



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PROTİYONAMİD MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ VE YAPILARININ İNCELENMESİ**

**MEHMET EMİN PAKIR
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK ENERJİ VE PLAZMA FİZİĞİ PROGRAMI**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ayberk Yılmaz**

TEMMUZ 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PROTİYONAMİD MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ VE YAPILARININ İNCELENMESİ**

**MEHMET EMİN PAKIR
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK ENERJİ VE PLAZMA FİZİĞİ PROGRAMI**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ayberk Yılmaz**

TEMMUZ 2011

İSTANBUL

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma 29.09.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı,
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

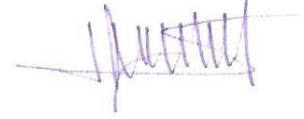
Jüri üyesi(Danışman)
Yrd. Doç. Dr. Ayberk Yılmaz



Jüri üyesi
Prof. Dr. Nurten Öncan



Jüri üyesi
Prof.Dr.Hasan Tatlıpınar



Jüri üyesi
Prof. Dr. K. Gediz Akdeniz

Jüri üyesi
Doç. Dr. Ekrem Aydın



ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ayberk Yılmaz'a ve Yrd. Doç. Dr. Olcay Bölükbaşı Yalçinkaya'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen ve bana her konuda destek olan aileme ayrıca teşekkür ederim.

Temmuz, 2011

Mehmet Emin Pakır

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
3. MALZEME VE YÖNTEM	5
3.1. KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ	5
3.2. FOURIER DÖNÜŞÜMÜ KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ...	7
3.3. ATR TEKNİĞİ İLE NUMUNE ALMA.....	10
3.4. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER	13
3.5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAR.....	14
3.6. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI	15
3.7. BAZ KÜMELERİ	16
3.8. HARTREE-FOCK YAKLAŞIMI.....	22
3.8.1. ROOTHAAN HALL EŞİTLİKLERİ VE HARTREE FOCK YÖNTEMİNİN HESAPLAMA BASAMAKLARI.....	29
3.9. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT).....	34
3.10. NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ	39

3.11. İÇ KOORDİNATLAR, NORMAL KOORDİNATLAR VE POTANSİYEL ENERJİ DAĞILIMLARI.....	42
4. BULGULAR	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	: Fourier Transform Kırmızı-Altı spektrometresi.....	9
Şekil 3.2	: ATR tekniğinin optik açıklaması.....	10
Şekil 3.3	: a) Tek yansımali b) Çok yansımali ATR ölçümü.....	12
Şekil 3.4	: Moleküler titreşim türleri.....	13
Şekil 4.1	: Protiyonamid molekülünün geometrik şekli.....	48
Şekil 4.2	: Protiyonamid molekülünün IR spektrumları.....	49
	a) DFT/6-31g++(d,p) ile hesaplanan	
	b) DFT/6-31g++(d,p) ile hesaplanan ve SQM metodu uygulanmış	
	c) 4000-450 cm ⁻¹ bölgesinde ATR ünitesi ile kaydedilmiş deneysel IR spektrumu	

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 : Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait bağ uzunlukları (Angstrom).....	44
Tablo 4.2 : Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait bağ açıları (Derece).....	45
Tablo 4.3 : Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait dihedral açıları (Derece).....	46
Tablo 4.4 : Protiyonamid molekülü için B3LYP/6-31g++(d,p) ile hesaplanan dalga sayıları ve potansiyel enerji dağılımları.....	50
Tablo 4.5 : Protiyonamid molekülüne ait teorik dalgasayıları, deneysel dalgasayıları ve titreşim kipleri tanımlamaları.....	52

SEMBOL LİSTESİ

HF	: Hartree-Fock
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli
SQM	: Ölçeklendirilmiş kuantum mekanik
IR	: Kırmızı-altı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kırmızı-altı
ATR	: Işınımın yansımalarla kuvvetlenmesi
B3LYP	: Becke'nin üçlü parametre fonksiyoneli, Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli
GGA	: Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
PED	: Potansiyel enerji dağılımı
v	: bağ gerilmesi
τ	: torsiyon
δ	: düzlem içi açı bükülmesi
γ	: düzlem dışı açı bükülmesi
ρ	: salıma (rocking)
ω	: sallanma (wagging)

ÖZET

PROTİYONAMİD MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Protiyonamid tüberküloz tedavisinde kullanılan ikincil basamak bir ilaçtır. Biyolojik aktivitesinden dolayı, molekülünün optimize geometri hesaplamaları ve titreşim spektrumu analizi bizim ilgi alanımız oldu. Tezin teorik kısmında, denge konumu geometrileri, harmonik titreşim frekansları ve IR şiddetleri HF ve DFT (B3LYP) yöntemleri ile 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak hesaplanmıştır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP yöntemi ile 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak elde edilen titreşim frekansları SQM yöntemi kullanılarak ölçeklendirildi. Birçok kesin olarak yorumlanamayan titreşim kipi işaretlenmesini içeren IR spektrumunun detaylı yorumu toplam enerji dağılımı yardımıyla gerçekleştirildi. Tezin deneysel kısmında molekülün katı faz FT-IR spektrumu $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kaydedildi. Daha sonra hesaplanan titreşim frekansları gözlenen temel titreşim frekansları ile karşılaştırıldı. Sonuçlar hesaplanan IR spektrumu ile deneysel IR spektrumunun oldukça uyumlu olduğunu gösterdi.

SUMMARY

INVESTIGATION ON VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURES OF PROTHIONAMIDE

Prothionamide is a second line drug used in the treatment of tuberculosis. Due to its biological activity, the optimized geometry calculations and investigations of vibrational spectra of the title molecule is our interest. In theoretical part of the thesis, the equilibrium geometry, harmonic vibrational frequencies and IR intensities were calculated by using HF and DFT (B3LYP) methods with the 6-31G++(d,p) basis set.

The vibrational frequencies obtained by using the density functional theory DFT/B3LYP method with 6-31G++(d,p) basis set were scaled by SQM method. A detailed interpretation of the infrared spectra including controversial vibrational assignments of various modes is achieved by the aid of the potential energy distribution (PED). In experimental part of the thesis the solid phase FT-IR spectra of the molecule was recorded in the region 4000–450 cm^{-1} . Then the the calculated vibrational frequencies were compared with the observed fundamental vibrational frequencies. The results show that the calculated IR spectra and the experimental spectra were in a very good agreement .

1.GİRİŞ

Günümüzde HIV enfeksiyonunun yayılmasıyla birlikte tüberküloz günümüzde en önemli sağlık sorunları arasında yer alır. Mikobakteri tüberkülozu olarak adlandırılan ve tüberküloz mikobakterilerinden kaynaklanan bu hastalığa karşı direnç zorluğu ortaya çıkmaktadır ve insan vücudu tek başına direnç gösterememektedir. Bazı ülkelerde tüberküloza karşı gerekli sağlık kuruluşlarının eksikliğinden veya uygulanan tedavinin uzun süreli ve masraflı olmasından dolayı genelde tedaviler başarısızlıkla sonuçlanmaktadır. Gerekli tedavinin eksikliğinden dolayı bu yıl en az iki milyon insan yaşamını yitirmiştir. Bu bulaşıcı hastalığa karşı direnç göstermek amacıyla son on yıl boyunca çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Uzun süreli çalışmaların sonucunda anti-tüberküloz ilaçlar geliştirilmiştir. Protiyonamid molekülü tüberküloz tedavisinde ve tüberküloz hastalığına karşı bağışıklık sistemini güçlendirmek amacıyla kullanılan ikincil bir ilaçlar arasında yer alır. Kimyasal formülü $C_9H_{12}N_2S$ olup yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt atomlarını bulundurur. Mol ağırlığı 180.27 gr/mol'dür. Yapısı sarı toz kristallerden ibarettir [1].

Tüberküloz tedavisinde; ilaca karşı oluşan direnç, tedavi süresinin uzunluğu, ilaçların etki mekanizmasının kesin olarak bilinmemesi ve ilaçların meydana getirdiği toksik etkiler tıp ve farmakoloji açısından önemli sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle daha etkin bir aktiviteye sahip ve ilaç etkileşmesi daha az olan yeni bir ilaç molekülünün kimyasal formülünün belirlenmesi için moleküler düzeydeki etkileşimlerin tam olarak bilinmesi gerekmektedir. Moleküler düzeydeki etkileşimler bilinirse yapı-fonksiyon ilişkisi kurularak yeni sentezlenecek ilaçlara katkıda bulunulabilir.

Bu tezde serbest yapıdaki protiyonamid molekülünün optimize geometrileri, titreşim kipleri ve dalgasayıları PQS programıyla [2] hesaplanmıştır. Titreşim kipleri potansiyel enerji dağılımlarına (PED) [3,4] bakılarak belirlenmiştir. PED değerlerinin hesaplanmasında ve dalgasayılarının ölçeklendirilmesi için ölçeklendirilmiş kuantum mekaniği (SQM) yönteminin uygulanmasında Molvib programı [5,6] kullanılmıştır. Teorik IR benzetim spektrumları çizdirilmiştir. Hesaplanan değerler deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kırmızı-altı spektroskopisi), kırmızı altı spektroskopisi için tercih edilen bir yöntemdir. Kırmızı-altı spektroskopisi, maddenin kırmızı-altı ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş bir spektroskopisi dalıdır. Radrasyonun bir kısmı malzeme tarafından soğurulur ve bir kısmı ise direk olarak malzemedan geçer. Sonuç spektrum, malzemenin parmak izidir ve moleküler soğurma ve geçirmeyi gösterir. Aynen bir parmak izinde olduğu gibi, farklı malzemeler aynı IR spektruma sahip olamaz. Kırmızı-altı spektroskopisi yöntemi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri incelenir. IR spektroskopisi bize aşağıdaki bilgileri verir:

- Bilinmeyen malzemelerin aydınlatılması,
- Malzeme kalitesinin ya da viskozitesinin belirlenmesi
- Karışımdaki bileşen miktarlarının belirlenmesi
- Kristal yapıdaki fonon frekanslarının belirlenmesi

Biyolojik moleküllerin farmakolojik aktiviteleri, doğrudan uzaysal yapılarına bağlıdır [7]. Titreşim spektroskopisi biyolojik aktif moleküllerin yapı analizlerinde kullanılır. Kırmızı-altı spektroskopisi ile frekans, şiddet ve band yarı genişliği değişimleri incelenerek biyolojik aktif moleküllerin yapıları ve konformasyonları incelenir [7,8,9].

Kuantum kimyasal hesaplar teorik kimyanın bir dalıdır. En önemli amacı moleküllerin toplam enerji, dipol moment, optimize geometri ve titreşim dalgasayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplarda çeşitli metodlar kullanılarak ve yaklaşımlar yapılarak zamandan bağımsız Schrödinger ifadesi çözülür. En çok kullanılan metodlardan birisi yoğunluk fonsiyon teorisidir (DFT) [10].

Moleküllerin titreşimlerinin incelenmesinde yapılan hesaplamalarda anharmonikliğin ihmal edilmesi ve baz kümelerinin yetersizliğinden dolayı hesaplanan dalgasayıları, deneysel dalgasayılarından genelde daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. Bu yüzden hesaplamalar sonucu elde edilen dalgasayıları ölçeklendirilir. Bunun için en çok kullanılan metodlardan birisi ölçeklendirilmiş kuantum mekaniksel (SQM) kuvvet alanı yöntemidir [7,11]. Bu yöntemde, kimyasal tipine göre iç koordinatlar değişik gruplara ayrılır ve her bir gruba bir ölçeklendirme çarpanı uygulanır [7,11,12]. Köşegen kuvvet sabitleri iç koordinatlarla ilişkili olan çarpanlar tarafından ölçeklendirilir. Köşegen olmayan kuvvet sabitleri ilişkili ölçeklendirme çarpanlarının geometrik ortalaması ile ölçeklendirilir

Molekülün normal kiplerinin karakterize edilmesinde potansiyel enerji dağılımlarından (PED) yararlanılır [3,4].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ [7,8,9]

Moleküler spektroskopi maddeyle elektromanyetik ışının etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Molekül yapısının aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopi yönteminden biri kırmızı-altı spektroskopisidir.

Kırmızı altı spektroskopisi bir moleküldeki atomların titreşimine dayanan spektroskopi tekniğidir. Kırmızı altı spektrumu genelde, belirli bir örnekten bir kırmızı altı radyasyon (ışın) geçirildiğinde bu ışının örnek tarafından ne kadarlık kısmının enerji olarak absorblandığının ölçümüne dayanır. Absorbsiyon spektrumundaki herhangi bir banda karşı gelen enerji, molekülün herhangi bir titreşim frekansına karşılık gelen enerjiye eşittir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

- 1- Yakın (0.78 μm -2.5 μm)
- 2- Orta (2.5 μm —25 μm),
- 3- Uzak infrared (25 μm —1000 μm)

Çoğu molekülün titreşimleri orta kırmızı-altı bölgeye düştüğü için orta kırmızı-altı bölge kırmızı-altı bölge olarak da adlandırılır. Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi incelenir. Molekül tarafından soğurulan yakın kırmızı-altı bölgesindeki ışınlar molekülün titreşim ve dönü enerjilerini, uzak kırmızı-altı bölgesindeki ışınlar ise dönü enerjilerini etkiler. Orta kırmızı-altı bölgesinde titreşim-dönü enerji değişiklikleri sonucunda bandlar gözlenmesine rağmen, bu bölgedeki ışınların sadece molekülün titreşim enerjisini etkilediği düşünülebilir. Yakın kırmızı-altı bölgede molekülün üst ton geçişleri, orta kırmızı-altı bölgede moleküllerin titreşimleri ve uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri gözlenir. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. İnfrared bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında

elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir. Ψ_n ve Ψ_m titreşimsel dalga fonksiyonlarıyla gösterilen, st enerji seviyesi n ve alt enerji seviyesi m arasındaki geçiş ele alındığında, geçiş elektrik dipol momentini integrali μ_{nm} ;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1)$$

ise enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelir. Burada $d\tau$ hacim elemanıdır ve integral tüm uzay boyunca alınır. Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle $\mu_{nm}=0$ ise geçiş yasaktır.

Kırmızı-altı spektrumu genellikle band şiddeti ile soğurma frekansı (dalgasayısı) veya dalgaboyu (mikrometre) arasında çizilir. Band şiddeti ya yüzde geçirgenlik (T) ya da soğurma (A) olarak belirtilir. Kırmızı-altı spektrumlarının dalgaboyu mikro-metre ($\mu\text{m}=10^{-6}$ m) ve dalgasayısı (cm^{-1}) birimleriyle belirtilirler. Dalgasayısı bazen frekans olarak adlandırılır. Bu yanlıştır. Çünkü dalga sayısı $\frac{1}{\lambda}$, frekans ise $\frac{c}{\lambda}$ 'dır. Burada λ dalgaboyu ve c ise ışık hızıdır. Bir kırmızı-altı spektrumundaki bandların şiddetleri yarı kantitatif terimlerle belirtilirler (s=gl, m=orta, w=zayıf). Daha kuvvetli bir bandı örten daha zayıf bir band omuz (sh) diye bilinir.

