



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**IBUPROFEN MOLEKÜLÜNÜN ODA SICAKLIĞINDAKİ  
KARARLI KONFORMERLERİNİN BELİRLENMESİ VE  
DENEYSEL TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ  
ANALİZİ**

**Aydan AKBAY**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Atom ve Molekül Fiziği Programı**

**Danışman**

**Yard.Doç.Dr. Kubilay BALCI**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**IBUPROFEN MOLEKÜLÜNÜN ODA SICAKLIĞINDAKİ  
KARARLI KONFORMERLERİNİN BELİRLENMESİ VE  
DENEYSEL TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ  
ANALİZİ**

**Aydan AKBAY**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Atom ve Molekül Fiziği Programı**

**Danışman**

**Yard.Doç.Dr. Kubilay BALCI**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 16/12/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yard.Doç.Dr. Kubilay BALCI (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Prof.Dr.Sevim AKYÜZ  
Kültür Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof.Dr.Gönül BAŞAR  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Prof.Dr.Ayşen E.ÖZEL  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Doç.Dr.Yasemin AKKAYA  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yard.Doç.Dr. Kubilay BALCI'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgisini ve tecrübelerini bizlerden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof.Dr.Sevim AKYÜZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmalarına başladığımdan beri desteklerini benden esirgemeyen hocalarım Prof.Dr.Gönül BAŞAR, Doç.Dr.Yasemin AKKAYA ve burada ismini sayamadığım Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalındaki bütün hocalarıma ve tez çalışmalarım sırasında katkılarından dolayı Öğretim Görevlisi Sefa Çelik'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca benden her türlü desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim. Bu çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

**Aralık, 2010**

**Aydan AKBAY**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	İ
İÇİNDEKİLER .....	İİ
ŞEKİL LİSTESİ .....	V
TABLO LİSTESİ .....	Vİİİ
SEMBOL LİSTESİ .....	İX
ÖZET .....	X
SUMMARY .....	Xİ
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	4
2.1. ELEKTROMANYETİK DALGALAR.....	4
2.2. SPEKTRAL BÖLGELER .....	5
2.3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ İLE İLİŞKİLİ TEMEL KAVRAMLAR.....	7
2.3.1. Moleküler Spektroskopik Yöntemler .....	7
2.3.2. Molekül İçi Hareketler ve İlişkili Enerjiler .....	9
2.4. MOLEKÜLER MODELLEME.....	12
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	14
3.1. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ .....	14
3.2. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ İÇİNDE YER ALAN DENEYSEL YÖNTEM VE KAVRAMLAR.....	17
3.2.1. Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi .....	17
3.2.2. Kırmızı Altı (IR) Spektrometreleri.....	23
3.2.3. Raman Spektroskopisi .....	28
3.2.4. Grup Frekansı Kavramı .....	33
3.2.5. İzotopik Yer Değiştirme Yöntemi.....	36

3.2.6. Spektrum Analizini Güçleştiren Bazı Önemli Etkenler .....	37
<b>3.3. TEORİK MOLEKÜLER MODELLEME YÖNTEMİ VE İLİŞKİLİ</b>	
<b>KAVRAMLAR.....</b>	<b>39</b>
3.3.1. Bir Molekülün Toplam Enerjisi.....	39
3.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	40
3.3.3. Atomik Orbitaler.....	41
3.3.3.1. Slater Tipi Atomik Orbitaler .....	43
3.3.3.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaler.....	43
3.3.4. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	47
3.3.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler .....	47
3.3.4.2. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri .....	47
3.3.5. Moleküller Titreşimlerin Hesaplanması İle İlgili Genel Kavram ve	
Yaklaşımlar.....	52
3.3.5.1. Kuantum Mekanik Görüş Altında Harmonik Titreşici Modelinin İki	
Atomlu Bir Molekül İçin Uygulaması .....	52
3.3.5.2. Kuantum Mekanik Görüş Altında Anharmonik Titreşici Modelinin İki	
Atomlu Bir Molekül İçin Uygulaması .....	54
3.3.5.3. Çok atomlu moleküllerin titreşimlerinin klasik mekanik görüş altında ve	
kartezyan koordinat sistemi içinde Harmonik titreşici modeli kullanılarak	
incelenmesi .....	56
3.3.5.4. Moleküllerin titreşimsel mod ve frekanslarının “harmonik titreşici	
yaklaşımı” içinde Wilson GF Matris Yöntemi kullanılarak hesaplanması.....	60
3.3.6. Elektronik Yapı Yöntemleri İle Bir Molekülün Titreşimsel Mod ve	
Frekanslarının Hesaplanmasında İzlenen Temel Adımlar .....	66
3.3.7. Tez Çalışması İçinde Kullanılan Yazılımlar Ve Hesaplama Yöntemleri	
.....	71
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>74</b>
4.1.DENEYSEL BULGULAR.....	74
4.2.TEORİK BULGULAR .....	74
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>107</b>

<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>109</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>113</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	: Elektromanyetik spektrum.....	4
<b>Şekil 2.2</b>	: İki atomlu bir molekülün enerji düzeyleri.....	11
<b>Şekil 3.1</b>	: İki atomlu bir molekül için anharmonik ve harmonik titreşim modellerine ait potansiyel enerji eğrileri .....	15
<b>Şekil 3.2</b>	: Bir madde ortamından geçen ışınımın soğurulması sonucu şiddetindeki azalma( $I_0$ = Gelen ışınımın şiddeti, $I$ = Geçen ışınımın şiddetini temsil ediyor.).....	18
<b>Şekil 3.3</b>	: Bir dispersif spektrometrenin temel bileşenleri.....	23
<b>Şekil 3.4</b>	: Bir dispersif IR spektrometresinin blok diagramı.....	24
<b>Şekil 3.5</b>	: Bir FT-IR spektrometrenin blok diyagramı.....	26
<b>Şekil 3.6</b>	: Michelson interferometresi.....	27
<b>Şekil 3.7</b>	: Rayleigh ve Raman saçılımının esası.....	33
<b>Şekil 3.8</b>	: Molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları için örneklemeler.....	38
<b>Şekil 3.9</b>	: Harmonik titreşici modeline ait potansiyel enerji eğrisi .....	54
<b>Şekil 3.10</b>	: Anharmonik titreşici modeline ait potansiyel enerji eğrisi.....	55
<b>Şekil 3.11</b>	: Elektronların tek elektron molekül orbitallerine yerleşiminde kullanılan spin-sınırlandırılmış ve spin-sınırlandırılmamış düzenlemeler.....	73
<b>Şekil 4.1</b>	: Ibuprofen molekülü için B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde belirlenen kararlı konformerler (dönü izomerleri).....	81
<b>Şekil 4.2</b>	: Ibuprofen molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde belirlenen en kararlı iki kararlı dönü izomeri (konformer) için olası dimer yapılar.....	82
<b>Şekil 4.3</b>	: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Kırmızı altı (IR) spektrumu. a : kaydedilen spektrumun $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgeye ait bölümü. b : kaydedilen spektrumun $2400-3400 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgeye ait bölümü.....	87



- Şekil 4.4** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu. a : kaydedilen spektrumun  $150 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü. b : kaydedilen spektrumun  $2500- 3800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü.....88
- Şekil 4.5** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR spektrumları ve molekülün en kararlı ikinci konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik IR spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün  $400-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel IR spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-CIS” formu için  $400-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu.....101
- Şekil 4.6a** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumları ve molekülün en kararlı ikinci konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ;A :Ibuprofen molekülünün  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-CIS” formu için  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.....102
- Şekil 4.6b** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu ve molekülün en kararlı konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün  $2700-3350 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B: Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (B.390)nin “dimer-CIS” formu için  $2700-3350 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu,C: Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için  $2700-3350 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu..... 103
- Şekil 4.7** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR spektrumları ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik IR spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün  $400-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel IR spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için  $150-1800 \text{ cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu.....104

**Şekil 4.8a** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumları ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ;A: Ibuprofen molekülünün 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.....105

**Şekil 4.8b** : Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.....106

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 4.1</b>	: Serbest haldeki İbuprofen molekülünün belirlenen kararlı konformerleri için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan Elektronik enerji (SCF), termal düzeltme enerji terimi (mutlak sıfır noktasındaki titreşimsel enerji değerlerinden oluşur), toplam enerji terimleri, dipol moment değerleri ve konformerlerin kararlılıklarına göre sıralaması...80
<b>Tablo 4.2a</b>	: Serbest haldeki İbuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B.390) nin monomer ve dimer-CIS formları için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan geometrik Parametreler.....83
<b>Tablo 4.2b</b>	: Serbest haldeki İbuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B.390) nin monomer ve dimer-TRANS formları için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan geometrik parametreler.....84
<b>Tablo 4.3</b>	: Serbest haldeki İbuprofen belirlenen kararlı konformerlerinin bağ gerilmesi iç koordinatları için, SQM FF metodolojisi içinde, B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik kuvvet sabitleri üzerinden üretilen ölçeklendirilmiş kuvvet sabiti parametreleri.....85
<b>Tablo 4.4</b>	: Serbest haldeki İbuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B.390) nin monomer ve dimer formlarının bağ gerilmesi iç koordinatları için, SQM FF metodolojisi içinde, B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik kuvvet sabitlerinden üretilen ölçeklendirilen kuvvet sabiti parametreleri.....86
<b>Tablo 4.5</b>	: İbuprofen molekülünün belirlenen en kararlı ikinci konformeri (B.390) nin monomer ve dimer formları için B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş olan ölçeklendirilmiş dalgasayıları.....89
<b>Tablo 4.6</b>	: İbuprofen molekülünün belirlenen en kararlı ikinci konformeri (A.1010) nin monomer ve dimer formları için B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş olan ölçeklendirilmiş dalgasayıları.....94
<b>Tablo 4.7</b>	: İbuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandlar için önerilen işaretlemeler.....99

## SEMBOL LİSTESİ

<b>c</b>	: ışık hızı
<b><math>\lambda</math></b>	: dalgaboyu
<b>v</b>	: titreşim kuantum sayısı
<b><math>\nu</math></b>	: titreşim frekansı
<b><math>\Psi</math></b>	: dalga fonksiyonu
<b><math>\mu</math></b>	: dipol moment
<b>k</b>	: yay sabiti

## ÖZET

### **IBUPROFEN MOLEKÜLÜNÜN ODA SICAKLIĞINDAKİ KARARLI KONFORMERLERİNİN BELİRLENMESİ VE DENEYSEL TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ ANALİZİ**

Bu tez çalışmasında, Cyclooxygenase grubu enzim inhibitörlerden birisi olan Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığındaki kararlı konformerleri teorik moleküler modelleme yöntemi kullanılarak incelendi. Kararlı konformerlerin belirlenmesi amacıyla yapılan konformasyon çalışmasının ilk adımını MM2 kuvvet alanı ile gerçekleştirilen moleküler mekanik ve moleküler dinamik hesaplamalar oluşturmuştur. Ardından, bu düşük teori düzeyinde gerçekleştirilen ön hesaplamalardan elde edilen konformerlerin herbirisi için B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde elektronik yapı hesaplamaları gerçekleştirildi.

Elde edilen sonuçlar serbest haldeki Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında en az beş adet kararlı konformerinin bulunduğunu ve bunlardan ikisinin diğerlerine kıyasla belirgin derecede daha kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Molekülün kaydedilen deneysel titreşimsel spektrumlarına en baskın katkıyı sağlayacağı belirlenen bu iki konformerin titreşim modları ve ilişkili IR ve Raman spektral veriler harmonik ve anharmonik titreşici modelleri kullanılarak ayrı ayrı hesaplandı.

B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik kuvvet alanı ve harmonik dalgasayıları literatürde “SQM FF” olarak adlandırılan ampirik bir ölçekleme yaklaşımı kullanılarak iyileştirildi. Benzer şekilde B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan harmonik dalgasayıları da literatürde “İkili ölçek çarpanı” olarak adlandırılan bir diğer ampirik ölçekleme yöntemi kullanılarak iyileştirildi. Elde edilen iyileştirilmiş teorik titreşimsel spektral verilerin ışığında, molekülün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandların doğru bir işaretlemesi gerçekleştirildi.

## **SUMMARY**

### **DETERMINATION OF THE STABLE CONFORMERS OF IBUPROFEN MOLECULE AND ANALYSIS OF ITS EXPERIMENTAL VIBRATIONAL SPECTRA**

In this thesis study, the stable conformers of Ibuprofen molecule which is one of the Cyclooxygenase enzyme inhibitors were investigated by the aid of the theoretical molecular modelling method at room temperature. The molecular mechanics and molecular dynamics calculations have constituted the first step of the conformational study carried out in order to determine the stable conformers. Afterwards, electronic structure calculations were carried out at B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-311++G(d,p) level of theories for each of the conformers determined from these preliminary calculations performed at the low-level theories.

The obtained results have demonstrated that free Ibuprofen molecule has at least five stable conformers at room temperature, and the two of them are considerably more stable than the others. The vibrational modes of these two conformers, which were determined to make the dominant contribution to the recorded experimental vibrational spectra of the molecule, and the associated IR and Raman spectral data were calculated by using the harmonic and anharmonic oscillator approaches.

The harmonic force field and wavenumbers calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory were improved by using an empirical scaling approach, called "SQM FF" in the literature. Similarly, The harmonic wavenumbers calculated at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory were improved using another empirical scaling approach, called "Dual scale factors" in the literature. In the light of the obtained improved theoretical vibrational spectral data a correct assignment of the fundamental bands observed in the room-temperature experimental IR and Raman spectra of the molecule.

## 1. GİRİŞ

Enzim inhibitörler, birer protein molekülü olan enzimlere uygun pozisyonlardan bağlanarak onların aktivitelerini azaltan veya bütünüyle engelleyebilen moleküllerdir. Bir enzim aktivitesinin engellenmesi bir patojeni yok edebileceği veya bir metabolik dengesizliği düzeltebileceği için, günümüzde kullanılan bir çok ilaç enzim inhibitör olarak işlev görmektedir. Doğal olarak, bu sınıf içinde yer alan yeni moleküllerin keşfi, aktivitelerinin kontrol edilmesi ve geliştirilmesi farmakoloji ve biokimyanın aktif bir konusu olmuştur. Bir enzim inhibitörün ilaç olarak kullanılması çok önemli iki kriterin sağlanmasını gerektirir, bunlar sırasıyla enzim inhibitör molekülün spesifikliği (specifity ; hedef enzim dışındaki diğer protein molekülleri ile bağ oluşturmama özelliği) ve etki gücü (potency ; hedef enzim aktivitesini durdurabilmesi için gereken minimum konsantrasyon) olarak ifade edilir. Yüksek spesifiklik ve etki gücü ilaç özelliği gösteren bir molekülün çok az miktarda yan etkiye ve toksitliğe sahip olacağı anlamına gelir. Hedef enzime bağlanma tiplerine göre, enzim inhibitör molekülleri iki ana başlık altında toplanmaktadır. Birinci gruptakiler terslenebilir (Reversible) enzim inhibitörler, ikinci gruptakiler ise terslenemeyen (Irreversible) enzim inhibitörler olarak isimlendirilirler. Terslenemeyen enzim inhibitörler, hedef enzim molekülleri ile güçlü kovalent yapıda kimyasal bağlar oluşturarak, hedef enzimin ayrıştırılmaz bir parçası haline gelirler ve böylece enzimin elektronik yapısını ve bunun sonucu olarak da fonksiyonel yapısını değiştirirler. Böyle bir kimyasal reaksiyonun geri dönüşümü olmayıp, enzim inhibitör molekül bağlanmış olduğu hedef enzimden ayrıştırılmaz. Diğer taraftan, terslenebilir enzim inhibitör molekülleri hedef enzim ile kovalent karakteri çok düşük düzeyde olan hidrojen bağı ve iyonik bağ adı verilen ( iyonik karakteri ağır basan) göreceli olarak daha zayıf kimyasal bağlar veya hidrofobik (elektrostatik etkileşmeler) etkileşmeler oluştururlar. Enzim inhibitör moleküller ve hedef enzimler arasında gerçekleşen bu türden etkileşmeler belirli ve kararlı kompleks yapılarının oluşmasına neden olur. Terslenemeyen enzim inhibitörlerin tersine, bu türden enzim inhibitörler, bağlandıkları hedef enzimden dializ veya seyreltme gibi kimyasal işlemler uygulanılarak kolayca ayrıştırılabilirler.

Geçmişte enzim inhibitör özellik gösteren moleküllerin keşfi yalnızca deneme yanılma yaklaşımına dayanıyordu. Bu yaklaşım çerçevesinde, o döneme kadar keşfedilmiş olan enzim inhibitörlerden oluşan geniş bir kütüphane göz önünde bulundurularak hedef enzimler üzerinde istenilen etkiyi yaratabilecek olan yeni ve daha etkili sonuç enzim inhibitörlerin elde edilmesi amaçlanıyordu. Bu geleneksel yaklaşım günümüzde bile halen pratik bir uygulama olma özelliğini sürdürmesine karşın, her geçen gün yerini çok daha güvenli ve güvenilir olan, bilgisayar temelli molekül tasarım tekniklerine terk etmektedir. Bu yeni yaklaşım, laboratuvar ortamında sentezlemeleri yapılmadan önce, istenilen aktivitelere sahip olan enzim inhibitör moleküllerin bilgisayar ortamında oluşturulmasına, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerin ve buna bağlı olarak hedef enzimler üzerindeki etkilerinin çok hızlı ve yüksek bir doğrulukla belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bir bilgisayar temelli bir uygulama yöntemi olan “Moleküler modelleme” yöntemine dayanan bu yeni ilaç tasarım (*drug design*) yöntemi, özellikle 1990’lı yıllardan itibaren, kullanım düzeyini çok hızlı bir biçimde arttırarak, günümüzde etkili, güvenilir ve ekonomik bir temel yöntem halini almıştır.

Bu tez çalışmasında, Cyclooxygenase (COX) grubu enzim inhibitörler içinde yer alan, ve özellikle COX-2 enziminin aktivitelerini terslenebilir bir biçimde inhibite etmek amacıyla Non-Steroidial-Anti-İnflamatory-Drug (NSAİD) türü ilaçların bir çoğunda etken madde olarak kullanılan Ibuprofen molekülünün bilgisayar ortamında bir teorik modellemesi’nin yapılması ve bu yol ile molekülün oda sıcaklığındaki olası kararlı konformerlerinin belirlenmesi ve ardından da elde edilen bulguların ışığında molekülün deneysel titreşimsel spektrumlarının analizinin yapılması amaçlanmıştır. Bu moleküler modelleme çalışması ile, insan ve hayvanlarda COX-1 ve COX-2 enzimlerinin inhibite edilmesi [1], [2], [3], [4] yoluyla Prostaglandin isimli protein molekülünün sentezlenmesinin durdurulmasında kullanılan ve bu amaçla ilaç niteliğindeki pek çok ürün içinde yer alan Ibuprofen molekülünün elektronik yapısı, onunla doğrudan ilişkili olan konformasyonel özellikleri ve farklı deneysel spektroskopik yöntemler kullanılarak oda sıcaklığında kaydetmiş olduğumuz deneysel titreşimsel spektrumlarında gözlenen temel bandların doğru bir işaretlemesinin elde edilmesi mümkün olacaktır. Deneysel titreşimsel spektral verilerinin doğru bir analizi Ibuprofen molekülün içinde bulunduğu ortamda yer alan diğer moleküller ile olan etkileşmelerinin ve yapı-fonksiyon ilişkilerinin doğru bir biçimde açıklanması açısından son derece önemlidir. Bu amaç



çerçevesinde molekülün deneysel titreşimsel spektrumları, farklı çalışma prensiplerine dayanan ve birbirini tamamlayan iki ayrı deneysel spektroskopik yöntem olan Kırmızı Altı (IR) ve Raman Spektroskopik yöntemleri kullanılarak ayrı ayrı oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

Literatür taramalarımız Ibuprofen molekülü üzerine gerçekleştirilmiş olan benzer çalışmaların bulunduğunu ancak bu çalışmaların son derece yetersiz bilgi sağladığını ve bazı verilerin ise son derece tartışmalı olduğunu ortaya koymaktadır. Molekülün olası kararlı konformerlerinin belirlenmesi amacı ile ilk çalışma Jubert ve grubu [5] tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmada, araştırmacılar MM+ kuvvet alanı ile gerçekleştirdikleri ardışık moleküler dinamik ve moleküler mekanik hesaplamaların ardından, molekülün monomer formu için B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde gerçekleştirdikleri geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamalarından elde ettikleri verilerin ışığında molekülün oda sıcaklığında (300 K) ve düşük sıcaklıkta (77K) kaydettikleri deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandlar için işaretlemeler vermişlerdir. Bu çalışmanın hemen ardından çok benzer bir çalışma Vueba ve grubu [6] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu değerli çalışmada, araştırmacılar Gaussian03 yazılımı ile gerçekleştirdikleri B3LYP/6-31G(d) teori düzeyindeki hesaplamalardan elde ettikleri verilerin ışığında monomer yapıdaki Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığındaki olası kararlı konformerlerini rapor etmiş ve molekülün oda sıcaklığında kaydettikleri deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözledikleri temel bandlar için işaretlemeler önermişlerdir. Serbest haldeki Ibuprofen molekülü üzerinde gerçekleştirilen bu iki çalışmaya ek olarak, molekülün su kompleksleri üzerine, moleküler modellemeye dayalı önemli bir diğer titreşimsel spektroskopi çalışması Bondesson ve grubu [7] tarafından rapor edilmiştir. Üç farklı araştırmacı grubu tarafından Ibuprofen üzerine rapor edilen bu çalışmalar literatüre önemli katkı sağlamakla birlikte, kullandıkları modelleme tekniklerinden ve dimerizasyona bağlı olarak molekülün spektral verilerinde ortaya çıkabilecek değişimleri dikkate almamış olmalarından kaynaklanan yetersizliklerine bağlı olarak molekülün deneysel titreşimsel spektrumlarında gözlenen temel bandların işaretlemesinde ve bu spektrumların doğru bir açıklamasının elde edilmesinde, bize göre, yeterli düzeyde başarı elde edememişlerdir. Bu çerçevede, çalışmamız içinde elde edilen bulgu ve sonuçlarımızın literatüre önemli katkı sağlayacağı düşüncesindeyiz.

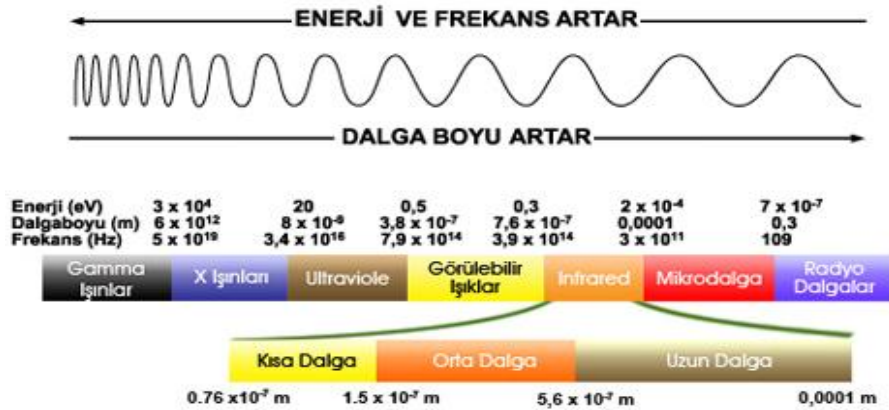
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. ELEKTROMANYETİK DALGALAR

Elektromanyetik dalgalar, iki etkinin sonunda meydana gelirler. Bu etkiler, elektrik alanın zamanla değişimi ile manyetik alan oluşumu yada manyetik alanın zamanla değişimi ile elektrik alanın oluşumudur. Bu nedenle, durgun elektrik yükleri ve kararlı akımlar elektromanyetik dalgalar oluşturmazlar.

Bütün elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı ile yayılır. Bu dalgalar belirli kaynaktan bir alıcıya enerji ve momentum taşırlar. Bütün elektromanyetik dalgalar  $c$  ışık hızı ile yayıldıklarından frekansları ( $\nu$ ) ve dalga boyları ( $\lambda$ ) arasında  $c = \lambda\nu$  bağıntısı vardır.

Elektromanyetik dalgalar, oldukça geniş bir frekans veya dalga boyu aralığında yerleşirler. Elektromanyetik dalgaların frekans veya dalga boyuna göre yapılan sınıflandırması elektromanyetik spektrum olarak karşımıza çıkar. Burada elektromanyetik spektrumdaki değişik spektrum bölgelerinin arasındaki sınırların keskin bir biçimde olmadığı söylenmelidir. Bu sınırlar geçmişte değişik yöntem ve yaklaşımlara bağlı olarak yapılan gözlemlere ve tespitlere dayalı ara bölgelerdir. [8], [9]



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum

## 2.2. SPEKTRAL BÖLGELER

### Gama Işınlari Bölgesi

Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar.  $10^{-11}$  m'den,  $10^{-15}$  m'ye kadar dalgaboyuna sahip bölgede yer alırlar. Bu ışınlar çok girici olduklarından canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler. Böyle yüksek bir enerjiye sahip radyasyonla iç kabuklardaki elektron geçişleri ve içinde buldukları haller incelenebilir.

### X Işınlari Bölgesi

$10^{-8}$  m'den  $10^{-11}$  m'ye kadar dalga boylarına sahip bölgede bulunurlar. X ışınları veya bir diğer tanımıyla Röntgen ışınları ağır element atomlarından oluşan bir hedefe çarpan yüksek enerjili elektronların ani olarak durdurulması veya yavaşlatılması sonucu oluşurlar. X-ışınları atomların iç kabuklarındaki orbitallerde yerleşen elektronların uyarılmasında kullanılırlar. Bu ışınlar tıpta bir tanı aracı olarak veya kanser hastalıklarının tedavilerinde çok yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Tıpkı gama ışınları gibi, yüksek enerjili fotonlardan oluşan X-ışınları da canlı dokulara zarar verebilmektedirler. Tıptaki bu uygulamalarının yanısıra, dalga boyları kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ( $=1\text{Å}$ ) boyutunda olan X-ışınları, kırınım ve girişim olaylarına bağlı olarak kristal örgü yapılarının incelenmesinde yoğun bir biçimde kullanılan araçlardır.

### Morötesi (Ultraviole) ve Görünür Bölge

Dalga boyları  $8 \cdot 10^{-7}$  m ile  $2 \cdot 10^{-7}$  m aralığında değer alan fotonlardan oluşan ışınlar bu bölgede yerleşir. Bu iki spektral bölge içinde yerleşen ışınlar atom veya moleküllerin dış kabuk orbitalleri (valans orbitalleri) içinde yerleşen elektronların uyarılmasında kullanılmaktadır.

### Kırmızı Altı (IR) Bölgesi

$7,5 \cdot 10^{-7}$  m'den  $10^{-3}$  m'ye kadar değişen dalga boyuna sahip olan fotonlardan oluşan elektromagnetik ışınların yerleştiği, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki spektral bölgedir. Bu spektral bölge içindeki ışınlar molekül veya atom grupları

içindeki atom çekirdeklerinin hareketlerinin ve dolayısıyla da titreşim ve öteleme hareketlerinin uyarılmasına neden olur. Bu uyarılmaların varlığı, ışınımın etkisi altındaki maddenin sıcaklığında artış biçiminde gözlenir. Kırmızı altı bölge, moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin incelendiği ve onların yapısal özellikleri hakkında çok önemli bilgilerin elde edildiği özel bir spektral bölgeyi oluşturur. Kırmızı altı bölge kendi içinde yakın, orta ve uzak kırmızı altı spektral bölgeler olarak üç gruba ayrılır.

**Yakın kırmızı altı spektral bölge:** Dalga boyu 0,75  $\mu\text{m}$  ile 3  $\mu\text{m}$  arasında dalga boyuna (veya  $4000\text{ cm}^{-1}$ - $10000\text{ cm}^{-1}$  arasında dalgasayısına) sahip fotonlardan oluşan ışınımları kapsar. Bu bölge moleküllerin karakteristik titreşim spektrumlarının gözlemlendiği ve özellikle hidrojenik gerilme titreşim modlarına ait üst ton bandlarının gözlemlendiği bölgedir.

**Orta kırmızı altı spektral bölge:** Orta kırmızı altı bölge 3 $\mu\text{m}$  ile 25  $\mu\text{m}$  arasında bulunan dalga boyuna (veya  $400\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki dalga sayılı) sahip fotonlardan oluşan ışınımları kapsar. Moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki temel geçişlerin bu bölgede gözlenmesi nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahip olan spektral bölgedir.

**Uzak kırmızı altı spektral bölge:** Dalga boyu 25 $\mu\text{m}$  ile 1000  $\mu\text{m}$  arasında değişen dalga boyuna sahip ya da  $400\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasında dalgasayısına sahip fotonlardan oluşan ışınımları kapsar. Uzak kırmızı altı bölge, moleküllerin torsiyon ve düzlem dışı açılı bükülmesi titreşim modlarına ait olan temel bandların ve moleküllerin serbest dönü geçişlerinin incelendiği önemli bir spektral bölgedir. [11]

### **Mikrodalga Bölgesi**

Mikrodalga bölgesi dalga boyu aralığı  $10^{-3}\text{ m}$  ile  $10^{-1}\text{ m}$  arasında olan fotonlardan oluşan ışınımların içinde yerleştiği spektral bölgedir. Spin-yörünge etkileşmelerine bağlı olarak atom veya moleküllerin elektronik enerji düzeylerinde ortaya çıkan yarılmalar bu bölgedeki ışınımlar kullanılarak incelenebilir. Bu incelemeler Elektron Spin Rezonans(ESR) spektroskopisi adı verilen deneysel spektroskopik yöntem ile gerçekleştirilir. Bunun yanında, gaz faz durumunda, moleküllerin dönme hareketleri bu

spektral bölgedeki ışınımlar kullanılarak uyarılabilir ve moleküllerin, özellikle de küçük boyutlu olan moleküllerin, dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişler incelenebilir. Moleküllerin dönü enerjileri ile ilişkili geçişler deneysel bir yöntem olan Mikrodalga Spektroskopisi ile incelenmektedir.

### **Radyo Frekans Bölgesi**

Radyo frekans bölgesi  $10^3$  m ile  $10^{-1}$  m arasında dalga boyuna sahiptir. Çekirdek spin geçişlerini uyarmak için kullanılırlar. Nükleer Manyetik Rezonans(NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans(NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir. [9], [10]

## **2.3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ İLE İLİŞKİLİ TEMEL KAVRAMLAR**

Moleküler spektroskopi, elektromanyetik dalgaların madde ortamları ile olan etkileşimlerinin sonucu olarak gözlenen kırınım, saçılma, soğrulma ve salınma olayları ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Deneysel olarak bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılacak spektroskopik yöntemler, farklı teknik, farklı madde durumu ve kullanılan spektral aralığa göre çeşitlilik gösterir. Bu yöntemler sırasıyla; “Moleküler Spektroskopik Yöntemler”, “Difraksiyon (Kırınım) Metodları” ve “Rezonans Metodları” olarak adlandırılabilir. Ayrıca bu deneysel metodlarda kendi aralarında alt bölümlere ayrılırlar.

Oldukça geniş bir inceleme imkanını bize veren bu spektroskopik yöntemler kullanılarak elde edilecek olan spektrumların açıklanması ile, bir molekülün elektronik yapısı ve bununla doğrudan ilişkili olan konformasyonel yapısı (üç boyutlu geometrik yapısı), kuvvet alanı ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri, boyutu, simetri özellikleri ve kimyasal reaksiyonları gibi pek çok önemli özellik hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlarlar. [11]

### **2.3.1. Moleküler Spektroskopik Yöntemler**

Deneysel moleküler spektroskopik yöntemlerin tümü mikrodalga bölge ve görünür bölge arasındaki spektral bölge içinde çalışırlar. Tamamı, saçılma veya soğurulma olaylarını temel alan, ancak, ölçüm teknikleri ve inceledikleri moleküler özellikler

açısından birbirinden farklılaşan deneysel moleküler spektroskopik yöntemler aşağıda listelenmiştir;

- a. Optik (görünür bölge) Spektroskopisi ; Soğurma spektroskopisi
- b. Kırmızı – altı (IR) Spektroskopisi ; Soğurma spektroskopisi
- c. Raman Spektroskopisi ; Saçılma spektroskopisi
- d. Mikrodalga Spektroskopisi ; Soğurma spektroskopisi

Yukarıda verilen spektroskopik yöntemlerin hiçbiri bir diğerinden üstün olmayıp birbirini tamamlayıcı nitelik gösterirler. Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceleyen IR ve Raman spektroskopik yöntemler moleküllerin kuvvet alanı, simetri özellikleri ve grup titreşimleri hakkında bilgi verir. Optik spektroskopisi moleküllerin elektronik enerji düzeyleri arasındaki geçişleri ve kararlı konformerlerinin sayısı hakkında bilgi sağlar. Diğer yandan, dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceleyen mikrodalga spektroskopisi ise moleküllerin eylemsizlik momentleri ve geometrik yapıları hakkında bilgi sağlayan bir yöntemdir.

**Kırınım (Difraksiyon) Metodları:** Bu nedeysel spektroskopik ölçüm yöntemleri elektromagnetik dalgaların veya dalga karakteri öne çıkan yüksek hızlı parçacıkların uygun yapıdaki atomik örgü yapıları ile karşılaşmaları durumunda meydana gelen kırınım olaylarını temel alırlar. Bu yöntemler içinde yer alan “X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD)”, örgü yapısı sergileyen moleküler yapıların veya atom gruplarının (kristal yapılar, polimer yapılar, kompleks yapılar, vb.) katı fazdaki üç boyutlu geometrik yapılarının belirlenmesinde etkili bir biçimde kullanılmaktadır. Spektroskopik incelemesi yapılan örneğin durumuna göre XRD yöntemleri kendi içinde üç ana grup altında toplanmaktadır ;Tek- Kristal XRD, Toz-Kristal-XRD ve İnce Film-XRD yöntemler. Bir diğer yöntem olan “Nötron Difraksiyonu Yöntemi”, elektronlara kıyasla çok daha büyük kütle değerine sahip olan, yüksüz ve yüksek enerjili nötronların bir örgü yapısıyla karşılaştıklarında temelde yalnızca örgü içindeki atomlara ait çekirdekler tarafından saçılıyor olmaları ve maddenin iç manyetik alanıyla etkileşim sağlayabiliyor olmaları nedeniyle, atomik örgü yapıları içindeki atom çekirdeklerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilirler. İçerisinde nötronlar yerine elektronların kullanıldığı benzer bir yöntem “Elektron Kırınımı Yöntemi” dir. Yüklü

parçacıklar olmaları nedeniyle, elektronların incelenen maddenin iç kısımlarına nifus edebilme kabiliyetleri nötronlara kıyasla çok daha zayıftır, bu bağlı olarak bu yöntem, genel olarak, ince film örneklerin ve katı cisimlerin yüzeylerinin incelenmesinde kullanılabilir.

**Rezonans Metodları:** Moleküler yapılar içindeki atomların çekirdek spinlerinin durumları hakkında bilgi sağlayan ve 4 - 900 MHz (75m - 0,33m) aralığındaki frekans değerlerine sahip olan Radyo dalgalarının ölçüm aracı olarak kullanıldığı “Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)” spektroskopisi yönteminde, uygulanan şiddetli (Tesla mertebesinde) bir dış manyetik alan yardımıyla, molekül içinde çekirdek spinleri sıfırdan farklı değer alan atomların (veya onlara ait izotoplar) enerjilerinde belirgin yarılmalar oluşturulur ve ardından ortaya çıkan düşük ve yüksek enerjili yeni enerji düzeyleri arasındaki foton soğrulması olayı incelenir. Molekül içindeki elektronik yük dağılımının dışarıdan uygulanan şiddetli manyetik alan üzerindeki perdeleyici etkisininin, NMR aktivite sergileyen atom çekirdeklerinin manyetik alan içinde sahip olacakları enerji değerleri arasındaki farklılaşmaya bağlı olarak belirlemeyi temel alan bu yöntem ile, moleküller yapılar içindeki atomların çekirdek spin özelliklerinin belirlenmesinin yanısıra moleküler yapının elektronik, dinamik, reaktiflik açıdan incelenmesi de mümkündür. Ayrıca NMR yöntemi kullanılarak, atom çekirdeklerine ait ince yapı yarılmaları hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Rezonansa dayalı bir diğer spektroskopik yöntem “Elektron Spin Rezonans(ESR)” yöntemidir. Bu yöntem, yalnızca yörüngesel açısal momentumu sıfır olan, net spin değeri sıfırdan farklı olan ve buna bağlı olarak da paramanyetik özelliğe sahip olan moleküller üzerinde kullanılabilen bir yöntemdir. Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesinde yerleşen bir ışınımın ölçüm aracı olarak kullanıldığı bu spektroskopik yöntem ile, spinleri çiftleşmemiş elektronların (ESR aktivite gösteren elektronlar) spinlerinin dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan ile etkileşmesi incelenir. [11], [12], [13]

### 2.3.2. Molekül İçi Hareketler ve İlişkili Enerjiler

Molekül spektroskopisi atomik spektroskopisi ile kıyaslandığında daha karmaşık olduğu görülmektedir ; bunun temel nedeni, bir molekül içinde, çok sayıda ve birbirinden çok

farklı elektronik yapılarıdaki atomların, aralarında farklı karakterlere sahip olan bağlar (iyonik bağ, kovalent bağ, van der Waals bağı, metalik bağ, hidrojen bağı) oluşturarak, bir arada bulunabilmeleri ve buna bağlı olarak da, çok daha karmaşık ve açıklaması zor elektronik yapılara sahip olmalarıdır. Atomlardan farklı olarak çok merkezli sistemler olan moleküller, yalnızca göreceli olarak daha karmaşık bir elektronik yapıya değil, aynı zamanda, bu karmaşık elektronik yapılarına doğrudan bağımlılık gösteren ve atom çekirdeklerinin hareketleriyle ilişkili dönme, ötelenme ve titreşimsel serbestliklere sahiptirler. Kısaca özetlenirse, bir molekülün yapısını tam olarak açıklayabilmek için, molekül içindeki tüm elektronların hareketleri ile ilişkili elektronik enerji ( $E_{\text{elektronik}}$ ) değerlerinin ve molekül içindeki tüm çekirdeklerin hareketleri ile ilişkili ötelenme, dönme ve titreşim ( $E_{\text{ötelenme}}$ ,  $E_{\text{dönme}}$ ,  $E_{\text{titreşim}}$ ) enerjilerinin belirlenmesi gereklidir. Bir molekülün sahip olabileceği ötelenme enerjisinin değeri için her hangi bir sınırlama bulunmamasına karşın, sahip olabileceği titreşimsel, dönme ve titreşim enerjileri yapıyla doğrudan ilişkili olan yalnızca belirli (kuantize olmuş) değerler alabilecektir. Bir molekülün sahip olabileceği elektronik, dönme ve titreşim enerjilerinin büyükten küçüğe doğru sıralaması  $E_{\text{elektronik}} > E_{\text{titreşim}} > E_{\text{dönme}}$  şeklindedir.

