



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SERBEST YAPIDAKİ 3-,5-,6-,8- AMİNOKİNOLİN  
MOLEKÜLLERİNİN TİTREŞİM FREKANSI VE  
KİPLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEM VE  
KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Sefa ÇELİK**

**FİZİK Anabilim Dalı**

**Atom ve Molekül Fiziği Programı**

**Danışman**

**Doç.Dr.Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL**

**HAZİRAN, 2007**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SERBEST YAPIDAKİ 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN  
MOLEKÜLLERİNİN TİTREŞİM FREKANSI VE  
KİPLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEM VE  
KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Sefa ÇELİK**

**FİZİK Anabilim Dalı**

**Atom ve Molekül Fiziği Programı**

**Danışman**

**Doç.Dr.Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL**

**HAZİRAN, 2007**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 20/07/ 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından FİZİK Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç.Dr. Ayşen E. ÖZEL (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Prof.Dr. Sevim AKYÜZ  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Prof.Dr. Nurfer GÜNGÖR  
(İ.T.Ü.)

Prof.Dr.Çetin ARIKAN  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Prof.Dr. Gönül BAŞAR  
İstanbul Üniversitesi  
Fen Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-77/15122006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## **ÖNSÖZ**

Öğrenimim süresince ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Doç.Dr.Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL'e , çalışmalarım süresince bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr.Sevim AKYÜZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmalarına başladığımdan beri desteklerini esirgemeyen Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalındaki bütün hocalarımın en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez yazımı sırasındaki katkılarından dolayı Ar.Gör.Serda KECEL'e ve yaşamım boyunca benden yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen anne ve babama teşekkür ederim. Bu çalışmanın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü bir borç bilirim.

**Haziran, 2007**

**Sefa ÇELİK**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	v
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	3
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	5
3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	5
3.1.1. Elektromanyetik dalgalar.....	6
3.1.2. Kırmızı-Altı Spektroskopisi.....	9
3.2. IR SPEKTROMETRELERİ.....	12
3.2.1. IR Kaynak.....	12
3.2.1.1. Dispersif Spektrometreler.....	13
3.2.1.2. FT-IR Spektrometreler.....	14
3.2.2. İnterferogramı elde etmek.....	15
3.2.3. Fourier dönüşümü ile interferogramı spektruma dönüştürmek.....	17
3.3. BORN-OPPENHEİMER YAKLAŞIKLIĞI.....	18
3.4. SİMETRİ ELEMANLARI VE İŞLEMLERİ.....	19
3.5. SİMETRİ NOKTA GRUPLARI.....	22
3.6. ATOMİK ORBİTALLER.....	23

<b>3.7. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM ENERJİ SEVİYELERİ.....</b>	<b>26</b>
3.7.1. Harmonik Titreşici Modeli.....	26
3.7.2. Anharmonik Titreşici Modeli.....	28
<b>3.8. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>30</b>
3.8.1. Moleküler Mekanik Metodlar.....	30
3.8.2. Kuantum Mekanik Metodlar.....	30
3.8.2.1. <i>Ab-İnitio</i> Metodu.....	30
3.8.2.2. <i>Hartree-Fock Self Consistent Alan Metodu (SCF)</i> .....	31
3.8.2.3. <i>Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)</i> .....	36
3.8.3. Yarı Ampirik Yöntemler.....	38
<b>3.9. GAUSSIAN 03 PROGRAMI.....</b>	<b>38</b>
<b>3.10. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANSLARININ SAPTANMASI.....</b>	<b>39</b>
3.10.1. Deneysel Yöntemler.....	39
3.10.1.1. <i>Grup Frekansları</i> .....	39
3.10.1.2. <i>İzotopik Yer Değiştirme</i> .....	40
3.10.2. Teorik Yöntemler.....	41
3.10.2.1. <i>Normal Koordinat Analizi ve Normal Titreşimler</i> .....	41
<b>3.11. AMİNO GRUP TİTREŞİM MODLARI .....</b>	<b>45</b>
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>46</b>
4.1. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN SİMETRİ NOKTA GRUBUNUN BULUNMASI.....	46
4.2. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN EN UYGUN GEOMETRİSİNİN BULUNMASI.....	48
4.3. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN FARKLI METODLAR VE FARKLI BAZ SETLER KULLANILARAK HESAPLANMIŞ FREKANS VE ENERJİ DEĞERLERİ.....	59
4.4. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN KIRMIZI-ALTI SPEKTRUMLARI.....	75
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>82</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>86</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 3.1</b>	: Kırmızı-altı spektrometrenin blok diyagramı.....	12
<b>Şekil 3.2</b>	: Dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü.....	13
<b>Şekil 3.3</b>	: FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin blok diyagramı.	14
<b>Şekil 3.4</b>	: FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin bazı devre elemanları.....	14
<b>Şekil 3.5</b>	: FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin diyagramı.....	17
<b>Şekil 3.6</b>	: Özdeşlik İşlemi.....	20
<b>Şekil 3.7</b>	: $C_n$ n- katlı dönü eksenini.....	20
<b>Şekil 3.8</b>	: $S_n$ n-katlı dönü - yansıma işlemi.....	21
<b>Şekil 3.9</b>	: $\sigma$ yansıma düzlemi.....	21
<b>Şekil 3.10</b>	: Simetri nokta gruplarının bulunması.....	23
<b>Şekil 3.11</b>	: İki atomlu bir molekülde titreşim hareketi.....	26
<b>Şekil 3.12</b>	: Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	27
<b>Şekil 3.13</b>	: Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	29
<b>Şekil 3.14</b>	: Amino grup titreşim modları .....	45
<b>Şekil 4.1</b>	: 3-Aminokinolin molekülünün geometrisi.....	49
<b>Şekil 4.2</b>	: 5-Aminokinolin molekülünün geometrisi.....	49
<b>Şekil 4.3</b>	: 6-Aminokinolin molekülünün geometrisi.....	50
<b>Şekil 4.4</b>	: 8-Aminokinolin molekülünün geometrisi.....	50
<b>Şekil 4.5</b>	: 3-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu.....	75
<b>Şekil 4.6</b>	: 5-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu.....	75
<b>Şekil 4.7</b>	: 6-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu.....	76
<b>Şekil 4.8</b>	: 8-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu.....	76



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3.1:</b> Elektromanyetik dalgalar, dalga boyları ve frekans aralığı.....	6
<b>Tablo 4.1:</b> C <sub>1</sub> nokta grubuna ait karakter tablosu.....	46
<b>Tablo 4.2:</b> 3-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G ++ (d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	51
<b>Tablo 4.3:</b> 5-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G++ (d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	53
<b>Tablo 4.4:</b> 6-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G ++ (d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	55
<b>Tablo 4.5:</b> 8-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G ++ (d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	57
<b>Tablo 4.6:</b> 3-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++ G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları , toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri .....	60
<b>Tablo 4.7 :</b> 5-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++ G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları , toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri .....	63
<b>Tablo 4.8:</b> 6-Aminokinolin molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları, toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri.....	66
<b>Tablo 4.9:</b> 8-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++ G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga	

sayıları , toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri .....	69
<b>Tablo 4.10:</b> 3-Aminokinolin, 5-Aminokinolin, 6-Aminokinolin ve 8-Aminokinolin moleküllerinin DFT/B3LYP 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim dalga sayılarının karşılaştırılması.....	72
<b>Tablo 4.11:</b> 3-Aminokinolin, 5-Aminokinolin, 6-Aminokinolin ve 8-Aminokinolin moleküllerinin DFT, MP2, HF teori düzeyleri ve farklı baz setler kullanılarak hesaplanmış enerji değerleri.....	74

## SEMBOL LİSTESİ

$c$	: Işıık hızı
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\nu$	: Frekans
$\delta$	: Optik yol farkı
$\nu$	: Titreşim kuantum sayısı
$\Psi$	: Dalga Fonksiyonu
<b>E veya I</b>	: Özdeşlik elemanı
$\sigma$	: Yansıma elemanı
$C_n$	: n- katlı dönü eksenı
$S_n$	: n- katlı dönü-yansıma eksenı
$i$	: Terslenme merkezi
<b>a.u.</b>	: Atomik birim enerjisi

## ÖZET

### SERBEST YAPIDAKİ 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN TİTREŞİM FREKANSI VE KİPLERİNİN KUANTUM KİMYASAL YÖNTEM VE KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin moleküllerinin titreşimsel spektrumu, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. Gaussian 03 programı kullanılarak 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin moleküllerinin geometri optimizasyonu ve titreşim dalga sayıları hesaplanmıştır. Ab-initio yöntemler kapsamında Hartree-Fock (HF) yöntemi ile 6-31G++(d,p) baz seti, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile 6-31G++(d,p), 6-311G++(d,p) baz setleri, MP2 (2. derece Moller – Plesset Pertürbasyon Teorisi) ile 3-21G baz setleri kullanılarak 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin moleküllerinin titreşim frekans ve kipleri hesaplanmıştır. Ayrıca molekülün toplam enerji dağılımları (TED) hesaplanmış ve titreşim kipleri belirlenmiştir. Deneysel olarak 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin moleküllerinin Jasco 300 FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde FT-IR spektrumu kaydedilerek, deneysel frekans değerleri ile teorik frekans değerleri karşılaştırılmıştır.

## **SUMMARY**

### **INVESTIGATION OF VIBRATIONAL FREQUENCIES OF FREE 3-, 5-, 6-, 8-AMINOQUINOLINE MOLECULES BY IR SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION**

In this study, the vibrational spectrum of 3-, 5-, 6-, 8- Aminoquinoline molecules were investigated by quantum chemical calculations. Vibrational frequencies and geometry optimization calculations were calculated by 'Gaussian 03' program. The vibrational frequencies and modes of 3-, 5-, 6-, 8- Aminoquinoline molecules have been calculated ab-initio methods including Hartree-Fock (HF) with 6-311G++(d,p) basis set, Density Functional Theory (DFT) with 6-31G++(d,p), 6-311G++(d,p) basis sets and MP2 with 3-21G basis set. In addition, the total energy distributions (TED) of the 3-, 5-, 6-, 8- Aminoquinoline molecules have been calculated and vibrational modes have been determined. The FT-IR spectrum of 3-, 5-, 6-, 8- Aminoquinoline molecules were recorded by Jasco 300 FT-IR spectrometer in the range 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  and experimental frequencies results were compared with the theoretical frequencies results.

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada, serbest haldeki 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin (  $C_9H_8N_2$  ) moleküllerinin optimize geometrisi ve titreşimsel frekansları, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile hesaplanmıştır. Gaussian 03 paket programı kullanılarak 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin (3-, 5-, 6-, 8-AQ) moleküllerinin geometri optimizasyonu, titreşim dalga sayıları ve enerjileri hesaplanmıştır. Deneysel olarak moleküllerin FT-IR spektrumu çekilerek herbir molekül için titreşim spektrumu elde edilmiş ve teorik frekans değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Kinolin molekülleri bir  $C_6H_6$  (Benzen) molekülü ile bir  $C_5H_5N$  (Piridin) molekülünün karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan bir bileşiktir. Aminokinolin molekülü ise kinolin molekülüne  $NH_2$  molekülünün bağlanmasıyla oluşan 19 atomlu bir bileşiktir.  $NH_2$  molekülünün bulunduğu atomun yerine göre Aminokinolin molekülü 3-, 5-, 6- ve 8-AQ adını almaktadır.

Aminokinolin molekülü bütün sıtma şekillerinin akut dönemlerinin tedavisinde etkin olarak kullanılan ilaçtır. Aminokinolin ve türevleri ilaç yapımında ( özellikle anti malaryal hastalıklar ), mantarlar, canlı organizmaların yok edilmesinde, boyalar, kauçuk ve lastik kimyasında ve ayrıca gıda sanayiinde de lezzet vermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Belirtilen türde moleküller antiseptik, ateş düşürücü, anti periyodik özelliklere sahiptir ve katalizör, aşınma engelleyici, koruyucu ve reçineler ve terpenler için çözücü olarak kullanılırlar.

Yapılan literatür taraması sonucunda bugüne kadar serbest yapıdaki 3-, 5-, 6-, 8- AQ moleküllerinin kuantum kimyasal yöntemler ile titreşim frekansı ve kipleri hesaplamalarına rastlanılmamıştır. Bu nedenle bu çalışma 3-, 5-, 6-, 8- AQ moleküllerinin titreşim frekansı ve kiplerini tanımlayan orijinal bir çalışmadır.

Çalışmamızda öncelikle 3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin moleküllerine ait geometri oluşturuldu, başlangıç geometri değerleri  $\text{NH}_2$  ve kinolin molekülü üzerine daha önceden yapılmış çalışmalar baz alınarak girildi. Daha sonra geometri optimizasyonu yaparak en kararlı yapı elde edildi . Oluşturmuş olduğumuz bu geometriler Gaussian03 programı kullanılarak, kuantum kimyasal hesaplama yöntemi olan ab-initio yöntemlerden Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve Moller Pertürbasyon yöntemleri ile ve 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) ve 3-21G(d,p) baz setleri kullanılarak titreşim frekansı ve kipleri hesaplandı. Moleküllerin titreşim kiplerinin Toplam Enerji Dağılımları ( TED ), SQM programı yardımı ile hesaplandı. Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve Moller Pertürbasyon yöntemleri ile elde etmiş olduğumuz teorik titreşim frekansları ile bu moleküllerin  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde Jasco 300 FT-IR spektrometresi ile kaydedilen FT-IR spektrumları arasında karşılaştırmalar yapıldı, deneysel ve teorik karşılaştırmalar tablolar halinde sunularak frekanslardaki kaymalar yorumlandı.

## 2. GENEL KISIMLAR

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir. Moleküller genelde, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı ya da ortak kullanılması sonucunda meydana gelirler. Atomlar arasındaki bağlantıyı sağlayan kuvvete de bağ denilir. Bir molekül en az iki atomdan oluşmaktadır. Her molekül, maddenin kimyasal ve karakteristik özelliklerini tanımlar. Örneğin, biz su da şekeri çözdüğümüz zaman çözelti, su molekülleri arasında üniform olarak dağılan şekerin tatlı olduğunu kanıtlar. Benzer olarak havaya parfüm sıktığımızda yada suya boya damlattığımızda da geçerlidir. Eğer bir bardak su içine boya damlatırsak bardakta ki suyun hacmine yayılır. Eğer odada eter'i açarsak karakteristik kokusuyla odayı kaplar ve odanın en köşesine kadar yayılarak odanın hacmini tamamen kaplar. Maddeyi oluşturan her molekül birbirine benzerdir. Katıdaki moleküller kristal yapıda düzenli olarak sıralandığında başka yöne doğru hareket etmeden denge noktası etrafında titreşirler. Sıvılarda ki moleküller ve gazlar rastgele ve düzensiz sonsuz durumdadırlar. Bu moleküller termal durum olarak bilinir.

Molekülü oluşturan atomlar durağan olmayıp hareket halindedir. Buna bağlı olarak diatomik moleküllerin spektrumları Elektronik enerjiler, Titreşim durumları ve Dönme durumlarından ibarettir. Bu hareketler molekül hakkında bize bilgi vermektedir. Molekülün dönme hareketi incelendiği zaman molekülün dönme enerjisinin kesikli ve eylemsizlik momentine bağlı olduğu görülür. Nasıl ki bazı enerji çeşitleri her bölgede görülmeyip sadece belli bölgelerde görülüyor bunun gibi dönme enerjisinde uzak kırmızı altı ve mikrodalga bölgesinde görülmektedir. Molekülü uyarmanın diğer bir yolu da molekülün titreşimsel hareketidir. Bu uyarılma durumunda molekül titreşebilir ve titreşime bağlı olarak enerji kazanabilir. Bu titreşim hareketi ve buna karşılık gelen titreşim enerjisi, molekül belirli frekansta ışın salar ise değişebilir. Titreşim enerjisi IR (Infrared) bölgede yer alır. Elektronik enerji ise çok sayıda yüklü parçacık arasındaki etkileşmeyi içerdiği için çok karmaşıktır. Bu karmaşıklığı önlemek için atomlar arası uzaklık ya sıfır ya da sonsuz alınır.



Molekül hakkında bize bilgi veren bu titreşim enerjilerini deneysel olarak IR ve Raman spektrometrelerinde ve teorik olarak da kuantum mekanik yöntem olan ab-initio ve semi empirical gibi yöntemlerle inceleyebiliriz.

IR spektroskopisi yöntemi ile moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenmektedir. IR ışınların dalga boyu  $10^{-4}$  ve  $10^{-7}$  m dir. Bu spektrometre de ışınlar dalga sayısı ile verilir. Yani  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) dir. IR spektrometresinde kullanılan kaynak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  deki dalga sayılarının hepsini içerir. Bu spektrometrenin temelinde maddenin ısıtılıp akkor hale getirilmesi ve ışınla yaptırılması sağlanır. Her maddenin dolayısıyla kendine özgü bir IR spektrumu vardır. Molekül içindeki atomlar arasındaki uzaklık titreşim esnasında büyüyüp küçülmektedir. Dolayısıyla iki atom arasında titreşim esnasında bir elektriksel alan meydana gelir bu titreşim ile IR ışınların elektriksel alan titreşimi birbirine uyduğu an ışın absorblanır. Bu sayede IR spektroskopisi incelenerek ,şiddet, bant vs... değişimlerine bakılarak moleküler yapı hakkında bilgi ediniriz. Zaten bir molekülün IR spektrumu biokimyasal parmak izidir.

Çok sayıda önemli değişimler 3-25  $\mu\text{m}$  IR spektral bölgede gerçekleşir. Örneğin, Anormal dokudaki hücresel değişimler kanser formunu içerir ve bu infrared spektrometre ile dedekte edilebilir. Moleküler titreşim modları, IR absorpsiyon spektrasından sorumludur, hücrenin biokimyasal yapısını karakterize eder.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Molekül spektroskopide molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek molekülle elektromanyetik dalga arasındaki etkileşme incelenir. Bu etkileşme ile moleküllerin bağ uzunlukları, molekülün simetrisi, yapısı gibi birçok bilgiye ulaşırız. Serbest yapıdaki molekülün enerjisini molekülü oluşturan elektronların enerjisi, molekül atomlarının titreşim enerjisi ve molekülün dönme enerjilerinin toplamı şeklinde yazabiliriz. Enerjiler birbirine ne kadar yakınsa etkileşme enerjisi o kadar büyüktür. Ötelenme kuantize olmadığı için yani herhangi bir değer alabileceği için katmadık. Etkileşme olabilmesi içinde simetrik olması gerekir. Elektronların kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok küçük olduğu için elektronik enerji çekirdek enerjisinden çok büyüktür[1,2].

$E_e \gg E_{tit} > E_{dönü}$  olduğu için aralarındaki etkileşme terimini ihmal edebiliriz.

Titreşim enerjisinde dönme enerjisinden yaklaşık olarak 1000 kat büyüktür bu enerjiler arasında da bundan dolayı ihmal yapabiliriz. Bu ihmal etme yaklaşımımıza Born-Oppenheimer yaklaşımı denir.

Moleküler spektrumlar incelendiğinde üç çeşit olduğu görülür. Bunlar;

- 1) Elektronik spektrumlar
- 2) Titreşim spektrumlar
- 3) Dönme spektrumu

Bu spektrumlar farklı bölgelerde görülürler. Örneğin; titreşim spektrumları infrared (IR) bölgede iken elektronik spektrum görünür ve ultraviyole (UV) bölgededir [1,2].

### 3.1.1. Elektromanyetik Dalgalar

Sürekli elektromanyetik spektrumlar çok yüksek frekanslardan çok düşük frekanslara doğru sıralanır.

**Tablo 3.1 :** Elektromanyetik dalgalar, dalga boyları ve frekans aralığı

Bant	Kısaltma	Frekans Aralığı	Dalgaboyu Aralığı
Radyo Frekansı	RF	10 kHz – 300000 MHz	30000 m -0.1 cm
Mikrodalga Frekansı	MW	300000 MHz-10 <sup>6</sup> MHz	0.1 cm- 0.03 cm
Infrared	IR	10 <sup>6</sup> – 3.9x10 <sup>8</sup> MHz	0.03 – 7.6x10 <sup>-5</sup> cm
Görünür Bölge	vis	3.9x10 <sup>8</sup> - 7.9x10 <sup>8</sup> MHz	7.6x10 <sup>-5</sup> - 3.8x10 <sup>-5</sup> cm
Ultraviöle	UV	7.9x10 <sup>8</sup> – 2.3x10 <sup>10</sup> MHz	3.8x10 <sup>-5</sup> - 1.3x10 <sup>-6</sup> cm
X ışınları	X-ray	2.0x10 <sup>9</sup> -3.0x10 <sup>13</sup> MHz	1.5x10 <sup>-5</sup> -1.0x10 <sup>-9</sup> cm
Gama ışınları		2.3x10 <sup>12</sup> -3.0x10 <sup>14</sup> MHz	1.3x10 <sup>-8</sup> -1.0x10 <sup>-10</sup> cm

Spektroskopilerde yüksek frekans bölgesinde Å kullanılır. Orta bölgelerde ise cm<sup>-1</sup> kullanılır. Düşük frekans bölgelerinde ise MHz kullanılır [3].

**1- Gama Işınları:** Radyoaktif çekirdekler tarafından belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalarıdır. Bu ışınlar yüksek derecede girginlik özelliğine sahiptir; canlı dokular tarafından soğurulduğunda metabolizmaya zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar, kurşun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar [3,5].

**2- X Işınları:** X ışınlarının kaynağı, bir metal hedefi bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. Bu ışınlarda yüksek enerji taşıdıklarından canlı dokulara zarar verirler, öldürücü etki yaparlar. X ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde kullanılır [3,5].

Canlı dokulara zarar verdiğiinden, x-ışınlarına gereksiz yere hedef olmamak gerekir. Ayrıca x-ışınları kristal yapı incelemelerinde kullanılır. Çünkü, x-ışınlarının dalgalı boyaları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ( $=1 \text{ \AA}$ ) boyutundadır [5].

**3- Morüstü (Ultraviöle ) Dalgalar:** Güneş morüstesi ışınların en önemli kaynağıdır. Güneşten gelen morüstü ışının çoğu atmosferin bir katmanı olan stratosferdeki atomlar tarafından yutulur. Stratosferin önemli bir bileşeni morüstü radyasyonun oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan ozon ( $O_3$ )'tür. Bu ozon tabakası öldürücü yüksek enerjili morüstü radyasyonu ısıya dönüştürür ve sonuçta atmosfer tabakası ısınır [3]. Güneş ışığı vücudumuza çarptığında, UV ışınları derimizde D vitamini üretir. D vitamini sağlıklı kemikler ve dişler için gereklidir. Bazı yiyecekler, UV ışınlarına maruz bırakılırsa D vitamini içerikleri artış gösterir. Örneğin, süt içerisindeki D vitamini arttırmak için UV lambasından çıkan ışınlar tutulur [4].

UV ışınları mikropları öldürür. Bu sebeple, hastanelerin ameliyat odalarında mikropları yoketmek için UV lambaları kullanılır. UV ışınları görünmez olup, dalgalı boyu görünür ışığından daha da azdır [4].

**4- Görünür Bölge:** İnsan gözünün görebildiği kısımdır. Işık, atom ve moleküllerdeki elektronların yeniden düzenlenmeleri ile oluşur. Her renk farklı dalga boyuna sahiptir ve bütün bu dalgalar birlikte iken beyaz ışık elde edilir. Mordan kırmızıya gökkuşakı renklerini içerir [3].

**5- Kızılötesi Dalgalar:** Sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolaylıkla soğurulurlar. Bir maddenin soğurduğu kızılötesi enerji ısı şeklinde kendini gösterir. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji vasıtası ile, cismin atomları yerinden oynadığından, onların titreşim ve öteleme hareketleri artar, dolayısıyla maddede bir sıcaklık artması meydana gelir [3]. IR, eşyaları kurutmakta veya ısıtmakta kullanılır. Örneğin, endüstride boya kurutulmasında IR lambaları kullanılır. Bir restorandaki pişmiş yemekler IR lamba ile sıcak tutulabilir. Sıcak cisimler IR ışınları yayarlar. Bundan dolayı askeri amaçla, ısı kaynağı arayan füzeler geliştirilmiştir. Bu füzeler, hedeflerini onların yaydıkları IR ışınlarını aramak suretiyle vururlar. IR ışınları aynı zamanda tümörlerin aranmasında da kullanılır.

IR ışması da görünmez olup, görünür ışıktan daha büyük bir dalgaboyuna sahiptir. Elektromanyetik tayfta, görünür ışık bandının kırmızı ucundan sonra yer alır. IR ışması soğurulduğunda ısı yayar. Aşırı ısı ise doku yanmasına yol açabilir. IR ışmasını aramanın bir yolu özel olarak yapılmış ve IR'ye hassas filmler kullanılmaktadır.