Kırmızı-altı spektrumu tüm molekülün bir karakteristiği olmasına rağmen bazı atom gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ederler. Bu nedenle karakteristik bandlar oluştururlar. Spektrumdaki bu karakteristik bandlar yorumlanarak yapı hakkında bilgiler elde edilir.

Molekülde bulunan her bir atomun pozisyonu (x,y,z) kartezyen koordinatları ile tanımlanan üç serbestlik derecesine sahiptir. N tane atomdan oluşan bir molekül, toplam olarak $3N$ serbestlik derecesine sahiptir.

Lineer olmayan moleküller için 3 tanesi dn serbestlik derecesi, 3 tanesi ötelenme serbestlik derecesi ve geriye kalan $3N-6$ serbestlik derecesi ise titreşim serbestlik derecesidir. Lineer moleküller ise $3N-5$ tane titreşim serbestlik derecesine sahiptirler. Bunun nedeni lineer moleküllerde moleküler eksen etrafında dnnn sınırlandırılmış

olması nedeniyle dönüyü tanımlamak için sadece iki serbestlik derecesinin yeterli olmasıdır.

Kombinasyon ve overtone bandlarının yada fermi rezonansının ortaya çıkması, örnek madde içinde değişik konfigürasyonlu moleküllerin varlığı nedeniyle titreşim spektrumunda beklenenden fazla band gözlenir. Eş enerjili (dejenere) titreşimlerin varlığı, molekülün farklı kısımlarında benzer grupların aynı titreşimi göstermesi, raslantıyla eş enerji titreşimlerin oluşumu, titreşimlerin IR ve Raman inaktif olmaları ve enstrümental koşullara bağlı nedenlerden dolayı titreşim spektrumlarında beklenenden daha az sayıda band gözlenir.

3.2. FOURIER DÖNÜŞÜMÜ KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) [9,13,14,15]

Klasik kırmızı-altı spektrometrelerinin kayıt hızının oldukça yavaştır ve ölçüm zaman alır. Dalgaboyu kalibrasyonu az ve duyarlılığı düşüktür. Günümüzde fourier dönüşümlü kırmızı-altı spektrometreleri kullanılmaktadır. Fourier-Transform kırmızı-altı spektrometrelerinde Michelson interferometresi yöntemi ile çalışır. Işın bölücü olarak potasyum bromit alaşımıyla desteklenen çok ince film tabakası kullanılmaktadır. Işın bölücünün özelliği gelen ışının %50'sini yansıtır ve geri kalan %50'sini geçirir. Böylece iki değişik optik yol oluşmaktadır. Tüm kırmızı-altı dalgaboylarını içeren radyasyon, iki demete ayrılmakta, demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte fakat bir demetin diğer demetten optikçe daha uzun yol alması sağlanmaktadır. Michelson interferometresindeki piston uzunluğunun değişimine bağlı olarak hareketli aynanın konumu ayarlanır. Yani dalga demetinin aldığı optik yol uzunluğu değişir. İki ışın arasındaki optik yol farkı sistematik olarak değiştiğinde, girişim desenleri değişir. Böylece optik yol farklarına bağlı olarak değişen ve detektöre kaydedilen sinyaller oluştururlar. Optik yol farkının değişmesi sonucu yapıcı ve bozucu girişimler meydana gelir ve detekte edilen şiddetlerde farklılıklar oluşur. Buna interferogram denir.

Hareketli ayna x uzaklığında olduğunda optik yol farkı $\delta=2x$ olur. İnterferometrede $\delta=0$ ise yapıcı girişim oluşacak ve dedektöre gelen iki ışın birbirini kuvvetlendirecektir. Bunun sonucunda dedektör sinyalinin şiddeti $I(\delta)$ maksimum olacaktır. Daha genel bir

ifadeyle optik yol farkı kaynağın dalga boyunun tam katlarına eşit olunca ($\delta=n\lambda$, $n=0, 1, 2, \dots$) interferogramda maksimum oluştuğunu söyleyebiliriz. Eğer $\delta=(n+1/2)\lambda$ ise bozucu girişimler meydana gelir ve minimumlar oluşur.

Dedektör sinyalinin şiddeti aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$I(\delta)=B(v)\cos(2\pi\delta/\lambda) \quad (3.2)$$

Görüldüğü gibi dedektör sinyalinin şiddeti $I(\delta)$, optik yol farkının bir fonksiyonudur. $B(v)$ kaynağın şiddetidir ve frekansın fonksiyonudur. $v=1/\lambda$ olduğundan,

$$I(\delta)=B(v)\cos(2\pi\delta v) \quad (3.3)$$

yazabiliriz.

IR kaynağının yaydığı ışığa birden fazla frekansa sahip IR ışınımını içerir. Bu nedenle interferogram kaynağında bulunan frekansların kosinüslerinin toplamı olarak ifade edilmelidir.

$$I(\delta) = \sum_{v_i=1}^{v_n} B(v_i) \cos(2\pi\delta v_i) \quad (3.4)$$

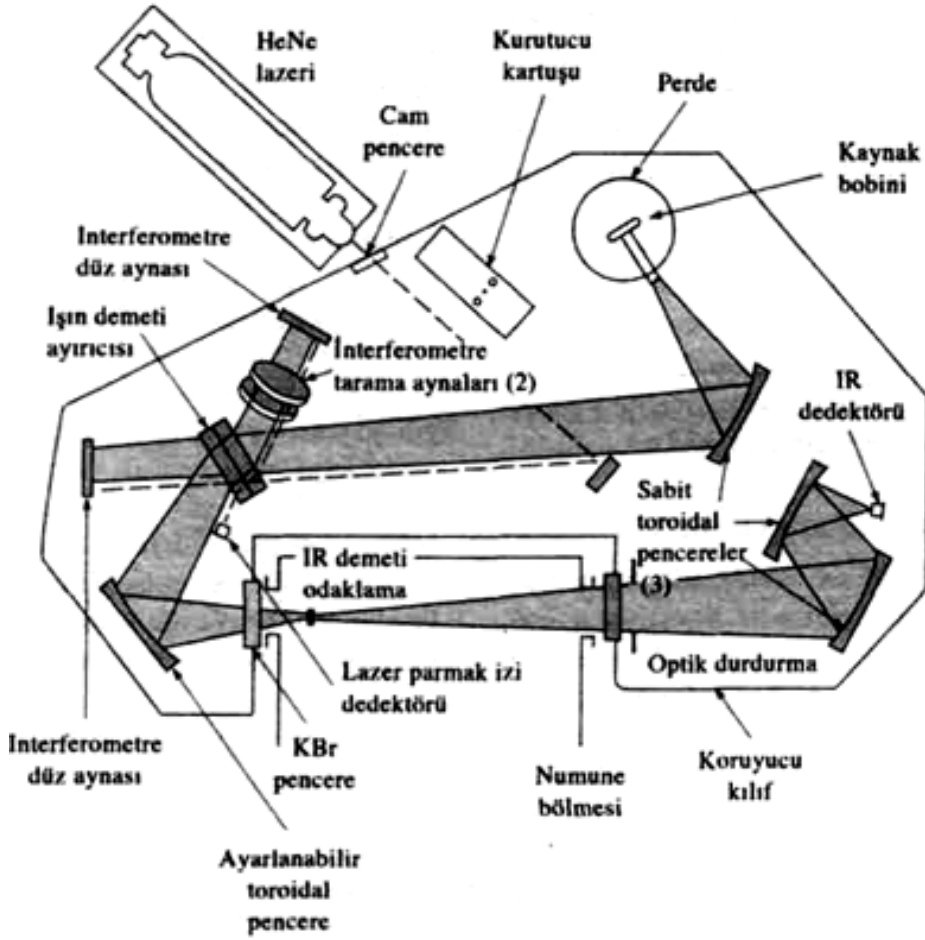
Ayrıca IR kaynağı sürekli bir ışığa yayınlanmaktadır. 3.5 ifadesini şeklinde yazabiliriz.

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(v) \cos(2\pi\delta v) dv \quad (3.5)$$

İnterferogramın matematiksel ifadesini bildiğimize göre Fourier dönüşümü kullanarak buna uygun spektrum hesaplanabilir.

$$B(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta v) d\delta \quad (3.6)$$

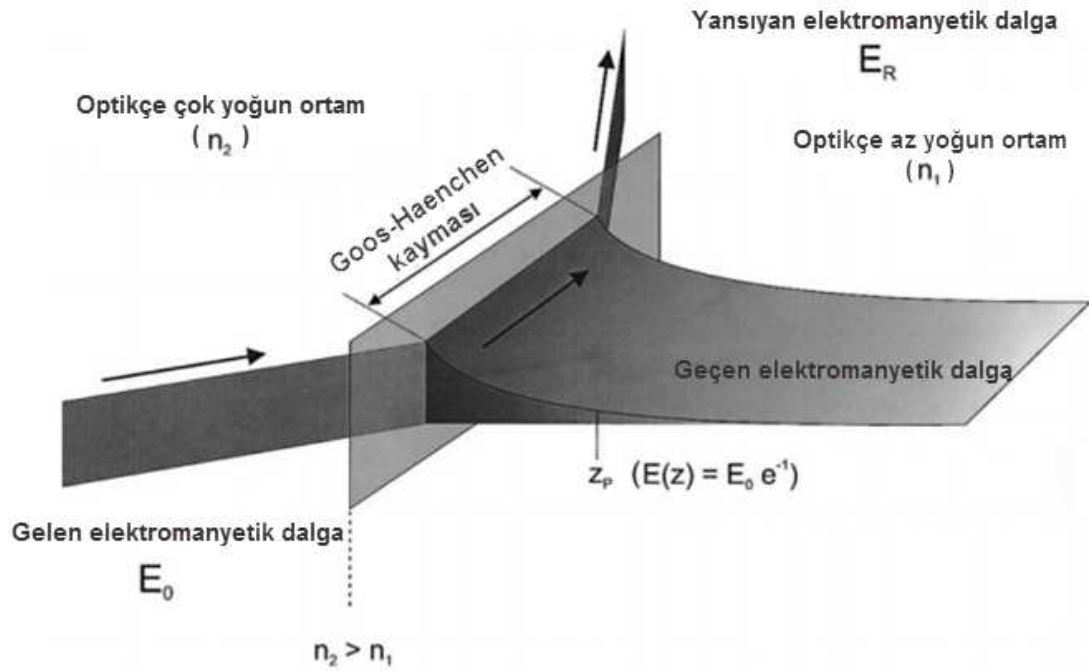
Fourier dönüşümü spektrometreye bağlı bilgisayar yardımıyla yapılır. Spektrum ve interferogram birbirlerine Fourier transformu ile bağlıdır. Bu yüzden bu ölçüm tekniği FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi olarak bilinir.



Şekil 3.1: Fourier Transform Kırmızı-Altı spektrometresi

3.3. ATR TEKNİĞİ İLE NUMUNE ALMA[16]

ATR üniteleri örneklerin kırmızı altı spektrumlarını elde etmede diğer bilinen genel metotlarına göre daha kullanışlıdır. Bu uniteler kalın veya yüksek absorblama yeteneğine sahip katı veya sıvı örnekler, filmler, kumaşlar, pudralar, iplikler, yapışkanlar, polimerler ve sulu örnekler üzerinde çalışılmasına uygundur. ATR tekniğinde spektrum kaydının alınmasında çoğu numunenin az miktarı yeterlidir. Kırmızı-Altı bölgede spektrum kaydının alınmasında en kullanışlı tekniklerden biridir.



Şekil 3.2 : ATR tekniğinin optik açıklaması

Şekil 3.2 deki gibi n_2 kırılma indisine optiksel olarak çok yoğun bir ortamda ilerleyen bir ışın düşünelim. Bu başlangıç ışınının genliği E_0 olsun. Şekil 3.2 de görüldüğü üzere çok yoğun n_2 kırılma indisine sahip bir ortamla az yoğun n_1 kırılma indisine sahip ortam arasında bir kesişim yüzeyi var olur.

Işın çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçerken ara yüzeyde tamamı yüzeyle paralel olacak şekilde bir yansıma uğrar. Geliş açısı α_c olarak verilen kritik açıyı aştığı anda tamamen yansıma olayı gerçekleşir. Bir kritik açı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\alpha_c = \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \quad (3.7)$$

Toplam yansıma maruz kalan elektromanyetik dalga (ışın) optik kesişim yüzeyi üzerinde yayıldığında az yoğun ortamda bir azalan dalga alanı yaratır. Bu dalga alanı enine olmayan ve optik kesişim yüzeyi üzerinde ilerleyen dalgadan kaynaklanır. Optikçe az yoğun bölgede azalan dalga alanının genliği z eksenine boyunca eksponansiyel fonksiyon olarak aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_z = E_0 e^{-z \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (3.8)$$

Burada E_z azalan dalga alanının z mesafesine bağlı genliğidir. λ_0 ışığın boşluktaki dalga boyudur. Az yoğun bölgedeki alanın içine işleme derinliği z_p yukarıdaki eşitlikte eksponansiyel üstelin üssü bire eşitlenerek aşağıdaki eşitlikle verilir.

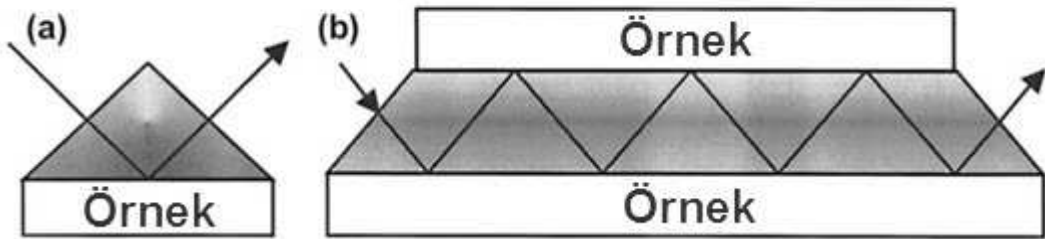
$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (3.9)$$

Eğer az yoğun bölge zemini azalan dalga alanını absorblarsa az şiddette (parlaklıkta) ışın yansıtacaktır. Bir ATR spektrumu geleneksel absorpsiyon spektrumuna benzerdir. Fakat daha uzun dalga boylarında band şiddetleriyle farklılık gösterir. Daha uzun dalga boylarında azalan dalga boyu alanı örneğin içine daha derin işler ve bu olay örneğin derinlik alt sınırıyla son bulur. Lineer bir dalga boyu artışı için ATR spektrumlarını telafi etmek amacıyla bir düzeltme terimi getirilir. Bu düzeltme terimi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$R_{cor} \cong R \frac{1}{\lambda} \quad (3.10)$$

Geleneksel spektrumlarla ATR spektrumları arasındaki diğer farklılıklar örnek ile optik kristal arasındaki yüzey etkilerine veya örnek boyunca absorpsiyon değişimlerine bağlı olarak gözlenebilir. ATR tekniğinde bir tek yansıtma veya çoklu yansıtma kristalleri kullanılabilir. ATR tekniğinde ölçülen yansımalar yansımaların sayısına bağlı olarak ve de birbirine temas eden örnek ile alt yüzey arasındaki etkileşime bağlıdır. ATR tekniğinin önemli avantajlarından bir tanesi de tortulu çözeltilere, gaz durumundaki çözeltilere uygulanabilirliğidir. Askıda kalan parçacıklar bir ince sıvı film ile çevrenmiştir. Bu sıvı film (kabuk) bir de ATR kristalleri için faz sınırını oluşturur. Bu bakımdan azalan dalga alanı parçacık tarafından dağıtılmayacaktır.