Moleküldeki elektronların kütlesi çekirdeğin kütlesi ile kıyaslandığında çok küçük olduğu ve elektronlara kıyasla çekirdek hareketleri çok daha küçük hız değerleri ile gerçekleştiği dikkate alınarak, iyi bir yaklaşım ile, çekirdek hareketleri ve elektron hareketleri ile ilişkili enerjiler birbirinden bağımsız olarak hesaplanabilir ve elde edilen enerji değerlerinin toplamı biçiminde molekülün enerjisi 2.1 ifadesi ile verilebilir.

$$E_{\text{top}} = E_{\text{çekirdek}} + E_{\text{elektronik}} \quad (2.1)$$

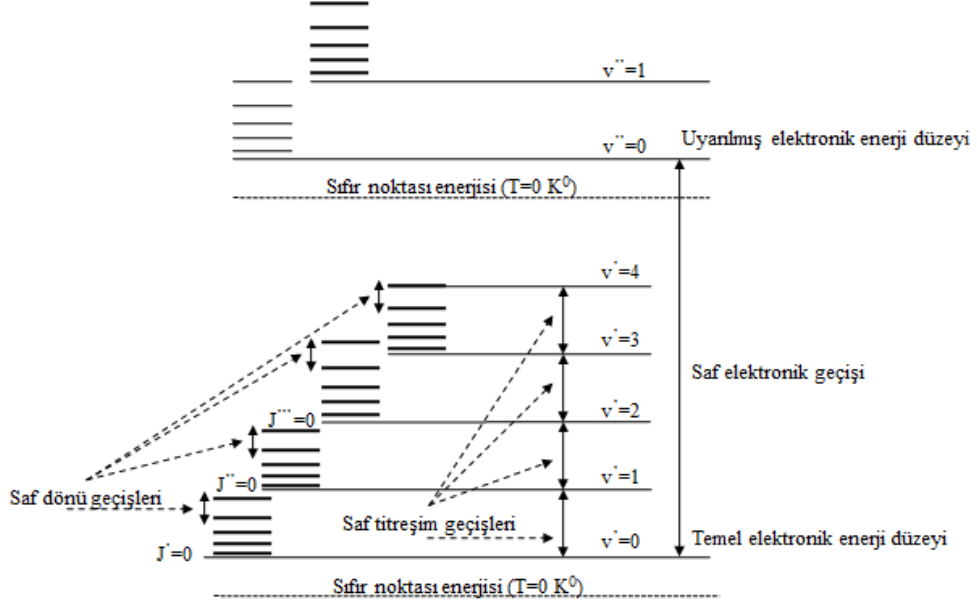
Literatürde Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinen bu çok önemli yaklaşım içinde, çekirdekler bütünüyle hareketsiz kabul edilmekte olup, elektron hareketleri ile ilişkili olan molekülün elektronik enerjisi çekirdekler arası uzaklıkların bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir.

Karşılaştırma yapıldığında, titreşim enerji değerlerinin, dönme enerji değerlerinden yaklaşık olarak  $10^2$  kat mertebesinde daha büyük olduğu görülür (bakınız şekil 2.2). Aralarındaki büyük farka bağlı olarak, titreşim ve dönme enerjileri arasındaki etkileşimler



oldukça küçük değerlerdedir, ve iyi bir yaklaşım içinde ihmal edilebilirler. Bu ikinci yaklaşım çerçevesinde, molekülün çekirdek hareketleri ile ilişkili toplam enerjisi (2.2) ifadesi ile verilebilir.

$$E_{\text{çekirdek}} = E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.2)$$



Şekil 2.2: İki atomlu bir molekülün enerji düzeyleri

Buradan hareketle, bir molekülün toplam enerjisi, molekülün sürekli değerler alan (kuantize olmamış) ötelenme hareketi ile ilişkili enerjisi dahil edilmeden, (2.3) ifadesinde verildiği gibi yazılabilir.

$$E_{\text{top}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{dönü}} + E_{\text{titreşim}} \quad (2.3)$$

Molekülün kuantize değerler alan elektronik, dönü ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler aşağıda başlıklar halinde verilen spektrum türlerinin gözlenebilmesine olanak vermektedir.

**Dönme Spektrumları:** Elektronik ve titreşimsel olarak temel düzeyde bulunan bir molekülün dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin sonucu olarak gözlenen spektrumlardır. Genel olarak moleküllerin saf dönü geçişleri  $1\text{cm}^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$  aralığına

düŖer. Bu sınırlar mikrodalga bölgesi içinde yer aldığından saf dönü geçiŖleri mikrodalga spektroskopisi ile incelenir.

**Dönü-TitreŖim Spektrumları:** Elektronik olarak temel düzeyde bulunan bir molekül bir titreŖim düzeyinden bir üst titreŖim düzeyine uyarıldığında, aynı anda bir dönü enerji düzeyinden bir diğere de uyarılmış olabilir. Moleküllerin titreŖim enerji düzeyleri ve dönü enerji düzeyleri arasındaki geçiŖlerin eŖ zamanlı olarak gerçekteŖtiđi böyle durumlarda, Dönü-TitreŖim spektrumları elde edilebilmektedir. Bu geçiŖler sırasında ortama salınan veya ortamdan soğrulan fotonların enerjileri Kırmızı Altı (IR) bölge içinde yerleŖir. Dönme titreŖim spektrumları Kırmızı altı spektroskopisiyle ve Raman spektroskopisiyle incelenebilir.

**Elektronik Spektrumlar:** Bir elektronik düzeyde bulunan bir molekül aynı zamanda o elektronik düzey ile iliŖkili olan titreŖim veya dönü düzeylerinden birisine veya her ikisine birden uyarılmış durumda olabilir. Molekül söz konusu elektronik enerji düzeyinden bir baŖka elektronik enerji düzeyine uyarıldığında, eŖ zamanlı olarak geçiŖ yaptığı elektronik düzey ile iliŖkili olan yeni bir titreŖim veya yeni bir dönü enerji düzeyine yada her ikisine birden uyarılabilir. Moleküllerin elektronik enerji düzeyleri arasındaki bu geçiŖler elektronik spektrumların elde edilmesine olanak verir. Elektronik enerji düzeyleri arasındaki farklar, titreŖim ve dönü düzeyleri için belirlenenlere kıyasla çok daha büyük olup, aralarındaki geçiŖler sırasında ortama salınan veya ortamdan soğrulan fotonların enerjileri görünür bölge ve mor ötesi bölge sınırları içindedir. [10], [14]

## 2.4. MOLEKÜLER MODELLEME

Sahip oldukları elektronik ve konformasyonel yapılarına (üç boyutlu uzaysal görünümü) bağlı olarak, büyük boyutlu moleküllerin, özellikle gaz faz durumunda, oldukça fazla sayıda kararlı konformere sahip olabilecekleri literatürden bilinen bir gerçektir. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe ortamdaki kararlı konformerlerin çeŖitliliğinde artış gözlenirken, düşük sıcaklıklara doğru gidildiğinde, bu çeŖitlilikte önemli ölçüde azalma gözlenmesi olağan bir sonuçtur. Bir molekülün konformasyonel yapısı ile sahip olduğu yük dağılımı ve elektronik yapısı arasında doğrudan iliŖki

olduğu, konformasyonel yapının molekülün farklı fiziksel şartlar (sıcaklık, basınç, konsantrasyon vb.) altında kaydedilen deneysel elektronik, titreşimsel ve dönü spektrumları üzerinde önemli ve ayırt edici etkilerinin olacağı da yine literatürden bilinen temel bir bilgidir. Her ne kadar gaz faz durumuna kıyasla, katı ve sıvı faz durumlarında ortamdaki konformasyonel çeşitliliğin daha az olması beklense de, moleküler boyut büyüdükçe olası kararlı konformerlerin sayısı oldukça önemli değerlere ulaşabilir ve bu durum kaydedilen deneysel spektrumların doğru bir açıklamasının verilmesini çok ciddi bir biçimde güçleştirebilir. Neyse ki, günümüzde, bu gibi durumlarda, problemin çözümüne ışık tutabilecek olan çok değerli bir araca sahibiz, bu araç literatürde “Moleküler Modelleme (Molecular Modelling)” olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde kullanılan moleküler modelleme yöntemlerini, Moleküler Dinamik, Monte Carlo, Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Yöntemleri (Yarı Ampirik, Hartree-Fock SCF, Post SCF ve DFT elektronik hesaplama yöntemleri) olmak üzere dört ana grup altında toplayabiliriz.

Büyük boyutlu moleküllerin konformasyonel çeşitliliğini belirlemede klasik mekanik temele dayalı moleküler dinamik ve moleküler mekanik hesaplama yöntemleri önemli araçlar olurken, kuvantum mekaniksel temele dayalı olan elektronik yapı yöntemleri bir molekül için belirlenen olası kararlı konformerlerin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin doğru bir biçimde açıklanmasına olanak sağlayan araçlar olmuşlardır. Yukarıda dört ana başlık halinde verilen moleküler modelleme yöntemleri güçlü bir bilgisayar sistemi içinde kullanılarak, büyük boyutlu bir molekülün olası konformerleri, geometrik parametreleri, genel kuvvet alanı, yük dağılımı, elektriksel dipol momenti, elektronik enerjisi, titreşimsel modları ve onlarla ilişkili spektral verileri ve diğer birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri çok yüksek bir doğruluk kalitesi ile hesaplanabilir. Bunun yanı sıra bir molekülün ortamdaki diğer moleküller ile olan etkileşimleri ve olası kimyasal reaksiyonlar yine teorik moleküler modelleme yöntemi ile çok başarılı bir biçimde bilgisayar ortamında simüle edilebilir. Bu durum istenilen niteliklere sahip olan moleküllerin bilgisayar ortamında tasarımını, ve onların yapı–fonksiyon ilişkilerini belirlemeye olanak sağlamış ve buna bağlı olarak da günümüzde pek çok farklı bilimsel çalışma alanı için, özellikle de, ilaç tasarımı alanında moleküler modelleme yönteminin temel bir araç haline dönüşmesine neden olmuştur.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ

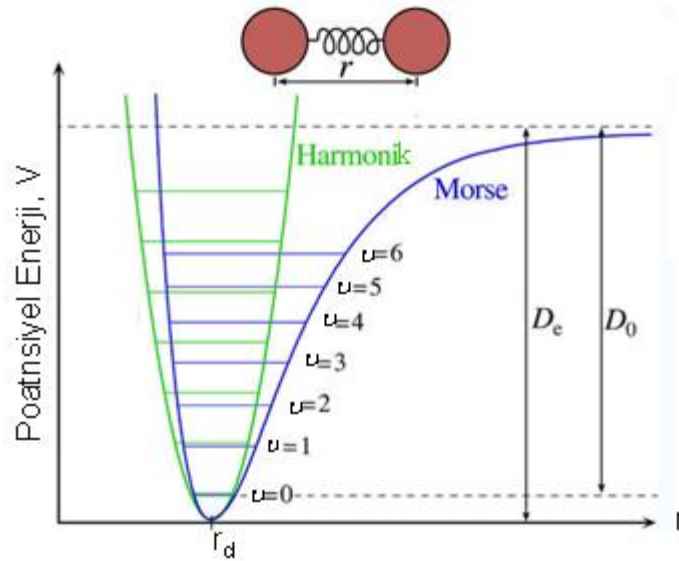
Az sayıda atomdan oluşan küçük boyutlu ve yüksek simetri özelliğine sahip moleküllere ait titreşim kiplerin sayısını ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Farklı olarak, çeşitli tipte bağ ve atomların içinde yer aldığı büyük boyutlu moleküllerin titreşim hareketleri, sahip oldukları elektronik ve konformasyonel yapı özelliklerine bağlı olarak, çok daha karmaşık olup, analiz edilmeleri oldukça güçtür. Bununla birlikte, bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısını belirlemek için genel bir yol her zaman mevcuttur. Üç boyutlu uzay içinde yer alan bir noktanın tanımı için üç koordinata ihtiyaç duyulur. Aynı şekilde N adet noktayı üç boyutlu uzay içinde tanımlamak için ise, toplam  $3N$  tane koordinat takımına ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan, verilen herbir koordinat, moleküldeki atomlardan birisi için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Bu yüzden N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$  adettir. Bir molekülün toplam hareketi, moleküldeki atomların hareket serbestliklerine bağlı olarak üç başlık altında toplanır ;

- Molekülün uzayda bir bütün olarak hareketi, bir başka deyişle molekülün kütle merkezinin ötelenmesi.
- Kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönme hareketi.
- Kütle merkezinin konumunu sabit tutacak biçimde moleküldeki herbir atomun diğer atomlara göre bağlı harmonik hareketi, bir başka deyişle molekülün titreşim hareketi.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, ötelenme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geriye kalan  $3N-6$  serbestlik derecesi atomlar arası hareketle ilgilidir, ve molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Doğrusal bir molekülde, moleküler eksen etrafındaki dönme

hareketi herhangi bir enerji gerektirmediğinden, molekül bu eksen etrafında dönü serbestliğine sahip değildir. Sonuç olarak, doğrusal moleküllerin dönme hareketi ile ilişkili yalnızca iki serbestlik derecesi bulunmaktadır. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N-5$ 'dir. İçerisinde doğrusal bir bölüm (fragment) bulunmayan bir molekül için toplam titreşimsel serbestlik  $3N-6$  dır. Titreşimsel serbestlik, titreşimsel kip ve titreşimsel mod kavramlarının üçü de aynı anlama gelip, karmaşık bir yapıya sahip olan moleküller titreşim hareketini oluşturan, birbirinden bağımsız temel bileşen hareketleri ifade ederler.

İki atomlu bir molekül ideal esnekliğe sahip olmayan (Hook yasasına tam olarak uymayan) bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütleden oluşan klasik mekanik bir sistem olarak kabul edilebilir ve bu sistemin titreşimsel hareketi son derece başarılı bir biçimde incelenebilir. Bu basit sistemin titreşim hareketi (normal titreşim modu) için, Şekil 3.1' deki mavi çizgi ile gösterilen anharmonik titreşici modeline benzer, bir potansiyel enerji (Morse Potansiyeli) ilişkisi söz konusudur.



Şekil 3.1: İki atomlu bir molekül için anharmonik ve harmonik titreşim modellerine ait potansiyel enerji eğrileri

Anharmonik titreşici modeline göre, çekirdekler arası uzaklık arttıkça çekirdekleri birbirine bağlayan kimyasal bağ giderek zayıflamakta ve sonunda bu kimyasal bağ kırılmaktadır. Titreşimsel hareketleri modellemede gerçekçi bir yaklaşım olmasına

karşın, anharmonik titreşici modeli çok sayıda atom ve farklı sertlik ve türden yaylardan oluşan büyük boyutlu bir klasik mekanik sistem için, ne yazık ki, kullanımını hiç de pratik olmayan bir araçtır. Bu nedenle, özellikle büyük boyutlu moleküllerin titreşimsel hareketlerinin klasik mekanik çerçevede modellenmesi için hali hazırdaki uygulanabilir tek araç “harmonik titreşici” modelidir. Bu model içinde, gerçekte olduğundan farklı olarak, moleküldeki atomlarının birbirlerine ideal esneklikteki yaylar ile bağlı olduğu ve sistemin denge konumu civarında, Hook Yasasına uygun olarak bir karmaşık harmonik hareket gerçekleştirdiği kabul edilir. Bu karmaşık titreşim hareketini oluşturan herbir bileşen ise normal titreşim modu olarak tanımlanmaktadır. Bir normal mod içine dahil olan tüm atomların titreşim hareketleri eş fazlı olarak gerçekleşir. Gerçekçi ancak büyük boyutlu moleküller için uygulanabilir bir yaklaşım olmayan anharmonik titreşici modeli içinde moleküle dışarıdan belirli bir enerji verildiğinde onu oluşturan kimyasal bağları kırmak mümkündür. Farklı olarak, gerçekçi olmayan, ancak tüm moleküler yapılar için uygulanabilir bir model olan harmonik titreşici modelinde, molekülü oluşturan atomlar sonsuz derin bir potansiyel kuyusu içindedir ve bu kuyu içinden hiçbir şekilde dışarı çıkamazlar, bir başka deyişle bu modele göre molekülü oluşturan kimyasal bağlar asla kırılmazlar. Her iki modeli karşılaştırdığımızda anharmonik titreşici modelinin molekülün gerçek yapısını çok daha iyi yansıttığı açıktır. Ancak anharmonik model ile bilgisayar ortamında moleküler titreşimleri modellemek iki atomlu moleküller için bile oldukça güç olan, daha büyük boyutlu moleküller için ise, çoğu zaman mümkün olmayan bir iştir. Normal titreşimlerin anharmoniklik karakteri birbirinden önemli derecede farklılaşabilir. Büyük kütleli atomlara ait titreşimlerin anharmoniklik karakteri son derece zayıfken, küçük kütleli atomların dahil olduğu normal titreşimlerin anharmonik karakteri oldukça yüksek olabilmektedir. Buna bağlı olarak, harmonik titreşici model, büyük kütleli atomların dahil olduğu titreşim hareketlerini modellemede hemen hemen anharmonik titreşici modeli kadar başarılı sonuçlar verebilirken, hafif atomların titreşimlerini modellemede ise deneysel verilerden son derece uzak sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Buna karşın, harmonik modelin ortaya koyduğu sistematik hatalar uygun bir ampirik ölçekleme yaklaşımı ile büyük ölçüde ortadan kaldırılabilir ve deneysel verilerle son derece uyumlu sonuçlar elde edilebilir. [11], [15]

## 3.2. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ İÇİNDE YER ALAN DENEYSSEL YÖNTEM VE KAVRAMLAR

Molekülerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri hakkında bilgi elde etmek amacıyla en yaygın olarak kullanılmakta olan deneysel yöntemlerinden birisi, enerji değerleri Kırmızı Altı (IR) spektral bölge içinde yerleşen fotonların oluşturduğu ışımlar göndererek onların titreşim hareketlerini uyarılmayı amaçlayan deneysel titreşimsel spektroskopidir. Moleküler titreşimlerin uyarılmasına bağlı olarak molekülerin yapı-fonksiyon ilişkileri üzerine, detaylı ve güvenilir veri sağlayan bu deneysel yöntem, Kırmızı-Altı (IR) ve Raman spektroskopisi olarak adlandırılan ve birbirinin tamamlayıcısı olan iki farklı tekniğin kullanıldığı bir spektroskopik yöntemidir.

### 3.2.1. Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı spektral bölge,  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki dalgasayılı veya  $0.75 \text{ }\mu\text{m}$  ile  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu fotonlardan oluşan ışımları içine alır. Bu spektral bölge de kendi içinde yakın, orta ve uzak IR olmak üzere üç alt bölgeye ayrılır. Açık tanımlamaları dalgaboyu ve dalgasayısı cinsinden aşağıda liste halinde verilen bu üç spektral bölge için, spektroskopik ölçüm yöntemlerin teknik ve uygulamaları birbirlerinden biraz farklıdır.

	Dalgaboyu ( $\lambda$ ) Aralığı, $\mu\text{m}$	Dalgasayısı ( $\bar{\nu}$ ) Aralığı, $\text{cm}^{-1}$
Yakın Kırmızı Altı	0,75 – 3	4000 - 10000
Orta Kırmızı Altı	3 – 25	400 - 4000
Uzak Kırmızı Altı	25 – 1000	400 - 10

1980' lere kadar, bir maddenin deneysel kırmızı altı spektrumunu kaydetmek için en yaygın olarak kullanılan spektrometreler, analizör olarak içlerinde "Kırınım ağı" adı verilen optik bileşenlerin kullanıldığı "dispersif" yönteme dayalı cihazlar idi. Bu teknik kullanılarak elde edilen spektrumun ise yatay eksenini dalgaboyu, dikey eksenini ise geçen ışımın yüzdesi oluşturmaktaydı. 1980' lerden itibaren ise, Fourier dönüşüm tekniğine dayalı FT-IR spektrometre cihazlarının kullanımındaki artışa bağlı olarak, çarpıcı gelişmeler olmuştur. Bu gelişmeler doğrultusunda, spektroskopik çalışmalarda dalgaboyu birimi ( $\text{\AA}$ ) nIn yerini dalgasayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) almıştır. Dalgasayısı ile dalgaboyu arasındaki ilişki aşağıda verilen bağıntıda gösterildiği gibidir.

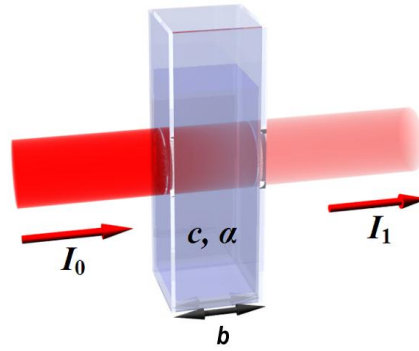
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.1)$$

Günümüzde Kırmızı Altı bölgede yapılan spektroskopik çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel spektrumun yatay eksenini dalgasaysısı oluştururken, dikey eksenini band şiddetinin bir ölçüsü olan soğurma oranı (absorbance) veya geçirme oranı (transmittance) olarak adlandırılan fiziksel nicelikler oluşturur.

Bir kırmızı altı spektrum, kırmızı altı spektral bölgede yer alan ışınım demetinin, bir madde tarafından çeşitli frekanslardaki bileşenlerinin soğurulması sonucunda bileşenlerin şiddetlerinde meydana gelen değişimin gösterilmesi esasına dayanır. Kırmızı Altı bölgedeki ışınımın bir molekül tarafından soğurulabilmesi için titreşimsel hareketin molekülün sahip olduğu dipol moment üzerinde değişime neden olması gereklidir. Ancak bu şart altında Kırmızı Altı spektrumda o titreşimsel mod ile ilişkili bir band gözlemek mümkündür.

Maddenin soğurduğu ışın miktarı madde ortamının yoğunluğuna ve ışınımın madde ortamında aldığı yola bağlılık gösterir. Madde ortamına gönderilen ışınımın soğurulma miktarı Beer – Lambert yasası olarak bilinen matematiksel bir ifade ile verilebilir.

**Beer-Lambert Yasası:** Bir katı madde tarafından iletilen ışınımın miktarının, maddenin kalınlığına bağlı olduğu, ilk defa 18. yüzyılda Johann Heinrich Lambert tarafından bulunmuştur. Katılar tarafından iletilen madde miktarı ile madde kalınlığı arasındaki ilişkinin aynı zamanda çözeltiler içinde geçerli olduğu 19. yüzyılda August Beer tarafından bulundu.



Şekil 3.2: Bir madde ortamından geçen ışınımın soğurulması sonucu şiddetindeki azalma ( $I_0$  = Gelen ışınımın şiddeti,  $I_1$  = Geçen ışınımın şiddetini temsil ediyor.)



Beer-Lambert yasasına göre gelen ışının şiddeti ile geçen ışının şiddeti arasındaki ilişki (3.2) bağıntısı ile verilmektedir.

$$I = I_0 e^{-abc} \quad (3.2)$$

Bu bağıntıda;  $b$  = Işının madde ortamında aldığı yolu

$a$  = Maddeye bağlı soğurma katsayısını

$c$  = Madde ortamının yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-abc} \quad (3.3)$$

$\frac{I}{I_0} = T$  , geçiş oranı (transmittance) olarak tanımlanır.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-abc} = T \quad (3.4)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = \ln e^{-abc} \quad (3.5)$$

$$-\ln T = \ln \frac{1}{T} = abc \quad (3.6)$$

(3.6) bağıntısında verilen  $\ln \frac{1}{T}$  terimi soğurulma oranı (absorbance) olarak tanımlanır

ve (3.6) ifadesinde verildiği gibi “A” harfi ile temsil edilir. Soğurma oranı, madde ortamında ilerleyen ışının soğurulma yüzdesini ifade eder. [11], [17]

$$\ln \frac{1}{T} = abc = A \quad (3.7)$$

### **Klasik Mekaniksel Görüş Altında Deneysel IR Spektrumunun İncelenmesi**

Soğurma spektrumunun klasik açıdan açıklamasına göre, madde ortamına gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile madde ortamını oluşturan moleküllerin elektriksel dipol momenti arasındaki etkileşmenin sonunda elektromanyetik dalganın yayımlandığı yada soğurulduğu kabul edilir. Molekül temel

titreşim düzeyinden 1. uyarılmış titreşim düzeyine uyarıldığında, bu geçişe bağlı olarak titreşim modlarından birisi ile ilişkili olarak molekülün kaydedilen soğurma spektrumunda bir temel band'ın gözlenebilmesi (Kırmızı Altı aktiflik), öncelikle molekülün elektriksel dipol momentin söz konusu titreşim moduna bağlı değişiminin sıfırdan farklı değer alması zorunludur.

Klasik görüşe göre, iki atomlu bir molekülün bağ gerilme titreşimi, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütlede oluşan mekanik bir sistem ile modellenenir. Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yayın eksenini yönünde çekilip bırakılması basit harmonik hareket denen olaya neden olur.

Bir yayın ucuna bağlı m kütleli parçacığın titreşimini göz önüne alalım. Yayın ucundaki kütle yayın eksenini yönünde çekildiğinde denge halinden x kadar uzaklaştırılırsa yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F, x ile orantılı olur. Hook kanunu olarak bilinen bu ifade aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$F = - kx \quad (3.8)$$

k = Kuvvet sabiti olup, yayın esnekliği özelliği hakkında bilgi verir.

Harmonik titreşici modeli Hook yasası ve Newton'un ikinci kanunu çerçevesinde incelenerek, iki atomlu bir molekül için titreşim frekansı (3.9) bağıntısındaki gibi verilir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.9)$$

Bu ifadede "k" iki atomu birbirine bağlayan yayın (kimyasal bağın) kuvvet sabiti, "μ" ise açık ifadesi (3.10) da verilen iki atomun kütlelerine bağlı olarak yazılan indirgenmiş kütle temsil etmektedir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.10)$$

Buna göre iki atomlu bir molekülün frekansı, atomların kütlelerine ve atomları birbirine bağlayan yayın kuvvet sabitine bağlı olarak verilmektedir. Ancak çok atomlu

moleküllerde enerji ifadesi yazılmak istendiğinde durum iki atomlu moleküllerdeki kadar basit olmayacaktır. Çünkü çok atomlu moleküller ele alındığında, moleküldeki kimyasal bağların sayısında artış gösterecek ve buna bağlı olarak bu bağları temsil eden yayların sayısında artacaktır. Bu sebepten, çok atomlu moleküllerin frekans hesabına ilişkin J. Wilson tarafından GF Matris yöntemi geliştirilmiştir.

### **Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Deneysel IR Spektrumunun İncelenmesi**

Kuantum mekaniksel görüşe göre, bir molekülün IR spektrumunda gözlenen bandlar, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin bir sonucudur. Bir molekülün titreşim modlarından biri ile alakalı iki enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı sıfırdan farklı değer alıyorsa, söz konusu olan titreşim modu IR spektrumunda gözlenebilen aktif bir mod olarak tanımlanır. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş dipol momentini (3.11) bağıntısı ile verilmektedir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_m d\tau \quad (3.11)$$

Bu ifadede,  $\Psi_n$  ve  $\Psi_m$  üst ve alt titreşim enerjilerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını,  $\vec{\mu}$  ise elektriksel dipol momentini temsil etmektedir.

İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı  $|\vec{\mu}_{nm}|^2$  ile tanımlıdır. O halde molekülün “m” titreşim enerji düzeyinden “n” titreşim enerji düzeyine geçebilmesi için geçiş dipol momentinin yani  $\vec{\mu}_{nm}$  ifadesinin sıfırdan farklı bir değer alması gerekir. Molekülün dipol momentini, titreşim hareketi sırasında molekülün bağ uzunluğundaki uzama ve kısalmaya bağlı olarak değişim gösterecektir. Dipol momentini denge konumu civarındaki küçük titreşimler için Taylor serisine açılırsa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\vec{\mu}(r) = \mu_0 + \left( \frac{d\vec{\mu}}{dr} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\vec{\mu}}{dr^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (3.12)$$

Bu bağıntıda, “ $\mu_0$ ” molekülün denge konumundaki dipol momentini, “q” ile verilen denge konumundan sapma miktarı ise, herhangi bir andaki bağ uzunluğu olarak tanımlanan “r” terimi ile denge konumundaki bağ uzunluğu olarak tanımlanan “ $r_d$ ” teriminin arasındaki farktır.

(3.12) bağıntısında  $\bar{\mu}(r)$  için verilen ifadenin ilk iki terim ele alınarak (3.11) bağıntısında yerine koyulursa aşağıdaki bağıntılar elde edilir,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \mu_0 \psi_m d\tau + \int \psi_n^* \left( \frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 q \psi_m d\tau \quad (3.13)$$

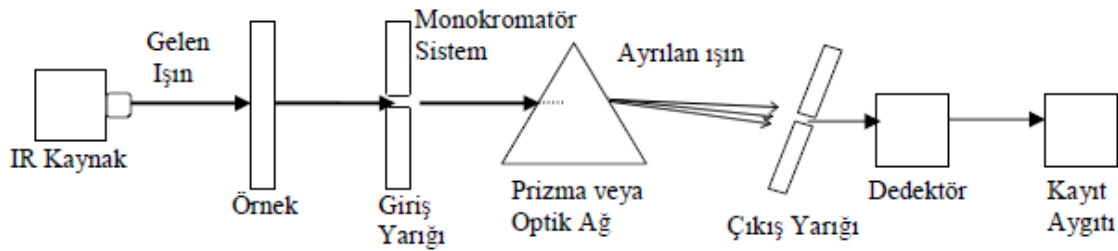
$$\bar{\mu}_{nm} = \underbrace{\bar{\mu}_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau}_{1. \text{terim}} + \underbrace{\left( \frac{d\bar{\mu}}{dr} \right)_0 \int \psi_n^* q \psi_m d\tau}_{2. \text{terim}} \quad (3.14)$$

(3.14) bağıntısında verilen 1. terim iki farklı titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonlarının birbirine dik oluşundan dolayı sıfırdır. Bunun yanısıra, molekülün Kırmızı altı (IR) spektrumunda aktif bir band olarak görülebilmesi için molekülün geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı bir değer alması gereklidir. Bu nedenle IR aktiflik için, 2. terimde yer alan dipol momentin birinci türevi yani  $(d\bar{\mu}/dr)_0$  ifadesi sıfırdan farklı bir değer almalıdır. Başka bir deyişle, molekülün titreşimi sırasında değişen bir dipol momentini olmalıdır. Bu durumda kırmızı altı spektrumunda simetrik titreşim modlarının zayıf, antisimetrik titreşim modlarının ise şiddetli bandlar olarak gözlenmesi beklenir. Çünkü simetrik titreşimler molekülün dipol momentinde büyük ölçüde değişime neden olmazken, antisimetrik titreşim modları molekülün dipol momentini büyük ölçüde değiştirebilirler. Ayrıca  $\int \psi_n^* q \psi_m d\tau$  integral ifadesininde sıfırdan farklı bir değer alması gereklidir. Bu şartın sağlanabilmesi için integral içindeki çarpımın  $(\psi_n^* q \psi_m)$  çift fonksiyon olması gerekir. Bütün vektörler tek fonksiyonlar ile ifade edilir. Buna göre çarpım sonucunun çift fonksiyon olması için, çarpımda bulunan dalga fonksiyonlarından biri çift, diğeri ise tek fonksiyon olmalıdır. Bu durum, izinli (ışıklı) geçiş kuralını beraberinde getirir. Buna göre harmonik titreşici modelinde izinli olan geçişler, titreşim kuantum sayıları arasındaki farkın  $\Delta v = \pm 1$  şartını sağladığı geçişlerdir. Anharmonik titreşici modeli çerçevesinde düşünürsek, geçişin izinli olabilmesi için  $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$  şartı sağlanmalıdır. [16], [17], [18], [19]

### 3.2.2. Kırmızı Altı (IR) Spektrometreleri

#### Dispersif Spektrometreler

Dispersif spektrometreler, karmaşık bir elektromanyetik ışınımı bileşenlerine ayırmak için prizma veya kırınım ağı gibi ortamlardan yararlanan spektrometrelerdir. Şekil 3.3' de tipik bir dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü verilmektedir.



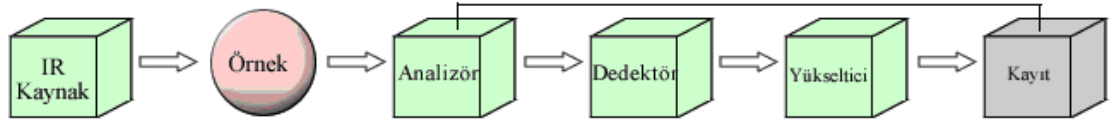
Şekil 3.3: Bir dispersif spektrometrenin temel bileşenleri

Şekil 3.3' de görüldüğü gibi incelenmek istenen örnek üzerine gelen iki veya daha fazla bileşene sahip bir karmaşık ışınım prizmada dispersiyona uğradıktan sonra ışınlar uygun bir dedektör ile ışınım bileşenlerinin analizi sonucunda örneğin, deneysel Kırmızı Altı spektrumu elde edilir. Elde edilen spektrumun kalitesi ise prizmanın veya kırınım ağının ayırma gücüne bağlıdır. Prizma veya kırınım ağının ayırma gücünü arttırabilmek için, giriş yarığının genişliğinin mümkün olduğunca daraltılması gerekir. Ancak bu durumda dedektöre ulaşacak olan ışık şiddeti büyük oranda azalma gösterir. Bu sebepten dolayı ayırma gücünün yüksek olması için yüksek ışık şiddetine sahip bir kaynağın kullanılması gerekmektedir. Bu dispersif spektrometreler için bir dezavantaj durumdur. Bunun dışında dispersif spektrometrelerin, ayrılan ışınlar için ayrı ayrı ölçüm alması ve bunun sonucunda spektrum elde etmek için sürenin çok uzun olması gibi bir dezavantajda sahiptir. Ayrıca, kullandıkları dispersif ortamın (kırınım ağı veya prizma) özelliklerinin her spektrum bölgesinde aynı hassasiyetle çalışmalarına imkan vermemesi bu spektrometrelerin bir diğer önemli dezavantajını oluşturmaktadır.

Dispersif spektrometrelerde karşılaşılan bu dezavantajlar, Fourier dönüşüm (FT) spektrometrelerin kullanıma girmesiyle çok büyük ölçüde ortadan kaldırılmıştır.

Kırmızı altı spektral bölgede çalışan bir Fourier dönüşüm spektrometresi FT – IR spektrometresi olarak adlandırılır.

Kırmızı Altı spektrometreler titreşim – yapı analizlerinde ve bileşik tanımlamasında kullanılan temel araçlardan birisidir. Kırmızı altı spektrometreleri, bir IR ışınının yolu üzerindeki bir örnekten farklı IR frekanslarının soğurulmasını ölçerler ve bunun sonucunda soğurma spektrumu verirler. Bir soğurma spektrometresi için aşağıdaki gibi şematik görüntü verilebilir.



Şekil 3.4: Bir dispersif IR spektrometresinin blok diagramı

**Kaynak:** 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen ve IR bölge içinde tüm frekans değerleri için fotonlar üretebilen (siyah cisim özelliği seğileyen) bir tür seramik malzemedir. Temel titreşim bandlarının incelendiği bölge olan orta IR bölgede inceleme yapmak için kullanılan IR kaynak genellikle Nernst ve Globar çubuklarıdır.

**Örnek:** İnfrared spektrumunda incelenecek olan örnek katı ise, seçimi tamamen çalışılacak örnek ile alakalı olan üç yöntem vardır. Bu yöntemler alkali halid diskler, mull yöntemi ve filmlerdir. Bu yöntemlerden ilki olan alkali halid disk yönteminde, birkaç mg'lık katı haldeki örnek 100 -200 mg'lık alkali halid tozu ile karıştırılır ve karışım ağıt havanda iyice öğütülür. Daha sonra 10 ton/inç<sup>2</sup> lik basınç altında bir süre bekletilir. Böylece şeffaf bir disk elde edilmiş olur. Bu yöntem için en çok kullanılan alkali halid orta infrared bölgede hiçbir soğurma bandı olmayan KBr (potasyum bromür)'dir. Mull yöntemi olarak bilinen örnek hazırlama tekniğinde ise, sıvı parafin olarak da bilinen nujol kullanılır. Bu yöntemde, katı örnekler (yaklaşık 50 mg) 1-2 damla nujol ile karıştırılarak yoğun bir süspansiyon elde edilir. Diğer bir yöntem olan filmlerin elde edilmesinde ise uygun bir çözücü kullanılarak çözünen örnek buharlaştırılır ve kurduğunda ince bir film tabakası elde edilir. İncelenecek örnek sıvı ise, mümkün olduğunca polar olmayan ve infrared ışınımını güçlü bir şekilde soğurmayan uygun bir çözücü madde kullanılarak çözelti haline getirilebilir. Ancak

uygun bir çözücüsü yok ise bir damla çalışılacak sıvı aynı cins iki IR plakasına sıkıştırılarak örnek hazırlanır.

**Analizör (Monokromatör):** Dispersif tipteki bir spektrometre kullanılarak yapılan bir ölçümde, örnek üzerine gönderilen kırmızı altı bölgedeki ışınlar analizör vasıtası ile dalgaboylarına ayrılırlar. Analizör olarak prizma veya kırınım ağı kullanılır. Bu tür spektrometrelerde kullanılan en yaygın prizma malzemesi  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki infrared radyasyonunu geçiren NaCl (sodyum klorür) 'dir.  $650 \text{ cm}^{-1}$  'in altında kalan bölgede çalışabilmek için KBr ve CsI kullanılarak dizayn edilen dispersif spektrometreler tercih edilir. Prizmaların yaygın kullanımı, teknolojileri ucuz ve çözme güçleri yüksek düzeyde olan kırınım ağlarının üretilmeye başlandığı 1960'lı tarihler itibariyle azalmaya başlamıştır. Analizör olarak kırınım ağı kullanılan dispersif spektrometrelerde ayırma gücü prizmaya göre çok yüksektir.

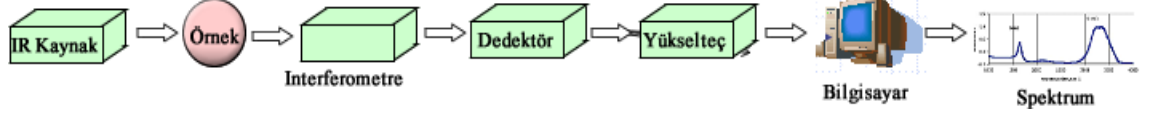
**Dedektör:** Analizörden gelen farklı frekanslardaki ışın demetleri ayrı ayrı dedektör üzerine düşürülerek foton enerjilerine ve ışın demetlerinin şiddetlerine bağlı olarak elde edilen bilgi kümesi, elektrik sinyali olarak daha uygun ve kullanılabilir bir başka forma dönüştürülür. Dedektörler üzerine gelecek olan radyasyona karşı hassas olmalıdırlar ve çok kısa zamanda gelen bilgiyi kayıt cihazına göndermelidirler. IR dedektörleri genel olarak üç tiptir. Bunlar, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler ve diğer özel bir termal dedektör olan fotoiletken dedektörlerdir.

