

**T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLARI EĞİTİMİ  
ANABİLİM DALI  
FİZİK EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**AB-İNİTİO METODLARLA BİR ESR (ELEKTRON SPİN  
REZONANS SPEKTROSKOPİSİ) ÇALIŞMASI**

**Ahmet BAK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Ömer DERELİ**


**Konya - 2015**



## BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ahmet BAK
	Numarası	088307051001
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tezin Adı	Ab-initio Metodlarla Bir ESR (Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi) Çalışması

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

  
Öğrencinin imzası  
(İmza)



## YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ahmet BAK
	Numarası	088307051001
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi
	Programı	Tezli Yüksek Lisans
	Tez Danışmanı	Doç. Dr. Ömer DERELİ
Tezin Adı	Ab-initio Metodlarla Bir ESR (Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi) Çalışması	

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan ..... başlıklı bu çalışma ...../...../..... tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Doç. Dr. Ömer DERELİ	(Danışman)	
Prof. Dr. İqur Doğru	(üye)	
Yrd. Doç. Dr. Mücahit Yılmaz	(üye)	

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ömer DERELİ danışmanlığında hazırlanarak, Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu araştırma süresince, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve kişiliğiyle maddi manevi her türlü desteği veren bilgi, tecrübe ve deneyimleri ile beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ömer DERELİ'ye en derin saygı, şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam süresince beni yalnız bırakmayan ve bana rehberlik yapan, maddi manevi desteğini esirgemeyen, çalışmalarım süresince birçok fedakârlıklar göstererek beni destekleyen, tezimin başarıya ulaşmasında büyük katkı sağlayan ve tezin yazımında bana yardımcı olan sevgili eşim İngilizce Öğretmeni Zehra GÜR BAK' a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**

<b>Öğrencinin</b>	Adı Soyadı	Ahmet BAK	
	Numarası	088307051001	
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi	
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktor <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	Ab-initio Metodlarla Bir ESR (Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi) Çalışması	

### ÖZET

Bu çalışmada 4-Piperidinecarboxylic acid molekülünün tek kristalinin gamma-ışınlarıyla ışınlanmasıyla oluşabilecek muhtemel radikaller modellenmiştir. Deneysel Elektron Spin Rezonans çalışmasında önerilen de dâhil olmak üzere toplam 11 tane radikal modellenmiştir. Model radikallerin Elektron Spin Rezonans parametreleri hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Molekül ve model radikallerin geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisinin B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır. Elektron Spin Rezonans parametreleri de yine B3LYP fonksiyoneli ve TZVP baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ab-initio hesaplamaları, Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi, 4-Piperidinecarboxylic acid, Elektron Spin Rezonans parametreleri,



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**

Öğrencinin	Adı Soyadı	Ahmet BAK	
	Numarası	088307051001	
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı/ Fizik Eğitimi	
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktor <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	Ab-initio Metodlarla Bir ESR (Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi) Çalışması	

### SUMMARY

Possible radicals which can be obtained from gamma-irradiated single crystal of 4-Piperidinecarboxylic acid were modelled in this study. Including recommended radical in experimental study, total 11 radical were modeled. Electron Spin Resonance parameters of these model radicals were calculated and then they were compared with the experimental ones. Geometry optimizations of the molecule and model radicals were performed by B3LYP functionals of Density Functional Theory and 6-311++G(d,p) basis sets. Electron Spin Resonance parameters were recalculated by the same functional and TZVP basis sets.

**Keywords:** Ab-initio calculations, Density Functional Theory, 4-Piperidinecarboxylic acid, Electron Spin Resonance parameters

## İÇİNDEKİLER

Bilimsel Etik Sayfası.....	<b>i</b>
Tez Kabul Formu.....	<b>ii</b>
Önsöz.....	<b>iii</b>
Özet.....	<b>iv</b>
Summary.....	<b>v</b>
İçindekiler .....	<b>vi</b>
Kısaltmalar ve simgeler.....	<b>vii</b>
Tablolar Listesi.....	<b>viii</b>
Şekiller Listesi.....	<b>ix</b>
<b>1. Giriş .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Genel Bilgiler.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Ab-initio Metotları.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. AB-initio Metotlarla Geometri optimizasyonu.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Ab-initio Metotlarla ESR parametrelerinin hesaplanması.....</b>	<b>9</b>
<b>3. Materyal ve Metot .....</b>	<b>10</b>
<b>4. Bulgular .....</b>	<b>12</b>
<b>5. Tartışma ve Sonuç.....</b>	<b>34</b>
<b>6. Kaynakça .....</b>	<b>36</b>
<b>7. Özgeçmiş .....</b>	<b>38</b>

## KISALTMALAR VE SİMGELER

### Kısaltmalar :

DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)
B3LYP	Becke Lee Yang Parr Yöntemi
MO	Moleküler Orbital
ESR	Elektron Spin Rezonans
A.İ.Y	Aşırı İnce Yapı
TZVP	Triplet Zeta Valens Polarizasyon
HF	Hatree- Fock
CI	Configuration interaction
SCF	Self Consistent Field

### Simgeler :

$g$	Spektroskopik yarıma faktörü
$\epsilon_0$	Sistemin görelî olmayan tam enerjisi
$E_0$	Hartree-Fock metoduyla elde edilen enerji
$E_{corr}$	Korelasyon enerjisi
<b>I</b>	Çekirdek spin açısâl momentumu
<b>S</b>	Elektron spin açısâl momentumu

## TAPLULAR LİSTESİ

Tablo – 4.1	Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri .....	13
Tablo – 4.2	Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerler.....	15
Tablo – 4.3	Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	17
Tablo – 4.4	Model Radikal 4 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	19
Tablo – 4.5	Model Radikal 5 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	21
Tablo – 4.6	Model Radikal 6 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	23
Tablo – 4.7	Model Radikal 7 nin bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	25
Tablo – 4.8	Model Radikal 8 nin bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri .....	27
Tablo – 4.9	Model Radikal 9 un bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	29
Tablo – 4.10	Model Radikal 10 un bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri.....	31
Tablo – 4.11	Model Radikal 11 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitlerime g- tensörünün izotropik değerleri.....	33

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Amphi-chloroglyoxime molekülünün tek kristalinin gamma-ışınlarıyla ışınlanması.....	1
Şekil 1.2	Model radikaller .....	2
Şekil – 2.1	Potansiyel enerji yüzeyi.....	7
Şekil – 4.1	Model Radikal 1.....	12
Şekil – 4.2	Model radikal 1 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası .....	13
Şekil –4 .3	Model Radikal 2.....	14
Şekil – 4.4	Radikal 2 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	15
Şekil – 4.5	Model Radikal 3.....	16
Şekil – 4.6	Model radikal 3 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	17
Şekil – 4.7	Model Radikal 4.....	18
Şekil – 4.8	Model radikal 4 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası .....	19
Şekil – 4.9	Model Radikal 5.....	20
Şekil – 4.10	Model radikal 4 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	21
Şekil – 4.11	Model Radikal 6.....	22
Şekil – 4.12	Model radikal 6 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	23

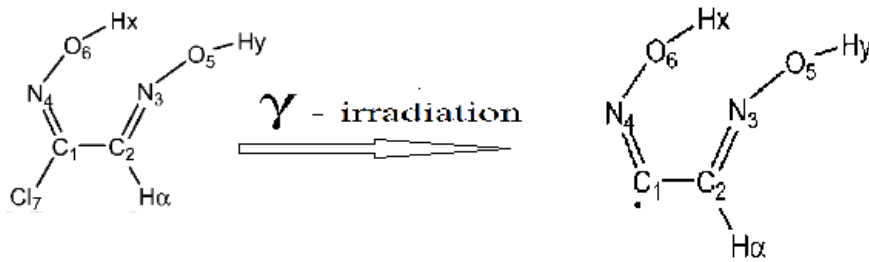
Şekil – 4.13	Model Radikal 7.....	24
Şekil –4.14	Model radikal 7 nin hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	25
Şekil – 4.15	Model Radikal 8.....	26
Şekil – 4.16	Model radikal 8 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	27
Şekil – 4.17	Model Radikal .....	28
Şekil – 4.18	Model radikal 8 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	29
Şekil – 4.19	Model Radikal 10.....	30
Şekil – 4.20	Model radikal 10 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	31
Şekil – 4.21	Model Radikal 11.....	32
Şekil – 4.22	Model radikal 11 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası.....	33

## 1.GİRİŞ

Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) nde bazen deneysel sonuçların yorumlanmasında güçlüklerle karşılaşmaktadır. Spektrumlar kapalı olabilmekte ve yarımların anlaşılması zorlaşmaktadır. Bu nedenle aslında ESR de teorik hesaplamalar büyük önem taşımakta, ve teorik hesaplamalarla desteklenen deneysel çalışmaların güvenilirliği de artmaktadır. Özellikle tek kristal, toz veya sıvı numunelerin radyoaktif kaynaklardan çıkan yüksek enerjili ışınlarla ışınlanması ile oluşan radikallerin yapılarının belirlenmesinde, teorik çalışmalar deneycilere büyük bir destek sağlayabilmektedir. Bu tür çalışmalarda deneysel olarak elde edilecek olan g değeri ve Aşırı İnce Yapı (A.İ.Y) sabiti gibi parametrelerin ne tür bir radikalden kaynaklanabileceğini teorik olarak belirlemek mümkündür.