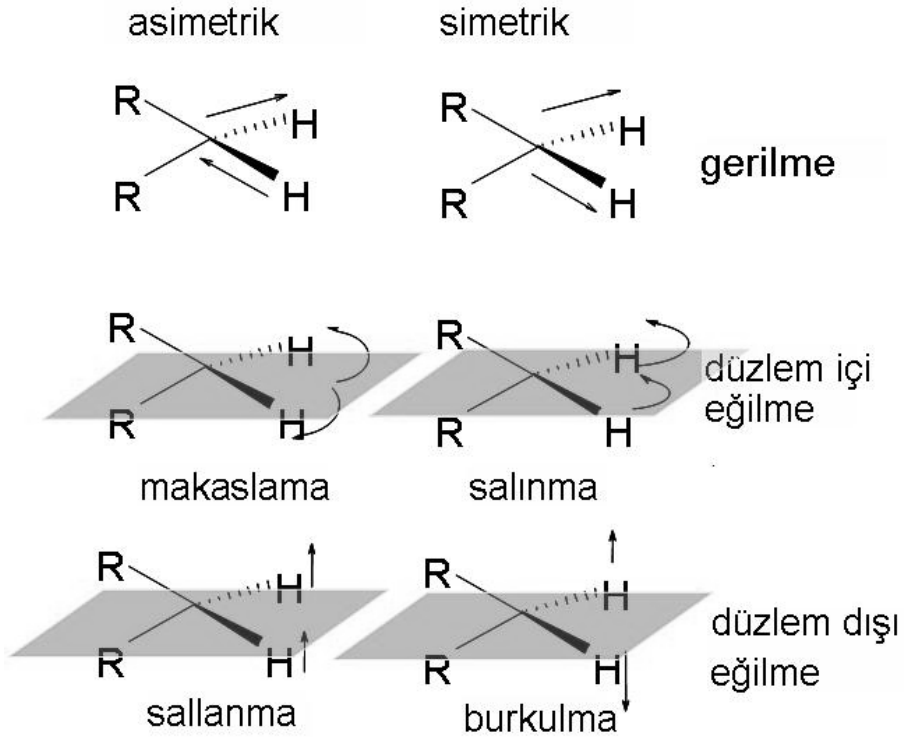
ATR tekniği uygulanırken şekildeki gibi örnek, kristal ile optiksel olarak en iyi etkileşimi sağlayacak şekilde temas ettirilmelidir. Kırmızı altı ışını eğimli olarak ATR kristalinin örnekle temas eden kenarına gönderildiğinde bu kenar veya kenarlardan yansıtacak ve tekli veya çoklu yansımalar meydana gelecektir. Meydana gelen yansımaların sayısı ve azalan dalga alanının örneğe işleme derinliği başlangıç ışınının açısının artmasıyla azalacaktır.



Şekil 3.3 : a) Tek yansımalı b) Çok yansımalı ATR ölçümü

3.4. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER [7,9,13,14]

N atomdan oluşmuş bir molekül, doğrusal yapıya sahip değilse $3N-6$, doğrusal yapıya sahipse $3N-5$ tane titreşimi vardır. Moleküler titreşimler gerilme ve bükülme olmak üzere iki çeşittir. Bağ gerilme titreşimleri simetrik ve asimetric olmak üzere iki tipe; bükülme titreşimleri kıvrılma (twisting), salınma (rocking), torsiyon-burkulma (torsion) ve sallanma (wagging) olmak üzere dört tipe sınıflandırılır. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile meydana gelir.



Şekil 3.4: Moleküler titreşim türleri

Gerilme frekanslarının yaklaşık değerleri Hook kanunun uygulanmasıyla bulunabilir. Kanunun uygulanmasında iki atom ve onları birleştiren bağ yay ile birbirine bağlanmış iki kütlede oluşan basit harmonik osilatör olarak incelenebilir.

Hook kanunundan türetilen bu denklem titreşim frekansı, atomik kütleler ve bağın kuvvet sabiti arasındaki ilişkiyi açıklar. Bu ilişkiyi açıklayan eşitlik aşağıdaki biçimde verilir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

$\bar{\nu}$: Titreşim frekansı (cm^{-1})

c : Işık hızı (cm/s)

f : Bağın kuvvet sabiti (dyne/cm)

M_x ve M_y : gram (g) cinsinden atomların kütleleri

Tek bağlar için f 'in yaklaşık değeri 5×10^5 dyn/cm 'dir ve bu değer çift ve üçlü bağlar için yaklaşık iki ve üç katı alınarak bulunur. Formülden de hesaplanacağı üzere molekülün yalnız hidrojen atomlarının hareketini içeren titreşim modu frekansları, hidrojen atomlarının döteryum atomları ile yer değiştirmesi halinde ilk frekansın $1/\sqrt{2}$ kadar olacaktır.

3.5. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAR [17]

Kuantum mekaniğinin atom ve moleküllere uygulanmasını içerir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda Schrödinger, Dirac, vb. dalga denklemlerinin çözümüyle ilgilenilir. Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi analitik olarak çözülememektedir. Bu yüzden çok elektronlu sistemlerin çözümünde yaklaşımlar yapılır ve nümerik yöntemler kullanılır. Kuantum kimyasal hesaplarda kullanılan yöntemleri üç sınıfta ele alabiliriz.

- Ab initio yöntemleri
- Yarı-ampirik yöntemler
- Yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri

Bu yöntemlerle Schrödinger dalga denklemi, iterasyon tekniğiyle ard arda defalarca kez çözülür. Ardışık iki iterasyon sonucu arasındaki fark ele alınan hesaplamalardaki sınırlandırma koşullarında belirtilen eşik değerlerinden daha küçük olana kadar süreç devam eder. İterasyon bittiğinde artık sonuç kendi içinde tutarlıdır. Bu “Öz Uyumlu Alan Yöntemi” olarak bilinir.

Ab initio yöntemleri hiçbir yaklaşımın yapılmadığı tam hamiltoniyeni kullanır ve hiçbir denel veri içermezler. Yarı-ampirik yöntemlerde hamiltoniyene yaklaşımlar yapılmaktadır. İki elektron integrallerinde uygulanan ihmaller, integrallerde sayıca azalma ve basitleştirme sağlar. Bu nedenle ab initio hesaplamalarına oranla yarı-ampirik hesaplamalar çok daha kısa sürmektedir. Ancak sonuçlar ab initio sonuçları kadar hassas değildir. Bu hesaplamalar sonucunda sistemin toplam enerjisi ve entalpi gibi bilgiler elde edilir. Fakat orbital enerjileri hakkında bir bilgi vermez. Ab initio yöntemleri hassastır. Ancak sistemin boyutu büyüdükçe hesaplar zorlaşır ve zaman alır. Ayrıca hesaplama dışardan bir alan, spin etkileşimleri ve relativistik etkiler ihmal edilir. Ab initio yöntemleri genelde 100 atomlu sistemlere kadar uygulanabilirken, yarı-ampirik yöntemler 1000 atomlu bileşiklere kadar uygulanabilir.

Ayrıca yarı-ampirik yöntemler denel veriler kullandığı için ab initio yöntemlerinde Schrödinger denklemi nedeniyle ihmal edilen rölativistik enerjiyi de içerir; bu nedenle ağır metal bileşiklerine uygulanabilen yöntemlerdir. Özellikle periyodik çizelgenin 3. periyodundan itibaren atomlarda rölativistik enerji, korelasyon enerjisinden daha büyüktür ve mutlaka hesaplanmalıdır.

3.6. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI

Hidrojen, helyum atomu gibi küçük sistemler dışında herhangi bir atom veya molekülün zamandan bağımsız Schrödinger ifadesi analitik olarak çözülemez. Bu zorluğu aşmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak Schrödinger ifadesi basit hale getirilir. Elektronun kütlesi protonun kütlesinden yaklaşık 1840 kat daha küçüktür ve elektron hareketi çekirdek hareketinden çok daha hızlıdır. Dolayısıyla elektronların hareket ederken, çekirdekler arası mesafenin sabit olduğu düşünülebilir.

Böylece çekirdekler arası uzaklığın mümkün olduğu tüm değerleri için ayrı ayrı elektron hareketleri incelenebilir. Bu yaklaşıklık Born- Oppenheimer yaklaşıklığı olarak bilinir. Born ve Oppenheimer molekülün Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık çözümünün, elektron ve çekirdek hareketlerinin birbirinden bağımsız kabul edilerek yapılabileceğini söylemiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, moleküler dalga fonksiyonu aşağıdaki biçimde verilir ;

$$\Psi = \Psi_N \Psi_e \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte ; Ψ_N çekirdeklerin hareketini gösteren “nükleer dalga fonksiyonu”, Ψ_e ise elektronların hareketini gösteren “elektronik dalga fonksiyonu” ‘dur. Çekirdeklerin hareketleri elektronların yanında ihmal edilebilir ve moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e kullanılabilir [18].

3.7 BAZ KÜMELERİ [19]

Baz kümeleri bir moleküldeki moleküler orbitallerin (yörüngelerin) yaklaşık olarak matematiksel tanımlamasıdır. Kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılır. $\Psi_{molekül}$, moleküler orbitali ve ϕ dalga fonksiyonları da molekülde bulunan her bir atomun atomik orbitalini temsil etmek üzere aşağıdaki lineer kombinasyon ifadesiyle verilir.

$$\Psi_{molekül} = a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + \dots + a_k\phi_k \quad (3.13)$$

Burada ϕ ’ ler baz fonksiyonlarıyla tanımlanmış atomik orbitaller ve a_1, a_2, a_3, a_k ‘lar moleküler orbital genişletme katsayılarıdır.

En ilkel olarak kullanılan baz fonksiyonları Slater tipi orbitallerdir (STO). Bu baz fonksiyonları aşağıdaki eşitlikle ifade edilirler.

$$BF = N \times e^{-\alpha r} \quad (3.14)$$

Burada N normalizasyon sabitidir. α orbital üsteli, r ise angström birimiyle ifade edilen yarıçaptır. Bu yarıçap elektronik orbitallerin, molekülün kütle merkezine olan uzaklığını temsil eden radyal yarıçaptır.

Slater tipi baz fonksiyonu küresel koordinatlar cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\phi_1(\alpha, n, l, m; r, \theta, \phi) = Nr^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3.15)$$

Bu eşitlikteki r, θ, ϕ küresel koordinatlar ve $Y_{l,m}$ ise küresel harmoniklerdir. Kuantum sayıları sırayla n, l, m baş kuantum, açısal momentum ve manyetik kuantum sayılarıdır.

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1, \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

Yukarıdaki eşitliği hidrojen atomu ve benzer tek elektronlu sistemler için indirgersek Slater tipi orbitaller aşağıdaki eşitlikle ifade edilirler.

$$STO = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{0,5} e^{-\alpha r} \quad (3.16)$$

Bu eşitlikteki α Slater orbital üstelidir ve bir sabittir. Bu eşitliği hidrojen ve benzeri sistemler için kullanırsak zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde yerine koyup atomların veya iyonların beklenen enerjilerini hesaplayabiliriz. Fakat bazı durumlarda, hesaplamalarda bu baz fonksiyonlarını integre etmek zor olacaktır. Özellikle çok sayıda atom içeren moleküller için integrallerde kullanılan orbitaller üç veya dört farklı atom tarafından ortalandığında bu orbitallerin hangi atoma ait olacağını belirlemek zordur. Bu durum enerji hesaplamalarında karşılaşılan önemli bir zorluktur. Bu problemi aşmak ve daha hassas hesaplama yapmak için Gaussian tipi orbitalleri geliştirilmiştir.

Bir atomun elektronlarına ait orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları çok sayıda ilkel ve birbirinden bağımsız fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilebilirler. Bu ilkel Gaussian fonksiyonlar $e^{-\beta r^2}$ şeklinde ifade edilirler. Baz kümeleri ise bu baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan meydana gelirler. Yukarıda belirtilen üstel biçimde tanımlanan baz fonksiyonlarına Gaussian tipi baz fonksiyonları ve bu baz fonksiyonlarıyla tanımlanmış baz kümelerine ise Gaussian tipi baz kümeleri adı verilir. İkel Gaussian fonksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilirler.

$$G_{i,j,k} = N x_{\alpha}^i y_{\alpha}^j z_{\alpha}^k e^{-\alpha r^2} \quad (3.17)$$

Bu eşitlikte i,j,k sıfır veya pozitif değere sahip katsayılarıdır. α pozitif değerler alan orbital üstelidir.

$x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha}$ orjini α 'da olan kartezyen koordinatları ifade ederler. N normalizasyon sabitidir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

Her orbital için Gaussian baz fonksiyonu i,j,k sabitlerine değerler atanarak bulunur.

$$i + j + k = 0$$

$$g(1s) = N e^{-\beta r^2}$$

ise s tipi orbitaller elde edilir.

$$i + j + k = 1$$

$$g(2p_x) = N e^{-\beta r^2} x$$

$$g(2p_y) = N e^{-\beta r^2} y$$

$$g(2p_z) = N e^{-\beta r^2} z$$

ise p tipi orbitaller elde edilir.

$$i + j + k = 2$$

$$g(3d_{xx}) = Ne^{-\beta r^2} x^2$$

$$g(3d_{yy}) = Ne^{-\beta r^2} y^2$$

$$g(3d_{zz}) = Ne^{-\beta r^2} z^2$$

$$g(3d_{xy}) = Ne^{-\beta r^2} xy$$

$$g(3d_{xz}) = Ne^{-\beta r^2} xz$$

$$g(3d_{yz}) = Ne^{-\beta r^2} yz$$

ise d tipi orbitaller elde edilir.

$$i + j + k = 3$$

$$g(4f_{xxx}) = Ne^{-\beta r^2} x^3$$

$$g(4f_{yyy}) = Ne^{-\beta r^2} y^3$$

$$g(4f_{zzz}) = Ne^{-\beta r^2} z^3$$

$$g(4f_{xyx}) = Ne^{-\beta r^2} x^2 y \dots$$

ise f tipi orbitaller elde edilir.