**Yükseltici:** Analizörden dalgaboylarına göre ayrıştırılmış demetler halinde dedektöre ulaşan IR ışınımının dedektör tarafından elektrik sinyallerine dönüştürülmesinin ardından, elde edilen zayıf elektrik sinyallerinin şiddetleri yükseltici adı verilen cihazlar kullanılarak yükseltilir. [15], [16]

### **Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometreleri**

Fourier spektrometreleri, her spektrum bölgesinde aynı kalitede ve kullanılan dedektöre bağlı olarak istenilen spektral bölgede çalışabilme gibi imkanlar sağlamaktadır. Fourier dönüşümlü spektrometreler hız, yüksek ayırma gücü, hassasiyet gibi özellikleri bakımından ortaya koyduğu avantajlardan dolayı günümüzde dispersif

spektrometrelerin yerini almıştır. Şekil 3.5’ de bir FT-IR spektrometresinin blog diyagramı görülmektedir.

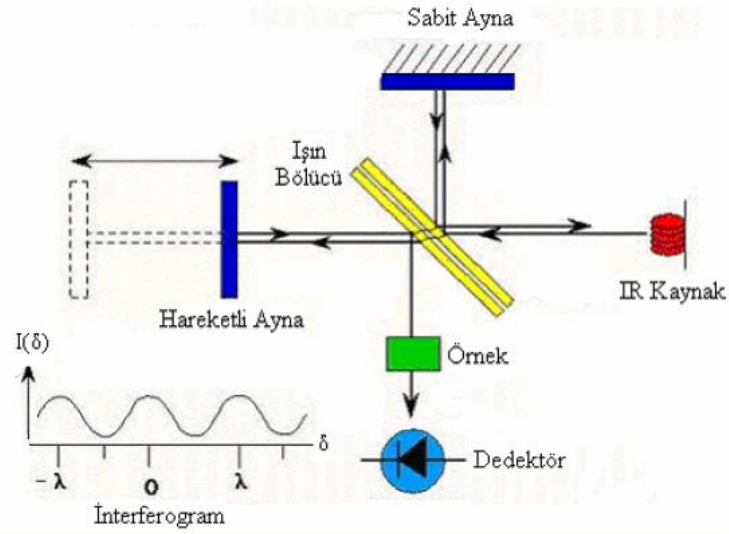


Şekil 3.5: Bir FT-IR spektrometrenin blog diyagramı

IR bölgede kullanılmak üzere geliştirilen FT-IR spektrometreleri kaynaktan gelen ışını, girişim deseni vermek üzere iki ayrı ışın demetine ayırır, ve ardından elde edilen girişim deseninin matematiksel olarak frekans skalasında bir spektruma dönüştürülmesi işlemi matematiksel bir yöntem olan Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir. Kısaca özetlemek gerekirse, Fourier dönüşüm tekniğini kullanan bir spektrometre iki aşamada spektrumu oluşturur; İlk aşama interferogram (girişim deseni) ’in elde edilmesi işlemidir. Sonraki aşama ise, dedektör üzerinde oluşturulan interferogramın bilgisayar ortamında Fourier dönüşümü ile spektruma dönüştürülmesi işlemidir.

**İnterferogramın Elde Edilmesi:** İnterferogram, aynı kaynaktan gelen ve şiddetleri eşit olan iki ışın demetinin uzayın bir noktasında üst üste gelerek oluşturduğu girişim desenidir. Eğer iki ışın arasındaki faz farkı harmonik olarak değiştirilirse, girişim desenide bununla ilişkili olarak aynı harmonik fonksiyon ile değişim gösterir. Girişimi oluşturacak olan iki ışın arasındaki faz farkı bir sinüs fonksiyonu biçiminde değiştirilir ve bu iki ışın dedektörde üst üste bindirilirse dedektörün ölçeceği şiddet değeri faz farkının sinüs fonksiyonu şeklinde olur. Bir başka deyişle, dedektör tarafından faz farkının fonksiyonu olarak ölçülen ışık şiddeti ‘interferogram’ olarak tanımlanır. İnterferogram elde etmek amacıyla FT-IR türü spektrometreler içinde günümüzde en yaygın olarak kullanılan interferometre tipi Michelson interferometresidir. Şekil 3.6’ bir Michelson interferometresinin bileşenlerini göstermektedir.





Şekil 3.6: Michelson interferometresi

Şekil 3.6’ da görülen Michelson interferometresi birbirine dik, birisi hareketli diğeri sabit iki aynadan ve bir ışın bölücüden oluşmaktadır. IR kaynaktan yarı geçirgen özelliğe sahip olan ışın bölücüsüne gelen ışının yarısı geçirilip, diğer yarısı yansıtılmaktadır. Bu ışınlardan birisi düşey doğrultuda bulunan hareketli aynaya yansıtılır, ikincisi ise yatay doğrultuda ışın bölücüyü geçerek sabit aynaya gider. Daha sonra hareketli ve sabit aynadan tekrar yansıtılan bu iki ışın demeti ışın bölücüde birleşerek bir girişim meydana getirmiş olurlar.

Michelson interferometresinde hareketli aynanın ileri geri hareketi sonucunda iki ışın farklı yollar kateder ve böylece optik yol farkı oluşur. Optik yol farkı  $\delta$  olmak üzere, hareketli ayna ortam içinden geçtiğinden optik yol farkı  $2x$  kadar olur. Hareketli ayna kaynaktan gelen ışının dalga boyunun dörtte biri uzaklığına yerleştirilirse yani  $x=\lambda/4$  olursa optik yol farkı  $\delta=\lambda/2$  olur. Bu durumda iki ışın yıkıcı girişim yaparak birbirini yok ederler ve dedektör sinyalinin şiddeti  $I(\delta)=0$  olur. Hareketli ayna dalga boyunun yarısı kadar mesafeye yerleştirilirse optik yol farkı  $\delta=\lambda$  olur. Bu durumda ise yapıcı girişim meydana gelir. İnterferometredeki hareketli ayna ve sabit aynanın ışın bölücüyü uzaklığı aynı ise yani optik yol farkı  $\delta=0$  olduğu durumda dedektörde toplanan iki ışın aynı fazda olacak ve birbirini kuvvetlendirerek dedektör sinyalinin şiddeti  $I(\delta)$  maksimum olacaktır. Özetle, yol farkı  $\lambda$ ’nın tam katlarına eşit olduğunda maksimumlar, yarım katlarına eşit olduğunda ise minimumlar görülecektir.

**Spektrumun Elde Edilmesi:** Elde edilen interferogramın spektruma dönüştürülmesi işleminde tamamen matematiğe dayalı bir teknik olan Fourier dönüşüm metodu kullanılmaktadır. Dedektöre ulaşan  $\bar{\nu}$  dalga sayılı tek bir bileşen için dedektörde algılanan şiddet bir kosinüs fonksiyonuna bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir.

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \quad (3.15)$$

Bu bağıntıda verilen  $B(\bar{\nu})$  terimi interferogramdaki her bir bileşenin şiddetini ve  $\delta$  terimi ise hareketli aynanın bir tam periyodu içinde aldığı yolu göstermektedir. Ancak interferogram farklı dalga sayılarına sahip olan iki veya daha fazla bileşen içermektedir. O halde 0 ile  $+\infty$  arasında bütün frekansları içerecek şekilde interferogram için aşağıdaki gibi matematiksel bir bağıntı yazılabilir.

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\bar{\nu} \quad (3.16)$$

Bu bağıntı dedektörde algılanan şiddetin hem frekansa hem de yol farkına bağlı olarak ifade edilebileceğini gösteriyor. Bu ifadeye Fourier dönüşüm metodu uygulandığında (3.17) bağıntısı ile verilen spektrum ifadesi elde edilmiş olur.

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cdot d\delta \quad (3.17)$$

Bu ifade, yatay eksenini dalgasayısını ( $\bar{\nu}$ ), düşey eksenini ise bileşenlerin şiddet değerlerini ( $B(\bar{\nu})$ ) gösteren, karmaşık ışın bileşenlerinin her birinin şiddetine ilişkin piklerin yer aldığı spektrumun elde edilmesinde kullanılır. [11], [17]

### 3.2.3. Raman Spektroskopisi

Işın geçirgen bir ortamdan geçerken, ortamdaki moleküller, gelen ışın demetinin bir kısmını çeşitli yönlere doğru saçarlar. Saçılan ışınımın frekansında bir değişim gözlenmiyor ise bu saçılmalar Rayleigh saçılmaları olarak bilinir. Ancak 1928 yılında bu görüşten farklı olarak Hintli bir bilim adamı olan C.V. Raman tarafından, belirli moleküller tarafından saçılan ışının ufak bir kısmının frekansının gelen ışığınkinden farklı olduğu ve buna ilaveten frekansdaki bu kaymaların saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğu bulundu.

Raman olayında, madde üzerine madde moleküllerinin soğuramayacağı bir frekansta yani geçirgen olduğu bölgede (görünür bölge veya UV bölgede) monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağı gönderilerek oluşan saçılım incelenir. Bunun sonucunda elde edilen Raman spektrumlarında, dikey eksen gelen ışın demetinin dalga boyundan bağımsız olarak Raman kaymalarının şiddetini gösterirken, yatay eksen ise genellikle, dalgasayısı kayması olup saçılan ışının ve kaynağın dalga sayıları arasındaki fark olarak tanımlanır. Gelen ışın demeti ile saçılan ışının arasındaki fark orta-IR bölgesindeki dalga boylarına karşılık gelmektedir. Bir saçılma spektrumu veren Raman tekniği ile bir soğurma spektrumu veren IR tekniği aynı amaca hizmet etmektedirler, ancak IR aktiflik ve Raman aktiflik koşulları birbirinden farklılık gösterir. Bu sebepten ötürü bu teknikleri birbirinin rakibi olarak değil, birbirinin tamamlayıcısı olarak görmek daha doğru olacaktır.

Raman spektrumlarında gözlenen bandlar üç gruba ayrılır. Bu bandlar, Rayleigh çizgisi, Stokes çizgileri ve Antistokes çizgileri olarak isimlendirilir. Bu bandların arasında en şiddetli olarak gözlemlendiğimiz Rayleigh çizgisi, gelen ışınım ile aynı frekansa sahip olan saçılan ışınlar tarafından oluşturulur. Rayleigh çizgisinden daha küçük dalgasayılarında çıkan, stokes çizgileri, gelen ışınımın enerjisinden daha küçük enerjili ışınlar tarafından oluşturulur. Rayleigh çizgisinden daha büyük dalgasayılarında gözlenen Antistokes çizgileri ise gelen ışınımın enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan saçılan ışınlar tarafından oluşturulurlar. Saçılan ışınların frekansları (3.18) bağıntısında verildiği gibi tanımlanır.

$$v_{\text{gözlenen}} = v_{\text{gelen ışınım}} \pm v_{\text{molekül}} \quad (3.18)$$

Bu bağıntıda verilen  $v_{\text{gelen ışınım}}$  terimi saçılma olayında kullanılacak monokromatik ışınımın frekansını temsil ediyor.  $v_{\text{molekül}}$  terimi ise molekülün titreşim veya dönü enerjilerinden herhangi birisini veya ikisini birlikte temsil edebilir.

### **Klasik Mekaniksel Görüş Altında Deneysel Raman Spektrumunun İncelenmesi**

Bir elektromanyetik dalga bir maddeye gönderildiğinde maddeyi oluşturan moleküllere ait elektron ve çekirdekler elektromanyetik dalganın oluşturduğu elektrik alanın etkisi ile Coulomb yasası gereğince zıt yönlerde hareket edeceklerdir. Böylece molekülün yük dağılımı ve kutuplanması değişecektir. Molekülün yük dağılımındaki bu değişimin sonucu olarak indüklenmiş bir dipol moment meydana gelir. İndüklenmiş dipol

moment, gelen elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörüne bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\vec{\mu}_{\text{indüklenmiş}} = \alpha \vec{E} \quad (3.19)$$

Bu bağıntıda verilen  $\alpha$  terimi, molekülün gerilme ve sıkışma durumuna göre değişim gösteren kutuplanma tensörünü (elektromanyetik dalganın ilerleme yönüne bağlı olarak elemanları belirli değerler alan üç boyutlu bir matris) temsil etmektedir.

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

(3.19) bağıntısındaki  $\vec{E}$  terimi ise, elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörü olup, bir sinüs fonksiyonu şeklinde harmonik olarak değişmektedir. Bu elektrik alan vektörü aşağıdaki bağıntıda verilmiştir.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.21)$$

Bu ifadedeki  $\nu$  gelen elektromanyetik dalganın frekansını,  $E_0$  ise elektromanyetik dalganın genliğini göstermektedir. (3.20) bağıntısında verilen kutuplanma tensörünü, molekülün denge konumu civarında küçük titreşimleri göz önünde bulundurularak, Taylor serisine açıldığında (3.22) bağıntısı elde edilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right) Q^2 + \dots \quad (3.22)$$

Bu ifadede verilen birinci terim olan  $\alpha_0$ , denge konumunda molekülün kutuplanma yakınlığını, ikinci terimde verilen  $(\partial \alpha / \partial Q)_0$  terimi Q normal titreşim moduna göre kutuplanmanın birinci türevini yani titreşim modunun kutuplanma üzerinde yarattığı değişimi gösterir. Üçüncü ve sonraki terimlerin etkisi ilk iki terime göre çok küçük olduğundan ihmal edilecektir

İki atomlu moleküllerde bir tane titreşim yani tek bir Q vardır. Çok atomlu moleküllerde ise Q sayısı yani titreşim sayısı  $3N-6$  tanedir. Q normal titreşim modu için bir ifade aşağıdaki gibi verilebilir.

$$Q=Q_0.\sin(2\pi\nu_m t) \quad (3.23)$$

(3.23) bağıntısındaki  $\nu_m$  terimi molekülün titreşim frekansını göstermektedir. (3.23) bağıntısı (3.22) bağıntısında yerine koyulursa, kutuplanma yatkinlığı ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cdot \sin(2\pi\nu_m t) \quad (3.24)$$

(3.21) ve (3.22) bağıntıları, (3.19) bağıntısında yerine koyulduğunda ise molekülün indüklenmiş dipol momenti için yeni bir ifade (3.25) bağıntısı ile verilebilir.

$$\vec{\mu}_{indüklenmiş} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \vec{E}_0 Q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \sin(2\pi\nu_m t) \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.25)$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \vec{E}_0 Q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] \quad (3.26)$$

$\Downarrow$   
Rayleigh saçılması

$\Downarrow$   
Stokes saçılması

$\Downarrow$   
Antistokes saçılması

Gelen elektromanyetik dalga ile indüklenen dipol moment, molekülün titreşim modlarından birisi tarafından değişime zorlanırsa başka bir değişle molekülün titreşimi sırasında değişen bir kutuplanma yatkinlığı varsa  $[(\partial\alpha/\partial Q)_0 \neq 0]$  Raman saçılmaları olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmaları gözleniyor demektir.

Klasik mekanik görüş altında, saçılma spektrumunda gözlenecek olan Stokes ve Antistokes çizgilerinin şiddetlerinin eşit olması gerekir. Ancak deneysel sonuçlara bakıldığında Stokes çizgilerinin antistokes çizgilerinden daha şiddetli olarak gözlemlendiği ortaya çıkar. Buna ek olarak klasik mekanik görüş altında Stokes ve Antistokes spektrum bileşenlerinin sıcaklıkla olan değişimi açıklanamamaktadır.

### **Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Deneysel Raman Spektrumunun İncelenmesi**

Molekül,  $h\nu_0$  enerjili fotonlar ile bombardıman edildiğinde foton ile molekül arasında elastik veya inelastik çarpışma olmak üzere iki türlü çarpışma gerçekleşebilir. Elastik çarpışma söz konusu ise, enerji korunumu sebebiyle enerji soğurması gerçekleşmeyecek ve saçılan fotonun frekansı değişmeyerek gelen fotonun enerjisine eşit olacaktır. İnelastik çarpışma söz konusu olduğunda ise, enerji korunumu şartının olmaması sebebiyle  $h\nu_0$  enerjili fotonlar kuantum şartlarına uygun bir şekilde iki titreşim düzeyi arasındaki enerji farkı kadar molekülden enerji alacaktır veya enerji aktaracaktır.

Foton ve molekülün çarpışma öncesi ve sonrası enerji korunum ifadesini yazarsak aşağıdaki gibi bir bağıntı elde edilir.

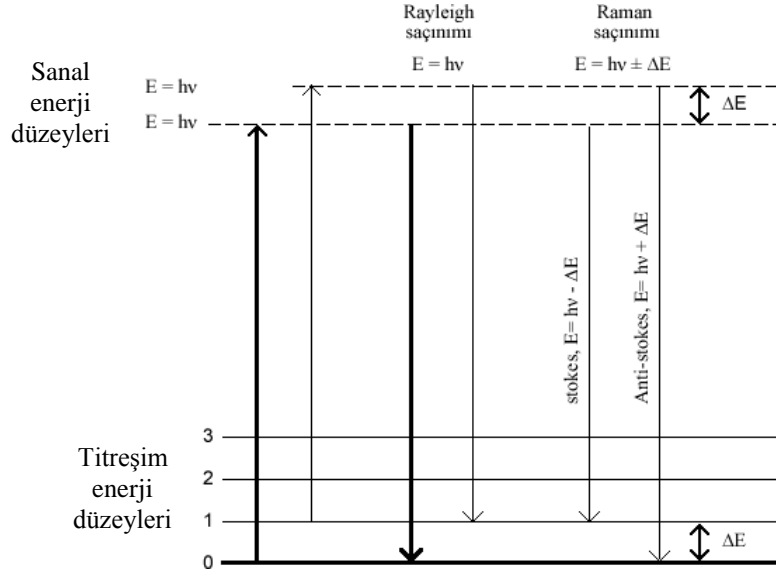
$$h\nu_0 + E_m = h\nu_s + E_n \quad (3.27)$$

(3.27) bağıntısında,  $h\nu_0$  gelen fotonun enerjisini,  $E_m$  molekülün çarpışma öncesinde titreşim, dönü ve elektronik enerjisini,  $h\nu_s$  saçılan fotonun enerjisini,  $E_n$  ise molekülün çarpışma sonrasında titreşim veya dönü enerjisini temsil etmektedir.

Molekül ile fotonların elastik çarpışması durumunda molekülün enerjisinde bir değişim gözlenmeyecektir. Bu durumda  $E_m = E_n$  ve  $\nu_0 = \nu_s$  olacaktır. Bu şekilde gerçekleşen saçılmaya **Rayleigh saçılımı** denir.

Molekül taban enerji düzeyinden daha yüksek kararsız bir düzeye (sanal bir düzey) çıkarak, yeniden taban enerji düzeyinden farklı bir düzeye düştüğünde **Stokes saçılması** gerçekleşir. Bu durumda  $E_m < E_n$ ,  $\nu_0 > \nu_s$ 'dir ve inelastik bir çarpışma söz konusu olur.

Eğer molekül başlangıçta uyarılmış titreşim enerji düzeyindeyse, gelen ışının etkisiyle daha yüksek kararsız bir düzeye (sanal düzey) çıkacak ve sonrasında ise yine taban titreşim enerji düzeyine geri dönecektir. Bu saçılmaya ise, **Antistokes saçılması** adı verilir. Bu durumda  $E_n < E_m$ ,  $\nu_0 < \nu_s$ 'dir ve inelastik çarpışma söz konusudur.



Şekil 3.7: Rayleigh ve Raman saçılımının esası

Şekil 3.7’ de verilen enerji seviye diyagramı, Raman ve Rayleigh saçılmalarının oluşum mekanizmasını göstermektedir.

Bir ortamdaki tanecik nüfusunun enerji düzeylerine göre dağılımını veren Boltzman dağılım fonksiyonuna göre, düşük sıcaklık değerlerinde üst enerji düzeylerindeki tanecik nüfusları normal koşullar altında alt enerji düzeylerindeki tanecik nüfuslarına kıyasla daima belirgin derecede daha küçüktür. Bunun sonucu olarak, Raman spektrumunda Antistokes geçişlere bağlı olarak gözlenen bandların şiddetleri, Stokes geçişlerle bağlı olarak gözlenenlere oranla çok daha zayıf olacaktır. Ortamın sıcaklığı arttırılırsa üst enerji düzeylerinin nüfuslarında Boltzman dağılımı ile ifade edilebilen bir artış gösterecektir. Bu artışın sonucu olarak Raman spektrumundaki Antistokes bandlarının şiddeti belirgin bir derecede yükseliş gösterecekken, Stokes bandlarına ait şiddet değerleri ise aynı oranla düşüş sergileyecektir. Rayleigh saçılmalarının olasılıklarının gözlenme olasılığı, Stokes ve Antistokes saçılmalarının gözlenme olasılıklarından daima belirgin derecede daha büyüktür. [15], [18], [20], [21]

#### 3.2.4. Grup Frekansı Kavramı

Grup frekansı kavramı, bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak titreşim hareketi yaptığı esasına dayanır. Molekülün titreşim frekanslarının çoğu,

büyük oranda molekül içinde yer alan küçük atom gruplarına aittir ve bu frekanslar atom gruplarının yer aldığı molekül ne olursa olsun hemen hemen aynı değerleri aldıklarından, bahsedilen atom grupları için karakteristik özellik gösterirler. Bu durum, bir molekülün kaydedilen deneysel spektrumunun “grup frekansı” kavramı içinde yorumlamasını imkan sağlar. Ayrıca, bir molekülün grup frekanslarında gözlenen değişimler, o molekülün ortamlarla olan ilişkisini açıklamak açısından çok önemli bilgiler verir. Hidrojenik bağ gerilme frekansları, tekli bağ gerilme frekansları, ikili bağ gerilme frekansları, rocking ve wagging titreşim frekansları, en bilinen karakteristik grup frekanslarını oluştururlar.

### **Hidrojenik Bağ Gerilme Frekansları Bölgesi ( $4000\text{ cm}^{-1}$ - $2500\text{ cm}^{-1}$ )**

Bu bölgedeki tüm temel titreşim bandları X-H bağ gerilmesi moduyla ilişkilidir. Örneğin, O-H bağ gerilmesi titreşim modu bazı istisnalar hariç  $3700\text{ cm}^{-1}$ - $3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir. Ortamda hidrojen bağı etkisi olmadığı durumda ise  $3700\text{ cm}^{-1}$ - $3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken aynı titreşim modu hidrojen bağı etkisi durumunda  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenerek daha geniş bir aralıkta soğurma bandı verir. N-H bağ gerilmesi titreşim modu ise  $3400\text{ cm}^{-1}$ - $3300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir. N-H gerilmesi O-H gerilmesine göre daha keskin bir pik verir.

Alifatik bileşiklerin C-H gerilme bandlarının spektrum aralığı  $3000\text{ cm}^{-1}$ - $2850\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Metil ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait asimetric gerilme yaklaşık  $2950\text{ cm}^{-1}$ 'de simetric gerilme ise  $2880\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir.  $\text{CH}_2$  grubunda ise C-H gerilmeleri, asimetric durumda  $2930\text{ cm}^{-1}$ , simetric durumda  $2860\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Aromatik halka yapılarında gözlenen temel C-H bağ gerilme frekansları yükselerek  $3100\text{ cm}^{-1}$ - $3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirler. Dötere edilmiş bileşiklerde ise kütle artışı nedeniyle C-D gerilme frekansını C-H gerilmesi için gözlenenden daha düşük frekansta (C-H gerilme frekansının yaklaşık 0.73 katı) bekleriz.

### **Üçlü Bağ Gerilme Frekansları Bölgesi ( $2500\text{ cm}^{-1}$ - $2000\text{ cm}^{-1}$ )**

Büyük kuvvet sabitine sahip kimyasal bağlar oldukları için, üçlü bağlar üzerinde gerçekleşen bağ gerilme titreşim modlarına ait temel titreşim frekansları orta kırmızı altı bölgenin yüksek frekans bölgesinde yer alırlar. Bu grup içinde bulunan üçlü  $\text{C}\equiv\text{C}$  bağları  $2300\text{ cm}^{-1}$ - $2050\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirler.  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme frekansları ise  $2300$



$\text{cm}^{-1}$ -2200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki spektrum bölgesinde yer alırlar. Bu iki grup, normalde  $\text{C}\equiv\text{C}$  gerilmesi  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilmesine göre çok zayıf şiddette gözlenip  $\text{C}\equiv\text{C}$  ise orta şiddette gözlendiği için kolayca ayırt edilebilirler.

### **İkili Bağ Gerilme Frekansları Bölgesi (2000 $\text{cm}^{-1}$ -1500 $\text{cm}^{-1}$ )**

Bu bölgede en çok gözlenen temel titreşim bandları  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{O}$  gerilmelerine aittir. Karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) gerilmeleri en şiddetli bandlar olup IR spektrumunda en kolay olarak tanımlanabilen bandlardır ve 1830  $\text{cm}^{-1}$ -1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenirler. Metale bağlı karbonil grupları ise 2000  $\text{cm}^{-1}$  civarında soğurma yaparlar. IR spektrumunda çok zayıf olarak yada hiç gözlenemeyen  $\text{C}=\text{C}$  gerilmeleri ise 1650  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenir.  $\text{N}=\text{C}$  bağ gerilmeleride yine  $\text{C}=\text{C}$  bağ gerilmeleri ile aynı spektrum bölgesinde ancak şiddetli bandlar ile gözlenirler. Amino gruplarına ait N-H bükülme titreşimleri de 1630  $\text{cm}^{-1}$ -1500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede şiddetli bir bandlar verirler. Bu yüzden karışıklığa sebebiyet vermemek için 3000  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmesi gereken N-H bağ gerilmesi bandlarının olup olmadığı kontrol edilmelidir.

### **Parmak izi bölgesi (1500 $\text{cm}^{-1}$ -600 $\text{cm}^{-1}$ )**

Bu grup içerisine giren frekanslar moleküller için karakteristik özelliklerin yer aldığı spektral bölgede olduğundan parmak izi bölgesi denmiştir. Tekli bağların çoğu birbirine çok yakın frekanslarda titreşim hareketi yaptığından titreşimler eşlenirler. Örneğin C-C gerilme frekansları ile C-H bükülme frekansları birbiriyle eşlenir. Bu sebepten dolayı parmak izi bölgesinde titreşimleri doğru bir şekilde belirleyebilmek için dikkat edilmelidir.

Bu bölgede yer alan en özellikli band C-O gerilme frekansına aittir. Spektrumda bu bölge sınırları içinde şiddetli band gözlenmiyorsa yapı içerisinde C-O bağı yok demektir. Ayrıca C-O gerilmesine ait temel titreşim frekansı oldukça değişken olup, 1400  $\text{cm}^{-1}$ -1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında herhangi bir yerde gözlenebilir. Yine bu bölgede nitro ( $\text{NO}_2$ ) grubuna ait bandları 1475  $\text{cm}^{-1}$  ve 1450  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki şiddetli band şeklinde görmek mümkündür.

Bu gurubun üyeleri çoğunlukla X-H açılı bükülme titreşim frekansları olarak karşımıza çıkar. Aromatik halka yapılı moleküllerde gözlenen C-H düzlem dışı açılı bükülme

frekansları  $700 \text{ cm}^{-1}$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenirken C-H düzlem içi açılı bükülme frekansları  $1000 \text{ cm}^{-1}$ - $1400 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenir. N-H açılı bükülme frekansları  $1490 \text{ cm}^{-1}$ - $1650 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgede yer alır ve O-H açılı bükülme frekansları ise  $1450 \text{ cm}^{-1}$ - $1200 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede karşımıza çıkar.

### **Wagging frekans bölgesi**

Bu grup içinde yer alan CH ve NH wagging frekansları genel olarak  $650 \text{ cm}^{-1}$ -  $450 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgede gözlenmektedir. Wagging frekansları molekülün geometrik yapısına bağlı olarak oldukça büyük farklılaşma gösterebilir. Bu yüzden çok belirleyici değildir.

### **Rocking frekans bölgesi**

Bu grup içinde yer alan CH rocking frekansları genel olarak  $900 \text{ cm}^{-1}$ - $600 \text{ cm}^{-1}$  arasında, NH rocking frekansları ise  $900 \text{ cm}^{-1}$ - $700 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenir. Halka yapıli moleküllerde CH ve NH rocking frekansları biraz daha yüksek dalgasayısı bölgesinde ( $1050 \text{ cm}^{-1}$  civarında) gözlenmektedir. [16], [17]

### **3.2.5. İzotopik Yer Değiştirme Yöntemi**

Bir moleküle ait atom, aynı elementin izotop atomu ile yer değiştirirse potansiyel enerji fonksiyonunun ve molekülün elektronik dağılımının ihmal edilebilecek miktarlarda değiştiği farzedilir. Ancak titreşim frekansı kütledeki değişim dolayısıyla dikkate değer ölçüde değişim gösterecektir. Frekansda meydana gelen bu kayma yada izotopik etki pekçok amaç için kullanılmaktadır. Molekülün temel titreşim bandlarının deneysel spektrum üzerinde doğru bir şekilde işaretlenmesinde kullanılması bu amaçlardan birisidir.

Özellikle kütlede meydana gelen değişimin sebebi hidrojen ise frekansdaki değişim büyük ölçüde görülür. Yalnızca hidrojen atomlarının hareket ettiği limitli bir durum ele alınırsa, onların tamamının döteryum atomu ile yer değiştirmesi temel frekansa karşılık gelen frekansın  $1/\sqrt{2}$  oranında azalmasına sebebiyet verir.

$\nu$  titreşim frekansı,  $k$  kuvvet sabiti,  $\mu$  indirgenmiş kütle ve  $i$  izotop olmak üzere iki atomlu bir molekül için izotopun frekansa etkisi aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ; \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.28)$$

Bu denklemler göz önünde bulundurularak, aşağıdaki bağıntı izotop atom için elde edilmiş olur. [22]

$$\nu^i = \nu \left( \frac{\mu}{\mu^i} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

### 3.2.6. Spektrum Analizini Güçleştiren Bazı Önemli Etkenler

Spektrumda yer alan tüm bandlar, her zaman molekülün bir bağı ve ya bir grubu ile eşlenmeyebilir. Bu yüzden spektrumda temel titreşim bandlarının doğru bir şekilde eşlenebilmesi için aşağıda verilen bazı faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekir.

#### Üstton ve Kombinasyon Bandları

Bir deneysel spektrumda yer alabilen üstton bandları temel absorpsiyon frekansının katları şeklinde karşımıza çıkar. Enerji seviyelerinin eşit aralıklı olduğu varsayılırsa, birinci üstton için gereken enerji, temel geçiş için gereken enerjinin iki katı kadar olacaktır. Bu durumda, ilk üstton, temel bandın dalgasayısının iki katı şeklinde spektrumda görülecektir. Kombinasyon bandları, molekülün aynı simetri özelliklerine sahip olan iki titreşim modunun eş zamanlı uyarılmasının sonucu olarak gözlenirler. Bu bandların dalgasayıları, söz konusu iki titreşim modlarıyla ilişkili olarak spektrumda gözlenmesi beklenen temel bandların frekanslarının toplamına veya farkına eşit büyüklüklere sahiptirler.

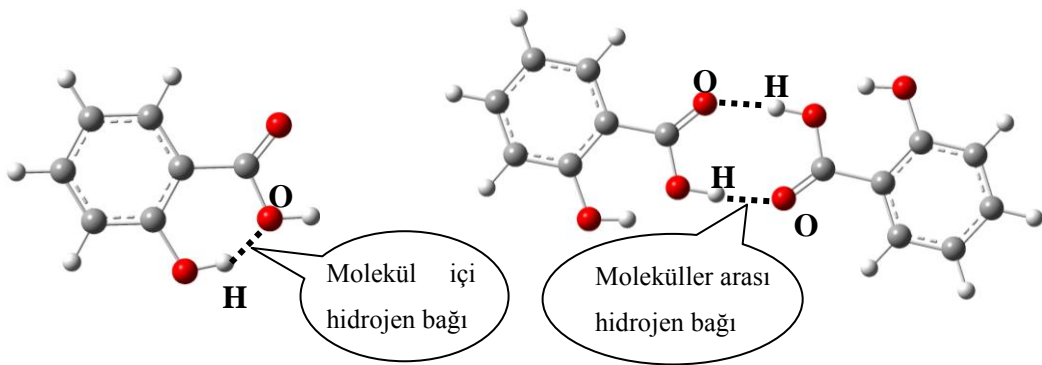
#### Fermi Rezonansı Etkisi

Çok atomlu bir molekülün deneysel spektrumunda, molekülün bir titreşim moduyla ilişkili olarak gözlenen bir üst ton bandına, veya aynı anda uyarılan birden fazla sayıda titreşim moduyla ilişkili olarak gözlenen bir kombinasyon bandına ait dalga sayıları, molekülün herhangi bir diğer titreşim moduyla ilişkili olarak gözlenen bir temel bandın

dalgasayısına çok yakın değerlerde olabilirler. Bir temel band ile üst ton veya kombinasyon bandlarından birisi arasında raslantı sonucu ortaya çıkan bu dejenerelik durumuna bağlı olarak, temel band'a kıyasla çok daha zayıf bir şiddet ile gözlenmesi beklenen, dejenereliğe konu olan bu kombinasyon veya üst ton bandı da neredeyse temel band ile aynı şiddette sahip olan bir ikinci band olarak deneysel spektrumda yerini alabilir. Rastlantı sonucu olarak ortaya çıkması nedeniyle, bu dejenerelik durumu, tesadüfi dejenerelik olarak da adlandırılmaktadır. Bu olay ilk olarak Enrico Fermi tarafından karbondioksit molekülü üzerine gerçekleştirdiği bir çalışma sırasında gözlenmiş olduğundan, literatürde daha çok Fermi Rezonansı adı ile anılmaktadır.

### Hidrojen Bağı Etkisi

Molekül içinde ve moleküller arasında gözlenebilen hidrojen bağları, bir moleküle ait titreşim modları ile ilişkili temel bandların işaretlenmesini önemli derecede zorlaştırabilmektedir. Bir ligand atom (elektronegatifliği yüksek atom) a bağlı olan hidrojen atomu civarındaki elektronca fakir bölgeye (net bir pozitif yüke sahip uzay bölgesi), başka bir ligand atoma ait yalnız çift (lone pair) olarak adlandırılan elektronlar nifuz edererek, bir miktar kovalent karaktere sahip olan, ancak kovalent yapıdaki kimyasal bağlara kıyasla çok daha zayıf bir bağ olan Hidrojen bağının oluşumuna neden olurlar. Şekil 3.8' de bu şekilde oluşan molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına örnek verilmektedir.



a) 2-hydroxybenzoic acid molekülünde gözlenen **molekül içi hidrojen bağı**

b) 2-hydroxybenzoic acid molekülünde gözlenen **moleküller arası hidrojen bağı**

Şekil 3.8 : Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları için örneklemeler

Bir hidrojen bağıının oluşumu serbest haldeki bir molekülün elektron dağılımı ve onunla ilişkili tüm yapısal özellikleri üzerinde çok belirgin değişimlere neden olabilmektedir. Böyle bir bağ oluşumunun yük dağılımında meydana getireceği değişimin en belirgin etkileri molekülün kuvvet alanı üzerinde gözlenebilir. Bir molekülün sahip olduğu kuvvet alanı ile onun titreşimsel modlarına ait dalgasayıları arasında doğrudan ilişki bulunuyor olması, güçlü bir hidrojen bağı oluşumunun bu dalgasayıları üzerinde çok önemli miktarlarda kaymalara neden olabileceğinin açık bir göstergesidir. Hidrojen bağı etkisine bağlı olarak, bağlanmanın gerçekleştiği atom ile ilişkili olan kimyasal bağların gerilme titreşimlerine ait dalgasayılarında önemli ölçüde düşüşler gözlenirken, aynı kimyasal bağlar ile ilişkili bağ-açıların bükülme titreşimlerine ait dalgasayılarında ise, göreceli olarak daha küçük ancak çok dikkate değer miktarlarda artışlar gözlenebilmektedir. [11], [16], [17]

### 3.3. TEORİK MOLEKÜLER MODELLEME YÖNTEMİ VE İLİŞKİLİ KAVRAMLAR

#### 3.3.1. Bir Molekülün Toplam Enerjisi

İki veya daha fazla atom uygun bir uzaysal düzenleme altında bir araya gelerek daha kararlı yapılar olan molekülleri oluşturabilmektedirler. Bir molekülün toplam enerjisi ifade edilirken, molekül sistemindeki tüm parçacıkların toplam kinetik ve potansiyel enerjilerini veren ifadelerin yanında, molekülün ortamdaki diğer moleküller ile olan etkileşmesini ortaya koyan bir potansiyel enerji ifadesinin de göz önünde bulundurulması gereklidir. Buna göre, bir molekülün toplam enerjisi Hamilton enerji operatörü kullanılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H_{\text{molekül}} = H_{\text{serbest molekül}} + V_{\text{ortam}} \quad (3.30)$$

Bu bağıntıda bulunan  $H_{\text{serbest molekül}}$  terimi, içinde bulunduğu ortamla etkileşmeyen molekülün toplam enerjisini ifade eden Hamilton enerji operatörüdür.  $V_{\text{ortam}}$  ise, bir molekülün içinde bulunduğu ortam ile olan etkileşimini temsil etmektedir. Bir molekülün ortamdaki diğer moleküller ile etkileşmeleri çok büyük ölçüde elektrostatik kaynaklıdır, ve bu etkileşmelerin sonucu olarak, molekülün genel yük dağılımında,

elektronik yapısında, ve buna bağlı olarak da sahip olduğu dipol moment, kutuplanma, kuvvet alanı gibi özelliklerde önemli değişim gözlenebilir. [11]

### 3.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Molekülün yapısı ile ilgili bilgileri elde etmek, çok elektronlu sistemler için çözümü tam olarak mümkün olmayan Schrödinger dalga denkleminin çeşitli kabuller ve yaklaşıklıklar kullanarak çözümüne dayanır. Bu yaklaşımların en başında elektronların ve atomik çekirdeklerin Hamilton enerji operatörlerinin birbirlerinden ayrı olarak ele alınmasına, molekülün toplam dalga fonksiyonunun elektronlara ve çekirdeklere ait dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yazılmasına imkan veren Born – Oppenheimer yaklaşıklığıdır (bakınız bölüm 2.3.2).

Born Oppenheimer yaklaşıklığı çerçevesinde ele alınan elektron ve iki çekirdeğin bulunduğu bir molekül sistemi (hidrojen molekülü iyonu gibi) için elektron ve çekirdek hareketlerinin birbirinden bağımsız olduğu düşünülürse, toplam dalga fonksiyonu elektron ve çekirdeğin dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Elektronik dalga fonksiyonu  $\Psi_{\text{elektronik}}$  ve çekirdek dalga fonksiyonu  $\Psi_{\text{çekirdek}}$ ,  $H_{\text{çekirdek}} \Psi_{\text{çekirdek}} = E_{\text{çekirdek}} \Psi_{\text{çekirdek}}$  ve  $H_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{elektronik}} = E_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{elektronik}}$  Schrodinger dalga denklemlerinin ayrı ayrı çözümünden elde edilir.

$$\Psi_{\text{toplam}} = \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.31)$$

Moleküler sistem için toplam Hamilton enerji operatörü aşağıdaki bağıntılar ile verilir.

$$H_{\text{toplam}} = \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_B^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right] - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \quad (3.32)$$

$$H_{\text{toplam}} = H_{\text{çekirdek}} + H_{\text{elektronik}} \quad (3.33)$$

(3.32) bağıntısında, ilk iki terim her birinin kütlesi “M” olan “A” ve “B” çekirdeklerinin kinetik enerjisini, dördüncü terim “m” kütleli elektronun kinetik enerjisini, beşinci ve altıncı terim çekirdekler ve elektron arasındaki coulomb çekim enerjisini ve üçüncü terim ise çekirdekler arasındaki coulomb itme enerjisini vermektedir. Bu bağıntıda köşeli parantez içinde verilen çekirdeksel kısım sadece çekirdekler ile ilgili

koordinatlara bağlıdır. Ancak parantez dışında kalan elektronik kısım hem elektron hem de çekirdeklerin pozisyonuna bağlı olarak verilmiştir.