IR ışması endüstride bilinmeyen maddelerin tayininde kullanılır. Bir madde IR ışınlarına maruz bırakılırsa, madde içindeki atomlar titreşmeye başlarlar. Maddedeki her bir bileşiğin titreşimleri bir makina tarafından kaydedilen bir spektrum (tayf) meydana getirir. Her bileşiğin kendine has parmak izi gibi bir IR tayfı vardır. Petroldeki bileşiklerden çoğu bu yolla belirlenmiştir [4].

**6- Mikrodalga Bölgesi:** Kısa dalga boylarından dolayı, hava yolculuklarında kullanılan radar sistemleri ve maddenin atomik ve moleküler parametrelerinin incelenmesi için çok uygundur. Mikrodalga ışınları yağmur, sis ve kirli hava içinden geçebilirler. Bunlar, bu yüzden iletişimde kullanılırlar. Örneğin, telefon tesislerinin çok zor olarak kurulabileceği dağlık arazilerde haberleşme mikrodalgalarla (telsiz telefon) sağlanır. Bir mikrodalga fırınında çok kuvvetli bir mikrodalga ışın demeti yayan bir elektronik tüp vardır. Soğurulduğu takdirde, ışıma yiyecek içerisindeki moleküllerin titreşmesine yol açar [4].

Yiyeceğin kinetik enerjisi artar. Yiyeceğin sıcaklığı artar ve böylece pişmesi sağlanır. Mikrodalgalar doğrudan doğruya yiyecek tarafından soğurulur. Mikrodalgalar yiyeceğin kabına nüfuz edemez. Cam veya kağıt pişirme kapları kullanılır, çünkü bunlar mikrodalgaları doğrudan geçirirler. Metal kaplar ise kullanılmaz çünkü bunlar mikrodalgaları yansıtırlar.

Mikrodalga fırını ile pişirmek gaz veya elektrikle pişirmekten çok daha süratlidir. Mikrodalga fırını, insanları ışımadan korumak için bir kalkan içine alınmıştır. Mikrodalga ışınları zararlı olup, insanları hasta edebilir [4]. Moleküllerin dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanırlar. Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olayları bu bölgede gerçekleşir [1].

**7- Radyo Frekans Bölgesi:** TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler. Çekirdek spin geçişleri sırasında meydana gelirler. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir [5,1].

### 3.1.2. Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan genel spektroskopik tekniklerden biridir. Basitçe, bu bir IR ışının yolu üzerindeki bir örnekten farklı IR frekanslarının absorpsiyon ölçümüdür [7]. Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000  $\mu\text{m}$  dalga boylu veya 10.000 – 10  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır [8].

IR spektroskopik analizinin asıl amacı örnekdeki kimyasal fonksiyon gruplarına karar vermektir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonun karakteristik frekanslarını absorplar. IR spektrometreler gazlar, sıvılar ve katılar gibi çeşitli örnek tiplerinde kullanılır. Bundan dolayı IR spektroskopisi yapı açıklaması ve bileşik tanımlamasında kullanılan önemli ve popüler bir araçtır [7].

Infrared radyasyon yaklaşık olarak 10000  $\text{cm}^{-1}$  den 10  $\text{cm}^{-1}$  e ye kadar dalga sayısını yada 0,78 den 1000  $\mu\text{m}$  ye kadar dalga boyuna sahip olan elektromanyetik spektrumun bir bölgesini kaplar [7].

Infrared absorpsiyon durumu genellikle dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) veya dalga boyu ( $\lambda$ ) ile ilişkilendirilir. Dalga sayısı, birim uzunluk başına düşen dalga sayısı ile açıklanır. Dalga sayıları ve dalga boyları aşağıdaki denklemlerle birbirlerine dönüştürülebilir;

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1} \text{ de}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (3.1)$$

Dalga sayısı ( $1/\lambda$ ), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalgasayısı dalgaboyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir [7].

IR bölgeyi üç küçük bölgeye ayırabiliriz: Yakın IR, Orta IR ve Uzak IR

Bu spektral bölgelere ait dalga sayısı ve dalga boyu aralıkları ise;

	Yakın kırmızı altı	Orta kırmızı altı	Uzak kırmızı altı
Dalga sayısı	10.000 – 4.000 cm <sup>-1</sup>	4000 – 400 cm <sup>-1</sup>	400 – 10 cm <sup>-1</sup>
Dalga boyu	0.78 – 2.5 µm	2.5 – 50 µm	50 – 1.000 µm

Uzak kırmızı altı spektral bölgede optik malzemelerin ve kaynakların kullanılması gerekir. Ağır atomlar içeren organik, inorganik ve metalorganik bileşiklerin analizi için kullanılır. Bu bize örneğin yapısı hakkında bilgi verir [7].

Yakın kırmızı altı spektroskopi için çok az örnek gerekir. Bu yöntem, örneği bozmadan ya da azaltmadan yüksek hızla nicel analiz yapmamıza imkan verir [7].

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur [8]. Geçişin izinli olabilmesi için gerekli olan elektriksel dipol momentin sıfırdan farklı olma şartını şu şekilde ispatlayabiliriz;

$\mu_{nm}$  m' den n' ye elektriksel geçiş dipol momentini ve  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  dalga fonksiyonları olmak üzere;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \text{ dir.} \quad (3.2)$$

Geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılı olduğu için  $\mu_{nm}=0$  ise geçiş yasaktır. Dipol momentini eğer denge noktasında seriye açarsak,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q + \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)q^2 + \dots \quad (3.3)$$

$\mu_0$  molekülün başlangıç yani denge noktasındaki dipol momentini ve  $q(q=r-r_d)$  ise denge noktasında ayırma miktarıdır.  $r_d$  denge noktası,  $r$  ise herhangi bir andaki bağ uzunluğudur.  $\mu(r)$  ifadesinin ilk iki terimini alıp  $\mu_{nm}$  de yerine koyduğumuzda;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left( \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \right) \psi_m d\tau \quad (3.4)$$

O halde integrali açarsak;

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau + \int \psi_n^* \left( \frac{d\mu}{dr} \right) q \psi_m d\tau \quad (3.5)$$

İlk integral diklik nedeniyle sıfırdır. İkinci integralde ise  $\left( \frac{d\mu}{dr} \right)_0$  sabit olduğu için

$$\mu_{nm} = \left( \frac{d\mu}{dr} \right) \int \psi_n^* q \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.6)$$

Bu denklemde de görüldüğü gibi molekülün titreşimi süresince değişen bir dipol moment yoksa geçiş gerçekleşmez ve kırmızı altı bölgede gözlenmez.

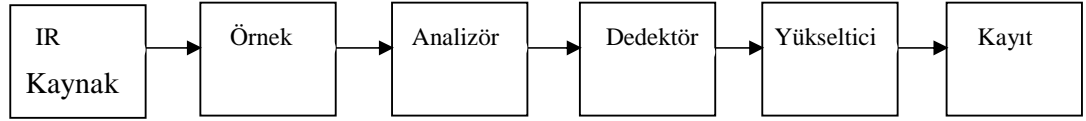
Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenen daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir [8].

O<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorplarlar [8].



### 3.2. IR SPEKTROMETRELERİ

Kırmızı-Altı (IR) spektrometreleri soğurma spektrumu verirler. Bir Kırmızı-Altı spektrometresinde kullanılan malzemeleri şu şekilde gösterebiliriz;



Şekil 3.1: Kırmızı-Altı spektrometrenin blok diyagramı

#### 3.2.1. IR Kaynak

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cismininkine yakın sürekli bir ışınma oluşur [12]. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti  $5000$  ile  $5900 \text{ cm}^{-1}$  (2 ile  $1,7 \mu\text{m}$ ) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet,  $670 \text{ cm}^{-1}$  ( $15 \mu\text{m}$ )'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma  $10000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \mu\text{m}$ ) civarında gözlenir [8,9,10].

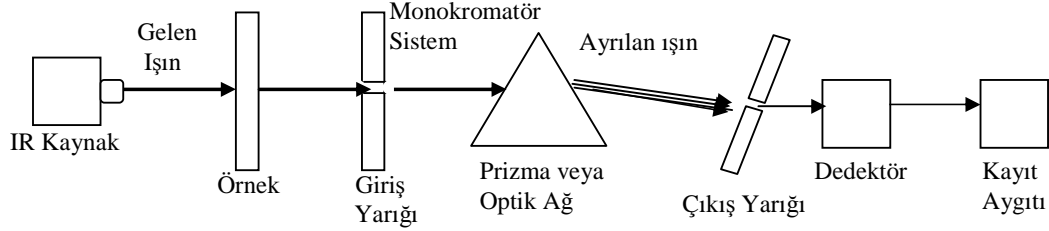
**Nernst Çubuğu:** Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş nadir toprak, elementlerinin oksitlerinden ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. "Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır [8,11].

**Globar Kaynağı:** Globar, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur. Bu da elektrikle ısıtılır (1300 ile 1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır [8,13].

IR spektrometreleri analizörün çeşidine bağlı olarak iki gruba ayırabiliriz.

### 3.2.1.1. Dispersif Spektrometreler

Dispersif spektrometreler, ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ışınları ayırmak için prizma veya kırınım ağı gibi ayırıcı ortamlardan yararlanan spektrometrelerdir.



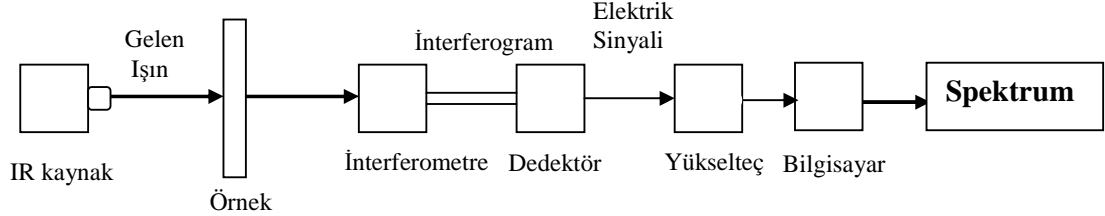
**Şekil 3.2:** Dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü

Dispersif spektrometre ile örnek üzerine düşürülen ultraviyole, görünür veya infrared bölgedeki iki veya daha fazla bileşenden oluşan ışın bileşenlerine ayrılabilir ve bu Şekil 3.2. de de gösterildiği gibi dedektör sayesinde bileşenlerin analiz edilmesi sonucunda örneğin deneysel IR spektrumu elde edilir. Dedektör sayesinde elde edilen IR spektrumun kalitesi ise prizma yada kırınım ağının ayırma gücüne bağlıdır. Ayrılan ışınların tüm dalga boyları için ayrı ayrı ölçüm alınması gerekmektedir bundan dolayı da spektrumun elde edilme süresi uzundur. Prizma veya kırınım ağının soğuruculuk özellikleri nedeniyle bu spektrometreler her spektrum bölgesinde aynı hassasiyette çalışamazlar. Dispersif spektrometrelerde görülen bu dezavantajlardan dolayı bu eksiklikleri gidermek için Fourier spektrometreleri üretilmiştir [14].

Fourier spektrometreleri her spektrum bölgesinde aynı kalitede çalışır ve kullanılan dedektöre bağlı olarakta belirli spektrum bölgesinde çalışabilirler. Kırmızı-altı spektral bölgede çalışan bir Fourier dönüşüm spektrometresi FT-IR spektrometresi olarak adlandırılır [14].

### 3.2.1.2. FT-IR Spektrometreleri

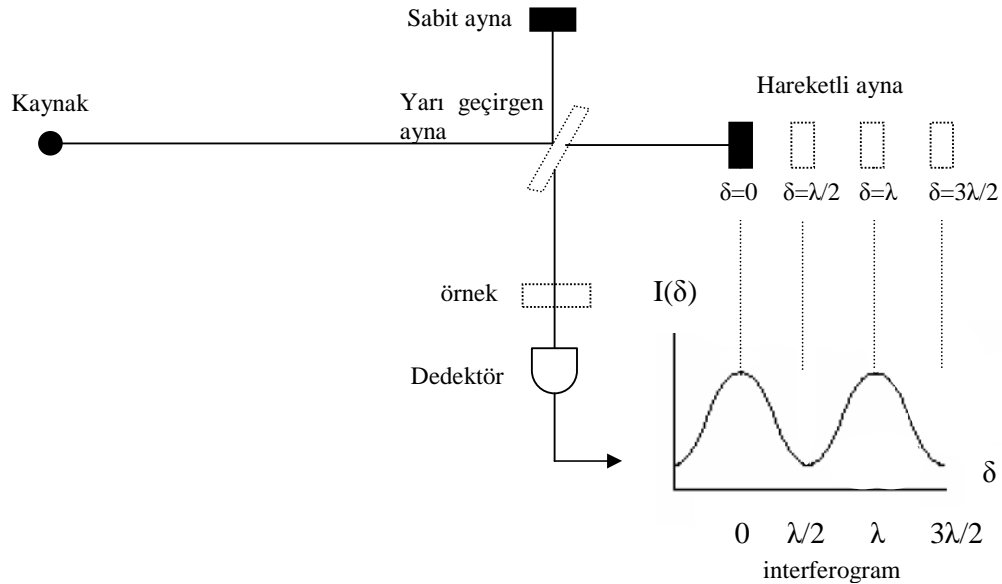
IR bölgesinde çalıştığımız için, FT-IR (Fourier Transform Infra-Red) spektrometresini kullanacağız. FT-IR spektrometrelerinde analizör olarak Michelson Morley İnterferometresi kullanılır.



Şekil 3.3: FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin blok diyagramı

Fourier transform spektrometreler hız ve hassaslıklarından dolayı çok sayıda uygulamalarda son yıllarda dispersive cihazlarla yerdeğiştirmiştir. Fourier transform spektrometreler, infrared spektroskopinin kullanım alanlarını genişletip çok zor veya dispersive cihazlarla analizi hemen hemen imkansız çok sayıda alanlarda uygulanır. Tüm frekanslar Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopide eş zamanlı olarak araştırılır [7]. Bunun için, fourier dönüşüm tekniğini kullanan spektrometreler spektrum oluşumunda iki yol izler.

- İnterferogram elde etmek
- Fourier dönüşümü ile interferogramı spektruma dönüştürmek



Şekil 3.4: FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin bazı devre elemanları

FT-IR spektroskopisi temel olarak radyasyon kaynağı, interferometre ve dedektörden ibarettir. Tipik bir FTIR spektroskopisinin basit bir şekilde optik düzeni Şekil 3.4 te gösterilmiştir [7].

Aynı tip radyasyon kaynakları dispersive ve Fourier transform spektrometreleri için kullanılır. Monokromatörler interferometre ile yerdeğiştirmiştir bu sayede ışınlar bölünür ve ışınlar arasında bir optik yol farkı üretir. İnterferometre girişim sinyalleri üretir buda bir örnekten geçtikten sonra üretilmiş olan infrared spektral bilgi içerir.

Genelde kullanılan interferometreler bir Michelson interferometresidir. Bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın yarıcı (Şekil 3.4) olmak üzere üç aktif bileşenden ibarettir. İki ayna birbirine diktir. Işın yarıcı bir yarıgeçirgen cihazdır [7].

### 3.2.2. İnterferogramı Elde Etmek

Michelson Morley interferometresi, ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp, daha sonra iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzendir. Işık kaynağından gelen ışın demetleri demet yarıcısı üzerinde yarıyı geçirilirken ışınların yarıyı yansıtılmaktadır. Oluşan ikiz demetler biri sabit diğeri ise hareketli aynadan yansıtılır. Demetler daha sonra yine demet ayırıcıda buluşurlar ki, demetlerin yarıyı numuneden dedektöre diğeri yarıyı da ışık kaynağına yönlendirilir. Işık kaynağına gideninde aynı bilgiyi içermesine rağmen, analitik amaçla sadece numuneden dedektöre gidenler kullanılır [14].

Hareketli aynanın yatay hareketi, dedektöre ulaşan ışınların gücünde hesaplanabilir değişimlere yol açmaktadır. Eğer iki ayna kesiciden eşit uzaklıkta ise ayrılan iki demet birleştirildiğinde tam olarak aynı fazda olduklarından ışın gücü maksimum olacaktır. Monokromatik kaynaklar için hareketli ayna hareketi, her iki yönden birinde dalga boyunun dörtte biri boyutunda çekilirse, yansıtılan ışının ışık yolunda dalga boyunun yarıyı kadar bir değişime yol açılmış olur. Bu şartlar altında olumsuz girişim, tekrar birleştirilen demetlerin ışın gücünü sıfıra düşürecektir. Şekilden de görüleceği gibi dedektörden çıkan sinyalin gecikmesi artıyor ve maksimumdan minimuma doğru gidiyor. Maksimumlar  $\delta = n\lambda$   $n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  olduğunda, minimumlar ise  $\delta = (n+1/2)\lambda$  da gerçekleşir [14].

İki demetin ışık yolları arasındaki fark,  $\delta$  gecikme terimi ile verilmiş olup dedektörden alınan çıktı gücünün  $\delta$ ' ya karşı grafiğine interferogram denir. Monokromatik ışın için alınan interferogram Şekil 3.4' ün sağ alt köşesinde gösterilmiştir (Maksimumdaki güç  $\delta$  sıfıra eşit alındığında her iki ışık yolu eşit olması yüzünden sinus değil kosinüs ile).

İnterferogramın kosinüs dalgası teorik olarak aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos\left(2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right) \quad (3.7)$$

$I(\delta)$  optik yol farkına bağlı olup dedektör sinyalinin şiddetidir ve  $B(\nu)$  ise interferometreye gelen ışın demetinin ışın gücü ve frekansa bağlıdır [14].

Bu eşitlik ile interferogram sinyalinin büyüklüğünün, geciktirme faktörünün ve optik giriş sinyalinin dalga sayısının fonksiyonu olduğunu ifade etmektedir.

IR spektroskopisinde  $\nu = 1/\lambda$  dalga sayısını kullanmak daha uygundur.

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (3.8)$$

yazılabilir.

Kaynak birden fazla frekans yayınlıyorsa, her frekansı ayrı bir kosinüs takımı olarak hesaba katıp bu kosinüs dalgalarını geometrik olarak hesaplayıp interferogramın son formunu elde ederiz. Matematik olarak kaynağın tüm frekanslarının kosinüs dalgalarının toplamı interferogramı ifade eder.

$$I(\delta) = \sum_{\nu_i=1}^{\nu_n} B(\nu_i) \cos(2\pi\delta\nu_i) \quad (3.9)$$

İnfrared kaynak sürekli bir ışın yayınladığı için toplam yerine integral almalıyız.

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu \quad (3.10)$$

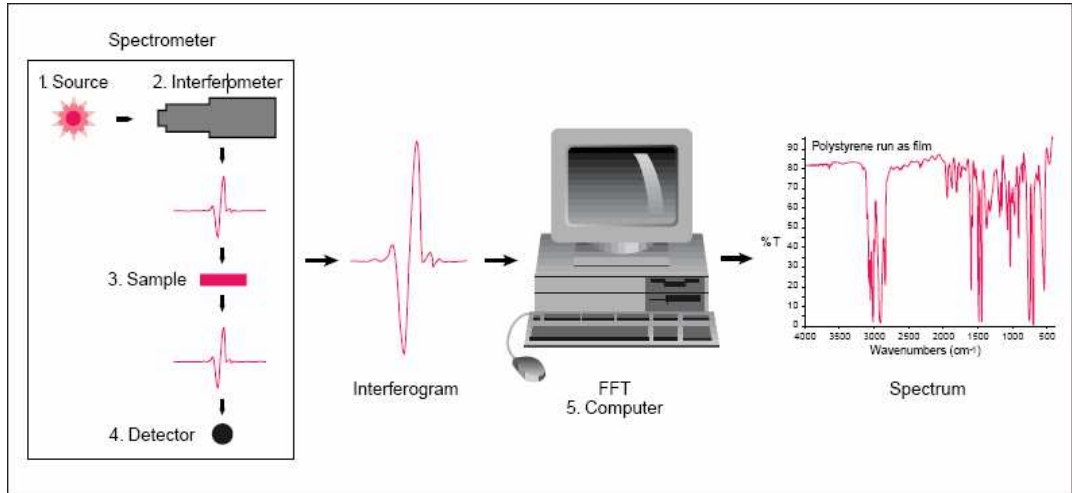
Optik yol farkı  $\delta=0$ ' da mevcut tüm frekansların kosinüs dalgaları aynı fazdadır. Böylece  $I(\delta)$  sinyali genellikle  $\delta=0$ ' da keskin bir maksimuma sahiptir [14].

### 3.2.3. Fourier dönüşümü ile interferogramı spektruma dönüştürmek

$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu$  interferogramı verdiği göre bu integralin Fourier dönüşümü aşağıdaki gibidir:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (3.11)$$

yani interferogramın spektrum ifadesidir. Fourier dönüşümlü spektroskopi,  $I(\delta)$  değerini  $\delta$ 'nin fonksiyonu olarak kaydetmekten ve  $\nu$ 'nün fonksiyonu olarak  $B(\nu)$  değerlerini veren matematiksel ilişkiyi (frekans spektrumu) elde etmekten ibarettir. İntegrasyonun matematiksel değeri, gecikme değerinin  $-\infty$ 'dan  $+\infty$ 'a kadar olan tüm değerler üzerinden yapılmalıdır. Spektrum ve buna bağlı interferogram birbirlerine Fourier dönüşümü ile bağlıdır. İnterferogramdan spektrum elde edilme tekniği (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) kısaca FT-IR olarak bilinir [14].



**Şekil 3.5:** FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)' nin diyagramı

IR kaynaktan gelen ışık demetleri kollimatör yardımıyla paralel hale getirildikten sonra aynalardan ve ışın yarıcılardan oluşan Michelson Morley interferometresine bu ışınlar girerler [15]. İnterferometreden de numune üzerine odaklanırlar. Oradan da son olarakta ışınlar son ölçüm için dedektöre gönderilir. Dedektörler interferogram sinyali için özel olarak tasarlanmıştır.

Fourier dönüşümünün yer aldığı bilgisayara ölçülen sinyal gönderilir ve bu sayede analog sinyelimiz dijital hale getirilir. Böylece kırmızı-altı spektrum elde edilir.

### 3.3. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIKLIĞI

En basit moleküllerde bile Schrödinger denklemini analitik olarak çözememekteyiz. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşımın temelinde; elektron ile çekirdeğin kütlelerinin arasındaki büyük fark rol oynamaktadır. Bu farktan dolayı elektronlar çekirdeğin hareketine hemen hemen aynı anda karşılık verirler. Bundan dolayı bütün parçacıklar için Schrödinger denklemini çözmeyi denemek yerine; çekirdeğin konumuna sabitlenmiş gibi olduğunu varsayarak ve özel konumda bulunan çekirdekte doğan durgun elektrik potansiyelinde elektronlar için Schrödinger denklemini çözmek mümkündür. Çekirdek farklı konumda bulunuyor ise o zaman ayarlanmalı ve hesap tekrarlanmalıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımı temel elektronik seviyeler için çok güvenilirdir ancak uyarılmış seviyeler için daha az güvenilirdir [2,16].

Moleküler sistem için Hamiltonyen;

$$H = T_{\text{elek}}(\vec{r}) + T_{\text{çek}}(\vec{R}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{elek-elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek-çek}}(\vec{R}) \quad (3.12)$$

İlk olarak  $T_{\text{çek}}$ ,  $T_e$ 'den küçük olduğu için  $T_{\text{çek}}(\vec{R})$  ihmal edilebilir. Dolayısıyla elektronik hamiltonyeni oluşturabiliriz.

$$H_{\text{elek}} = T_{\text{elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{elek-elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek-çek}}(\vec{R}) \text{ yani}$$

$$H_{\text{elek}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elek}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{elek}} \sum_l^{\text{çek}} \left( \frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{\text{elek}} \sum_{j(i)}^{\text{elek}} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_l^{\text{çek}} \sum_{j(l)}^{\text{çek}} \left( \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \right) \quad (3.13)$$

şeklinde yazabiliriz. Temel fiziksel sabitler atomik birimleri kullandığımız için yok olmuştur.

R bir parameter olduğu için  $V_{\text{çek-çek}}(\vec{R})$  sabittir bundan dolayı yukarıdaki denklemde  $V_{\text{çek-çek}}(\vec{R})$  ihmal edilir.

$$H_e = T_{\text{elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{elek-elek}}(\vec{r}) \quad (3.14)$$

$$H_e \Phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e \Phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.15)$$

$V_{\text{çek-çek}}$  dahil olduğu durumdan farkı elektronik Hamiltonyen ve enerji üzerine “e” yazılır.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$E = E_E + E_{\text{Ç}} \quad (3.16)$$

Molekülün toplam enerjisini yukarıdaki denklemde de görüldüğü üzere elektronik enerji ve çekirdek enerjileri toplamı şeklinde yazabiliriz. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak ayırabiliriz. Ötelenme enerjisi kuantize değil yani herhangi bir değerde olabilir bundan dolayı ihmal edilebilir [2,16].

$$E_{\text{Ç}} = E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.17)$$

Böylece Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini;

$$E_{\text{top}} = E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} + E_E \quad (3.18)$$

şeklinde yazabiliriz.

