çalışma ile elektronik enerjinin birkaç kısımdan oluşabileceğini göstermişlerdir [16].

$$E = E^T + E^J + E^V + E^{XC} \quad (2.7)$$

Eşitlikteki  $E^T$ : Elektronların kinetik enerji terimini,  $E^J$ : Elektron-elektron itme terimini,  $E^V$ : Çekirdekler arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi gösteren potansiyel enerji terimini ifade etmektedir.  $E^{XC}$  terimi ise, Değiş-tokuş korelasyon terimi, geriye kalan elektron-elektron etkileşimini içerir. Çekirdek-çekirdek itmesi hariç bütün terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olmaktadır.  $E^J$  terimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.8)$$

$E^T + E^V + E^J$ , yük dağılımı  $\rho$  nın klasik enerji ifadesine uymaktadır.  $E^{XC}$  değişim korelasyonu, dalga fonksiyonu asimetrik olduğu için oluşan değişim enerjisi ve tek tek elektron hareketlerinin dinamik korelasyonundan ortaya çıkmaktadır. Hohenberg ve Kohn,  $E^{XC}$ 'yi  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir.  $E^{XC}$  spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün olan gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilmektedir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.9)$$

Eşitlikteki  $\rho_\alpha$ :  $\alpha$  spin yoğunluğu,  $\rho_\beta$ :  $\beta$  spin yoğunluğu,  $\rho_\alpha + \rho_\beta$ : elektron yoğunluğudur.  $E^{XC}$  aynı spin etkileşimlerini gösteren değişim ile zıt spin etkileşimlerini gösteren korelasyon olarak iki çeşittir.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.10)$$

Eşitlikteki terimler de elektron yoğunluğu  $\rho$ 'nun fonksiyonlarıdır. Değişim ve korelasyon kısımları da yerel fonksiyon ve gradyan-düzeltilmiş fonksiyon olarak iki çeşide ayrılmaktadır.

### 2.2.3. Hibrit fonksiyonlar

Hibrit fonksiyonlar Schrödinger Dalga Denklemini çözmek üzere problemin değiş-tokuş kısmı için sunulan tam sonuçları, korelasyon üzere sunulan yaklaşımlarla birleştirilerek elde edilen bir çeşit hesaplama yöntemleridir. Diğer yöntemlere kıyasla toplam enerji, bağ uzunluğu ve iyonizasyon enerjisi gibi nicelikler daha iyi hesaplanmaktadır.

Hibrit fonksiyonlar iki şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi, En yaygın kullanılan hibrit fonksiyonu olup, B, fonksiyonun değiş-tokuş kısmını çalışan Becke' nin kısaltmasını, LYP ise fonksiyonun korelasyon kısmını çalışan Lee, Yang ve Parr'ın kısaltmasını ifade eder. Becke, değişim ve korelasyon enerjisi olan  $E^{XC}$  yi ifade edebilmek için aşağıdaki karma modeli ileri sürmüştür [17,18].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (2.17)$$

Burada  $c$ ' ler sabitlerdir. B3LYP modelinde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.18)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmişlerdir vesırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 değerleri almaktadır. Böylelikle bir molekülün toplam elektronik enerjisi B3LYP modeline göre aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.19)$$

Bir diğeri ise HSEH1PBE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyonelidir. Standart DFT metodundaki  $E^{xc}$  enerjisi tam olarak ifade edilememektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri standart DFT'de LDA veya GGA yaklaşımlarıyla ele alınır. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) metodu  $E^{xc}$  enerjisinin daha doğru hesaplanması için geliştirilen hibrit yöntemlerden biri olup, DFT-GGA'da  $E^{xc}$  fonksiyoneli geliştirmek üzere HF değiş-tokuş enerjisi belirli bir oranda katılmaktadır. HSE, HF metodunun uzun menzil (long range, LR) kısmının perdelenmesi için Coulomb potansiyelini yalnızca değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önerir. Bu halde elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğeri bütün Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatöründe denklemdeki ilk terim kısa menzil (SR) ve ikinci terim ise uzun menzil (LR) olmak üzere,

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. Burada  $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$  'dir ve ayarlanabilen menzil ayırma parametresidir. HSEH1PBE ise literatürde HSE06 olarak bilinmektedir. HSE fonksiyonunun yeniden parametrize edilmiş halidir. HSE fonksiyonunun denklemi ise

$$E_{HSE}^{XC} = \alpha E_{HF,SR}^X(\omega) + (1 - \alpha) E_{PBE,SR}^X(\omega) + E_{PBE,LR}^X(\omega) + E_{PBE}^C \quad (2.21)$$

olarak verilmektedir. Burada  $\alpha$ , karıştırma katsayısıdır ve pertürbasyon teorisi hesapları ile  $\frac{1}{4}$  olarak belirlenmektedir [19,20].

#### 2.2.4. Yarı deneysel metotlar

Bu metotlarda, deneysel sonuçlar ile birlikte ab-initio yöntemleri gibi kuantum mekaniğiesaslarına ve birçok yaklaşıklıklardan yararlanır. Yarıdeneysel yöntemlerde elektron-elektron etkileşimine ait iki elektron integralleri hesaplanmaz. Bunun yerine incelenecek olan moleküle benzeyen elektronik yapıdaki moleküllerden ve deneysel bilgilerden oluşturulan parametreler kullanılır. Schrödinger dalga denklemini çözmek için yarı deneysel metot deneysel verilerinden çıkarılan parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir hale dönüştürür ve öyle çözer.

Ab-initio ve yarıdeneysel yöntemler orbitalleri hidrojene benzeyen orbitaller olarak tanımlamakta, dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitalleri kullanmaktadır [21].

Bir sistemin değişim yöntemi ile hesaplanması sırasıyla: i) Sisteme uygun bir hamiltoniyenin yazılması, ii) Değişebilir parametreleri içinde bulunduran bir dalga fonksiyonunun seçilmesi, iii) Enerjinin minimumlaştırılması şeklinde yapılmaktadır.

#### 2.3. Temel Setleri Seçmek ve Bunların İsimlendirilmesi

Teorik hesaplamalardan amaç, molekülün özelliklerini matematik yoldan açıklayabilmektir. Moleküler orbitallerise bu özelliklerin en önemlisidir. Bu orbitallere yaklaşımlar üzere temel setler kullanılmaktadır. Temel setler, bir atomun orbital şekillerini tanımlamak için kullanılan fonksiyonlar topluluğuna denir. Moleküler orbitallerin oluşumunda temel fonksiyonlarının doğrusal bileşimi alınır. Yarıdeneysel yöntemlerin çoğunluğu sabit temel seti kullanmaktadır. HF ve DFT hesaplamaları temel set seçimine dayanan yöntemlerden sayılır. Kuantum mekaniği yöntemlerle yapılan hesaplamalarda seçilen yöntem nasıl önemli ise kullanılan temel set de o kadar önemli olmaktadır [22,23].