Eğer çok elektronlu bir molekül sistemini ele alırsak, bu durumda elektron elektron itme terimleri de elektronik Hamilton operatörüne dahil edilmelidir. Ele alınan molekülün toplam enerjisi, toplam Hamilton enerji operatörünün dalga fonksiyonuna uygulanarak elde edilen Schrodinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilebilir.

$$\mathbf{H}_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} = E_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} \quad (3.34)$$

(3.31) ve (3.32) bağıntıları genel bir ifade olan (3.34) bağıntısında yerine koyulduğunda elde edilen (3.35) denklemin çözümü ile toplam enerjiye ulaşılabilir.

$$(\mathbf{H}_{\text{çekirdek}} + \mathbf{H}_{\text{elektronik}}) \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} = E_{\text{toplam}} \Psi_{\text{elektronik}} \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.35)$$

Bir molekül sistemindeki elektronlarla ilgili elektronik enerjinin kuantum mekaniksel olarak hesaplanması için ne yazık ki Born – oppenheimer yaklaşıklığı tek başına problemin çözümü için yeterli değildir. Elektronlara ait toplam Hamiltonian'ın ve elektronların toplam dalga fonksiyonlarının ifade edilmesinde de başka önemli yaklaşıklıkların yapılması problemin çözümü için bir zorunluluktur. Diğer taraftan moleküldeki çekirdeklerin elektronlara göre çok daha düşük hızlarla hareket etmesi onların tanecik karakterlerini (De-Broglie hipotezi) öne çıkarmaktadır. Çekirdeklerin tanecik karakterlerinin baskın olması, onlar ile ilgili hareketlerin ve karşılık gelen enerjilerin klasik mekaniksel görüş altında ele alınmasına olanak verir. [23], [24]

### 3.3.3. Atomik Orbitaler

Tek elektronlu basit bir molekül olan hidrojen molekülü iyonu için elektronik Schrodinger denklemi (3.36) bağıntısında görüldüğü gibi yazılabilir.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.36)$$

Bu şekilde tanımlanmış bir Schrodinger dalga denklemi birbiriyle etkileşim içinde olan elektronların olmamasından dolayı ideal bir kuantum mekaniksel sistemi olarak düşünülebilir. Bu sistem için limitli bir durum ele alınarak elektronun “A” çekirdeğinin

etrafında olup “B” çekirdeğinden uzakta olduğu düşünülürse, elektronik Schrodinger dalga denklemi, elektron dağılımının küresel simetriye sahip olduğu tek elektronlu hidrojen atomu problemi (merkezi alan problemi) ne dönüşür. Ancak birden fazla elektronun olduğu bir sistemde, elektronlar arasındaki anlık etkileşmelerle ilişkili potansiyel enerji teriminin de elektronik Hamilton enerji operatörüne dahil edilmesi gerekir ki, bu durum açık bir biçimde, bir molekülün gerçek elektronik Hamiltonian operatörünün molekülün küresel simetriye sahip bir yük dağılımına sahip olmasına izin vermeyeceği anlamına gelir. Bunun sonucu olarak, tek elektronlu sistemler için tam bir çözümü elde edilebilen Schrodinger dalga denkleminin, çok elektronlu molekül sistemleri için, ancak yaklaşık çözümleri mevcut olabilecektir.

Bir molekülün elektronik enerjisinin gerçek değerlerine çok yakın olarak hesaplanabilmesi, sistemin elektronik dalga fonksiyonunun da gerçeğe en yakın bir biçimde tanımlanmasını gerektirir. Bununla ilgili olarak geliştirilen ilk yaklaşım **Valans bağ teorisi** olmuştur. Ancak Valans bağ teorisi, molekül içindeki elektronların delokalize karakterlerini modellemede yetersiz kalmıştır. Bu yetersizliğin giderilmesi amacı ile LCAO-MO metodu geliştirilmiştir. Valans bağ teorisinden farklı olarak, bu yeni yaklaşımda, molekül içindeki tüm elektronlar belirli bir uzay bölgesinde lokalize olmaksızın, tüm molekülü serbestçe dolaşabilme serbestliğine sahiptirler. LCAO yaklaşımı içinde, molekül içinde yer alan her bir elektron için ayrı birer tek elektron moleküler orbital fonksiyonu, elektronlarca işgal edilen atomik orbitallerin bir doğrusal toplamı biçiminde tanımlanabilir. Molekülün toplam dalga fonksiyonu, bu tek elektron moleküler dalga fonksiyonlarına spin fonksiyonları dahil edilerek oluşturulan spinorbital fonksiyonları üzerinden Slater determinantı formunda verilebilir. Moleküldeki “i.” elektrona ait tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonu LCAO-MO metoduna göre aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \cdot \psi_k \quad (3.37)$$

Bu bağıntıda verilen  $\psi_k$  , “k.” atomik orbital dalga fonksiyonunu, “ $c_{ik}$ ” terimi ise  $\psi_k$ ’nin “i.” elektrona ait molekül orbital dalga fonksiyonuna katkı oranını temsil etmektedir. Bu ifadede yer alan “ $c_{ik}$ ” kat sayıları Varyasyon metodu yardımı ile bulunur.



$\psi_k$  atomik orbital dalga fonksiyonlarının oluşturulmasında ise iki seçenek mevcuttur. Bu seçeneklerden biri, Slater tipi atomik orbital (STO) fonksiyonlarını, diğeri ise Gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyonlarını kullanmaktır.

### 3.3.3.1. Slater Tipi Atomik Orbitaller

Hidrojen atomu veya ona benzer (tek elektronlu) elektronik yapıya sahip olan (iyonize olmuş atomlar gibi) sistemler için Schrodinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonları ile çok benzer bir yapıya sahip olan Slater tipi orbital fonksiyonları, çok elektronlu atomik sistemlerinin enerjilerinin belirlenmesinde etkili olarak kullanılabilmelerine karşın, büyük boyutlu moleküllerin modellenmesinde temel problem olan iki elektron integrallerinin hesaplanması ile ilgili süreçlerde, çok önemli güçlükleri beraberlerinde getirirler. Slater tipi atomik orbitaller için genel bir tanımlama (3.37) bağıntısında verilmektedir.

$$\Psi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \quad (3.38)$$

Bu bağıntıda, “N” normalizasyon sabitini, “ $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ” terimi hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmonikleri, “ $\zeta$ ” terimi verilen atomik orbital tipi (s, p, d, f,...) için bir sabiti, “n”, “l”, “m” terimleri ise kuantum sayılarını göstermektedir. Slater tipi atomik orbitaller küresel simetrik elektron dağılımına sahip olan atomik orbital tanımlamalarında oldukça başarılı olmalarına karşın, eksensel simetrik elektron dağılımına sahip olan molekül orbitallerinin oluşturulmasında yetersiz kalmaktadırlar.

### 3.3.3.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller

Atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılabilecek olan fonksiyonlar için farklı bir öneri S.F. Boys tarafından geliştirilmiştir. Gaussian tipi atomik orbitaller olarak tanımlanan bu yeni fonksiyonlar, eksensel simetrik elektron dağılımına sahip olan molekül orbitallerinin tanımlanmasında Slater tipi atomik orbitallerden daha başarılı olup, özellikle büyük boyutlu moleküllerin modellenmesi söz konusu olduğunda hesaplama süreçlerini önemli ölçüde kısaltabilmektedirler. Buna bağlı olarak, günümüzde, ab-initio ve DFT türü metodlarının kullanıldığı elektronik yapı hesaplamalarında daha çok Gaussian tipi atomik orbital fonksiyonlarının kullanılması tercih edilir. Atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılan primitif Gaussian fonksiyonlarının genel formu 3.39 ifadesinde verilmiştir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k \cdot e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (3.39)$$

Bu bağıntıda verilen “i”, “j”, “k” pozitif tam sayılardır. “ $\alpha$ ” pozitif bir kat sayıdır. “ $x_c$ ”, “ $y_c$ ”, “ $z_c$ ” terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını, “ $x_1$ ”, “ $y_1$ ”, “ $z_1$ ” terimleri ise elektronun kartezyen koordinatlarını temsil etmektedir.

Verilen “i”, “j”, “k” tam sayıları değerlerine bağlı olarak ortaya çıkabilecek olan farklı tipteki primitif Gaussian fonksiyonları için, karşılık gelen isimlendirilmeler aşağıda sunulmuştur.

i + j + k = 0 ise, s-tipi Gaussian

i + j + k = 1 ise, p-tipi Gaussian

i + j + k = 2 ise, d-tipi Gaussian

i + j + k = 3 ise, f-tipi Gaussian

Burada verilen s, p, d, f terimleri, sırasıyla, s, p, d, f atomik orbitallerinin tanımında kullanılan uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarını temsil etmektedir.

Atomik orbitallerin tanımlanmasında bu primitif Gaussian fonksiyonlarının lineer toplamı biçiminde oluşturulan sıkıştırılmış (“contracted”) Gaussian fonksiyonları kullanılmaktadır. Atomik orbitallerin tanımlanmasında kullanılan bir baz fonksiyon seti içindeki fonksiyonlar tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulmuş ise, sıkıştırılmamış (“uncontracted”), birden fazla sayıda primitif Gaussian fonksiyonunun bir doğrusal toplamı biçiminde oluşturulmuş ise, sıkıştırılmış (“contracted”) baz fonksiyonlar olarak adlandırılırlar. Gaussian tipi baz fonksiyon setleri, LCAO hesaplamaları için ihtiyaç duyulan integralleri, basit formüller kullanarak çözebilme gibi, çok önemli bir avantajlara sahiptir. Primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşturulan bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu (3.40) bağıntısında verilmektedir.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} \cdot g_p \quad (3.40)$$

Bu bağıntıda verilen  $d_{ip}$  terimi, atomik orbitallerin tanımında kullanılan baz fonksiyon seti içindeki  $g_p$  primitif Gaussian fonksiyonunun  $\chi_i$  sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonuna katkı oranını göstermektedir. Diğer taraftan, atomik orbital fonksiyonları da, LCAO yaklaşımı içinde,  $\chi_i$  ile tanımlı Gaussian tipi sıkıştırılmış baz fonksiyonlarının bir lineer toplamı şeklinde (3.41) bağıntısı ile ifade edilebilirler.

$$\Psi_j = \sum_i c_{ji} \cdot \chi_i \quad (3.41)$$

Gaussian baz setleri atomların kapalı ve açık kabuk orbitallerinin tanımlanması açısından çeşitlilik gösterir. Standart Gaussian baz setleri açık kabuk orbitallerini tanımlamak için kullandıkları primitif Gaussian baz fonksiyon sayısına bağlı olarak iki gruba ayrılır. Bu baz setler, “m-npG” biçiminde tanımlı ikili zeta baz setleri ve “m-np1G” biçiminde tanımlı üçlü zeta baz setleridir. Burada “m”, “n”, “p” sıfırdan farklı pozitif tam sayıları, “G” ise Gaussian’ ı ifade etmektedir.

İkili zeta baz setleri ile oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri, “m” adet primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan bir adet sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilmektedir. Açık kabuk orbitalleri ise birisi “n” adet primitif Gaussian fonksiyonundan, ve diğeri “p” adet primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulmuş iki ayrı sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. İkili zeta baz setlere 3-21G, 4-31G, 6-31G baz setleri örnek verilebilir.

Üçlü zeta baz setleri ile yapılan kapalı kabuk orbital tanımlamalarında yine “m” adet primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan bir adet sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu kullanılırken, açık kabuk orbitallerinin tanımlanmasında birincisi “n” adet, ikincisi “p” adet ve üçüncüsü ise, “1” adet primitif Gaussian fonksiyonundan oluşmuş üç ayrı sıkıştırılmış Gaussian tipi baz fonksiyonu kullanılır. Üçlü zeta baz setlere, 6-311G baz seti, ve bu sete ilave polarizasyon ve dağılma (“diffuse”) fonksiyonları eklenilerek türetilen 6-311G(d), 6-311G(d,p) baz setleri örnek verilebilir. Polarizasyon ve dağılma fonksiyonlarının dahil edilmesi ile, baz set çeşitliliği çok önemli miktarda artmaktadır.

**Kutuplanma (Polarizasyon) Fonksiyonları:** Sıkıştırılmış yapıdaki Gaussian baz setleri çekirdekler üzerinde merkezlenmiş primitif Gaussian fonksiyonlarından

oluşmaktadır. Primitif Gaussian fonksiyonları üzerinden oluşturulan atomik orbital fonksiyonları ile, atom çekirdekler etrafındaki her uzay bölgesinde değişmeden kalan (uniform) bir yük dağılımı temsil ifade edilebilmektedir. Ancak gerçek durumda, molekül içinde yer alan pozitif yüklü atom çekirdeklerinin herbirisi diğerleri etrafındaki elektron dağılımları üzerinde belirli oranda kutuplanmaya neden olur. Atomik orbital tanımlamalarının bu kutuplanmaları karşılayacak bir biçimde yapılabilmesi için, sıkıştırılmış Gaussian baz fonksiyonlarına uygun oranlarda ilave primitif polarizasyon Gaussian fonksiyonları eklenilebilir.

Örneğin, Hidrojen ve Helyum atomlarının “s” tipi atomik orbitalini tanımlamak için “s” tipi sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonuna “p” tipi polarizasyon Gaussian fonksiyonu eklenir. Helyum dışında kalan daha ağır elementlerin “p” tipi atomik orbitalini tanımlamak için “p” tipi sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonuna “d” tipi polarizasyon Gaussian fonksiyonu eklenir. Bu şekilde, 6-31G baz setine eklenen ilave polarizasyon fonksiyonları iel 6-31G(d), 6-31G(d,p) veya daha farklı isimlerle anılan yeni baz set tanımları yapılabilir.

**Dağılma (Diffuse) Fonksiyonları:** Elektronların çekirdekten uzakta bulunduğu sistemlerde, gerçek atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacağından, yalnızca sıkıştırılmış baz setler üzerinden tanımlanan atomik orbital fonksiyonları yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlik özellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren anyonlar ve uyarılmış seviyedeki sistemlerde daha da ön plana çıkmaktadır. Böyle bir durumda atomik orbitallerin tanımlanması için kullanılan sıkıştırılmış baz setlere dağılma (“diffuse”) özelliği gösteren primitif Gaussian fonksiyonları ilave edilmelidir. Bir Gaussian baz seti tanımında verilen tek “+” karakteri, hidrojen atomu dışında kalan diğer tüm atomlar (ağır elementler) için dağılma fonksiyonlarının baz set tanımına dahil edildiğine işaret ederken, “++” ise, hem ağır element atomları hem de hidrojen atomları için ilave dağılma fonksiyonlarının baz set tanımına dahil edildiğine işaret etmektedir. Örneğin, 6-31G baz setine ilave dağılma fonksiyonları dahil edilerek, 6-31+G ve 6-31++G baz isimli iki farklı baz set tanımına ulaşılır. [11], [23], [25]

### 3.3.4. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

Moleküllerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan tüm hesaplama yöntemlerini moleküler mekanik yöntemler ve elektronik yapı yöntemleri olmak üzere iki ana grup altında toplanabilir.

#### 3.3.4.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Yüzlerce hatta binlerce atomdan oluşan çok büyük boyutlu moleküler yapıların modellenmesi ve böylece onlara ait minimum enerji değerlerinin, kararlı geometrik yapıların ve kuvvet alanlarının belirlenmesi gerektiğinde, bütünüyle klasik fizik yasaları üzerine yapılandırılan ve düşük düzeyli hesaplama platformlarında bile çok rahatlıkla işletilen “moleküler mekanik yöntemler” kullanılması gereken ilk hesaplama yöntemleri olacaktır. Moleküler mekanik yöntemler, molekül sistemindeki elektron hareketlerinin etkilerini açık bir şekilde hesaba katamazlar, gerçekleştirdikleri tüm hesaplamalar çekirdekler arasındaki etkileşimler üzerinedir. Bu hesaplama yöntemlerinde, tüm elektronik etkiler dolaylı bir biçimde, kullandıkları kuvvet alanlarının parametrizasyonu ile aktarılır. Ancak, elektronik yapıya yönelik olarak hiçbir hesaplama gerçekleştirememeleri nedeniyle, moleküllerin pekçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada ne yazık ki yetersiz kalmaktadırlar. Örneğin; kimyasal bağların oluşumları veya kırılmaları ile ilişkili süreçleri tanımlayamazlar. [23]

#### 3.3.4.2. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri

Bütünüyle kuantum mekaniksel yasalar üzerinde yapılandırılan elektronik yapı yöntemleri, moleküllerin kararlı durumlarına ait enerjilerini, geometrik yapılarını, kuvvet alanlarını ve elektronik yapılarıyla ilişkili olan diğer tüm özelliklerini belirlemek için, kuantum mekanik içindeki temel problemlerden biri olan Schrodinger dalga denkleminin yaklaşık çözümlerini elde etmeyi amaçlarlar. Schrodinger dalga denkleminin tam bir çözümü ancak tek elektronlu atomik sistemler (hidrojen atomu ve tek elektronlu iyonlar) için mümkün olabilmektedir. Bu durumla ilgili güçlük, sistemin tanımında kullanılacak olan potansiyel enerji fonksiyonunun, anlık elektron-elektron etkileşimleri nedeniyle, küresel simetrik bir yapıya sahip olamamasından kaynaklanmaktadır. Schrodinger denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşımlara bağlı olarak, elektronik yapı yöntemlerinin tamamı, “Ab-initio”, “Yarı ampirik (Semi-empirical)” ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory)” yöntemleri olarak üç sınıf altında toplanırlar.

### **Ab-initio Yöntemler**

Ab-initio yöntemler, herhangi bir deneysel parametre kullanmaksızın, bütünüyle kuantum mekaniksel yasalar çerçevesinde, Schrodinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümünü uygun özelliklere sahip baz fonksiyon setlerini kullanarak elde etmeyi amaçlayan elektronik yapı yöntemleridir. Ab-initio yöntemler ile çok elektronlu bir sistemin Schrödinger dalga denkleminin başarılı bir yaklaşık çözümünün gerçekleştirilebilmesi, sistemin toplam elektronik Hamiltonian (H) operatörünün ve toplam elektronik dalga fonksiyonunun mümkün olan iyi biçimde tanımlanmasını ve hesaplama açısından mümkün olan en basit formda dönüştürülmesini gerektirir. Farklı “Ab-initio” metotları ile, bir molekülün elektronik Hamiltonian operatörü için verilen tanımlamalar birbirlerinden önemli derecede farklılaşabilmesine karşın, molekülün elektronik dalga fonksiyonu için bu farklı ab-initio yöntemleri içinde verilen tanımlama biçimi ortaktır ; bu tanımlamada, molekülün elektronik dalga fonksiyonu, molekülü oluşturan tüm atomların elektronlar tarafından işgal edilen orbitallerinin bir doğrusal toplamıyla ifade edilen tek elektron molekül orbitallerinin Slater Determinantı formunda verilen çarpımlarından oluşturulur. Bu şekilde yapılan tek elektron molekül orbital tanımlamasına LCAO (Lineer Combination Of Atomic Orbitals) yaklaşımı adı verilmektedir. Ancak molekül orbitallerinin oluşturulmasında doğrudan doğruya atomik orbitallerin kendilerinin kullanılması, bilgisayar ortamında gerçekleştirilecek olan hesaplamalar açısından çoğu zaman uygulanabilir bir tercih değildir. Bu nedenle, tek elektron molekül orbitallerini, atomik orbitallerin kendileri yerine, herbir atom türü ve orbitali için verilen çeşitli sayıdaki primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşan baz fonksiyon setleri üzerinden tanımlamak “ab-initio” metotları ile yapılacak olan bir elektronik yapı hesaplamasındaki genel tercih halini almıştır.

### **Hartree-Fock (Self Consistent Field) Teorisi**

‘Self Consistent Field (SCF)’ yani Türkçe karşılığı ile ‘Öz Uyumlu Alan’ teorisi olarak da bilinen bu yöntem, Hartree tarafından ortaya önerilmiştir. Elektronların atomik orbitallere yerleşiminde spin özelliklerinin belirleyici olduğunu, Pauli dışarlama ilkesi çerçevesinde, elektronların atomik orbitallere zıt spin yönelimine sahip çiftler halinde yerleştiklerini göz önünde bulunduran Fock, Hartree tarafından önerilen yöntemi biraz daha geliştirerek, literatürde kısaca HF-SCF olarak adlandırılan yöntemin ortaya çıkmasını sağladı. İlerleyen süreç içinde bu yöntem Roothan ve Hall isimli iki

araştırmacının katkılarıyla standard baz fonksiyonlar üzerinden işletilen temel bir hesaplama yöntemi haline aldı. Bu yöntemde, moleküldeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan elektronların ve atom çekirdeklerinin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alanda hareket ettiği kabul edilir. Diğer taraftan, sistemin toplam elektronik dalga fonksiyonu (durum fonksiyonu) ise, elektronlarca işgal edilen atomik orbitallerin (veya baz fonksiyonlar) bir doğrusal toplamı biçiminde LCAO-MO yaklaşımı içinde ifade edilen tek-elektron molekül orbitalleri ve Pauli spin fonksiyonları üzerinden üretilen spinorbital fonksiyonlarının “Slater determinanı” formunda verilen çarpımlarından oluşturulmaktadır. HF-SCF yöntemi içinde, sistem içindeki herbir elektron için ayrı bir tek-elektron etkin Hamiltonian enerji operatörü (Fock operatörü) tanımlanır. Bu etkin Hamiltonian operatörü, çekirdek Hamiltonian (elektronun kinetik enerji operatörü + sistemdeki atom çekirdekleri ile aynı elektron arasındaki Cloumb çekim potansiyel enerji) ve Fock etkileşme (elektron tarafından işgal edilen molekül orbitali dışında kalan diğer tüm elektronlarca işgal edilen molekül orbitallerinin katkılarını içeren Coulomb ve değiş tokuş (Exchange) operatörü arasındaki toplam) terimlerinden oluşmaktadır. Üretilen tek elektron molekül orbitallerin ve dolaylı olarak bunlara bağımlık gösteren Fock operatörünün iyi kalitede olması, atomik orbital fonksiyonlarının (veya baz fonksiyon) katkı miktarlarının doğru bir biçimde belirlenmesini gerektirir. HF-SCF yönteminde verilen tek elektron Hamiltonian operatörleri ve molekül orbital fonksiyonlarının iyileştirilmesi işlemi “Varyasyon” yöntemi ile gerçekleştirilir. HF-SCF yöntemin en önemli dezavantajı anlık elektron – elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu nedenle, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin göreceli olarak daha önemli olduğu sistemlerde bu yöntem oldukça yetersiz kalabilmektedir. Elektron-elektron etkileşmelerini ancak ortalama bir yaklaşım içinde ele alabilen HF-SCF yöntemi, bu etkileşmeleri elektron korelasyon etkisi olarak hesaplamalarına dahil eden tüm modern ab initio yöntemlere (Post SCF yöntemler) alt yapı oluşturmaktadır.

### **Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional theory)**

Türkçedeki karşılığı ‘Yoğunluk fonksiyon teorisi’ olan “Density Functional Theory (DFT)” yönteminin dayandığı temel fikir, bir elektronik sisteminin temel elektronik düzeyine ait enerjisinin, sistemin toplam elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabileceğidir. Böyle bir fikrin uygulanabilirliği, ilk olarak 1964’de Hohenberg ve

Kohn isimli iki araştırmacı tarafından ispatlanmıştır. DFT yöntemleri içinde, sistemin temel elektronik düzeyinin enerjisi, herbirisi toplam elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olan dört terimin toplamı biçiminde, 3.42 bağıntısıyla verilmektedir.

$$E_{\text{elektronik}} = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.42)$$

Burada,  $E^T$  elektronların toplam kinetik enerjisini,  $E^V$ , çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerine karşılık gelen potansiyel enerji ifadesini,  $E^J$ , elektron-elektron etkileşme potansiyel enerjisi, ve son olarak  $E^{XC}$ , elektron-elektron etkileşmelerini iyileştirmek için enerji ifadesine dahil edilen değiştokuş (exchange) ve korelasyon (corelation) potansiyel enerjilerinin toplamıdır. 3.42 ifadesinde, çekirdek-çekirdek itme potansiyel enerji terimi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonu şeklinde yazılabilmektedir.

Tüm DFT yöntemlerinde, elektron korelasyon etkisi, hesaplama işlemine değiştokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri yoluyla dahil edilir. Değiştokuş korelasyon enerjisinin yaklaşık bir formunu elde etmek için farklı ifadeler geliştirilmiştir. DFT metodları arasında gözlenen farklılaşma  $E^{XC}$ , terimini ele alış biçiminde ortaya koydukları farklı yaklaşımlardan kaynaklanmaktadır. Yalnızca toplam elektron yoğunluğu ( $\rho$ ) na bağlı olarak verilen lokal yoğunluk yaklaşımına (Local Density Aproximation, kısaca LDA) göre değiştokuş-korelasyon enerji 3.43 ifadesi ile verilir.

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r)] dr \quad (3.43)$$

Bu ifadede verilen  $\varepsilon_{xc}$  terimi, sabit bir yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazındaki elektron başına düşen değiştokuş-korelasyon enerjisidir. Bu şekilde varsayımsal olarak ele alınan elektron gazında, sınırlı sayıda elektronun, nötrlüğü koruyacak şekilde düzenli ve sürekli olarak dağılmış pozitif yüklerin bulunduğu sonlu bir hacimde hareket ettiği düşünülür. Ancak bu durum yalnızca bir yaklaşımdır çünkü gerçek moleküllerde ne pozitif yükler ne de negatif yükler düzenli bir şekilde dağılmazlar. Her ne kadar lokal yoğunluk yaklaşımı iyi bir yaklaşım olsa da elektron yoğunluğu değişen sistemler için doğru sonuçlar vermezler. Bundan dolayı molekülün homojen olmayan elektron dağılımını göz önüne alacak şekilde  $\rho$ 'nun türevini içeren lokal olmayan düzeltme terimi değiştokuş-korelasyon enerjisine eklenmelidir. Bu duruma yönelik olarak 1988



yılında Becke lokal yoğunluk yaklaşımı ile elde edilen enerjiye bir düzeltme terimi eklemiştir. DFT yöntemleri, kullandıkları değiştokuş ve korelasyon fonksiyonlarının isimleri üzerinde adlandırılırlar. Aşağıda, literatürde yoğun olarak adı geçen DFT yöntemlerinden bazıları ve kısa açıklamaları verilmektedir.

**BLYP:** Becke'nin değiştokuş, Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonlarından oluşan DFT hesaplama metodudur.

**B3LYP:** Becke'nin 3 parametre hibrit değiştokuş fonksiyonunun, Lee, Yang ve Parr tarafından verilen korelasyon fonksiyonu ile birleştirilmesi ile elde edilen DFT hesaplama metodudur.

**B3PW91:** Becke'nin 3 parametre hibrit değiştokuş fonksiyonu, Perdew ve Wang'ın korelasyon fonksiyonu ile oluşturulan bir DFT metodudur.

**SVWN5:** Slater, Vosko, Wilk ve Nusair tarafından verilen lokal korelasyon fonksiyonunu içeren DFT metodudur.

Elektron-elektron etkileşmelerini exchange ve korelasyon fonksiyonları üzerinden hesaplamalarına dahil eden DFT yöntemleri, bu etkileşmeleri hesaplamalarına elektron korelasyonu biçiminde dahil eden Post SCF sınıfındaki diğer elektronik yapı hesaplama yöntemlerine kıyasla çok daha kısa hesaplama süreleri ve genel olarak deneysel bulgularla çok iyi uyum sağlayan sonuçlar vermeleri nedeniyle, günümüzde en yaygın olarak kullanılan elektronik yapı yöntemleri haline dönüşmüşlerdir. Sıradan kişisel bilgisayarlar (PC) üzerinde bile kolaylıkla kullanılabilen bu yöntemler içerisinde performans ve güvenilirlik açısından öne çıkan yöntemin B3LYP olduğu literatür araştırmalarımızdan elde edilen bir bilgidir.

### **Yarı Ampirik (Semi-empirik) Yöntemler**

Elektronik yapı yöntemlerinin bir sınıfı olan yarı ampirik (semi empirical) metodlar, çok elektronlu bir sistemin elektronik Schrödinger dalga denkleminin çözümünde karşılaşılan iki elektron integral terimlerini hesaplamak yerine onları deneysel verilerden elde edilmiş olan bir parametre setine dönüştürmeyi tercih ederler. Bir başka

değişle, yarı ampirik metotlar Shrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümünü daha kolay olan bir form'a dönüştürerek çözerler. Buna bağlı olarak yarı ampirik yöntemler genel olarak kullandıkları farklı parametre setleri ile karakterize edilirler.

Yarı ampirik yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan yöntemleri AM1 (Austin Model 1), PM3 (AM1 'ın geliştirilmiş versiyonu), PM5, MNDO , MNDO/3 olarak sıralayabiliriz. Bu yöntemlerin dahil edildiği programlara ise, MOPAC, HyperChem, ChemBio3D ve Gaussian gösterilebilir. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı çok büyük boyutlu biyolojik moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda tercih edilirler. Ancak, başarı düzeylerinin doğrudan doğruya kullandıkları parametrizasyonun kalitesine bağlı olması, bu yöntemlerin tüm elektronik sistemler üzerinde aynı derecede başarılı olmalarını engelleyen olumsuz bir etkidir. Büyük boyutlu ve çok sayıda kararlı konformere sahip olan moleküllerin modellenmesinde, ön hesaplamaların semi empirik yöntemler ile gerçekleştirilmesi ardından, elde edilen bulguların Hartree-Fock veya DFT temelli yöntemler ile yapılacak olan hesaplamalar için bir giriş verisi olarak kullanılması genel eğilimdir. [16], [19], [24], [26], [27]

### **3.3.5. Moleküller Titreşimlerin Hesaplanması İle İlgili Genel Kavram ve Yaklaşımlar**

#### *3.3.5.1. Kuantum Mekanik Görüş Altında Harmonik Titreşici Modelinin İki Atomlu Bir Molekül İçin Uygulaması*

Harmonik titreşici modeli çerçevesinde, iki atomlu bir molekül, atom çekirdeklerinin birbirine bir ideal yay ile bağlı olduğu klasik mekanik bir sistem olarak ele alınır, ve bu sistemin molekülün denge konumu civarında çok küçük genlikli bir titreşim hareketi yaptığı düşünülür. Klasik mekaniksel çerçevede titreşim problemi ele alındığında  $r_d$  atomlar arası denge uzaklığı,  $r$  ise herhangi bir anda atomlar arasındaki uzaklık olmak üzere, denge konumu civarında ( $x=r-r_d$ ) kadarlık küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_d)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.44)$$

(3.44) bağıntısında verilen  $k$  terimi kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Atomlar arasındaki bağlar ne kadar güçlü ise kuvvet sabitide o kadar büyük olacaktır. Kuvvet sabiti denge konumu civarındaki potansiyel kuyusunun eğrisi üzerindeki bir noktaya karşılık gelir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$k = \left( \frac{d^2V}{dx^2} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.45)$$

Titreşim problemi kuantum mekaniksel olarak ele alındığında Schrodinger dalga denkleminin çözümü gereklidir. Burada titreşen iki kütle,  $\mu$  kütleli tek bir parçacık hareketine indirgenecektir. İndirgenmiş kütle adı verilen  $\mu$  için açık ifade, iki atomlu bir molekül için, (3.46) bağıntısında verilmiştir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.46)$$

İndirgenmiş kütle kullanılarak iki atomlu molekülün bir boyuttaki titreşimsel hareketi için Schrodinger dalga denklemi aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = 0 \quad (3.47)$$

Bu ifadenin çözümü kolay değildir ancak özel integral fonksiyonları (Beta ve Gama fonksiyonları) 'nın yardımıyla çözüm elde edilebilir ve enerji öz değeri 3.48 bağıntısı ile verilebilir.

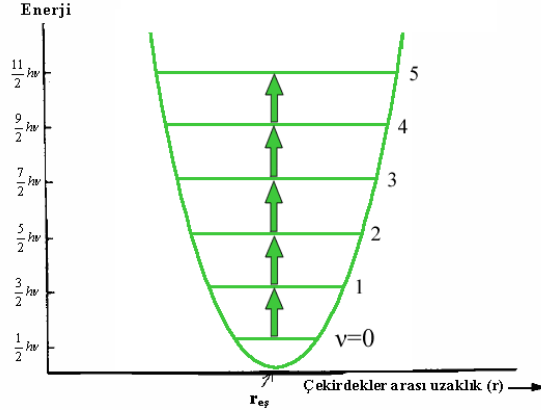
$$E_{it} = h\nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.48)$$

Bu ifadede,  $\nu$  titreşim kuantum sayısı olup 0,1,2,... değerlerini alabilir.  $\nu$  ise titreşim frekansı olup, kuvvet sabiti ve indirgenmiş kütleyle bağlı olarak 3.49 bağıntısı ile verilir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.49)$$

(3.48) ifadesinde görüldüğü gibi titreşim enerjisi hiçbir zaman sıfır olamaz. Molekülün bulunacağı en düşük titreşim enerji seviyesi  $\nu = 0$  olup bu düzey molekülün en kararlı durumudur. Harmonik titreşici yaklaşımına göre, izinli geçişlerin  $\Delta\nu = \pm 1$  olması

sebebiyle ardışık iki enerji düzeyi arasındaki fark  $h\nu$  kadar olup bütün titreşim enerji seviyeleri arasındaki mesafe aynıdır.



Şekil 3.9: Harmonik titreşici modeline ait potansiyel enerji eğrisi

Şekil 3.9’ da iki atomlu bir molekül için harmonik titreşici modeline ait potansiyel enerji eğrisi görülmüyor. Bu şekil bize sonsuz derin bir potansiyel kuyusunu göstermektedir. Buna göre molekülü oluşturan kimyasal bağlar hiçbir şekilde kırılmazlar. [19]

### 3.3.5.2. Kuantum Mekanik Görüşü Altında Anharmonik Titreşici Modelinin İki Atomlu Bir Molekül İçin Uygulaması

Gerçekte iki atomlu moleküller harmonik titreşici modelinde tanımlandığı gibi titreşim hareketi yapmazlar. Bunun sebebi çeşitli sertlikteki yaylar olarak modellenen kimyasal bağların gerçekte tam olarak Hook kanununa uyacak nitelikte bir esnekliğe sahip olmamalarıdır. Hook kanunu göz önünde bulundurularak elde edilen potansiyel enerji ifadesi dikkate alınarak çizilen potansiyel enerji eğrisi molekülün atomlarına ayıramayacağını söylemektedir. Oysaki, deneysel gözlemler, çekirdekler arasındaki mesafe arttıkça, çekirdekleri birbirine bağlayan kimyasal bağın giderek zayıfladığını ve mesafe belirli bir değere ulaştığında, bağın kırıldığını ve bunun sonucu olarak da moleküller bütünlüğün bütünüyle ortadan kalktığını ortaya koymaktadır. Bu sebepten bir molekülün gerçek potansiyel eğrisine ulaşmak için, Hook kanunu çerçevesinde verilen harmonik potansiyel fonksiyonu yerine, 3.50 bağıntısı ile verilen bir anharmonik potansiyel fonksiyonu kullanılması daha doğru olacaktır.

$$V = D_e(1 - \exp(-\alpha x))^2 \quad (3.50)$$

Morse potansiyeli olarak tanımlanan bu ifadede  $D_e$  terimi potansiyel enerji kuyusunun derinliği,  $\alpha$  terimi ise moleküle bağlı bir sabit olup (3.51) bağıntısındaki gibi tanımlıdır.

$$\alpha = W_e \left( \frac{\mu}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.51)$$

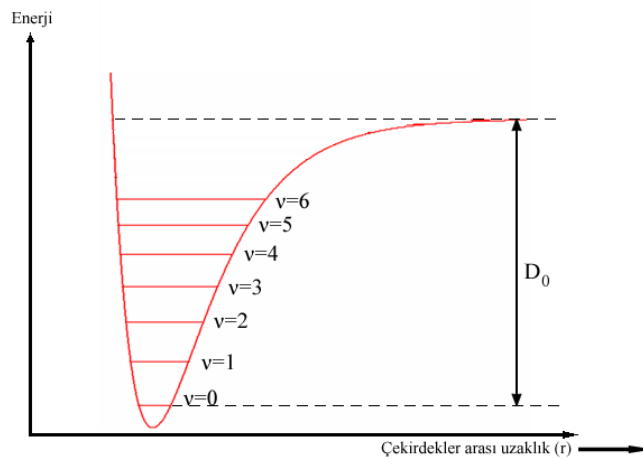
Morse potansiyeli kullanarak Schrodinger dalga denkleminin çözümü yapıldığında enerji öz değeri aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_{tit} = hcW_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - hcW_e \chi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.52)$$

Burada  $\chi_e$  anharmoniklik kat sayısı olup  $10^{-3}$  mertebesindedir,  $W_e$  ise açısal frekans(dalgasayısı) olup (3.53) ifadesi ile tanımlıdır.

$$W_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.53)$$

(3.52) bağıntısı anharmonik titreşici modeline göre enerji seviyelerinin eşit aralıklı olmadığını ve kuantum sayısı  $\nu$  büyüdükçe aralığın azaldığını gösteriyor. Ayrıca anharmonik titreşici modelinde  $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  geçişleri izinli olduğundan harmonik titreşici için izinli olmayan üsttonlar ve kombinasyon titreşimlerinin açıklanması içinde uygundur.



Şekil 3.10: Anharmonik titreşici modeline ait potansiyel enerji eğrisi

Şekil 3.10' da,  $D_0$  kimyasal bağı kırmak için dışarıdan moleküle aktarılması gereken enerjii göstermektedir. Buna göre her iki model karşılaştırıldığında anharmonik titreşici modelinin molekülün gerçek yapısı ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak günümüzde iki atomlu moleküller için bile anharmonik titreşici modeli kullanılarak molekülün titreşim enerji düzeylerini hesaplamak kolay bir iş değildir. Diğer taraftan, bir molekülün denge konumu civarındaki küçük genlikli titreşimler için, harmonik titreşici modeli deneysel bulgularla oldukça iyi derecede uyuşan sonuçlar verebilmektedir. [10], [28]

*3.3.5.3.Çok atomlu moleküllerin küçük genlikli titreşimlerinin klasik mekanik görüş altında ve kartezyan koordinat sistemi içinde Harmonik titreşici modeli kullanılarak incelenmesi*

Klasik mekanik görüş altında N atomlu bir molekülün toplam kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinat sisteminde (3.54) bağıntısıyla verilir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[ \left( \frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.54)$$

Bu bağıntıdaki  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  terimleri kartezyen koordinat yerdeğiştirme vektörlerini temsil ediyor. Kinetik enerji ifadesini daha basit bir formda vermek amacı ile kartezyen koordinat yerdeğiştirme vektörlerini kütle ağırlıklı koordinat ifadelerine (3.55) de verildiği gibi dönüştürebiliriz.

$$q_1 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \cdot \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \cdot \Delta x_2$$

$$q_5 = \sqrt{m_2} \cdot \Delta y_2, \quad q_6 = \sqrt{m_2} \cdot \Delta z_2, \quad \dots \dots \dots q_{3N} = \sqrt{m_N} \cdot \Delta z_N \quad (3.55)$$

Elde edilen kütle ağırlıklı koordinat ifadelerini, (3.54) ifadesinde yerine koyularak kinetik enerji ifadesi daha sade bir formda (3.56) bağıntısı ile verilebilir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.56)$$

Bir molekülün kütle ağırlıklı koordinat sistemindeki toplam potansiyel enerjisini, klasik mekanik görüş çerçevesinde, denge konumunda olan küçük yerdeğiştirmelerini göz önüne alarak, (3.57) bağıntısı ile bir seri açılım şeklinde verebiliriz.