### 3.4. SİMETRİ ELEMANLARI VE İŞLEMLERİ

Grup teori temel parçacıkların sınıflandırılmasında, dalga fonksiyonları ve enerjilerinin elde edilmesinde kullanılır. Öncelikle objelerin simetrilerinin nitel görünüşleri önemlidir. Bu onların simetrilerine göre moleküllerin sınıflandırılmasında yarar [2].

Moleküller ard arda yapılan çok sayıda işlemlere göre sınıflandırılabilir. Dahası bu teorinin matematiksel gösterimi için bir ilk adımdır.

Bir objeye uygulanan bir işlem, birşey yapan yani belli bir açıda döndürme gibi bir eylemdir. Bir simetri işlemi görünüşe göre değişmeyecek şekilde objeyi bırakan bir işlemdir. Örneğin, merkezi etrafında herhangi bir açıda küreyi döndürdüğümüzde görünüşe göre bir değişim olmayacaktır. Bundan dolayı bu bir simetri işlemidir [2].

Her obje en az bir simetri işlemine sahiptir buda özdeşliktir. Her simetri işlemi bir simetri elemanına karşılık gelir.

Objelerin görünüşünü değiştirmeyen 5 çeşit simetri işlemi ve bunlara karşılık gelen simetri elemanının 5 tipi vardır [2].

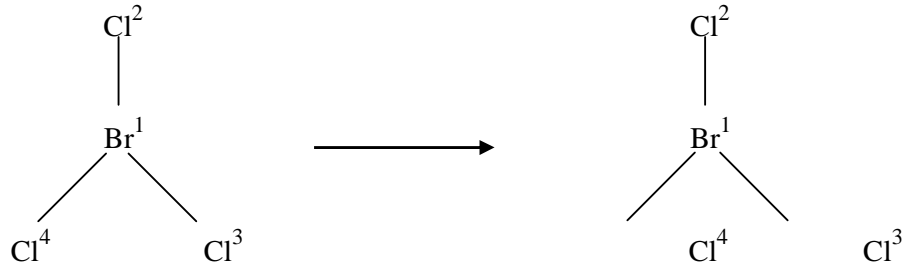
Simetri elemanı; Nokta, doğru, düzlem gibi geometrik niceliklerdir. Simetri İşlemi ise yansıma, dönü ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar. Simetri elemanına birden fazla işlem uygulanabilir.



**Simetri Elemanları;** E (Özdeşlik Elemanı),  $C_n$  (n-katlı dönü eksenini),  $S_n$  (n-katlı dönü eksenini + yansıma düzlemi),  $\sigma$  (Yansıma Elemanı),  $i$  (Terslenme Elemanı)

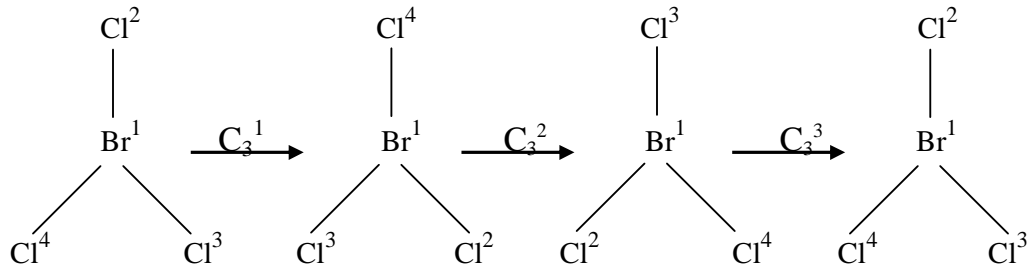
**Simetri İşlemleri;** E :Özdeşlik Elemanı ( $360^\circ$  dönü),  $C_n$ : n-katlı dönü eksenini ( $2\pi/n$  radyan dönü işlemi),  $S_n$  (eksen etrafında  $2\pi/n$  radyan dönü + eksene dik düzlemden yansıma),  $\sigma$  (Yansıma Düzlemi),  $i$  (Terslenme İşlemi)

**E ( Özdeşlik Elemanı ) :** Özdeşlik işlemi, hiçbirşey yapmayan niceliktir. Karşılık gelen simetri elemanı ise objenin kendisidir. Başka bir deyişle molekülümüzü kütle merkezkezinden  $360^\circ$  döndürdüğümüzde molekülümüzde herhangi bir değişiklik olmaz. Bu dönü işlemi sonucu yine objemizin(molekülümüzün) kendisini elde ederiz. Bu eleman özdeşlik elemanıdır.



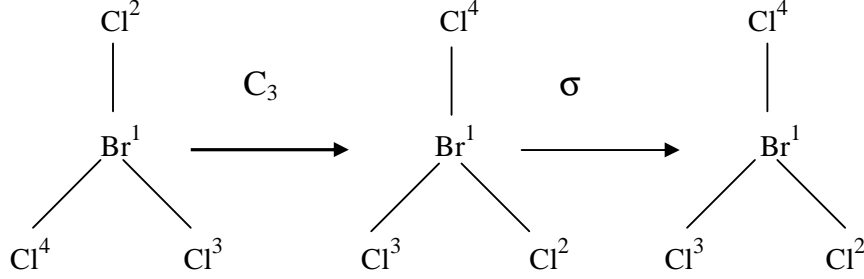
Şekil 3.6: Özdeşlik İşlemi

**$C_n$  (n- katlı dönü eksenini) :** Molekülümüzü bir simetri eksenini etrafında  $2\pi/n$  kadar döndürdüğümüzde molekülümüzde herhangi bir değişiklik olmuyorsa bu eksen n - katlı dönü eksenidir.  $C_n$  simetri işlemi molekül üzerine n-1 kez uygulanır n kez uygulanırsa molekül de herhangi bir değişiklik olmaz.



Şekil 3.7:  $C_n$  n- katlı dönü eksenini

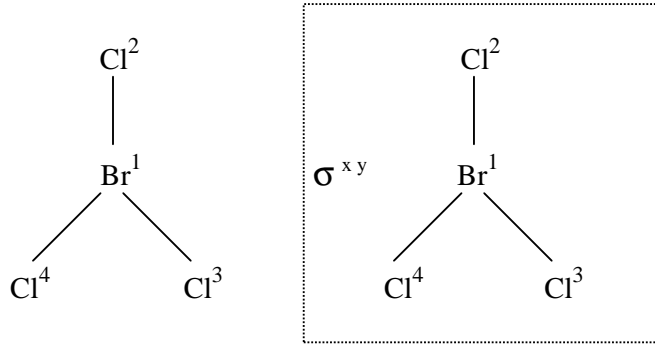
**$S_n$  (n-katlı dönü eksen + yansıma düzlemi) :**  $S_n$  simetri elemanımız n-katlı improper dönü olarakta adlandırılmaktadır. Bir improper dönü, n-katlı eksene dik bir düzlemde bir dik yansımayı takip eden bir n-katlı dönü den ibaret olan bir simetri elemanıdır.



**Şekil 3.8:**  $S_n$  n-katlı dönü - yansıma işlemi

**$\sigma$  (Yansıma Elemanı) :** Molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir.

Yansıma düzlemi temel simetri eksenini içerdiği zaman dikey düzlem olarak adlandırılır ve  $\sigma_v$  ile gösterilir. Eğer temel eksen yansıma düzlemine dik ise bu durumda simetri elemanı bir yatay düzlem olarak adlandırılır ve  $\sigma_h$  ile gösterilir.



**Şekil 3.9:**  $\sigma$  yansıma düzlemi

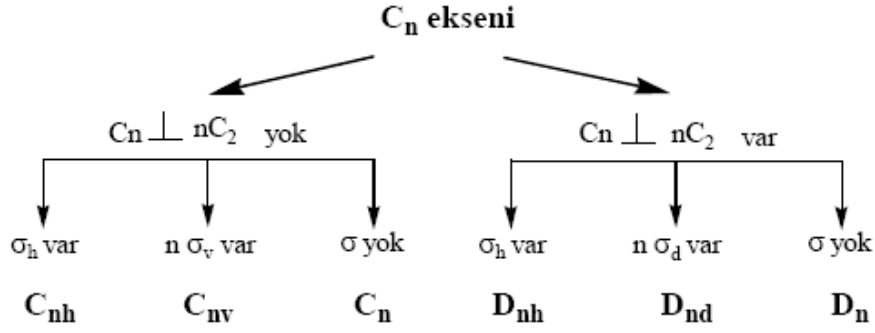
**i (Terslenme Elemanı) :** Simetri merkezi olarakta adlandırılan kütle merkezine göre, koordinantları ( x, y, z ) olan atomun koordinantları (-x, -y, -z ) olacak şekilde terslendiğinde molekülde herhangi bir değişiklik söz konusu değil ise molekül terslenme elemanına sahiptir.

### 3.5. SİMETRİ NOKTA GRUPLARI

Simetriye göre bir molekülün sınıflandırılması için tüm simetri işlemlerinin listelenmesi gerekir. Diğer bir deyişle molekülün nokta grubunun tanımı için simetri işlemlerinin listesi kullanılır. Karakter tabloları sayesinde de nokta grubunu tayin edebilir, molekülün titreşimleri hakkında da bilgi edinebiliriz [2].

Simetri nokta grupları ve özellikleri;

- 1-  $C_1$ ,  $C_s$  ve  $C_i$  grupları.  $C_1$  grubu sadece özdeşlik elemanı,  $C_s$  özdeşlik elemanı ve bir yansıma,  $C_i$  ise özdeşlik elemanı ve bir terslenme içerir.
- 2-  $C_n$  grupları. Bu gruplar özdeşlik elemanı ve bir n- katlı dönü içerir.
- 3-  $C_{nv}$  grupları.  $C_n$  grubunun işlemlerine ek olarak bu gruplar ayrıca n dikey yansımalar içerir. Önemli bir örnek  $C_{\infty v}$  grubudur. Bu grupta molekül çizgisel ise terslenme merkezine bakılır. Eğer terslenme merkezine sahip değilse  $C_{\infty v}$  nokta grubudur.
- 4-  $C_{nh}$  grupları.  $C_n$  grubunun işlemlerine ek olarak bu grup bir yatay yansıma içerir.
- 5-  $D_n$  grupları.  $C_n$  grubunun işlemlerine ek olarak bu grup n-katlı eksene dik n 2-katlı dönüye sahiptir.
- 6-  $D_{nh}$  grupları. Bu gruplar bir yatay yansıma ile birlikte  $D_n$  de gösterilen işlemleri içerir. Önemli bir örnek  $D_{\infty h}$  dır. Bu grupta molekül çizgisel ise terslenme merkezine bakılır. Eğer terslenme merkezine sahip ise  $D_{\infty h}$  nokta grubudur.
- 7-  $D_{nd}$  grupları. Bu gruplar n –dihedral yansıma ve  $D_n$  grubunun işlemlerini içerir.
- 8-  $S_n$  grupları ( n çift sayı ). Bu gruplar özdeşlik ve bir n-katlı improper dönü içerir. Sadece n' in çift değerlerine ihtiyacımız vardır çünkü n' in tek değerli olduğu gruplar  $C_{nh}$  grubuyla özdeştir. Ayrıca dikkat etmemiz gereken  $S_2$  grubu  $C_i$  grubuna eşdeğerdir.
- 9- Diğer özel nokta grupları ise tetrahedral ve oktahedraldir. Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse; tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse; oktahedral bir yapıya sahiptir.



**Şekil 3.10:** Simetri nokta gruplarının bulunması

### 3.6. ATOMİK ORBİTALLER

Bir baz seti moleküler orbitaller yaratmakta kullanılan bir fonksiyonlar sistemidir. Genellikle bu fonksiyonlar atomik orbitallerdir.

Moleküler hesaplamalar yapılacağı zaman atomik orbitallerin bir sonlu değeri kadar bir baz karışımı kullanılır. Atomik orbitaller tipik olarak Slater orbitallerdir ve çekirdekten uzaklığı exponensiyel olarak azalan bir fonksiyonlar takımına karşılık gelir. Daha sonra, Slater tipi orbitaller Gaussian orbitallerin lineer kombinasyonları gibi yaklaşım yapılarak dönüştürülebilir. Slater tipi orbitaller genelde iki atomlu moleküllerde yani küresel simetriye sahip orbitalleri ifade etmede kullanılır. Gaussian tipi orbitaller ise eksenel simetride ki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılır. Gaussian baz fonksiyonları ile integrallerin hesabı kolaylaşır, bu da bizi büyük hesaplamalardan kurtarır [17]. Gaussian tipi orbitaller, primitif gaussian fonksiyonlarından oluşmaktadır [18, 19].

Primitif Gaussian fonksiyonunun genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k \cdot e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (3.19)$$

Burada  $i, j, k$  pozitif tamsayılarıdır.  $\alpha$  pozitif bir katsayıdır.  $x_c, y_c, z_c$  terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını,  $x_1, y_1, z_1$  terimleri elektronun kartezyen koordinatlarını gösterir. Primitif Gaussian fonksiyonları  $i, j, k$  tamsayılarına göre isimlendirilir.

$$i+j+k=0 \text{ ise s-tipi Gaussian} \quad (3.20)$$

$$i+j+k=1 \text{ ise p-tipi Gaussian} \quad (3.21)$$

$$i+j+k=2 \text{ ise d-tipi Gaussian} \quad (3.22)$$

s, p, d, f terimleri, s, p, d, f atomik orbitallerinin tanımında kullanılan uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarını göstermektedir.

Gaussian fonksiyonları, primitif Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu oluşturulmaktadır. Eğer baz fonksiyonu tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa ‘sıkıştırılmamış baz fonksiyonu’, birden çok primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa ‘sıkıştırılmış baz fonksiyonu’ denir [18, 19].

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} \cdot g_p \quad (3.23)$$

Bu tür fonksiyonlara sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları denir. Primitif Gaussian setlerinden oluşmuş bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu yukarıda verilen bağıntı gibidir.  $d_{ip}$  terimi verilen set için sabit katsayıları,  $g_p$  ise verilen set içindeki primitif Gaussian fonksiyonlardan birisini gösterir.  $\chi_i$  sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile atomik orbitaller oluşturulabilir.

$$\psi_j = \sum_i C_{ji} \cdot \chi_i \quad (3.24)$$

Gaussian baz setleri, atomların kapalı kabuk ve açık kabuk orbitallerini tanımlaması açısından çeşitlenmektedir. Standart gaussian baz setleri, açık kabuk orbitallerini tanımlamak için kullandıkları primitif gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak;

a) İkili zeta baz set : m-npG

b) Üçlü zeta baz set: m-np1G

Olarak iki grupta incelenir. m, n, p sıfırdan farklı pozitif tam sayıları, G ise gaussiani ifade etmektedir.

a) İkili zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk orbitalleri ise birisi n tane primitif Gaussian fonksiyonundan ve diğeri p tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Örnek olarak 3-21G, 4-31G, 6-31G baz setleri verilebilir.

Primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısı arttıkça atomik orbitallerinin tanımlanması da o kadar iyi olur.

b) Üçlü zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri yine  $m$  tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir.

Açık kabuk orbitalleri ise birincisi  $n$  tane, ikincisi  $p$  tane ve üçüncüsü 1 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Örnek olarak 6-311G, 6-321G baz setleri verilebilir.

Bugün Gaussian tipi orbitallerin ( GTO) karışımı çok sayıda baz seti vardır. Bunlardan en küçüğü minimal baz setleri olarak bilinir ve bu baz setler her atomdaki tüm elektronların gösterimi için gerekli olan baz fonksiyonlarının minimum sayısının karışımıdır. Bunlardan en büyüğü her atomda yüzlerce baz fonksiyonlarını içerir. Polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesiyle baz kümelerindeki çeşitlilik daha da artmaktadır.

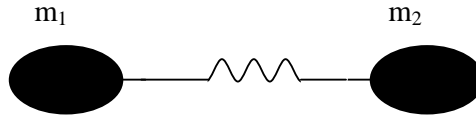
Minimal baz setlerine polarizasyon fonksiyonlarını eklemek mümkündür. \* ve \*\* ile gösterilir. Bunlar ek yardımcı fonksiyonlardır. Örneğin bir minimal baz setinde bir hidrojen atomu üzerine yerleşmiş baz fonksiyonu 1s atomik orbitali için yaklaşık bir fonksiyon olacaktır. Polarizasyon bu baz setine eklendiği zaman baz setine bir  $p$  fonksiyonu ayrıca eklenir. Bu eklemeler molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması için gerekir. Ayrıca d tipi fonksiyonlar  $p$  valans orbitali bir baz setine ve f fonksiyonunda d tip orbitali bir baz sete eklenebilir. Çok sayıda fonksiyonlar baz setine eklenebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar [17].

Elektronları çekirdekten çok uzakta yer alan moleküllerde atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde, uyarılmış durumdaki sistemlerde bu yetersizlik daha da ön plana çıkmaktadır. Bunun için ayrıca baz setine diffuse fonksiyonlar eklenir ve ' + ' işareti ile gösterilir. Hidrojen

dışındaki ağır atomlar için ‘ + ’ ile hem ağır hem hidrojen atomları için ‘ ++ ’ ile gösterilir.

### 3.7. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM ENERJİ SEVİYELERİ

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar.



Şekil 3.11: İki atomlu bir molekülde titreşim hareketi

#### 3.7.1. Harmonik Titreşici Modeli

Titreşim hareketinde  $r_0$  (Atomlar arası denge uzaklığı) denge durumundaki uzaklık,  $r$  herhangi bir anda iki molekül arasındaki uzaklık olmak üzere  $(r-r_0)$  da  $r_0$  a göre yerdeğiştirme olur [20]. Buna göre molekül içindeki atomlardan herbiri diğerinin oluşturduğu bir potansiyel enerji çukuru içinde olur. Bu enerji, harmonik titreşici potansiyel enerjisi olup,

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.25)$$

ile belirlenir.  $r-r_0 = x$  alınarak, titreşici sistemin (molekülün) Schrödinger denklemi yazılıp çözümlenerek enerji ifadesi bulunur [2,21]. Burada her iki kütle de hareket halinde olduğundan indirgenmiş kütle

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.26)$$

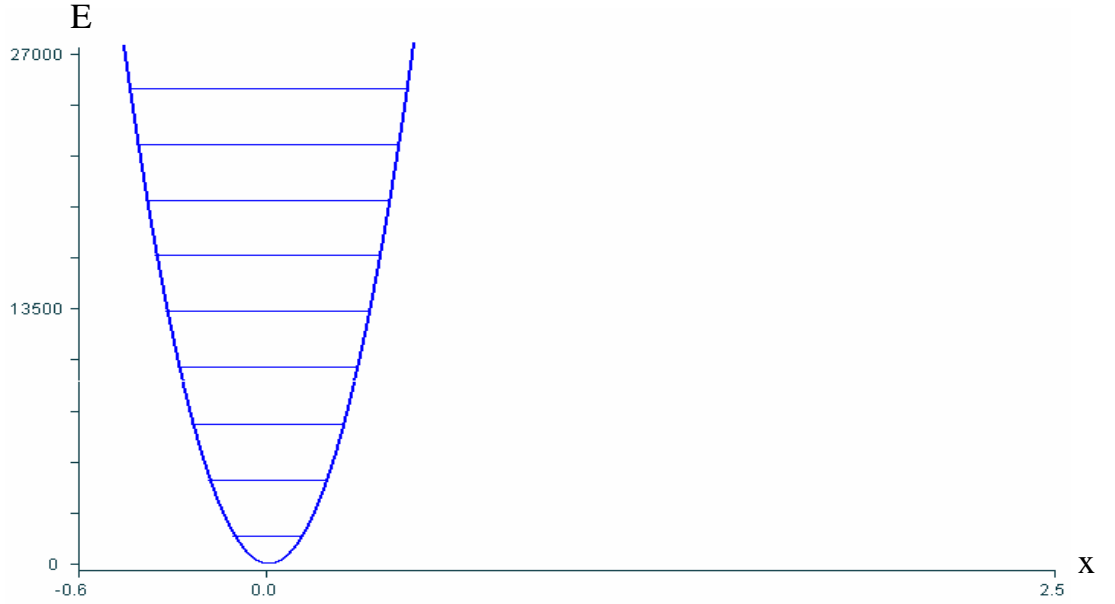
alınarak Schrödinger denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.27)$$

$v = 0, 1, 2, 3, \dots$  titreşim kuantum sayısı olmak üzere enerji,

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (3.28)$$

formülü elde edilir. Molekül titreşimlerinin basit harmonik hareket gibi incelenmesi bir yaklaşıklıkla doğrudur. Çünkü potansiyel fonksiyon gerçekte basit harmonik potansiyel fonksiyonundan biraz farklıdır. Harmonik yaklaşıklıkla enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri  $h\nu$  kadardır. Buna bağlı olarakta molekülün sonsuz uzunluklu bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür [20].



**Şekil 3.12:** Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri



### 3.7.2. Anharmonik Titreşici Modeli

Moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtığımızda kuadratik terimi ihmal etmiştik, bu sadece bir yaklaşımdır ve gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gittikçe azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir [2,21]. Anharmonik yaklaşıklıkta kullanacağımız Morse potansiyeli enerjisi :

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \left( \frac{k}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

$D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisi,  $a$  ise moleküle bağlı bir sabittir. Schrödinger denklemi morse potansiyel enerjisi ile çözülür ve kuantize enerji seviyeleri,

$$\omega\chi_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu} \quad , \quad \omega = \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ile} \quad (3.30)$$

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (3.31)$$

bulunur.

$\chi_e$  anharmoniklik sabiti olarak bilinir. Kuantum sayısı ( $v$ ) büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ve enerji düzeyleri sınırlıdır ( $v = 0,1,2,\dots,v_{\max}$ ) [20].

$$v_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (3.32)$$

olarak bulunur.

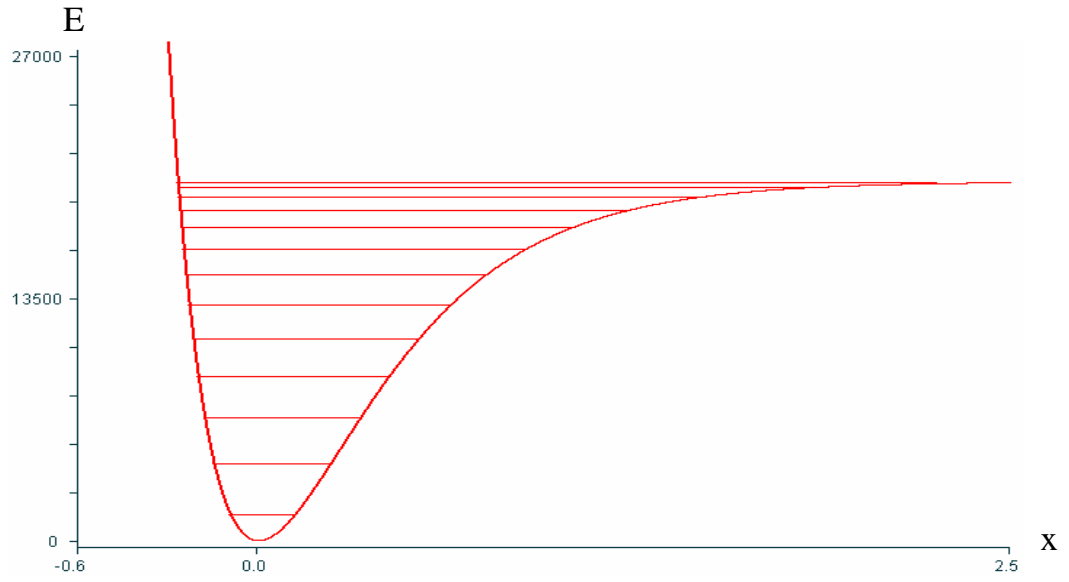
Sıfır nokta enerjisi ;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left( 1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (3.33)$$

Kimyasal ayrışma enerjisi de;

$$D_0 = D_e - E_0 / hc \quad (3.34)$$

elde edilir.



**Şekil 3.13:** Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri

### **3.8. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ**

- 1) MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR
- 2) KUANTUM MEKANİK METODLAR

#### **3.8.1. Moleküler Mekanik Metodlar**

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağılı olan özellikler elde edilemez [22].

#### **3.8.2. Kuantum Mekanik Metodlar**

Kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir. Çözüm için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bunlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır [2]. Kuantum mekanik metotlar ikiye ayrılır.

##### **3.8.2.1. *Ab-İnitio Metodu***

Kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağılı özellikler hesaplanabilir; bir tepkime mekanizması tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE v.s. ab initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Ab initio latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarıdenel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanmaz. *Ab initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT). HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu ( $\rho$ ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir [22].

Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür.

Ab- initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar.

Dezavantajları; pahalı bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplar [23,24,25].