Birden fazla elektronu olan sistemin özelliklerini belirlemek üzere yapılan hesaplamalarda çok sayıda moleküler integral ile karşılaşmak kaçınılmazdır ve bu

integrallerin çözmek oldukça zordur, ayrıca zaman almaktadır. Bundan dolayı moleküler hesaplamalarda başarılı olmak, doğru temel seti seçmekten geçer. Doğru seçilen bir temel set, moleküle ait orbitalleri doğru bir şekilde tanımlaması ve matematiksel hesaplamalarda kolaylık sağlaması gerekir. Atom ve daha küçük yapıli sistemler için en geniş kullanılan temel setler ise Gaussian tipi orbitaller ve Slater tip orbitallerdir [24].

### 2.3.1. Slater tip orbitaller

Slater tip orbitalleri, Hartree-Fock hesaplamalarında en iyi sayılabilecek orbitallerdendir. Slater tip orbitaller aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$\chi(r, \theta, \phi, \eta, n, l, m) = \frac{(\eta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.22)$$

Eşitlikteki  $n$ , baş kuantum sayısı,  $l$  orbital açısal momentum kuantum sayısı,  $m$  orbital manyetik kuantum sayısı ve  $\eta$ , atom numarasına bağlı olan Slater tarafından verilen perdeleme sabitidir.  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , orbitallerin şeklini belirleyen küresel harmonik fonksiyonlarıdır.

Slater tip orbitalleri, atomları ve daha küçük moleküler yapıları içeren hesaplamalarda çok kullanılır. Ancak orta büyüklükteki moleküler yapılarda ise  $N$  adet baz seti kullanıldığında, hesaplamalardaki integrallerin sayısı  $N^4$  olarak artmaktadır. Slater tip orbitalleri hesaplamalarda çok iyi sonuç vermesine rağmen çözülmesi gereken integraller zor olmakla birlikte zaman almaktadır. 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gaussian tipi orbitaller geliştirilerek bu problem giderilmiştir [25].

### 2.3.2. Gaussian tip orbitaller (GTO)

Çok merkezli integralleri çözebilmek, integral hesaplamalardaki temel problemdir. Gaussian tipi orbitallerin tanımı,

$$\chi(x, y, z, \eta, i, j, k) = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\eta)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\eta(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.23)$$

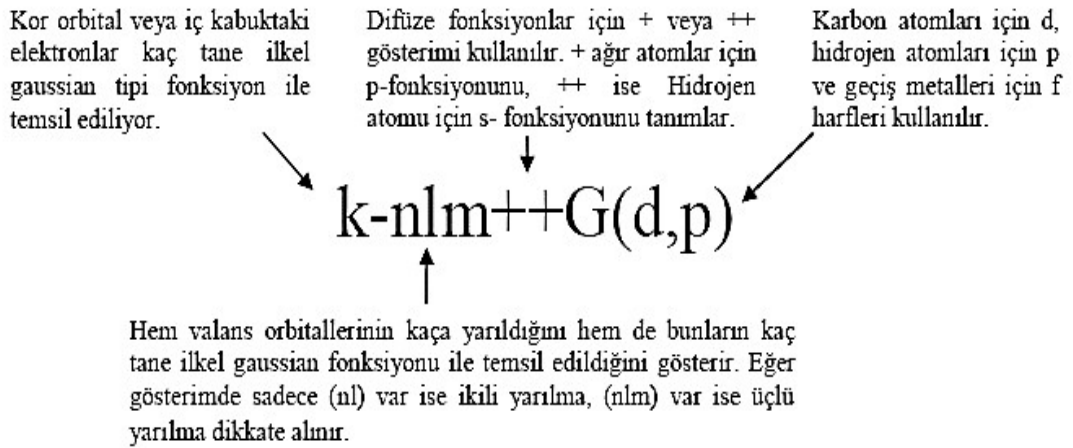
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (2.24)$$

şeklinde yapılır. Eşitlikteki  $r$ , kartezyen koordinatları ifade eder. Kullanılan Gaussian fonksiyonları  $i+j+k = 0$  olduğunda s-tipi,  $i+j+k = 1$  olduğunda p-tipi,  $i+j+k = 2$  olduğunda d-tipi ve  $i+j+k = 3$  olduğunda ise f-tipi Gaussian orbitali olarak isimlendirilir. Gaussian tip orbitaller,  $\exp(-\eta r^2)$  ile ayırt edildiği için elektron itme integrallerinin hesaplanmasında kolaylık sağlar. Ayrıca merkezleri farklı noktalarda olan herhangi iki Gaussian integrali çarpılırsa, merkezi üçüncü bir noktada olan tek bir Gaussian integrali elde edilebilir. O halde dört merkezi olan integraller hep iki merkezi olan integraller halinde ifade edilebilir [23-25].

Gaussian tip orbitaller integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade etmekte yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla moleküler integral hesaplamalarında GTO kadar kolay ve STO kadar doğru sonuç veren temel setlere ihtiyaç olmuştur ve günümüzde bu problemleri çözebilecek birçok temel set geliştirilmiştir.

### 2.3.3. Bölünmüş değerlik temel setleri

Bir molekülün oluşum anındaki bağ yapımına atomların değerlik orbitalleri alt kabuk orbitallerine göre daha fazla katkı sağlar. Bunun için atomun değerlik orbitalleri daha esnek özelliğe sahip olması gerekir. K-nlmG temel seti ifadesinde, k iç kabuktaki elektronların temsil edileceği ilkel Gaussian tipi fonksiyonların sayısını göstermektedir. Nlm ise hem değerlik orbitallerinin yarıma sayısını hem de bu orbitallerin kaç adet ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini ifade eder. Gösterimde yalnız (nl) var ise, bu ikili yarılmayı, (nlm) var ise, bu üçlü yarılmayı hesaba katmaktadır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Temel setlerin isimlendirilmesi

### 2.3.4. Difüze ve polarize fonksiyonlar

Molekül içindeki çekirdekler birbirleri etrafındaki elektron yoğunluğunu bozmaktadır. Dolayısıyla s, p, d, f gibi serbest atom orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitaller oluşturulmalıdır. Bunun için en doğru çözüm temel fonksiyonlara daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlar polarize fonksiyonlar olarak isimlendirilir. 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) gibi temel fonksiyonlar bunlara örnek gösterilebilir. Buradaki karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' sembolleri polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek içindir.