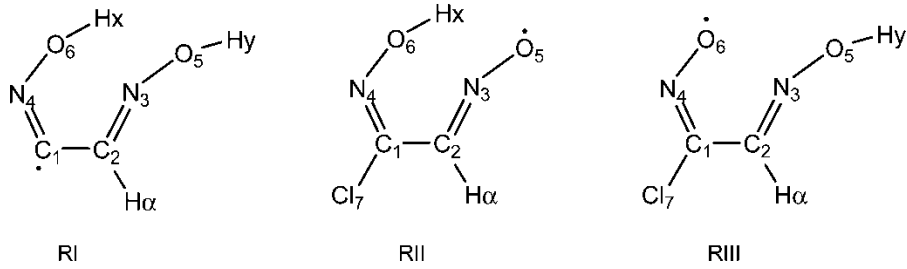
Örneğin amphi-chloroglyoxime molekülünün tek kristalinin gamma-ışınlarıyla ışınlanması ilgili deneysel bir ESR çalışması sonucu, oluştuğu düşünülen radikal literatürde aşağıdaki Şekil 1.1 de verilmiştir [1]

**Şekil 1.1** Amphi-chloroglyoxime molekülünün tek kristalinin gamma-ışınlarıyla ışınlanması



Oysa Türkkan ve arkadaşları tarafından yapılan teorik bir çalışmada durumun aslında böyle olmadığı gösterilmiştir[2]. Bu teorik çalışmada molekülün ışınlanması sonucu oluşabilecek radikaller modellenmiş ve bu model radikallerin ESR parametreleri (g değeri ve A.İ.Y) hesaplanmıştır. Model radikaller Şekil 1.2' deki gibidir.

Şekil 1.2 Model radikaller



R1 radikali deneyci tarafından önerilen radikaldır. RII ve RIII radikalleri ise hesaplamacının tahmin ettiği radikallerdir. Bütün bu model radikallerin hesaplanmış olan ESR parametreleri ile deneysel değerler karşılaştırıldığında sonuçların RII radikali ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. RI radikalinde ışınlama sonucu Cl atomunun koptuğu düşünülürken, teorik olarak modellenen RII radikalinde Hy atomunun kopmuş olduğu tespit edilmiştir.

Teorik çalışmaların deneyi nasıl desteklediği görüldükten sonra, deneysel spektrumlarının çözülmesi oldukça zor olan 4-phenylsemicarbazide, 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone, amphi-phenylglyoxime gibi moleküllerin teorik ve deneysel çalışmaları birlikte yapılarak yayınlanmıştır[3-5].

Burada teorik hesaplamalardan kast edilen şey aslında bilgisayar ortamında hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın yapılan kuantum mekaniksel ab-initio hesaplamalarıdır. Ab-initio hesaplamaları da Ab-initio moleküler orbital teori (Ab-initio MO) ve Density Functional teori (DFT) hesaplamaları olmak üzere iki grupta toplanabilir. Hesaplama süresi ve bilgisayar altyapısındaki kolaylıklar nedeniyle hesaplamalarda genellikle DFT tercih edilmektedir[2-5].

Bu çalışmada daha önce deneysel olarak çalışılmış olan 4-Piperidinecarboxylic acid (isonipectic acid) molekülünün ESR parametreleri hesaplanmıştır. Molekülün ışınlanması sonucu oluşabileceğini düşündüğümüz 11 ayrı radikal modellenmiş ve model radikallerin her biri için ayrı ayrı ESR parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler deneysel değerlerle karşılaştırılıp radikal tipi belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada daha önceki organik moleküllerin çalışmalarda kullanılmış olan ve ESR parametrelerini doğru bir şekilde hesaplamış olan DFT fonksiyonellerinden B3LYP [6-8] ve TZVP [9] baz setleri kullanılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Ab-initio Metotları

Bilindiği gibi çok elektronlu bir sistemin elektronik Schrödinger denklemi tam olarak çözülememektedir

Elektronik yapı teorisi ile çok elektronlu bir sistem için bazı matematiksel yaklaşımlar yapılarak Schrödinger denkleminde yaklaşık çözümler bulmak amaçlanmaktadır. Ab-initio metotları elektronik yapı teorisi metotlarından bir tanesidir ve bu teoriyle hiçbir deneysel veri kullanılmaksızın kuantum mekaniğinin kanunları kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. *Ab-initio* metotları, *Ab-initio* Moleküler Orbital Teori (*Ab-initio* MO) ve (Density Functional Theory) Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metotları olmak üzere ikiye ayrılır.

En temeli Hartree-Fock (HF) metodu olmak üzere, (Configuration Interaction) Konfigurasyon Etkileşmeleri (CI) metodu, Moller-Plesent Perturbasyon Teorisi metodu gibi *ab-initio* MO metotları vardır.

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

arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmakta HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin görelî olmayan tam enerjisi ( $\varepsilon_0$ ) ile Hartree-Fock metoduyla elde edilen ( $E_0$ ) arasındaki farka korelasyon enerjisi ( $E_{corr}$ ) denir.

$$E_{corr} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2-1)$$

HF metodunda dikkate alınan elektronlar arasındaki ortalama etkileşmeler, elektron-elektron etkileşmesinde en baskın etkileşme olduğundan enerji hesaplamalarında korelasyon enerjisinin değeri çok fazla değildir. Hatta HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu da söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.”[10] Bu nedenle elektron korelasyon etkilerini de dikkate alan ve yukarıda isimlerini verdiğimiz *ab-initio* MO metotları geliştirilmiştir. Bu metotların hemen HF metodunu temel alır ve hesaplamalara HF metoduyla başlar. Fakat bu metotların bir dezavantajı çok pahalı bir bilgisayar altyapısına gereksinim duymasındır.

“Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory (DFT)), elektron korelasyon probleminde alternatif bir yaklaşım sunar. CI metotlarıyla DFT metotlarının çok elektronlu sistemlere bakış açıları arasında farklılıklar vardır. N elektronlu bir sistemde DFT, HF ve CI metotlarında olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında yerleşmiş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF ve CI metotlarında sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerini, DFT de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır [11,12]. DFT geçtiğimiz otuz yıl içerisinde oldukça büyük gelişmeler kat etmiştir ve çalışmalar halen devam etmektedir.” [10] DFT ‘nin de literatürde BLYP, B3LYP, B3PW91, SVWN5 vd. şeklinde kodlanmış pek çok farklı metodu vardır.

“DFT yöntemleri birçok yönden ab initio yöntemlerine benzerler. Diğer ab initio metotlarına göre çok fazla bilgisayar zamanı kullanmazlar. DFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dâhil etmiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir moleküler sistemde, elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenerek birbirlerinden uzak durma eğiliminde olmaları gerçeğidir. Ab initio yöntemleri ile bu olayı hesaplamak çok zor olduğundan, HF teorisi bu etkiyi yalnızca bir averaj etkileşim olarak hesaplayabilir. Yani her elektron averaj bir elektron yoğunluğunu görür ve onunla etkileşir. DFT yöntemleri ise HF yöntemleri ile hemen hemen aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstündür.”[13]

“*Ab-initio* metotlarıyla hesaplama yapılırken öncelikle hesaplamanın yapılacağı sisteme ve hesaplanacak özelliklere uygun olacak şekilde bir hesaplama yöntemi kurulmalıdır. Hesaplama yöntemi kurulurken dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır.” [10] Yani hesaplamacı hesaplama yaparken iki seçim yapmak zorundadır bunlardan ilki hesaplamanın yapılacağı metodun seçilmesi ve diğeri de hesaplamada kullanılacak olan baz setinin seçimidir.

*Ab-initio* MO ve DFT nin pek çok metodu mevcuttur ve her birinin teorik altyapısının incelenmesi bu çalışmanın kapsamını aşmaktadır. Biz bu çalışmada metot ve baz setlerini daha önce literatürde benzer moleküller için yapılmış hesaplamalarda kullanılan ve iyi sonuçlar vermiş olan metot ve baz setlerini seçtik.

“Baz setleri hesaplamalarda atomik veya moleküler orbitalleri temsil etmek üzere tasarlanmış matematiksel fonksiyonlar kümesidir. Baz setlerinin boyutu büyüdükçe atomik ve moleküler orbitaller daha iyi temsil edilebilmekte fakat buna bağlı olarak hesaplamalarda metodun verimini düşürmektedir.” [10]

*Ab-initio* metotlarıyla yapılan hesaplamalarda varyasyonel bir döngü kurulmaktadır. Bu döngüye başlarken kullanılacak olan deneme dalga fonksiyonları moleküler orbitallere yakın olmalıdır. Bu amaçla moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonları cinsinden yazılır. Atomik orbitalleri ise baz setleri temsil eder.