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \cdot q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot q_i q_j + \text{Diğer terimler} \quad (3.57)$$

1. Terim
2. Terim
3. Terim

Denge durumunda molekülün toplam potansiyel enerjisini temsil eden  $V_0$  terimi referans olarak sıfır değerini alabilir. Denge durumunda potansiyel enerjinin 1. türevini ifade eden 2. terimde sıfır değerine sahiptir. Bağlantıda yer alan 3. ve daha üst dereceden terimler 2. terime kıyasla çok küçük olan anharmoniklik terimleridir. Harmonik titreşici modeli çerçevesinde 3. ve daha üst derecedeki terimler ihmal edilerek potansiyel enerji ifadesi (3.58) bağlantısı ile verilir.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot q_i q_j \quad (3.58)$$

Bu bağlantıda verilen potansiyel enerjinin 2. dereceden türevinin denge konumundaki değeri  $f_{ij}$  ile temsil edilerek, harmonik titreşici modeli çerçevesinde potansiyel enerji en basit formu ile (3.59) bağlantısı ile verilir.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} f_{ij} \cdot q_i q_j \quad (3.59)$$

Kartezyen koordinat sistemi içinde elde edilen (3.59) ifadesindeki  $f_{ij}$  teriminin fiziksel bir anlamı yoktur. Bununla birlikte  $f_{ij}$  terimleri molekülün kartezyen koordinat kuvvet sabitleri olarak adlandırılırlar.

Kinetik enerji ifadesi yalnız hızlara, potansiyel enerji ifadesi yalnız koordinatlara bağlı olan bir fonksiyon olduğundan, Lagrange (Newton) hareket denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \text{ olacaktır. } (j : 0, 1, 2, 3, \dots, 3N) \quad (3.60)$$

(3.60) da verilen  $i$  alt indisi  $N$  atomlu bir molekülün  $i$ 'nci serbestlik derecesini temsil ediyor. (3.60) bağıntısında (3.56) ve (3.59) bağıntıları yerine koyulursa (3.61) ile verilen 2. dereceden diferansiyel denklem elde edilir.

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (j=1, \dots, 3N) \quad (3.61)$$

Bu diferansiyel denklemin çözümü,  $i$ 'nci kütle ağırlıklı kartezyen koordinat için genel çözümü (3.62) formunda olduğu gibi verir.

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad (3.62)$$

$A_i$  terimi  $q_i$  kütle ağırlıklı koordinatın harmonik değişimine ait genliğini,  $\lambda$  terimi ise bu harmonik fonksiyonun titreşim frekansı ile ilişkili özdeğerini temsil ediyor. Bağıntıda verilen  $\varepsilon$  terimi harmonik fonksiyonun faz durumunu gösteriyor. Bir molekülün titreşim modlarına katılan  $q_i$  koordinatlarının fazları aynıdır, ancak genlikleri farklı olabilir. (3.62) bağıntısını (3.61) bağıntısında kullanırsak (3.63) bağıntısını elde ederiz.

$$-\lambda A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} A_j \cos(\lambda^{1/2} t + \phi) = 0 \quad (3.63)$$

Bu bağıntı bir  $q_i$  iç koordinatı üzerinden (3.61) bağıntısı ile elde edilmiştir. (3.63) bağıntısı diğer  $q_i$  koordinatları üzerinden yazılırsa, toplam  $3N$  tane (3.63) formunda ikinci dereceden denklem seti elde edilir.  $3N$  tane denklem seti içindeki sıfırdan farklı ancak bilinmeyen  $A_i$  genlik değerlerini hesaplamak için  $3N$  tane denklemden oluşan denklem setinden elde edilen katsayılar determinantının sıfıra eşitlenmesi gereklidir.

$$\begin{vmatrix} f_{1,1} - \lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{2,1} & f_{2,2} - \lambda & f_{2,3} & \dots & f_{2,3N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & f_{3N,3} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.64)$$

(3.64)'deki determinantın elemanları, (3.63) denklem setindeki  $A_i$  ve  $A_j$  genliklerinin katsayılarıdır. Seküler determinantın çözümü ile elde edilecek olan  $\lambda_k$  özdeğerleri (3.63) denklem setinde kullanılarak  $A_{ik}$  genlik ifadelerinin birbirinden bağımsız olarak elde edilmesi olanaksızdır. Bununla birlikte  $\lambda_k$  özdeğerlerinin (3.63) denkleminde



kullanılması  $A_{ik}$  genlik değerlerinin birbirlerine göre oranını elde etme olanağı (bağlı genliklerin elde edilmesi) sağlar. Herhangi bir  $A'_{ik}$  genlik seti değeri, titreşim genliklerinden herhangi birini birim alarak, bir başka deyişle  $A_{1k} = 1$  olduğu kabul edilerek hesaplanabilir. Bağlı genlik değerlerini elde etmek için kullanılacak olan katsayılar (3.65) bağıntısı ile elde edilir.

$$a_{ik} = \frac{A'_{ik}}{\left[ \sum_i (A'_{ik})^2 \right]^{1/2}} \quad (3.65)$$

(3.63) ifadesinde verilen  $l_{ik}$  nicelikleri arasında (3.66) ile verilen diklik bağıntısı geçerlidir.

$$\sum_i a_{ik}^2 = 1 \quad (3.66)$$

$K_k$  terimleri,  $(q_i)$  koordinatları ve  $(\dot{q}_i)$  hızları'nın ilk değerlerinden hesaplanan sabitler olmak üzere,  $A_{ik}$  genlik değerleri (3.67) ifadesi ile verilebilir.

$$A_{ik} = K_k \cdot a_{ik} \quad (3.67)$$

İçerisinde  $3N$  tane  $A_i$  genlik değeri olduğundan, (3.64) bağıntısı ile verilen seküler denklem  $3N$  tane sütun ve  $3N$  tane satırdan oluşan bir kare matristir. Ancak  $N$  atomlu bir molekülün toplam titreşim serbestlik derecesi molekül lineer (en az üç atomun bir doğrultu içinde yer aldığı moleküller) ise  $3N-5$ , değil ise  $3N-6$  olduğundan bu deklemin çözümü sonucu elde edilen sıfırdan farklı çözümlerin sayısı sırasıyla  $3N-5$  yada  $3N-6$  tane olmaktadır.

Farklı frekanslardaki temel titreşim kipleri biraraya getirildiğinde elde edilen hareket kipi çok karmaşık olup, bir normal titreşimin kipi değildir. Hareketin denklemleri lineer diferansiyel denklemler olduğundan, denklem (3.62) de keyfi sabitler ile verilen çözümlerin iki yada daha fazlasının toplamıda bir çözümdür. Buradan hareketle seküler denklemin en genel çözümü (3.68) de verildiği gibidir.

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} a_{ik} K_k \cos(\lambda_k^{1/2} t + \varepsilon_k) \quad (3.68)$$

(3.68) bağıntısı  $i$ . kütle ağırlıklı koordinatın en genel ifadesini verir. Bu bağıntı molekülün  $k$ 'nci titreşim modu için  $q_i$  kütle ağırlıklı koordinatın alacağı değeri ortaya koymaktadır. Genel olarak bir molekülün yalnızca  $3N-6$  normal titreşimi olmasına karşın (3.68) ifadesi  $3N$  tane  $a_{ik}$  setinin olduğuna işaret eder. Olması gerekenden fazla olan altı tane  $a_{ik}$  seti denklem (3.68)'de  $\lambda_{ik} = 0$  koyularak saptanır. Seküler denklemde sıfır değerli altı adet kökün yer alması, altı adet bağımsız  $a_{ik}$  setinin varlığını veya sıfır frekanslı altı adet bağımsız kip'in (mod'un) varlığını gösterir. Sıfır frekanslı altı adet kip molekülün üç adet ötelenme ve üç adet dönme kipine karşılık gelir. [11], [14], [22], [29]

#### 3.3.5.4. Moleküllerin titreşimsel mod ve frekanslarının "harmonik titreşici yaklaşımı" içinde Wilson GF Matris Yöntemi kullanılarak hesaplanması

Bir molekülün çekirdek hareketleri, kütle ağırlıklı kartezyen koordinat sisteminde verilen  $3N \times 3N$  boyutunda bir seküler determinant ile tanımlıdır. Bu determinantın çözümü doğrusal molekül için, dönü ve ötelenmeden serbestliklerinden kaynaklanan beş adet sıfır değerli kök, doğrusal olmayan molekül için ise adet sıfır değerli kök verir. Bu sıfır değerli köklerden kurtulmak (titreşim hareketini dönü ve ötelenmeden ayırmak için) ve Hamiltonian enerji operatörünün özdeğer matrisinin köşegenliğini sağlamak için, iç koordinat terimleri içinde verilen seküler determinant ifadesinin normal koordinatlar adı verilen yeni bir koordinat sistemi içinde yeniden tanımlanması iyi bir çözüm olabilir. Böyle bir çözüm yöntemi, Wilson tarafından önerilen GF matris yöntemi adı ile literatürdeki yer almıştır. Bu yöntemde, titreşim problemi kütle ağırlıklı kartezyen koordinat sisteminden, molekülün geometrisi ve molekülü oluşturan atomların kütleleri ile ilişkili olan ve iç (internal) koordinatlar adı verilen yeni bir koordinat sistemine taşınmaktadır. GF matris yöntemi çerçevesinde verilen iç koordinatlar, bağ gerilmesi, açı bükülmesi ve burulma (torsiyon) olmak üzere üç gruba ayrılır. [11], [14], [22], [29], [30], [32]

**Kartezyan Koordinat Sisteminden İç Koordinat Sistemine Geçiş:** Molekülün sahip olduğu kimyasal bağların gerilmeleri, kimyasal bağlar arasındaki açıların bükülmeleri, kimyasal bağlar üzerinde oluşabilecek burulmalar "iç koordinatlar" olarak ifade edilir. Herbir iç koordinat tipi için karşılık gelen matematiksel bağıntı GF matris yöntemi içinde Wilson tarafından önerilmektedir. İç koordinatları birer yaya benzetecek olursak,

her yay bir kuvvet sabitine sahiptir ve bu yaylar birbirleri ile etkileşim içindedirler. İç koordinatlara ait kuvvet sabitleri ve iç koordinat etkileşimlerine ait etkileşme kuvvet sabitlerinin hesaplanması, molekülün genel valans kuvvet alanının hesaplanması anlamına gelir. Genel valans kuvvet alanı doğru olarak belirlenebilirse, daha sonrasında iç koordinat sisteminden “Normal Koordinatlar” olarak tanımlanan yeni bir koordinat sistemine geçiş yapılarak elde edilen seküler determinant içinde, bu doğru kuvvet alanı kullanılarak molekülün titreşim mod ve frekansları deneysel değerlerine yakın olarak hesaplanabilir.

Titreşim probleminin çözümünü matrislere ait özellikleri kullanarak vermek, oldukça pratik ve çözümün sadeliği açısından gerekli bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım içinde kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinin önce iç koordinatlardaki ve daha sonra da normal koordinatlardaki matris temsillerinin tanımlanması gereklidir.  $S_t$  terimi açılmal bir molekülde  $3N-6$  adet iç koordinattan  $t$ 'inci iç koordinatı ve  $X_i$ ,  $t$ 'inci iç koordinat üzerinde katkısı olan  $i$ 'nci atoma ait kartezyen yerdeğiştirme koordinatı olmak üzere, iç koordinatlar ve kartezyen koordinatlar arasındaki ilişki (3.69) ifadesi ile verilir.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \cdot X_i \quad (t = 1, 2, 3, 4, \dots, 3N-6) \quad (3.69)$$

Bu ifadeyi matris notasyonu ile gösterirsek,  $\mathbf{S} = \mathbf{B} \mathbf{X}$  biçiminde olacaktır. Burada verilen  $\mathbf{B}$  matrisi, iç koordinatları kartezyen koordinatlara bağlayan dönüşüm matrisidir.  $\mathbf{S}$ ,  $3N-6$  tane  $S_t$  iç koordinatından oluşan sütun matrisi, ve  $\mathbf{X}$  ise  $3N$  tane  $X_i$  kartezyen koordinatından oluşan sütun matrisidir.

Bir molekülün kinetik enerjisi kartezyen yerdeğiştirme koordinatlarına bağlı olarak matris formunda (3.70) bağıntısı ile verilir.

$$T = \frac{1}{2} \dot{\tilde{\mathbf{X}}} \mathbf{M} \dot{\tilde{\mathbf{X}}} \quad (3.70)$$

Bu bağıntıda  $\mathbf{M}$  her bir çekirdeğin kütle bilgilerini içeren kütle matrisini,  $\mathbf{X}$  ise kartezyen koordinatlardaki yer değiştirme vektörlerini içeren matrisidir. Matrisler ile ilgili

özelliklere, ve  $\mathbf{S}$  iç koordinat matrisi ile  $\mathbf{X}$  kartezyen koordinat matrisi arasındaki (3.69) bağıntısı ile verilen ilişkiye bağlı olarak, (3.71) ile verilen eşitlikler yazılabilir.

$$\mathbf{S} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{X} \quad , \quad \dot{\mathbf{S}} = \mathbf{B} \cdot \dot{\mathbf{X}} \quad , \quad \dot{\mathbf{X}} = \mathbf{B}^{-1} \dot{\mathbf{S}} \quad \text{ve} \quad \tilde{\mathbf{X}} = \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{B}}^{-1} \quad (3.71)$$

Bu eşitlikler (3.70) bağıntısında kullanılarak, (3.72) bağıntısı elde edilir.

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{B}}^{-1} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}} \quad (3.72)$$

(3.72) bağıntısında verilen  $\tilde{\mathbf{B}}^{-1} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}^{-1}$  terimi için  $\mathbf{G}^{-1}$  tanımı yapılarak, aynı bağıntı daha sade bir şekilde (3.73) bağıntısı ile verilir.  $\mathbf{G}^{-1}$  matrisi incelenen molekülün geometrik parametreleri ve atomik kütleleri ile ilişkili bir matris olup, titreşim probleminin çözümünde önemli bir yeri vardır. Çeşitli geometrik yapılar için elde edilmiş olan  $\mathbf{G}$  matris terimleri Wilson tarafından [22] GF matris yöntemi çerçevesinde standart olarak verilmektedir.

$$\mathbf{T} = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}} \quad (3.73)$$

Diğer yandan, bir molekülün kartezyen koordinat sistemindeki potansiyel enerjisi matris temsili içinde (3.74) bağıntısı ile verilmektedir.

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} x_i x_j = \tilde{\mathbf{X}} \mathbf{f} \mathbf{X} \quad (3.74)$$

Bu bağıntıda (3.71)' de verilen kartezyen koordinat - iç koordinat dönüşüm bağıntılarından yararlanılarak potansiyel enerjinin iç koordinatlardaki ifadesi (3.75) bağıntısı ile verilebilir.

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{S}} \tilde{\mathbf{B}}^{-1} \mathbf{f} \mathbf{B}^{-1} \mathbf{S} \quad (3.75)$$

Burada verilen  $\tilde{\mathbf{B}}^{-1} \mathbf{f} \mathbf{B}^{-1}$  terimi iç koordinatlarda kuvvet sabitleri matrisini temsil eder ve  $\mathbf{F}$  ile gösterilir. İç koordinatlarda (3.75) bağıntısı ile verilen potansiyel enerji ifadesi daha basit bir form ile (3.76) bağıntısı ile verilebilir.

$$V = \frac{1}{2} \cdot \tilde{S} \cdot F S \quad (3.76)$$

Kartezyen koordinatlardan iç koordinatlara dönüşüm işlemi, molekülü ideal yaylardan oluşmuş bir sistem biçiminde tanımlamamıza olanak vermektedir. Ancak, ne yazık ki, bu dönüşüm, molekülün Hamiltonian enerji operatörüne ait öz değer matrisinin köşegen olması zorunluluğunu karşılayamaz. İç koordinatların bu çok önemli eksikliği, titreşim probleminin iç koordinat sisteminden “Normal Koordinatlar” adı verilen yeni bir koordinat sistemine taşınması yoluyla giderilir.

**İç Koordinat Sisteminden Normal Koordinat Sistemine Geçiş:** Hamiltonian operatörünün öz değer matrisinin köşegenliğinin sağlanması bir molekülün titreşimsel modlarına ait enerji değerlerinin belirlenebilmesi temel bir gerekliliktir. Bunun olabilmesi için, molekülün potansiyel enerjisi ile ilgili matris temsilinin yalnızca köşegen elemanlardan oluşması zorunludur. Kartezyen veya İç koordinat sistemleri içinde verilen matris temsilleri bu koşulu sağlayamaz ve bu durum Normal koordinatlar adı verilen, yeni bir koordinat sistemine geçişi zorunlu kılar. Normal koordinatlara geçiş işlemi, Kartezyen koordinatlardan normal koordinatlara geçiş veya İç koordinatlardan normal koordinatlara geçiş biçiminde gerçekleştirilebilir. Titreşimsel problemin çözümünde, iç koordinat sisteminin Kartezyen koordinat sistemine kıyasla daha avantajlı olması nedeniyle, Normal koordinatlara geçiş işleminin iç koordinatlar üzerinden gerçekleştirilmesi daha tercihtir. Molekülün i'nci iç koordinatı normal titreşim modları ile ilişkili normal koordinatlarının bir lineer toplamı biçiminde (3.77) bağıntısı ile verilebilir

$$S_i = \sum_j^K l_{ij} \cdot Q_j \quad (3.77)$$

Burada verilen  $l_{ij}$  katsayısı, K tane (N atomlu doğrusal moleküller için  $K=3N-5$ , doğrusal olmayanlar için  $K=3N-6$  dır.) normal titreşim koordinatından birisi olan  $Q_j$  normal koordinatının,  $S_i$  iç koordinatına katkısını temsil etmektedir. Diğer taraftan molekülün bir  $Q_j$  normal koordinatı da bağımsız iç koordinatlarının bir lineer toplamı biçiminde (3.78) bağıntısı ile verilir.

$$Q_j = \sum_i^K l_{ji}^{-1} \cdot S_i \quad (3.78)$$

(3.77) ve (3.78) bağıntıları ile verilen iç koordinatlar ile normal koordinatlar arasındaki dönüşümler, matris formunda (3.79) eşitlikleri ile verilir.

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad , \quad \tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \quad , \quad \mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S} \quad , \quad \tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{L}}^{-1} \tilde{\mathbf{S}} \quad (3.79)$$

İç koordinat sisteminden normal koordinat sistemine geçiş işleminden beklentimiz,  $\mathbf{E}$  (birim matris) ve  $\mathbf{\Lambda}$  (köşegen enerji öz değer matrisi) olmak üzere molekülün kinetik enerjisini ve potansiyel enerjisini sırasıyla (3.80) ve (3.81) formunda yazabilmektir.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}} \quad (3.80)$$

$$V = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \quad (3.81)$$

Bu durumda  $\mathbf{E}$  ve  $\mathbf{\Lambda}$  köşegen matrisleri ile iç koordinat sisteminde tanımlanan  $\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{F}$  ve  $\mathbf{L}$  matrisleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi gereklidir.

Yukarıda (3.79) ile verilen eşitlikler (3.73) bağıntısında kullanılır ve komitatiflik özellikleri dikkate alınır, kinetik enerji ifadesi normal koordinat terimleri içinde (3.82) bağıntısı ile verilebilir.

$$T = \frac{1}{2} \cdot \tilde{\mathbf{Q}} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} \quad (3.82)$$

(3.82) bağıntısı (3.80) bağıntısı ile karşılaştırılarak (3.83) eşitliği kurulabilir.

$$\mathbf{E} = \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G}^{-1} \mathbf{L} \quad (3.83)$$

Bu bağıntının her iki tarafı sağ taraftan  $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}$  ve sol taraftan  $\mathbf{L}$  matrisi ile çarpılır ise  $\mathbf{L}$  matrisini  $\mathbf{G}$  matrisine bağlayan ifade (3.84) bağıntısı ile elde edilir.

$$\mathbf{L} \tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{G} \quad (3.84)$$

(3.79) ile verilen eşitlikler (3.76) bağıntısında kullanılır ve komitatiflik özellikleri göz önünde tutulursa, potansiyel enerji ifadesi normal koordinat terimleri içinde (3.85) bağıntısı ile verilir.

$$V = \frac{1}{2} \cdot \tilde{Q} \tilde{L} F L Q \quad (3.85)$$

(3.85) bağıntısı (3.81) bağıntısı ile karşılaştırılırsa, (3.86) eşitliği elde edilir.

$$\Lambda = \tilde{L} F L \quad (3.86)$$

Böylece  $\Lambda$  matrisi ile  $L$  ve  $F$  matrisleri arasında ilişki kurulmuş olur. Bu ifadenin her iki tarafı sol taraftan  $L$  matrisi ile çarpılır,  $L \tilde{L} = G$  eşitliği ve matrisler arasındaki komitatiflik özelliği göz önünde tutulur ise, titreşim problemini iç koordinatlarda en sade biçimde ifade eden seküler denklem, (3.87) bağıntısı ile verilir.

$$|G F - \Lambda| L = 0 \quad (3.87)$$

Bu sonuç denklem seti çözülerek  $\Lambda$ 'nın elemanları olan  $\lambda_\alpha$  kökleri elde edilir.  $\lambda_\alpha$  kökleri ile normal titreşim modlarına ait frekans değerleri ( $\nu_\alpha$ ) arasındaki ilişki (3.88) bağıntısı ile verilir.

$$\lambda_\alpha = 4\pi^2 \nu_\alpha^2 \quad (3.88)$$

**Potansiyel Enerji Dağılımı (P.E.D.) Hesabı:** Titreşimsel problemin çözümü, yalnızca titreşimsel modlara ait frekansların hesaplanmasını değil, aynı zamanda herbir mod için, molekülün tüm iç koordinatlarının katkı oranlarının hesaplanmasını da amaçlamaktadır. Böyle bir hesaplama Potansiyel enerji hesaplaması adı verilir. Bir titreşimsel mod'a en yüksek katkıyı sağlayan iç koordinat türü veya türleri, o modu isimlendirmektedir. Molekülün sahip olduğu  $3N-6$  adet normal titreşim koordinatından  $k$ 'nci normal koordinatı  $Q_k$  ile ifade edersek,  $Q_k$ 'nin birim yerdeğiştirmesi için potansiyel enerji ifadesi GF matris yöntemi çerçevesinde (3.89) bağıntısı ile verilir. [30]

$$V = \frac{1}{2} \cdot [l_{k1}^2 \cdot F_{11} + l_{k2}^2 \cdot F_{22} + l_{k3}^2 \cdot F_{33} + \dots + l_{k,3N-6}^2 \cdot F_{3N-6,3N-6}] \quad (3.89)$$

Bu ifadede verilen  $l_{ki}$  katsayıları iç koordinat – normal koordinat dönüşüm katsayılarıdır ve molekülün  $Q_k$  titreşim moduna hangi iç koordinatın ne oranda katıldığını göstermektedir.  $Q_k$  titreşim moduna katılan iç koordinatların katkı oranları arasındaki ilişki (3.90) bağıntısı ile verilmektedir.

$$l_{k1}^2 + l_{k2}^2 + l_{k3}^2 + \dots + l_{k,3n-6}^2 = 1 \quad (3.90)$$

Bu ifadede yer alan  $l_{ki}^2$  terimleri  $i$ 'nci iç koordinatın  $k$ 'nci normal titreşim moduna katkı oranını verir. Bu katkı oranı en büyük olan iç koordinat titreşim modunu isimlendiriyor. Örneğin  $i$ 'nci iç koordinatımız bir bağ gerilmesi ise, ve bu koordinatın  $k$ 'nci normal titreşim moduna katkısı ( $l_{ki}^2$ ) diğer türdeki iç koordinatlara kıyasla belirgin derecede daha büyük değer alıyor ise, molekülün bu normal titreşimi bir bağ gerilme titreşimi olarak tanımlanır.

### 3.3.6. Elektronik Yapı Yöntemleri İle Bir Molekülün Titreşimsel Mod ve Frekanslarının Hesaplanmasında İzlenen Temel Adımlar

Ab-initio, DFT ve semi-empirik hesaplama yöntemleri günümüzde kullanılmakta olan elektronik yapı yöntemlerini oluşturmaktadır. Molekülün elektronik yapısı ile ilgili özelliklerini ele alırken kullandıkları kuantum mekaniksel yaklaşımlar açısından birbirlerinden önemli derecede farklılaşmalarına karşın, elektronik yapı hesaplama yöntemleri ile titreşim probleminin ele alınış biçimi ortaktır ; önce molekülün çekirdek ve elektronlardan kaynaklanan toplam potansiyel enerjisini kuantum mekanik görüş altında yaklaşık bir modelleme içinde hesaplanır, ardından elde edilen bu potansiyel enerjinin ikinci dereceden türevleri, bir başka deyişle molekülün genel valans kuvvet sabitleri matrisi (Hessian matrisi) hesaplanır. Daha sonra, elde edilen kuvvet sabitleri matrisi bölüm 3.3.5.4 de verilen GF matris yönteminde kullanarak molekülün titreşim mod ve frekansları hesaplanır. Elektronik yapı yöntemlerinin bir molekülün temel titreşim frekans ve modlarını elde etmek için izlediği temel adımlar aşağıda uygun bir sıra ile verilmektedir. [11], [14]



**Molekülün Geometrik Parametrelerinin Elde Edilmesi, Simetri Özelliklerinin Belirlenmesi ve Normal Koordinatlarının Oluşturulması:** Bir elektronik yapı yöntemi ile kullanılarak gerçekleştirilecek olan hesaplama sürecinin ilk adımını, “geometri optimizasyonu” yolu ile molekülün geometrik parametrelerinin hesaplanması işlemi oluşturur. Döngüsel bir hesaplama süreci olan geometri optimizasyonu, molekülün olası kararlı konformerine ait temel düzey elektronik enerji değerinin kuantum mekaniksel görüş altında molekül içindeki tüm atom çekirdeklerine ait uzay koordinatlarının bir fonksiyonu olarak hesaplanmasını gerektirir. Molekülün temel seviye elektronik enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde, çekirdekler arası uzaklıkların bir fonksiyonu olarak hesaplanılabilir. Tüm atom çekirdeklerinin durağan kabul edildiği, elektron ve çekirdek hareketleri arasındaki tüm etkileşmelerin ihmal edildiği bu önemli yaklaşım altında, molekülün elektronik enerjisi atom çekirdeklerinin koordinatlarının bir fonksiyonu olarak hesaplanabilir. En düşük elektronik enerji değerinin elde edilmesi için atom çekirdeklerine ait koordinatların uygun bir yöntem ile optimize edilmesi gereklidir. Varyasyon Prensiplerine dayalı olan bu döngüsel iyileştirme yöntemine geometri optimizasyonu adı verilir. Bu iyileştirme süreci içinde, atom çekirdeklerine ait koordinat değerleri her bir döngüde küçük miktarda değiştirilerek molekülün elektronik enerjisi hesaplanır. Bu süreç molekülün hesaplanan elektronik enerjisi en küçük değerini alıncaya kadar devam eder. Bir önceki döngüde elde edilen ile, bir sonraki döngüde elde edilen elektronik enerji değerleri karşılaştırılarak döngünün devamı veya kesilimi sağlanır. Bu optimizasyon süreci sonunda, molekülün optimize edilmiş geometrik parametreleri elde edilebilir. Elde edilen optimize geometri parametrelerine bağlı olarak molekülün simetri özellikleri elektronik yapı yöntemi içine dahil edilmiş olan simetri ve grup teorisi çerçevesinde belirlenir.

**Molekülün Genel Valans Kuvvet Alanının Oluşturulması:** Optimize edilmiş geometrik parametrelerinin elde edilmesinden sonra, molekülün en kararlı durumu için toplam potansiyel enerjisi de belirlenmiş olacaktır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi tüm elektronların ve tüm çekirdeklerin katkılarını içerir. Bir elektronik yapı hesaplamasında, molekül içindeki anlık elektron–elektron etkileşmeleri molekülün temel seviye elektronik enerjisinin ve buna bağlı olarak da, molekülün potansiyel enerjisinin hesaplanması işleminin önünde duran en önemli zorluklardan birisini

oluşturur. Tüm elektronik yapı yöntemleri bir molekülün etkin potansiyel enerjisini (3.91) bağıntısı ile ifade etmektedirler.

$$V_{etkin} = E_{elektronik}(R_1, R_2, \dots, R_N) + V_{\text{çekirdekler arası}} \quad (3.91)$$

Bu bağıntıda verilen  $E_e$  terimi, molekülün temel durum elektronik enerjisini, R terimleri ise atom çekirdekleri arasındaki uzaklıkları temsil eder. Elektronik yapı yöntemleri arasındaki farklılaşma  $E_{elektronik}$  teriminin elde edilmesindeki yaklaşım farklılıklarından kaynaklanır.

N atomlu bir molekülün, R terimlerinin bir fonksiyonu şeklinde (3.91) bağıntısı ile tanımlanan etkin potansiyel enerjisi, molekülün denge konumundaki küçük titreşimleri için Taylor serisi formunda (3.92) bağıntısı ile verilebilir.

$$V_{etkin}(R) = \underbrace{(V_{etkin})_o}_{0. \text{ Terim}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V_{etkin}}{\partial R_i} \right)_o \cdot R_i}_{1. \text{ Terim}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{3N} \sum_{j>i}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V_{etkin}}{\partial R_i \partial R_j} \right)_o \cdot R_i R_j}_{2. \text{ Terim}} + \text{diğer terimler} \quad (3.92)$$

Harmonik titreşici modelinin kullanılması durumunda, bu bağıntıda verilen 2.terim dışındaki diğer tüm üst terimler (anharmoniklik terimleri) sıfır kabul edilerek, (3.92) bağıntısı (3.93) bağıntısı ile verilebilir.

$$V_{etkin}(R) = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j>i}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V_{etkin}}{\partial R_i \partial R_j} \right)_o \cdot R_i R_j \text{ veya } V_{etkin}(R) = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j>i}^{3N} f_{ij} \cdot R_i R_j \quad (3.93)$$

Bu bağıntıda verilen  $f_{ij}$  terimi molekülün kartezyen koordinatlardaki kuvvet sabitlerinden biri şeklinde adlandırılır. Ancak kartezyen koordinatlarda elde edilen  $f_{ij}$  teriminin gerçekte fiziksel bir karşılığı yoktur. Kuvvet sabitleri ile ilişkili bu problem, titreşimsel problemin iç koordinat sistemine taşınması ile çözümlenebilir. (detaylı bilgi için bölüm 3.3.5.4'e bakınız).

**Molekülün Temel Titreşim Frekans Ve Modlarının Wilson'ın GF Matris Yöntemi İle Hesaplanması:** Titreşim probleminin kartezyen koordinatlarda çözümünün getirdiği güçlüklerden dolayı, titreşim problemi bölüm 3.3.5.4 de verilen, Wilson'ın GF matris

yöntemi çerçevesinde tanımlanan iç koordinat sistemine taşınır. Kartezyen koordinat yerdeğiştirmelerinin bir fonksiyonu olarak (3.93) bağıntısı ile verilen etkin potansiyel enerjisi GF matris yöntemi içinde iç koordinatların bir fonksiyonu olarak (3.94) bağıntısı ile ifade edilir.

$$V_{\text{etkin}}(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j>i} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{etkin}}}{\partial S_i \partial S_j} \right) S_i S_j \text{ veya } V_{\text{etkin}}(\mathbf{S}) = \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j>i} F_{ij} S_i S_j \quad (3.94)$$

Bu bağıntıda verilen  $F_{ij}$  terimi molekülün iç koordinat sistemindeki kuvvet sabitlerinden birisini temsil etmektedir. Kuvvet sabitlerinin iç koordinat sisteminde elde edilmesi, problemin çözümü için yeterli değildir. İç koordinatlarda ifade edilen  $V_{\text{etkin}}(\mathbf{S})$  potansiyel enerji terimi Hamiltonian'ın özdeğer matrisinin köşegen olması şartını sağlayamaz. Bu problemin aşılması için bölüm 3.3.5.4 de anlatıldığı gibi bir İç koordinat - Normal koordinat dönüşümü gereklidir. Bu dönüşüm işlemi ile molekülün herbir normal koordinatı için iç koordinat katkı oranları belirlenir. Molekülün normal koordinatları çerçevesinde yazılan potansiyel enerjisi matris notasyonu içinde (3.95) bağıntısı ile verilir ve Hamiltonian'ın özdeğer matrisinin köşegen olması şartını sağlar.

$$V_{\text{etkin}}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \Lambda \mathbf{Q} \quad (3.95)$$

Bu bağıntıda verilen  $\Lambda$  matrisi köşegen bir matris olup, elemanları molekülün normal titreşim modlarına ait frekans değerlerine (3.96) bağıntısı ile ilişkilidir.

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & & \\ & \lambda_2 & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \lambda_{3N-6} \end{bmatrix} \text{ ve } \lambda_i^2 = 4\pi\nu_i^2 \quad (3.96)$$

Burada verilen  $\nu_i$  terimi, molekülün  $i$ 'nci normal titreşim modunun ( $Q_i$ ) frekansını temsil etmektedir (detaylı bilgi için bölüm 3.3.5.4'e bakınız).

### Şiddet hesabı ve teorik titreşimsel kırmızı altı spektrumun oluşturulması

Elektronik yapı yöntemleri ile yapılan bir kırmızı altı (IR) şiddet hesaplaması ve buna bağlı olarak oluşturulan teorik titreşimsel spektrumda, molekülün  $k$ 'nci normal modu ( $Q_k$ ) ile ilişkili olarak gözlenen bandın şiddeti, molekülün toplam elektrik dipol momentinin ( $Q_k$ ) moduna göre 1'nci dereceden türevi üzerinden (3.97) bağıntısı ile hesaplanır.

$$I_k \approx \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_k} \right) \quad (3.97)$$

Molekülün sahip olduğu toplam dipol moment ( $\vec{M}$ ), molekülün elektron dağılıma ve çekirdeklerinin uzaysal konumlarına bağlı olan bir vektörel büyüklüktür. Optimize geometrik parametrelerinin elde edilmesi işleminin sonunda, elde edilen sonuç elektron dağılımına ve çekirdek koordinatlarına bağlı olarak, molekülün elektrik dipol momentinin büyüklüğünün beklenen değeri (3.98) bağıntısında verilen elektriksel dipol moment operatörü kullanılarak hesaplanır.

$$\vec{M} = e \sum_{I=1}^N Z_I \vec{R}_I - e \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (3.98)$$

Bu bağıntıda  $Z_I$   $I$ 'nci çekirdeğin atom numarasını,  $n$  terimi moleküldeki toplam elektron sayısını,  $N$  terimi toplam çekirdek sayısını,  $\vec{R}_I$  terimi koordinat merkezine göre  $I$ 'nci çekirdeğin koordinat vektörünü ve  $\vec{r}_i$  terimi,  $i$ 'nci elektronun koordinat vektörünü temsil eder. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamasında çekirdekler duruyor, elektronlar ise dalga karakterlerini öne çıkaracak biçimde yüksek hızlarla çekirdekler etrafında hareket ediyor kabul edilmektedir. Bu yaklaşım içinde, molekülün elektrik dipol momentini tek-elektron integral terimlerinin toplamları biçiminde (3.99) bağıntısı ile hesaplanır [33].

$$\vec{M} = e \sum_{I=1}^N Z_I \vec{R}_I - e \int \Psi_{elektronik} \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \Psi_{elektronik}^* d\tau \quad (3.99)$$

Ardından, (3.99) bağıntısı ile verilen molekülün elektriksel dipol momentinin beklenen değerinin normal koordinat sistemindeki birinci dereceden türevleri elde edilerek, IR şiddet değerlerinin hesaplanmasında kullanılırlar.

### 3.3.7. Tez Çalışması İçinde Kullanılan Yazılımlar Ve Hesaplama Yöntemleri

Ibuprofen molekülü üzerine gerçekleştirmiş olduğumuz bu tez çalışmasında molekülün olası kararlı konformerlerinin belirlenmesi amacıyla ardışık moleküler mekanik ve moleküler dinamik hesaplamalar gerçekleştirdik. Bu ön konformasyonel hesaplamalarda kullanılan giriş geometrik verileri molekül için literatürden elde ettiğimiz geometrik verilerden oluşturuldu. MM2 kuvvet alanı kullanılarak gerçekleştirilen bu konformasyonel tarama işleminde başlangıç sıcaklığı 300 K, hedef sıcaklık 600 K olarak belirlenerek her 10 fs zaman aralığında bir kayıt alınarak, molekülün olası tüm konformerleri gözden geçirildi. Bu ön teorik konformasyon çalışması “ChemBio3D Ultra 11.0” [34] isimli bilgisayar yazılımları kullanılarak gerçekleştirildi. Ardından, belirlenen uygun konformerlerin herbisi için oda sıcaklığında, yüksek güvenilirliğe sahip geometri optimizasyonu ve titreşimsel frekans hesaplamaları, B3LYP hesaplama metodu (Becke nin üçlü değiş tokuş fonksiyoneli ile, Lee Young ve Parr tarafından önerilen korelasyon fonksiyoneli ile oluşan, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi’ne dayalı bir elektronik yapı hesaplama yöntemi) ve Pople tipi baz fonksiyon setleri olarak tanımlanan, 6-31G(d) ve 6-311++G(d,p) Gaussian tipi baz setleri ile gerçekleştirildi. Bu hesaplamaların tümü Gaussian03 yazılımı [35] kullanılarak gerçekleştirildi. Molekülün harmonik titreşici yaklaşımı içinde hesaplanan titreşim modlarına iç koordinat katkı oranlarının belirlenmesi amacıyla Potansiyel Enerji Dağılımı (P.E.D.) hesaplamaları ayrı bir yazılım olan FCART01 [36], [37] ile gerçekleştirildi. Herbir normal titreşim moduna ait titreşimsel frekanslar, Kırmızı Altı (IR) ve Raman şiddetleri yine aynı teori düzeylerinde ayrı ayrı hesaplanarak molekül için teorik IR ve Raman spektrumları elde edildi. Kullanılan teori düzeyinden ve harmonik titreşici modelinden kaynaklanan, Teorik ve deneysel frekanslar arasındaki önemli farklılaşmalar literatürde “İkili Ölçek Çarpanı (Dual Scale Factors)” [38], [39], [40] ve “Scaled Quantum Mechanics Force Field (SQM FF)” [41],[42],[43],[44] olarak adlandırılan iki farklı ölçekleme yaklaşımı kullanılarak büyük ölçüde azaltıldı. “İkili Ölçek Çarpanı” isimli ölçekleme yönteminde kullanılan ölçek çarpanları referans [38] den alındı. Diğer yandan, SQM FF isimli ölçekleme yöntemi içinde kullanılan ölçekleme çarpanları referans [43] den alındı. Harmonik titreşici modeli içinde molekülün kararlı konformerlerine ait monomer ve dimer yapı formları için gerçekleştirilen frekans hesaplamaları aynı konformerlerin

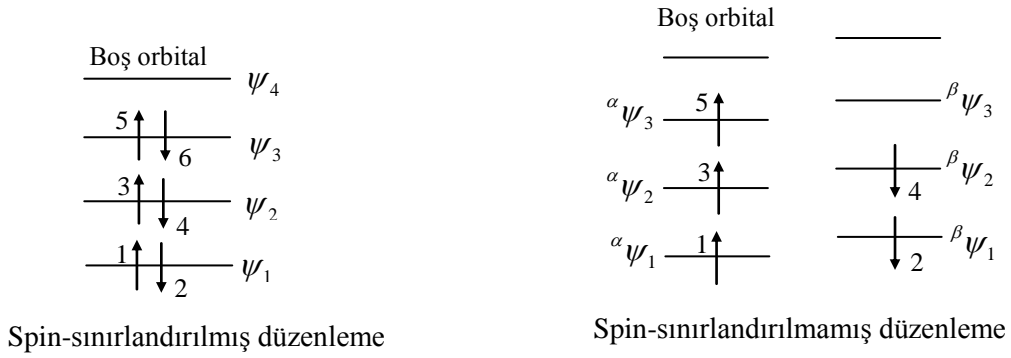
monomer yapı formları için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde Anharmonik titreşici modeli ile de tekrarlanarak, titreşimsel modların anharmoniklik karakterleri hakkında bilgi elde edildi.