Eksi yüklü sistemlerde (anyonlar), yalnız çiftli moleküllerde, elektron yoğunluğu çekirdekten uzak olan sistemlerde, düşük iyonlaşma enerjili sistemlerde ve uyarılmış durumlarda atomik orbitaller daha büyük bir uzay bölgesini kaplamaktadır. Bu durumda sadece sıkıştırılmış temel setleri kullanmak yeterli olmamaktadır. Bunu gidermek üzere difüze fonksiyonlar kullanılarak temel setler orbitallerin uzayda daha geniş bir yer kaplamasına olanak sağlanabilir. Difüze fonksiyonlar '+' ya da '++' işaretleri ile gösterilir. Hidrojen atomu hariç diğer ağır atomlar '+' işareti ile hem ağır atomlar hem hidrojen atomu '++' işareti ile ifade edilir. Örnek verilirse 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setine sadece ağır atomlar için difüze fonksiyonun eklendiğini belirtir, 6-31++G(d) temel seti ise 6-31G(d) temel setine hidrojen atomu dahil ağır atomlar için difüzyon fonksiyonun eklendiğini belirtir.

### 2.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesaplanması

Bir molekülün kararlı enerji durumundaki geometrik yapısını elde etmek için optimizasyon yapılır. Bu geometrilerinin hesaplanması, gradyan optimizasyonu ya da kuvvet metodu olarak tanınan yöntem sayesinde yapılmaktadır [26].

Molekülün yapısal değişiklikleri enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde de değişimler oluşturur. Bu enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak gösterilir. Molekülün yapı parametreleri ve enerji arasındaki matematiksel ilişki sonucunda meydana gelen potansiyel enerji yüzeyi aynı anda geometrinin bir fonksiyonu olarak moleküle ait potansiyel enerjiyi vermektedir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir yerel minimum değerine dek ayarlanabilir. Böyle çok sayıda minimum enerji noktaları ortaya çıkabilir.

Bunların en düşük değeri global minimum olarak adlandırılır [27]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri ya da yüzeyi öğrenildiğinde molekülün denge durumundaki geometrisine denk gelen minimum enerjiye sahip nokta öğrenilmiş sayılır. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazıldığında;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.25)$$

şeklinde verilir. Denklemden  $G$ , enerjinin konuma göre ikinci türevi olup, kuvvet sabiti olarak isimlendirilir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.26)$$

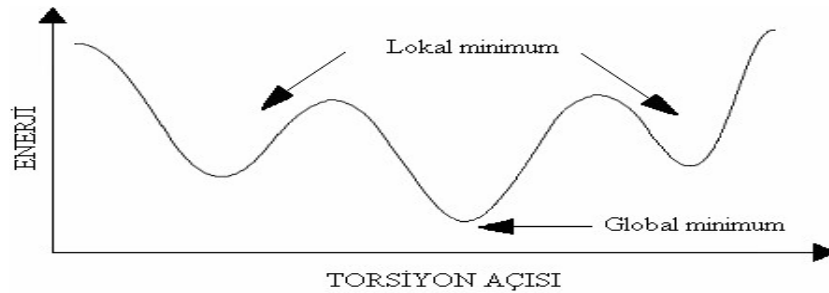
Konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak için moleküler geometri optimizasyonu yapılması gerekir. Bunu yapmak için ilk başta gradyan vektörü  $g$ 'nin bulunması gerekir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.27)$$

Daha sonra ise gradyan vektörünün sıfır olduğu noktalar belirlenir. Buna göre,

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.28)$$

Eşitliğindeki gibi gradyan vektörü sıfır olan noktalar en düşük enerjili durumlara denk gelmektedir ki, bu molekülün bu durumdaki geometrisi olarak isimlendirilir. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelenirse en büyük ve en küçük noktalar görülecektir (Şekil 3.2.). Potansiyel enerji yüzeyinde yer alan farklı minimum noktaları sistemin denge yerleridir ve farklı konformasyon ya da yapısal izomerlere karşılık gelen noktalardır. Eyer noktaları ismi verilen noktalar ise iki denge yapısı arasında yer alan geçiş yapısına karşılık gelmektedir.



Şekil 2.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi



Optimizasyon aynı anda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denilmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyan) sıfır olur. Kuvvet gradyanın negatifi olduğu için kuvvet de bu noktalarda sıfır olur. Potansiyel enerji yüzeyindeki gradyan vektörü  $g'$  nin sıfır olduğu noktalar ise kararlı noktalar olarak adlandırılır [28].

## 2.5. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada Gaussian 09W [29] paket programı kullanılmıştır. Gaussian 09W programı moleküler mekanik, yarı deneysel ve ab initio gibi yöntemleri içeren, birçok teori ve temel set seçme imkânı sunan kapsamlı bir programdır. Programı kullanırken önce bir teori düzeyi belirlenir. Sonrasında bir temel set kümesi belirlenir.

Atom ve molekül enerjilerin hesaplanmasında, geometrik optimizasyonların yapılmasında ve enerjiye bağlı titreşim frekansların, kuvvet sabitlerin ve dipol momentlerin hesaplanmasında Gaussian 09W programı kullanılır. Bunların haricinde bu program sayesinde atomların ve moleküllerin termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluna gibi birçok özellikler hesaplanabilir. Bu özelliklerin hesaplamaları tümü gaz fazında, kristal yapılarında ve çözelti içinde yapılabilir ve bu hesaplamalarda atom ya da molekülün temel hali veya uyarılmış hali kullanılır.

## 2.6. GaussView 5

GaussView 5 programı Gaussian paket programlarına dahil edilen bir grafik ara yüzü olup, bu program sayesinde molekülün üç boyutlu tasarımı yapılabilir, molekülün özellikleri görsel olarak tanımlanabilir, giriş verileri oluşturularak hesaplamalar başlatılabilir [29]. GaussView 5 programı yardımıyla Gaussian programında çalışılmış bir molekülden elde edilen sonuçlar grafiksel olarak incelenebilir. Optimize edilen moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzey, atomik yükler, IR, Raman, NMR, UV-Vis spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları bu sonuçlar kapsamında sıralanabilir.