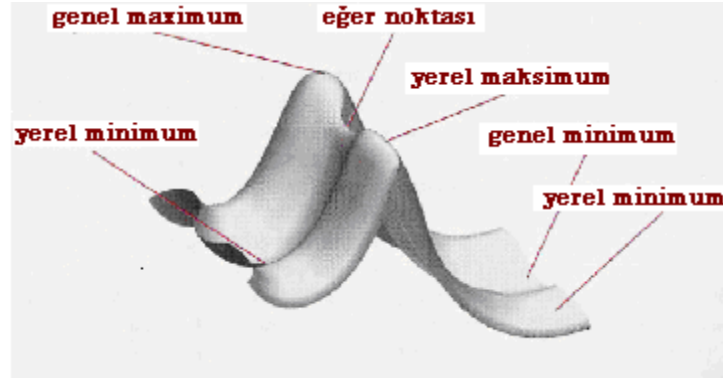
Literatürde Küçük Ölçekli Baz Setleri olarak bilinen ve (STO-NG) şeklinde temsil edilen küçük baz setlerinin yanında, Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri, Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri, Polarizasyon Fonksiyonu İçeren Baz Setleri, Difüzyon Fonksiyonları İçeren Baz Setleri gibi pek çok baz seti vardır.

Ab-initio metotlar kullanılarak sistemin dalga fonksiyonları elde edildikten sonra o sistemin bütün fiziksel ve kimyasal özelliklerini teorik olarak hesaplamak mümkün hale gelmektedir.

## **2.2 Ab-initio Metotlarla Geometri optimizasyonu**

“Molekül enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Bu nedenle molekül enerjisinin hesaplanmasında molekül geometrisinin önemi büyüktür. Molekül geometrisindeki küçük değişiklikler bile, molekülün enerjisini etkiler. Geometri optimizasyonun amacı molekülün en kararlı olduğu durumları belirlemektir. Moleküllerin en kararlı olduğu durumlar da enerjilerinin minimum olduğu atomik dizilişlere karşılık gelir.

Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisi üzerindeki etkisi, moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile görülür. Molekülün enerjisi, çekirdeklerinin konumlarının bir fonksiyonudur. Böyle bir fonksiyon molekül içindeki atomların bütün olası dizilişlerine karşılık gelen Şekil 2,1'deki gibi bir potansiyel enerji yüzeyi tanımlar.



Şekil 2.1 Potansiyel enerji yüzeyi.

Potansiyel enerji yüzeyi molekülün geometrisi ile enerjisi arasında matematiksel bir ilişki kurmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki her bir nokta, farklı bir geometri tanımlar. Potansiyel enerji yüzeylerinde özel önemi olan bazı noktalar Şekil 2.1 de gösterilmiştir.

**Genel Maksimum** (Global Maximum): Potansiyel enerji yüzeyinin en yüksek noktasıdır.

**Yerel Maksimum** (Local Maximum): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en yüksek noktadır.

**Genel Minimum** (Global Minimum): Potansiyel enerji yüzeyinin en düşük noktasıdır.

**Yerel Minimum** (Local Minimum): Potansiyel enerji yüzeyinin belli bir bölgesindeki en düşük noktadır.

**Eğer Nokta** (Saddle Point): Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir yönde maksimum iken diğer yönde minimum olan noktadır.

Yerel ve genel maksimumlar reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılır. Yerel ve genel minimumlar ise molekülün farklı konformasyonlarının veya yapısal izomerlerinin kararlı durumlarını ifade etmektedir. Genel minimum en düşük enerjili konformasyonu belirlerken, yerel minimumlar molekülün diğer kararlı konformasyonlarını belirler. Molekül eğer farklı konformasyonlara sahip değilse, potansiyel enerji yüzeyi bir tek minimuma sahip olacaktır. Eğer nokta iki kararlı yapı arasındaki geçiş durumlarını ve reaksiyonlarda oluşan ara ürünleri temsil eder. Ara ürünler de kararlı yapılardır.

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

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

Enerji gradyenti sıfır oluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden diğer noktalar da olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılmalıdır. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda bütün frekanslar reel sayılar iken, diğer noktalara karşılık gelen durumlarda bir tane sanal frekans vardır[14].

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

Moleküllerin geometri optimizasyonları *ab-initio* metotlarıyla yapılmaktadır. Geometri optimizasyonunda ard arda yapılan SCF hesaplamaları içeren bir döngü kurulmaktadır. Bazı durumlarda bu döngülerin sayısı oldukça fazladır. Bu ise

hesaplama süresini artırmaktadır. Bu nedenle optimizasyon hesaplamalarında genellikle küçük ve orta ölçekte baz setlerinin kullanılması tercih edilmektedir.” [10]

### 2.3 Ab-initio metotlarla ESR parametrelerinin hesaplanması

“Dolmamış yörüngelerinde çiftlenmemiş bir elektron bulduran atom veya moleküllere **radikal** denir.” [15]

“Serbest radikaller kimyasal reaksiyonlarda ara ürünler şeklinde ortaya çıkan ya da maddelerin ışınlanması ile oluşan kısa ömürlü yapılardır. Özelliklerinin incelenmesi, reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması açısından önemlidir. Katı maddelerde ışınlandığında, ışınlama hasarları sonucunda tuzaklanmış birçok paramagnetik merkezler oluşabilir. Oluşan bu paramagnetik merkezlerin fiziksel ve kimyasal yapılarının incelenmesi oldukça önemlidir. Radikaller açık kabuklu sistemlerdir ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi ile incelenirler. Eşleşmemiş elektronların radikal içerisindeki dağılımı, ESR teknikleriyle ölçülen Aşırı İnce Yapı (*A.İ.Y*) sabitlerinden anlaşılır. ESR teknikleriyle yapılan ölçümler radikal içindeki spin yoğunluğunun bir haritasını vermektedir. Bu haritadan faydalanılarak manyetik çekirdeklerin kimyasal yapıları hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. *A.İ.Y* sabitleri çekirdeğin **I** çekirdek spin açısız momentumu ile elektronun **S** elektron spin açısız momentumunun etkileşimi sonucu ortaya çıkan bir sabittir.”[10] ESR çalışmalarında karşımıza çıkan bir diğer parametre ise *g* dir. “*g* ye spektroskopik yarıma faktörü de denir ve enerji seviyeleri hakkında, moleküller arasında etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Özellikle ESR için, katıda bulunan aktif ve kararsız radikalleri gösteren önemli kavramlardan biridir. Serbest elektron için  $g=2,0023$  tür. Farklı yapılarda bulunan çiftlenmemiş elektronlar farklı *g* değerlerine sahiptir.”[15]

ESR de tespit edilen bu iki parametrenin deneysel veya teorik metotlarla ortaya çıkarılması önemlidir. Bu parametreler sayesinde incelenen radikalın yapısı da tahmin edilebilmektedir. Bazı durumlarda bu parametrelerin deneysel

spektrumlarından elde edilmesinde ve radikal tipinin belirlenmesinde güçlükler çıkmaktadır. Böyle durumlarda teorik hesaplamalar açıklayıcı bilgiler sunmaktadır.

Korelasyon etkilerini dikkate almadığı için HF metoduyla bu parametrelerin hesaplanması uygun değildir. Korelasyon etkilerini dikkate alan diğer ab-initio MO metotları da oldukça maliyetli olduğundan hesaplamalarda DFT metotlarının seçilmesi daha uygundur. DFT metotları içinden de B3LYP metoduyla yapılan hesaplamaların uygun sonuçlar verdiği gözlenmiştir[2-5]

“İzotropik *A.I.Y.* sabitlerinin hesaplanmasında kullanılacak olan baz setlerinin genişletilmiş baz seti kalitesinde olması, polarizasyon fonksiyonları ve mümkün olduğu kadar çok sayıda *S* tipi ilkel fonksiyon içermesi gerekmektedir. Baz setlerinin difüzyon fonksiyonları içermesi, bazı durumlarda hassasiyeti biraz daha artırmaktadır.”[10] Benzer durum g hesaplamaları için de geçerlidir.

### 3. MATERYAL METOD

Bu çalışma aşağıda maddeler halinde verilen bir yöntem izlenerek yapılmıştır.

- **Hesaplamalarda kullanılacak olan başlangıç geometrisini belirlemek için gerekli olan deneysel geometri parametreleri literatürden temin edilmeye çalışılmıştır.** Çalışmada kullanılan 4-Piperidinecarboxylic acid (isonipecotic acid) molekülünün literatürde yapılmış bir X-Ray çalışması bulunamamıştır. Başlangıç geometrisini bulmak için, daha önce 4-piperidinecarboxylic acid monohydrate için yapılmış olan X-ray çalışmasından[16] su ayrılmış ve kalan kısım optimize edilmiştir.
- **Hesaplanan ESR parametrelerinin karşılaştırılacağı değerler literatürde daha önce yapılmış olan ESR çalışmasından alınmıştır.** Hesaplama sonuçlarının karşılaştırılacağı ESR dataları Betül Çalışkan ve arkadaşları tarafından yapılmış olan bir tek kristal çalışmasından[17] alınmıştır.