Gaussian 03 paket programı, moleküler geometri, kuvvet alanı ve elektriksel dipol, kutuplanabilirlik gibi moleküler özellikleri hesaplamak için gerekli yöntemleri içinde barındıran son derece gelişmiş, günümüzde moleküler modelleme çalışmalarında bir standard olarak kabul edilen bir yazılımdır. Bu yazılım içinde Hartree-Fock yöntemini temel alan birçok ab-initio yöntemin yanında, en popüler semi-empirik ve DFT temelli elektronik yapı yöntemleri bulunmaktadır.

Bu programa Gauss View isimli bir grafik program ve çok sayıda yardımcı programlar dahil edilmiştir. Gauss view programı Gaussian programından elde edilen sonuçları görselleştiren önemli bir yardımcı yazılımdır. Gaussian yazılımı ile gerçekleştirilecek olan bir elektronik yapı hesaplamasında giriş verisi olarak girilmesi zorunlu olan veriler, molekül orbitallerini oluşturmak için kullanılacak olan baz set, molekülün başlangıç geometrik parametreleri, toplam yük, spin sayısı ile ilişkili çokluk derecesi ve yine spin sayısı ile ilişkili olarak spin sınırlandırılmış (Restricted) veya spin sınırlandırılmamış (Unrestricted) dalga fonksiyonu tanımlaması gibi bilgilerdir.

**Baz Set Seçimi:** Molekül orbitallerinin iyi bir şekilde tanımlanması önemlidir. Ancak bu tanımlama yapılırken gerekli olan hesaplamaların süresinin kısa olması da önem taşır. Hesaplama süresi DFT metodları için, kullanılan toplam baz fonksiyonu (N) sayısının dördüncü kuvveti ( $N^4$ ), SCF,  $MP_n$ , CC metodları için ise ( $N^3$ ) ile orantılıdır. Bu sebepten ötürü baz set seçimi üzerinde düşünülmesi gereken bir konudur.

**Spin Durumunun Belirlenmesi:** Toplam spin sayısı sıfır olan sistemler spin-sınırlandırılmış (Restricted) sistemler olarak tanımlanır. Bu sistemlerde elektronlar aynı orbital ile ilişkili yukarı yönlü ve aşağı yönlü spin orbitallerine çiftler halinde yerleşime zorlanırlar. Net spin sayısı sıfırdan büyük değer alan (elektron sayısı tekli değer alan) bir sistem üzerinde yapılacak olan bir elektronik yapı hesaplamasında spin sınırlandırma işlemi ortadan kalkar.



Şekil 3.11: Elektronların tek elektron molekül orbitallerine yerleşiminde kullanılan spin-sınırlanmış ve spin-sınırlanmamış düzenlemeler

İyonlar, anyonlar, uyarılmış durumdaki çok elektronlu sistemler spin-sınırlanmamış sistemler arasında yer alır. Bu sistemlerde yukarı yönlü spine sahip olan elektronlar ve aşağı yönlü spine sahip olan elektronlar tamamen iki ayrı grup olarak değerlendirilir ve farklı orbitallere yerleşimleri izinlidir.

Spin-sınırlanmamış tanımlama ile sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamada bazı deavantajlar mevcuttur. Bunlar, hesaplama süresinin çok daha uzun olması, kullanılan metod üzerinde yeni düzenlemelerin yapılması ve  $\alpha$ ,  $\beta$  spin orbitellerinin ayrı ayrı değerlendirilmesinin gerekliliğidir. Bunun yanında getirdiği önemli bir avantaj ise, spin-sınırlanmamış tanımlama ile yapılan hesaplamadan elde edilen elektronik enerjinin, spin-sınırlanmış tanımlama ile elde edilen enerjiden daima daha düşük değerde olması ve daha kararlı bir yapıya işaret etmesidir. Gaussian yazılımı ile gerçekleştirilecek olan bir elektronik yapı hesaplamasında “R” harfi spin-sınırlanmış, “U” harfi spin-sınırlanmamış tanımlama biçimine işaret etmektedir.

## 4. BULGULAR

### 4.1.DENEYSEL BULGULAR

Sigma-Aldrich tarafından  zeriten, saflık düzeyi %97 olan, oda sıcaklığında katı fazda bulunan ve beyaz renkli olan Ibuprofen'in deneysel Kırmızı Altı (IR) ve Raman spektrumları Jasco 300E model FT-IR ve JASCO NRS 3100 model dispersif Raman spektrometreleri kullanılarak oda sıcaklığında kaydedildi. Molekülün kaydedilen IR spektrumu  $2\text{ cm}^{-1}$  lik spektral  z n rl ge sahip iken,  $150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  ve  $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  spektral aralıklarında elde edilen Raman spektrumları için  z n rl k değerleri sırasıyla  $0.7\text{ cm}^{-1}$  ve  $0.5\text{ cm}^{-1}$  dir. Deneysel IR spektrumu 3mg Ibuprofen ile 100 mg KBr den oluşan karışımın 9 atm lik basınç altında preslenmesi ile elde edilen ince Şeffaf disk biçimindeki bir örnek üzerinden 150 spektrumun üstüste bindirilmesi ile kaydedilirken, Raman spektrumu, her hangi bir ek fiziksel ve kimyasal safsızlaştırma işlemi yapılmadan, katı faz durumundaki ve 100 mg civarındaki Ibuprofen'in 5-6 bar lık basınç altında preslenilmesi ile elde edilen disk Őeklindeki bir örnek üzerinden 100 spektrumun üstüste bindirilmesi ile kaydedildi. Elde edilen deneysel spektrumlar üzerinde dikkatli bir biçimde zemin (background) ve referans çizgisi (base line) düzeltmeleri gerçekleştirilerek bu tez çalışması içinde sunulmakta olan sonuç spektrumlarına ulaşıldı. Molekülün elde edilen sonuç IR ve Raman spektrumları sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 de verilmiştir.

### 4.2.TEORİK BULGULAR

Serbest haldeki (monomer yapıdaki) Ibuprofen molekülü için Alinger tarafından literatürde rapor edilen MM2 kuvvet alanı [45] kullanılarak gerçekleştirilen ardışık moleküler dinamik ve moleküler mekanik enerji minimizasyonu hesaplamaları, ve sonrasında bu hesaplamalardan elde edilen minimum enerjili konformerlerin herbiri için ayrı ayrı B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamalarından elde edilen sonuçlar, serbest



Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında en az beş farklı kararlı konformerin mevcut olabileceğine işaret etmektedir. Molekülün bu çalışma içinde belirlenen kararlı konformerleri Şekil 4.1 de resimlenirken, herbirisi için hesaplanan teorik dipol moment, toplam enerji ve bağıl enerji değerleri Tablo 4.1 de sunulmuştur. Düşüncemize göre, konformerler arasındaki enerji farklarının 1 kcal/mol ün altında olması molekülün yüksek düzeydeki esnekliğinin açık bir göstergesidir. Alifatik bir açık zincir yapısına sahip olan molekül için bu beklenen bir durumdur. Molekülün monomerik formu için belirlenen konformerlerden ikisinin (burada Konf.1010 ve Konf.390 olarak etiketlenmiştir) bağıl enerjilerinin birbirine çok yakın ve diğer üç konformere kıyasla 0.95 kcal/mol daha düşük değerde olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu molekülün oda sıcaklığındaki deneysel spektrumuna en yüksek düzeydeki katkının bu iki konformerden geleceğine işaret etmektedir. Bu teorik bulgu Vueba ve grubu [6] tarafından molekülün monomerik formu için 6-31G(d) teori düzeyinde elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Katı ve sıvı faz durumlarında, ortamdaki Ibuprofen molekül çiftleri arasında, diğer tüm karboksil grubu içeren molekülerde olduğu gibi, moleküller arası hidrojen bağlarının kurulması ve böylece güçlü dimer yapıların oluşturması beklenen bir durumdur. Üzerinde spektroskopik inceleme yapılan Ibuprofen molekülü, oda sıcaklığında katı fazda olduğundan, dimerizasyonun molekülün belirlenen kararlı konformerlerinin göreceli kararlılıkları üzerindeki etkisinin belirlenmesi önemlidir. Bu çerçevede molekülün belirlenen en kararlı iki konformerinin *dimer-CIS* ve *dimer-TRANS* yapıları (bakınız şekil 4.2) için toplam enerji ve bağıl enerji değerleri, B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde, hesaplandı ; elde edilen değerler Tablo 4.1 de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar, *dimer-CIS* yapının *dimer-TRANS* yapıya kıyasla enerji açısından biraz daha tercihli olduğunu, ancak konformerlerin (Konf.1010 ve Konf.390) bu iki farklı dimer yapı formlarının herikisinin birden ortamda mevcut olabileceğine ve Ibuprofen molekülünün odasıcaklığında kaydedilen deneysel spektrumlarına dominant katkı sağlayacaklarına işaret etmektedir. B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde iki konformerin monomer ve dimer formlarının karşılık gelen geometrik parametreleri için hesaplanan değerler Tablo 4.2a ve 4.2b de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlar, konformasyonel yapının serbest Ibuprofen molekülünün geometrik parametreleri üzerindeki etkisinin genel olarak çok zayıf olduğuna, ancak farklı olarak, dimerizasyonun bazı geometrik parametreler üzerinde, özellikle de karboksil grubu ile

ilişkili olanlar, üzerinde, dikkate değer bir değişime neden olacağına işaret etmektedir. Bölüm 3.3.5.4 de ana hatları ile verildiği gibi, Wilson'ın GF matris yönteminde molekülün karmaşık titreşimsel hareketinin bileşenlerini oluşturan normal modlara ait frekanslar, iç koordinat katkı düzeyleri ve ilişkili diğer titreşimsel spektral veriler molekülün geometrisine, atomik çekirdeklerinin kütle değerlerine ve kuvvet alanına bağlılık gösterir. Bu nedenle konformasyonel yapının ve dimerizasyonun molekülün kuvvet alanı üzerinde etkilerinin belirlenmesi de son derece önemlidir. Molekülün Wilson tarafından verilen iç koordinat sistemindeki kuvvet sabitleri B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde Kartezyan koordinat sistemi içinde hesaplanan harmonik kuvvet sabitleri üzerinden, SQM FF yaklaşımı kullanılarak üretildi. Serbest Ibuprofen molekülünün belirlenen kararlı konformerlerinin bağ-gerilmesi türündeki iç koordinatları için Tablo 4.3 de verilen kuvvet sabitleri konformasyonel yapının bu molekül üzerindeki etkilerinin çok şiddetli olmamakla birlikte kayda değer düzeylerde olduğunu ve buna bağlı olarak, konformerlerin karşılık gelen titreşimsel modları ve onlara ait spektral veriler arasında kayda değer farklılıkların gözlenebileceğine işaret etmektedir ; belirlenen konformerlerin Benzen halkaları ile ilgili C-C bağ gerilmesi iç koordinatlarının tamamı {R(C1-C2), R(C2-C3), R(C3-C4), R(C4-C5), R(C5-C6), R(C1-C6)} ve alifatik zincirleri ile ilişkili C-C ve CH bağ-gerilmesi iç koordinatlarının önemli bir bölümü (E(C11-C12), E(C11-C15), E(C6-C7), E(C7-C8), Eth(C7-H20), Eth(C11-H29), Met(C9-H23), Met(C9-H24), Met(C10-H26), Met(C10-H27) için konformasyona bağlı olarak kuvvet sabitlerinde 0.03 den 0.09 mdyne/Å ye varan farklılaşmalar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Ibuprofen molekülünün konformasyona en duyarlı iç koordinatlarının Karboxyl grubu ile ilişkili C-O ve C=O bağ gerilmesi iç koordinatları olduğunu açık bir biçimde ortaya koymaktadır; konformerlerin bu iç koordinatları için elde edilen kuvvet sabitleri birbirlerinden 0.2 mdyne/Å 'a varan değerler ile farklılaşmaktadır. Diğer yandan, serbest Ibuprofen molekülünün kuvvet alanı üzerinde dimerizasyona bağlı etkilerin, konformasyona bağlı etkilere kıyasla çok daha belirgin olduğu Tablo 4.4 de verilen kuvvet sabitlerinden anlaşılmaktadır ; elde edilen sonuçlar, dimerizasyonun Benzen halkası ile ilişkili bağ gerilmesi iç koordinatlarına ait kuvvet sabitleri üzerinde zayıf ancak kayda değer, diğer taraftan alifatik zincir ile ilişkili bağ gerilmesi iç koordinatlarına ait kuvvet sabitleri üzerindeki güçlü etkisine açık olarak işaret etmektedir. Bu teorik bulgular dimerizasyonun Ibuprofen molekülünün deneysel titreşimsel spektrumlarında dimerizasyona bağlı çok önemli değişimlerin meydana

geleceğinin açık bir işareti olarak görülmektedir. Beklendiği gibi, dimerizasyonun en fazla molekülün karboxyl grubu ile ilişkili iç koordinatlarına ait kuvvet sabitleri üzerinde etki yaratacağı tespit edilmiştir ; dimerizasyona bağlı olarak, serbest molekülün  $Car(C12-O14)$ ,  $Car(C12=O13)$  ve  $Car(O14-H30)$  bağ gerilme iç koordinatlarında meydana gelecek olan değişimlerin, sırasıyla,  $1.6 - 1.8 \text{ mdyn/Å}$ ,  $5.2 - 5.5 \text{ mdyn/Å}$  ve  $1.1 - 1.2 \text{ mdyn/Å}$  arasında olacağı tespit edilmiştir. Elde edilen bu önemli bulgular dimerizasyonun molekülün oda sıcaklığında kaydedilecek olan deneysel titreşimsel spektrumları üzerinde çok önemli etkisinin olacağının bir kanıtı niteliğindedir.

Serbest Ibuprofen molekülünün normal titreşim modları ve ilişkili spektral veriler üzerinde, gerek konformasyona ve gerekse dimerizasyona bağlı olarak meydana gelebilecek olan değişimleri teorik olarak ortaya koyabilmek amacıyla, molekülün belirlediğimiz en kararlı iki konformerinin (A.1010 ve B390) monomer ve dimer yapıları için, B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde ayrı ayrı gerçekleştirilen harmonik frekans hesaplamalarından elde edilen ve sonrasında iki farklı ampirik ölçekleme yöntemi kullanılarak (“1-SQM FF”, 2-“İkili ölçek çarpanı”) iyileştirilen teorik dalgasayısı değerleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 da sunulmaktadır. “İkili ölçekleme çarpanı” yöntemi, B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan harmonik dalgasayılarından uzak IR ( $0-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığı) bölgede yerleşenleri ve orta IR ( $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  aralığı) bölgede yerleşenleri sırasıyla  $0-6 \text{ cm}^{-1}$  ve  $6-25 \text{ cm}^{-1}$  arasında değerler ile aşağıya çekmektedir. Aynı yöntem yüksek frekans bölgesinde ( $3000 \text{ cm}^{-1}$  civarı) yerleşen anharmoniklik karakteri görece olarak çok daha yüksek olan normal modlara ait harmonik dalgasayılarını  $100-110 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki değerler ile aşağıya çekmektedir. SQM FF ölçekleme yaklaşımı ile B3LYP/6-31F(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik dalgasayıları üzerinde edilen iyileştirmeler, uzak IR ve orta IR bölgeler için sırasıyla  $0-9 \text{ cm}^{-1}$  ve  $5-60 \text{ cm}^{-1}$  arasında değerler alırken, yüksek frekans bölgesi için  $130 \text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Harmonik dalgasayıları için iki ayrı yöntem ile elde edilen bu değerler, B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde hesaplanan harmonik dalga sayılarının deneysel olarak gözlenen dalgasayılarından sapma miktarlarını kaba olarak ortaya koymaktadır. Diğer yandan, serbest (monomer) molekül için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde, harmonik ve anharmonik titreşici modelleri ile hesaplanan dalgasayıları, uzak IR bölgede yerleşen üç mod (mod 1, 4 ve 9)

ve orta IR bölgede yerleşen önemli sayıda modun (mod 23, 48, 53, 54, 56, 58-63, 65,66, 71, 73-75), molekülün bu iki IR spektral bölgede yerleşen diğer normal modlarına kıyasla daha güçlü, ancak yüksek frekans bölgesinde yerleşen normal modlara kıyasla ise, çok daha zayıf anharmoniklik karaktere sahip olduklarını açık olarak ortaya koymaktadır. Aynı teorik bulgularımız, yüksek dalgasayısı değerlerine gidildikçe, Ibuprofen molekülün normal modlarının anharmoniklik karakterlerinin, genel olarak, orantılı bir artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, hesaplanan harmonik dalgasayılarının, molekülün deneysel titreşimsel spektrumunda gözlenen temel bandların işaretlenmesinde güvenilir bir yol gösterici olarak kullanılması için, etkili ve güvenilir bir yöntem ile ölçeklendirilmelerinin gerekliliğini açık olarak ortaya koymaktadır.

Konformasyonel yapının serbest haldeki (monomer) Ibuprofen molekülünün normal titreşim modlarına ait dalga sayıları üzerindeki olası etkileri molekülün belirlenen en kararlı iki konformerinin monomer formları için Tablo 4.5 ve 4.6 da verilen dalgasayıları arasında yapılacak olan bir karşılaştırma ile elde edilebilir; böyle bir karşılaştırma, bir kaç istisna ile, molekülün normal titreşim modlarına ait dalgasayılarında konformasyona bağlı olarak ortaya çıkabilecek farklılaşmaların genel olarak  $10 \text{ cm}^{-1}$  'in altında olacağını göstermektedir.

Diğer taraftan dimerizasyonun serbest haldeki Ibuprofen molekülünün normal modlarına ait dalga sayıları üzerindeki etkileri ise yine aynı tablolarda karşılık gelen monomer ve dimer yapılar için verilen dalgasayıları üzerinden yapılacak olan bir karşılaştırma ile belirlenebilir ; böyle bir karşılaştırma molekülün en kararlı konformeri olarak belirlediğimiz A.1010 un monomer ve dimer formları üzerinden yapıldığında, dimerizasyonun molekülün normal modlarından bazıları üzerinde, özellikle de Karboksil grubu ile ilişkili olanlar üzerinde çok belirgin etkilerinin olduğu ve bu modlara ait dalgasayılarında önemli miktarlarda kaymalara neden olduğu kolaylıkla görülür. Ibuprofenin, dimerizasyona en yüksek duyarlılık gösterdiği belirlenen normal modlar, mod 2, 23-24, 47, 54, 60, 75 ve 93 olarak belirlenmiştir. Bu teorik bulgular, oda sıcaklığında katı fazda bulunan ve dimer yapı oluşturma potansiyeli çok yüksek olan Ibuprofen molekülünün, oda sıcaklığında kaydedilecek olan deneysel titreşimsel spektrumlarının doğru bir açıklamasının verilebilmesi için dimerizasyonun molekülün

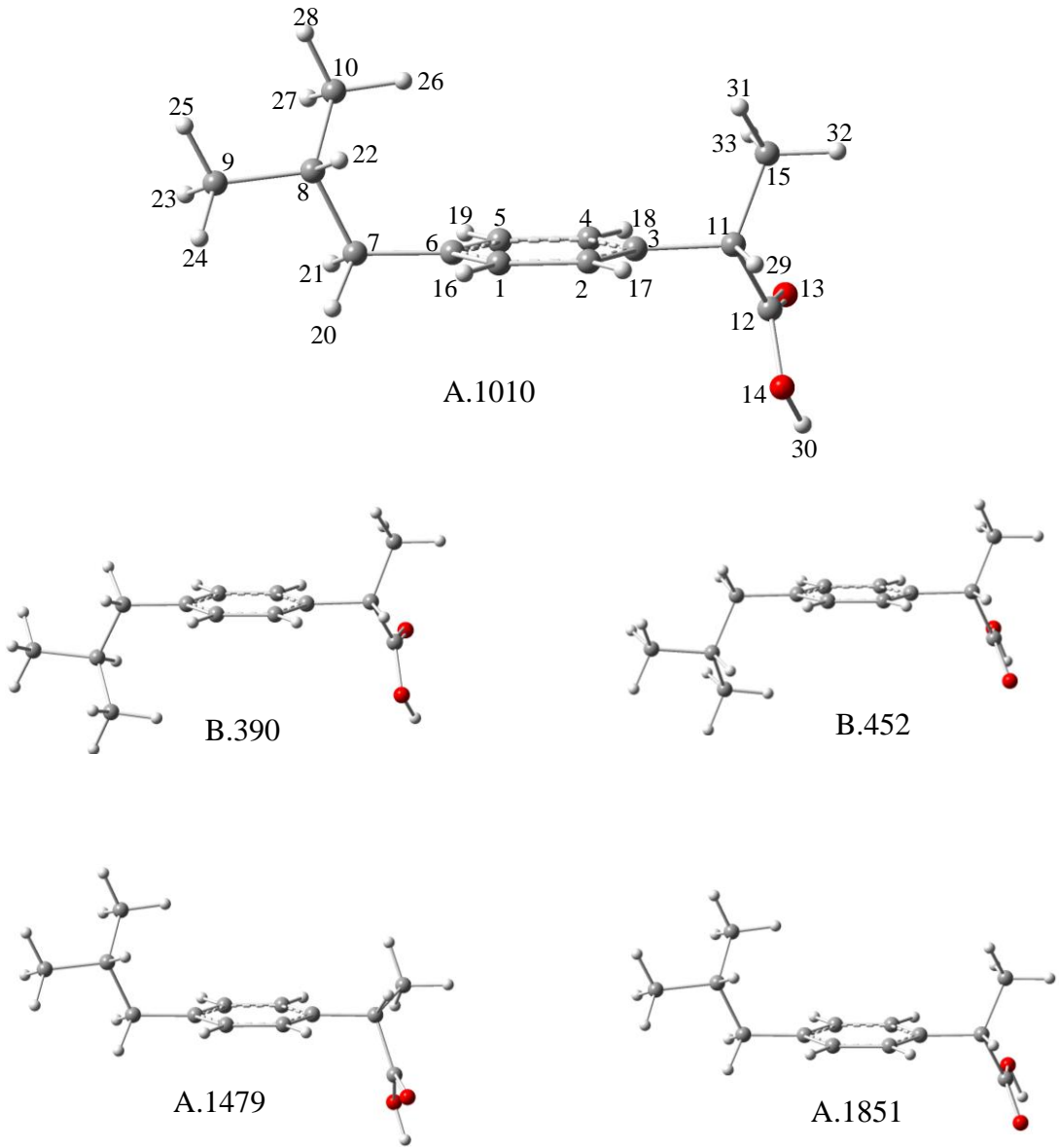
normal titreşim modları ve onlarla ilişkili spektral veriler üzerindeki önemli etkilerinin göz önünde bulundurulmasının zorunluluğunu açık olarak ortaya koyan bulgulardır. Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformerinin *dimer-CIS* ve *dimer-TRANS* yapıları için B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan geometrik parametreler ve harmonik kuvvet sabitleri üzerinden SQM FF yöntemi ile üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları ve iyileştirilmiş IR şiddet değerleri kullanılarak oluşturulan teorik IR spektrumlarının molekülün deneysel IR spektrumu ile bir karşılaştırması Şekil 4.5 ve Şekil 4.7 de verilmektedir. Benzer bir karşılaştırma, aynı konformerlerin *dimer-CIS* ve *dimer-TRANS* yapıları için yine SQM FF yaklaşımı içinde üretilen ölçeklendirilmiş dalga sayıları ve hesaplanan Raman şiddet değerleri üzerinden oluşturulan teorik spektrumlar ile molekülün deneysel Raman spektrumu arasında Şekil 4.6a,b ve 4.8a,b de verilmektedir ; teorik ve deneysel spektrumlar arasındaki uyum genel olarak oldukça iyi düzeyde olup, bu tez çalışmasında elde edilen teorik IR ve Raman spektral verilerin, Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel titreşimsel spektrumlarının doğru bir açıklamasının elde edilmesinde güvenilir bir yol gösterici olarak kullanılabilineceklerinin açık bir göstergesidir. Bu çerçevede, Tablo 4.5 ve 4.6 daki teorik bulgularımız ışığında, molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandlar için işaretlemelerimiz Tablo 4.7 verilmektedir.

Tablo 4.1 : Serbest haldeki Ibuprofen molekülünün belirlenen kararlı konformerleri için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan Elektronik enerji (SCF) , termal düzeltme enerji terimi (mutlak sıfır noktasındaki titreşimsel enerji değerlerinden oluşur), toplam enerji terimleri, dipol moment değerleri ve konformerlerin kararlılıklarına göre sıralaması.

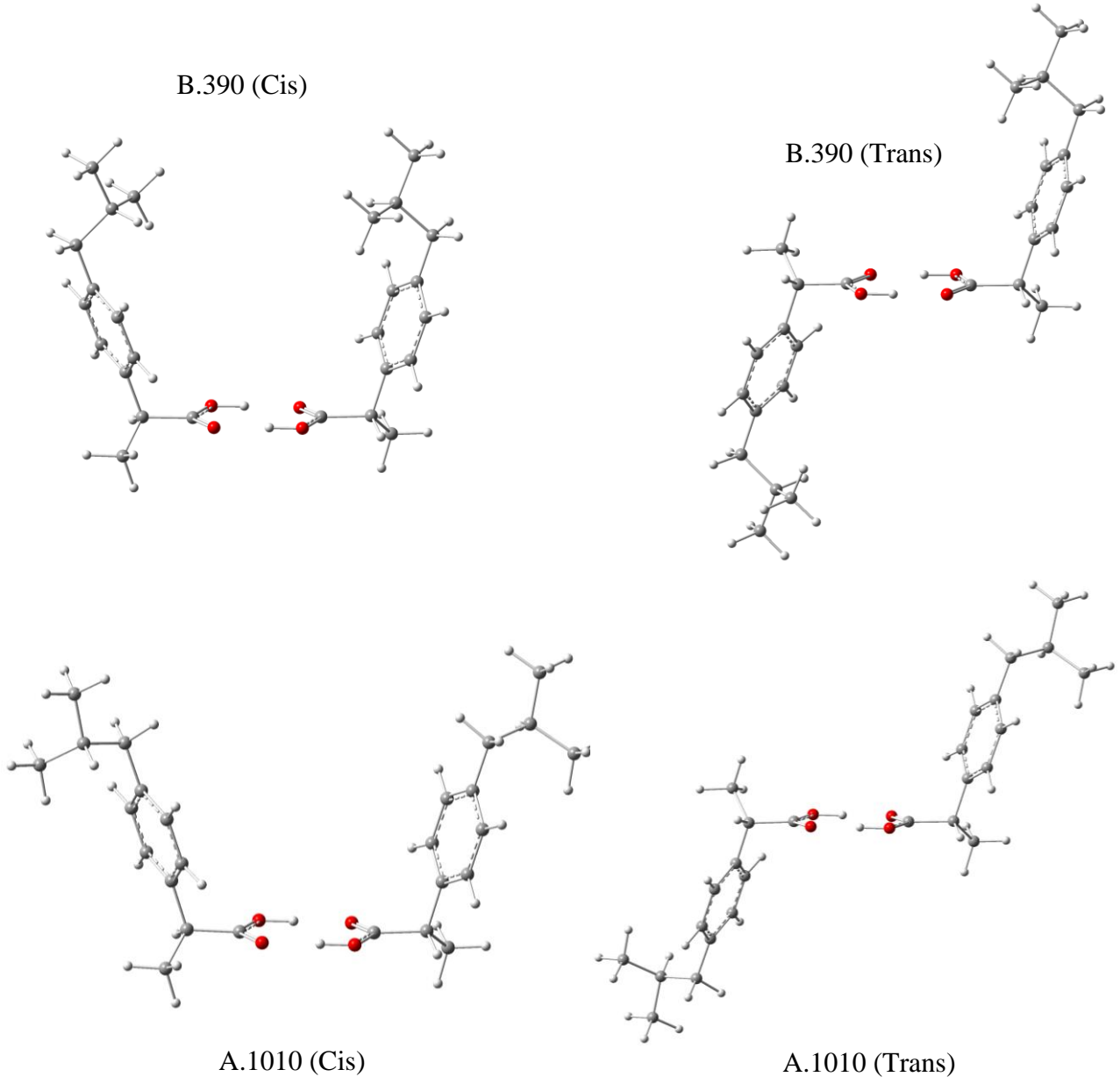
Konformerler <sup>Γ</sup>	Dipol moment (Debye)	Hesaplanan enerjiler (Hartree)			Bağıl * enerji (kcal/mol)
		SCF Enerjisi	Sıfır Nokta Enerjisi	Toplam enerji	
		<hr/>			
Monomer yapı					
A.1010	1.8110	-656.893678162	0.299048	-656.594630	0.000
B.390	1.5842	-656.893726758	0.299121	-656.594606	0.015
B.452	1.8477	-656.892313064	0.299188	-656.593125	0.944
A.1479	2.0353	-656.892233151	0.299141	-656.593093	0.964
A.1581	2.0355	-656.892233167	0.299142	-656.593091	0.966
<hr/>					
Dimer yapı					
A.1010 (Cis)	1.0671	-1313.81222664	0.568306	-1313,243920	0.000
B. 390 (Cis)	1.0881	-1313.81230488	0.568773	-1313,243531	0.244
B.390 (Trans)	0.4942	-1313.81141589	0.568415	-1313,243001	0.577
A.1010 (Trans)	0.7602	-1313.81136167	0.568495	-1313,242867	0.661

<sup>Γ</sup> Konformerler Şekil 4.1 de resimlendirilmiştir.

\* Konf.1010 için hesaplanan bağıl enerji değerleri referans olarak “0.000 kcal/mol” alınmıştır. 1 hartree 627.51 kcal/mol ‘e karşılık gelir.



Şekil 4.1. Ibuprofen molekülü için B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde belirlenen kararlı konformerler (dönü izomerleri).



Şekil 4.2: Ibuprofen molekülü için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde belirlenen en kararlı iki kararlı dönü izomeri (konformer) için olası dimer yapılar.



Table 4.2a: Serbest haldeki Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B390) nin monomer ve dimer-CIS formları için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan geometrik parametreler.

Valans Bağ Uzunlukları (Å) <sup>#</sup>					Valans Bağ Açılımları (°) <sup>#</sup>				
Parametre	Monomer		Dimer (Cis)		Parametre	Monomer		Dimer (Cis)	
	A.1010	B.390	A.1010	B.390		A.1010	B.390	A.1010	B.390
C1-C2	1.392	1.394	1.394	1.395	C1-C2-C3	120.9	120.9	120.9	120.9
C2-C3	1.397	1.396	1.396	1.396	C2-C3-C4	118.2	118.2	118.2	118.2
C3-C4	1.398	1.400	1.400	1.400	C3-C4-C5	120.6	120.7	120.7	120.7
C4-C5	1.393	1.391	1.391	1.391	C4-C5-C6	121.4	121.4	121.4	121.4
C5-C6	1.399	1.401	1.401	1.402	C5-C6-C1	117.6	117.6	117.6	117.6
C6-C1	1.399	1.397	1.397	1.397	C1-C6-C7	120.8	121.7	121.6	121.6
C6-C7	1.513	1.512	1.513	1.513	C6-C7-C8	114.8	114.5	114.8	114.8
C7-C8	1.549	1.549	1.549	1.548	C7-C8-C9	110.3	110.2	110.3	110.3
C8-C9	1.534	1.534	1.534	1.534	C7-C8-C10	112.1	112.1	112.1	112.1
C8-C10	1.534	1.534	1.534	1.534	C3-C11-C12	109.3	109.3	109.1	109.3
C3-C11	1.527	1.527	1.528	1.527	C12-C11-C15	110.8	110.8	111.2	111.0
C11-C12	1.522	1.522	1.521	1.521	C3-C11-C15	112.6	112.6	112.7	112.7
C11-C15	1.537	1.537	1.537	1.538	C9-C8-C10	111.0	111.0	111.0	110.0
C12=O13	1.206	1.206	1.226	1.226	C2-C3-C11	120.5	120.5	120.4	120.3
C12-O14	1.356	1.356	1.321	1.321	C11-C12=O13	125.8	125.8	122.9	122.9
O14-H30	0.969	0.969	0.998	0.999	C11-C12=O14	111.8	111.8	113.5	113.5
H30..O	-	-	-	-	O13=C12-O14	122.3	122.3	123.6	123.6
					C12-O14-H30	107.1	107.1	110.4	110.4
Dihedral Açılar (°) <sup>#</sup>									
Parametre	Monomer		Dimer (Cis)		Parametre	Monomer		Dimer (Cis)	
	A.1010	B.390	A.1010	B.390		A.1010	B.390	A.1010	B.390
C1-C2-C3-C4	-0.6	-0.3	-0.7	-0.4	C6-C7-C8-C9	-172.6	-172.4	-172.5	-172.7
C2-C3-C4-C5	0.5	0.1	0.4	0.3	C6-C7-C8-C10	63.1	63.4	63.3	63.1
C3-C4-C5-C6	0.1	-0.1	0.2	-0.2	C2-C3-C11-C12	121.9	122.0	118.1	118.0
C4-C5-C6-C1	-0.5	0.1	-0.5	0.1	C2-C3-C11-O15	-114.5	-114.4	-117.9	-118.0
C5-C6-O1-C2	0.4	-0.3	0.3	-0.2	C4-C3-C11-C12	-59.0	-59.4	-62.4	-63.1
C6-C1-C2-C3	0.2	0.4	0.3	0.4	C3-C11-C12=O13	91.9	91.6	88.1	85.6
C1-C2-C3-C11	178.5	178.3	178.9	178.6	C3-C11-C12-O14	-87.0	-87.3	-91.0	-93.7
C2-C1-C6-C7	179.3	179.3	179.5	179.4	C15-C11-C12=O13	-32.7	-33.1	-36.9	-39.4
C1-C6-C7-C8	-106.4	-105.6	-105.8	-106.4	C15-C11-C12-O14	148.4	148.0	144.0	141.3
C5-C6-C7-C8	73.3	74.0	73.9	73.2	O13-C12-O14-H30	-2.1	-2.0	-1.6	-0.8

<sup>#</sup> Atomların numaralandırılması Şekil 4.1 de verilmektedir. Sadelik için, hidrojen atomlarını içeren parametreler dahil edilmemiştir.

Table 4.2b: Serbest haldeki Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B390) nin monomer ve dimer-TRANS formları için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan geometrik parametreler.

Valans Bağ Uzunlukları(Å) <sup>#</sup>					Valans Bağ Açılı (°) <sup>#</sup>				
Parametre	Monomer		Dimer ( <i>Trans</i> )		Parametre	Monomer		Dimer ( <i>Trans</i> )	
	A.1010	B.390	A.1010	B.390		A.1010	B.390	A.1010	B.390
C1-C2	1.392	1.394	1.394	1.395	C1-C2-C3	120.9	120.9	120.9	120.9
C2-C3	1.397	1.396	1.396	1.396	C2-C3-C4	118.2	118.2	118.2	118.2
C3-C4	1.398	1.400	1.400	1.400	C3-C4-C5	120.6	120.7	120.7	120.7
C4-C5	1.393	1.391	1.391	1.391	C4-C5-C6	121.4	121.4	121.4	121.4
C5-C6	1.399	1.401	1.401	1.401	C5-C6-C1	117.6	117.6	117.6	117.6
C6-C1	1.399	1.397	1.397	1.397	C1-C6-C7	120.8	121.7	121.7	121.7
C6-C7	1.513	1.512	1.513	1.512	C6-C7-C8	114.8	114.5	114.7	114.8
C7-C8	1.549	1.549	1.548	1.549	C7-C8-C9	110.3	110.2	110.3	110.2
C8-C9	1.534	1.534	1.534	1.534	C7-C8-C10	112.1	112.1	112.1	112.1
C8-C10	1.534	1.534	1.534	1.534	C3-C11-C12	109.3	109.3	109.4	109.1
C3-C11	1.527	1.527	1.527	1.527	C12-C11-C15	110.8	110.8	111.0	111.2
C11-C12	1.522	1.522	1.521	1.521	C3-C11-C15	112.6	112.6	112.7	112.7
C11-C15	1.537	1.537	1.538	1.537	C9-C8-C10	111.0	111.0	111.0	111.0
C12=O13	1.206	1.206	1.227	1.227	C2-C3-C11	120.5	120.5	120.3	120.4
C12-O14	1.356	1.356	1.320	1.320	C11-C12=O13	125.8	125.8	122.8	122.8
O14-H30	0.969	0.969	1.000	1.000	C11-C12=O14	111.8	111.8	113.5	113.5
H30..O	-	-	1.677	1.677	O13=C12-O14	122.3	122.3	123.7	123.7
					C12-O14-H30	107.1	107.1	110.5	110.5
Dihedral Açılar (°) <sup>#</sup>									
Parametre	Monomer		Dimer ( <i>Trans</i> )		Parametre	Monomer		Dimer ( <i>Trans</i> )	
	A.1010	B.390	A.1010	B.390		A.1010	B.390	A.1010	B.390
C1-C2-C3-C4	-0.6	-0.3	-0.8	-0.3	C6-C7-C8-C9	-172.6	-172.4	-172.6	-172.3
C2-C3-C4-C5	0.5	0.1	0.6	0.2	C6-C7-C8-C10	63.1	63.4	63.2	63.5
C3-C4-C5-C6	0.1	-0.1	0.1	-0.1	C2-C3-C11-C12	121.9	122.0	118.0	119.4
C4-C5-C6-C1	-0.5	0.1	-0.6	0.1	C2-C3-C11-O15	-114.5	-114.4	-118.9	-116.6
C5-C6-O1-C2	0.4	-0.3	0.4	-0.3	C4-C3-C11-C12	-59.0	-59.4	-62.7	-61.8
C6-C1-C2-C3	0.2	0.4	0.3	0.4	C3-C11-C12=O13	91.9	91.6	85.6	88.3
C1-C2-C3-C11	178.5	178.3	178.5	178.6	C3-C11-C12-O14	-87.0	-87.3	-93.6	-90.8
C2-C1-C6-C7	179.3	179.3	179.2	179.3	C15-C11-C12=O13	-32.7	-33.1	-39.4	-36.7
C1-C6-C7-C8	-106.4	-105.6	-105.7	-105.6	C15-C11-C12-O14	148.4	148.0	141.4	144.3
C5-C6-C7-C8	73.3	74.0	73.9	73.9	O13-C12-O14-H30	-2.1	-2.0	-1.0	-1.7

<sup>#</sup> Atomların numaralandırılması Şekil 4.1 de verilmektedir. Sadelik için, hidrojen atomlarını içeren parametreler dahil edilmemiştir.