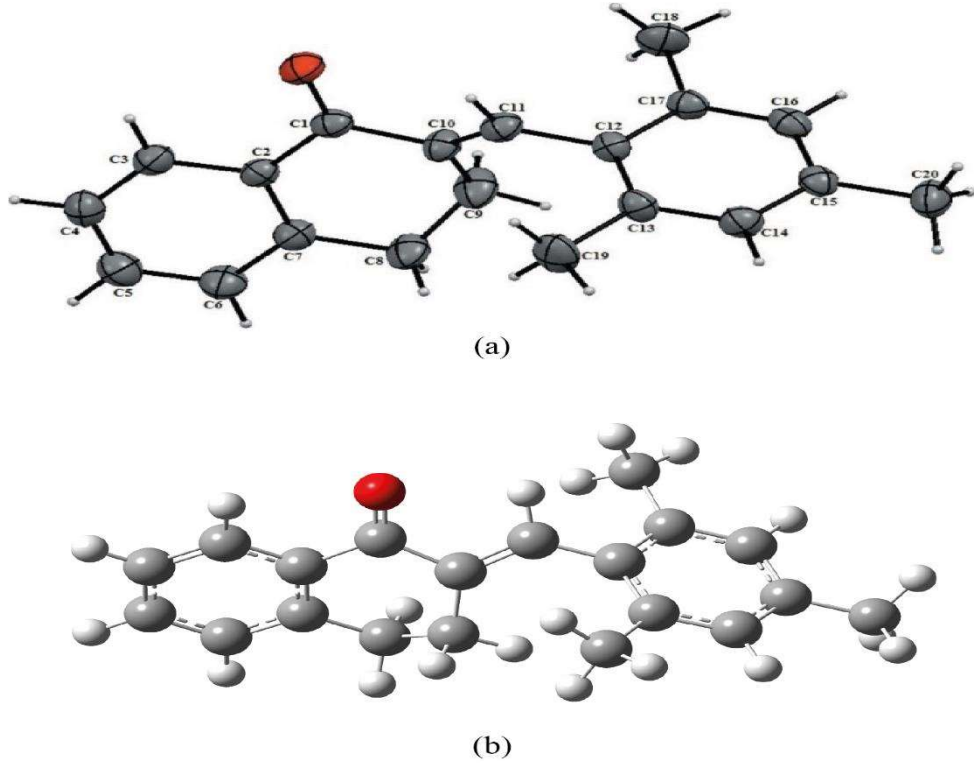
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada; 2,4,6-Trimetil Benziliden Tetralon ( $C_{20}H_{20}O$ ) molekülü teorik olarak incelenerek elde edilen veriler, literatürdeki deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Ele alınan bu molekül, Cemile BAYDERE ve arkadaşları [1] tarafından sentezlenmiştir ve deneysel olarak geometrik, spektroskopik ve optik olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak  $C_{20}H_{20}O$  molekülünün kararlı durumdaki geometrik yapısı ve spektroskopik özellikleri teorik olarak hesaplandı.

Bu işlem sırasında,  $C_{20}H_{20}O$  molekülünün üç boyutlu yaklaşık geometrileri GaussView5.0 paket programı kullanılarak çizildi. Daha sonra ise Gaussian09 paket programına aktarıldı ve böylece hesaplamalar yapıldı.

$C_{20}H_{20}O$  molekülünün deneysel ve teorik olarak elde edilmiş geometrik yapıları Şekil 3.1.'de verildi.



### 3.1. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O Molekülünün Yapısal Parametreleri

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün HSEH1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(dp) temel seti kullanılarak optimize edilen yapısal parametre sonuçları deneysel çalışmadaki veriler ile beraber Tablo 3.1.'de listelenmiştir.

Tablo 3.1.'de verilen, B3LYP ve HSEH1PBE metodu ile hesaplanmış bağ açıları, bağ uzunlukları ve dehidral açıları için elde edilmiş sonuçlar karşılaştırıldı.

Tabloya bakıldığında, deneysel olarak O1-C1 bağ uzunluğu 1,218 Å olarak gözlemlendi. Teorik olarak ise B3LYP metodunda 1,228 Å, PBEPBE metodunda 1,218 Å olarak hesaplandı ve PBEPBE metodunda deneysel değer ile daha iyi uyum sağladığı görüldü. C1-C2 ve C1-C10 deneysel bağ uzunlukları sırası ile 1,473 Å ve 1,486 Å olarak gözlemlendi. Bu değerler teorik olarak B3LYP metodunda sırası ile 1,494 Å ve 1,488 Å, HSEH1PBE metodunda ise sırası ile 1,500 Å ve 1,492 Å olarak hesaplandı. C19-C13 deneysel bağ uzunluğu 1,519 Å gözlemlendi, teorik olarak 1,513 Å ile 1,503 Å değerinde hesaplandı. C17-C18 deneysel bağ uzunluğu 1,510 Å hesaplandı, teorik olarak ise 1,511 Å ve 1,501 Å değerinde hesaplandı ve B3LYP metodu ile elde edilen sonucun deneysel sonuç ile daha iyi uyum sağladığı görüldü.

Tablo 3.1.'deki C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülüne ait deneysel sonuçlarına bakıldığında C1-C2-C3 ve C1-C10-C11 açıları sırasıyla 119,8° ve 119,9° olarak gözlemlenmiştir. Hesaplanan teorik sonuçlar ise sırasıyla 118,6° ile 118,6° ve 117,2° ve 117,2° değerindedir ve deneysel sonuçlar ile çok iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 3.1.'de verilen deneysel dihedral açılara bakıldığında, O-C1-C2-C3, O-C1-C10-C11, C18-C17-C16-C15 ve C18-C17-C12-C11 dihedral açıları sırasıyla -172,5°, 27,7°, 178,9° ve -1,3° olarak gözlemlendi. Bu değerler B3LYP metodu ile sırasıyla -10,5°, -13,1°, 179,7° ve -1,5°, HSEH1PBE metodu ile sırasıyla -10,2°, -14,9°, 179,6° ve -1,14° olarak hesaplandı. Bu sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırıldığında oldukça uyumludur.

Teorik hesaplamalar ile deneysel hesaplamalardaki farkın nedeni, teorik değerler gaz fazında izole moleküller için yapıldığı, deneysel değerler ise katı haldeki moleküllerden elde edildiği içindir.

Tablo 3.1. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri

Parametreler	Deneysel	B3LYP/6-311++G(dp)	PBEPBE/6-311++G(dp)
<b>Bağ Uzunluğu (Å)</b>			
O1-C1	1,218	1,228	1,218
C12-C17	1,384	1,419	1,412
C12-C13	1,393	1,412	1,405
C12-C11	1,491	1,477	1,468
C2-C7	1,396	1,409	1,402
C2-C3	1,404	1,403	1,397
C2-C1	1,473	1,494	1,488
C17-C16	1,390	1,393	1,387
C17-C18	1,510	1,511	1,501
C1-C10	1,486	1,500	1,492
C10-C11	1,319	1,349	1,344
C10-C9	1,490	1,510	1,499
C13-C14	1,389	1,401	1,396
C13-C19	1,519	1,513	1,503
C3-C4	1,383	1,389	1,384
C9-C8	1,477	1,537	1,526
C4-C5	1,359	1,399	1,393
C6-C5	1,371	1,394	1,388
C15-C14	1,373	1,393	1,388
C15-C16	1,377	1,400	1,395
C15-C20	1,524	1,510	1,501
C7-C6	1,390	1,399	1,394
C7-C8	1,508	1,511	1,501
<b>Bağ açıları (°)</b>			
C17-C12-C13	119,7	119,3	119,4
C17-C12-C11	120,0	117,8	117,8
C13-C12-C11	120,3	122,7	122,6
C7-C2-C3	119,0	120,1	120,2
C7-C2-C1	121,2	121,2	121,1
C3-C2-C1	119,8	118,6	118,6
C12-C17-C16	119,0	119,5	119,5
C12-C17-C18	121,7	120,6	120,4
C16-C17-C18	119,3	119,8	120,0
O1-C1-C2	121,3	120,7	120,9
O1-C1-C10	121,8	121,9	122,1
C2-C1-C10	116,9	117,2	116,9
C11-C10-C1	119,9	117,2	117,2
C11-C10-C9	125,0	125,5	125,3
C1-C10-C9	115,1	117,1	117,2
C14-C13-C12	119,3	118,9	118,9