- **Deneysel çalışmadan alınan molekülün başlangıç geometrisi optimize edilmiştir.**
- **Olası radikaller kimyacı ve ESR çalışanlarla tartışılıp belirlenmiştir.** Molekülün ışınlanması sonucu oluşabileceğini düşündüğümüz 11 adet model radikalın ESR parametreleri hesaplanmış ve sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.
- **Optimize edilmiş molekül geometrisi üzerinden olası radikal modellerinin geometrileri optimize edilmiştir.**
- **Optimize edilmiş model radikaller kullanılarak ESR parametreleri hesaplanmıştır.**
- **Hesaplanan ESR parametreleri ile deneysel parametreler karşılaştırılmıştır.**

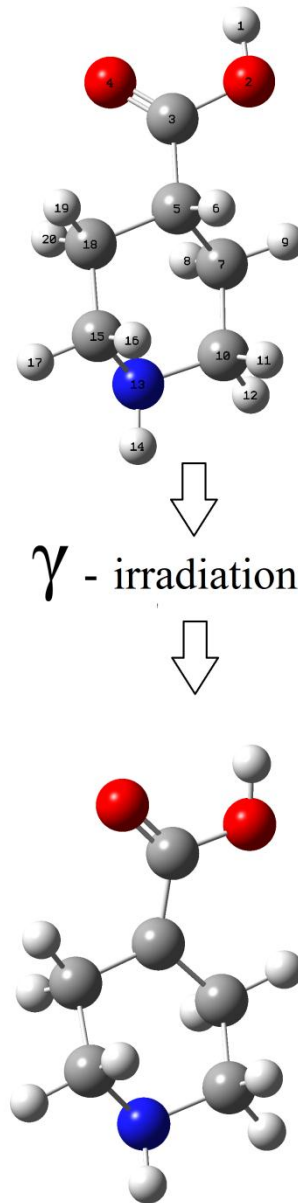
Bütün hesaplamalar Gaussian 03 [18] programı ile kişisel bilgisayarımızda yapılmıştır. Molekülün ve model radikallerin geometri optimizasyonları DFT nin B3LYP [6-8] fonksiyonelleri ve literatürde 6-311G++(d,p) şeklinde verilen baz setleri kullanılarak yapılmıştır. ESR parametreleri de yine aynı metotla (B3LYP) yapılmıştır fakat baz seti biraz daha büyük seçilmiştir. ESR parametreleri Godbout ve ark. tarafından DFT hesaplamaları için geliştirilmiş olan TZVP [9]olarak bilinen baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

## 4.BULGULAR

### Model Radikal 1

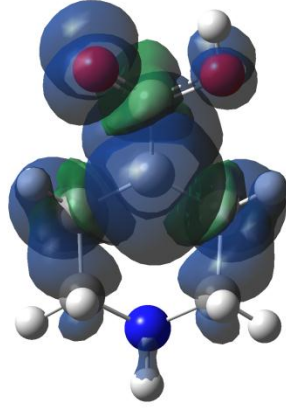
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.1 de gösterildiği gibi 6 numaralı karbon atomunun koptuğu düşünülerek modellenmiştir. Bu aynı zamanda deney sonucunda elde edildiği düşünülen radikaldir.

Şekil 4.1 Model Radikal 1



Model Radikal 1 in hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.2 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.1 de verilmiştir.

**Şekil 4.2** Model radikal 1 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



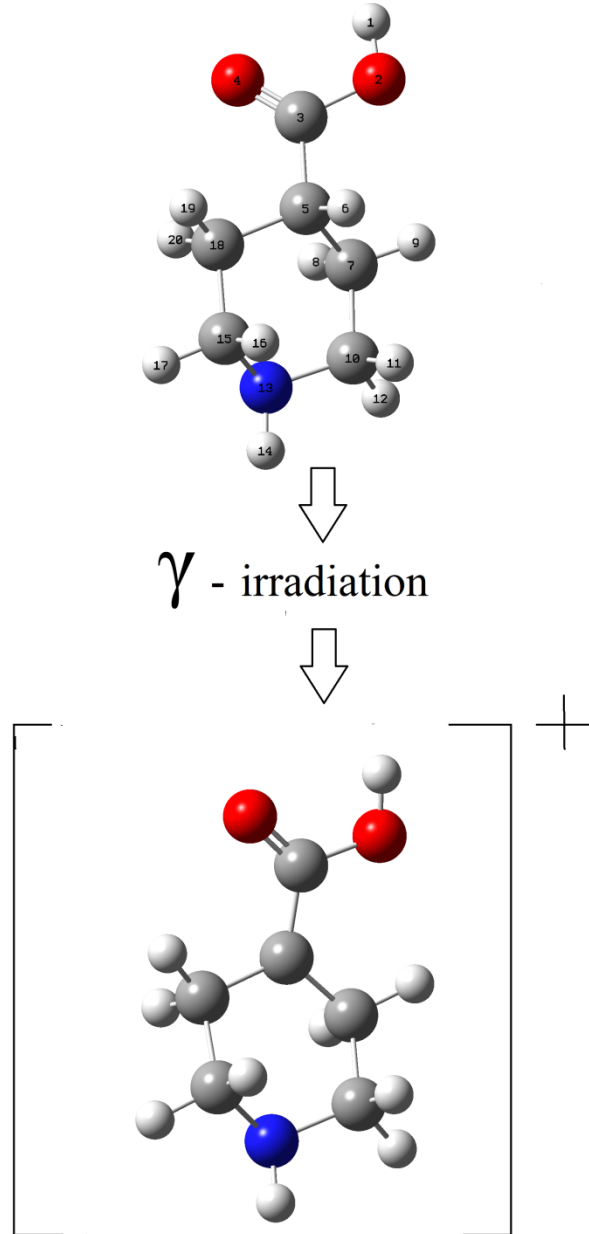
**Tablo 4.1.** Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	-1,1482
2 O(17)	0,71701
3 C(13)	-14,5947
4 O(17)	-4,96009
5 C(13)	24,96468
6 C(13)	-9,26018
7 H(1)	36,32677
8 H(1)	2,68674
9 C(13)	8,94687
10 H(1)	-0,40921
11 H(1)	0,26755
12 N(14)	-0,39566
13 H(1)	1,76347
14 C(13)	8,73402
15 H(1)	-0,41568
16 H(1)	0,28783
17 C(13)	-9,28908
18 H(1)	2,65139
19 H(1)	35,28575
giso=	2,003700367

## Model Radikal 2

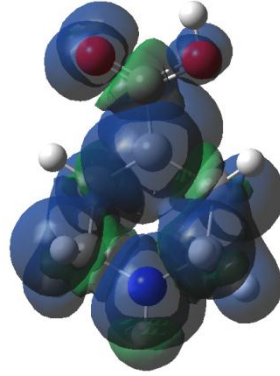
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.3 de gösterildiği gibi 6 numaralı karbon atomunun kopmasının yanında kalan kısmın elektronlarından birini de kaybettiği düşünülmüş modeldir.

Şekil 4.3 Model Radikal 2



Model Radikal 2 in hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.4 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.2 de verilmiştir.

Şekil 4.4 Model radikal 2 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



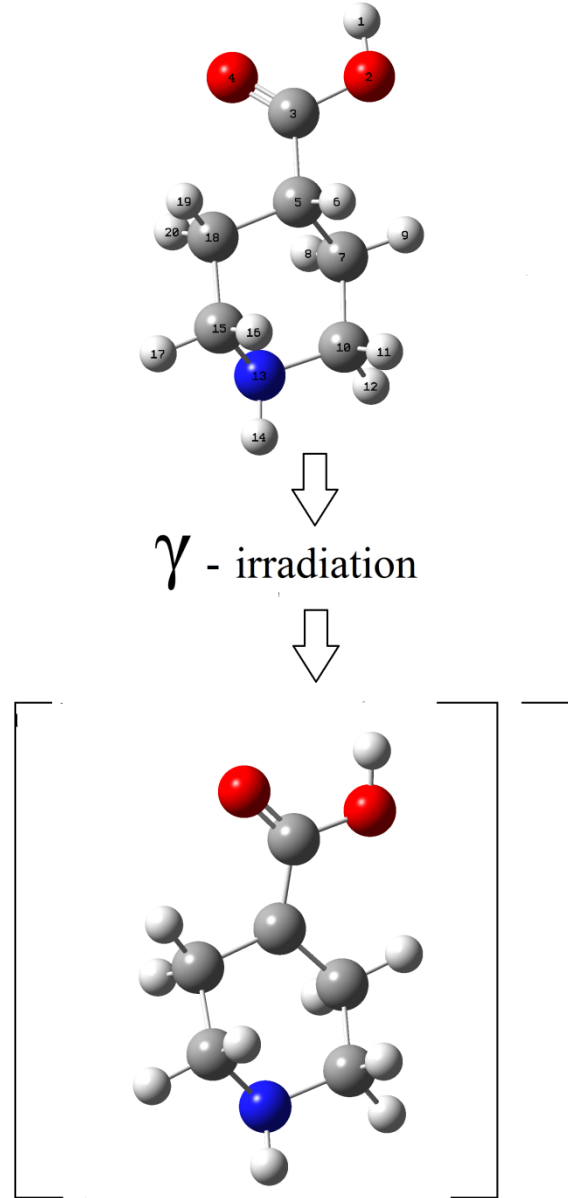
Tablo 4.2. Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	-0,5706
2 O(17)	0,6233
3 C(13)	-7,76562
4 O(17)	-2,27604
5 C(13)	14,07343
6 C(13)	-3,59062
7 H(1)	18,50623
8 H(1)	0,54891
9 C(13)	0,41313
10 H(1)	38,93493
11 H(1)	8,82056
12 N(14)	7,50097
13 H(1)	-9,96882
14 C(13)	0,21346
15 H(1)	39,8262
16 H(1)	8,98519
17 C(13)	-3,55708
18 H(1)	0,49037
19 H(1)	18,02293
$g_{iso} =$	2,008281567

### Model Radikal 3

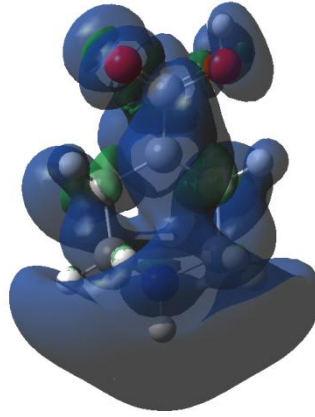
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.5 de gösterildiği gibi 6 numaralı karbon atomunun kopmasının yanında kalan kısmın elektron fazlalığına sahip olduğu düşünülmüşdür.