### 3.8.2.2. Hartree-Fock Self Consistent Alan Metodu (SCF)

Hartree- Fock ya da öz uyumlu alan yöntemi karmaşık atomlar (iyonlar) için ele alınan bir yaklaşıklık yöntemidir. 1928 de Hartree tarafından formüle edilen bu yöntemin temeli zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, sabit bir çekirdek potansiyelinde ve birbirleriyle etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu durumda, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmıştır.

Hartree-Fock denklemleri sayısal çözülebilir. Bu durumda çözümlerin orbitallere bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bundan dolayı bazı ilk orbitallerin tahmin edilmesi gerekir sonra tahminler düzenlenir. Bu sebepten dolayı Hartree-Fock bir öz uyumlu alan yaklaşımı olarak bilinir. Ancak atom için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatları bakımından antisimetrikdir.

Antisimetri gereği Pauli dışarlama ilkesinden ileri gelmektedir. Hartree yönteminin geliştirilmesi 1930 da Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. Bu Hartree-Fock yöntemi olarak bilinen Hartree kuramının genellemesidir.

Başlangıçta da belirtildiği gibi bu yöntemin temelinde bağımsız parçacık modeli bulunmakta ve Pauli dışarlama ilkesini esas almaktadır. O halde bunlara uygun olarak Hartree-Fock yaklaşımında N elektronlu dalga fonksiyonunun bir  $\Phi$  Slater determinanı ya da bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır.

Sonra “en iyi” bireysel elektron-spin yörüngemsilerini bulmak için , Slater determinantının en iyi biçimini varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bundan dolayı Hartree-Fock yöntemi varyasyonel yöntemin özel bir halidir ve burada N elektronlu atom için deneme fonksiyonu,bireysel spin-yörüngemsileri en iyi yapılmış bir Slater determinantıdır. Hartree-Fock yöntemini atomlarla (iyonlara) sınırlandıramayız bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere uygulayabiliriz [26,27,28].

İşlemimizi bir atom yada N elektrona sahip iyonun taban durumuna sınırlandıracağız.

Hamiltonyeni ;  $H=H_1+H_2$  dir. Burada ;

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (3.35)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.36)$$

$$H_2 = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, r_{ij} = |r_i - r_j| \quad (3.37)$$

$r_{ij}$  : i ve j elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$H_1$ , N özdeş tek-cisim hamiltonyenleri  $h_i$  lerin toplamıdır. Herbir tek  $h_i$  hamiltonyeni elektronun kinetik enerji işlemcisini ve çekirdeğin çekiminden kaynaklanan potansiyel enerjiyi içerir. İkinci terim ,  $H_2$  elektron çiftleri arasındaki iki-cisim etkileşmelerini gösteren  $N(N-1)/2$  tane özdeş  $1/r_{ij}$  teriminin toplamıdır.

Sistemin taban durumu enerjisini  $E_0$  ile gösterelim.

Varyasyonel yöntemle göre ;

$$E_o \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (3.38)$$

bağıntısı vardır ve buradaki  $\Phi$  ,  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$  şeklinde bir normalleştirme olduğu varsayılan bir deneme fonksiyonudur. Hartree-Fock yönteminde deneme fonksiyonu ;

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\gamma(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\gamma(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\gamma(q_N) \end{vmatrix} \quad (3.39)$$

şeklinde bir Slater determinantıdır. Buradaki  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  gösterimlerinin herbiri dört(n,l,m<sub>l</sub>,m<sub>s</sub>) kuantum sayısını göstermektedir. Her sütun indisi elektronlardan birini ,her satır indisi de tek-parçacık durumlarından birini göstermektedir. Aradığımız antisimetri özelliği bu dalga fonksiyonunda vardır. Gerçekten de ,herhangi iki elektron yerdeğiştirdiğinde determinantın iki sütunu yerdeğiştirmiş olur. İki sütunu yerdeğiştiren determinant işaret değiştirdiği için , bu dalga fonksiyonu antisimetrik demektir [29,30,31].

$\Psi(R)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbital olmak üzere

$$\rho(r) = e|\Psi(R)|^2 \quad (3.40)$$

yoğunluk matrisidir. j elektronu nedeniyle oluşan elektrostatik itme potansiyeli ise

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (3.41)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2|\Psi(R)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (3.42)$$

denklemleriyle gösterilir.

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliğini çözmeliyiz.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (3.43)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi(R)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.44)$$

$\Psi^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu  $\Psi^{(1)}$  elde ederiz. Bu dalga fonksiyonunu kullanarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\Psi^{(2)}$  elde ederiz. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir.

Bu teoriyi daha kapsamlı olarak şu şekilde açıklamamız mümkündür. Bu teori ilk başlarda çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra da moleküle uygulanmıştır.

Çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırıncı yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir.

Böylece sıfırıncı yaklaşımda  $N$  elektronlu sistem için  $N$  yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra rastgele  $i$ . elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin  $i$ .elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan  $i$ .elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek  $i$ .elektron için 1.mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu işlem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani  $i$ . elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron içinde 1.mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur.

Önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1.mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur. Ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ .elektronun  $n$ .mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ .mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “Öz Uyumlu Sözcüğü” de buradan gelmektedir. Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron- elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree – Fock SCF teorisi anlık elektron – elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli Ab-initio metodlarda ‘Elektron Korelasyon Etkisi’ biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.



### 3.8.2.3. Density Functional Theory (DFT)

DFT metodu, HF metoduna göre daha çok kullanılmakta ve deneysel verilere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. DFT yönteminde elektron korelasyonu hesaba katılmaktadır. DFT sonuçları, deneysel sonuçlara göre HF hesaplamalardan daha yakın çıkar [2].

DFT metodunun arkasındaki ana düşünce elektronik sistemin enerjisinin  $\rho$  elektron olasılık yoğunluğu cinsinden yazılmasına dayanır.  $n$  elektronlu bir sistem için  $\rho(r)$ ,  $r$  uzayında özel bir nokta da tüm elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerji  $E$ , elektron yoğunluğuna bağlıdır ve  $E(\rho)$  ile gösterilir. DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metodlara dayanır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Bu gibi metodlar varoluşlarını 1964 te yayınlanan Hohenberg – Kohn teoremine borçlulardır. Çünkü bu teorem temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunu varolduğunu açıklar [32,33].

Kohn ve Sham  $n$ -elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisi  $E$ 'nin aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermişlerdir. ;

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.45)$$

Bu denklemdeki ilk terim elektronların hareketinden doğan kinetik enerjiyi, ikinci terim çekirdek- elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerjiyi, üçüncü terim elektron-elektron itme terimini ve dördüncü yani son terim ise Exchange korelasyon terimi geride kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir.

Üniform elektron gazın, noktasal olduğu yoğunluk değerini kullandığımız uzayın her noktasını düşünmek en basit yaklaşıktır. Bu Local Yoğunluk Yaklaşımı ( LDA ) olarak bilinir [33]. Daha ayrıntılı bir şekilde ise,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) E_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.46)$$

şeklinde yazabiliriz.

$E_{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren “Exchange” ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren “correlation” kısımlarıdır.

$$E_{XC}(\rho(\vec{r})) = E_X(\rho(\vec{r})) + E_C(\rho(\vec{r})) \quad (3.47)$$

$$E_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \text{ gazın Dirac/Slater Exchange enerjisidir.}$$

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \quad (3.48)$$

$\rho$  elektron yoğunluğu  $\vec{r}$ ’nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımını yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Her ne kadar LDA yaklaşımı iyi bir yaklaşım yöntemi olsada çok sayıda kimyacı tarafından moleküller için iyi bir sonuç vereceği beklenmiyordu. Bunun temel nedeni ise gerçekte molekül içindeki elektron dağılımının üniform olmaktan uzak olmasıdır. Bundan dolayı sadece  $\rho$  yoğunluğunun yanı sıra  $\nabla\rho$  gradientede bağlı olan “Gradient corrected fonksiyonları” formülize edilmiştir [2].

Becke; 1988’lerde LDA Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected Exchange fonksiyonuna formülize etmiştir.

$$E_X^{Becke88} = E_X^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.49)$$

$$x = \rho^{1/3} |\nabla\rho| \quad (3.50)$$

$\gamma$ : İnert gaz atomlarının bilinen exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0,0042 Hartree bulmuştur.

Yukarıdaki denkleme bakılırsa Becke’nin fonksiyonunun, local LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon, local LDA fonksiyonunun yetersizliğini giderir.

Saf DFT metodları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır.

Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected corelasyon fonksiyonu ile Becke'nin gradient-corrected exchange fonksiyon çifti ile oluşur. DFT metodları daha etkilidir çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metodlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır [2].

### 3.8.3. Yarı Ampirik Yöntemler

ab initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *ab initio* yöntemlerinden çok daha kısadır. Yarıdenel bazı yöntemler şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulduran paket programlarından bazıları MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM vs. dir [34].

## 3.9. GAUSSIAN 03 PROGRAMI

Gaussian 03 paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir paket programdır. Programda, ab-initio metodlar, ampirik ve yarı ampirik metodlar vardır ve bu metodlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Gaussian 03 programı ile Gaussian View programını da kullanırız. Bu program bize incelenen molekülü 3- boyutlu olarak görmemizi sağlar.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kısaltmaları ile birlikte aşağıda verilmektedir.

Kısaltma	Metod
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2.derece Konfigurasyon Etkileşmesi

### 3.10. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANSLARININ SAPTANMASI

#### 3.10.1. Deneysel Yöntemler

Çok atomlu moleküllerin her temel titreşimi bir normal mod olarak bilinir. Bir normal mod moleküldeki bütün atomların aynı fazda ve frekansta titreşmesidir. Lineer olmayan N atomlu bir molekül  $3N-6$  temel ya da normal titreşim moduna sahiptir. N atomlu lineer bir molekül ise  $3N-5$  normal titreşim moduna sahiptir. Çok atomlu organik bileşiklerin moleküler titreşimlerini bağ gerilmesi ve açılı bükülmesi olmak üzere iki sınıfta inceleyebiliriz. Molekülün normal titreşimleri teorik olarak Normal Koordinat Analizi yöntemi ile hesaplanabilir. Bu hesaplamalar bilgisayar ile yapılır ve hesaplama için molekülün kuvvet alanı oluşturulmalıdır. Molekülün normal titreşim frekans ve kipleri, deneysel IR ve Raman spektrumlarının analizinden, grup frekanslarından ve izotopik yer değiştirme yöntemleri kullanılarak uygun bir biçimde hesaplanır [35].

##### 3.10.1.1. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini absorpladıkları saptanmıştır. Bundan dolayı bu frekanslara grup frekansları denir. Örneğin, metil grubunun grup frekansları dalga sayısı biriminde 3000-2860, 1470-1400, 1380-1200 ve 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  dir. Grup frekansı ifadesi, özel bir grubun titreşimlerinin molekülün geri kalan kısmından bağımsız olduğu varsayımına dayanır. Molekülün tüm çekirdekleri normal bir titreşimde harmonik salınım yaparlar. Yani grup frekansı gibi izole edilmiş titreşimler aslında normal titreşim tanımına aykırı düşmektedir. Ancak eğer bir grup hidrojen gibi hafif atomlar (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>,...) veya halojenler (CCl, CBr, Cl,...) gibi ağır atomlar içeriyorsa izole titreşim fikri pek de yanlış olmaz. Çünkü bu gruplara ait atomların harmonik titreşimlerinin genlikleri molekülün geri kalan atomlarından daha büyük ya da daha küçüktür [36].

### 3.10.1.2. İzotopik Yer Değişirme

İzotopik yer değiştirme yöntemi, molekül içindeki bir ya da daha çok atomun izotopu ile yerdeğiştirmesi yöntemine dayanır. Titreşim frekansı, molekülün indirgenmiş kütleindeki ( $\mu$ ) bir değişiklikten etkilenir. Örneğin HCl molekülünde Hidrojen yerine izotopu olan Döteryumu koymak kimyasal bağın karakterini etkilemediği için kuvvet sabiti olan  $k$  da herhangi bir değişikliğe yol açmayacaktır [37].

Basit harmonik harekette  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  titreşim kuantum sayısı ve  $h$  planck sabiti olmak üzere enerji,

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (3.51)$$

ve

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi olmak üzere,} \quad (3.52)$$

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

$\nu$  (Hz) titreşim frekansıdır. Bu denklemden,

$$\frac{\nu_{DCl}}{\nu_{HCl}} = \left( \frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

bulunur.

### 3.10.2. Teorik Yöntemler

#### 3.10.2.1. Normal Koordinat Analizi ve Normal Titreşimler

İki atomlu moleküllerde çekirdeklerin titreşimi sadece iki çekirdeği birleştiren çizgi üzerinde meydana gelir. Çok atomlu moleküllerde bu durum daha karmaşıktır. Çünkü bütün çekirdekler kendilerinin sahip olduğu harmonik osilasyonla titreşirler.

Normal koordinat analizi (NKA) polimer sistemlerin yapısı, dinamiği ve fiziksel özelliklerini öğrenmede önemli bir yoldur. Bir NKA hesabı, frekansları ve sistemin titreşim tipine bağlı olan hareketleri verir. Bu frekanslar moleküler yapı ve dinamiğin ayrıntılı spektrumlarının araştırılmasında ve ısı kapasitelerinin ve diğer termodinamik özelliklerinin yaklaşık olarak hesaplanmasında kullanılabilir. Titreşim modlarına karşılık gelen (normal koordinatlarla değiştirilen normal modlar) sistemin doğal hareketinin aydınlanmasına yardımcı olur. Bu anlamda en düşük frekans modları özellikle önemlidir çünkü onlar çok daha etkili bir şekilde bulunur ya da onlar madde özelliklerine ilişkilendirilir. Büyük polimer sistemler için kuantum mekanik hesaplamaları aynen uygulamak imkansızdır, onların dinamik ve yapısal özellikleri üzerine yapılacak çalışmalarda yaklaşık metodlar ya da klasik hesaplamalar yapmak zorundayız [38].

Molekülün karmaşık olan titreşimlerini normal titreşimlerin süper pozisyonu olarak tarif edebiliriz.

N atomlu molekülün kinetik enerjisi ;

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[ \left( \frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.55)$$

Eğer genelleştirilmiş koordinatlar;

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots \quad (3.56)$$

şeklinde yazarsak, kinetik enerjiyi basitçe

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.57)$$

yazabiliriz.

Sistemin potansiyel enerjisi ise bütün koordinatları içeren kompleks bir fonksiyondur.

Küçük yerdeğişirmeler için Taylor serisine

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.58)$$

gibi açabiliriz.

Denge konumundaki potansiyel enerjisi  $V_0 = 0$  alabiliriz. Denge konumunda potansiyel

minimum olduğu için  $\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$  aynı zamanda sıfır olmalıdır. Bundan dolayı  $V$ 'yi yüksek

mertebeli terimlerin ihmal edilmesiyle;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} b_{ij} q_i q_j \quad (3.59)$$

şeklinde gösterebiliriz.

Eğer potansiyel enerjide  $q_i q_j$  gibi çarpımlar olmasaydı problem direkt olarak Newton denklemlerinin kullanılmasıyla çözülebilirdi.

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

Kinetik ve potansiyel enerjisi bu denklemden yerine yazacak olursak,

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0, \quad i,j=1,2,\dots,3N \quad (3.61)$$

Eğer  $i \neq j$  için  $b_{ij}=0$  ise yukarıdaki denklem,

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0 \quad (3.62)$$

olur ve çözüm

$$q_i = q_i^0 \sin(\sqrt{b_{ii}} t + \delta_i) \quad (3.63)$$

ile verilir.

Burada  $q_i^0$  genlik ve  $\delta_i$  ise faz sabitidir. Bu basitleştirme uygulanabilir olmadığı için  $q_i$  koordinatlarını yeni bir koordinatlar sistemi olan  $Q_i$  ye dönüştürmeliyiz [36,39].

$$\begin{aligned} q_1 &= \sum_i B_{1i} Q_i \\ q_2 &= \sum_i B_{2i} Q_i \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ q_k &= \sum_i B_{ki} Q_i \end{aligned} \quad (3.64)$$

$Q_i$  sistemin normal koordinatları olarak bilinir.

Kinetik ve potansiyel enerjiyi tekrar yazacak olursak;

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad (3.65)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (3.66)$$

Bu iki denklemi Newton denkleminde yerine yazarsak

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (3.67)$$



Bu denklemin çözümü

$$Q_i = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (3.68)$$

ile verilir ve

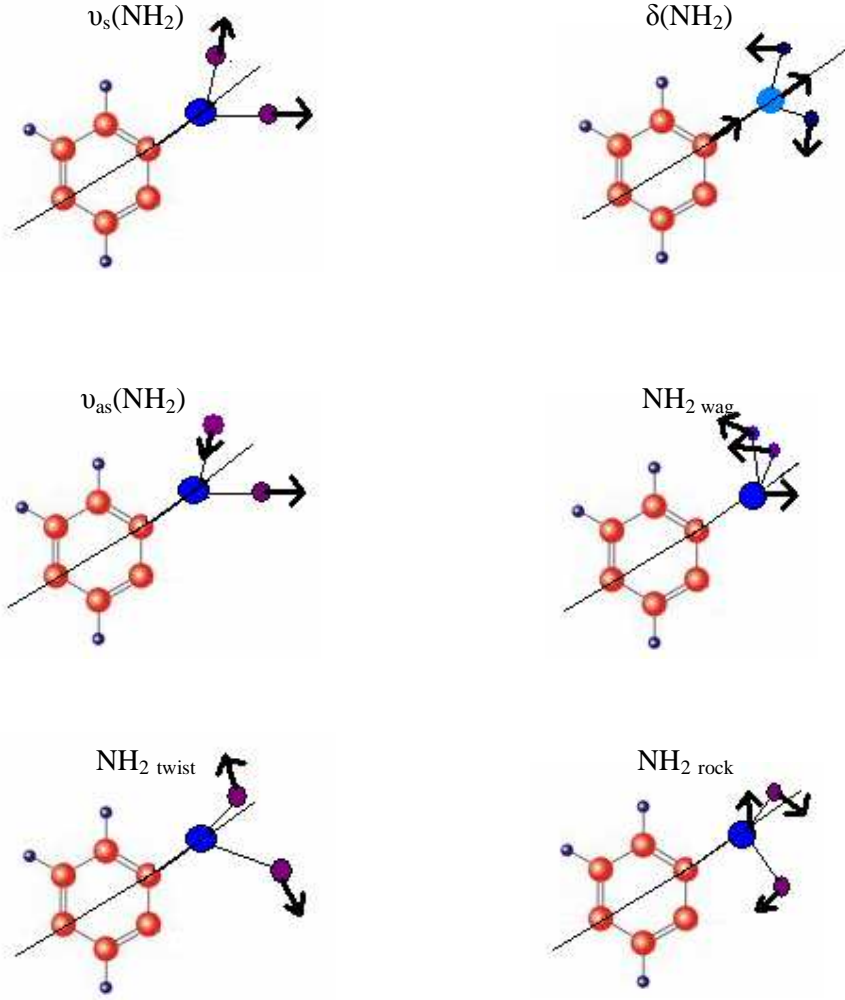
frekans,

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (3.69)$$

Bu titreşim normal titreşim olarak bilinir.

### 3.11. AMİNO GRUP TİTREŞİM MODLARI

Amino grup titreşim modları [40] ;



Şekil 3.14: Amino grup titreşim modları

## 4. BULGULAR

### 4.1. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN SİMETRİ NOKTA GRUBUNUN BULUNMASI

3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin molekülleri her molekülde olduğu gibi E özdeşlik elemanına sahiptir. Hiçbir n katlı dönü eksenine ( $C_n$ )'e sahip olmadığı gibi, i terslenme merkezine de sahip değildir. Moleküllerimiz düzlemsel bir molekül olmadığı için hiçbir ( $\sigma$ ) yansıma düzlemini de içermez. Hiçbir dönü eksenini ve yansıma düzlemi olmayan moleküllerimizin ( $S_n$ ) n- katlı dönü+yansıma eksenini de yoktur. Bu nedenle moleküllerimiz  $C_1$  nokta grubuna girer.

$C_1$  nokta grubunun karakter tablosuna bakarak toplam serbestlik derecesini ve kaç titreşiminin olduğunu bulabiliriz. Tablo 4.1'de  $C_1$  nokta grubunun karakter tablosu verilmektedir.

**Tablo 4.1:**  $C_1$  nokta grubuna ait karakter tablosu

$C_1$	E	
A	1	x, y, z  $R_x, R_y, R_z$
$\Gamma_{\text{toplam}}$	57	

3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin moleküllerinin kartezyen koordinatlardaki indirgenabilir gösterimi  $\Gamma_{\text{toplam}}$  olarak gösterelim. 3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin moleküllerinin herbiri 19 atomlu bir moleküldür ve ( $3N=57$ ) toplam serbestlik derecesine sahiptir. 3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin molekülleri sadece A simetrisini içerir.

$$h = \sum_R l_i^2$$

$$h = l_1^2 = 1^2 = 1$$

h: indirgenemez gösterim sayısı, sınıf sayısı

İndirgenebilir gösterimleri indirgenemez gösterimler cinsinden yazalım.

$$\Gamma_{\text{toplama}} = a_i \Gamma_i$$

$\Gamma_i$ : i. ci indirgenemez gösterim

$a_i$  : molekölün kaç tane i simetrisi olduğunu gösterir.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum n \chi(R) \chi_i(R)$$

n: sınıftaki eleman sayısı

h: sınıf sayısı

$\chi(R)$  : R. işlemin indirgenebilir gösterimi

$\chi_i(R)$  : R. işlemin indirgenemez gösterimi

Molekülde yalnızca A simetrisi olduğuna göre;

$$\Gamma_{\text{toplama}} = a_1 \Gamma_1$$

$\Gamma_1$ , A simetrisini gösterir.

$$\Gamma_{\text{toplama}} = a_1 A$$

$$a_1 = \frac{1}{1} (57 \cdot 1 \cdot 1) = 57$$

$$\Gamma_{\text{toplama}} = 57A$$

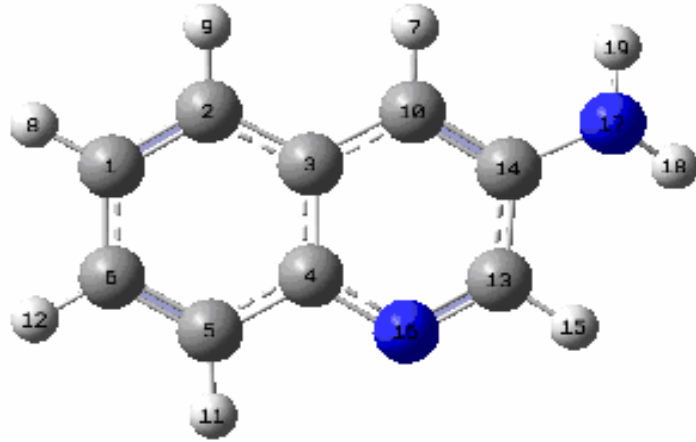
A simetri türündeki toplam serbestlik kipidir. Bu simetri türünde 3 öteleme (x, y, z) ve 3 dönü ( $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ) yer almaktadır. Toplam serbestlik kipinden dönü ve ötelemeler çıkartılarak moleküllerin titreşim serbestlik derecesi bulunabilir.

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = (57-3-3) = 51A$$

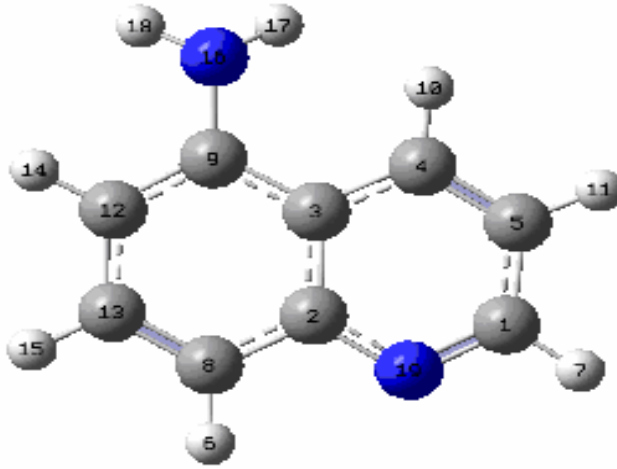
Her bir titreşim serbestlik derecesi bir titreşim kipine karşılık geldiğinden 3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin moleküllerinin A simetri türünde 51 tane titreşim kipi vardır.