Table 4.3: Serbest haldeki Ibuprofen molekülünün belirlenen kararlı konformerlerinin bağ gerilmesi iç koordinatları için, SQM FF metodolojisi içinde, B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik kuvvet sabitleri üzerinden üretilen ölçeklendirilmiş kuvvet sabiti parametreleri.

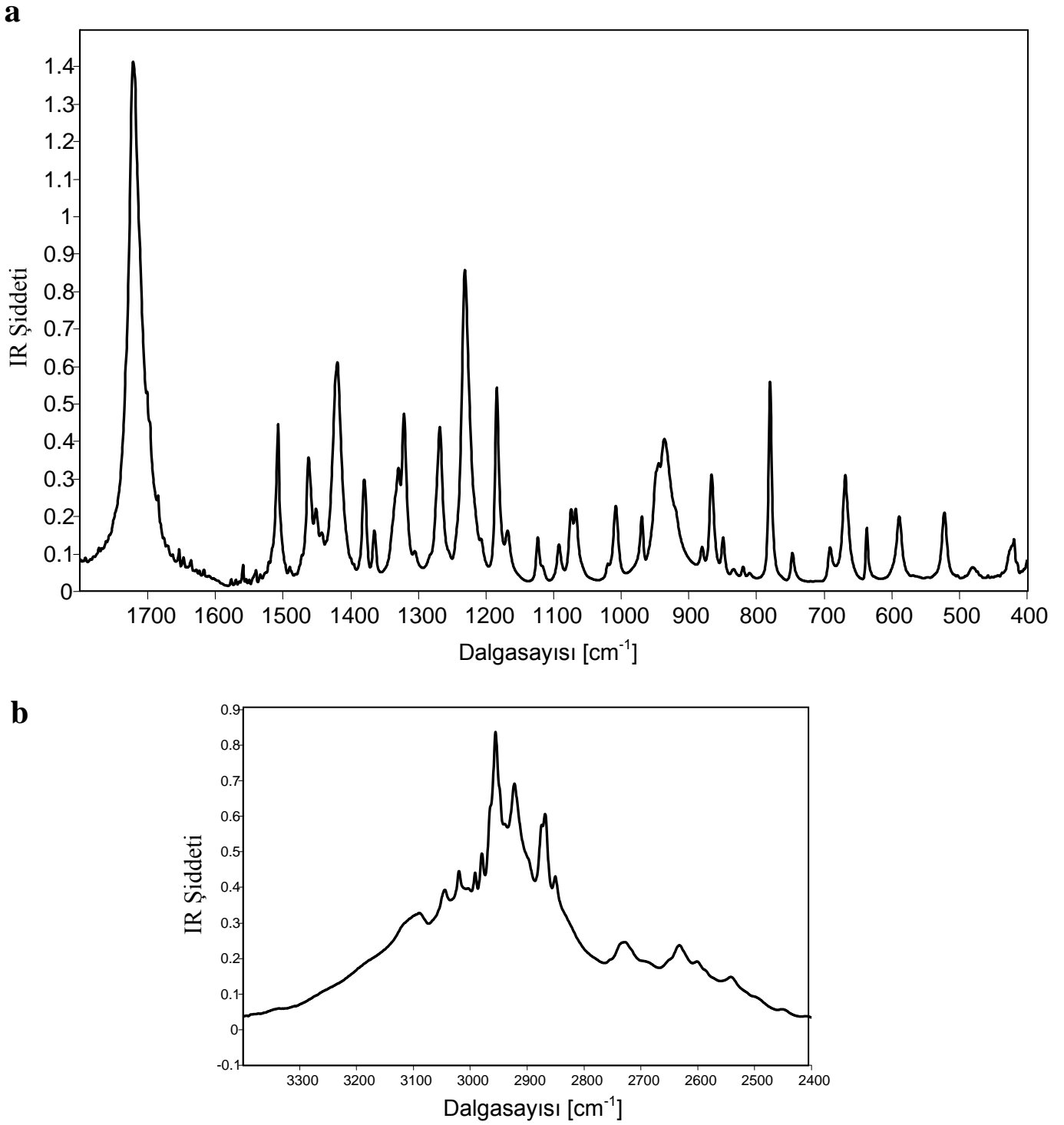
<i>İç koord.</i>	Konformerler ve karşılık gelen kuvvet sabitleri (mdyn/Å)					<i>İç koord.</i>	Konformerler ve karşılık gelen kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	A.1010	B.390	B.452	A.1479	A.1581		A.1010	B.390	B.452	A.1479	A.1581
R (C1-C2)	4.924	4.877	4.925	4.901	4.902	Eth (C7-H20)	4.692	4.689	4.704	4.721	4.718
R (C2-C3)	4.795	4.838	4.789	4.811	4.812	Eth (C7-H21)	4.704	4.707	4.694	4.720	4.722
R (C3-C4)	4.761	4.715	4.739	4.724	4.725	Eth (C8-H22)	4.612	4.615	4.619	4.601	4.602
R (C4-C5)	4.912	4.962	4.913	4.935	4.935	Eth (C11-H29)	4.799	4.801	4.834	4.838	4.835
R (C5-C6)	4.764	4.700	4.760	4.716	4.719	Met (C9-H23)	4.775	4.777	4.761	4.821	4.821
R (C6-C1)	4.733	4.798	4.745	4.761	4.757	Met (C9-H24)	4.814	4.816	4.887	4.847	4.846
R (C1-H16)	5.079	5.094	5.084	5.102	5.103	Met (C9-H25)	4.825	4.826	4.826	4.797	4.798
R (C2-H17)	5.091	5.093	5.099	5.099	5.101	Met (C10-H26)	4.887	4.885	4.811	4.820	4.801
R (C4-H18)	5.152	5.146	5.173	5.175	5.172	Met (C10-H27)	4.764	4.757	4.778	4.847	4.846
R (C5-H19)	5.090	5.080	5.090	5.101	5.101	Met (C10-H28)	4.823	4.826	4.827	4.801	4.820
E (C3-C11)	4.053	4.053	4.054	4.059	4.056	Met (C15-H31)	4.902	4.903	4.889	4.890	4.889
E (C11-C12)	3.865	3.864	3.824	3.823	3.826	Met (C15-H32)	4.856	4.856	4.849	4.849	4.850
E (C11-C15)	3.964	3.963	3.896	3.890	3.892	Met (C15-H33)	4.963	4.960	4.957	4.958	4.958
E (C6-C7)	4.227	4.227	4.231	4.196	4.195	Car (C12=O13)	12.300	12.295	12.476	12.476	12.478
E (C7-C8)	3.728	3.728	3.725	3.691	3.693	Car (C12-O14)	5.684	5.684	5.483	5.479	5.474
E (C8-C9)	3.982	3.986	3.988	3.969	3.968	Car (O14-H30)	7.223	7.223	7.237	7.240	7.237
E (C8-C10)	3.985	3.989	3.986	3.975	3.971	-	-	-	-	-	-

Atomların numaralandırılması Şekil 4.1 de verilmektedir. Sadelik için, hidrojen atomlarını içeren parametreler dahil edilmemiştir. “E”, “R” ve “C” karakterleri sırasıyla alifatik zincir, benzen halkası ve karboksil grubu ile ilişkili bağ gerilme iç koordinatlarını temsil etmektedir.

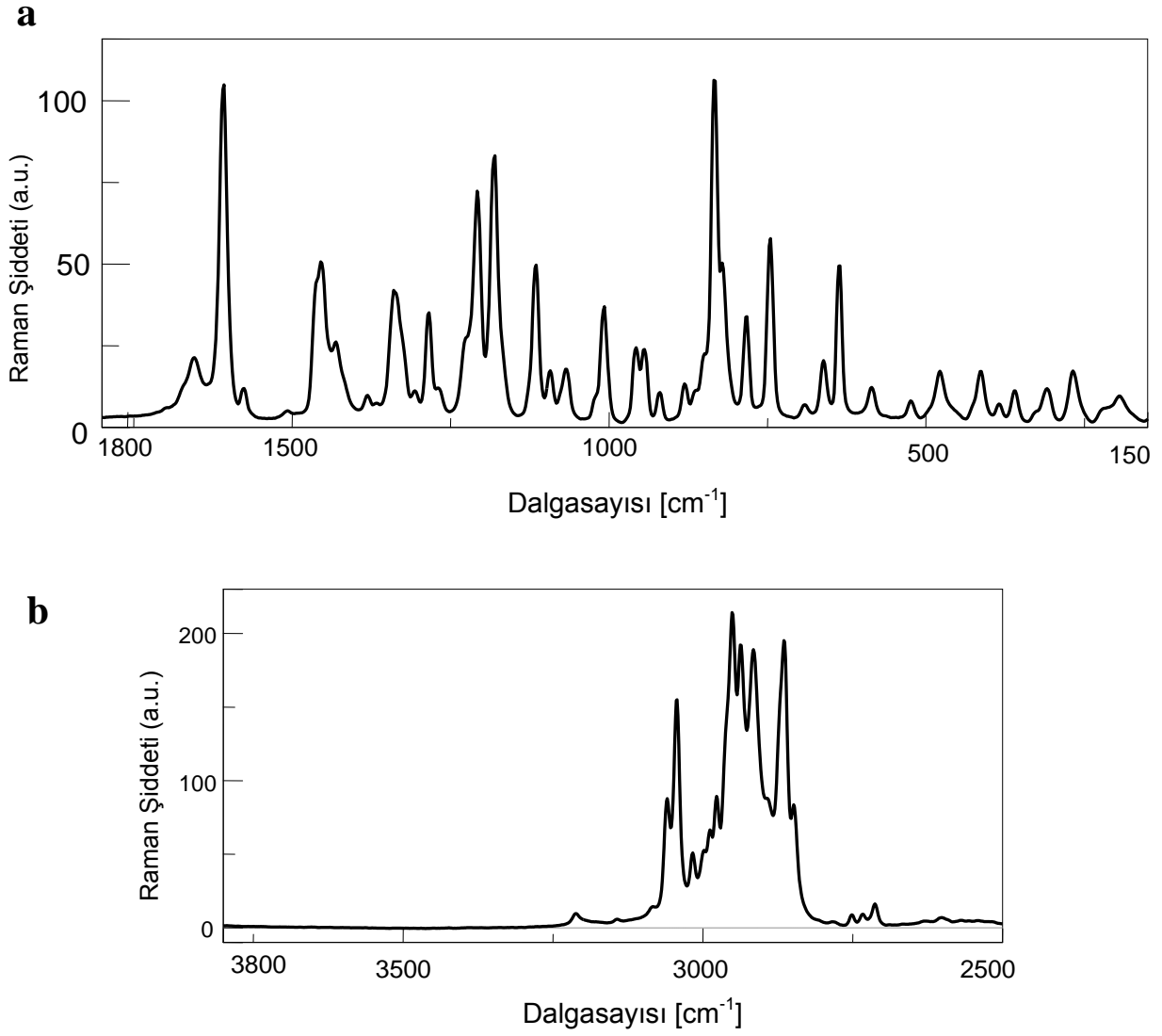
Table 4.4: Serbest haldeki Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı iki konformeri (A.1010 ve B.390) nin monomer ve dimer formlarının bağ gerilmesi iç koordinatları için, SQM FF metodolojisi içinde, B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde hesaplanan harmonik kuvvet sabitlerinden üretilen ölçeklendirilen kuvvet sabiti parametreleri.

İç koordinat #	Konformerler ve karşılık gelen kuvvet sabitleri (mdyn/Å)						İç koordinat #	Konformerler ve karşılık gelen kuvvet sabitleri (mdyn/Å)					
	Monomer		Dimer (Cis)		Dimer (Trans)			Monomer		Dimer (Cis)		Dimer (Trans)	
	A.1010	B.390	A.1010	B.390	A.1010	B.390		A.1010	B.390	A.1010	B.390	A.1010	B.390
R (C1-C2)	4.924	4.877	4.878	4.879	4.878	4.879	Eth (C7-H21)	4.704	4.707	4.687	4.700	4.694	4.703
R (C2-C3)	4.795	4.838	4.835	4.835	4.832	4.838	Eth (C8-H22)	4.612	4.615	4.614	4.616	4.619	4.613
R (C3-C4)	4.761	4.715	4.711	4.713	4.714	4.713	Eth (C11-H29)	4.799	4.801	4.815	4.812	4.825	4.811
R (C4-C5)	4.912	4.962	4.959	4.960	4.957	4.957	Met (C9-H23)	4.775	4.777	4.763	4.774	4.759	4.776
R (C5-C6)	4.764	4.700	4.698	4.703	4.702	4.703	Met (C9-H24)	4.814	4.816	4.885	4.812	4.813	4.809
R (C6-C1)	4.733	4.798	4.796	4.793	4.798	4.792	Met (C9-H25)	4.825	4.826	4.824	4.826	4.824	4.824
R (C1-H16)	5.079	5.094	5.096	5.096	5.093	5.098	Met (C10-H26)	4.887	4.885	4.810	4.889	4.886	4.895
R (C2-H17)	5.091	5.093	5.100	5.097	5.101	5.098	Met (C10-H27)	4.764	4.757	4.777	4.758	4.778	4.761
R (C4-H18)	5.152	5.146	5.154	5.154	5.160	5.153	Met (C10-H28)	4.823	4.826	4.827	4.825	4.827	4.824
R (C5-H19)	5.090	5.080	5.081	5.079	5.081	5.080	Met (C15-H31)	4.902	4.903	4.902	4.903	4.903	4.904
E (C3-C11)	4.053	4.053	4.039	4.044	4.052	4.043	Met (C15-H32)	4.856	4.856	4.852	4.851	4.849	4.854
E (C11-C12)	3.865	3.864	3.899	3.902	3.902	3.897	Met (C15-H33)	4.963	4.960	4.962	4.960	4.964	4.960
E (C11-C15)	3.964	3.963	3.960	3.955	3.942	3.963	Car (C12=O13)	12.300	12.295	9.475	9.176	9.452	9.143
E (C6-C7)	4.227	4.227	4.226	4.229	4.228	4.230	Car (C12-O14)	5.684	5.684	6.038	5.868	6.062	6.000
E (C7-C8)	3.728	3.728	3.732	3.728	3.727	3.732	Car (O14-H30)	7.223	7.223	4.887	4.885	4.838	4.845
E (C8-C9)	3.982	3.986	3.995	3.985	3.989	3.987	Car (O13..H)	-	-	0.447	0.464	0.451	0.467
E (C8-C10)	3.985	3.989	3.984	3.993	3.980	3.994	Car (H30..O)	-	-	0.448	0.464	0.450	0.465
Eth (C7-H20)	4.692	4.689	4.703	4.689	4.707	4.692							

# Atomların numaralandırılması Şekil 4.1 de verilmektedir. “E”, “R”, “Eth”, “Met”, “Car” ön ekleri sırasıyla alifatik zincir, benzen halkası, etil grubu, metil grubu ve karboksil grubuna ait bağ gerilme iç koordinatlarını temsil etmektedir..



Şekil 4.3: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Kırmızı altı (IR) spektrumu. a : kaydedilen spektrumun  $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü. b : kaydedilen spektrumun  $2400 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü.



Şekil 4.4: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu. a : kaydedilen spektrumun  $150 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü. b : kaydedilen spektrumun  $2500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki spektral bölgeye ait bölümü.

Table 4.5: Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı ikinci konformeri (B.390) nin monomer ve dimer formları için B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş olan ölçeklendirilmiş dalgasayıları.

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )						Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>			
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	
1	26	23	16	23	16	25	1	28	27	23	21	$\tau_2(\text{CC}), \tau_1(\text{CC})$
2	37	43	85	41	85	37	5	43	89	40	88	$\tau_C(\text{CC}), \tau_1(\text{CC})$
3	47	44	46	47	48	47	28	45	50	48	45	$\tau_1(\text{CC}), \tau_C(\text{CC})$
4	54	57	50	57	55	53	21	57	52	54	50	$\tau_1(\text{CC})$
5	65	63	73	63	68	65	29	64	73	62	67	$\tau_1(\text{CC})$
6	113	128	129	121	126	113	96	127	127	116	131	$\nu(\text{O} \cdot \text{H})_{\text{dimer}}$
7	148	163	165	155	173	147	139	164	164	171	154	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
8	204	210	210	219	211	203	195	225	224	214	208	$\tau_2(\text{CH}_3), \delta_2(\text{CCC})$
9	222	225	225	223	223	220	207	228	227	231	225	$\tau_2(\text{CH}_3)$
10	228	232	229	238	233	226	181	212	212	222	221	$\tau_1(\text{CH}_3)$
11	243	246	245	247	246	242	238	247	244	246	242	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_1(\text{CCC}), \tau_1(\text{CH}_3)$
12	256	249	249	249	251	254	236	252	252	247	250	$\tau_1(\text{CH}_3)$
13	282	306	306	295	307	282	282	301	301	304	290	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_1(\text{CCC})$
14	316	330	331	320	340	315	311	325	329	334	317	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
15	344	352	358	353	361	343	346	347	352	352	346	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_2(\text{CCC})$
16	376	385	392	381	396	376	379	382	391	392	377	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
17	404	407	408	407	410	404	393	404	407	407	403	$\delta_1(\text{CCC})$
18	413	413	411	416	411	412	404	414	412	413	412	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
19	418	421	421	422	420	417	413	420	420	420	418	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_1(\text{CCC})$

Table 4.5 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)	
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>			
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$		$\nu^{\beta2}$
20	440	454	465	450	474	440	439	450	457	449	468	$\nu_2(\text{CC}), \delta_1(\text{CCC})$
21	542	552	553	551	553	540	542	551	552	551	548	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CC}), \tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
22	556	571	577	574	586	554	557	572	577	571	585	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \nu_2(\text{CC})$
23	612	643	644	641	643	609	610	638	640	945	986	wag (OH)
24	632	962	923	962	921	631	632	997	952	663	669	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
25	652	670	676	669	673	652	654	666	674	637	639	Scr (Carboxyl) , $\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
26	704	705	712	707	711	704	706	707	713	709	713	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
27	738	725	725	724	725	735	736	733	733	733	732	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CC})$
28	788	785	785	784	785	789	785	792	793	791	792	$\nu_1(\text{CC})$
29	807	801	802	801	802	806	806	808	809	808	809	$\tau(\text{Ring})_{\text{dim}}$
30	815	816	816	815	816	819	818	825	826	824	825	$\nu_1(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{CC})$
31	835	836	836	837	837	839	837	839	840	837	837	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
32	846	851	853	850	853	840	835	850	851	858	861	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
33	858	844	846	843	846	854	855	859	862	849	850	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
34	877	876	876	875	876	879	874	879	880	878	878	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
35	915	913	913	915	916	918	913	917	917	917	919	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
36	933	927	927	927	928	938	922	937	937	936	936	$\nu_1(\text{CC})$
37	948	939	939	940	941	952	947	956	956	950	952	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
38	963	952	952	950	953	956	953	972	972	955	955	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
39	981	944	944	942	943	972	976	951	952	969	969	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$



Table 4.5 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)	
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>			
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$		$\nu^{\beta2}$
40	990	985	985	987	980	993	989	996	990	997	993	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
41	1020	1024	1024	1024	1024	1022	1023	1022	1022	1022	1022	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
42	1059	1068	1067	1069	1069	1063	1058	1071	1071	1071	1071	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
43	1074	1074	1074	1074	1059	1077	1071	1079	1078	1062	1078	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC})$
44	1082	1087	1087	1088	1087	1086	1077	1091	1091	1092	1091	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
45	1111	1112	1112	1112	1112	1116	1100	1116	1116	1116	1115	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
46	1122	1126	1126	1127	1126	1127	1124	1130	1130	1130	1130	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
47	1135	1235	1244	1240	1295	1140	1133	1234	1243	1239	1298	$\nu_{\text{C}}(\text{CO}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
48	1166	1168	1168	1169	1169	1170	1154	1170	1170	1170	1170	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
49	1182	1172	1172	1172	1172	1188	1185	1186	1186	1184	1187	$\nu_2(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
50	1191	1184	1184	1185	1184	1197	1201	1194	1194	1195	1193	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
51	1204	1201	1200	1202	1201	1209	1204	1208	1207	1209	1208	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
52	1221	1222	1222	1222	1223	1225	1214	1225	1226	1225	1225	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
53	1254	1268	1270	1259	1269	1259	1247	1275	1276	1264	1273	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
54	1279	1469	1439	1465	1427	1284	1271	1457	1436	1455	1425	$\rho_{\text{C}}(\text{OH}), \nu_{\text{C}}(\text{CO})$
55	1292	1291	1291	1291	1290	1296	1281	1296	1296	1295	1294	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
56	1317	1316	1316	1317	1316	1323	1313	1324	1324	1323	1323	$\nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
57	1333	1333	1333	1335	1310	1338	1329	1342	1342	1340	1344	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
58	1342	1344	1344	1344	1344	1346	1333	1348	1348	1347	1346	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
59	1347	1350	1350	1350	1350	1351	1338	1353	1353	1352	1351	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$

Table 4.5 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )						Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>			
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	
60	1362	1341	1338	1339	1338	1366	1350	1347	1346	1347	1320	$\delta_{Eth}(CCH)$ , $\nu_2(CC)$
61	1376	1373	1373	1374	1374	1380	1368	1379	1379	1380	1380	Umb (Met)
62	1387	1379	1378	1380	1379	1390	1386	1390	1389	1391	1389	Umb (Met)
63	1396	1390	1390	1392	1392	1400	1382	1399	1399	1400	1399	Umb (Met)
64	1424	1433	1429	1435	1433	1429	1428	1429	1425	1428	1432	$\delta_{Ben}(CH)$ , $\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\rho_C(OH)$
65	1458	1441	1441	1440	1440	1462	1443	1463	1463	1461	1461	Scr (Met), Scr (Eth)
66	1464	1445	1445	1445	1446	1467	1450	1467	1468	1467	1468	Scr (Met)
67	1466	1448	1448	1449	1449	1469	1466	1470	1470	1472	1470	Scr (Met)
68	1471	1454	1454	1454	1453	1475	1466	1476	1476	1474	1474	Scr (Met), Scr (Eth)
69	1474	1457	1451	1457	1452	1478	1472	1479	1479	1480	1478	Scr (Met)
70	1479	1461	1461	1461	1461	1483	1447	1483	1483	1482	1482	Scr (Met)
71	1485	1466	1466	1467	1466	1489	1454	1488	1488	1489	1487	Scr (Met)
72	1513	1519	1519	1520	1519	1518	1527	1519	1519	1518	1518	$\delta_{Ben}(CH)$ , $\nu_{Ben}(\text{Ring})$
73	1576	1574	1574	1575	1574	1586	1575	1586	1586	1586	1585	$\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\delta_{Ben}(CH)$
74	1616	1615	1615	1615	1615	1626	1611	1625	1625	1625	1625	$\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\delta_{Ben}(CH)$
75	1763	1668	1722	1669	1725	1776	1770	1672	1721	1671	1721	$\nu_C(C=O)$
76	2881	2888	2888	2888	2887	2888	2817	2889	2889	2889	2888	$\nu_{Eth}(CH)$
77	2892	2898	2898	2899	2899	2899	2860	2899	2899	2899	2899	$\nu_{Eth}(CH)$ , $\nu_{Met}(CH)$
78	2894	2906	2906	2905	2905	2901	2849	2901	2901	2901	2900	$\nu_{Met}(CH)$
79	2900	2911	2911	2912	2912	2907	2950	2907	2907	2907	2907	$\nu_{Met}(CH)$

Table 4.5 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )						Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>			
	v <sup>α</sup>	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>α</sup>	Anharm	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	
80	2919	2931	2931	2932	2931	2926	2982	2926	2925	2926	2925	v <sub>Met</sub> (CH)
81	2928	2935	2935	2936	2936	2935	2903	2935	2935	2936	2936	v <sub>Eth</sub> (CH)
82	2946	2954	2954	2953	2959	2953	2923	2961	2961	2958	2965	v <sub>Eth</sub> (CH)
83	2951	2965	2965	2965	2965	2958	2927	2957	2957	2956	2957	v <sub>Met</sub> (CH)
84	2957	2971	2971	2971	2971	2964	2925	2963	2963	2964	2963	v <sub>Met</sub> (CH)
85	2962	2976	2976	2976	2976	2969	2945	2969	2968	2968	2968	v <sub>Met</sub> (CH)
86	2973	2991	2991	2992	2992	2980	2946	2981	2981	2981	2981	v <sub>Met</sub> (CH)
87	2981	2996	2996	2997	2994	2989	2959	2987	2987	2988	3000	v <sub>Met</sub> (CH)
88	3000	3017	3017	3018	3017	3007	2965	3016	3009	3010	3008	v <sub>Met</sub> (CH)
89	3029	3038	3038	3039	3038	3036	2987	3037	3037	3038	3036	v <sub>ben</sub> (CH)
90	3031	3039	3039	3039	3039	3038	2979	3037	3037	3038	3037	v <sub>ben</sub> (CH)
91	3046	3055	3055	3056	3055	3053	3013	3053	3053	3054	3053	v <sub>ben</sub> (CH)
92	3053	3067	3067	3072	3066	3060	3058	3065	3065	3068	3062	v <sub>ben</sub> (CH)
93	3578	3035	3127	3010	3107	3614	3565	3009	3101	2968	3088	v <sub>C</sub> (OH)

<sup>α</sup> Monomer yapılara ait normal titreşimler için üretilen dalgasayıları.

<sup>β1</sup> Dimer yapılara ait “eş fazlı” normal titreşimler için üretilen dalgasayıları. <sup>β2</sup> Dimer yapılara ait “faz dışı” normal titreşimler için üretilen dalgasayıları.

<sup>Γ</sup> v : bağ gerilmesi, δ: düzlemsel açı bükülmesi, γ: düzlem dışı açı bükülmesi, τ: torsiyon, wag : wag hareketi, ρ : rock hareketi. “E”, “M”, “C”, “Ben” alt indisleri

sırasıyla Etil, metil, karboksil gruplarını ve Benzen halkasını temsil eder. Benzen halkasının isole modları Wilson notasyonu içinde verilmektedir. [22].

Table 4.6: Ibuprofen molekülünün belirlenen en kararlı konformeri (A.1010) 'nin monomer ve dimer formları için B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde elde edilmiş olan ölçeklendirilmiş dalgasayıları.

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)	
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer						
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$		$\nu^{\beta2}$
1	27	22	20	20	17	27	3	14	9	22	11	$\tau_2(\text{CC}), \tau_1(\text{CC})$
2	36	44	83	42	86	36	23	42	42	42	88	$\tau_C(\text{CC}), \tau_1(\text{CC})$
3	44	45	58	44	49	44	27	57	42	47	45	$\tau_1(\text{CC}), \tau_C(\text{CC})$
4	52	52	51	54	51	52	16	47	45	51	50	$\tau_1(\text{CC})$
5	67	68	69	66	69	67	61	67	68	66	70	$\tau_1(\text{CC})$
6	95	90	124	101	122	94	94	84	119	97	110	$\nu(\text{O} \cdots \text{H})_{\text{dimer}}$
7	170	178	181	180	184	171	178	178	181	180	184	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
8	198	209	207	217	206	198	205	204	204	213	202	$\tau_2(\text{CH}_3), \delta_2(\text{CCC})$
9	217	220	216	226	221	216	257	213	212	227	227	$\tau_2(\text{CH}_3)$
10	225	227	225	234	229	224	224	221	220	231	217	$\tau_1(\text{CH}_3)$
11	231	243	241	246	244	231	234	242	240	245	244	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_1(\text{CCC}), \tau_1(\text{CH}_3)$
12	247	248	248	243	250	247	237	245	245	238	250	$\tau_1(\text{CH}_3)$
13	281	299	303	295	305	281	285	299	295	290	299	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_1(\text{CCC})$
14	315	331	340	324	343	315	320	336	326	319	337	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
15	337	345	351	346	353	336	348	339	346	341	346	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_2(\text{CCC})$
16	375	387	387	383	393	376	388	383	381	378	387	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$
17	399	409	409	407	409	398	404	405	413	403	410	$\delta_1(\text{CCC})$
18	411	430	409	415	410	411	414	410	410	413	410	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
19	415	421	416	432	419	414	419	423	417	426	417	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_1(\text{CCC})$

Table 4.6 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )						Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer						
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	
20	463	473	480	468	478	463	466	473	478	468	476	$\nu_2(\text{CC}), \delta_1(\text{CCC})$
21	504	518	520	520	530	504	502	518	519	519	529	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CC}), \tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
22	582	593	598	597	602	582	578	589	593	591	598	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \nu_2(\text{CC})$
23	611	643	645	643	645	611	590	948	948	953	998	wag (OH)
24	631	962	921	965	923	632	630	673	665	672	665	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
25	652	670	678	672	678	653	655	638	640	638	639	Scr (Carboxyl) , $\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
26	701	690	697	692	696	701	698	694	699	697	700	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
27	744	741	744	741	745	744	743	747	749	748	750	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CC})$
28	782	776	777	775	777	782	781	781	781	779	781	$\nu_1(\text{CC})$
29	809	801	801	801	801	809	806	811	811	810	811	$\tau(\text{Ring})_{\text{dim}}$
30	821	819	819	818	819	820	819	827	828	826	827	$\nu_1(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{CC})$
31	836	836	837	836	836	836	834	861	863	846	849	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
32	839	853	856	853	857	839	840	838	838	837	838	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
33	857	841	845	841	846	857	870	846	849	861	864	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
34	879	876	876	875	875	878	879	877	877	877	879	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
35	919	913	913	910	914	919	907	917	917	916	919	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
36	936	926	926	926	927	936	927	936	936	936	937	$\nu_1(\text{CC})$
37	952	940	940	940	940	951	951	951	951	951	951	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
38	954	951	951	950	952	955	953	955	955	954	955	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
39	973	945	945	944	944	974	983	970	970	969	970	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$

Table 4.6 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)	
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer						
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$		$\nu^{\beta2}$
40	992	985	985	985	980	992	989	996	995	994	989	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
41	1022	1024	1024	1024	1024	1022	1024	1022	1022	1022	1022	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
42	1063	1068	1068	1067	1058	1063	1057	1071	1071	1071	1070	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
43	1078	1074	1074	1074	1068	1077	1072	1078	1078	1078	1061	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC})$
44	1085	1088	1088	1087	1087	1085	1078	1092	1092	1092	1091	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
45	1116	1112	1112	1112	1111	1116	1105	1115	1115	1116	1115	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
46	1127	1127	1127	1127	1127	1127	1124	1131	1130	1131	1130	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
47	1140	1235	1243	1239	1295	1140	1129	1235	1242	1238	1296	$\nu_{\text{C}}(\text{CO}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
48	1169	1169	1168	1169	1168	1169	1153	1170	1170	1170	1168	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
49	1188	1172	1172	1172	1172	1188	1184	1185	1186	1184	1188	$\nu_2(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
50	1197	1185	1184	1185	1185	1197	1203	1194	1194	1196	1194	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
51	1209	1201	1200	1202	1200	1209	1205	1208	1208	1209	1207	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
52	1224	1222	1223	1221	1222	1225	1215	1224	1225	1223	1225	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
53	1259	1266	1269	1259	1270	1259	1245	1271	1273	1265	1274	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
54	1284	1466	1437	1468	1425	1284	1257	1457	1435	1457	1432	$\rho_{\text{C}}(\text{OH}), \nu_{\text{C}}(\text{CO})$
55	1294	1291	1291	1292	1291	1294	1288	1295	1295	1300	1294	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
56	1323	1316	1316	1317	1316	1323	1313	1324	1324	1324	1323	$\nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
57	1338	1333	1333	1334	1309	1338	1331	1340	1340	1344	1341	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
58	1346	1345	1345	1345	1344	1346	1336	1347	1346	1348	1345	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
59	1350	1350	1350	1350	1349	1350	1341	1352	1352	1353	1352	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$

Table 4.6 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )						Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer						
	$\nu^\alpha$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^\alpha$	Anharm	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	$\nu^{\beta1}$	$\nu^{\beta2}$	
60	1368	1339	1336	1339	1339	1368	1349	1347	1346	1347	1320	$\delta_{Eth}(CCH)$ , $\nu_2(CC)$
61	1380	1373	1373	1373	1373	1380	1364	1379	1379	1380	1379	Umb (Met)
62	1390	1378	1378	1378	1377	1389	1380	1390	1389	1389	1388	Umb (Met)
63	1399	1391	1391	1391	1391	1399	1388	1399	1399	1399	1398	Umb (Met)
64	1429	1433	1427	1434	1433	1430	1428	1429	1425	1429	1425	$\delta_{Ben}(CH)$ , $\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\rho_C(OH)$
65	1463	1441	1441	1441	1440	1463	1454	1461	1461	1463	1462	Scr (Met), Scr (Eth)
66	1468	1445	1445	1444	1446	1468	1459	1467	1467	1466	1468	Scr (Met)
67	1470	1451	1448	1452	1448	1470	1470	1469	1469	1479	1470	Scr (Met)
68	1475	1453	1453	1453	1452	1475	1471	1473	1473	1475	1474	Scr (Met), Scr (Eth)
69	1476	1456	1448	1457	1450	1476	1483	1478	1478	1481	1473	Scr (Met)
70	1481	1460	1460	1460	1460	1481	1493	1481	1481	1482	1481	Scr (Met)
71	1488	1467	1467	1467	1465	1488	1461	1488	1488	1489	1487	Scr (Met)
72	1519	1519	1519	1519	1519	1519	1523	1519	1518	1518	1518	$\delta_{Ben}(CH)$ , $\nu_{Ben}(\text{Ring})$
73	1586	1574	1574	1574	1574	1586	1574	1586	1586	1586	1585	$\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\delta_{Ben}(CH)$
74	1626	1615	1615	1615	1615	1626	1612	1625	1626	1625	1625	$\nu_{Ben}(\text{Ring})$ , $\delta_{Ben}(CH)$
75	1776	1666	1719	1667	1723	1775	1768	1672	1721	1670	1721	$\nu_C(C=O)$
76	2894	2888	2888	2889	2887	2894	2866	2894	2894	2895	2893	$\nu_{Eth}(CH)$
77	2906	2898	2898	2899	2899	2905	2864	2905	2905	2906	2905	$\nu_{Eth}(CH)$ , $\nu_{Met}(CH)$
78	2907	2906	2906	2906	2906	2907	2867	2907	2907	2907	2906	$\nu_{Met}(CH)$
79	2913	2912	2912	2912	2912	2913	2963	2913	2913	2913	2913	$\nu_{Met}(CH)$
80	2932	2932	2932	2931	2930	2931	2904	2932	2932	2931	2931	$\nu_{Met}(CH)$

Table 4.6 (Devam)

Mode	6-31G(d) teori düzeyinde SQM FF yaklaşımı içinde hesaplanan ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ikili ölçek çarpanı kullanılarak üretilen ölçeklendirilmiş dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )					Normal modlar için tanımlama <sup>Γ</sup> (Hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı Değerlerine göre)	
	Monomer	<i>dimer-CIS</i>		<i>dimer-TRANS</i>		Monomer						
	v <sup>α</sup>	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>α</sup>	Anharm	v <sup>β1</sup>	v <sup>β2</sup>	v <sup>β1</sup>		v <sup>β2</sup>
81	2942	2935	2935	2936	2937	2942	2899	2942	2942	2942	2942	v <sub>Eth</sub> (CH)
82	2962	2955	2955	2958	2961	2961	2931	2965	2965	2967	2972	v <sub>Eth</sub> (CH)
83	2963	2966	2966	2966	2966	2963	2932	2963	2963	2963	2964	v <sub>Met</sub> (CH)
84	2969	2971	2971	2972	2971	2969	2940	2969	2969	2970	2969	v <sub>Met</sub> (CH)
85	2975	2977	2977	2977	2977	2975	2941	2975	2975	2975	2975	v <sub>Met</sub> (CH)
86	2985	2990	2990	2990	2990	2985	2944	2986	2986	2992	2987	v <sub>Met</sub> (CH)
87	2994	2996	2996	2996	2994	2994	2959	2993	2993	3002	2993	v <sub>Met</sub> (CH)
88	3014	3017	3018	3018	3018	3013	2958	3015	3015	3016	3015	v <sub>Met</sub> (CH)
89	3043	3039	3039	3039	3039	3043	2963	3043	3043	3044	3043	v <sub>ben</sub> (CH)
90	3044	3039	3039	3040	3040	3043	2978	3044	3044	3044	3044	v <sub>ben</sub> (CH)
91	3059	3056	3055	3056	3055	3059	3018	3060	3061	3060	3060	v <sub>ben</sub> (CH)
92	3068	3067	3067	3073	3068	3067	3054	3070	3070	3092	3069	v <sub>ben</sub> (CH)
93	3621	3034	3127	3010	3107	3621	3554	3023	3108	2986	3074	v <sub>C</sub> (OH)

<sup>α</sup> Monomer yapılar için normal titreşimler için üretilen dalgasayıları.

<sup>β1</sup> Dimer yapılar için “eş fazlı” normal titreşimler için üretilen dalgasayıları.

<sup>β2</sup> Dimer yapılar için “faz dışı” normal titreşimler için üretilen dalgasayıları.

<sup>Γ</sup> v : bağ gerilmesi, δ: düzlemsel açı bükülmesi, γ: düzlem dışı açı bükülmesi, τ: torsiyon, wag : wag hareketi, ρ : rock hareketi. “E”, “M”, “C”, “Ben” alt indisleri sırasıyla Etil, metil, karboksil gruplarını ve Benzen halkasını temsil eder. Benzen halkasının isole modları Wilson notasyonu içinde verilmektedir. [22].