Şekil 4.5 Model Radikal 3



Model Radikal 3 ün hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.6 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.3 de verilmiştir.

**Şekil 4.6** Model radikal 3 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



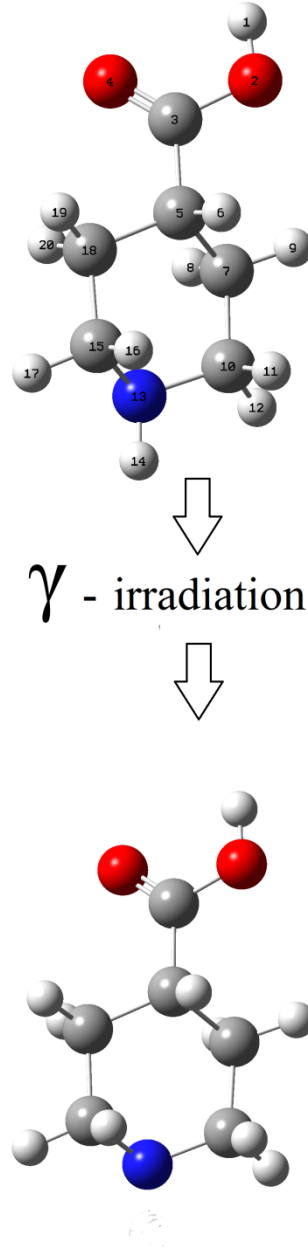
**Tablo 4.3.** Model Radikal 1 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	-0,13114
2 O(17)	-1,6644
3 C(13)	1,04232
4 O(17)	-4,09087
5 C(13)	11,31365
6 C(13)	-4,19843
7 H(1)	18,55601
8 H(1)	2,08584
9 C(13)	19,87112
10 H(1)	-1,20886
11 H(1)	0,01793
12 N(14)	8,56875
13 H(1)	1,34142
14 C(13)	20,38429
15 H(1)	-1,18998
16 H(1)	0,10132
17 C(13)	-4,97975
18 H(1)	2,15681
19 H(1)	17,7556
<u>giso=</u>	<u>2,0039794</u>

### Model Radikal 4

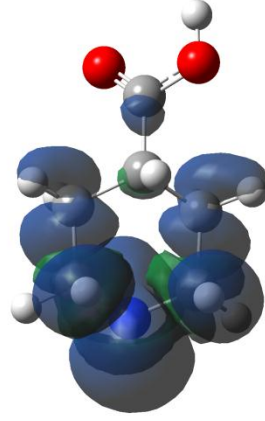
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.7 de gösterildiği gibi 14 numaralı hidrojen atomunun koptuğu düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.7 Model Radikal 4



Model Radikal 4 ün hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.8 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.4 de verilmiştir.

**Şekil 4.8** Model radikal 4 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



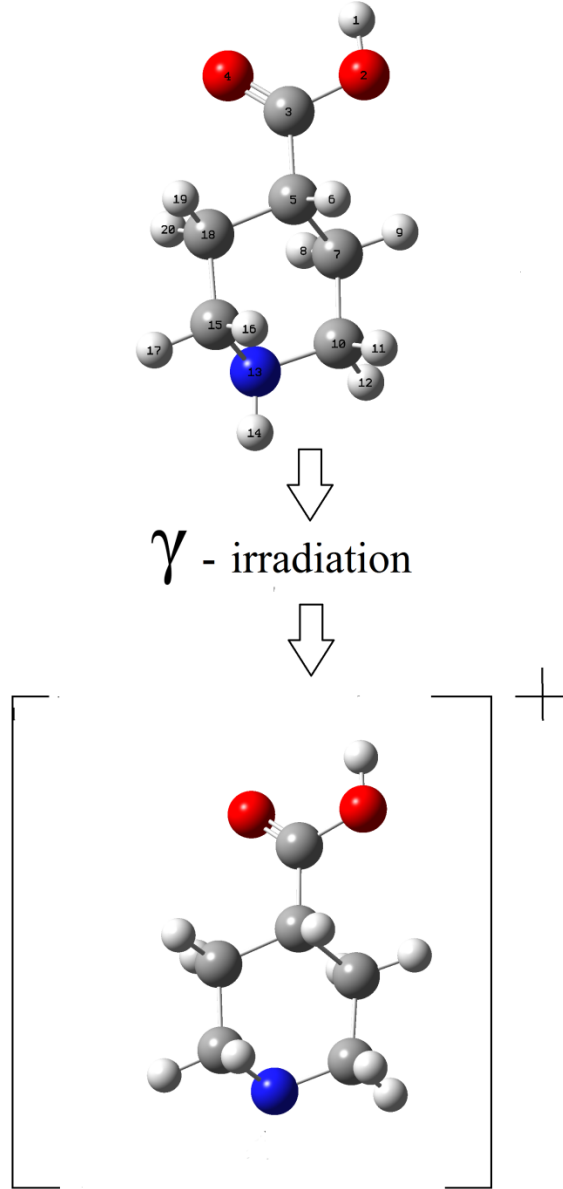
**Tablo 4.4.** Model Radikal 4 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	0,0272
2 O(17)	0,00186
3 C(13)	2,17333
4 O(17)	-0,00839
5 C(13)	-1,5067
6 H(1)	0,12414
7 C(13)	15,90003
8 H(1)	-1,51571
9 H(1)	2,16912
10 C(13)	-11,3762
11 H(1)	33,23018
12 H(1)	0,13689
13 N(14)	12,79347
14 C(13)	-11,2636
15 H(1)	33,4603
16 H(1)	0,13453
17 C(13)	15,47268
18 H(1)	2,24466
19 H(1)	-1,53761
<u>g<sub>iso</sub>=</u>	<u>2,004778933</u>

### Model Radikal 5

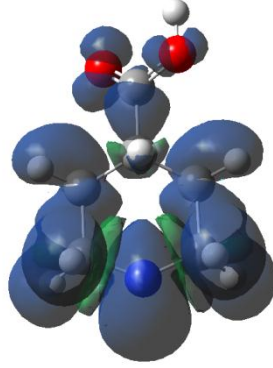
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.9 de gösterildiği gibi 14 numaralı hidrojen kopmasının yanında kalan kısmın elektronlarından birini de kaybettiği düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.9 Model Radikal 5



Model Radikal 5 in hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.10 da, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.5 de verilmiştir.

**Şekil 4.10** Model radikal 4 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



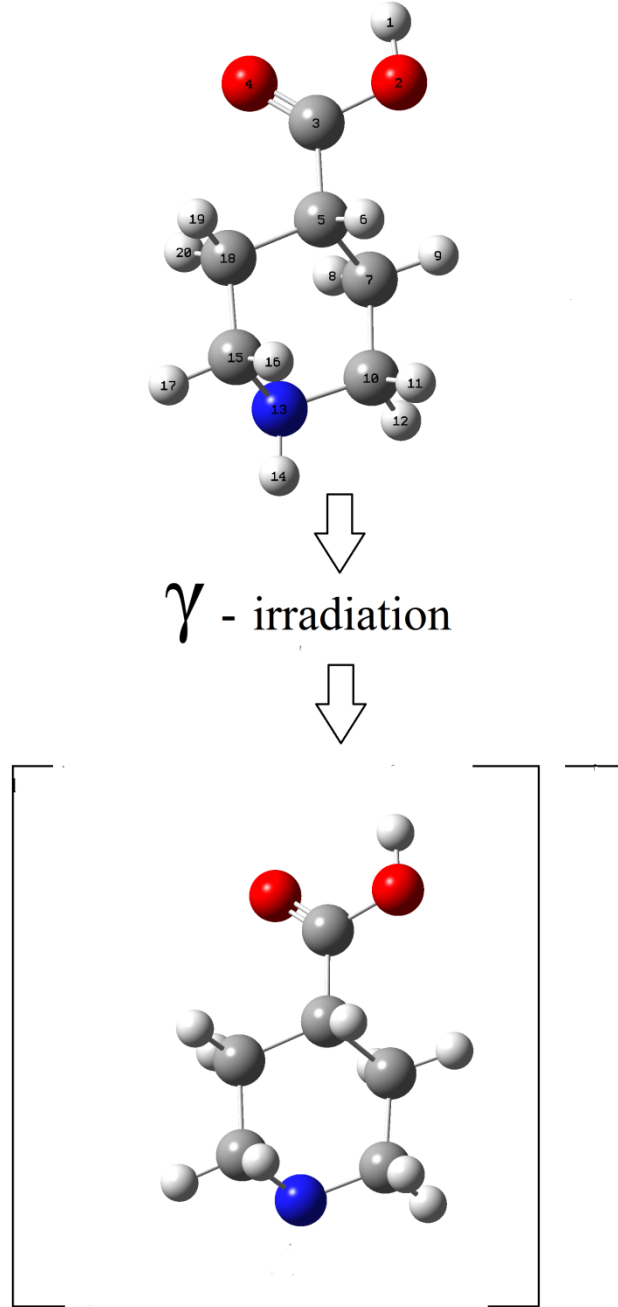
**Tablo 4.5.** Model Radikal 5 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	0,18009
2 O(17)	-0,29194
3 C(13)	3,94986
4 O(17)	-0,14689
5 C(13)	-1,6121
6 H(1)	0,96371
7 C(13)	4,38282
8 H(1)	-0,87338
9 H(1)	4,8591
10 C(13)	-9,73387
11 H(1)	36,52701
12 H(1)	26,04126
13 N(14)	22,51271
14 C(13)	-9,30547
15 H(1)	36,93745
16 H(1)	25,9118
17 C(13)	5,30737
18 H(1)	5,30687
19 H(1)	-0,88727
giso=	2,0062857