#### **4.2. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN EN UYGUN GEOMETRİSİNİN BULUNMASI**

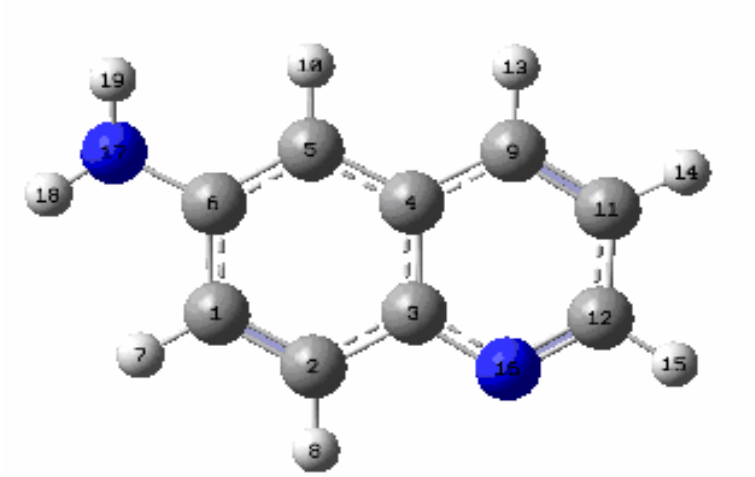
Serbest 3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin molekülleri ile bugüne kadar hiç bir çalışma yapılmadığından hesaplamalarımız için kinolin molekülü ve  $NH_2$  grup molekülleri ile yapılan çalışmalardan yararlanarak moleküllerin başlangıç geometrisini oluşturduk. DFT ve HF teori düzeylerinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak moleküllerin optimize geometrisini elde ettik (bakınız Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4). Elde ettiğimiz sonuçlara göre moleküllerimizin düzlemsel olmadığını ve  $C_1$  nokta grubunda olduğunu saptadık (bakınız Tablo 4.1). Tablo 4.2, 4.3, 4.4, 4.5' de serbest 3-, 5-, 6-, 8- aminokinolin moleküllerinin DFT / B3LYP teori düzeyinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak saptadığımız en uygun geometrik parametreleri verilmektedir.



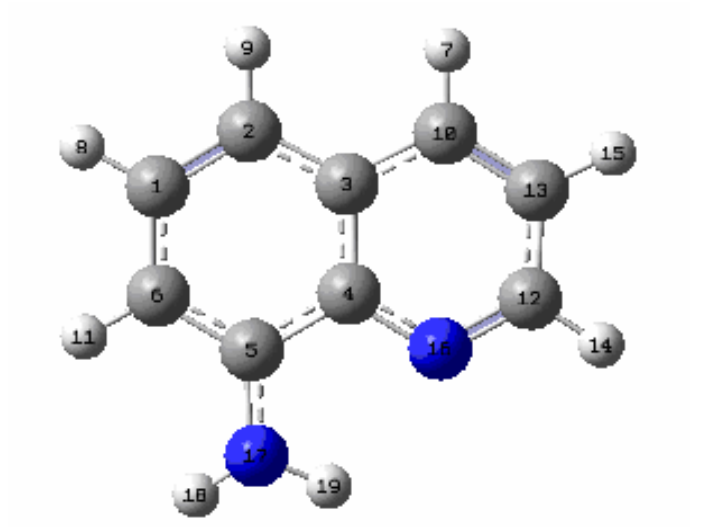
Şekil 4.1: 3-Aminokinolin molekülünün geometrisi



Şekil 4.2: 5-Aminokinolin molekülünün geometrisi



Şekil 4.3: 6-Aminokinolin molekülünün geometrisi



Şekil 4.4: 8-Aminokinolin molekülünün geometrisi

**Tablo 4.2:** 3-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri

Bağ, Aç, Dihedral	Tanımı	Değeri (Angstrom ve derece)	Bağ, Aç, Dihedral	Tanımı	Değeri (Angstrom ve derece)
R1	R(1,2)	1.379	D1	D(6,1,2,3)	-0.0266
R2	R(1,6)	1.4183	D2	D(6,1,2,9)	-179.973
R3	R(1,8)	1.0863	D3	D(8,1,2,3)	179.9553
R4	R(2,3)	1.4222	D4	D(8,1,2,9)	0.0089
R5	R(2,9)	1.0872	D5	D(2,1,6,5)	-0.0029
R6	R(3,4)	1.4321	D6	D(2,1,6,12)	179.9885
R7	R(3,10)	1.4167	D7	D(8,1,6,5)	-179.9849
R8	R(4,5)	1.419	D8	D(8,1,6,12)	0.0065
R9	R(4,16)	1.3673	D9	D(1,2,3,4)	0.0243
R10	R(5,6)	1.3792	D10	D(1,2,3,10)	179.8372
R11	R(5,11)	1.0855	D11	D(9,2,3,4)	179.9715
R12	R(6,12)	1.0859	D12	D(9,2,3,10)	-0.2156
R13	R(7,10)	1.0881	D13	D(2,3,4,5)	0.0066
R14	R(10,14)	1.3827	D14	D(2,3,4,16)	179.9206
R15	R(13,14)	1.4307	D15	D(10,3,4,5)	-179.816
R16	R(13,15)	1.0912	D16	D(10,3,4,16)	0.0979
R17	R(13,16)	1.3124	D17	D(2,3,10,7)	0.2443
R18	R(14,17)	1.3941	D18	D(2,3,10,14)	-179.9639
R19	R(17,18)	1.0109	D19	D(4,3,10,7)	-179.9417
R20	R(17,19)	1.0107	D20	D(4,3,10,14)	-0.15
A1	A(2,1,6)	120.6105	D21	D(3,4,5,6)	-0.0359
A2	A(2,1,8)	119.8329	D22	D(3,4,5,11)	179.9984
A3	A(6,1,8)	119.5566	D23	D(16,4,5,6)	-179.9522
A4	A(1,2,3)	120.5516	D24	D(16,4,5,11)	0.082
A5	A(1,2,9)	120.4597	D25	D(3,4,16,13)	0.1447



A6	A(3,2,9)	118.9887	D26	D(5,4,16,13)	-179.9408
A7	A(2,3,4)	118.6794	D27	D(4,5,6,1)	0.0343
A8	A(2,3,10)	123.2463	D28	D(4,5,6,12)	-179.9571
A9	A(4,3,10)	118.0741	D29	D(11,5,6,1)	179.9986
A10	A(3,4,5)	119.5283	D30	D(11,5,6,12)	0.0073
A11	A(3,4,16)	121.6451	D31	D(3,10,14,13)	-0.0251
A12	A(5,4,16)	118.8266	D32	D(3,10,14,17)	-177.0423
A13	A(4,5,6)	120.4432	D33	D(7,10,14,13)	179.7642
A14	A(4,5,11)	117.765	D34	D(7,10,14,17)	2.747
A15	A(6,5,11)	121.7918	D35	D(15,13,14,10)	-179.6875
A16	A(1,6,5)	120.1869	D36	D(15,13,14,17)	-2.5485
A17	A(1,6,12)	119.6391	D37	D(16,13,14,10)	0.2903
A18	A(5,6,12)	120.1739	D38	D(16,13,14,17)	177.4293
A19	A(3,10,7)	119.5534	D39	D(14,13,16,4)	-0.3467
A20	A(3,10,14)	119.7289	D40	D(15,13,16,4)	179.6315
A21	A(7,10,14)	120.7174	D41	D(10,14,17,18)	-157.9107
A22	A(14,13,15)	118.7567	D42	D(10,14,17,19)	-22.068
A23	A(14,13,16)	124.6044	D43	D(13,14,17,18)	25.1233
A24	A(15,13,16)	116.6389	D44	D(13,14,17,19)	160.966
A25	A(10,14,13)	117.4644			
A26	A(10,14,17)	123.2014			
A27	A(13,14,17)	119.2681			
A28	A(4,16,13)	118.4822			
A29	A(14,17,18)	116.086			
A30	A(14,17,19)	116.2486			
A31	A(18,17,19)	112.5464			

**Tablo 4.3:** 5-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri

Bağ, Açık,	Tanımı	Değeri	Bağ, Açık,	Tanımı	Değeri
Dihedral		(Angstrom ve derece)	Dihedral		(Angstrom ve derece)
R1	R(1,5)	1.4162	D1	D(7,1,5,4)	179.6061
R2	R(1,7)	1.0891	D2	D(7,1,5,11)	-0.9876
R3	R(1,19)	1.3185	D3	D(19,1,5,4)	-0.8831
R4	R(2,3)	1.4359	D4	D(19,1,5,11)	178.5232
R5	R(2,8)	1.4192	D5	D(5,1,19,2)	0.6254
R6	R(2,19)	1.3674	D6	D(7,1,19,2)	-179.8484
R7	R(3,4)	1.4175	D7	D(8,2,3,4)	177.6424
R8	R(3,9)	1.4359	D8	D(8,2,3,9)	-1.7885
R9	R(4,5)	1.3776	D9	D(19,2,3,4)	-1.7976
R10	R(4,10)	1.0859	D10	D(19,2,3,9)	178.7715
R11	R(5,11)	1.0854	D11	D(3,2,8,6)	-179.6475
R12	R(6,8)	1.0842	D12	D(3,2,8,13)	0.267
R13	R(8,13)	1.3777	D13	D(19,2,8,6)	-0.1853
R14	R(9,12)	1.387	D14	D(19,2,8,13)	179.7292
R15	R(9,16)	1.4001	D15	D(3,2,19,1)	0.7531
R16	R(12,13)	1.413	D16	D(8,2,19,1)	-178.6967
R17	R(12,14)	1.0872	D17	D(2,3,4,5)	1.4961
R18	R(13,15)	1.0863	D18	D(2,3,4,10)	-177.0878
R19	R(16,17)	1.0112	D19	D(9,3,4,5)	-179.0996
R20	R(16,18)	1.0115	D20	D(9,3,4,10)	2.3164
A1	A(5,1,7)	119.7441	D21	D(2,3,9,12)	2.0133
A2	A(5,1,19)	123.951	D22	D(2,3,9,16)	179.0371
A3	A(7,1,19)	116.3032	D23	D(4,3,9,12)	-177.38
A4	A(3,2,8)	119.8929	D24	D(4,3,9,16)	-0.3561
A5	A(3,2,19)	122.0597	D25	D(3,4,5,1)	-0.257

A6	A(8,2,19)	118.0451	D26	D(3,4,5,11)	-179.6559
A7	A(2,3,4)	117.2633	D27	D(10,4,5,1)	178.3388
A8	A(2,3,9)	119.2191	D28	D(10,4,5,11)	-1.0601
A9	A(4,3,9)	123.515	D29	D(2,8,13,12)	1.0418
A10	A(3,4,5)	119.754	D30	D(2,8,13,15)	-179.8615
A11	A(3,4,10)	120.5303	D31	D(6,8,13,12)	-179.0473
A12	A(5,4,10)	119.7006	D32	D(6,8,13,15)	0.0494
A13	A(1,5,4)	118.5329	D33	D(3,9,12,13)	-0.7503
A14	A(1,5,11)	120.1275	D34	D(3,9,12,14)	179.7281
A15	A(4,5,11)	121.3368	D35	D(16,9,12,13)	-177.7384
A16	A(2,8,6)	118.1885	D36	D(16,9,12,14)	2.74
A17	A(2,8,13)	119.4978	D37	D(3,9,16,17)	37.7867
A18	A(6,8,13)	122.3136	D38	D(3,9,16,18)	169.2914
A19	A(3,9,12)	118.9917	D39	D(12,9,16,17)	-145.252
A20	A(3,9,16)	119.8888	D40	D(12,9,16,18)	-13.7472
A21	A(12,9,16)	121.0511	D41	D(9,12,13,8)	-0.8077
A22	A(9,12,13)	121.1162	D42	D(9,12,13,15)	-179.9153
A23	A(9,12,14)	119.3875	D43	D(14,12,13,8)	178.7134
A24	A(13,12,14)	119.4946	D44	D(14,12,13,15)	-0.3943
A25	A(8,13,12)	121.2475			
A26	A(8,13,15)	119.995			
A27	A(12,13,15)	118.7515			
A28	A(9,16,17)	116.0454			
A29	A(9,16,18)	114.3584			
A30	A(17,16,18)	111.1794			
A31	A(1,19,2)	118.4132			

**Tablo 4.4:** 6-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri

Bağ, Açılı,	Tanımlı	Değeri	Bağ, Açılı,	Tanımlı	Değeri
Dihedral		(Angstrom ve derece)	Dihedral		(Angstrom ve derece)
R1	R(1,2)	1.3735	D1	D(6,1,2,3)	-0.2863
R2	R(1,6)	1.428	D2	D(6,1,2,8)	179.8366
R3	R(1,7)	1.0874	D3	D(7,1,2,3)	179.3845
R4	R(2,3)	1.422	D4	D(7,1,2,8)	-0.4925
R5	R(2,8)	1.0853	D5	D(2,1,6,5)	0.2261
R6	R(3,4)	1.4332	D6	D(2,1,6,17)	177.4315
R7	R(3,16)	1.3636	D7	D(7,1,6,5)	-179.4484
R8	R(4,5)	1.4174	D8	D(7,1,6,17)	-2.243
R9	R(4,9)	1.4204	D9	D(1,2,3,4)	0.0622
R10	R(5,6)	1.3865	D10	D(1,2,3,16)	-179.9533
R11	R(5,10)	1.088	D11	D(8,2,3,4)	179.9432
R12	R(6,17)	1.3955	D12	D(8,2,3,16)	-0.0723
R13	R(9,11)	1.3767	D13	D(2,3,4,5)	0.217
R14	R(9,13)	1.0873	D14	D(2,3,4,9)	179.9967
R15	R(11,12)	1.4184	D15	D(16,3,4,5)	-179.7668
R16	R(11,14)	1.0858	D16	D(16,3,4,9)	0.0129
R17	R(12,15)	1.0887	D17	D(2,3,16,12)	179.9775
R18	R(12,16)	1.3202	D18	D(4,3,16,12)	-0.0387
R19	R(17,18)	1.0105	D19	D(3,4,5,6)	-0.2782
R20	R(17,19)	1.0106	D20	D(3,4,5,10)	-179.9861
A1	A(2,1,6)	121.1096	D21	D(9,4,5,6)	179.9568
A2	A(2,1,7)	120.0087	D22	D(9,4,5,10)	0.2488
A3	A(6,1,7)	118.8809	D23	D(3,4,9,11)	0.03
A4	A(1,2,3)	120.9206	D24	D(3,4,9,13)	179.9728
A5	A(1,2,8)	121.2104	D25	D(5,4,9,11)	179.8013

A6	A(3,2,8)	117.869	D26	D(5,4,9,13)	-0.2559
A7	A(2,3,4)	118.2504	D27	D(4,5,6,1)	0.0589
A8	A(2,3,16)	118.7776	D28	D(4,5,6,17)	-177.0656
A9	A(4,3,16)	122.972	D29	D(10,5,6,1)	179.7636
A10	A(3,4,5)	119.793	D30	D(10,5,6,17)	2.639
A11	A(3,4,9)	116.9179	D31	D(1,6,17,18)	26.1433
A12	A(5,4,9)	123.2887	D32	D(1,6,17,19)	162.063
A13	A(4,5,6)	120.8977	D33	D(5,6,17,18)	-156.7332
A14	A(4,5,10)	118.981	D34	D(5,6,17,19)	-20.8136
A15	A(6,5,10)	120.1206	D35	D(4,9,11,12)	-0.0457
A16	A(1,6,5)	119.0277	D36	D(4,9,11,14)	179.9473
A17	A(1,6,17)	119.0686	D37	D(13,9,11,12)	-179.9876
A18	A(5,6,17)	121.8424	D38	D(13,9,11,14)	0.0054
A19	A(4,9,11)	119.441	D39	D(9,11,12,15)	-179.9986
A20	A(4,9,13)	119.5606	D40	D(9,11,12,16)	0.0199
A21	A(11,9,13)	120.9983	D41	D(14,11,12,15)	0.0083
A22	A(9,11,12)	118.9851	D42	D(14,11,12,16)	-179.9732
A23	A(9,11,14)	121.2207	D43	D(11,12,16,3)	0.0224
A24	A(12,11,14)	119.7943	D44	D(15,12,16,3)	-179.9597
A25	A(11,12,15)	119.8122			
A26	A(11,12,16)	123.7507			
A27	A(15,12,16)	116.4371			
A28	A(3,16,12)	117.9333			
A29	A(6,17,18)	116.1461			
A30	A(6,17,19)	116.1821			
A31	A(18,17,19)	112.5979			

**Tablo 4.5:** 8-Aminokinolin molekülü için DFT/ B3LYP teori düzeyinde 6-31G++(d,p) baz kümesini kullanarak hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri

Bağ, Açılı,	Tanımlı	Değeri	Bağ, Açılı,	Tanımlı	Değeri
Dihedral		(Angstrom ve derece)	Dihedral		(Angstrom ve derece)
R1	R(1,2)	1.3801	D1	D(6,1,2,3)	0.5006
R2	R(1,6)	1.412	D2	D(6,1,2,9)	-179.656
R3	R(1,8)	1.0864	D3	D(8,1,2,3)	-179.7481
R4	R(2,3)	1.42	D4	D(8,1,2,9)	0.0953
R5	R(2,9)	1.086	D5	D(2,1,6,5)	-0.1179
R6	R(3,4)	1.4305	D6	D(2,1,6,11)	179.1825
R7	R(3,10)	1.4197	D7	D(8,1,6,5)	-179.872
R8	R(4,5)	1.4395	D8	D(8,1,6,11)	-0.5717
R9	R(4,16)	1.3619	D9	D(1,2,3,4)	-0.1008
R10	R(5,6)	1.3906	D10	D(1,2,3,10)	179.5434
R11	R(5,17)	1.3789	D11	D(9,2,3,4)	-179.9466
R12	R(6,11)	1.0869	D12	D(9,2,3,10)	-0.3025
R13	R(7,10)	1.0872	D13	D(2,3,4,5)	-0.6632
R14	R(10,13)	1.3772	D14	D(2,3,4,16)	178.8577
R15	R(12,13)	1.4166	D15	D(10,3,4,5)	179.6689
R16	R(12,14)	1.0886	D16	D(10,3,4,16)	-0.8102
R17	R(12,16)	1.3206	D17	D(2,3,10,7)	0.5714
R18	R(13,15)	1.0855	D18	D(2,3,10,13)	-179.3358
R19	R(17,18)	1.0084	D19	D(4,3,10,7)	-179.7737
R20	R(17,19)	1.0117	D20	D(4,3,10,13)	0.3192
A1	A(2,1,6)	121.5346	D21	D(3,4,5,6)	1.03
A2	A(2,1,8)	119.8127	D22	D(3,4,5,17)	-176.9381
A3	A(6,1,8)	118.6523	D23	D(16,4,5,6)	-178.5164
A4	A(1,2,3)	119.2724	D24	D(16,4,5,17)	3.5156
A5	A(1,2,9)	121.1468	D25	D(3,4,16,12)	0.6538

A6	A(3,2,9)	119.5806	D26	D(5,4,16,12)	-179.8157
A7	A(2,3,4)	119.9081	D27	D(4,5,6,1)	-0.6515
A8	A(2,3,10)	123.4515	D28	D(4,5,6,11)	-179.9527
A9	A(4,3,10)	116.6396	D29	D(17,5,6,1)	177.2113
A10	A(3,4,5)	119.6369	D30	D(17,5,6,11)	-2.0899
A11	A(3,4,16)	122.8606	D31	D(4,5,17,18)	-157.7228
A12	A(5,4,16)	117.5009	D32	D(4,5,17,19)	-14.1516
A13	A(4,5,6)	118.6217	D33	D(6,5,17,18)	24.4067
A14	A(4,5,17)	118.2353	D34	D(6,5,17,19)	167.9778
A15	A(6,5,17)	123.1097	D35	D(3,10,13,12)	0.2722
A16	A(1,6,5)	121.0186	D36	D(3,10,13,15)	-179.9985
A17	A(1,6,11)	119.5495	D37	D(7,10,13,12)	-179.6333
A18	A(5,6,11)	119.4282	D38	D(7,10,13,15)	0.096
A19	A(3,10,7)	119.2023	D39	D(14,12,13,10)	179.396
A20	A(3,10,13)	119.9068	D40	D(14,12,13,15)	-0.3375
A21	A(7,10,13)	120.8908	D41	D(16,12,13,10)	-0.4647
A22	A(13,12,14)	120.0307	D42	D(16,12,13,15)	179.8018
A23	A(13,12,16)	123.4542	D43	D(13,12,16,4)	0.0016
A24	A(14,12,16)	116.5149	D44	D(14,12,16,4)	-179.8636
A25	A(10,13,12)	118.745			
A26	A(10,13,15)	121.3785			
A27	A(12,13,15)	119.876			
A28	A(4,16,12)	118.3885			
A29	A(5,17,18)	118.0238			
A30	A(5,17,19)	115.104			
A31	A(18,17,19)	116.3487			

### **4.3. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN FARKLI METODLAR VE FARKLI BAZ SETLER KULLANILARAK HESAPLANMIŞ FREKANS VE ENERJİ DEĞERLERİ**

3-, 5-, 6-, 8- Aminokinolin molekülleri ile şimdiye kadar farklı baz setleri kullanarak bir çok teori düzeyinde hesaplamalar yaptık.

Varyasyon yöntemi kullanılarak enerjiyi minimize eden ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptayan HF (Hartree- Fock) teorisini, elektron korelasyon etkilerini içeren DFT (B3LYP) teorisini ve 2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisini MP2 teorilerini kullanarak, molekülümüzün frekansları ve enerji değerleri teori düzeyleri ve baz setler değişikçe nasıl değişim gösterdiğini gördük. Tablo 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da DFT, MP2, HF teori düzeyleri ve farklı baz setler kullanılarak hesaplanmış dalga sayıları görülmektedir. Her yöntem ve baz seti için scale faktörü uygulanmıştır[41, 42, 43]. Tablo 4.11' de DFT, MP2, HF teori düzeyleri ve farklı baz setler kullanılarak hesaplanmış enerji değerleri görülmektedir.



**Tablo 4.6:** 3-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde, HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları, toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri (DFT (6-31++G(d,p)), Hartree-Fock (6-31++G(d,p)) ve MP2 (3-21G) için sırasıyla 0.98, 0.91, 0.9545 ve DFT (6-311++G(d,p)) için 1700 cm<sup>-1</sup> in altındaki dalga sayılarında 0.98, 1700 cm<sup>-1</sup> in üstündeki dalga sayılarında ise 0.96 scale faktörleri kullanılmıştır.)