Tablo 3.2. (Devam) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri

C14-C13-C19	119,7	118,3	118,5
C12-C13-C19	121,1	122,5	122,4
C10-C11-C12	127,7	128,4	127,7
C14-C15-C16	117,6	117,8	117,9
C14-C15-C20	121,2	121,3	121,3
C16-C15-C20	121,2	120,7	120,7
C6-C7-C2	118,9	118,7	118,6
C6-C7-C8	120,4	121,4	121,3
C2-C7-C8	120,6	119,7	119,9
C15-C16-C17	122,4	121,8	121,7
C15-C14-C13	122,0	122,3	122,2
C4-C3-C2	120,6	120,4	120,4
C8-C9-C10	112,8	111,1	110,8
C9-C8-C7	114,6	111,5	111,5
C5-C4-C3	119,6	119,5	119,5
C5-C6-C7	120,9	120,8	120,8
C4-C5-C6	121,0	120,2	120,2
Dihedral açıları (°)			
C13-C12-C17- C16	0,7	2,3	2,58
C11-C12-C17- C16	178,2	179,3	179,8
C13-C12-C17- C18	-178,9	-178,5	-178,4
C11-C12-C17- C18	-1,3	-1,5	-1,14
C7-C2-C1-O1	178,4	168,0	168,3
C3-C2-C1-O1	-5,3	-10,5	-10,2
C7-C2-C1-C10	-3,8	-11,7	-11,3
C3-C2-C1-10	-172,5	169,6	170,0
O1-C1-C10-C11	27,7	-13,1	-14,9
C2-C1-C10-C11	-150,1	166,6	164,7
O1-C1-C10-C9	-152,2	169,1	167,9
C2-C1-C10-C9	30,0	-11,0	-12,2
C17-C12-C13- C14	-0,8	-1,7	-1,8
C11-C12-C13- C14	-178,4	-178,5	-179,0
C17-C12-C13- C19	-179,9	175,9	175,7
C11-C12-C13- C19	2,6	-0,8	-1,4
C1-C10-C11- C12	177,2	-179,6	-179,4

Tablo 3.3. (Devam) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunluğu, bağ ve dihedral açı değerleri

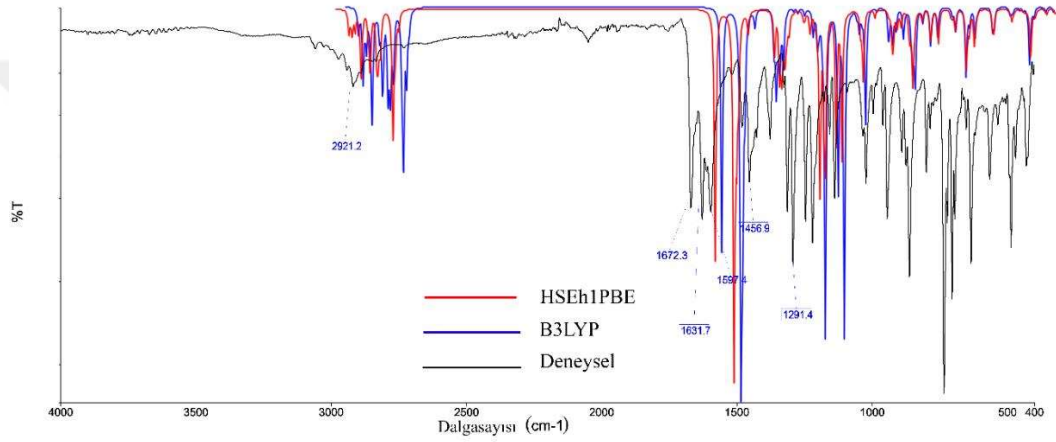
C9-C10-C11- C12	-2,9	-2,0	-2,6
C17-C12-C11- C10	83,3	122,9	123,8
C13-C12-C11- C10	-99,2	-60,2	-58,9
C3-C2-C7-C6	-0,4	-0,5	-0,25
C1-C2-C7-C6	175,9	-179,1	-178,8
C3-C2-C7-C8	-178,2	178,2	178,6
C1-C2-C7-C8	-2,0	-0,3	0,06
O14-C15-C16- C17	0,8	-0,5	-0,6
C20-C15-C16- C17	-179,4	179,3	179,3
C12-C17-C16- C15	-0,7	-1,2	-1,3
C18-C17-C16- C15	178,9	179,7	179,6
C16-C15-C14- C13	-1,0	1,2	1,3
C20-C15-C14- C13	179,2	-178,6	-178,6
C12-C13-C14- C15	1,0	-0,1	-0,08
C19-C13-C14- C15	-179,9	-177,9	-177,7
C7-C2-C3-C4	0,7	0,6	0,44
C1-C2-C3-C4	-175,6	179,2	179,0
C11-C10-C9-C8	129,8	-134,2	-132,2
C1-C10-C9-C8	-50,3	43,3	44,5
C10-C9-C8-C7	43,9	-53,5	-53,9
C6-C7-C8-C9	163,5	-147,9	-148,1
C2-C7-C8-C9	-18,7	33,3	32,9
C2-C3-C4-C5	-0,4	-0,3	-0,32
C2-C7-C6-C5	-0,3	0,1	-0,03
C8-C7-C6-C5	177,5	-178,6	-178,9
C3-C4-C5-C6	-0,3	-0,05	0,02
C7-C6-C5-C4	0,7	0,1	0,15

### 3.2. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O Molekülünün Titreşim Spektrumu

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekül 41 atomdan oluştuğu için 3N-6 formülüne göre 117 normal titreşim moduna sahiptir. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün titreşim spektrumu deneysel olarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında orta IR bölgesinde incelenmiştir [1].

Bu molekülün titreşim frekansları B3LYP ve HSEH1PBE metotları kullanılarak hesaplandı, temel set olarak ise 6-311++G(dp) kullanıldı. Sonra hesaplanan sonuçları ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldı. Bu teorik titreşimlerin ve deneysel titreşimlerin frekans modları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Teorik hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlar ile uyumlu olması için teorik titreşim frekansları B3LYP metodunda 0.9613 [30] ve HSEH1PBE metodunda 0.96 [31] uyum faktörleri ile çarpıldı ve böylece baz setinin eksikliklerini gidermeye, elektron korelasyonunun ihmalini ve titreşimsel anharmonikliği düzeltmeye çalışıldı.