### Model Radikal 6

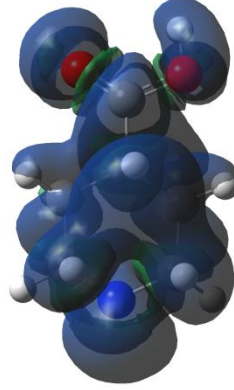
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.11 de gösterildiği gibi 14 numaralı hidrojen kopmasının yanında kalan kısmın elektron fazlalığına sahip olduğu düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.11 Model Radikal 6



Model Radikal 6'nın hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.12'de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.6'de verilmiştir.

**Şekil 4.12** Model radikal 6 ün hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



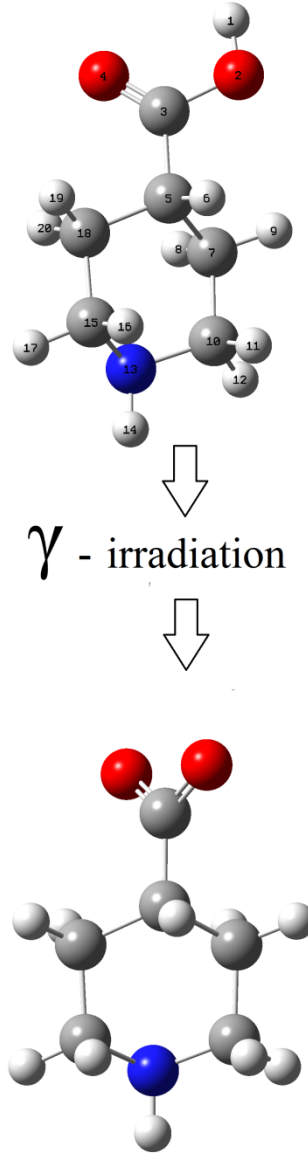
**Tablo 4.6.** Model Radikal 6 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	0,03233
2 O(17)	-3,68785
3 C(13)	10,59233
4 O(17)	-4,8467
5 C(13)	-5,2752
6 H(1)	11,93056
7 C(13)	26,98165
8 H(1)	-1,43191
9 H(1)	0,91846
10 C(13)	-5,79554
11 H(1)	17,29807
12 H(1)	-0,20822
13 N(14)	7,01686
14 C(13)	-5,34618
15 H(1)	17,35769
16 H(1)	0,2846
17 C(13)	9,31232
18 H(1)	1,26603
19 H(1)	-1,05455
giso=	2,0080865

### Model Radikal 7

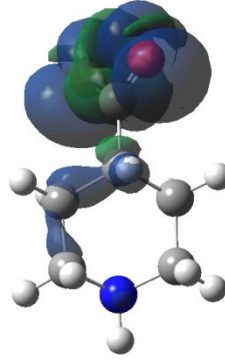
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.13 de gösterildiği gibi 1 numaralı hidrojen atomunun koptuğu düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.13 Model Radikal 7



Model Radikal 7'nin hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.14'de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.7'de verilmiştir.

**Şekil 4.14** Model radikal 7'nin hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



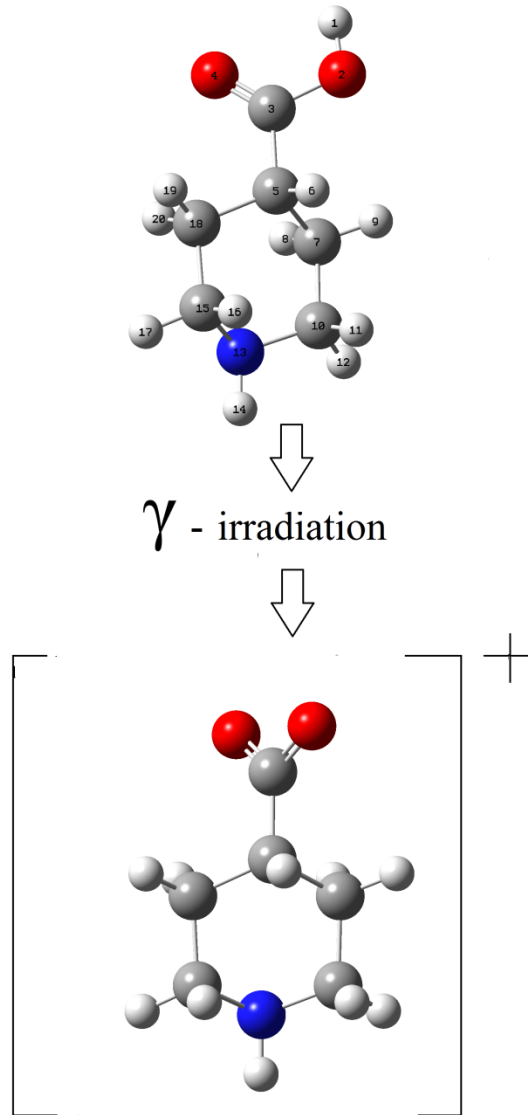
**Tablo 4.7.** Model Radikal 7'nin bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 O(17)	-12,4007
2 C(13)	-14,7489
3 O(17)	-11,9304
4 C(13)	-3,6891
5 H(1)	3,6095
6 C(13)	-0,46761
7 H(1)	-0,01038
8 H(1)	-0,02405
9 C(13)	-0,19105
10 H(1)	0,42413
11 H(1)	-0,01819
12 N(14)	0,03604
13 H(1)	0,07259
14 C(13)	0,50206
15 H(1)	0,70814
16 H(1)	-0,09737
17 C(13)	1,79765
18 H(1)	-0,12683
19 H(1)	0,17708
<u>giso=</u>	<u>2,0100196</u>

### Model Radikal 8

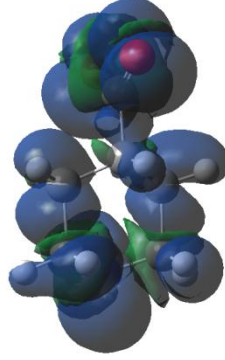
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.15 de gösterildiği gibi 1 numaralı hidrojen kopmasının yanında kalan kısmın elektronlarından birini de kaybettiği düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.15 Model Radikal 8



Model Radikal 8 in hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.16 da, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.8 de verilmiştir.