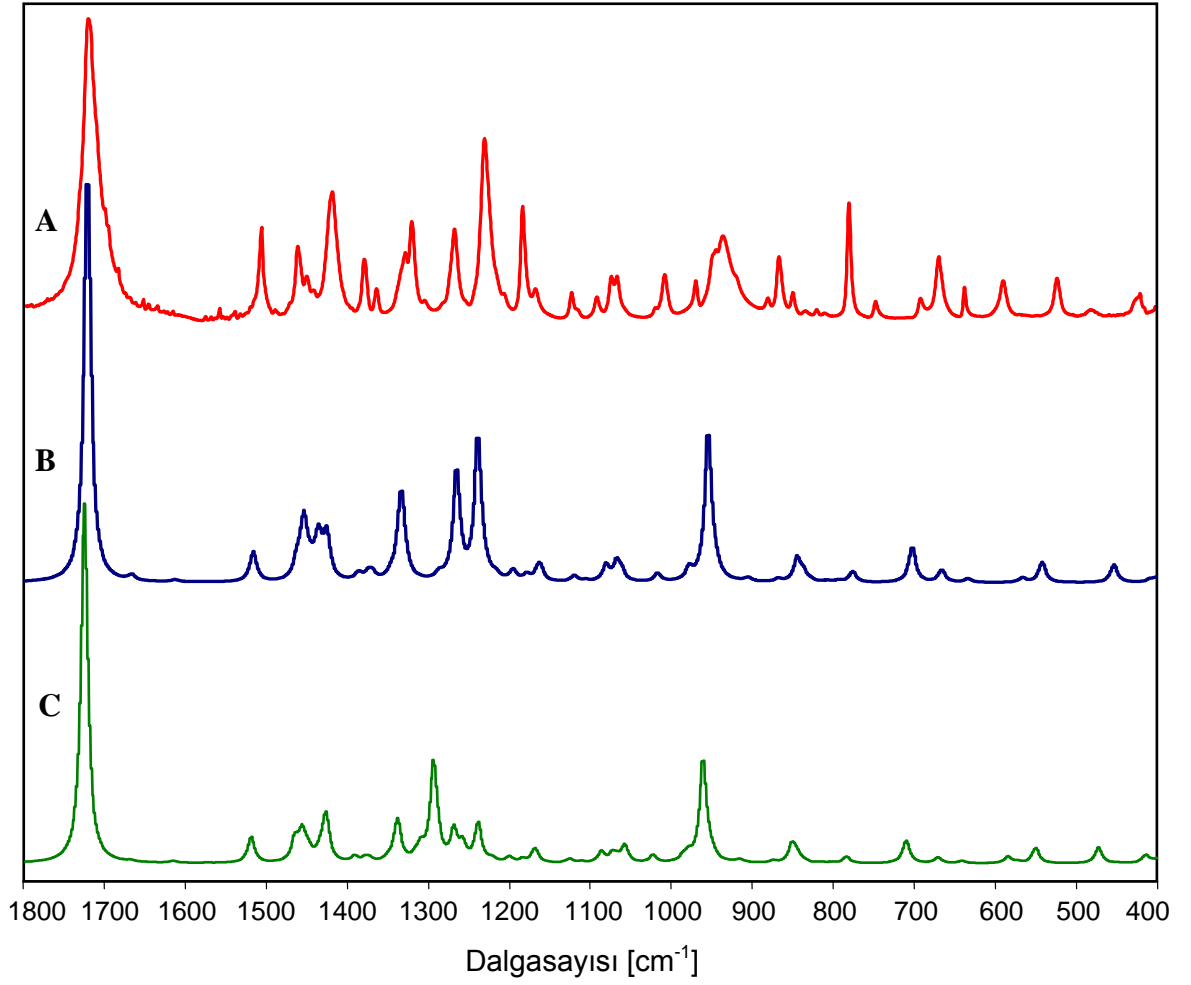
Tablo 4.7 Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandlar için önerilen işaretlemeler.

Mod	Gözlenen dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )		Temel bandlar için işaretleme *	Mod	Gözlenen dalgasayıları (cm <sup>-1</sup> )		Temel bandlar için işaretleme *
	$\nu_{\text{Raman}}$	$\nu_{\text{IR}}$			$\nu_{\text{Raman}}$	$\nu_{\text{IR}}$	
$\nu_6$	143 w	-	$\nu(\text{O} \cdots \text{H})_{\text{dimer}}$	$\nu_{47}$	1282 s	-	$\nu_{\text{C}}(\text{CO}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
$\nu_8$	196 m	-	$\tau_2(\text{CH}_3), \delta_2(\text{CCC})$	$\nu_{48}$	1167 sh	1168 s	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
$\nu_9$	226 w	-	$\tau_2(\text{CH}_3)$	$\nu_{29}$	-	810 w	$\tau(\text{Ring})_{\text{dim}}$
$\nu_{12}$	269 s	-	$\tau_1(\text{CH}_3)$	$\nu_{30}$	822 s	820 w	$\nu_1(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{CC})$
$\nu_{13}$	312 m	-	$\delta_2(\text{CCC}), \delta_1(\text{CCC})$	$\nu_{31}$	834 vs	834 w	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
$\nu_{14}$	328 w	-	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$	$\nu_{32}$	851 m	849 m	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
$\nu_{15}$	360 m	-	$\delta_1(\text{CCC}), \delta_2(\text{CCC})$	$\nu_{33}$	866 w	866 s	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_2(\text{CC})$
$\nu_{16}$	385 m	-	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CC})$	$\nu_{34}$	882 m	881 m	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$
$\nu_{17}$	414 s	400 m	$\delta_1(\text{CCC})$	$\nu_{35}$	921 m	921 sh	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
$\nu_{18}$	-	415 sh	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	$\nu_{36}$	943 m	936 vs	$\nu_1(\text{CC})$
$\nu_{19}$	427 w	421 m	$\tau_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_1(\text{CCC})$	$\nu_{37}$	958 m	945 s	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$
$\nu_{20}$	480 m	482 m	$\nu_2(\text{CC}), \delta_1(\text{CCC})$	$\nu_{38}$	-	970 s	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
$\nu_{21}$	526 w	523 s	$\gamma_{\text{Ben}}(\text{CC}), \tau_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	$\nu_{40}$	1008 s	1008 s	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$
$\nu_{22}$	587 w	589 s	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \nu_2(\text{CC})$	$\nu_{41}$	1021 w	1020 m	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
$\nu_{24}$	638 s	637 s	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	$\nu_{42}$	-	1066 s	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
$\nu_{25}$	662 m	669 s	Scr (Carboxyl), $\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	$\nu_{43}$	1069 m	1074 s	$\delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC})$
$\nu_{26}$	693 w	691 m	$\nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CH})$	$\nu_{44}$	1091 m	1093 m	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_2(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
$\nu_{27}$	746 vs	746 m	$\delta_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \gamma_{\text{Ben}}(\text{CC})$	$\nu_{45}$	1112 vs	1117 sh	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH})$
$\nu_{28}$	783 s	780 vs	$\nu_1(\text{CC})$	$\nu_{46}$	1122 sh	1124 s	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$
$\nu_{49}$	1179 vs	-	$\nu_2(\text{CC}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$	$\nu_{72}$	1505 vw	1507 vs	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$

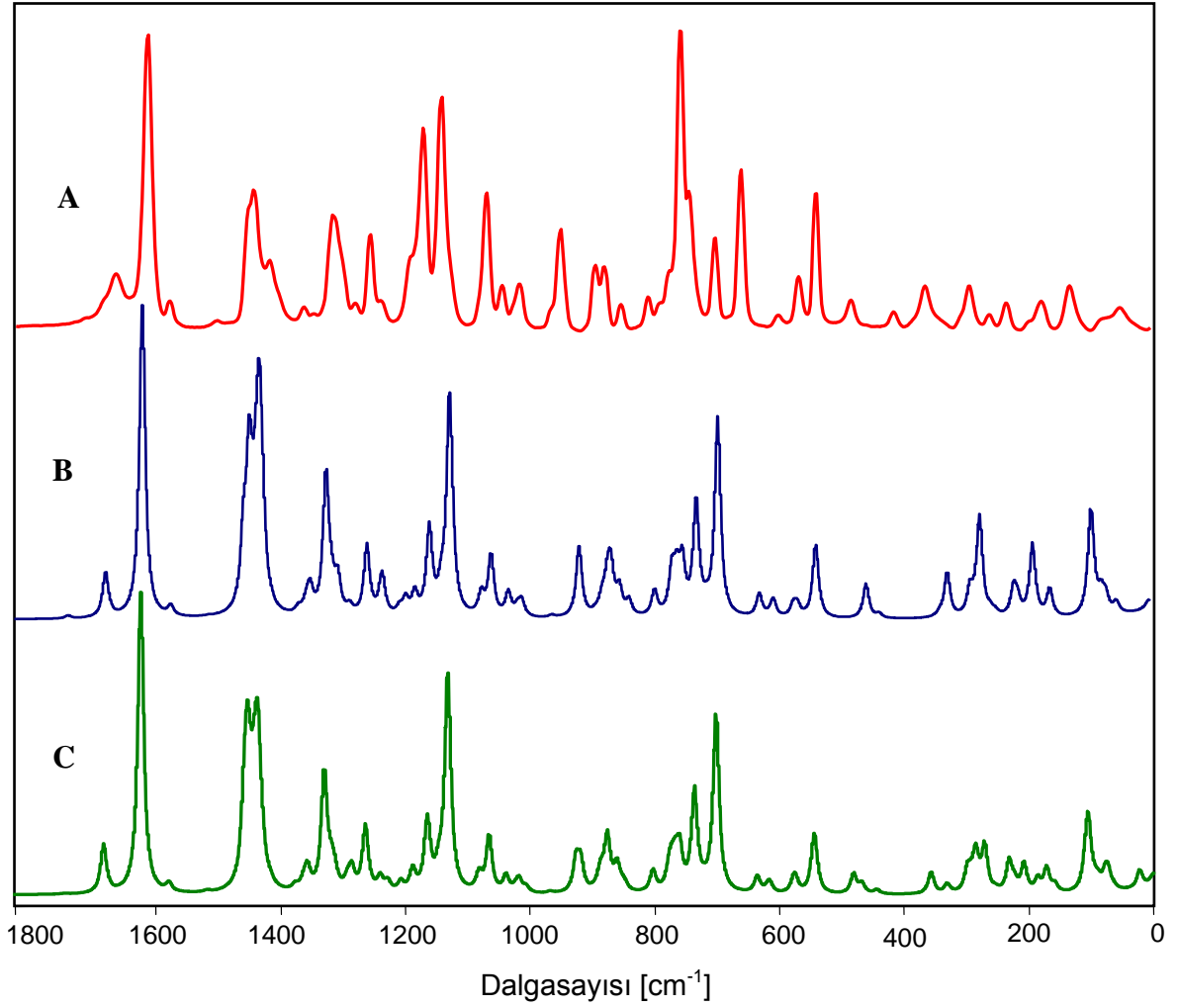
Tablo 4.7 (Devam)

v <sub>50</sub>	-	1184 vs	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	v <sub>73</sub>	1574 m	-	$\nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
v <sub>51</sub>	1204 vs	1207 m	$\nu_1(\text{CC}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	v <sub>74</sub>	1606 vs	-	$\nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$
				v <sub>75</sub>	1651m,	1720 vs	$\nu_{\text{C}}(\text{C=O})$
v <sub>52</sub>	1224 m	1230 vs	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Met}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$		1669sh,		
					1696 vw		
				v <sub>76</sub>	2849s,	2851m	$\nu_{\text{Eth}}(\text{CH})$
v <sub>53</sub>	1265 m	1268 vs	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$		2865vs	2869m	
					2875 sh	2874 m	
v <sub>55</sub>	-	1282 sh	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$	v <sub>77</sub>	2894 m	2898 sh	$\nu_{\text{Eth}}(\text{CH}), \nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
v <sub>56</sub>	1304 w	1306 m	$\nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \delta_{\text{Eth}}(\text{CCH})$	v <sub>80</sub>	2916 vs	2922 m	$\nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
v <sub>57</sub>	1322 m	1321 vs	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring})$	v <sub>81</sub>	2938 vs	-	$\nu_{\text{Eth}}(\text{CH})$
v <sub>58</sub>	1338 s	1330 s	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \nu_1(\text{CC})$	v <sub>82</sub>	2951 vs	2949 sh	$\nu_{\text{Eth}}(\text{CH})$
v <sub>59</sub>	-	1339 sh	$\delta_{\text{Eth}}(\text{CCH}), \delta_{\text{Ben}}(\text{CH})$	v <sub>84</sub>	-	2955 m	$\nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
v <sub>61</sub>	1365 w	1365 m	Umb (Met)	v <sub>85</sub>	2961 sh	2964 sh	$\nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
v <sub>62</sub>	1378 w	1380 s	Umb (Met)	v <sub>87</sub>	2978 s	2980 m	$\nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
	1418sh,			v <sub>88</sub>	2990 m,	2992 m	$\nu_{\text{Met}}(\text{CH})$
v <sub>64</sub>	1428 m	1420 vs	$\delta_{\text{Ben}}(\text{CH}), \nu_{\text{Ben}}(\text{Ring}), \rho_{\text{C}}(\text{OH})$		3001 m		
v <sub>65</sub>	1451 s	1443w, 1452 m	Scr (Met), Scr (Eth)	v <sub>89</sub>	3018 m	3020 m	$\nu_{\text{Ben}}(\text{CH})$
v <sub>66</sub>	1460 s	1462 s	Scr (Met)	v <sub>91</sub>	3050 vs	3045 m	$\nu_{\text{Ben}}(\text{CH})$
v <sub>68</sub>	-	1471 sh	Scr (Met), Scr (Eth)	v <sub>92</sub>	3061 vs	-	$\nu_{\text{Ben}}(\text{CH})$
v <sub>71</sub>	-	1490 w	Scr (Met)				

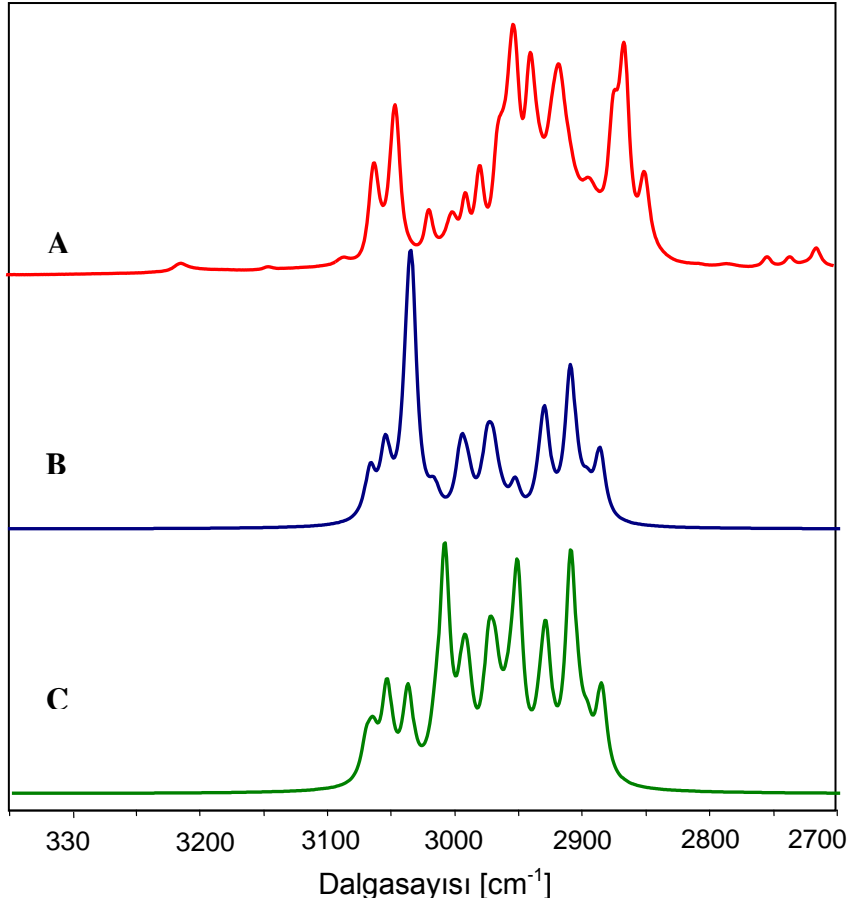
\*  $\nu$  : bağ gerilmesi ,  $\delta$  : açılı bükülmesi ,  $\gamma$  : düzlem dışı açılı bükülmesi ,  $\tau$  : torsiyon ,  $\rho$  : rock hareketi , wag : wag hareketi , scr : makas hareketi , umb : şemsiye hareketi , Ben : benzen halkası , Eth : Etil grubu, Met : Metil grubu.



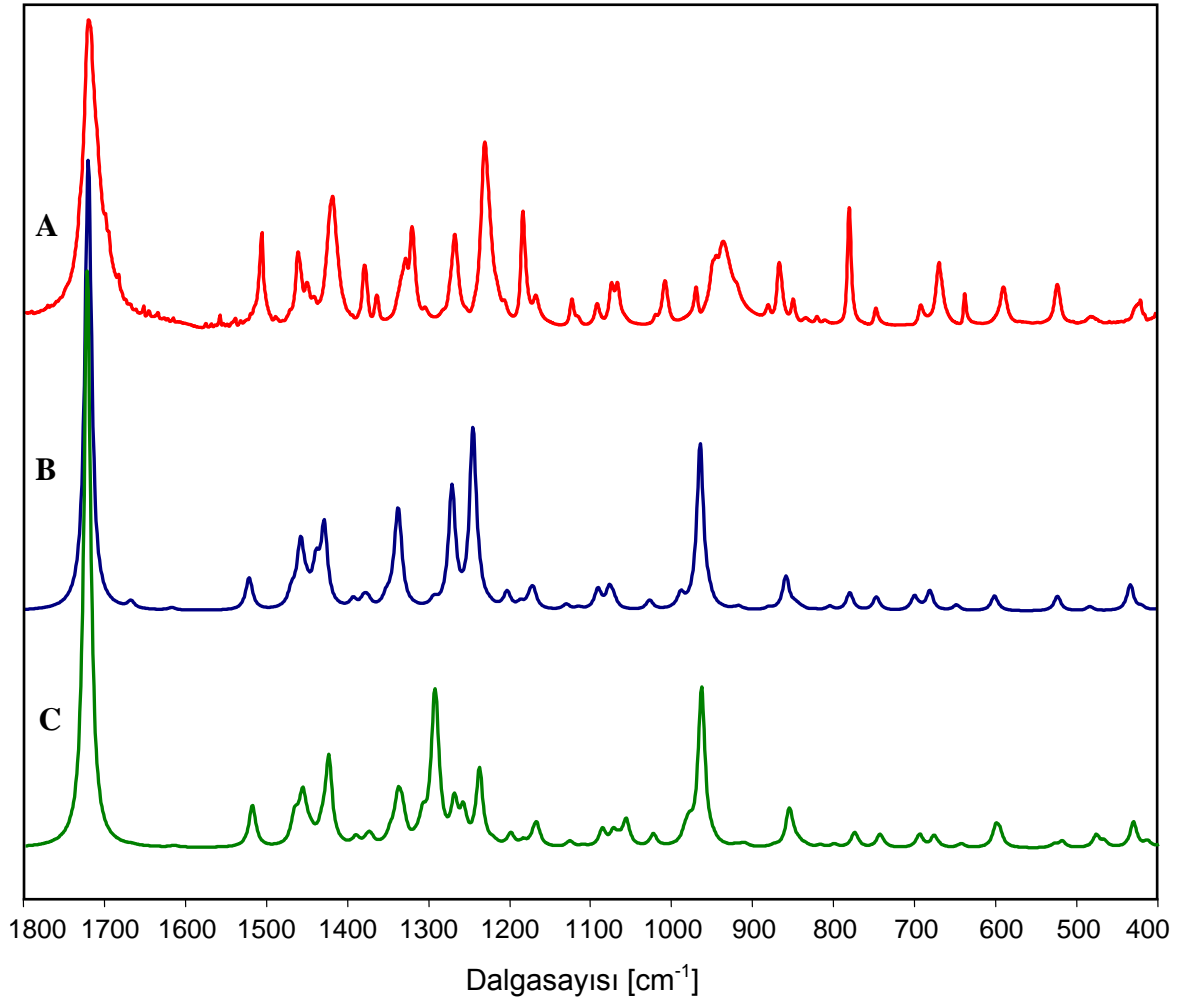
Şekil 4.5: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR spektrumları ve molekülün en kararlı ikinci konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik IR spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel IR spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “Dimer-CIS” formu için 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu.



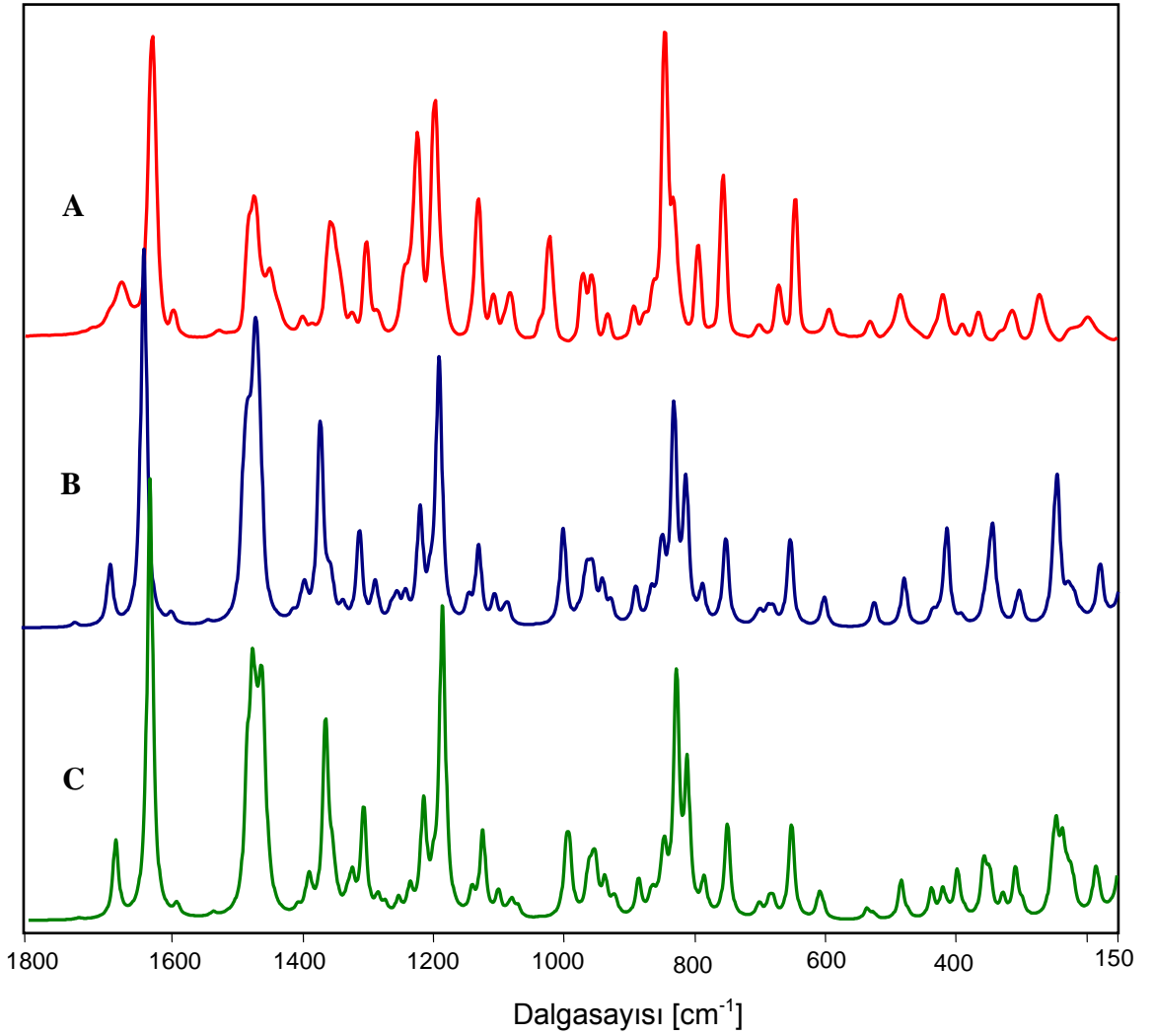
Şekil 4.6a: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumları ve molekülün en kararlı ikinci konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-CIS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün ikinci en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.



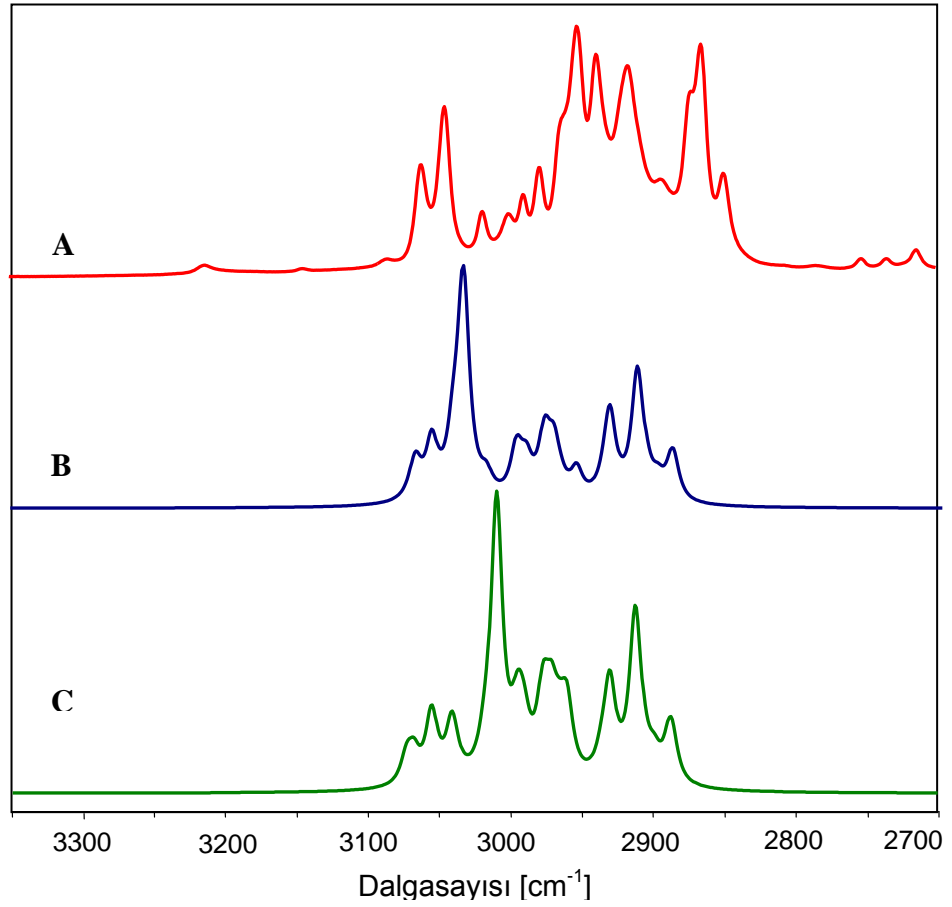
Şekil 4.6b: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu ve molekülün en kararlı konformeri (B.390) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-CIS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (B.390) nin “dimer-TRANS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.



Şekil 4.7: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR spektrumları ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik IR spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 400-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel IR spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik IR spektrumu.



Şekil 4.8a: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumları ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için 150-1800  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.



Şekil 4.8b: Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel Raman spektrumu ve molekülün en kararlı konformeri (A.1010) için hesaplama yolu ile elde edilen teorik Raman spektrumları ; A : Ibuprofen molekülünün 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki deneysel Raman spektrumu, B : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-CIS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu, C : Ibuprofen molekülünün en kararlı konformeri (A.1010) nin “dimer-TRANS” formu için 2700-3350  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığındaki teorik Raman spektrumu.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Cyclooxygenase grubu enzim inhibitörlerden birisi olan ve Non-Steorodial-Anti-İnflamatory-Drug (NSAİD) türü ilaçlar içinde etken madde olarak kullanılmakta olan Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığındaki kararlı konformerlerinin teorik moleküler modelleme yöntemi yardımıyla belirlenmesi, ve ardından, elde edilen teorik titreşimsel spektral verilerin ışığında, molekülün oda sıcaklığında kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandların doğru bir işaretlemesinin edilmesi amaçlanmıştır. Bu çerçevede, ilk olarak, molekülün minimum enerjili konformerleri, MM2 kuvvet alanı ile gerçekleştirilen moleküler mekanik ve moleküler dinamik hesaplamalardan oluşan bir ön teorik konformasyon çalışması ile belirlendi. Sonraki adımda belirlenen konformerlerin herbirisi için önce B3LYP/6-31G(d) ve ardından B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeylerinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamaları gerçekleştirilerek, molekülün oda sıcaklığındaki kararlı konformerleri ve göreceli enerjileri yüksek doğrulukla belirlendi. Literatürde Ibuprofen molekülü için rapor edilen önceki çalışmalarda kullanılan teori düzeyleri bu çalışmada kullanılan teori düzeyinin altındadır. Elde edilen hesaplama sonuçlarımız serbest haldeki Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında en az 5 adet kararlı konformerinin bulunduğunu ve bunlardan ikisinin diğerlerine kıyasla belirgin derecede daha kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Molekülün kaydedilen deneysel titreşimsel spektrumlarına dominant katkıyı sağlayacağı düşünülen bu iki konformerin monomer ve dimer yapı formlarına ait normal titreşim modları ve ilişkili titreşimsel IR ve Raman spektral veriler harmonik ve anharmonik titreşici modelleri kullanılarak ayrı ayrı hesaplandı. Serbest molekül için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde anharmonik titreşici modeli içinde elde etmiş olduğumuz spektral veriler ilk defa bu çalışmada rapor edilmiş olan orijinal teorik bulgulardır. Harmonik titreşici modeli içinde B3LYP/6-31G(d) teori düzeyinde elde edilen harmonik kuvvet alanı ve dalgasayıları literatürde “SQM FF” olarak adlandırılan ampirik bir ölçekleme yaklaşımı ile iyileştirildi ve elde edilen sonuçlar ilk defa bu çalışma içinde rapor edildi. Benzer şekilde B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan harmonik dalgasayıları da

literatürde “İkili ölçek çarpanı” olarak adlandırılan bir diğer ampirik ölçekleme yöntemi ile iyileştirildi ve ilk olarak bu çalışma içinde rapor edildiler. İki yöntem ile bağımsız olarak elde edilen teorik değerler birbiriyle ve de karşılık gelen deneysel veriler ile çok iyi bir uyum içindedir. Yapısında karboksil fonksiyonel grubu içeren Ibuprofen molekülünün oda sıcaklığında güçlü dimer yapılar oluşturması beklenmektedir ve bu durum moleküler modelleme çalışmalarımızdan elde edilen deneysel ve teorik bulgularımızla doğrulanmıştır. Molekülün kararlı dimer yapıları için bu çalışmada rapor edilen teorik bulgu ve sonuçlar daha önce literatürde herhangi bir yerde yayınlanmamış olup orijinal bulgudur. Bu bulgular, dimerizasyonun Ibuprofen molekülünün geometrik yapısı, kuvvet alanı, elektriksel dipol moment, normal titreşim modları ve ilişkili spektral verileri üzerindeki etkilerini açık olarak ortaya koymaktadır. Molekülün bu çalışmada belirlenen en kararlı iki konformerinin dimer yapıları için iki farklı ampirik ölçekleme yöntemi kullanılarak üretilen iyileştirilmiş teorik IR ve Raman spektral verilerin ışığında molekülün yine bu çalışma içinde kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarında gözlenen temel bandların doğru bir açıklaması elde edildi.

**KAYNAKLAR**

- [1] HAWKEY DM, C. J., FRCP, 2001, COX-1 and COX-2 inhibitors, *Best Practice & Research Clinical Gastroenterology*, Vol. 15, No. 5, pp. 801-820.
- [2] DAVID, A., PANCHARATNA, K., 2009, Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*), *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27, 390–395.
- [3] WEBER, A.A., YILDIRIM, H., SCHRÖR, 2000, Cyclooxygenase-independent inhibition of smooth muscle cell mitogenesis by ibuprofen, *European Journal of Pharmacology*, 389, 67–69.
- [4] BANCOS, S., BERNARD M.P., TOPHAM D.J., PHIPPS R.P., 2009, Ibuprofen and other widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs inhibit antibody production in human cells, *Cellular Immunology*, 258, 18–28.
- [5] JUBERT, A., LEGARTO, M.L., MASSA, N.E., TEVEZ, L.L., OKULIK, N.B., 2006, Vibrational and theoretical studies of non-steroidal anti-inflammatory drugs Ibuprofen [2-(4-isobutylphenyl)propionic acid]; Naproxen [6-methoxy-a-methyl-2-naphthalene acetic acid] and Tolmetin acids [1-methyl-5-(4-methylbenzoyl)-1H-pyrrole-2-acetic acid], *Journal of Molecular Structure*, 783, 34–51.
- [6] VUEBA, M.L., PINA, M.E., BATISTA DE CARVALHO, L.A.E., 2008, Conformational Stability of Ibuprofen: Assessed by DFT Calculations and Optical Vibrational Spectroscopy, *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 97, no. 2, February, 845-859.
- [7] BONDESSON, L., MIKKELSEN, K.V., LUO, Y., GARBERG, P., AGREN H., 2007, Hydrogen bonding effects on infrared and Raman spectra of drug molecules, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 213–224.
- [8] ORHUN, Ö. ve TANISLI, M., *Elektromagnetik Dalgalar*, Anadolu Üniversitesi, [www.aof.edu.tr/kitapIOLTP2279unite11.pdf](http://www.aof.edu.tr/kitapIOLTP2279unite11.pdf), [Ziyaret tarihi:1 Ağustos 2010]
- [9] YILDIZ, U., 2003, *Elektromanyetik Dalgalar*, Ankara Üniversitesi, [http://www.strw.leidenuniv.nl/~yildiz/docs/yildiz\\_elektromanyetik\\_dalgalar.pdf](http://www.strw.leidenuniv.nl/~yildiz/docs/yildiz_elektromanyetik_dalgalar.pdf) [Ziyaret tarihi:1 Ağustos 2010]
- [10] HAKEN, H.,WOLF, H.C., 1995, *Molecular Physics and Elements of QUANTUM Chemistry*, New York, ISBN: 3-58363-7 and ISBN 0-58363-7.

- [11] BALCI, K., 2003, *Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [12] KILIÇKAYA, S., *Dalgalar*, Anadolu Üniversitesi, [www.aof.edu.tr/kitap/EHSM1221unite10.pdf](http://www.aof.edu.tr/kitap/EHSM1221unite10.pdf) [Ziyaret tarihi:9 Ağustos 2010]
- [13] TAEK, 2010, *Elektron spin rezonans*, <http://www.taek.gov.tr/sanaem/31-teknoloji-bolumu/718-malzeme-birimi-elektron-spin-rezonansesr.html> [Ziyaret tarihi:9 Ağustos 2010]
- [14] BALCI, K., 1997, *2- ve 3- Metil Pridin Moleküllerinin Normal Koordinat Analizi ve Titreşim Spektrumlarının Simülasyonu*, Yüksek lisans, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F., YILMAZ, H., *Enstrümental Analiz*, Birinci Baskı, Bilim yayıncılık, ISBN: 975-55-041-6.
- [16] GEORGE W.O, MCINTYRE P.S., 1990, *Infrared spectroscopy*, John Willey and Sons, London-England, ISBN: 0471913820.
- [17] KENDAL D.N., 1966, *Applied Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Co., New York.
- [18] HERZBERG, G., 1945, *Molecular spectra and molecular structure-II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York.
- [19] ATKINS, P.W., FRIEDMAN, R.S., 1997, *Molecular quantum mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta, ISBN:0-19-855948-8.
- [20] HERZBERG, G., 1939, *Molecular spectra and molecular structure-I. Diatomic Molecules*, Prentice Hall Inc., New York.
- [21] CHANG, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd.,Japan , ISBN:0882756133
- [22] WILSON, E.B., DECIUS, J.C., CROSS, P.C., 1995, *Molecular Vibrations*, Dover publications, New York., ISBN:0-486-63941-X.
- [23] FORESMEN, J.B., and FRISCH, A.E., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, ISBN: 09636769-3-8.
- [24] HINCHLIFFE, A., 1996, *Modeling Molecular Structure*, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-95921-9.
- [25] FRISCH, A., AND FRISCH, M.J., 1998, *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.

- [26] SZABO, A., OSTLUND, N.S., 1989, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., New-York, ISBN:0-486-69186-1.
- [27] GOCA, N., ŞAHİN, Y.,1993, *Molekülün Yapısı*, Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Offset tesisleri, Erzurum.
- [28] BARROW, G.M., 1962, *Molecular Spectroscopy*, Mc. Graw-Hill, New York, ISBN: 0070859043.
- [29] NAKAMATO, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Baskı, John Wiley&Sons, U.S.A., P:335 ISBN:0-471-01066-9.
- [30] GANS, P., 1971, *Vibrating Molecules*, Chapman And Hall Ltd., London, ISBN: 412 102900.
- [31] HERZBERG, G., 1945, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New york.
- [32] BILLES, F., MIKOSCH, H., HOLLY, S., 1998, *A comparative study on the vibrational spectroscopy of pyridazine, pyrimidine and pyrazine*, Journal of Molecular Structure (Theochem), ISBN: 423, 225-234.
- [33] SHEINER S., 1997, *Molecular Interactions*, John Wiley&Sons, New York, ISBN: 0-471-97154-5.
- [34] KERWIN, S.M., 2010, ChemBioOffice Ultra 2010 suit, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2466-.
- [35] FRISCH, A., AND FRISCH, M.J., 1998, *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- [36] COLLIER, W.B., MAGDO, I., KLOTS, T.D., 1999, Infrared and Raman Spectra of Bicyclic Molecules Using Scaled Noncorrelated and Correlated Ab Initio Force Fields, *J. Chem. Phys.*, 110 5710.
- [37] LAPPÌ, S.E., COLLIER, W.B., FRANZEN, S., 2002, Density Functional Analysis of Anharmonic Contributions to Adenine Matrix Isolation Spectra, *J. Phys. Chem.*, A 106 11446.
- [38] BALCI, K., AKKAYA, Y., AKYUZ, S., 2010, An experimental and theoretical vibrational spectroscopic study on niflumic acid, a non-steroidal anti-inflammatory drug, *Vibrational Spectroscopy*, 53, 239–247.
- [39] HALLS, M.D., VELKOVSKI, J., SCHLEGEL, H.B., 2001, Harmonic Frequency Scaling Factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ Electric Property Basis Set, *Theor. Chem. Acc.*, 105, 413-.

- [40] FROSCH, T., SCHMMIT, M., POPP, J., 2007, Raman spectroscopic investigation of the antimalarial agent Mefloquine, *Anal. Bional. Chem.*, 2007, 387, 1749-.
- [41] PULAY, G., FOGARASI, G., PANG, F., BOGGS, J.E., 1979, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2550-.
- [42] FOGARASI, G., ZHOU, X., TATLOR, P.W., PULAY, P., Systematic ab initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants and Dipole Moment Derivatives, 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8191-.
- [43] BAKER, J., JARZECKI, A.A., PULAY, P., 1998, The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces, *J. Phys. Chem. A*, 102, 1412-.
- [44] KRISHNAKUMAR, V., KERESZTURY, G., SUNDIUS, T., RAMASWAMY, R., 2004, Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields: a case study of 2-(methylthio)benzotrile, with emphasis on band assignment, *J. Mol. Struct.*, 702, 9-.
- [45] ALLINGER, N.L., 1997, A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8127-.

## ÖZGEÇMİŞ

04.11.1986 İstanbul doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi Yamanevler İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimimi Ümraniye Lisesi'nde tamamladım. Lisans öğrenimimi ise Sakarya Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde 2004-2008 yılları arasında tamamlamış bulunmaktayım. Yüksek lisans öğrenimime, 2008-2009 öğretim döneminde İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı, Atom ve Molekül Fiziği programında başladım.