Assignment	Anharmonik		DFT/B3LYP		DFT/B3LYP		HF		MP2		TED% DFT/6-31++G(d,p)
	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	HF 6-31++G(d,p)	HF 6-31++G(d,p)	MP2 3-21G	MP2 3-21G	
	V <sub>exp</sub>	V <sub>cal</sub>	V <sub>cal</sub>	V <sub>cal</sub> *	V <sub>cal</sub>	V <sub>cal</sub> *	V <sub>cal</sub>	V <sub>cal</sub> *	V <sub>cal</sub>	V <sub>cal</sub> *	
V <sub>NH</sub>	3459	3514	3609	3684	3521	3668	3550	3901	3506	3674	v <sub>HN</sub> (100)
V <sub>NH</sub>	3327	3425	3504	3576	3427	3570	3454	3796	3388	3550	v <sub>HN</sub> (100)
V <sub>CH</sub>	3084	3069	3148	3212	3067	3195	3076	3381	3071	3218	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3068	3066	3135	3199	3055	3182	3063	3366	3057	3204	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3051	3045	3123	3187	3043	3170	3051	3353	3045	3191	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3036	3028	3109	3173	3031	3157	3039	3340	3023	3168	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3020	3042	3104	3168	3026	3152	3035	3336	3017	3161	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3008	2992	3068	3131	2985	3109	3018	3318	3003	3146	v <sub>CH</sub> (99)
δ <sub>HNH</sub> (makas)	<b>1624</b>	<b>1630</b>	<b>1639</b>	<b>1673</b>	<b>1633</b>	<b>1666</b>	<b>1672</b>	<b>1838</b>	<b>1660</b>	<b>1740</b>	v <sub>CC</sub> (22)+ v <sub>CN</sub> (15)+ δ <sub>HCN</sub> (16)+ δ <sub>HNH</sub> (28)
v <sub>halka</sub>	1613	1620	1628	1662	1620	1653	1649	1813	1547	1621	v <sub>CC</sub> (63)+ δ <sub>HCC</sub> (3)+ δ <sub>HNH</sub> (6)
v <sub>halka</sub>	1592	1610	1619	1652	1613	1646	1639	1802	1536	1610	v <sub>CC</sub> (24)+ v <sub>CN</sub> (9)+ δ <sub>HCC</sub> (3)+ δ <sub>HCN</sub> (17)+ δ <sub>HNH</sub> (25)
v <sub>halka</sub>	1568	1570	1575	1608	1568	1600	1616	1777	1473	1544	v <sub>CC</sub> (56)+ v <sub>CN</sub> (12)
v <sub>halka</sub>	1540	1507	1510	1541	1503	1534	1517	1667	1447	1517	v <sub>CC</sub> (48)+ v <sub>CN</sub> (5)+ δ <sub>HCC</sub> (22)
δ <sub>CH</sub> +v <sub>halka</sub>	1496	1475	1474	1505	1470	1500	1478	1624	1434	1503	v <sub>CC</sub> (32)+ v <sub>CN</sub> (8)+ δ <sub>HCC</sub> (34)+ δ <sub>CCN</sub> (3)+ δ <sub>HCN</sub> (4)
v <sub>halka</sub>	1471	1447	1448	1478	1442	1471	1454	1598	1393	1460	v <sub>CC</sub> (13)+ v <sub>CN</sub> (29)+ δ <sub>HCC</sub> (16)+ δ <sub>HCN</sub> (9)+ δ <sub>CCN</sub> (3)

$\delta_{\text{CH}+\nu_{\text{halka}}}$	1433	1392	1389	1418	1384	1412	1388	1526	1369	1435	$\nu_{\text{CC}}(16)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(37)+\delta_{\text{HCN}}(12)$
$\nu_{\text{halka}}$	1384	1378	1381	1410	1372	1399	1378	1514	1306	1369	$\nu_{\text{CC}}(27)+\nu_{\text{CN}}(26)+\delta_{\text{HCC}}(21)+\delta_{\text{HCN}}(5)$
$\nu_{\text{halka}}$	1349	1363	1362	1390	1352	1379	1332	1464	1302	1364	$\nu_{\text{CC}}(62)+\nu_{\text{CN}}(11)+\delta_{\text{HCC}}(4)$
$\delta_{\text{CH}}$	1315	1292	1292	1319	1288	1314	1283	1411	1278	1339	$\nu_{\text{CC}}(11)+\nu_{\text{CN}}(21)+\delta_{\text{HCC}}(30)+\delta_{\text{HCN}}(12)$
$\nu(\text{C-NH}_2)$	<b>1298</b>	<b>1239</b>	<b>1239</b>	<b>1265</b>	<b>1236</b>	<b>1261</b>	<b>1236</b>	<b>1359</b>	<b>1224</b>	<b>1283</b>	$\nu_{\text{CC}}(35)+\nu_{\text{CN}}(3)+\delta_{\text{HCC}}(27)+\delta_{\text{CCN}}(3)$
$\nu_{\text{halka}}$	1239	1238	1231	1257	1226	1251	1199	1318	1190	1248	$\nu_{\text{CC}}(3)+\nu_{\text{CN}}(42)+\delta_{\text{CCC}}(4)+\delta_{\text{HCC}}(24)+\delta_{\text{HCN}}(5)$
$\delta_{\text{CH}}$	1219	1169	1188	1213	1184	1208	1172	1289	1177	1234	$\nu_{\text{CC}}(24)+\nu_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{HCC}}(50)$
$\delta_{\text{CH}}$	1188	1158	1150	1174	1147	1171	1128	1240	1145	1200	$\nu_{\text{CC}}(14)+\delta_{\text{HCC}}(72)$
$\delta_{\text{CH}}$	1148	1131	1123	1146	1122	1144	1116	1227	1096	1149	$\nu_{\text{CC}}(26)+\nu_{\text{CN}}(4)+\delta_{\text{CCC}}(7)+\delta_{\text{HCC}}(43)$
$r(\text{NH}_2)$	<b>1106</b>	<b>1074</b>	<b>1080</b>	<b>1102</b>	<b>1080</b>	<b>1102</b>	<b>1062</b>	<b>1167</b>	<b>1047</b>	<b>1098</b>	$\nu_{\text{CC}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(6)+\delta_{\text{HCN}}(64)$
$\nu_{\text{halka}}$	1040	1023	1018	1040	1016	1037	1017	1118	975	1022	$\nu_{\text{CC}}(64)+\delta_{\text{HCC}}(22)$
$\gamma_{\text{CH}}$	1015	976	974	994	972	992	1000	1100	946	992	$\Gamma_{\text{CCCH}}(16)+\Gamma_{\text{HCCH}}(64)+\Gamma_{\text{HCCN}}(4)$
$\nu_{\text{halka}}+\delta_{\text{halka}}$	982	976	972	992	972	991	994	1093	885	928	$\nu_{\text{CC}}(42)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(9)+\delta_{\text{CCN}}(20)$
$\gamma_{\text{CH}}$	956	952	950	970	951	970	957	1052	879	922	$\Gamma_{\text{CCCH}}(39)+\Gamma_{\text{HCCH}}(43)+\Gamma_{\text{HCCN}}(8)$
$\gamma_{\text{CH}}$	951	910	909	928	906	924	952	1047	879	921	$\Gamma_{\text{CCCH}}(26)+\Gamma_{\text{CCCN}}(4)+\Gamma_{\text{HCCN}}(55)$
$\delta_{\text{halka}}$	934	897	893	912	895	913	903	993	869	911	$\nu_{\text{CC}}(8)+\nu_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{CCC}}(34)+\delta_{\text{HCC}}(15)$
$\gamma_{\text{CH}}$	874	873	873	891	866	884	888	976	790	828	$\Gamma_{\text{CCCH}}(42)+\Gamma_{\text{HCCH}}(4)+\Gamma_{\text{CCCC}}(8)+\Gamma_{\text{HCCN}}(22)$
$\gamma_{\text{CH}}$	849	845	848	865	845	862	873	960	766	803	$\Gamma_{\text{CCCH}}(54)+\Gamma_{\text{HCCH}}(14)+\Gamma_{\text{HCCN}}(18)$
$\tau_{\text{halka}}$	816	777	775	792	778	794	787	865	738	774	$\Gamma_{\text{CCCC}}(17)+\Gamma_{\text{CCCH}}(30)+\Gamma_{\text{CCCN}}(21)$
Nefes alma	779	768	766	782	766	781	764	840	716	751	$\nu_{\text{CC}}(44)+\nu_{\text{CN}}(11)+\delta_{\text{CCC}}(14)$
$\gamma_{\text{CH}}$	756	746	746	762	746	761	762	838	694	728	$\Gamma_{\text{CCCC}}(7)+\Gamma_{\text{CCCH}}(68)+\Gamma_{\text{HCCN}}(4)$
$\nu_{\text{halka}}$	731	722	718	734	719	734	713	784	676	709	$\nu_{\text{CC}}(31)+\nu_{\text{CN}}(12)+\delta_{\text{CCC}}(5)+\delta_{\text{CCN}}(30)$

$\tau_{\text{halka}}$	647	637	642	656	643	656	659	725	614	644	$\Gamma_{\text{CCCC}}(17)+\Gamma_{\text{CCCH}}(22)+\Gamma_{\text{CCCN}}(17)+\Gamma_{\text{HCCN}}(15)$
$\delta_{\text{halka}}$	610	618	612	626	615	628	624	686	602	631	$\delta_{\text{CCC}}(51)+\delta_{\text{HCC}}(10)+\delta_{\text{CCN}}(11)$
w (NH <sub>2</sub> )	<b>560</b>	<b>455</b>	<b>546</b>	<b>558</b>	<b>550</b>	<b>561</b>	<b>604</b>	<b>664</b>	<b>523</b>	<b>548</b>	$\delta_{\text{HCN}}(9)+\Gamma_{\text{CCCC}}(10)+\Gamma_{\text{CCCN}}(3)+\Gamma_{\text{HCCN}}(46)$
$\delta_{\text{halka}}$	523	532	526	537	527	538	526	579	511	535	$\nu_{\text{CC}}(9)+\nu_{\text{CN}}(7)+\delta_{\text{CCC}}(43)+\delta_{\text{CCN}}(15)$
$\gamma_{\text{CH}} + w$ (NH <sub>2</sub> )	502	429	512	523	513	524	523	575	448	470	$\delta_{\text{HCN}}(9)+\Gamma_{\text{CCCC}}(12)+\Gamma_{\text{CCCH}}(7)+\Gamma_{\text{CCCN}}(3)+\Gamma_{\text{HCCN}}(37)$
$\tau_{\text{halka}}$	475	475	473	483	472	482	482	531	447	468	$\Gamma_{\text{CCCC}}(38)+\Gamma_{\text{CCCH}}(29)+\Gamma_{\text{CCCN}}(16)$
$\delta_{\text{halka}}$	458	455	451	461	452	462	445	490	425	446	$\nu_{\text{CC}}(15)+\nu_{\text{CN}}(8)+\delta_{\text{CCC}}(27)+\delta_{\text{CCN}}(22)$
$\delta_{\text{halka}}$	443	440	432	442	433	442	431	474	399	418	$\delta_{\text{CCC}}(21)+\delta_{\text{CCN}}(58)$
$\tau_{\text{halka}}$	435	417	416	425	414	423	419	461	317	333	$\Gamma_{\text{CCCC}}(25)+\Gamma_{\text{CCCH}}(6)+\Gamma_{\text{CCCN}}(26)+\Gamma_{\text{NCCN}}(8)$
$\tau_{\text{halka}}$	-	301	295	302	293	299	297	327	283	297	$\Gamma_{\text{CCCC}}(29)+\Gamma_{\text{CCCN}}(15)+\Gamma_{\text{HCCN}}(20)+\Gamma_{\text{NCCN}}(9)$
t (NH <sub>2</sub> )	-	<b>296</b>	<b>261</b>	<b>287</b>	<b>282</b>	<b>287</b>	<b>274</b>	<b>302</b>	<b>273</b>	<b>287</b>	$\delta_{\text{CCC}}(5)+\delta_{\text{CCN}}(21)+\Gamma_{\text{HCCN}}(49)$
$\delta_{\text{halka}} + t$ (NH <sub>2</sub> )	-	299	250	276	270	276	206	227	263	276	$\nu_{\text{CC}}(3)+\delta_{\text{CCC}}(11)+\delta_{\text{CCN}}(31)+\Gamma_{\text{HCCN}}(37)$
$\tau_{\text{kelebek}}$	-	182	181	185	179	183	184	203	176	185	$\Gamma_{\text{CCCC}}(30)+\Gamma_{\text{CCCH}}(5)+\Gamma_{\text{CCCN}}(33)+\Gamma_{\text{HCCN}}(5)$
$\gamma$ (C-NH <sub>2</sub> )	-	<b>115</b>	<b>113</b>	<b>116</b>	<b>112</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>128</b>	<b>111</b>	<b>117</b>	$\Gamma_{\text{CCCC}}(32)+\Gamma_{\text{CCCH}}(4)+\Gamma_{\text{CCCN}}(35)+\Gamma_{\text{HCCN}}(3)+\Gamma_{\text{NCCN}}(9)$

$\mathbf{v}_{\text{cal}}$  : scale edilmiş,  $\mathbf{v}_{\text{cal}}^{\#}$  : scale edilmemiş,  $\nu$  : Bağ gerilmesi,  $\delta$  : Düzlem içi açılı bükülmesi,  $\gamma$  : Düzlem dışı açılı bükülmesi,  $\tau$  : torsion, r: rocking, w: wagging, t: twisting

**Tablo 4.7:** 5-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları, toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri (DFT (6-31++G(d,p)), Hartree-Fock (6-31++G(d,p)) ve MP2 (3-21G) için sırasıyla 0.98, 0.91, 0.9545 ve DFT (6-311++G(d,p)) için 1700 cm<sup>-1</sup> in altındaki dalga sayılarında 0.98, 1700 cm<sup>-1</sup> in üstündeki dalga sayılarında ise 0.96 scale faktörleri kullanılmıştır.)

Assignment	Anharmonik		DFT/B3LYP		DFT/B3LYP		HF		MP2		TED% DFT/6-31++G(d,p)
	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP 6-311++G(d,p)	HF 6-31++G(d,p)	HF 6-31++G(d,p)	MP2 3-21G	MP2 3-21G			
	<b>V<sub>exp</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub>*</b>	<b>V<sub>cal</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub>*</b>	<b>V<sub>cal</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub>*</b>	<b>V<sub>cal</sub></b>	<b>V<sub>cal</sub>*</b>	
V <sub>NH</sub>	3332	3504	3597	3671	3510	3657	3537	3887	3440	3605	v <sub>HN</sub> (100)
V <sub>NH</sub>	3201	3423	3498	3570	3422	3565	3446	3788	3332	3491	v <sub>HN</sub> (100)
V <sub>CH</sub>	3095	3070	3157	3222	3076	3204	3084	3389	3075	3223	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3076	3073	3145	3209	3064	3192	3080	3386	3073	3220	v <sub>CH</sub> (97)
V <sub>CH</sub>	3063	3068	3129	3193	3049	3176	3063	3367	3054	3200	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	3031	3058	3125	3189	3044	3171	3055	3358	3053	3199	v <sub>CH</sub> (98)
V <sub>CH</sub>	3007	3029	3108	3172	3030	3156	3036	3337	3037	3182	v <sub>CH</sub> (99)
V <sub>CH</sub>	-	3019	3093	3157	3009	3134	3034	3334	3029	3174	v <sub>CH</sub> (99)
δ <sub>HNH</sub> (makas)	<b>1653</b>	<b>1636</b>	<b>1640</b>	<b>1674</b>	<b>1635</b>	<b>1668</b>	<b>1664</b>	<b>1829</b>	<b>1665</b>	<b>1745</b>	v <sub>CC</sub> (9)+ v <sub>CN</sub> (4)+ δ <sub>HCC</sub> (26)+ δ <sub>HNH</sub> (43)
v <sub>halka</sub>	1645	1615	1624	1657	1616	1649	1651	1815	1548	1622	v <sub>CC</sub> (52)+ v <sub>CN</sub> (6)+ δ <sub>HCC</sub> (6)+ δ <sub>HNH</sub> (9)
v <sub>halka</sub>	1620	1605	1605	1638	1597	1630	1632	1794	1522	1595	v <sub>CC</sub> (43)+ v <sub>CN</sub> (20)+ δ <sub>HCC</sub> (13)+ δ <sub>HNH</sub> (4)
v <sub>halka</sub>	1613	1581	1585	1618	1578	1610	1616	1776	1485	1556	v <sub>CC</sub> (52)+ v <sub>CN</sub> (9)
v <sub>halka</sub>	1543	1494	1517	1549	1511	1541	1522	1673	1452	1522	v <sub>CC</sub> (50)+ v <sub>CN</sub> (5)+ δ <sub>HCC</sub> (18)+ δ <sub>HCC</sub> (4)
δ <sub>CH</sub> +v <sub>halka</sub>	1507	2153	1473	1504	1469	1499	1480	1627	1431	1499	v <sub>CC</sub> (25)+ v <sub>CN</sub> (12)+ δ <sub>HCC</sub> (39)
δ <sub>CH</sub> +v <sub>halka</sub>	1464	1221	1428	1458	1424	1453	1433	1575	1396	1463	v <sub>CC</sub> (21)+ v <sub>CN</sub> (11)+ δ <sub>HCC</sub> (29)+ δ <sub>CCN</sub> (3)+ δ <sub>HCC</sub> (13)

$\delta_{\text{CH}}$	1412	1409	1410	1439	1405	1434	1409	1549	1379	1446	$\nu_{\text{CC}}(17)+\nu_{\text{CN}}(11)+\delta_{\text{HCC}}(36)+\delta_{\text{HCN}}(17)$
$\nu_{\text{halka}}$	1364	1376	1366	1395	1355	1383	1339	1473	1315	1378	$\nu_{\text{CC}}(73)$
$\nu_{\text{halka}}$	1325	1342	1346	1374	1337	1364	1331	1463	1270	1331	$\nu_{\text{CC}}(23)+\nu_{\text{CN}}(40)+\delta_{\text{HCC}}(8)+\delta_{\text{HCN}}(9)$
$\nu(\text{C-NH}_2)$	<b>1280</b>	<b>1284</b>	<b>1282</b>	<b>1309</b>	<b>1278</b>	<b>1304</b>	<b>1272</b>	<b>1398</b>	<b>1250</b>	<b>1311</b>	$\nu_{\text{CC}}(12)+\nu_{\text{CN}}(31)+\delta_{\text{HCC}}(32)$
$\delta_{\text{CH}}$	1249	1251	1247	1273	1246	1271	1253	1377	1208	1266	$\nu_{\text{CC}}(5)+\nu_{\text{CN}}(23)+\delta_{\text{CCC}}(4)+\delta_{\text{HCC}}(22)+\delta_{\text{HCN}}(14)$
$\nu_{\text{halka}}$	1205	1223	1219	1244	1212	1237	1179	1297	1190	1247	$\nu_{\text{CC}}(49)+\delta_{\text{HCC}}(23)$
$\delta_{\text{CH}}$	1181	1177	1171	1196	1170	1194	1161	1276	1168	1225	$\nu_{\text{CC}}(23)+\nu_{\text{CN}}(7)+\delta_{\text{HCC}}(48)+\delta_{\text{HCN}}(3)$
$\delta_{\text{CH}}$	1146	1167	1151	1175	1151	1175	1149	1263	1145	1200	$\nu_{\text{CC}}(13)+\delta_{\text{HCC}}(71)$
$r(\text{NH}_2)$	<b>1028</b>	<b>1114</b>	<b>1116</b>	<b>1139</b>	<b>1115</b>	<b>1137</b>	<b>1085</b>	<b>1193</b>	<b>1099</b>	<b>1152</b>	$\nu_{\text{CC}}(21)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(19)+\delta_{\text{HCN}}(37)$
$\nu_{\text{halka}}$	1082	1086	1079	1101	1077	1099	1069	1175	1037	1087	$\nu_{\text{CC}}(28)+\nu_{\text{CN}}(12)+\delta_{\text{CCC}}(3)+\delta_{\text{HCC}}(23)+\delta_{\text{CCN}}(4)$
$\nu_{\text{halka}}$	1049	1041	1041	1062	1038	1059	1030	1132	1011	1060	$\nu_{\text{CC}}(48)+\delta_{\text{HCC}}(10)+\delta_{\text{HCN}}(10)$
$\nu_{\text{halka}}$	1011	1011	1009	1030	1008	1028	1015	1115	962	1008	$\nu_{\text{CC}}(31)+\nu_{\text{CN}}(17)+\delta_{\text{CCC}}(8)+\delta_{\text{HCC}}(3)+\delta_{\text{HCN}}(15)$
$\gamma_{\text{CH}}$	977	968	969	989	965	985	1009	1110	926	971	$\Gamma_{\text{CCCC}}(3)+\Gamma_{\text{CCCH}}(18)+\Gamma_{\text{HCCH}}(59)+\Gamma_{\text{CCCN}}(4)+\Gamma_{\text{HCCN}}(9)$
$\gamma_{\text{CH}}$	959	961	963	984	961	980	992	1091	900	943	$\Gamma_{\text{CCCH}}(24)+\Gamma_{\text{HCCH}}(60)+\Gamma_{\text{HCCN}}(4)$
$\gamma_{\text{CH}}$	949	941	944	964	939	958	977	1074	876	918	$\Gamma_{\text{CCCH}}(44)+\Gamma_{\text{HCCH}}(29)+\Gamma_{\text{HCCN}}(18)$
$\delta_{\text{halka}}$	892	885	881	899	882	900	899	989	866	908	$\nu_{\text{CC}}(15)+\nu_{\text{CN}}(7)+\delta_{\text{CCC}}(28)+\delta_{\text{HCC}}(14)+\delta_{\text{CCN}}(12)$
$\gamma_{\text{CH}}$	874	849	868	886	867	885	880	967	806	845	$\Gamma_{\text{CCCH}}(34)+\Gamma_{\text{HCCH}}(23)+\Gamma_{\text{HCCN}}(27)$
$\tau_{\text{halka}}$	824	820	814	831	820	837	837	920	800	838	$\Gamma_{\text{CCCC}}(21)+\Gamma_{\text{CCCH}}(15)+\Gamma_{\text{CCCN}}(20)+\Gamma_{\text{HCCN}}(18)$
$\nu_{\text{halka}}$	792	807	802	819	804	821	812	893	769	806	$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{CN}}(3)+\delta_{\text{CCC}}(34)+\delta_{\text{HCC}}(16)+\delta_{\text{CCN}}(9)$
$\gamma_{\text{CH}}$	742	786	790	807	788	804	796	876	724	759	$\Gamma_{\text{CCCH}}(61)+\Gamma_{\text{HCCN}}(26)$
$\gamma_{\text{CH}}$	728	733	736	751	736	751	754	830	694	728	$\Gamma_{\text{CCCH}}(55)+\Gamma_{\text{HCCN}}(11)+\Gamma_{\text{CCCN}}(8)$
Nefes alma	700	702	700	715	700	715	718	790	670	702	$\nu_{\text{CC}}(46)+\nu_{\text{CN}}(13)+\delta_{\text{CCC}}(4)+\delta_{\text{CCN}}(10)$

$\gamma_{CH+w(NH_2)}$	651	638	659	673	659	672	691	760	605	634	$\Gamma_{CCCC}(17)+\Gamma_{CCCH}(14)+\Gamma_{CCCN}(19)+\Gamma_{HCCN}(25)$
w(NH <sub>2</sub> )	<b>574</b>	<b>511</b>	<b>605</b>	<b>618</b>	<b>604</b>	<b>617</b>	<b>641</b>	<b>705</b>	<b>578</b>	<b>606</b>	$\delta_{HCN}(14)+\Gamma_{CCCC}(8)+\Gamma_{HCCN}(46)+\Gamma_{CCCN}(4)$
$\delta_{halaka}$	566	577	572	584	573	585	568	624	564	591	$\nu_{CC}(9)+\nu_{CN}(5)+\delta_{CCC}(33)+\delta_{HCC}(3)+\delta_{CCN}(26)$
$\tau_{halaka}$	525	537	558	570	558	569	563	620	533	559	$\delta_{HCN}(3)+\Gamma_{CCCC}(24)+\Gamma_{CCCH}(16)+\Gamma_{CCCN}(9)+\Gamma_{HCCN}(20)$
$\delta_{halaka}$	507	523	518	529	519	530	516	568	515	540	$\nu_{CC}(9)+\nu_{CN}(4)+\delta_{CCC}(40)+\delta_{CCN}(17)$
$\delta_{halaka}$	473	484	480	490	481	491	477	525	478	501	$\nu_{CC}(11)+\nu_{CN}(7)+\delta_{CCC}(40)+\delta_{CCN}(24)$
$\tau_{halaka}$	460	474	468	478	467	476	472	519	453	475	$\Gamma_{CCCH}(13)+\Gamma_{CCCC}(22)+\Gamma_{CCCN}(18)+\Gamma_{HCCN}(5)$
$\delta_{halaka}$	420	463	459	469	459	468	457	502	444	466	$\nu_{CN}(5)+\delta_{CCC}(26)+\delta_{CCN}(38)$
$\tau_{halaka}$	410	422	422	431	420	429	428	471	405	425	$\Gamma_{CCCC}(29)+\Gamma_{CCCH}(12)+\Gamma_{HCCN}(3)+\Gamma_{CCCN}(23)$
t(NH <sub>2</sub> )	-	<b>288</b>	<b>310</b>	<b>316</b>	<b>308</b>	<b>315</b>	<b>296</b>	<b>326</b>	<b>301</b>	<b>316</b>	$\nu_{CC}(4)+\delta_{CCC}(12)+\delta_{CCN}(28)+\Gamma_{HCCN}(35)$
$\delta_{halaka}+t(NH_2)$	-	245	269	275	271	277	250	275	241	253	$\delta_{CCC}(6)+\delta_{CCN}(18)+\Gamma_{HCCN}(54)$
$\tau_{halaka}$	-	243	244	250	243	248	237	261	238	250	$\Gamma_{CCCC}(22)+\Gamma_{CCCH}(4)+\Gamma_{CCCN}(36)+\Gamma_{HCCN}(18)$
$\tau_{kelebek}$	-	175	177	181	175	179	176	194	169	177	$\Gamma_{CCCC}(32)+\Gamma_{CCCH}(6)+\Gamma_{CCCN}(31)+\Gamma_{HCCN}(5)$
$\gamma(C-NH_2)$	-	<b>117</b>	<b>121</b>	<b>124</b>	<b>120</b>	<b>123</b>	<b>131</b>	<b>145</b>	<b>128</b>	<b>134</b>	$\Gamma_{CCCC}(33)+\Gamma_{CCCN}(38)$

8

$\nu_{cal}$  : scale edilmiş,  $\nu_{cal}^0$  : scale edilmemiş,  $\nu$  : Bağ gerilmesi,  $\delta$  : Düzlem içi açılı bükülmesi,  $\gamma$  : Düzlem dışı açılı bükülmesi,  $\tau$  : torsion, r: rocking, w: wagging, t: twisting

**Tablo 4.8:** 6-Aminokinolin molekülünün deneysel ve DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde , HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları, toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri (DFT (6-31++G(d,p)), Hartree-Fock (6-31++G(d,p)) ve MP2 (3-21G) için sırasıyla 0.98, 0.91, 0.9545 ve DFT (6-311++G(d,p)) için 1700  $\text{cm}^{-1}$  in altındaki dalga sayılarında 0.98, 1700  $\text{cm}^{-1}$  in üstündeki dalga sayılarında ise 0.96 scale faktörleri kullanılmıştır.)