Şekil 3.2. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik IR spektrumları

Tablo 3.4. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

İşaretlemeler	Deneysel	B3LYP	HSEH1PBE
v CH (89)	3105,3	3099,42	3090,18
v CH (85)		3081,30	3078,63
v CH (97)		3068,09	3066,66
v CH (95)		3054,96	3053,94
v CH (99)		3047,39	3044,41
v CH (99)		3045,55	3042,78
v CH (99)		3029,33	3020,19
v CH (98)		3016,88	3016,90
v CH (89)		3006,21	3010,10
v CH (97)		3003,62	3008,55
v CH (90)	2921,2	2984,45	2984,90
v CH (89)		2982,42	2981,67
v CH (91)		2974,99	2978,65
v CH (97)		2973,55	2976,64

Tablo 3.5. (Devam) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

v CH (99)		2963,13	2969,67
v CH (99)		2929,56	2923,35
v CH (97)		2924,57	2921,69
v CH (98)		2923,07	2920,46
v CH (96)		2911,20	2912,34
v CH (96)	2893,4	2901,02	2899,66
v OC (69) + v CC (14)	1672,3	1682,50	1688,59
v OC (12) + v CC (51)	1631,7	1607,68	1616,47
v CH (49)	1597,4	1600,89	1606,44
v CH (57)		1592,57	1598,36
v CH (35)+ β CCC (15)		1568,13	1573,53
v CH (49)+ β CCC (10)		1553,39	1561,98
β HCH (40)		1478,54	1462,37
β HCC (35)+ β HCH (10)		1471,15	1460,80
β HCH (23)	1456,9	1469,77	1441,98
β HCH (89)		1465,42	1433,68
β HCH (43)		1462,55	1429,03
β HCH (73)+ τ HCCC (13)		1457,18	1425,86
β HCH (76)		1456,45	1421,44
β HCH (65)+ τ HCCC (10)		1455,22	1421,03
β HCH (79)		1449,52	1417,87
v CH (10)+ β HCC (44)		1441,50	1413,60
		1429,45	1405,84
v CH (28)+ β HCC (25)		1402,43	1388,69
β HCH (75)		1391,20	1357,63
β HCH (65)		1386,77	1350,41
β HCH (72)		1385,39	1347,80
v CH (14)+ β HCC (22)+ τ HCCC (13)		1359,48	1344,61
β HCC (18)+ τ HCCC (10)		1326,55	1325,66
β HCC (10)+ τ HCCC (37)		1309,12	1307,16
v CH (53)	1291,4	1303,30	1299,99
v CH (53)		1290,71	1287,83
β HCH (37)		1278,78	1272,31
v CH (41)+ β CCC (21)		1260,95	1266,68
v CH (31)+ β HCC (56)		1239,25	1225,60
v CH (11)+ β HCC (19)		1228,31	1221,38
v CH (10)+ τ HCCC (31)		1204,62	1203,44
v CH (13)+ β HCC (31)		1193,92	1184,18
v CH (40)		1175,82	1174,71
β HCC (54)		1156,01	1144,34
v CH (12)+ β HCC (25)		1146,53	1132,57
v CH (11)+ β HCC (25)		1135,15	1130,24
v CH (22)		1121,59	1121,76
β CCC (12)+ β HCC (10)		1077,56	1077,23



Tablo 3.6. (Devam) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

β HCH (13)+ τ HCCC (51)		1034,85	1024,80
β HCH (14)+ τ HCCC (48)		1032,83	1014,76
τ HCCC (49)		1030,97	1012,67
ν CH (37)		1026,97	1010,82
τ HCCC (30)		1021,47	1008,73
β HCC (10) + τ HCCC (12)+ γ CCCC (14)		1015,75	1005,85
β HCH (10)+ τ HCCC (40)		1004,77	992,98
ν CH (12)+ τ HCCC (20)		1003,23	991,74
β CCC (27)		974,36	976,82
τ HCCC (75)		962,27	971,72
ν CH (34)		943,56	948,34
τ HCCC (61)		938,00	943,70
τ HCCC (58)		932,80	932,10
ν CH (12)		927,74	925,81
τ HCCC (30)		898,88	896,26
β CCC (30)		868,26	864,33
τ HCCC (92)	845,3	863,59	863,04
τ HCCC (69)		862,17	860,46
τ HCCC (68)		840,75	833,80
γ OCCC (16)		784,26	786,66
ν CH (21)		780,49	781,50
		770,44	769,85
τ HCCC (15+12+15)		730,04	727,08
τ CCCC (11)		716,21	716,73
γ OCCC (17)		694,63	696,84
τ CCCC (15)		684,54	686,87
		626,89	626,33
β CCC (10)		620,05	622,15
β CCC (10)+ γ CCCC (11)		558,60	561,97
ν CH (11)+ β CCC (11)+ γ CCCC (11)		552,61	552,96
β CCC (15)		546,25	545,64
		523,57	522,57
γ CCCC (48)		507,85	503,88
β CCC (23)		494,44	492,85
β CCC (26)		482,72	481,74
τ CCCC (33)		480,99	479,33
β CCC (13)		464,74	464,05
β CCC (10)+ τ HCCC (10)		435,85	430,21
ν CH (13)+ β CCC (21)		419,46	419,64
		388,92	387,03
τ CCCC (12)+ γ CCCC (10)		338,72	336,07
β CCC (38)		316,61	316,51
β OCC (38)+ β CCC (43)		308,39	305,79

Tablo 3.7. (Devam) C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>)