Baz küme çeşitlerini üç ana başlık altında sınıflandırabiliriz. Bunlar:

1-) Minimal baz fonksiyonları : Bu baz fonksiyonlarının genelleştirilmiş hali STO-nG olarak verilir. STO-3G, STO-4G, STO-6G, Bir atomun herhangi bir orbitalini temsil eden baz fonksiyonu STO-nG olsun. Bu baz fonksiyonu n tane birbirinden bağımsız ilkel gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile oluşur. Örneğin; Hidrojen atomunun (1s) orbitali için STO-3G baz fonksiyonunu ele alalım. Hidrojen atomunun 1s orbitali için bu baz fonksiyonu 3 tane birbirinden bağımsız fonksiyonun lineer kombinasyonu ile verilir.

$$STO-3G = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} + c_3 e^{-\beta_3 r^2} \quad (3.19)$$

Buradaki $c_1 = 0.3425250914$, $c_2 = 0.6239137298$, $c_3 = 0.1688554040$,
 $\beta_1 = 0.1543289673$, $\beta_2 = 0.5353281423$ ve $\beta_3 = 0.4446345422$ 'dir .

CH₄ metan molekülü için STO-3G baz kümesini kullanalım. Hidrojen atomlarındaki 1s orbitalleri için 4 sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu, karbon atomunun 1s ve 2s orbitalleri için iki tane sıkıştırılmış gaussian ve 2p_x, 2p_y, 2p_z orbitalleri için ise 3 tane sıkıştırılmış gaussian olmak üzere toplamda 9 tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu tanımlanır. Bu baz fonksiyonları da birbirinden bağımsız üçer tane ilkel gaussian fonksiyonun lineer kombinasyonu şeklinde tanımlanır. STO-3G baz kümesi kullanıldığında metan molekülü dalga fonksiyonu 27 tane birbirinden bağımsız ilkel gaussian fonksiyonun lineer kombinasyonunu içerir.

2-) Pople tipi baz kümeleri: Pople tipi baz kümelerine örnek olarak 3-21g, 3-21g*, (3-21+g*, 3-21g baz setine polarizasyon ve dağılma (diffuse) etkilerinin katılmasıyla oluşur), 6-31g, 6-31g*, 6-31+g*, 6-31g(3df,3pd), 6-311g, 6-311g* ve 6-311+g* verebiliriz. Burada “+” veya “++” ile baz kümelerinde “diffuse” fonksiyonlarının, “*” veya “**” ise baz kümesine polarizasyon fonksiyonlarının eklendiğini göstermektedir.

3-) Split valans, ikili ve üçlü zeta baz kümeleri: Split valans baz kümesi valans kabuğunda olmayan orbitaller için bir tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu valans kabuğundaki orbitaller için ise iki tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu tanımlar. En küçük Split valans baz seti 3-21G baz setidir. Örneğin CH₄ molekülünü ele alalım. Hidrojen atomunun 1s orbitali değerlilik (valans) orbitalidir. Bu yüzden split valans baz kümesine göre valans orbitali iki tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonuyla tanımlanır. Bu dalga fonksiyonlarından birincisi iki primitif (bağımsız) fonksiyonlarından oluşurken diğeri bir tek primitif fonksiyondan oluşur. Dört tane hidrojen atomu olduğundan toplamda 12 tane primitif fonksiyonun lineer kombinasyonu tanımlanacaktır. Karbon atomunu ele alırsak karbon atomunun 1s orbitali değerlilik orbitali olmadığından bir tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile tanımlanır. Bu dalga fonksiyonu üç tane birbirinden bağımsız ilkel gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluşur. 2s, 2p_x, 2p_y ve 2p_z karbon atomunun valans orbitalleri olduğundan her orbital iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonuyla tanımlanır. Bu sıkıştırılmış gaussian fonksiyonlarından birincisi iki tane diğeri ise bir tane ilkel gaussian fonksiyonundan oluşacağından toplamda on beş tane ilkel gaussian fonksiyonu

tanımlanır. Metan molekülünün dalga fonksiyonunun 3-21G baz kümesiyle tanımlanmasında 27 tane ilkel gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu kullanılır.

4-) İkili zeta ve üçlü zeta baz kümeleri sırayla atomun her orbitali için iki ve üç tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu tanımlar. Özel olarak 6-311G baz setleri yine valans orbitalleri haricindeki orbitaller için bir tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu tanımlarken valans orbitalleri için üç tane sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu tanımlar. Baz kümeleri, kullandıkları ilkel gaussian baz fonksiyon sayısına bağlı olarak ikili zeta (m-npG) veya üçlü zeta (m-np1G) baz kümeleri olarak ikiye ayrılır. m sayısı kapalı kabuk atom yörüngelerinin kaç tane ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu, n ve p ise açık kabuk yörüngelerini oluşturan ilkel gaussian fonksiyon sayılarını göstermektedir. Kapalı kabuk yörüngeleri tek bir sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilirken, açık kabuk yörüngeleri iki sıkıştırılmış gaussian fonksiyonu ile temsil edilmektedir.

5-) Polarize ve diffuse baz setleri: Molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesi ile oluşan melez orbitallerdir. Bu yüzden polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" isimlerini alırlar. 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz kümelerini örnek verebiliriz.

Elektronların çekirdekten uzakta bulunduğu sistemlerde, standart baz kümeleri iyi sonuçlar verememektedir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar ve uyarılmış seviyelerdeki sistemlerde dağılma (diffuse) fonksiyonlarının dahil edilmesi gerekir. Böylece yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmeleri sağlanır. Baz kümelerinde "diffuse" fonksiyonlarının dahil edilmesi "+" veya "++" ile gösterilir. "+" hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini, "++" ise hem ağır atomlar hem de hidrojen atomu için dağılma (diffuse) fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini gösterir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümelerini örnek olarak verebiliriz.

3.8. HARTREE-FOCK YAKLAŞIMI [19,20,21,22]

Moleküller kendilerini oluşturan atomlara ait çekirdek ve elektronlardan oluşmuş sistemlerdir. Böyle bir sistemde her bir elektrona ait dalga fonksiyonu ve dolayısıyla molekülün dalga fonksiyonu çok karmaşıktır.

Molekül içerisindeki elektronlar negatif yüke sahip olduklarından birbirlerini iterler ve bu durum elektronların hareketini açıkça etkiler. Belirli bir zaman periyodu boyunca, elektronlar uzayın aynı bölgesini paylaşabilirler ve bu durumda maksimum itici kuvvet meydana gelir. Bu nedenle herhangi bir anda yaklaşma durumunda elektronlar birbirlerinden uzaklaşmak isteyeceklerdir. Yani itici kuvvetler azalarak minimum değere ulaştığında sistem tekrar kararlı hale gelecektir. Sonuç olarak elektronların hareketleri etkileşimden dolayı birbirleriyle ilişkili olacaktır. Modern hesapsal kimyanın temel hedeflerinden bir tanesi de çok sayıda birbirleriyle etkileşim içinde bulunan elektronlar için bir dalga fonksiyonu bulmaktır. Kuantum kimyasındaki pek çok metod için hesaplamaların başlangıç noktası en temel bilinen bir yaklaşımdan ibarettir. Bu yaklaşımda sistemi oluşturan parçacıklar kendilerinden başka sistemi oluşturan diğer parçacıkların meydana getirdiği efektif bir potansiyel altında hareket ederler. Bu yaklaşım bağımsız parçacık yaklaşımı olarak bilinir ve hedefi sistemdeki bağımsız parçacıkların dalga fonksiyonu belirlemektir.

Bu metot N elektronlu bir sistemin hesaplamalarında kullanılan en temel yöntemdir. Bu yöntemde çok parçacıklı bir sistemin dinamiği bir efektif statik potansiyel alanda hareket eden bir tek elektron hareketi ile tasvir edilir. Varyasyon metodu yardımıyla N elektronlu sistemin dalga fonksiyonu bir tek Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantının elemanları, her bir elektronun uzaysal ve spinsel koordinatlarını içeren N elektron için dalga fonksiyonlarından meydana gelir.

Başlangıç olarak N elektronlu bir sistemin (örneğin molekülün) dalga fonksiyonunu birbirinden bağımsız N elektronun dalga fonksiyonu cinsinden aşağıdaki biçimde ifade edilir.

$$\Psi_h(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \cdot \phi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(r_N) \quad (3.20)$$

Moleküler Hamiltoniyeni birbirinden bağımsız tek elektron Hamiltoniyenleri ile ifade edilirse; N elektronlu bir sistem için Hamiltoniyen aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{mn} \quad (3.21)$$

Yukarıdaki ifadedeki herbir enerji operatörü aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2}, \hat{V}_{ne} = \sum_i \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}}, \hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} = g_{ij}, \hat{V}_{mn} = \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.22)$$

Burada A ve B çekirdekleri; i ve j ise birden n'e kadar olan her bir elektronu ; T_e , elektronun kinetik enerji operatörünü ve V_{ee} , V_{ne} , V_{mn} ise sırayla elektron-elektron, çekirdek-elektron, çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşim potansiyel operatörünü ifade eder. Sonuç olarak N elektronlu sistemin toplam hamiltoniyeni aşağıdaki şekilde verilir.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i \sum_A^N \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.23)$$

Burada N elektronlu bir sistem için toplam elektron-elektron etkileşim terimi sayısı $n(n-1)/2$ kadardır.

Sistemin beklenen enerjisi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.24)$$

Burada molekülün minimum enerjisine karşılık gelen molekülün dalga fonksiyonunu hesaplariken, molekülün dalga fonksiyonunun, tek elektron orbitallerinin dalga fonksiyonlarından meydana geldiğini ve moleküldeki her bir elektronun sistemdeki çekirdeklerin ve kendilerinden başka diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir efektif potansiyel altında hareket ettiğini düşünmekteyiz. Molekülün minimum enerjisine karşı gelen dalga fonksiyonları bulunurken aşağıdaki sınırlayıcı eşitlik kullanılır.

$$\int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_i, dx_j, \dots, dx_N = 1$$

$$\int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_j, dx_i, \dots, dx_N = 1 \quad (3.25)$$

Bu sonuçtan J_{12} Coulomb integraline ulaşırsak bu integral $\phi_1^2(1)$ ve $\phi_2^2(2)$ iki yük dağılımı arasındaki itmeyi ifade eder. Bu ifadenin en genel hali aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | g_{ij} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \quad (3.26)$$

N elektronlu bir sistemin çoklu terimi $(2S+1)$ ile verilir. Burada S sistemin toplam spin kuantum sayısıdır. Çiftlenmiş elektron içeren bir sistemde toplam spin sıfırdır. Spini yukarı olan olan elektron α ile tanımlanır ve spin değeri $+1/2$ 'dir. Spini aşağıya doğru elektron ise β ile tanımlanır ve spin değeri $-1/2$ 'dir. Çiftlenmiş elektron içeren bir sistem için çoklu terimin değeri 1 (singlet) ve çiftlenmemiş elektron içeren bir sistem için çoklu terimin değeri 2 (doublet) olacaktır.

N elektrona sahip bir sistemin dalga fonksiyonu Slater determinantı ile gösterilir. Yukarıda belirtilen hesaplamalarda elektronların spinlerini işin içine katmamıştık. Sistemi daha gerçekçi biçimde incelemek için elektronların spinlerini de hesaba katmalıyız. Burada N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu temsil eden Slater determinantını göstermek için basitçe birkaç işlem yapmalıyız.

N elektronlu bir sistemin sahip olduğu toplam olasılık yoğunluğu ya da diğer bir deyişle N elektronun belirli bir hacim elemanı içerisinde bulunma olasılığı aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$\int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_i, dx_j, \dots, dx_N \quad (3.27)$$

Bu ifade normalizasyon koşulundan dolayı bire eşit olmalıdır. Eğer iki elektron birbirleriyle yer değiştirirse bu ifadenin değeri yine bire eşit olacaktır. Yani matematiksel olarak aşağıdaki 3.25 eşitliği kullanılır ;

$$\begin{aligned} \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_i, dx_j, \dots, dx_N &= \\ \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N)|^2 dx_1, dx_2, \dots, dx_j, dx_i, \dots, dx_N &= 1 \end{aligned} \quad (3.25)$$

Dolayısı ile bir fonksiyonel değişme sadece spin değişimiyle mümkün olacaktır. Bu nedenle iki elektronlu bir sistemin Slater determinanı aşağıdaki determinantla ifade edilir.

$$\psi_{(1,2)} = \begin{pmatrix} \phi_{(1,\alpha)} & \phi_{(2,\alpha)} \\ \phi_{(1,\beta)} & \phi_{(2,\beta)} \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Bu determinant sadece dalga fonksiyonlarının antisimetrik kombinasyonuna izin verir. Antisimetrik kombinasyon aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\psi_{(1,2)} = \left[\phi_{(1,\alpha)} \cdot \phi_{(2,\beta)} - \phi_{(1,\beta)} \cdot \phi_{(2,\alpha)} \right] \quad (3.29)$$

N elektronlu bir sistem için Slater determinantı aşağıdaki şekilde genelleştirilir.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) \dots \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_2) \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) \dots \phi_N(x_N) \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

Burada x_i ler hem uzaysal hem de spinsel kısımları içermektedir.

N elektronlu bir sistemin Slater determinantının özellikleri şunlardır:

1. Slater determinantında iki elektron yer değiştirdiğinde yani iki satır yer değiştirdiğinde Slater determinantının değeri işaret değiştirir.
2. Eğer iki elektron aynı spin-yörüngesini işgal ettiğinde yani iki sütun aynı olduğu zaman Slater determinantının değeri sıfır olacaktır.

$$\psi_{(1,2)} = \begin{pmatrix} \phi_{(1,\alpha)} & \phi_{(2,\alpha)} \\ \phi_{(1,\beta)} & \phi_{(2,\beta)} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.31)$$

Buna göre Slater determinantı biçimindeki dalga fonksiyonu Pauli'nin dışarlama ilkesini sağlamaktadır.

3. Slater determinantındaki sütunlar bir orbitalde N tane konumda ve belirli spinlerle elektronların bulunma durumunu ifade ederken, satırlar ise her orbitalde bir elektronun tek bir konumda ve belirli bir spinde bulunma durumunu gösterir.