**Şekil 4.16** Model radikal 8 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



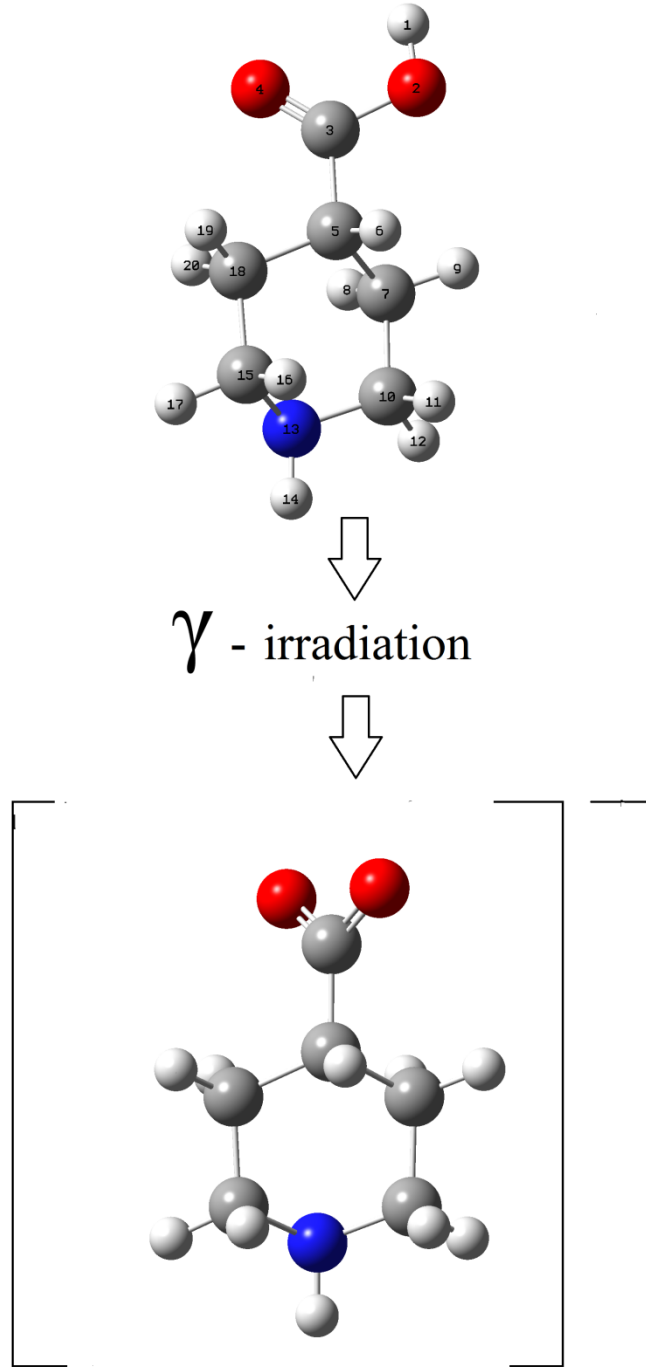
**Tablo 4.8.** Model Radikal 8 nin bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 O(17)	-6,45355
2 C(13)	-3,96435
3 O(17)	-5,63846
4 C(13)	-3,41007
5 H(1)	2,46534
6 C(13)	5,24558
7 H(1)	-1,15829
8 H(1)	3,82559
9 C(13)	-4,94813
10 H(1)	12,40689
11 H(1)	1,88152
12 N(14)	7,05015
13 H(1)	-9,0358
14 C(13)	-4,96485
15 H(1)	12,43321
16 H(1)	1,88264
17 C(13)	5,1302
18 H(1)	3,80668
19 H(1)	-1,15385
<u>giso=</u>	<u>2,0237724</u>

### Model Radikal 9

Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.17 de gösterildiği gibi 1 numaralı hidrojen kopmasının yanında kalan kısmın elektron fazlalığına sahip olduğu düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.17 Model Radikal 9



Model Radikal 9 un hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.18 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünü tablo 4.9 de verilmiştir.

**Şekil 4.18** Model radikal 8 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası

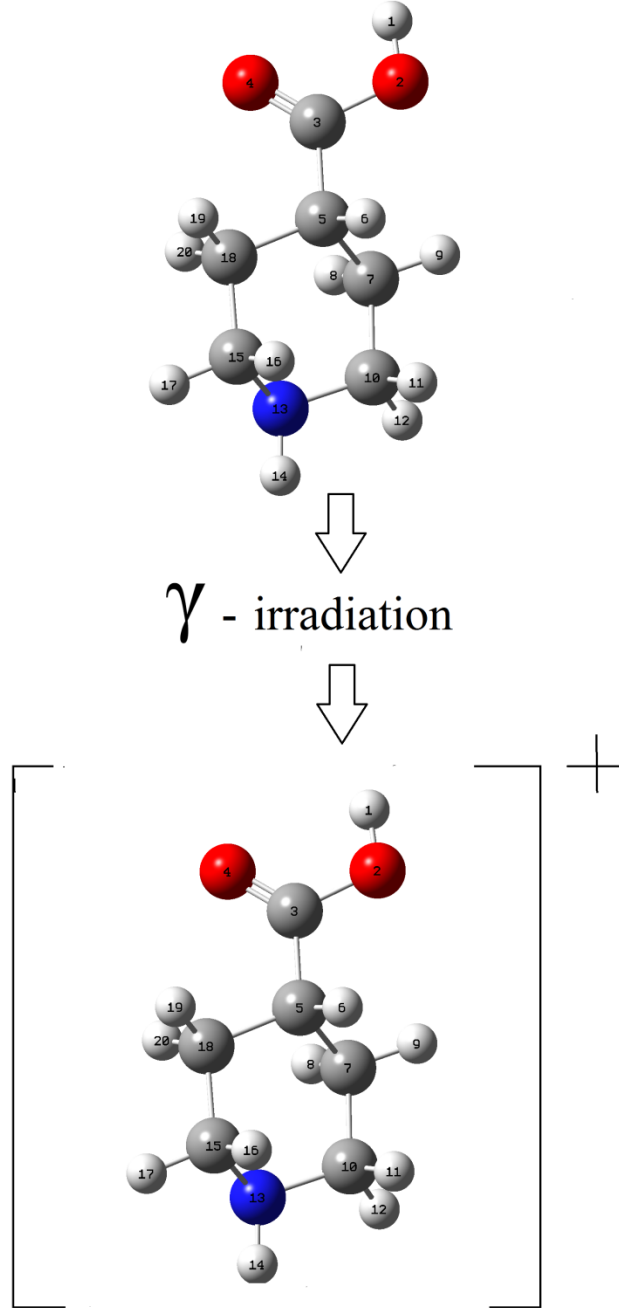


**Tablo 4.9.** Model Radikal 9 un bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

	Atom	Gauss
1	O(17)	-3,82943
2	C(13)	4,05659
3	O(17)	-2,80949
4	C(13)	6,60294
5	H(1)	1,92896
6	C(13)	5,51931
7	H(1)	-1,00173
8	H(1)	4,45438
9	C(13)	4,24331
10	H(1)	1,5826
11	H(1)	4,29059
12	N(14)	24,74177
13	H(1)	6,84133
14	C(13)	4,24037
15	H(1)	1,58661
16	H(1)	4,29159
17	C(13)	5,51416
18	H(1)	4,45128
19	H(1)	-0,99895
giso=		2,0045491

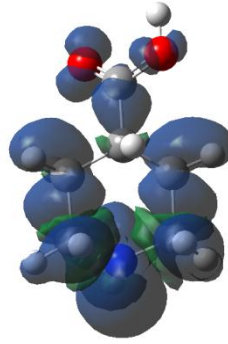
**Model Radikal 10**

Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.19 de gösterildiği gibi molekülün elektron kaybettiği düşünülerek modellenmiştir.

**Şekil 4.19 Model Radikal 10**

Model Radikal 10 un hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.20 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.10 de verilmiştir.

**Şekil 4.20** Model radikal 10 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası



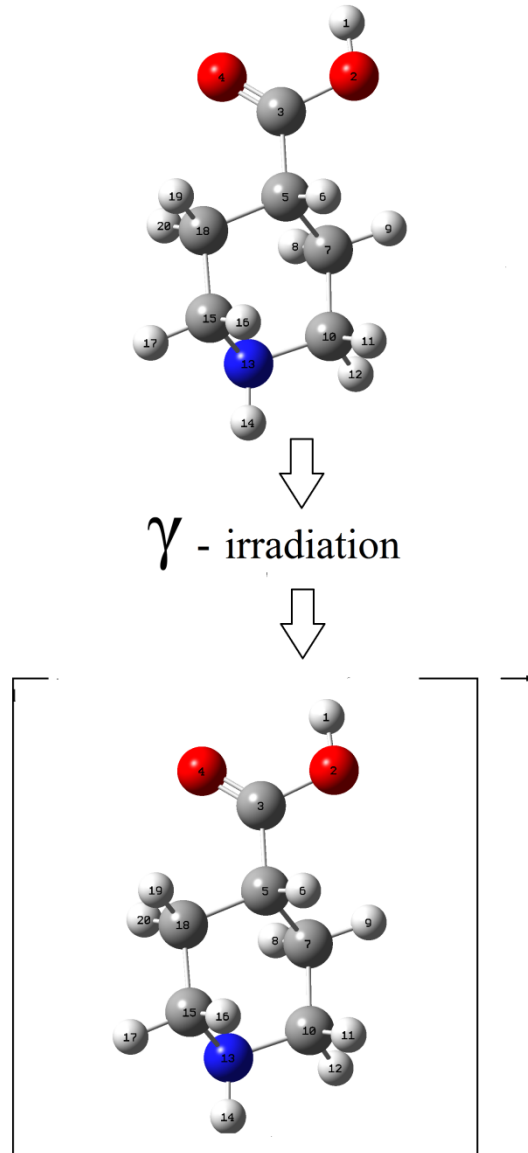
**Tablo 4.10** Model Radikal 10 un bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	0,4638
2 O(17)	-0,85027
3 C(13)	7,60535
4 O(17)	-0,23962
5 C(13)	-2,77964
6 H(1)	0,68221
7 C(13)	9,05055
8 H(1)	-2,09775
9 H(1)	7,08573
10 C(13)	-10,2519
11 H(1)	27,1527
12 H(1)	3,5079
13 N(14)	14,33006
14 H(1)	-18,6443
15 C(13)	-9,94046
16 H(1)	25,89724
17 H(1)	3,30516
18 C(13)	11,14233
19 H(1)	8,14951
20 H(1)	-2,31237
giso=	2,004266467

**Model Radikal 11**

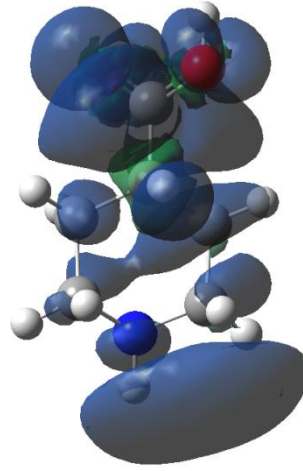
Bu radikal ışınlama sonucu Şekil 4.21 de gösterildiği gibi molekülün elektron kazandığı düşünülerek modellenmiştir.