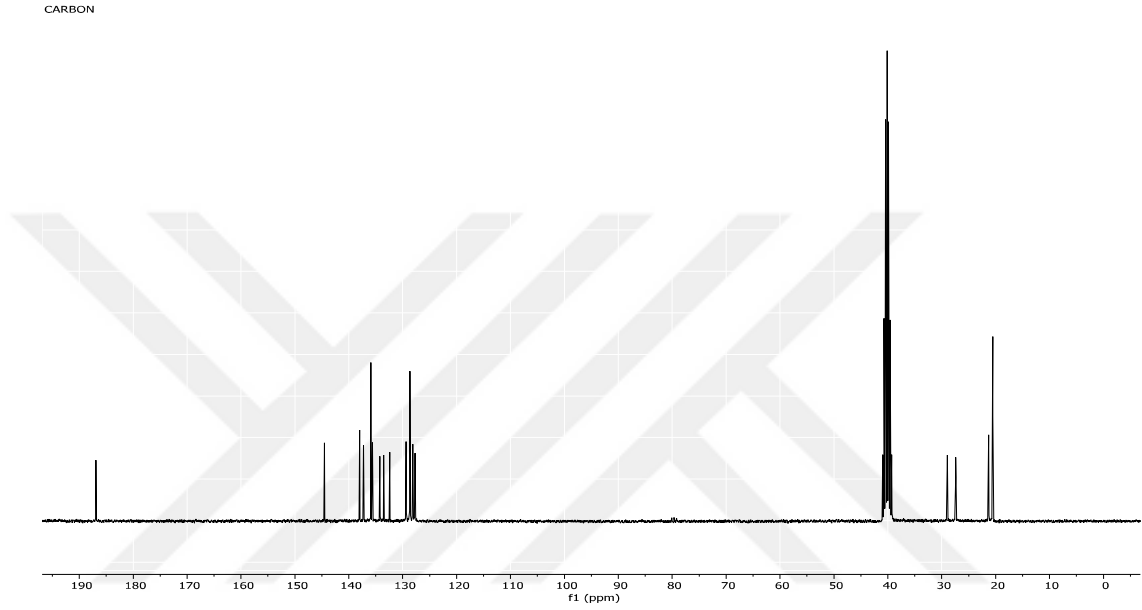
β CCC (27)		279,76	277,49
β CCC (73)		267,37	267,12
γ CCCC (33)		228,96	226,00
τ HCCC (11)+ τ CCCC (36)+ γ CCCC (15)		219,94	216,31
τ CCCC (10)+ γ OCCC (15)		187,10	185,00
β CCC (12)		180,43	178,28
β CCC (12)		173,38	167,39
τ HCCC (27)+ γ CCCC (12)		160,74	151,20
τ HCCC (54)+ γ CCCC (21)		146,26	141,16
τ CCCC (26)+ γ CCCC (29)		121,72	118,79
β CCC (12)+ τ CCCC (12)		111,18	111,76
β CCC (20)+ τ CCCC (48)		85,22	83,58
τ CCCC (58)		42,82	45,12
β CCC (37)+ τ CCCC (36)		41,78	40,59
τ HCCC (89)		34,82	31,87
τ CCCC (59)		26,05	24,69
Tablodaki v: gerilme titreşimini, β: açı bükülme titreşimini, γ: düzlem dışı açı bükülme titreşimini, τ: burulma titreşimini ifade eder.			

Deneysel spektrum 2900 cm<sup>-1</sup> ile 3105 cm<sup>-1</sup> arasında CH gerilme modu gözlemlendi. Teorik olarak B3LYP yöntemiyle 3099,42 cm<sup>-1</sup> ile 2901,02 cm<sup>-1</sup> aralığında ve HSEH1PBE yöntemiyle 3090,18 cm<sup>-1</sup> ile 2899,66 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında CH gerilme titreşim modu hesaplandı. Deneysel olarak CO gerilme titreşim frekansı 1672,3 cm<sup>-1</sup> gözlemlendi. Bu gerilme titreşimi teorik olarak B3LYP yöntemiyle 16882,5 cm<sup>-1</sup> ve HSEH1PBE yöntemiyle 1688,59 cm<sup>-1</sup> değerinde bulundu. CC gerilimi 1671,7 cm<sup>-1</sup> de gözlemlendi. Bu değer teorik olarak B3LYP yöntemiyle 1607,68 cm<sup>-1</sup> ve HSEH1PBE yöntemiyle 1616,47 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Diğer teorik titreşimlerin ve deneysel titreşimlerin frekans modları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

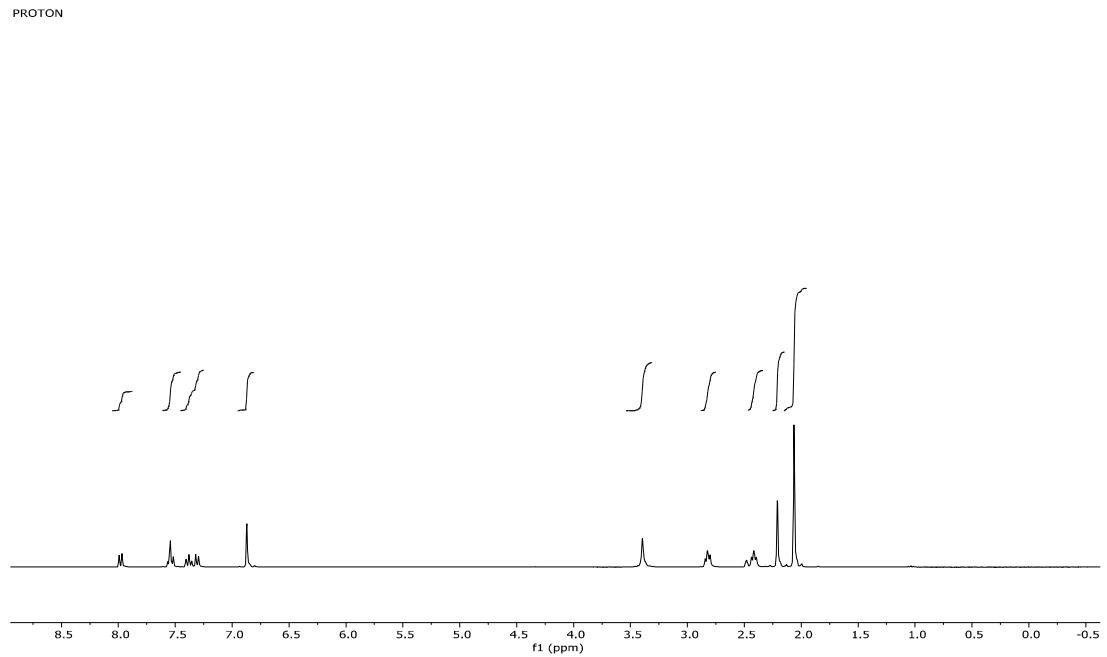
### 3.3. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O Molekülü İçin Kimyasal Kayma Değerleri

Bu molekülün deneysel IR spektrumu 300 MHz, NMR spektrometresinde DMSD\_d6 çözeltisinde alındı (1). Alınan deneysel değerler Tablo 3.3.'de verildi ve NMR deneysel spektrumlar verildi. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülünün teorik NMR spektrumu B3LYP ve HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı ve elde edilen değerler Tablo 3.3.'de verildi.

Tablo 3.3.'e ve NMR spektrumuna bakıldığında,  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 8,0-2,1 ppm aralığında gözlemlendi. Bu aralık B3LYP ve HSEH1PBE metodu ile sırasıyla 7,8854-2,096 ppm ve 7,9-2,02 ppm olarak hesaplandı.  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 186,9-20,5 ppm aralığında gözlemlendi. Bu aralık B3LYP ve HSEH1PBE metodu ile sırasıyla 169,6924-14,6302 ppm ve 186,9-20,5 ppm olarak hesaplandı.