Dolayısıyla her bir elektronun spin fonksiyonu şu şekilde ayrılır :

$$\begin{aligned} \sigma(s) &= \alpha(s) \quad (\text{Spin yukarı olduğunda}) \\ \sigma(s) &= \beta(s) \quad (\text{Spin aşağı olduğunda}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Hartree-Fock yaklaşımında moleküler orbitali temsil eden Slater determinantındaki her bir ortogonal dalga fonksiyonu molekülün enerjisini minimize edecek şekilde bulunmalıdır. Hartree Fock enerjisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{HF} = \min_{(\psi_{HF \rightarrow N})} E[\psi_{HF}] \quad (3.33)$$

Hamilton operatörünün beklenen değeri aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_{HF} = \left\langle \psi_{HF} \left| \hat{H}_{HF} \right| \psi_{HF} \right\rangle = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.34)$$

$$\hat{H}_i \equiv \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - V_{ext}(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x}$$

Burada H_i elektronların kinetik enerjisi ve çekirdek elektron etkileşimlerinden gelen katkıdır. Burada J_{ij} ve K_{ij} ise aşağıdaki eşitlikler ile verilir ;

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.35)$$

Burada bütün integraller reeldir ve $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ dır. J_{ij} ve K_{ij} sırayla Coulomb ve değişim integralleri olarak bilinirler. Enerjinin normalizasyon koşuluyla minimum olma şartı Hartree-Fock diferansiyel eşitliklerini verir. Normalizasyon koşulu veya Kronecker delta eşitliği aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\int \psi_i(\vec{x}) \psi_j^*(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij} \quad (3.36)$$

Kronecker delta özelliğinden dolayı $i=j$ ise sonuç bir $i \neq j$ ise sonuç sıfır olacaktır. Hartree-fock diferansiyel denklemi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\hat{f} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (3.37)$$

Buradaki \hat{f} - Fock operatörünü gösterir. Bir Fock operatörü aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\hat{f} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (3.38)$$

Burada Fock operatörü elektron kinetik enerjilerini ve çekirdek elektron klasik etkileşimini, $V_{HF}(i)$ klasik Coulomb ve değişim integrallerini içeren Hartree-Fock potansiyelini içerir.

Çiftlenmemiş veya çiftlenmiş elektron barındıran moleküllerde HF dalga fonksiyonunu oluşturmak için iki yöntem vardır.

1-) Sınırlandırılmamış Hartree-Fock yöntemi : Bu yöntem α ve β elektronları için uzaysal ve spinsel olarak birbirinden tamamen farklı iki orbital dizisi kullanmaktadır (UHF). Burada eşleşmiş elektronlar farklı uzaysal dağılımlara sahip olacaklarından, UHF, spin bozulması olarak adlandırılan bir hesap hatasına neden olacaktır. Bu hata kimsiyal sistemin özelliğine göre önemsiz veya çok büyük olabilir. UHF uygulanması kolay ve etkin bir yöntem olduğundan yaygın olarak kullanılır.

2-) Sınırlandırılmış açık kabuk Hartree-Fock yöntemi: Bu model sınırlandırılmış Hartree-Fock modelinin genişletilmiş halidir. Dalga fonksiyonunu kurmak için bir diğer yöntem ise sınırlandırılmış açık kabuklu Hartree Fock yöntemidir. (ROHF). Bu yöntemde eşleşmiş elektronlar aynı orbitali paylaşır ve böylece spin bozulması ortaya çıkmaz. ROHF'nin uygulanabilirliği UHF'ye oranla daha zordur ve biraz daha fazla zaman gerektirir. Bundan dolayı ROHF genellikle, UHF'deki spin bozulmasının çok büyük olduğu durumlarda kullanılır. RHF sonucunda elektronların eşlenmiş halde bulunması zorunluluğundan dolayı, elektronların eşlenmemesi gereken durumlarda RHF hesabı işe yaramaz.

3.8.1.ROOTHAAN HALL EŞİTLİKLERİ VE HARTREE FOCK YÖNTEMİNİN HESAPLAMA BASAMAKLARI [22]

Hartree-Fock Yöntemi diğer yöntemlere nazaran atomlara uygulanış açısından daha kullanışlı ve kolay bir yöntemdir. Bu kolaylık atomların küresel simetrik özelliğinden kaynaklanmaktadır ve Hartree-Fock eşitlikleri spin orbitaller için numerik olarak çözülebilirler. Fakat bu ve benzeri yöntemlerden elde edilen numerik çözümler günümüzde dahi moleküller için tam ve kesin sonuçlar verememektedir. Bu nedenle Hartree-Fock yöntemine ek olarak bazı düzeltme teknikleri uygulanmaktadır. Bu düzeltme tekniklerinden en genel kullanılanı Roothaan ve Hall düzeltme tekniğidir. Roothaan ve Hall tekniği genel olarak spin orbitallerini temsil eden baz fonksiyonlarını, bağımsız fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde genişletir ve sınırlandırılmış kapalı kabuk Hartree-Fock modelinde çalışır. Bu yaklaşım HF eşitliklerini, matris uygulamaları ile çözülebilir bir matris problemine dönüştürür. İlk adım olarak Fock eşitliğini aşağıdaki eşitlikle yazılabilir.

$$f_1 \psi_\alpha(1) = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(1) \quad (3.39)$$

Burada f_1 uzaysal dalga fonksiyonları cinsinden tanımlanan Fock operatörüdür ve yukarıda belirttiğimiz gibi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2 J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.40)$$

Burada $\psi_\alpha(1)$ ise herhangi bir α orbitalin de bulunan birinci elektronun uzaysal konumunu içeren ve herhangi bir α orbitalini temsil eden dalga fonksiyonudur ve dolayısıyla bir baz fonksiyonudur.

İkinci adım olarak ise her bir orbitali temsil eden dalga fonksiyonunu birbirinden bağımsız M tane fonksiyonun lineer kombinasyonu şeklinde aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (3.41)$$

Bu eşitlikte θ_j fonksiyonları ise birbirinden bağımsız primitif fonksiyonlardır. Yukarıdaki eşitlik Fock denkleminde yerine konulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{j\alpha} \theta_j(1) = \varepsilon_\alpha \sum_{j=1}^M c_{j\alpha} \theta_j(1) \quad (3.42)$$

Yukarıdaki eşitlikteki her iki taraf $\theta_i^*(1)$ fonksiyonu ile çarpılıp dr_1 üzerinden integrale edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\sum_{j=1}^M c_{j\alpha} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) dr_1 = \varepsilon_\alpha \sum_{j=1}^M c_{j\alpha} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) dr_1 \quad (3.43)$$

Bu eşitlik seti çeşitli notasyonlarla basitleştirildiğinde hesaplamalara hassas katkı sağlayan üst üste binme matrisleri elde edilir. Bir üst üste binme matrisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) dr_1 \quad (3.44)$$

Bu matris baz fonksiyonları ortogonal olmadığından dolayı genelde bir birim matris değildir. Yine hesaplamalara katkı sağlayacak ikinci matris ise Fock matrisidir. Yine bir Fock matrisi aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) dr_1 \quad (3.45)$$

Son olarak üst üste binme matrisi ve Fock matrisi yerine konulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \epsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (3.46)$$

Bu eşitlik her bir i orbitali için M tane eşitlik verecektir. Bu eş zamanlı eşitlikler Roothaan Hall eşitlikleri olarak tanımlanırlar. Bütün var olan eşitlik setleri bir tek matris eşitliğiyle gösterilebilir. Bu matris eşitliği aşağıdaki ifadeyle tanımlanır.

$$F c = S c \epsilon \quad (3.47)$$

Bu eşitlikteki c bir $M \times M$ matristir. Elemanları ise c_{ja} 'dır. ϵ ise orbital enerjileri ϵ_a orbital enerjilerinin bir $M \times M$ köşegen matrisidir.

Roothaan Hall eşitlikleri aşağıdaki seküler eşitlik sağlandığında doğrudan bir çözüme sahip değildir. Bu seküler eşitlik aşağıdaki şekilde verilir.

$$\det |F - \epsilon_\alpha S| = 0 \quad (3.48)$$

Bu eşitlik doğrudan çözülemez çünkü matris elemanları F_{ij} uzaysal dalga fonksiyonlarına bağlı Coulomb ve değişim integrallerini içerir. Bu nedenle c_{ja} katsayılarının her bir yeni seti her bir iterasyon ile elde etmek ve yakınsama kriterine ulaşıncaya kadar devam etmek için öz uyumlu alan teorisini kullanmalıyız. Bu eşitlikten Fock operatörünün matris elemanlarını elde edilmek istenirse F_{ij} şeklinde tanımlanan bir matris elemanı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\begin{aligned}
F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) dr_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) dr_1 dr_2 \\
& - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) dr_1 dr_2
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Yukarıdaki eşitlikte baz fonksiyonları yerine konursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\begin{aligned}
F_{ij} = & h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) dr_1 dr_2 \\
& - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) dr_1 dr_2
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Yukarıdaki ifade ikili elektron integrali tanımıyla basitçe sadeleştirilebilir.

Bir ikili integral terimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij / lm) - \frac{1}{2} (im / lj) \right\} \tag{3.51}$$

Daha sonra bu iki eşitlik birleştirilerek aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \left\{ 2(ij / lm) - (im / lj) \right\} \tag{3.52}$$

Bu ifade genelde aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij / lm) - \frac{1}{2} (im / lj) \right\} \tag{3.53}$$

Bu eşitlikteki P_{lm} ifadeleri yoğunluk matris elemanlarıdır ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (3.54)$$

Elektron yoğunluğu matris elemanları, θ_l ve θ_m 'nin üst üste binme bölgesinin toplam elektron yoğunluğunu veren elemanlar olarak tanımlanırlar.

Hartree-Fock yöntemiyle moleküle ait hesaplamalar yapılırken kullanılacak hesaplama adımları şunlardır:

- 1-) Öncelikle atomik koordinatlar, atomların atomik numaralarını ve baz setler gibi parametreleri içeren bir giriş verisi oluşturulur.
- 2-) Moleküle ait her bir baz fonksiyonu için c_{ja} deneme katsayıları oluşturulur.
- 3-) Üst üste binme matrisleri oluşturulur.
- 4-) Üst üste binme matrisi birim forma dönüştürülür.
- 5-) Coulomb ve değişim katkıları hesaplanır.
- 6-) Fock matrisi oluşturulur.
- 7-) Moleküle ait öz değer problemi çözülür. 3.49 eşitliğinden yararlanılır.

$$\det |F - \epsilon_\alpha S| = 0 \quad (3.48)$$

- 8-) Buradan her bir orbitale ait enerjiler (ϵ_a) ve c_{ja} katsayıları hesaplanır.
- 9-) Hesaplama için belirlenen yakınsaklık kriterleri test edilir. Eğer bu yakınsaklık testi sağlanıyorsa son adımda bulunan enerji sistemin minimum enerjisidir ve c_{ja} katsayıları ile sistemin dalga fonksiyonu belirlenir.
- 10-) Eğer yakınsaklık testi sağlanmıyorsa tekrar Fock matrisine dönülüp Fock matrisi yeniden yapılandırılıp sonraki işlemler tekrarlanır. Bu süreç yakınsaklık kriterleri sağlanana kadar devam eder.

Bu hesaplama adımlarının en önemlisi Fock matrisinin oluşturulmasıdır.

3.9. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) [19,20,21]

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), elektron sisteminin enerjisinin temel durumdaki elektron yoğunluğu ile ifade edilebileceğine dayanan bir teoridir. DFT metodlarının en büyük üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha iyi bir uyum içinde olmasıdır. DFT varyasyonel bir metottur.

$\rho(r)$, merkeze göre r uzaklıktaki bir noktada toplam elektron yoğunluğudur.

Eğer parçacık N elektrona sahip bir atomsa atomun çekirdeğine r kadar uzaklıktaki dr hacmi içindeki elektron yoğunluğu $\rho(r)$ yada diğer bir deyişle dr hacmi içerisinde N tane elektronun bulunma olasılığı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N, s_1, s_2, s_3, \dots, s_N)|^2 dx_1 ds_1 dx_2 ds_2, \dots, dx_N ds_N \quad (3.55)$$

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin varlığını Hohenberg ve Kohn önemli iki teori ile ispatlamaya çalışmışlardır.

1. Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilirliği (enerji vb.) temel olarak tek başına temel durum yoğunluğundan hesaplanabilir. Yani her bir gözlenebilirlik temel durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.
2. Temel durum yoğunluğu, temelde ve kesinlikle sadece yoğunluğu içeren bir varyasyonel metot kullanılarak hesaplanabilir (Orjinal teorem zamandan bağımsız taban hal içindir ama uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de genişletilebilir).

N elektronlu bir sistemin N elektron sayısı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.56)$$

Sonuç olarak N elektronlu bir sistemin toplam hesaplanabilir enerjisi aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \equiv E_0 \quad (3.57)$$

N elektronlu bir sistemin sahip olduğu enerji temel durumdaki elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ve Hohenberg ve Kohn enerji fonksiyoneli katkısıyla aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (3.58)$$

Eğer sistemin temel durumdaki dalga fonksiyonu bilirse toplam yoğunluk fonksiyoneli hesaplanabilir ve dolayısıyla sistemin sahip olduğu minimum enerji hesaplanabilir. Buradaki hesaplama yöntemi şudur: Varyasyon yöntemiyle sistemin temel durumundaki gerçek dalga fonksiyonuna yakın bir deneme dalga fonksiyonu tanımlanır bu dalga fonksiyonu yardımıyla sistemin enerjisi ve toplam elektron yoğunluğu hesaplanabilir. Bulunan enerjiler ve yoğunluk fonksiyonelleri karşılaştırılır. Eğer bulunan enerjiler arasındaki fark sıfır ve aynı şekilde yoğunluk fonksiyonelleri arasındaki fark sıfır ise ve bulunan ikinci enerji minimumsa bu enerji molekülün hesaplanabilir minimum enerjisi olarak kabul edilir ve bu minimum enerjiyi veren dalga fonksiyonundan yoğunluk fonksiyoneli elde edilir. Hesaplanan enerji ile minimum enerji arasındaki ilişki 3.57 eşitliği ile verilir.

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \equiv E_0 \quad (3.57)$$

N elektronlu bir sistemin en doğru temel seviye enerjisi $E(\rho)$ için Kohn ve Sham tarafından verilen ifade aşağıdaki gibidir.