Assignment	6-Aminokinolin		6-Aminokinolin		6-Aminokinolin		6-Aminokinolin		TED%	
	DFT/B3LYP		DFT/B3LYP		HF		MP2		DFT/6-31++G(d,p)	
	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)
	$\mathbf{V_{exp}}$	$\mathbf{V_{cal}}$	$\mathbf{V_{cal}^*}$	$\mathbf{V_{cal}}$	$\mathbf{V_{cal}^*}$	$\mathbf{V_{cal}}$	$\mathbf{V_{cal}^*}$	$\mathbf{V_{cal}}$	$\mathbf{V_{cal}^*}$	
$\nu_{\text{NH}}$	3400	3613	3688	3525	3672	3556	3908	3502	3670	$\nu_{\text{HN}}(100)$
$\nu_{\text{NH}}$	3313	3507	3579	3430	3573	3459	3801	3383	3545	$\nu_{\text{HN}}(100)$
$\nu_{\text{CH}}$	3081	3147	3211	3066	3194	3076	3381	3069	3216	$\nu_{\text{CH}}(99)$
$\nu_{\text{CH}}$	3072	3139	3203	3058	3185	3071	3375	3067	3213	$\nu_{\text{CH}}(99)$
$\nu_{\text{CH}}$	3051	3113	3177	3034	3160	3046	3348	3038	3183	$\nu_{\text{CH}}(96)$
$\nu_{\text{CH}}$	3031	3111	3175	3032	3158	3042	3343	3031	3176	$\nu_{\text{CH}}(99)$
$\nu_{\text{CH}}$	3024	3101	3165	3024	3150	3036	3336	3029	3173	$\nu_{\text{CH}}(98)$
$\nu_{\text{CH}}$	-	3097	3160	3013	3139	3033	3333	3012	3156	$\nu_{\text{CH}}(98)$
$\nu_{\text{halka}}$	1629	1645	1679	1638	1671	1669	1834	1661	1741	$\nu_{\text{CC}}(48)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(4)+\delta_{\text{HCN}}(6)+\delta_{\text{HNN}}(12)$
$\delta_{\text{HNN}}(\text{makas})$	<b>1639</b>	<b>1627</b>	<b>1661</b>	<b>1623</b>	<b>1656</b>	<b>1648</b>	<b>1811</b>	<b>1563</b>	<b>1638</b>	$\nu_{\text{CC}}(9)+\delta_{\text{HCN}}(27)+\delta_{\text{HNN}}(45)$
$\nu_{\text{halka}}$	1617	1609	1642	1601	1633	1638	1800	1518	1591	$\nu_{\text{CC}}(47)+\nu_{\text{CN}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(15)$
$\nu_{\text{halka}}$	1592	1575	1608	1568	1600	1615	1776	1477	1548	$\nu_{\text{CC}}(55)+\nu_{\text{CN}}(12)$
$\nu_{\text{halka}}$	1543	1515	1547	1509	1540	1521	1672	1451	1521	$\nu_{\text{CC}}(38)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(21)+\delta_{\text{HCN}}(3)$
$\delta_{\text{CH}}+\nu_{\text{halka}}$	1508	1479	1509	1474	1504	1485	1632	1436	1504	$\nu_{\text{CC}}(30)+\nu_{\text{CN}}(12)+\delta_{\text{HCC}}(32)$
$\nu_{\text{halka}}$	1467	1446	1476	1439	1469	1447	1591	1405	1472	$\nu_{\text{CC}}(32)+\nu_{\text{CN}}(8)+\delta_{\text{HCC}}(23)+\delta_{\text{HCN}}(13)$

$v_{\text{halka}}+\delta_{\text{CH}}$	1439	1387	1415	1381	1409	1385	1523	1367	1432	$v_{\text{CC}}(31)+v_{\text{CN}}(6)+\delta_{\text{HCC}}(29)+\delta_{\text{HCN}}(13)$
$v_{\text{halka}}$	1388	1371	1400	1363	1391	1360	1495	1323	1386	$v_{\text{CC}}(48)+\delta_{\text{HCC}}(18)+\delta_{\text{HCN}}(12)$
$v_{\text{halka}}+\delta_{\text{CH}}$	1375	1351	1379	1340	1367	1334	1467	1276	1337	$v_{\text{CC}}(24)+v_{\text{CN}}(44)+\delta_{\text{HCC}}(19)$
$v(\text{C-NH}_2)$	<b>1283</b>	<b>1281</b>	<b>1308</b>	<b>1277</b>	<b>1303</b>	<b>1270</b>	<b>1396</b>	<b>1257</b>	<b>1318</b>	$v_{\text{CC}}(16)+v_{\text{CN}}(32)+\delta_{\text{HCC}}(22)+\delta_{\text{HCN}}(5)$
$\delta_{\text{CH}}$	1239	1249	1275	1244	1269	1241	1364	1224	1283	$v_{\text{CC}}(16)+v_{\text{CN}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(34)+\delta_{\text{CCN}}(5)+\delta_{\text{HCN}}(6)$
$\delta_{\text{CH}}$	1207	1240	1265	1237	1263	1216	1337	1204	1261	$v_{\text{CC}}(8)+v_{\text{CN}}(21)+\delta_{\text{HCC}}(33)+\delta_{\text{CCN}}(3)+\delta_{\text{HCN}}(9)$
$\delta_{\text{CH}}$	1172	1180	1204	1173	1197	1149	1264	1166	1222	$v_{\text{CC}}(34)+v_{\text{CN}}(10)+\delta_{\text{HCC}}(40)$
$\delta_{\text{CH}}$	1146	1145	1169	1144	1167	1140	1253	1138	1192	$v_{\text{CC}}(14)+\delta_{\text{HCC}}(72)$
$\delta_{\text{CH}}$	1123	1122	1145	1120	1143	1112	1222	1094	1147	$v_{\text{CC}}(15)+v_{\text{CN}}(4)+\delta_{\text{HCC}}(50)$
$r(\text{NH}_2)$	<b>1077</b>	<b>1083</b>	<b>1105</b>	<b>1083</b>	<b>1105</b>	<b>1075</b>	<b>1181</b>	<b>1057</b>	<b>1108</b>	$v_{\text{CC}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(5)+\delta_{\text{HCN}}(66)$
$v_{\text{halka}}$	1044	1033	1054	1030	1051	1014	1115	994	1042	$v_{\text{CC}}(61)+v_{\text{CN}}(3)+\delta_{\text{HCC}}(16)+\delta_{\text{CCN}}(4)$
$\gamma_{\text{CH}}$	1033	971	991	964	984	1002	1101	919	964	$\Gamma_{\text{CCCC}}(3)+\Gamma_{\text{CCCH}}(23)+\Gamma_{\text{HCCH}}(57)+\Gamma_{\text{HCCN}}(8)$
$\gamma_{\text{CH}}$	1003	956	976	956	975	996	1095	917	961	$\Gamma_{\text{CCCH}}(29)+\Gamma_{\text{HCCH}}(42)+\Gamma_{\text{HCCN}}(20)$
$v_{\text{halka}}$	961	947	967	948	967	975	1073	887	930	$v_{\text{CC}}(34)+v_{\text{CN}}(4)+\delta_{\text{CCC}}(17)+\delta_{\text{HCC}}(13)+\delta_{\text{CCN}}(4)$
$\gamma_{\text{CH}}$	939	934	954	929	948	944	1038	881	924	$\Gamma_{\text{CCCH}}(41)+\Gamma_{\text{HCCH}}(31)+\Gamma_{\text{HCCN}}(18)$
$\delta_{\text{halka}}$	840	903	922	904	922	894	983	870	912	$v_{\text{CC}}(16)+v_{\text{CN}}(6)+\delta_{\text{CCC}}(17)+\delta_{\text{HCC}}(7)+\delta_{\text{CCN}}(18)+\delta_{\text{HCN}}(3)$
$\gamma_{\text{CH}}$	835	841	858	842	859	869	956	771	808	$\Gamma_{\text{CCCC}}(4)+\Gamma_{\text{CCCH}}(44)+\Gamma_{\text{HCCN}}(29)$
$\gamma_{\text{CH}}$	826	826	843	825	842	848	933	751	788	$\Gamma_{\text{CCCC}}(4)+\Gamma_{\text{CCCH}}(41)+\Gamma_{\text{HCCN}}(28)+\Gamma_{\text{CCCN}}(7)$
$\gamma_{\text{CH}}$	782	782	798	780	796	804	884	726	761	$\Gamma_{\text{CCCH}}(55)+\Gamma_{\text{HCCN}}(27)$
Nefes alma	763	765	781	765	780	773	850	722	757	$v_{\text{CC}}(50)+v_{\text{CN}}(13)+\delta_{\text{CCC}}(15)+\delta_{\text{CCN}}(3)$
$\tau_{\text{halka}}$	720	759	775	764	780	765	841	717	751	$\Gamma_{\text{CCCC}}(19)+\Gamma_{\text{CCCH}}(25)+\Gamma_{\text{CCCN}}(24)+\Gamma_{\text{HCCN}}(10)$
$v_{\text{halka}}$	708	729	744	729	744	721	793	668	700	$v_{\text{CC}}(18)+v_{\text{CN}}(16)+\delta_{\text{CCC}}(29)+\delta_{\text{CCN}}(6)$



$\tau_{\text{halka}}$	670	640	653	643	656	656	722	616	646	$\Gamma_{\text{CCCC}}(21)+\Gamma_{\text{CCCH}}(26)+\Gamma_{\text{CCCN}}(9)+\Gamma_{\text{HCCN}}(10)$
$\delta_{\text{halka}}$	619	616	629	619	631	614	675	588	617	$\nu_{\text{CC}}(3)+\delta_{\text{CCC}}(40)+\delta_{\text{HCC}}(10)+\delta_{\text{CCN}}(26)$
w (NH <sub>2</sub> )	<b>540</b>	<b>551</b>	<b>563</b>	<b>553</b>	<b>564</b>	<b>607</b>	<b>667</b>	<b>531</b>	<b>557</b>	$\delta_{\text{HCN}}(4)+\Gamma_{\text{CCCC}}(4)+\Gamma_{\text{CCCN}}(18)+\Gamma_{\text{HCCN}}(37)$
$\delta_{\text{halka}}$	520	536	547	537	548	536	589	513	537	$\nu_{\text{CC}}(17)+\delta_{\text{CCC}}(18)+\delta_{\text{CCN}}(39)$
$\delta_{\text{halka}} + w$ (NH <sub>2</sub> )	512	515	526	519	529	532	585	452	474	$\delta_{\text{HCN}}(11)+\Gamma_{\text{CCCN}}(8)+\Gamma_{\text{HCCN}}(53)$
$\tau_{\text{halka}}$	472	472	482	472	482	481	529	446	468	$\Gamma_{\text{CCCC}}(38)+\Gamma_{\text{CCCH}}(33)+\Gamma_{\text{CCCN}}(13)$
$\delta_{\text{halka}}$	460	457	467	457	467	451	496	413	434	$\nu_{\text{CC}}(12)+\nu_{\text{CN}}(6)+\delta_{\text{CCC}}(36)+\delta_{\text{HCC}}(3)+\delta_{\text{CCN}}(12)$
$\delta_{\text{halka}}$	429	418	427	419	428	417	458	392	411	$\nu_{\text{CN}}(4)+\delta_{\text{CCC}}(43)+\delta_{\text{CCN}}(36)$
$\tau_{\text{halka}}$	400	405	414	404	412	408	449	347	364	$\Gamma_{\text{CCCC}}(40)+\Gamma_{\text{CCCH}}(3)+\Gamma_{\text{CCCN}}(22)$
t (NH <sub>2</sub> )	-	<b>297</b>	<b>303</b>	<b>297</b>	<b>303</b>	<b>297</b>	<b>326</b>	<b>282</b>	<b>296</b>	$\Gamma_{\text{CCCN}}(3)+\Gamma_{\text{HCCN}}(68)$
$\tau_{\text{halka}}$	-	289	295	288	294	282	310	280	294	$\delta_{\text{CCC}}(4)+\delta_{\text{CCN}}(15)+\Gamma_{\text{CCCC}}(9)+\Gamma_{\text{CCCN}}(15)+\Gamma_{\text{HCCN}}(16)$
$\delta_{\text{halka}} + t$ (NH <sub>2</sub> )	-	281	288	282	287	239	263	271	285	$\nu_{\text{CC}}(4)+\delta_{\text{CCC}}(12)+\delta_{\text{CCN}}(33)+\Gamma_{\text{HCCN}}(22)$
$\tau_{\text{kelebek}}$	-	172	176	171	174	176	194	167	175	$\Gamma_{\text{CCCC}}(43)+\Gamma_{\text{CCCH}}(6)+\Gamma_{\text{CCCN}}(27)$
$\gamma$ ( C-NH <sub>2</sub> )	-	<b>119</b>	<b>122</b>	<b>119</b>	<b>121</b>	<b>121</b>	<b>134</b>	<b>116</b>	<b>122</b>	$\Gamma_{\text{CCCC}}(31)+\Gamma_{\text{CCCH}}(4)+\Gamma_{\text{CCCN}}(38)+\Gamma_{\text{HCCN}}(3)$

$\nu_{\text{cal}}$  : scale edilmiş,  $\nu_{\text{cal}}^{\circ}$  : scale edilmemiş,  $\nu$  : Bağ gerilmesi,  $\delta$  : Düzlem içi açılı bükülmesi,  $\gamma$  : Düzlem dışı açılı bükülmesi,  $\tau$  : torsion, r: rocking, w: wagging, t: twisting

**Tablo 4.9:** 8-Aminokinolin molekülünün deneysel ve Anharmonik DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesinde, DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz kümesinde, HF teori düzeyinde 6-31++G(d,p) baz kümesiyle ve MP2 teori düzeyinde 3-21G baz kümesi ile elde edilen titreşim dalga sayıları, toplam enerji dağılımları (%TED) ve titreşim kipleri (DFT (6-31++G(d,p)), Hartree-Fock (6-31++G(d,p)) ve MP2 (3-21G) için sırasıyla 0.98, 0.91, 0.9545 ve DFT (6-311++G(d,p)) için 1700 cm<sup>-1</sup> in altındaki dalga sayılarında 0.98, 1700 cm<sup>-1</sup> in üstündeki dalga sayılarında ise 0.96 scale faktörleri kullanılmıştır.)

Assignment	Anharmonik		DFT/B3LYP		DFT/B3LYP		HF	MP2		TED%	
	DFT/B3LYP	6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP	6-31++G(d,p)	DFT/B3LYP	6-311++G(d,p)	6-31++G(d,p)	3-21G	3-21G	DFT/6-31++G(d,p)	
	<b>v<sub>exp</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub>*</b>	<b>v<sub>cal</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub>*</b>	<b>v<sub>cal</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub>*</b>	<b>v<sub>cal</sub></b>	<b>v<sub>cal</sub>*</b>	
v <sub>NH</sub>	3450	3546	3632	3706	3541	3689	3580	3935	3526	3694	v <sub>HN</sub> (100)
v <sub>NH</sub>	3351	3428	3503	3576	3423	3566	3471	3815	3381	3542	v <sub>HN</sub> (100)
v <sub>CH</sub>	3082	3073	3142	3207	3062	3189	3073	3378	3072	3219	v <sub>CH</sub> (98)
v <sub>CH</sub>	3060	3069	3136	3201	3057	3184	3064	3368	3057	3203	v <sub>CH</sub> (98)
v <sub>CH</sub>	3033	3074	3121	3185	3042	3169	3050	3352	3039	3184	v <sub>CH</sub> (97)
v <sub>CH</sub>	3011	3055	3116	3180	3036	3163	3047	3349	3039	3184	v <sub>CH</sub> (94)
v <sub>CH</sub>	3006	3027	3110	3174	3031	3158	3037	3338	3032	3177	v <sub>CH</sub> (99)
v <sub>CH</sub>	-	3027	3099	3163	3016	3142	3036	3337	3030	3175	v <sub>CH</sub> (99)
v <sub>halka</sub>	1599	1617	1627	1660	1618	1651	1658	1822	1605	1682	v <sub>CC</sub> (51)+v <sub>CN</sub> (8)+δ <sub>HCC</sub> (3)+δ <sub>HCN</sub> (4)+δ <sub>HNH</sub> (4)
v <sub>halka</sub>	1580	1602	1606	1639	1600	1632	1636	1798	1545	1619	v <sub>CC</sub> (53)+ δ <sub>HCC</sub> (8)+ δ <sub>HCN</sub> (6)+ δ <sub>HNH</sub> (8)
δ <sub>HNH</sub> (makas)	<b>1616</b>	<b>1596</b>	<b>1604</b>	<b>1637</b>	<b>1597</b>	<b>1629</b>	<b>1632</b>	<b>1794</b>	<b>1520</b>	<b>1593</b>	v <sub>CC</sub> (19)+v <sub>CN</sub> (19)+δ <sub>HCC</sub> (3)+δ <sub>HCN</sub> (13)+δ <sub>HNH</sub> (24)
v <sub>halka</sub>	1566	1554	1573	1605	1567	1599	1607	1767	1496	1568	v <sub>CC</sub> (32)+ v <sub>CN</sub> (10)+ δ <sub>HCN</sub> (13)+δ <sub>HNH</sub> (22)
v <sub>halka</sub>	1544	1510	1515	1547	1508	1539	1519	1670	1455	1525	v <sub>CC</sub> (46)+ v <sub>CN</sub> (4)+ δ <sub>HCC</sub> (19)+ δ <sub>HCN</sub> (3)
δ <sub>CH</sub>	1507	1479	1478	1509	1473	1503	1483	1630	1429	1498	v <sub>CC</sub> (26)+ v <sub>CN</sub> (15)+ δ <sub>HCC</sub> (32)

$\delta_{\text{CH}}$	1471	1433	1435	1465	1430	1459	1441	1584	1415	1483	$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(53)$
$\delta_{\text{CH}}+\nu_{\text{halka}}$	1427	1408	1406	1435	1400	1429	1403	1543	1367	1433	$\nu_{\text{CC}}(18)+\nu_{\text{CN}}(21)+\delta_{\text{HCC}}(20)+\delta_{\text{HCN}}(19)$
$\nu_{\text{halka}}$	1369	1381	1376	1405	1366	1394	1352	1486	1324	1387	$\nu_{\text{CC}}(71)+\delta_{\text{HCC}}(5)+\delta_{\text{HCN}}(5)$
$\nu_{\text{halka}}$	1335	1345	1351	1379	1343	1370	1336	1469	1302	1365	$\nu_{\text{CC}}(16)+\nu_{\text{CN}}(29)+\delta_{\text{HCC}}(26)+\delta_{\text{HCN}}(5)$
$\nu(\text{C-NH}_2)$	<b>1281</b>	<b>1294</b>	<b>1292</b>	<b>1318</b>	<b>1283</b>	<b>1309</b>	<b>1265</b>	<b>1391</b>	<b>1249</b>	<b>1309</b>	$\nu_{\text{CC}}(15)+\nu_{\text{CN}}(34)+\delta_{\text{HCC}}(25)$
$\delta_{\text{CH}}$	1260	1252	1249	1275	1248	1274	1253	1377	1221	1279	$\nu_{\text{CC}}(4)+\nu_{\text{CN}}(20)+\delta_{\text{CCC}}(8)+\delta_{\text{HCC}}(21)+\delta_{\text{HCN}}(15)$
$\nu_{\text{halka}}+\delta_{\text{CH}}$	1240	1227	1221	1247	1217	1241	1193	1312	1189	1247	$\nu_{\text{CC}}(30)+\nu_{\text{CN}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(33)$
$\delta_{\text{CH}}$	1184	1188	1182	1206	1181	1205	1178	1295	1183	1240	$\nu_{\text{CC}}(23)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(58)$
$\delta_{\text{CH}}$	1126	1143	1138	1162	1135	1158	1131	1244	1130	1184	$\nu_{\text{CC}}(23)+\delta_{\text{HCC}}(60)$
$\tau(\text{NH}_2)$	<b>1112</b>	<b>1119</b>	<b>1123</b>	<b>1146</b>	<b>1123</b>	<b>1146</b>	<b>1089</b>	<b>1198</b>	<b>1102</b>	<b>1155</b>	$\nu_{\text{CC}}(18)+\delta_{\text{HCC}}(29)+\delta_{\text{CCN}}(3)+\delta_{\text{HCN}}(28)$
$\nu_{\text{halka}}$	1094	1102	1087	1110	1086	1108	1073	1179	1060	1111	$\nu_{\text{CC}}(30)+\nu_{\text{CN}}(5)+\delta_{\text{HCC}}(26)+\delta_{\text{CCC}}(3)+\delta_{\text{CCN}}(3)$
$\nu_{\text{halka}}$	1039	1039	1039	1060	1036	1057	1021	1122	999	1047	$\nu_{\text{CC}}(57)+\delta_{\text{HCC}}(16)$
$\nu_{\text{halka}}$	1022	994	1012	1033	1012	1032	1018	1119	972	1019	$\nu_{\text{CC}}(33)+\nu_{\text{CN}}(3)+\delta_{\text{CCC}}(6)+\delta_{\text{HCC}}(3)+\delta_{\text{HCN}}(26)$
$\gamma_{\text{CH}}$	986	968	977	997	971	991	999	1098	918	963	$\Gamma_{\text{CCCH}}(28)+\Gamma_{\text{CCCC}}(3)+\Gamma_{\text{HCCH}}(55)+\Gamma_{\text{HCCN}}(5)$
$\gamma_{\text{CH}}$	964	953	951	971	952	971	984	1082	891	934	$\Gamma_{\text{CCCH}}(22)+\Gamma_{\text{HCCH}}(60)$
$\gamma_{\text{CH}}$	943	934	939	959	935	954	981	1078	866	908	$\Gamma_{\text{CCCH}}(35)+\Gamma_{\text{HCCH}}(33)+\Gamma_{\text{HCCN}}(19)$
$\delta_{\text{halka}}$	891	890	883	902	885	903	888	976	865	906	$\nu_{\text{CC}}(10)+\nu_{\text{CN}}(13)+\delta_{\text{CCC}}(26)+\delta_{\text{HCC}}(13)+\delta_{\text{CCN}}(16)$
$\gamma_{\text{CH}}$	865	849	852	870	853	870	880	967	794	832	$\Gamma_{\text{CCCH}}(43)+\Gamma_{\text{HCCH}}(21)+\Gamma_{\text{HCCN}}(19)$
$\tau_{\text{halka}}$	821	814	814	831	816	832	836	919	766	803	$\Gamma_{\text{CCCC}}(12)+\Gamma_{\text{CCCH}}(34)+\Gamma_{\text{CCCN}}(8)+\Gamma_{\text{HCCN}}(17)$
$\nu_{\text{halka}}$	791	804	800	817	802	818	804	884	763	800	$\nu_{\text{CC}}(14)+\nu_{\text{CN}}(6)+\delta_{\text{CCC}}(38)+\delta_{\text{HCC}}(18)+\delta_{\text{CCN}}(8)$
$\gamma_{\text{CH}}$	762	788	787	804	789	805	794	873	700	734	$\Gamma_{\text{CCCC}}(11)+\Gamma_{\text{CCCH}}(34)+\Gamma_{\text{CCCN}}(15)+\Gamma_{\text{HCCN}}(12)+\Gamma_{\text{NCCN}}(6)$
$\gamma_{\text{CH}}$	751	736	741	757	738	754	761	837	682	715	$\Gamma_{\text{CCCH}}(76)+\Gamma_{\text{HCCN}}(9)$

Nefes alma	704	705	703	718	703	718	698	767	671	704	$\nu_{CC}(46)+\nu_{CN}(13)+\delta_{CCC}(9)+\delta_{CCN}(6)$
$\tau_{halka}$	643	648	639	653	643	656	647	712	596	625	$\Gamma_{CCCC}(21)+\Gamma_{CCCH}(16)+\Gamma_{CCCN}(22)+\Gamma_{HCCN}(9)$
$\tau_{halka}$	599	579	578	591	581	593	592	652	572	599	$\Gamma_{CCCC}(31)+\Gamma_{CCCH}(17)+\Gamma_{CCCN}(9)+\Gamma_{HCCN}(8)+\Gamma_{NCCN}(7)$
$\delta_{halka}$	578	581	573	586	575	587	565	622	537	563	$\nu_{CC}(8)+\nu_{CN}(4)+\delta_{CCC}(38)+\delta_{HCC}(4)+\delta_{CCN}(18)$
w (NH <sub>2</sub> )	<b>541</b>	<b>463</b>	<b>537</b>	<b>549</b>	<b>541</b>	<b>553</b>	<b>552</b>	<b>607</b>	<b>533</b>	<b>559</b>	$\delta_{CCC}(7)+\delta_{CCN}(17)+\delta_{HCN}(4)+\Gamma_{HCCN}(45)$
$\delta_{halka} + w$ (NH <sub>2</sub> )	508	420	507	518	511	522	519	571	515	540	$\nu_{CC}(9)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{CCN}(12)+\delta_{HCN}(5)+\Gamma_{HCCN}(35)$
$\delta_{halka}$	483	485	484	495	486	496	480	528	488	511	$\nu_{CC}(3)+\nu_{CN}(11)+\delta_{CCC}(42)+\delta_{CCN}(13)$
$\tau_{halka}$	457	471	469	479	468	477	473	521	449	471	$\Gamma_{CCCC}(29)+\Gamma_{CCCH}(15)+\Gamma_{CCCN}(24)+\Gamma_{HCCN}(4)$
$\delta_{halka}$	437	448	450	460	452	461	449	494	445	467	$\nu_{CC}(11)+\delta_{CCC}(30)+\delta_{CCN}(28)$
$\tau_{halka}$	411	427	424	433	422	431	428	471	408	428	$\Gamma_{CCCC}(27)+\Gamma_{CCCH}(12)+\Gamma_{CCCN}(21)+\Gamma_{HCCN}(11)$
t (NH <sub>2</sub> )	-	<b>207</b>	<b>364</b>	<b>372</b>	<b>369</b>	<b>377</b>	<b>339</b>	<b>373</b>	<b>280</b>	<b>294</b>	$\Gamma_{HCCN}(85)$
$\delta_{halka}$	-	279	281	288	282	288	282	311	248	260	$\nu_{CC}(3)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{CCN}(62)$
$\tau_{halka}$	-	248	253	259	252	257	255	281	172	181	$\Gamma_{CCCC}(27)+\Gamma_{CCCH}(8)+\Gamma_{CCCN}(39)+\Gamma_{HCCN}(9)$
$\tau_{kelebek}$	-	173	173	177	171	175	172	189	161	169	$\Gamma_{CCCC}(44)+\Gamma_{CCCH}(6)+\Gamma_{CCCN}(25)$
$\gamma$ ( C-NH <sub>2</sub> )	-	<b>137</b>	<b>140</b>	<b>143</b>	<b>139</b>	<b>142</b>	<b>141</b>	<b>155</b>	<b>79</b>	<b>84</b>	$\Gamma_{CCCC}(24)+\Gamma_{CCCN}(35)+\Gamma_{NCCN}(11)$

$\nu_{cal}$  : scale edilmiş,  $\nu_{cal}^*$  : scale edilmemiş,  $\nu$  : Bağ gerilmesi,  $\delta$  : Düzlem içi açı bükülmesi,  $\gamma$  : Düzlem dışı açı bükülmesi,  $\tau$  : torsion, r: rocking, w: wagging, t: twisting

**Tablo 4.10:** 3-Aminokinolin, 5-Aminokinolin, 6-Aminokinolin ve 8-Aminokinolin moleküllerinin DFT/B3LYP 6-31++G(d,p) baz setindeki titreşim dalga sayılarının karşılaştırılması(DFT (6-31++G(d,p)) için 0.98 scale faktörü kullanılmıştır.)