Şekil 3.3.  $^{13}\text{C}$  Deneysel NMR



Şekil 3.4.  $^1\text{H}$  Deneysel NMR

Tablo 3.8. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O molekülüne ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri (ppm)

Atom	Deneysel	B3LYP	HSEH1PBE
<sup>13</sup> C			
C1	186,9	169.6924	186.9
C7	144,5	129.1922	145.5
C11	138,0	127.6718	138.0
C17	137,2	124.9338	137.2
C10	-	124.6733	135.9
C15	135,9	123.7366	137.2
C13	-	123.5813	137.2
C2	134,2	120.903	134.2
C12	133,5	120.5077	133.5
C5	132,4	118.3027	132.4
C3	129,3	117.0197	129.3
C14	128,6	115.7354	128.6
C16	128,0	114.7842	128.6
C6	-	114.1813	128
C4	127,6	112.9942	127.6
C8	28,9	24.0332	27.4
C9	27,4	22.441	21.3
C18	21,3	14.9419	20.5
C20	20,5	14.6302	20.5
C19	-	13.6179	20.5
<sup>1</sup> H			
H3	8,0	7.8854	7.9
H11	7,6	7.6387	7.58
H5	-	6.9848	7.50
H4	-	6.9415	7.38
H6	6,85	6.7113	7.30
H14	-	6.5193	6.82
H16	-	6.5127	6.82
H8A	3,4	2.5754	2.8
H9A	2,85	2.2908	2.4
H8B	2,4	2.2289	2.8
H20	2,2	2.1172	2.2
H18	2,1	2.096	2.02
H9B	-	1.9973	2.4
H20	-	1.991	2.2
H19	-	1.8689	2.02
H18	-	1.8256	2.02
H19	-	1.665	2.02
H19	-	1.6347	2.02
H18	-	1.5543	2.02
H20	-	1.5319	2.2

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

2,4,6-Trimetil Benziliden Tetralon Molekülü ( $C_{20}H_{20}O$ ), Cemile BAYDERE ve arkadaşları [1] tarafından sentezlenerek deneysel olarak çalışılmıştır. Bu çalışmada  $C_{20}H_{20}O$  molekülü teorik olarak çalışıldı ve elde edilen veriler deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Bu çalışmada hibrit yoğunluk fonksiyoneli olarak tanınan B3LYP ve HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı ve teorik olarak bileşiğin geometrik yapısı, infrared titreşim frekansları ve  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR kimyasal kaymaları elde edildi.

Bileşiğin optimize edilen geometrik yapısının bağ uzunlukları ile deneysel sonuçlar arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edildiği gibi, bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Hesaplama esnasında bileşik gaz fazında izole edilmiş olarak davranıldı; yine aynı metotlar ve temel set yardımı ile molekülün titreşim frekansı teorik olarak hesaplandı. Deneysel titreşim frekansları ile teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları arasında uyum sağlamak için ölçekleme faktörleri [30,31] ile çarpıldı ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda B3LYP ve PBEPBE metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Ayrıca teorik olarak elde edilen  $^1H$  ve  $^{13}C$  kimyasal kayma değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldı.

Sonuç olarak,  $C_{20}H_{20}O$  molekülünün geometrik ve spektroskopik incelemeleri yapıldı ve elde edilen Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Tabloların incelenmesi sonucunda teorik değerler ile deneysel değerlerin belli bir hata sınırları içinde genel olarak uyum sağladığı gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Baydere C., Tas M., Dege N., Arslan M., Atalay Y., Irina A. Golenya., Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (E)-2-(2,4,6-trimethylbenzylidene)-3,4-dihydronaphthalen-1(2H)-one, *Acta Cryst.* 2019, **E75**, 746–750.
- [2] Bransden B.H., Joachim C.J., *Physics of Atom and Molecules*, Logman, London, 1983.
- [3] Woodward L.A., *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford University Press, UK, 1972.
- [4] Cotton, F.A., *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed., Wiley, London, 1971.
- [5] Gans P., *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London, 1971.
- [6] Altürk S., 1,3-Tiyazolidin-2,4-dikarboksilat-Mn(II) kompleksinin 1,10-fenatrolin ile sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve DFT metoduyla incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2015, 397339.
- [7] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, VRN Company, 190-241, 1945.
- [8] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., *Introduction to Infrared and Raman*, Academic Press Inc., 1964.
- [9] Uyar T., *Organik Kimya.*, Gunes Basım, Ankara, 1992.
- [10] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 26-38, 1999.
- [11] Piecuch P., Kucharski S., Bartlett R.J.J., *Coupled-cluster methods with internal and semi-internal triply and quadruply excited clusters: CCSD<sub>t</sub> and CCSD<sub>tq</sub> approaches*, Chem. Phys, 6103-6122, 1999.
- [12] Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review, **136** (3B), B864–B871, 1964.
- [13] Parr R.G., Yang W., *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989.

- [14] Bartolotti L.J., Flurchick K., *An Introduction to Density Functional Theory*, Rev. Comp. Chem., 187-216, 1996.
- [15] Leach A.R., *Molecular Modeling: Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Ltd., 1996.
- [16] Kohn W., Sham L.J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A, **140**(4), 1133–1138, 1965.
- [17] Becke A.D., *Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange*, J. Chem. Phys., 5648-5652, 1993.
- [18] Cramer J.C., *Essential of computational chemistry: theories and models*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.
- [19] Heyd J., Scuseria G., *Efficient hybrid density functional calculations in solids: The HS-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional*, J. Chem. Phys., 1187-1192, 2004.
- [20] Henderson T.M., Izmaylov A.F., Scalmani G., Scuseria G.E., *Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?*, J. Chem. Phys., 2009.
- [21] Leininger M.L., Allen W.D., Schaefer H.F., Sherrill C.D., *Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?*, J. Chem. Phys., **112** (21), 9213–9222, 2000.
- [22] Hehre W.J., Radom L.P., Schleyer R., Pople J.A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [23] Schaefer H.F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules, A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [24] Boys S.F., *Electronic wavefunctions, I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system*, Proc. R. Soc., London Ser. A, 200-542, 1950.
- [25] Hinchliffe A., *Ab-initio Determination of Molecular Properties*, Adam Hilger, 164, Bristol, UK, 1987.
- [26] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., New York, 147-156, 1999.
- [27] Allinger N.L., Allinger J., *Structures of Organic Molecules*, Prentice Hall, 1965.
- [28] Pulay P., *Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio Methods in quantum Chemistry-II*, John Wiley and Sons Ltd., New York, 225- 268, 1987.

- [29] Frisch M.J. et al., *Gaussian 09*, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [30] A. P. Scott., L. Radom., *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*, J. Phys. Chem., **100**, 16502-16513, 1996.
- [31] J. P. Merrick., D. Moran., L. Radom. J., *Phys Chem A.*, 11683, 2007.





## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Kansiz S., Dege D., Ozturk S., Akdemir N., Tarcan E., **Arslanhan A.**, Saiff E., Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 2-methyl-3-nitro-N- [(E)-(5-nitrothiophen-2-yl)-methylidene] aniline, *Acta Cryst.*, 2021, **E77**, 138–141.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Ali ARSLANHAN ilköğretim, ortaöğretim, lise ve üniversite eğitimini Doğu Türkistan'da tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.