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho) \quad (3.59)$$

ψ_i : Kohn-Sham tek elektron orbitalleri ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$ olmak üzere)

$\rho(r)$: r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2 \quad (3.60)$$

$E(\rho)$ ifadesindeki birinci terim elektronların kinetik enerjilerinin toplamını, ikinci terim elektron çekirdek çekim etkileşmesini, üçüncü terim r_1 noktasındaki toplam yük dağılımı ile r_2 noktasındaki toplam yük dağılımı arasındaki Cloumb etkileşmesini göstermektedir. Son terim $E_{xc}(\rho)$, ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olup tüm klasik olmayan elektron elektron etkileşmelerini hesaplamaya dahil eden sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Toplam tüm Kohn-Sham orbitalleri üzerinden yapılır. Bu orbitaller bir defa hesaplandığında bu toplamın alacağı değerde hesaplanabilir.

$E(\rho)$ enerjisi ve bu enerji ifadesi içinde yer alan ψ_i Kohn-Sham orbitalleri Kohn-Sham denklem setinin çözümüyle elde edilirler. Kohn-Sham denklemleri varyasyon prensibinin $\rho(r)$ yük yoğunluğu ile $E(\rho)$ elektronik enerjisine uygulanmasıyla türetilirler. Bir elektron orbitalleri $\psi_i(r)$ için Kohn - Sham denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (3.61)$$

Burada ε_i Kohn – Sham orbital enerjileri , V_{XC} değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir. V_{XC} potansiyeli, $E_{XC}(\rho)$ değiş-tokuş potansiyel enerjisinin türevidir. $E_{XC}(\rho)$ biliniyorsa V_{XC} hesaplanabilir. Kohn–Sham denkleminin çözümlenmesiyle elde edilen Kohn – Sham orbitalleri ρ yoğunluk fonksiyonunun hesaplanmasına olanak sağlar.

Kohn–Sham denklemleri Öz Uyumlu Alan (SCF) yaklaşımıyla çözümlenirler. Molekül sistemi için atomik yoğunlukların bir süperpozisyonu kullanılarak ρ yoğunluk fonksiyonunu tahmin edilir. E_{XC} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için yaklaşımlar kullanarak E_{XC} hesaplanır, daha sonra da V_{XC} r'nin bir fonksiyonu olarak elde edilir. Başlangıç Kohn-Sham orbital seti Kohn-Sham denklem seti kullanılarak belirlenir. Elde edilen bu orbital seti $\rho(r)$ ifadesi kullanılarak iyileştirilmiş elektron yoğunluğunu hesaplanır. Bu işlemler yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi istenilen düzeyde iyileştirilene kadar devam eder. Her bir döngüde Kohn-Sham orbitalleri sayısal olarak hesaplanabilir veya bir baz fonksiyon kümesi terimleri içinde ifade edilebilir.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini yaklaşık olarak belirlemek için çeşitli ifadeler geliştirilmiştir. DFT hesaplamasında ortaya çıkan hatanın ana kaynağı E_{XC} için yaklaşık bir ifade kullanılmasından kaynaklanır.

Lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) içinde E_{XC} ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E_{XC} = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho(r)]dr \quad (3.62)$$

Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ sabit yoğunluktaki homojen elektron gazı içinde elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Homojen elektron gazı içinde sonsuz sayıda elektron, elektronötralliği korumak için değişmeyen ve sürekli bir pozitif yük dağılımının olduğu uzayda sonsuz bir hacim içinde hareket ederler. Ancak gerçek moleküller böyle ideal bir ortamda hareket etmezler ve homojen değillerdir.

Bu sebeble homojen olmamadan kaynaklanan özelliğinin sağlanması amacıyla ρ 'nun türevini içeren lokal olmayan düzeltme teriminin E_{xc} ifadesine ilave edilmesi gereklidir.

$E_{xc}(\rho)$ 'nin tam olarak nasıl hesaplanacağı bilinmediği için yaklaşık ifadeler kullanılarak hesaplanmaktadır. DFT metodlarının kendi içlerinde birbirlerinden farklılaştığı nokta E_{xc} enerji teriminin hesaplanmasında kullanılan ifadelerdedir.

DFT metodlarından bazıları BLYP, B3LYP, B3PWD91 ve SVWN5'dir. DFT metodları hesaplamalarında standart baz kümelerini kullanırlar.

Hibrid fonksiyoneller, Hartree-Fock teorisindeki kesin değişimin bir kısmını ab initio, LDA veya deneysel gibi diğer kaynakların değişim ve korelasyonları ile birleştiren, yoğunluk fonksiyonel teorisinde yer alan değişim-korelasyon yaklaşıklıklarının sınıfıdır. Kesin değişim enerji fonksiyoneli yoğunluktan ziyade Kohn-Sham orbitalleri ile tanımlanır. Hesaplamalarda en yaygın olarak kullanılan yoğunluk fonksiyoneli B3LYP'dir. Açılımı Beckenin üçlü parametre fonksiyoneli ve Lee-Yang Parr'ın fonksiyonel tanımlarını içerir.

Yoğunluk fonksiyonel yaklaşıklıklarını oluşturmak için hibrid yaklaşımı, Axel Becke tarafından 1993 yılında geliştirilmiştir. Hartree-Fock kesin değişimi ile hibritleşme atomizasyon enerjileri, bağ uzunlukları ve titreşim frekansları gibi birçok moleküler özellik hakkında bize bilgi verir.

Bir hibrid değişim-korelasyon fonksiyoneli genelde Hartree-Fock kesin değişim fonksiyonelinin (E_x^{HF}), değişim ve korelasyon kesin yoğunluk fonksiyonellerinin lineer kombinasyonu şeklinde tanımlanır. Burada yer alan ve herbiri birbirinden bağımsız parametrelerin bu fonksiyonele katkıları deneysel ve hesaplanan termokimyasal veriler göz önüne alınarak ölçeklendirme işlemi sonucunda belirlenmiştir.

B3LYP'nin değişim-korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki şekilde verilir.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (3.63)$$

Burada deneysel parametrelerin değerleri $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, ve $a_c = 0.81$ 'dır. E_x^{GGA} ve E_c^{GGA} genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımlarıdır (Beckenin 88 değişim fonksiyoneli ve Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli içerir) ve E_c^{LDA} VWN korelasyon fonksiyonuna yerel yoğunluk yaklaşımıdır.

3.10. NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ [5,23,24,25]

N atomlu bir molekülün potansiyel enerjisini kartezyen koordinatları cinsinden tanımlanabilir.

$$V(R) = V(R_1, R_2, \dots, R_{3N}) \quad (3.64)$$

Atom çekirdeklerinin denge konumları etrafında küçük titreşimler yaptığını düşünürsek. Potansiyel enerjiyi kartezyen yerdeğiştirme koordinatları ($x_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, \dots, 3N$)) cinsinden seriye açılabilir. Bu denklemde $V(R^0)$ molekülün denge konumundaki potansiyel enerjisidir ve sabit bir değer olduğundan sıfır seğılebilir. Denge noktasında minimumdan geğıildiğinden ikinci terimde sıfırdır. Bu durumda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} x_i x_j \quad (3.65)$$

şeklinde yazılır. Burada $f_{i,j}$ kuvvet sabitidir. (F matrisidir)

Klasik yaklaşıkta, N atomlu bir molekül için toplam kinetik enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{x}_i^2 \quad (3.66)$$

Lagrange hareket denkleminde kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadelerini yerleştirdiğimizde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = 0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.67)$$

Böylece klasik Newton denklemini elde edilir.

$$M_i \ddot{x}_i + \sum_j f_{ij} x_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.68)$$

Bu denklemin çözümü

$$x_i = x_i^0 \sin(\omega t + \delta) \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.69)$$

Hareket denkleminde çözümü yerleştirdiğimizde yeni eşitlikler seti elde edeceğiz. Buradan da x_i^0 genliğini ve normal frekansları ω 'ları belirlenebilir.

$$\sum_j f_{ij} x_j^0 = M_i \omega^2 x_i^0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.70)$$

Genellikle kartezyen koordinatlar yerine kütle ağırlıklı kartezyen koordinatlar kullanılır. Kütle ağırlıklı koordinatlar ile kartezyen koordinatlar arasındaki ilişkiyi

$$\xi_i = \sqrt{M_i} x_i \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.71)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre yukarıdaki eşitliği kütle ağırlıklı koordinatlar cinsinden yazılabilir.

$$\sum_j (M_i M_j)^{(-1/2)} f_{ij} \xi_j^0 = \omega^2 \xi_i^0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.72)$$

$$D = M^{-1/2} F M^{-1/2} \quad (3.73)$$

Buradaki D (dinamik matris) köşegen matris, karşılıklı atomik kütlelerin karekökünü içerir. Bu matris isotopik moleküllerin normal koordinat analizinde önemli bir yer tutar.

Çünkü atomik kütleleri bağımsız olarak içerir. Dinamik matrisin özdeğer eşitliğini matris formunda tanımlanabilir.

$$\tilde{U}DU = \Lambda \quad (3.74)$$

Burda Λ köşegen matris $\lambda_i = \omega_i^2$ ($i=1,2,\dots,3N$) özdeğerlerini içerir ve U köşegenleştirilmiş matris ise normalize edilmiş vektörleri içerir.

Köşegenleştirilmiş dönüşüm U matrisi yeni koordinat sistemi tanımlar. Bu koordinatlara normal koordinatlar denir. Q_i ($i=1,2,\dots,3N$) Bu koordinatlarda potansiyel ve kinetik enerjiler köşegendir.

$$\xi = UQ, \quad Q = \tilde{U}\xi \quad (3.75)$$

3.11. İÇ KOORDİNATLAR, NORMAL KOORDİNATLAR VE POTANSİYEL ENERJİ DAĞILIMLARI [23,24,26]

İç koordinatlar atomlar arasındaki uzaklığın ve bağlar arasındaki açılarının değişimini belirtir. Bu yüzden molekülün yaptığı titreşim kiplerini karakterize etmek için iç koordinatlar önemlidir.

Denge konumundan küçük sapmalar için S iç koordinatın değerindeki değişimin x kartezyen koordinatlardaki yerdeğiştirmelerin lineer kombinasyonu olduğu düşünülebilir.

$$S_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij}x_j, \quad i=1,\dots,3N-6 \text{ veya } S=Bx \quad (3.76)$$

olarak yazabiliriz. Burada B kartezyen koordinatlardan iç koordinatlara dönüşüm matrisidir.

Çok atomlu bir molekülün harmonik yaklaşımda kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadelerini iç koordinatlarda aşağıdaki şekilde yazarız.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} F_{ij}^S S_i S_j \quad \text{veya} \quad 2V = S^T F^S S \quad \text{ve} \quad (3.77)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} [G^S]_{ij}^{-1} \dot{S}_i \dot{S}_j \quad \text{veya} \quad 2T = S^T [G^S]^{-1} \dot{S} \quad \text{yazabiliriz.} \quad (3.78)$$

Burada $F_{ij}^S = \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j}$ ve $G^S = BM^{-1}B^T$ 'dir. G matrisi atomların kütlelerine ve molekülün geometrisine bağlıdır. F ise iç koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisidir.

F^S ve G^S matrislerinin köşegen olduğu yeni bir koordinat sistemi olan normal koordinatlara geçiş yapabiliriz. Böylece çok atomlu molekülün titreşim problemi birbirinden bağımsız 3N-6 tane bir boyutlu harmonik osilator problemine dönüşür.

$$S=LQ \quad (3.79)$$

Burada S iç kordinatlar, Q normal koordinatlar ve L ise iç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki geçiş matrisidir.

İç koordinatlardaki bu molekül titreşim problemi Wilson GF metodu ile çözülür.

$$G^S F^S L^S = L^S \Lambda \quad \text{ve burada} \quad \Lambda_{ij} = \omega_i^2 \delta_{ij} \quad \text{'dir.} \quad (3.80)$$

Molekülün normal kiplerinin belirlenmesinde potansiyel enerji dağılımlarından (PED) yararlanılır. k. kipe j. iç koordinatın katkısı aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$P_{kj} = L_{jk}^S \cdot (L^S)^{-1}_{kj} \quad (3.81)$$

P matrisindeki her sütun ve her satırın toplamının 1'e eşit olması gerektiği düşünülerek P matrisi normalize edilir. PED, diagonal F matrisinin herbir normal moda karşılık gelen dağılımın oranlarını verir.

4. BULGULAR

4.1. PROTİYONAMİD MOLEKÜLÜ

Kuantum kimyasal hesaplamalar PQS paket programı kullanılarak yapıldı. Protiyonamid molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları HF ve DFT/B3LYP metodları, 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Protiyonamid molekülünün geometrik yapısı Şekil 4.1’de ve optimize geometri parametreleri ise Tablo 4.1-Tablo 4.3 ’de verilmektedir. Molvib programı kullanarak molekülün titreşim kiplerinin potansiyel enerji dağılımları hesaplandı (PED) ve titreşim kipleri belirlendi. Protiyonamid molekülü için PED değerleri, deneysel ve teorik titreşim dalgasayıları sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’da verilmiştir. Teorik IR benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm^{-1} yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi. Teorik IR Şekil 4.2’de verilmiştir.