Şekil 4.21 Model Radikal 11



Model Radikal 11 in hesaplamalardan elde edilen spin yoğunluk haritası Şekil 4.22 de, aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörü tablo 4.11 de verilmiştir.

**Şekil 4.22** Model radikal 11 in hesaplamalar sonucu elde edilen spin yoğunluk haritası

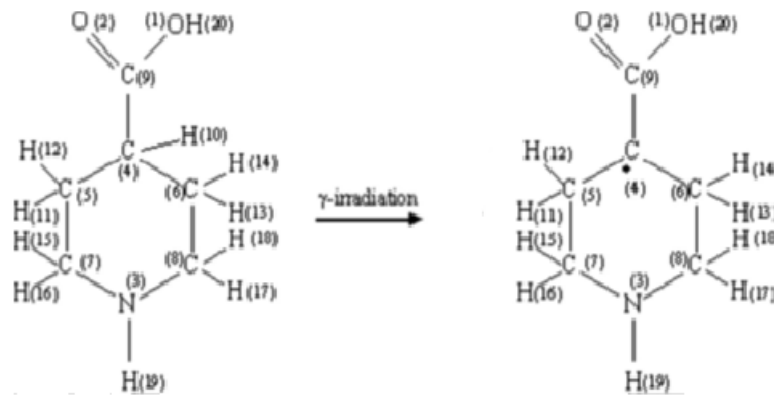


**Tablo 4.11** Model Radikal 11 in bu çalışmada hesaplanan aşırı ince yapı sabitleri ve g- tensörünün izotropik değerleri

Atom	Gauss
1 H(1)	-1,52547
2 O(17)	-2,47937
3 C(13)	16,44629
4 O(17)	-8,26872
5 C(13)	-9,4066
6 H(1)	9,80003
7 C(13)	45,36886
8 H(1)	-1,32676
9 H(1)	2,35905
10 C(13)	15,29665
11 H(1)	-0,68346
12 H(1)	-0,4809
13 N(14)	6,12491
14 H(1)	0,06497
15 C(13)	-0,72031
16 H(1)	0,34774
17 H(1)	0,34812
18 C(13)	8,27669
19 H(1)	-0,24762
20 H(1)	-0,4497
giso=	2,0025409

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

4-Piperidinecarboxylic acid (isonipecotic acid) molekülünün ESR çalışmasında, tek kristallerin ışınlanması sonucu oluşan radikalın aşağıdaki gibi olduğu verilmektedir[17].



Caliskan, B., Caliskan, A. C., & Yerli, R. (2014).  
*Journal of Molecular Structure*, 1075, 12-16.

Deneysel çalışmada bu radikalın 11 ve 13 numaralı hidrojen atomlarının A.İ.Y değerleri 42.91 G ve 12 ve 14 numaralı hidrojen atomlarının A.İ.Y değerleri de 10.27 G olarak tespit edilmiştir [17]. Deneysel spektrumdaki yarılmanın ikişer özdeş hidrojen kaynaklandığı ve dolayısı ile şiddet dağılımlarının 1:2:1:2:4:2:1:2:1 şeklinde olduğu, g değerinin de 2.004926 olduğu belirtilmiştir [17].

g değerlerini karşılaştırdığımızda, izotropik g si 2.0049 ile 2.0059 aralığında olan tüm model radikaller deneye uygun görülmektedir. Bunlar model radikal 3,4,5,9 ve 10 dur. Model radikal 1 in de g değeri deneysel değerden fazla sayılmaz. Fakat, A.İ.Y sabitlerine baktığımızda Model radikal 1 dışında bütün diğer model radikaller azımsanamayacak büyüklükte azot yarılması içermektedir. Bu spin yoğunluk haritalarından da kolaylıkla görülmektedir. Bu durum deneyinin iddiaları ile uyumlu değildir. Ayrıca hesaplanmış değerlerle yapılan simülasyonlarda, Model

radikal 1 dışında, deneysel spektruma bir benzerlik yakalanamamıştır. Bu nedenle Model radikal 1 in, ki bu aynı zamanda deneycinin önerdiği radikaldir, deneye en uygun radikal olduğu düşünülmektedir.

Model radikal 1 in hesaplanmış g değeri ile A.İ.Y sabitlerinin deneysel değerlerden sapmalarının iki sebebi olabilir. Bunlardan birincisi bizim seçtiğimiz başlangıç geometrisidir. Daha önce bahsettiğimiz gibi 4-Piperidinecarboxylic acid molekülünün moleküler yapısını aydınlatan deneysel bir çalışma literatürde mevcut değildir. Bu nedenle biz bu çalışmada 4-piperidinecarboxylic acid monohydrate molekülünün deneysel yapısından suyu ayırdıktan sonra kalan yapıyı optimize ederek başlangıç geometrisini elde etmiştik. Sapmaların ikinci nedeni de deneyden kaynaklanabilir. Deneysel çalışmada toplam 108 spektrum vardır ve deneyci çalışmasına bunlardan sadece birkaç tanesini koymuştur. Spektrumları tamamını görmek durumu daha da aydınlatılabilecektir.

Buradan da anlaşılacağı gibi ESR çalışmalarında deney ve teori birbirinin ayrılmaz bir parçasıdır.

**KAYNAKLAR**

- [1] Sayin, U., Yuksel, H., Yildirim, B., & Birey, M. (2006). EPR of gamma irradiated single crystals of amphi-chloroglyoxime. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 161(4), 241-245.
- [2] Turkkan, E., Dereli, O., Tasdemir, H. U., & Cavusoglu, H. (2009). Density functional theory–electron paramagnetic resonance study of gamma-irradiated single crystal of amphi-chloroglyoxime. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 164(2), 73-82.
- [3] Sayin, U., Türkkan, E., Dereli, Ö., Yüksel, H., & Birey, M. (2010). EPR study of gamma-irradiated single crystal 4-phenylsemicarbazide. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(8), 863-869.
- [4] Sayin, U., Dereli, Ö., Türkkan, E., Yüksel, H., & Birey, M. (2011). EPR study of gamma irradiated 2, 5-di-tert-butyl-hydroquinone single crystals. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(1), 38-43.
- [5] Dereli, Ö., Türkkan, E., Özmen, A., & Yüksel, H. (2011). EPR study of gamma-irradiated amphi-phenylglyoxime single crystals. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(6), 742-749.
- [6] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
- [7] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [8] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [9] Godbout, N., Salahub, D. R., Andzelm, J., & Wimmer, E. (1992). Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2), 560-571.

- [10] Dereli Ö. Bazı Radikallerin Aşırı İnce Yapı Çiftlenim Sabitinin Gaussian Baz Setleri ve Configuration İnteraction Dalga Fonksiyonları Kullanılarak Hesaplanması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya 2005.
- [11] Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1989.
- [12] Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry, Seminario, I. M.; Politzer, P., Eds.; Elsevier, 1995.
- [13] <http://www.magum.hacettepe.edu.tr/MMKurs/Kuantum%20KimyaII.pdf>
- [14] Foresman J. B., AEleen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian 03, 1996
- [15] Ateş L, Bazı maddelerde oluşan paramanyetik merkezlerin elektromanyetik dalga ile etkileşmesinin incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya 2010.
- [16] Delgado, G., Mora, A. E. J., & Bahsas, A. (2001). Zwitterionic 4-piperidinecarboxylic acid monohydrate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 57(8), 965-967.
- [17] Caliskan, B., Caliskan, A. C., & Yerli, R. (2014). Electron paramagnetic resonance study of radiation damage in isonipecotic acid single crystal. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 12-16.
- [18] Frisch M. J. et al., GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, P.A., 2005



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ**  
**Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü**



	Ahmet BAK	İmza:	
Doğum Yeri:	K.MARAŞ		
Doğum Tarihi:	02/02/1984		
Medeni Durumu:	EVLİ		

**Öğrenim Durumu**

Derece	Okulun Adı	Program	Yer	Yıl
İlköğretim	İhsan ÖZKAŞIKÇI İ.Ö.O		KONYA	1992
Ortaöğretim	Vali Necati ÇETİNKAYA Ortaokulu		KONYA	1997
Lise	Konya Lisesi		KONYA	2000
Lisans	Selçuk Üniversitesi	Fizik Öğretmenliği	KONYA	2003
Yüksek Lisans	Necmettin Erbakan Üni.	Fizik Eğitimi	KONYA	2008

Becerileri:	
İlgi Alanları:	Bilim ve Teknik,
İş Deneyimi:	Özel Okullar, Dershaneler Ve SGK.
Hakkımda bilgi almak için önerebileceğim şahıslar:	Doç. Dr. Ömer DERELİ – 0 533 556 91 11
Tel/ e-posta	0 535 246 46 56 / <a href="mailto:abak@sgk.gov.tr">abak@sgk.gov.tr</a>
Adres	ŞEKER MH ŞEFİKCAN CD BELİĞ SK NO 10/43 SELÇUKLU/KONYA