Protiyonamid molekülünün FT-IR spektrumu, Elmas kristalli ATR unitesi kullanılarak Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometersinde $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Moleküle ait FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait bağ uzunlukları (Angström)

	DFT / 6-31G++(d,p)	HF / 6-31G++(d,p)
C2-C1	1.405841	1.385021
C3-C2	1.415061	1.389972
C4-C3	1.410886	1.385288
C5-C4	1.410428	1.391582
H6-C1	1.095582	1.076219
H7-C2	1.092546	1.074307
H8-C4	1.091579	1.072619
C9-C3	1.501938	1.497131
S10-C9	1.680634	1.653907
N11-C9	1.367835	1.330476
H12-N11	1.018667	0.993980
H13-N11	1.018479	0.994926
N14-C1	1.349545	1.318682
N14-C5	1.361758	1.326515
C15-C5	1.520030	1.508844
C16-C15	1.555961	1.534767
H17-C15	1.103780	1.086277
H18-C15	1.103611	1.085502
C19-C16	1.543911	1.527511
H20-C16	1.103629	1.085873
H21-C16	1.105393	1.088174
H22-C19	1.102525	1.085722
H23-C19	1.103409	1.086610
H24-C19	1.103663	1.086874

Tablo 4.2 Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait bağ açıları (Derece)

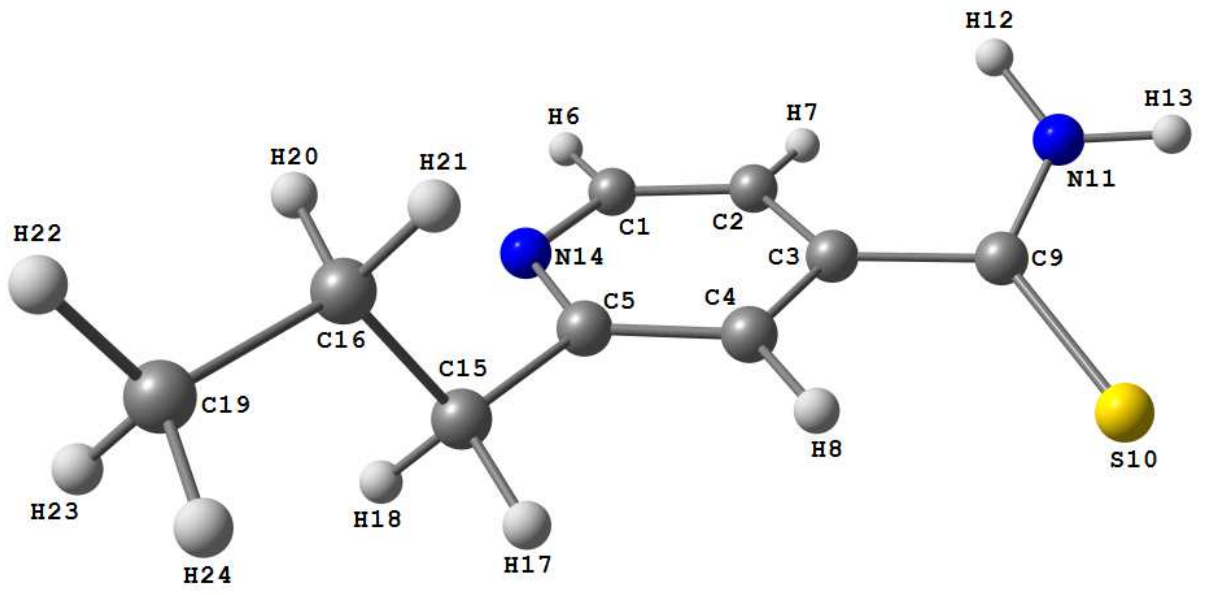
	DFT / 6-31G++(d,p)	HF / 6-31G++(d,p)
C3-C2-C1	118.6053	117.9472
C4-C3-C2	117.4531	118.3685
C5-C4-C3	120.0675	119.2689
C2-C1-H6	120.0177	120.0290
H7-C2-C1	119.7330	120.0574
C3-C2-H7	121.5867	121.9427
H8-C4-C3	119.2834	120.1415
C5-C4-H8	120.6484	120.5885
C9-C3-C2	121.7849	120.8842
C4-C3-C9	120.7596	120.7471
S10-C9-C3	123.2212	122.8476
N11-C9-C3	114.9231	114.5137
S10-C9-N11	121.8318	122.6310
H12-N11-C9	121.6974	121.7090
H13-N11-C9	118.2804	118.8643
H12-N11-H13	118.2799	118.8434
C2-C1-N14	124.0619	123.7006
C1-N14-C5	117.6951	118.7936
N14-C5-C4	122.1080	121.9061
H6-C1-N14	115.9181	116.2700
C15-C5-C4	121.4295	121.3306
N14-C5-C15	116.4533	116.7604
C16-C15-C5	112.8852	112.6168
H17-C15-C5	109.6251	109.5156
C16-C15-H17	109.4290	109.6435
H18-C15-C5	108.3056	108.0863
C16-C15-H18	108.8644	109.3360
H17-C15-H18	107.5846	107.5005
C19-C16-C15	112.7318	112.3616
H20-C16-C15	108.4986	108.8226
C19-C16-H20	109.9754	109.8507
H21-C16-C15	109.1100	109.2767
C19-C16-H21	109.6753	109.5734

H20-C16-H21	106.6581	106.7959
H22-C19-C16	111.0802	110.9833
H23-C19-C16	111.1893	111.1162
H22-C19-H23	107.7066	107.7542
H24-C19-C16	111.3701	111.3175
H22-C19-H24	107.6676	107.7311
H23-C19-H24	107.6491	107.7740

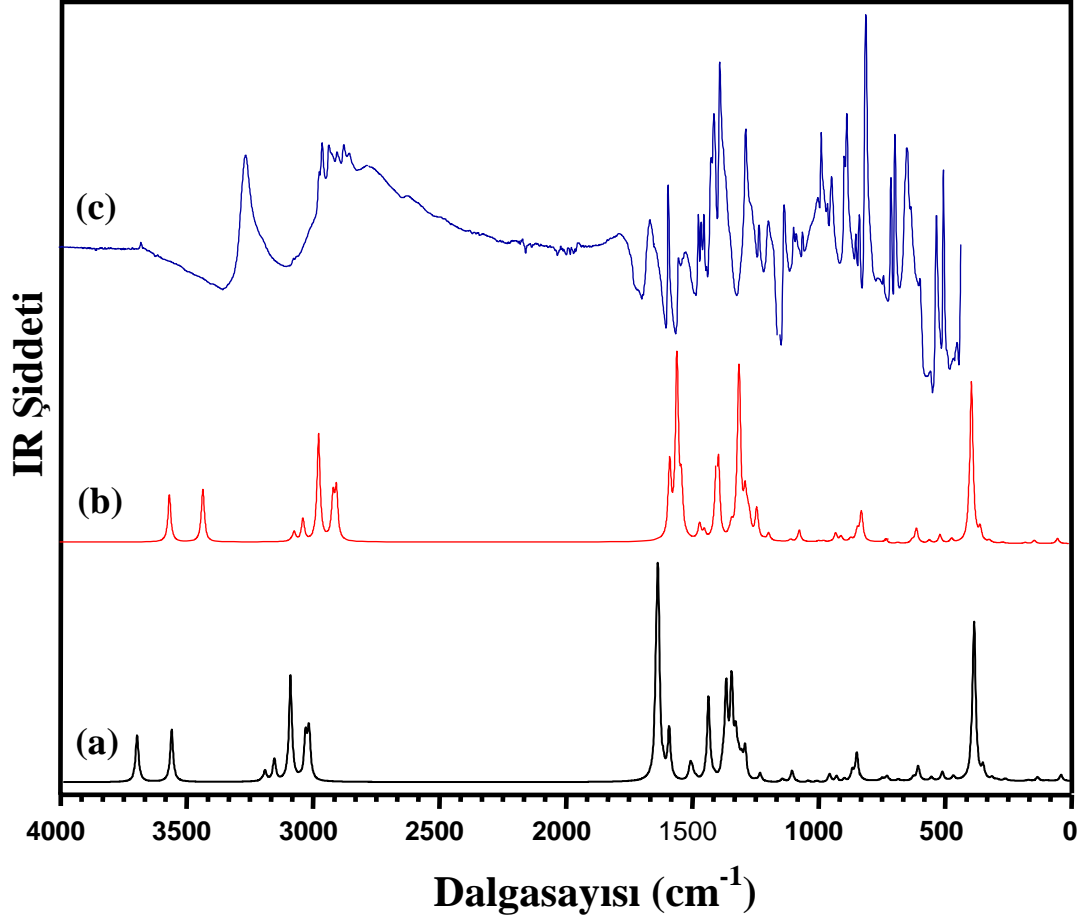
Tablo 4.3 Protiyonamid molekülünün optimize geometrisine ait dihedral açılar (Derece)

	DFT / 6-31G++(d,p)	HF / 6-31G++(d,p)
C3-C2-C1-H6	-178.6552	-178.7227
C3-C2-C1-N14	0.7601	1.0124
H7-C2-C1-H6	-1.7532	-1.3122
H7-C2-C1-N14	177.6622	178.4229
C4-C3-C2-C1	0.0347	-0.0272
C4-C3-C2-H7	-176.8073	-177.3860
C9-C3-C2-C1	179.4721	179.7832
C9-C3-C2-H7	2.6301	2.4245
C5-C4-C3-C2	-0.7789	-0.9686
C5-C4-C3-C9	179.7775	179.2207
H8-C4-C3-C2	178.9228	178.6714
H8-C4-C3-C9	-0.5208	-1.1393
N14-C5-C4-C3	0.8277	1.1152
N14-C5-C4-H8	-178.8699	-178.5232
C15-C5-C4-C3	-178.0299	-178.2347
C15-C5-C4-H8	2.2725	2.1269
S10-C9-C3-C2	-145.1254	-137.1153
S10-C9-C3-C4	34.2937	42.6906
N11-C9-C3-C2	33.1247	41.8981
N11-C9-C3-C4	-147.4562	-138.2959
H12-N11-C9-C3	13.9104	8.9260
H12-N11-C9-S10	-167.8126	-172.0582

H13-N11-C9-C3	178.6107	-179.9354
H13-N11-C9-S10	-3.1124	-0.9196
C5-N14-C1-C2	-0.7428	-0.9126
C5-N14-C1-H6	178.6944	178.8316
C1-N14-C5-C4	-0.0639	-0.1765
C1-N14-C5-C15	178.8473	179.2015
C16-C15-C5-C4	101.4744	103.1703
C16-C15-C5-N14	-77.4448	-76.2116
H17-C15-C5-C4	-20.7911	-19.1075
H17-C15-C5-N14	160.2897	161.5106
H18-C15-C5-C4	-137.9079	-135.9396
H18-C15-C5-N14	43.1729	44.6785
C19-C16-C15-C5	178.3145	178.4631
C19-C16-C15-H17	-59.3101	-59.3311
C19-C16-C15-H18	58.0164	58.2907
H20-C16-C15-C5	56.2592	56.5821
H20-C16-C15-H17	178.6345	178.7879
H20-C16-C15-H18	-64.0390	-63.5903
H21-C16-C15-C5	-59.5788	-59.6901
H21-C16-C15-H17	62.7965	62.5156
H21-C16-C15-H18	-179.8770	-179.8625
H22-C19-C16-C15	179.9164	179.9426
H22-C19-C16-H20	-58.8648	-58.7631
H22-C19-C16-H21	58.1289	58.2649
H23-C19-C16-C15	-60.1481	-60.1752
H23-C19-C16-H20	61.0707	61.1190
H23-C19-C16-H21	178.0644	178.1470
H24-C19-C16-C15	59.9092	59.9556
H24-C19-C16-H20	-178.8720	-178.7501
H24-C19-C16-H21	-61.8783	-61.7221



Şekil 4.1: Protiyonamid molekülünün geometrik şekli



Şekil 4.2: Protonamid molekülünün IR spektrumları

- DFT/6-31g++(d,p) ile hesaplanan
- DFT/6-31g++(d,p) ile hesaplanan ve SQM metodu uygulanmış
- 4000-450 cm^{-1} bölgesinde ATR ünitesi ile kaydedilmiş deneysel IR spektrumu

Tablo 4.4 Protiyonamid molekülü için B3LYP/6-31g++(d,p) ile hesaplanan dalga sayıları ve potansiyel enerji dağılımları

H.D.S.	PED > % 10
32	(87) $\tau(\text{CC})$
44	(80) $\tau(\text{CC})$
82	(80) $\tau(\text{CC})$
101	(27) $\gamma(\text{CC})$, (26) $\delta(\text{CCC})$, (22) $\tau(\text{CC})$, (13) τ_{halka}
137	(30) $\gamma(\text{C9-C3})$, (27) τ_{halka} , (10) $\delta(\text{CCC})$
173	(42) $\delta(\text{C9-C3})$, (12) $\gamma(\text{CS})$
246	(95) $\tau(\text{CC})$
265	(57) τ_{halka} , (236) $\delta(\text{CCC})$
296	(41) $\delta(\text{CCC})$, (18) $\nu(\text{CC})$, (10) δ_{halka}
317	(31) $\delta(\text{CS})$, (14) δ_{halka} , (14) τ_{halka}
353	(32) $\delta(\text{CC})$, (24) $\delta(\text{CCN})$, (12) $\delta(\text{CCC})$
388	(87) NH_2 wag
399	(31) τ_{halka} , (22) $\gamma(\text{CC})$, (12) $\delta(\text{CCN})$, (11) $\gamma(\text{CS})$
470	(54) τ_{halka} , (13) $\gamma(\text{CC})$, (10) $\delta(\text{CCN})$
514	(30) $\delta(\text{CS})$, (27) δ_{halka}
557	(21) δ_{halka} , (13) $\gamma(\text{CS})$, (11) τ_{halka} , (11) $\gamma(\text{CC})$
609	(70) $\tau(\text{CN})$
628	(24) δ_{halka} , (22) $\gamma(\text{CS})$, (11) $\delta(\text{CCC})$, (11) τ_{halka}
688	(29) $\gamma(\text{CS})$, (21) δ_{halka} , (21) $\gamma(\text{C9-C3})$
733	(39) δ_{halka}
751	(68) CH_2 rock , (13) $\delta(\text{C-CH}_3)$
767	(76) τ_{halka} , (11) $\gamma(\text{CC})$
852	(69) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$
870	(29) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$, (14) $\nu(\text{CC})$, (10) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (10) $\nu(\text{C9-C3})$
882	(38) CH_2 rock , (34) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (15) $\tau(\text{CH}_2)$
902	(42) $\nu(\text{CC})$, (19) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (13) $\nu(\text{C9-S10})$
932	(89) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$
960	(23) ν_{halka} , (20) HN_2 rock , (17) $\nu(\text{CC})$, (15) $\nu(\text{C9-S10})$, (13) $\nu(\text{C9-C3})$
986	(100) $\gamma(\text{CH})_{\text{halka}}$
1010	(53) δ_{halka} , (43) ν_{halka}
1044	(90) $\nu(\text{CC})$
1088	(28) $\tau(\text{CH}_2)$, (24) ν_{halka} , (22) CH_2 rock , (13) $\delta(\text{C-CH}_3)$
1108	(44) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (24) $\nu(\text{CC})$, (18) $\delta(\text{CCC})$
1137	(37) ν_{halka} , (25) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (20) HN_2 rock
1147	(47) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (32) ν_{halka}

1234	(19) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (15) ν_{halka} , (12) CH_2 rock , (10) $\nu(\text{CC})$
1253	(24) $\tau(\text{CH}_2)$, (16) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (14) CH_2 rock , (12) ν_{halka} , (11) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
1294	(69) ν_{halka} , (12) $\tau(\text{CH}_2)$
1308	(57) CH_2 wag , (11) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
1319	(47) $\tau(\text{CH}_2)$, (15) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (12) ν_{halka}
1331	(27) $\tau(\text{CH}_2)$, (25) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (16) ν_{halka}
1348	(20) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (16) HN_2 rock , (13) $\tau(\text{CH}_2)$, (13) $\nu(\text{C9-C3})$
1368	(53) $\nu(\text{CN})$, (11) $\nu(\text{C9-C3})$
1382	(81) CH_2 wag
1415	(97) $\delta(\text{C-CH}_3)$
1439	(43) ν_{halka} , (21) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$
1489	(95) $\delta(\text{CH}_2)$
1499	(53) $\delta(\text{C-CH}_3)$, (46) $\delta(\text{CH}_2)$
1503	(97) $\delta(\text{C-CH}_3)$
1509	(47) $\delta(\text{CH})_{\text{halka}}$, (33) ν_{halka}
1512	(47) $\delta(\text{CH}_2)$, (44) $\delta(\text{C-CH}_3)$
1594	(74) ν_{halka}
1635	(43) ν_{halka} , (33) $\delta(\text{NH}_2)$
1642	(56) $\delta(\text{NH}_2)$, (25) ν_{halka}
3029	(99) $\nu(\text{CH}_2)$
3030	(98) $\nu(\text{CH}_3)$
3043	(98) $\nu(\text{CH}_2)$
3068	(88) $\nu(\text{CH}_2)$, (12) $\nu(\text{CH}_3)$
3089	(66) $\nu(\text{CH}_2)$, (34) $\nu(\text{CH}_3)$
3103	(59) $\nu(\text{CH}_3)$, (41) $\nu(\text{CH}_2)$
3103	(94) $\nu(\text{CH}_3)$
3167	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3204	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3216	(100) $\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3573	(100) $\nu(\text{NH}_2)$
3710	(100) $\nu(\text{NH}_2)$
<p>ν: bağ gerilmesi; τ: torsiyon , δ: düzlem içi açı bükülmesi , γ: düzlem dışı açı bükülmesi , ρ: salıma (rocking) ve ω: sallanma (wagging) titreşim hareketlerini ifade ediyor.</p>	

Tablo 4.5 Protiyonamid molekülüne ait teorik dalgasayıları, deneysel dalgasayıları ve titreşim kipleri tanımlamaları

HF / 6-31g++(d,p)	B3LYP / 6-31g++(d,p)		ATR.		
H.D.S.	H.D.S.-SQM	H.D.S.	D.D.S.-IR	Titreşim kipi tanımlaması	
517	462	470	466	τ_{halka}	
553	508	514	519	$\delta(\text{CS}) + \delta_{\text{halka}}$	
617	550	557	546	δ_{halka}	
670	601	609	572	$\tau(\text{CN})$	
689	618	628	611	$\delta_{\text{halka}} + \gamma(\text{CS})$	
750	675	688	648	$\gamma(\text{CS}) + \delta_{\text{halka}} + \gamma(\text{C-C})$	
839	751	767	756	τ_{halka}	
955	865	882	851	$\text{CH}_2 \text{ rock} + \delta(\text{C-CH}_3)$	
967	880	902	871	$\nu(\text{CC})$	
1031	940	960	961	$\nu_{\text{halka}} + \text{HN}_2 \text{ rock} + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{C-S}) + \nu(\text{C-C})$	
1107	988	1010	990	$\delta_{\text{halka}} + \nu_{\text{halka}}$	
1232	1108	1137	1100	$\nu_{\text{halka}} + \delta(\text{CH})_{\text{halka}}$	
1429	1288	1319	1200	$\tau(\text{CH}_2)$	
1440	1298	1331	1237	$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})_{\text{halka}} + \nu_{\text{halka}}$	
1455	1320	1348	1266	$\delta(\text{CH})_{\text{halka}} + \text{HN}_2 \text{ rock} + \tau(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-C})$	
1486	1324	1368	1289	$\nu(\text{CN})$	
1545	1362	1415	1392	$\delta(\text{C-CH}_3)$	
1560	1404	1439	1415	$\nu_{\text{halka}} + \delta(\text{CH})_{\text{halka}}$	
1613	1450	1489	1426	$\delta(\text{CH}_2)$	
1616	1452	1499			
1619	1452	1503	1445	$\delta(\text{CH})$	
1632	1469	1509			
1655	1471	1512	1476	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-CH}_3)$	
1755	1542	1594	1532	ν_{halka}	
1793	1560	1635	1596	$\nu_{\text{halka}} + \delta(\text{NH}_2)$	
1803	1588	1642		$\delta(\text{NH}_2) + \nu_{\text{halka}}$	
3171	2906	3029	2852	$\nu(\text{CH}_2)$	
3177	2907	3030	2873	$\nu(\text{CH}_3)$	
3196	2920	3043	2900	$\nu(\text{CH}_2)$	
3215	2943	3068	2920	$\nu(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH}_2)$	
3234	2964	3089	2932	$\nu(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH}_2)$	
3241	2977	3103	2959	$\nu(\text{CH}_3) + \nu(\text{CH}_2)$	

3251	2977	3103	2971	$\nu(\text{CH}_3)$
3349	3039	3167	3007	$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3378	3074	3204	3059	$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3398	3086	3216	3071	$\nu(\text{CH})_{\text{halka}}$
3820	3435	3573	3194	$\nu(\text{NH}_2)$
3960	3567	3710	3262	$\nu(\text{NH}_2)$
ν : bağ gerilmesi; τ : torsiyon , δ : d¼zlem içi aı b¼k¼lmesi , γ : d¼zlem d¼s¼ aı b¼k¼lmesi				

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. PROTİYONAMİD MOLEKÜLÜ

Kuantum kimyasal hesaplamalar PQS paket programı kullanılarak yapıldı. Protiyonamid molekülünün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayıları HF ve DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) ve baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Protiyonamid molekülünün başlangıç yapısı benzer yapıda moleküller için yapılan deney çalışmalarında elde edilen parametreler kullanılarak oluşturuldu[27] ve daha sonra optimize geometrisi hesaplandı. Optimize geometri hesaplamaları sonucunda halkadaki (C-C) ve (C-N) bağ uzunlukları sırasıyla 1.38-1.42 Å ve 1.32-1.36 Å civarında bulundu. (S10-C9), (N11-C9), halka dışında kalan (C-C) ve (C-N) ve (C,N-H) bağ uzunlukları sırasıyla 1.65-1.68 Å , 1.33-1.36 Å, 1.50-1.55 Å ve 0.99-1.1 Å civarında bulundu. DFT metoduyla yapılan hesaplamalarda S10-C9-C3-C2 , S10-C9-C3-C4 ve N11-C9-C3-C2 dihedral açıları sırasıyla -145.1254 , 34.2937 ve 33.1247 derece olarak bulundu. Buda C=S-NH₂ grubunun halka düzleminde olmadığını gösterdi.

Protiyonamid molekülünün titreşim kipleri, potansiyel enerji dağılımlarına (PED) bakılarak belirlendi. Toplam enerji dağılımlarının hesaplanmasında Molvib paket programı kullanıldı. Hesaplama protiyonamid molekülü için 116 adet bağımlı iç koordinat seti tanımlandı. Hesaplanan dalgasayıları deneysel dalgasayılarından genelde daha büyük değerdedir. Bu baz setlerinin yetersizliğinden ve titreşimsel anharmonikliğinin ihmal edilmesinden dolayıdır. Bu yüzden B3LYP/6-31G++(d,p) baz seti hesaplanan dalgasayıları SQM metodu kullanılarak ölçeklendirildi. Protiyonamid molekülü için hesaplanan dalgasayıları, ölçeklendirilmiş dalgasayıları, IR spektrumu için deneysel dalgasayıları ve PED değerlerine dayalı normal kiplerin detaylı tanımlanması Tablo 4.'da verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumları karşılaştırmak için, teorik IR benzetim spektrumları Lorentz profili ve 7 cm⁻¹ yarı değer genişliği kullanılarak çizdirildi.

Amid grubuna (NH₂) ait gerilme titreşimleri yaklaşık 3350-3150 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Amid grubuna ait gerilme titreşimlerinin PED değerlerinin oldukça saf olduğu görülmektedir. IR spektrumundaki 3262 ve 3194 cm⁻¹ 'deki bandlar sırasıyla amid

grubuna ait antisimetrik ve simetrik bağ gerilmelerine aittir. Spektrumdaki 3100-2800 cm^{-1} bölgesinde CH, CH_2 ve CH_3 lere ait gerilme titreşimleri gözlenir. PED değerleri ve hesaplanan dalgasayıları CH halka titreşimleri saf olarak gözlenirken, CH_2 ve CH_3 titreşimlerinin bazen saf bazense etkileşim içinde olduğunu göstermiştir. Spektrumdaki sırasıyla 3071, 3059, 3007, 2971, 2959, 2932, 2920, 2900, 2873 ve 2852 cm^{-1} 'deki bandlar bu titreşimlere aittir. 1596 cm^{-1} 'deki band NH_2 makas hareketine karşılık gelen bandtır. PED değerleri bize bu açı bükülmesi titreşiminin saf olmadığını ve halka titreşimleriyle etkileşim halinde olduğunu gösterdi. 1289 cm^{-1} 'deki band CN bağ gerilmesi olarak işaretlenebilir. Bu titreşimin PED değerleri %53 (%55-SQM)) olarak bulundu ve bu titreşimde %12 civarında C=S gerilmesinin de katkısı bulunmaktadır. 990 cm^{-1} 'deki band halka nefes alma titreşim modu olarak işaretlenebilir. Bu modun PED katkıları %53 düzlem içi halka bükülmesi ve %47 halka bağ gerilmelerinden oluşmaktadır. Bunun nedeni halkaya bağlı ağır grupların varlığıdır. C=S bağı, S atomunun elektronegativitesi nedeniyle C=O bağı gibi karakteristik band vermez. Ayrıca C=S bağının bağlı olduğu gruplara göre de polarlığı değişir. PED değerlerine göre 961 cm^{-1} 'deki band C=S bağ gerilmesine aittir. Bu titreşim ayrıca NH_2 rock ve halka titreşimleriyle etkileşim halindedir. Düzlem dışı CS bükülmesi halka açı bükülmesi titreşim hareketiyle etkileşim halindedir. 611 cm^{-1} 'deki band bu titreşime ait olarak işaretlenebilir. Düzlem içi CS açı bükülmesi titreşim hareketi halka açı bükülmesi titreşim hareketiyle etkileşim halindedir. Bu titreşime ait band spektrumda 519 cm^{-1} 'de işaretlenebilir.

Sonuç olarak protiyonamid molekülünün optimize geometri parametreleri HF ve DFT/B3LYP metodu, 6-31G++(d,p) baz kümesi kullanılarak hesaplandı. Protiyonamid molekülüne ait IR spektrumu kuantum kimyasal hesaplamalar yardımıyla detaylı bir şekilde yorumlandı. Moleküle ait IR spektrumu ve benzer moleküllerde yapılmış deneysel yapı analizi çalışmaları göz önüne alındığında hesaplanan dalgasayıları, band şiddetleri için ve yapı parametrelerinde B3LYP metodunun HF metoduna göre deneyselle daha yakın sonuçlar verdiği görüldü. SQM metodu uygulanarak elde edilen dalgasayıları ve titreşim kipi tanımlamaları deneysel spektrumun daha güvenilir bir şekilde yorumlanmasında oldukça önemlidir. Deneysel ve hesaplanan değerler karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] Yves, L. Janin, “Antituberculosis drugs: Ten years of research , Bioorganic & Medicinal Chemistry”, 2007, 15, 2479–2513.
- [2] PQS Version 3.1, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres Road, Suite A Fayetteville, Arkansas 72703, USA, 2004.
- [3] PULAY, P., TOROK, F., 1965, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 47, 273.
- [4] KERESZTURY, G., JALSOVSZKY, G, 1971, J. Mol. Struct., 10, 304.
- [5] SUNDIUS, T., (1990) J. Mol. Struct. 218, 321;MOLVIB: A Program for Harmonic Force Field Calculations, QCPE Program No. 604, 1991.
- [6] Sundius, T., 2002 ,*Vib. Spectrosc.* 29 ,89.
- [7] YILMAZ, A., 2002, “Kiyotorfin Dipeptidinin Sıcaklığa Bağlı FT-IR Spektroskopisi İle İncelenmesi”, Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü., İstanbul.
- [8] CHANG, R., 1971, Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Japan, ISBN:0882756133.
- [9] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER F.X., 1997, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Sixth Edition, John Wiley & Sons.Inc, New York, ISBN: 0-471-13457-0.
- [10] February 26, 2007, GridChem User's Manual, https://www.gridchem.org/doc_train/users_manual/manual_ws.pdf, [Ziyaret Tarihi: 12.Temmuz.2007].
- [11] RAUHUT, G., PULAY, P., 1995, J. Phys. Chem., 99, 3093.
- [12] RAUHUT, G., PULAY, P., 1995, J. Am.Chem. Soc., 117, 4167.
- [13] ERDIK, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara, ISBN:975-7313-04-1.
- [14] GÜNDÜZ, T., 1999, İnrümental analiz, Beşinci baskı, Gazi Kitabevi Ankara, ISBN: 975-7313-43-2.
- [15] JASCO Corp., 1994, Model FT/IR-300E Fourier Transform Infrared Spectrometer Hardware Manual,Tokyo.
- [16] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., Handbook Of Spectroscopy, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-29782-0

- [17] Pilar, Frank L., Elementary Quantum Chemistry, Dover, 2001.
- [18] ÇINAR, Z., Kuantum kimyası, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1994, ISBN: 975-436-018-9
- [19] Ramachandran, K.I., Deep, a Gopakumar., Namboori Krishnan, Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications, Springer, 2008.
- [20] ATKINS, P.W., FRIEDMAN, R.S., 1997, Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Oxford, New York, ISBN: 0-19-855948-8.
- [21] Levine, Ira N., Quantum Chemistry, 6th edition, Prentice Hall, 2009.
- [22] Szabo, A, Ostlund, N. S., Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, 1996, ISBN: 0486691861.
- [23] WILSON, E.B., DECIUS, J.C., CROSS, P.C., 1995, *Molecular Vibrations*, Dover publications, New York., ISBN:0-486-63941-X
- [24] DURIG, JAMES.R., 1978, 'Vibrational Spectra and Structure', Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- [25] BOLÜKBAŞI, O., 2007, "E9, X7 ve X11 küme (cluster) anyonlarından oluşan oligomer yapıların teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopik metodları ile incelenmesi (E = Si, Ge, Sn, Pb; X = P, As, Sb)", Doktora Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü., İstanbul.
- [26] NAKAMATO, K., 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fourth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A, ISBN:0-471-01066-9.
- [27] Colleter, J.C., Gadret, M., Bull. Soc. Chim. Fr. 9 (1967) 3463.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Emin Pakır
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi : 19.Haziran.1985
Doğum Yeri : İstanbul/Eminönü
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dil : İngilizce(İleri seviyede)
E-mail : emin_pakr@yahoo.com

EĞİTİM

2009- : İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı,
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Programı'nda Yüksek Lisans
2004-2008 : Trakya Üniversitesi Fizik bölümü'nde Lisans
1999-2003 : Özel İstanbul Ar-El Lisesi
1992-1999 : Tantavi İlköğretim Okulu ve Rami Atatürk Ortaokulu