Assignment	3-Aminokinolin	5-Aminokinolin	6-Aminokinolin	8-Aminokinolin
	DFT/B3LYP	DFT/B3LYP	DFT/B3LYP	DFT/B3LYP
	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31++G(d,p)
	$\nu_{\text{eal}}$	$\nu_{\text{eal}}$	$\nu_{\text{eal}}$	$\nu_{\text{eal}}$
$\nu_{\text{NH}}$	3609	3597	3613	3632
$\nu_{\text{NH}}$	3504	3498	3507	3503
$\nu_{\text{CH}}$	3148	3157	3147	3142
$\nu_{\text{CH}}$	3135	3145	3139	3136
$\nu_{\text{CH}}$	3123	3129	3113	3121
$\nu_{\text{CH}}$	3109	3125	3111	3116
$\nu_{\text{CH}}$	3104	3108	3101	3110
$\nu_{\text{CH}}$	3068	3093	3097	3099
$\delta_{\text{HNH}}(\text{makas})$	1639	1640	1627	1604
$\nu_{\text{halka}}$	1628	1624	1645	1627
$\nu_{\text{halka}}$	1619	1605	1609	1606
$\nu_{\text{halka}}$	1575	1585	1575	1573
$\nu_{\text{halka}}$	1510	1517	1515	1515
$\delta_{\text{CH}}+\nu_{\text{halka}}$	1474	1473	1479	1478
$\nu_{\text{halka}}$	1448	1366	1446	1376
$\delta_{\text{CH}}+\nu_{\text{halka}}$	1389	1428	1249	1435
$\nu_{\text{halka}}$	1381	1346	1387	1351
$\nu_{\text{halka}}$	1362	1219	1371	1221
$\delta_{\text{CH}}$	1292	1410	1240	1406
$\nu(\text{C-NH}_2)$	1239	1282	1281	1292
$\nu_{\text{halka}}$	1231	1079	1351	1087
$\delta_{\text{CH}}$	1188	1247	1180	1249
$\delta_{\text{CH}}$	1150	1171	1145	1182
$\delta_{\text{CH}}$	1123	1151	1122	1138
$r(\text{NH}_2)$	1080	1116	1083	1123
$\nu_{\text{halka}}$	1018	1041	1033	1039
$\gamma_{\text{CH}}$	974	969	971	977
$\nu_{\text{halka}}+\delta_{\text{halka}}$	972	1009	947	1012
$\gamma_{\text{CH}}$	950	963	956	951
$\gamma_{\text{CH}}$	909	944	934	939

$\delta_{\text{halka}}$	893	881	903	883
$\gamma_{\text{CH}}$	873	868	841	852
$\gamma_{\text{CH}}$	848	790	826	787
$\tau_{\text{halka}}$	775	814	759	814
Nefes alma	766	700	765	703
$\gamma_{\text{CH}}$	746	736	782	741
$v_{\text{halka}}$	718	802	729	800
$\tau_{\text{halka}}$	642	558	640	639
$\delta_{\text{halka}}$	612	572	616	573
w (NH <sub>2</sub> )	546	605	551	537
$\delta_{\text{halka}}$	526	518	536	507
$\gamma_{\text{CH}} + w$ (NH <sub>2</sub> )	512	659	515	578
$\tau_{\text{halka}}$	473	468	472	469
$\delta_{\text{halka}}$	451	480	457	484
$\delta_{\text{halka}}$	432	459	418	450
$\tau_{\text{halka}}$	416	422	405	424
$\tau_{\text{halka}}$	295	244	289	253
t( NH <sub>2</sub> )	261	310	297	364
$\delta_{\text{halka}} + t$ (NH <sub>2</sub> )	250	269	281	281
$\tau_{\text{kelebek}}$	181	177	172	173
$\gamma$ ( C-NH <sub>2</sub> )	113	121	119	140

---

$v_{\text{cal}}$  : scale edilmiş

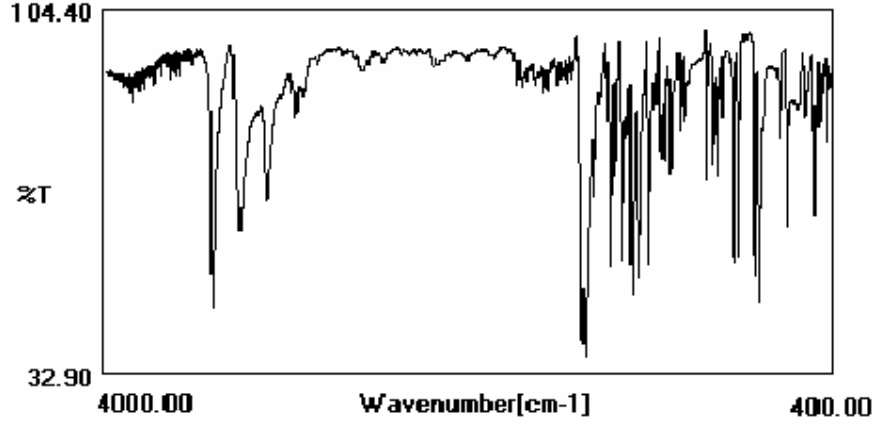
**Tablo 4.11:** 3-Aminokinolin, 5-Aminokinolin, 6-Aminokinolin ve 8-Aminokinolin moleküllerinin DFT, MP2, HF teori düzeyleri ve farklı baz setler kullanılarak hesaplanmış enerji değerleri

Teori düzeyleri	3-Aminokinolin	5-Aminokinolin	6-Aminokinolin	8-Aminokinolin
DFT 6-31++G(d,p)	-457.31937021 a.u.	-457.31779948 a.u.	-457.32017326 a.u.	-457.32476127 a.u.
DFT 6-311++G(d,p)	-457.40749696 a.u.	-457.40596557 a.u.	-457.40834138 a.u.	-457.41296965 a.u.
HF 6-31++G(d,p)	-454.40804362 a.u.	-454.40778050 a.u.	-454.40963399 a.u.	-454.41296196 a.u.
MP2 3-21G	-452.82667733 a.u.	-452.82488627 a.u.	-452.82639197 a.u.	-452.83444934 a.u.

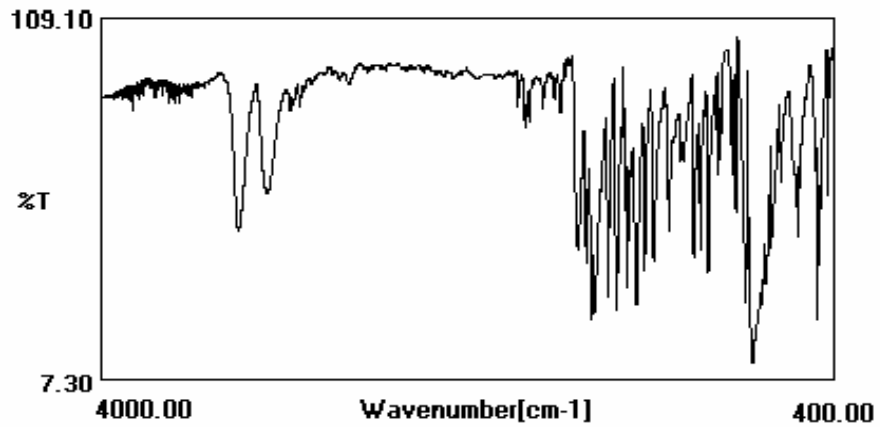
1 a.u. : 27,21 eV = 6,27503.10<sup>3</sup> kcal/ mol

#### 4.4. 3-, 5-, 6-, 8- AMİNOKİNOLİN MOLEKÜLLERİNİN KIRMIZI-ALTI SPEKTRUMLARI

3-, 5-, 6- ve 8- Aminokinolin moleküllerinin kırmızı-altı FT-IR spektrumunu, malzemelerimiz toz halde kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8' de verilmektedir.

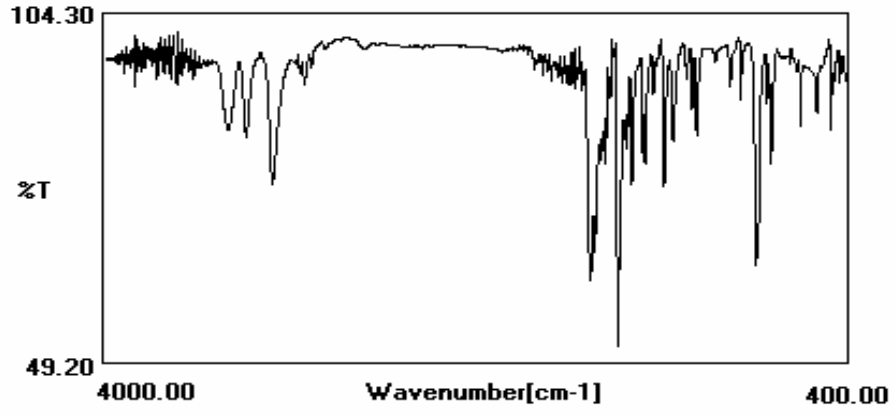


Şekil 4.5: 3-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu

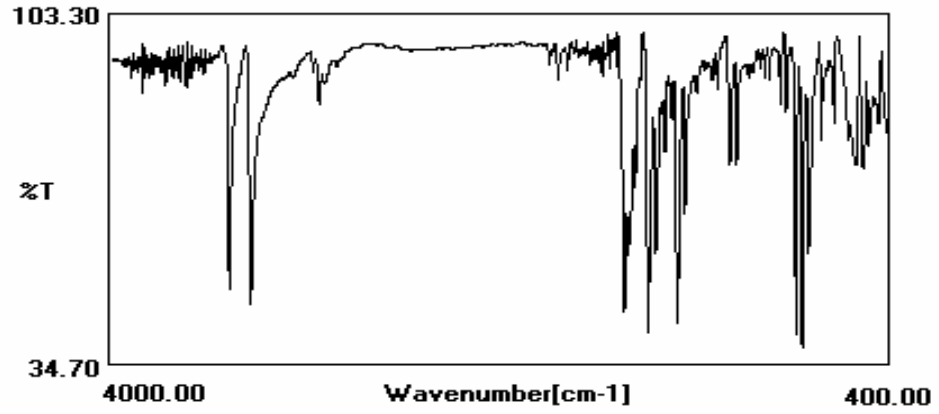


Şekil 4.6: 5-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu





Şekil 4.7: 6-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu



Şekil 4.8: 8-Aminokinolin molekülünün Kırmızı-Altı FT-IR spektrumu

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Aminokinolin molekülü bütün sıtma şekillerinin akut dönemlerinin tedavisinde etkin olarak kullanılan ilaçtır. Aminokinolin (=Aminoquinoline=AQ) ve türevleri ilaç yapımında (özellikle anti malaryal hastalıklar), mantarlar, canlı organizmaların yok edilmesinde, boyalar, kauçuk ve lastik kimyasında ve ayrıca gıda sanayiinde de lezzet vermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Belirtilen türde moleküller antiseptik, ateş düşürücü, anti periyodik özelliklere sahiptir ve katalizör, aşınma engelleyici, koruyucu ve reçineler ve terpenler için çözücü olarak kullanılırlar.

Bu çalışmada serbest haldeki 3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin titreşim dalga sayıları ve kipleri ab-initio metodlarından HF (Hartree-Fock Teorisi), DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) ve MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi) teori düzeyleri ve 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) ve 3-21G baz setleri kullanılarak hesaplandı. Ayrıca anharmonik titreşici modeli kullanılarak 3-, 5- ve 8-AQ moleküllerinin DFT/B3LYP 6-31++G(d,p) baz setinde dalga sayıları belirlendi. Molekülün titreşim kipleri ve toplam enerji dağılımları (%TED), SQM programı kullanılarak hesaplandı. Deneysel olarak 3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin IR spektrumu  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde Jasco 300 FT-IR spektrometresi kullanılarak kaydedildi, titreşim frekans ve kipleri belirlendi. Deneysel frekanslarla, teorik hesaplanan frekans değerleri karşılaştırılarak tablolar halinde sunuldu. DFT/B3LYP teori düzeyi ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak tüm moleküller için titreşim frekanslarındaki kaymalar ve moleküllerin HF, DFT ve MP2 teori düzeylerindeki farklı baz setlere karşılık gelen enerjileri bulunarak tablolar oluşturuldu [Tablo 4.10, Tablo 4.11].

Serbest haldeki 3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin geometrik parametrelerinin ve simetri özelliklerinin belirlenmesi çalışmamızın ilk adımını oluşturmaktadır. Serbest haldeki 3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin geometrik parametreleri üzerine yaptığımız çalışma moleküllerin  $C_1$  simetri grubuna sahip olduğunu göstermiştir. En kararlı geometri, amino düzlemi ile komşu halka düzlemi arasındaki düzlemdışı açı 3-, 5-, 6- ve 8-AQ molekülleri için sırasıyla  $22^\circ\text{C}$ ,  $14^\circ\text{C}$ ,  $26^\circ\text{C}$  ve  $14^\circ\text{C}$  saptanmıştır.

Serbest haldeki moleküllerimizin temel titreşim frekans ve modlarını yukarıda belirtilen metodlar ve baz setleri kullanılarak hesaplamak ikinci adımımızı oluşturmuştur.

Hesaplanan dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$  biriminde), DFT (6-31++G(d,p)), DFT (6-311++G(d,p)), Hartree-Fock (6-31++G(d,p)) ve MP2 (3-21G) için sırasıyla 0.98, 0.98-0.96, 0.91 ve 0.9545 scale faktörleri (ölçekleme sabiti) kullanılarak Tablo 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9 da verilmektedir. Harmonik titreşici modelinde Tablo 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9' a bakarak deneysel değere en yakın sonucun hesaplamalarında elektron korelasyon etkisini dahil eden DFT ve MP2 metodları ile elde edildiğini görmekteyiz. Anharmonik titreşici modeli kullanılarak 3-, 5- ve 8-AQ moleküllerinin DFT/B3LYP 6-31++G(d,p) baz setinde de dalga sayıları Tablo 4.6, 4.7 ve 4.9' da gösterilmektedir.

Tablo 4.11' de moleküllerimizin ab-initio metodlarına ve baz setlerine bağlı olarak kararlı durumdaki minimum enerjileri verilmektedir. Minimum enerji DFT metodu 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildiği Tablo 4.11' de görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtu bunun nedeni DFT metodunun HF metoduna ek olarak elektron korelasyon etkisini de hesaba katması ve 6-311++G(d,p) baz setinin üçlü zeta baz seti olması nedeniyle 6-31++G(d,p) ve 3-21 G ikili baz setlerine göre daha deneysel sonuçlara yakın değerler vermesidir. Burada dikkat etmemiz gereken MP2 elektron korelasyonunu içermesine rağmen minimum enerjiyi vermemektedir bunun nedeni baz setinin diğerlerine göre daha az gaussian fonksiyonu içermesinden kaynaklanmaktadır. Genel itibari ile gerek MP2, Hartree-Fock yöntemi gerekse de DFT yöntemi ile elde edilen teorik frekanslar deneysel değerlerden büyük çıkmaktadır. Bu da olağan, beklenen bir sonuçtur çünkü molekül anharmonik olarak titreşmesine rağmen programların molekülün harmonik olarak titreştiğini varsayarak anharmonikliği ihmal etmesinden kaynaklanır. Anharmonikliğin ihmali ve baz setlerinin yetersizliği, hesaplanan dalga sayılarının deneysel değerlerden daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

Teorik ve deneysel hesaplamalar sonucunda 3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin temel titreşimleri,  $\text{NH}_2$  grubu titreşimleri, C- $\text{NH}_2$  (X-hassas) ve halka titreşimleri karşılaştırmalı olarak tablolarda sunulmuştur. CH ve NH bağ gerilmelerinde sapmaların nedeni hidrojenik bağ gerilme titreşimlerinin diğer titreşim modlarına kıyasla daha yüksek genliklere sahip olması ve bunun sonucunda da daha fazla anharmonik karakter içermesinden kaynaklanır. Bu durum harmonik titreşici modeli çerçevesinde yapılan hesaplamalarda, hidrojenik bağ gerilmesi modlarına ait frekansların deneysel frekans değerlerinden önemli ölçüde farklılaşmasına neden olan olumsuz bir etkendir.

3-, 5-, 6- ve 8- AQ moleküllerinin nefes alma modu deneysel FTIR spektrumunda sırasıyla  $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$  ve  $704\text{ cm}^{-1}$  bandına işaretlenmiş ve DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile bu moleküllerin halka nefes alma moduna ait dalga sayıları sırasıyla  $766\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $765\text{ cm}^{-1}$  ve  $703\text{ cm}^{-1}$  hesaplanmıştır. 2-,4-, 6- metilkinolin molekülü üzerine yapılan çalışmalarda[44] nefes alma modu 2-metilkinolin için  $746\text{ cm}^{-1}$ , 4-metilkinolin için  $714\text{ cm}^{-1}$  ve 6-metilkinolin için  $793\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

C-H titreşimleri ;

DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada  $\nu_{\text{CH}}$  titreşimleri teorik olarak 3-AQ molekülü için  $3067\text{-}2985\text{ cm}^{-1}$  bölgesi arasında, 5-AQ molekülü için  $3076\text{-}3009\text{ cm}^{-1}$  bölgesi arasında, 6-AQ molekülü için  $3066\text{-}3013\text{ cm}^{-1}$  bölgesi arasında ve 8-AQ molekülü için  $3062\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$  bölgesi arasında belirlendi.

Şekil 3.14' de moleküllerinin  $\text{NH}_2$  grubu titreşim modları görülmektedir. İncelenen moleküllerin IR spektrumları analizlenerek bu titreşim modları ve dalga sayıları ayrı ayrı saptanmış ve buldukları konuma göre halka titreşimlerindeki kaymalar gösterilmiştir.

Yapısında hidrojen atomu içeren moleküller ortamdaki diğer moleküller ile kuvvetli hidrojen bağları oluşturabildiği için  $\text{NH}_2$  molekül grubundaki H atomlarının ortamda bulunan diğer N atomu ile H bağı oluşturması durumu incelendi. 8-AQ molekülündeki  $\text{NH}_2$  molekül grubunun N atomu ile H bağı yapmasının mümkün olduğu Gaussian 03 paket programı yardımıyla belirlendi.

Amino grubuna ait wag. modu DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada 3- AQ molekülü için deneysel olarak  $560\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $550\text{ cm}^{-1}$ , 5- AQ molekülü için deneysel olarak  $574\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $604\text{ cm}^{-1}$ , 6-AQ molekülü için deneysel olarak  $540\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $553\text{ cm}^{-1}$  ve 8-AQ molekülü için deneysel olarak  $541\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $541\text{ cm}^{-1}$  belirlendi.

PUVIARASAN ve arkadaşları tarafından[45] 5-AQ molekülündeki amino grubuna ait wag. modu IR spektrumunda  $653\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Aniline molekülü üzerine yapılan çalışmalarda[46] amino grubuna ait wag. modu deneysel olarak  $670\text{ cm}^{-1}$  olarak

belirlenirken aynı wag. modu 4-Aminopyrimidine molekülü[47] için  $569\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir..

DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada amino grubuna ait açılı bükülme modlarından biri olan makas(scissor) modu 3- AQ molekülü için deneysel olarak  $1624\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1633\text{ cm}^{-1}$ , 5-AQ molekülü için deneysel olarak  $1653\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1635\text{ cm}^{-1}$ , 6-AQ molekülü için deneysel olarak  $1639\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1623\text{ cm}^{-1}$  ve 8-AQ molekülü için deneysel olarak  $1616\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1597\text{ cm}^{-1}$  belirlendi. PUVIARASAN ve arkadaşları[45] 5-AQ molekülündeki amino grubuna ait makas (scissoring) modunu IR spektrumunda  $1613\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlemişler. Aniline molekülü üzerine yapılan çalışmalarda[46] amino grubuna ait makas modu  $1618\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenirken aynı makas modu 4-Aminopyrimidine molekülü[47] için  $1658\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada amino grubunun rock modu 3- AQ molekülü için deneysel olarak  $1106\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1080\text{ cm}^{-1}$ , 5- AQ molekülü için deneysel olarak  $1028\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1115\text{ cm}^{-1}$ , 6- AQ molekülü için deneysel olarak  $1077\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1083\text{ cm}^{-1}$  ve 8- AQ molekülü için deneysel olarak  $1112\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1123\text{ cm}^{-1}$  belirlendi. PUVIARASAN ve arkadaşları[45] tarafından 5-AQ molekülündeki amino grubuna ait rock modu IR spektrumundan  $1050\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada amino grubuna ait twist modu 3- AQ molekülü için  $282\text{ cm}^{-1}$ , 5-AQ molekülü için  $308\text{ cm}^{-1}$ , 6-AQ molekülü için  $297\text{ cm}^{-1}$  ve 8-AQ molekülü için  $369\text{ cm}^{-1}$  belirlendi.

C-NH<sub>2</sub> titreşimleri;

Kinolin halkasının, ilave grup ile etkileşimde bulunan titreşimleri X-NH<sub>2</sub> (X-sensitive) titreşimleri olarak bilinmektedir. En yüksek dalga sayısı X-hassas titreşimi 3-, 5-, 6- ve 8-AQ de  $1298, 1280, 1283$  ve  $1281\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen titreşimdir ve daha çok C-N bağı gerilmesini içeren halka titreşimidir. Azot üzerinde bulunan ortaklanmamış e<sup>-</sup> çiftinin halkadaki eşlenik bağlar ile etkileştiği ve C-N bağının daha çok çift bağ karakterini gösterdiği bilinmektedir. DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada 3- AQ molekülü için bu gerilme modları deneysel olarak  $1298\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1236\text{ cm}^{-1}$ , 5- AQ molekülü için deneysel olarak  $1280\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1278\text{ cm}^{-1}$ , 6- AQ molekülü için deneysel olarak  $1283\text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1277\text{ cm}^{-1}$ , 8- AQ molekülü

için deneysel olarak  $1281 \text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $1283 \text{ cm}^{-1}$  belirlendi. Aniline molekülü[46] üzerine yapılan çalışmalarda C-NH<sub>2</sub> bağ gerilme modu  $1278 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenirken aynı mod 4-Aminopyrimidine molekülü[47] için  $1342 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

N-H titreşimleri ;

DFT-B3LYP 6-311++G(d,p) metodu ile yapılan çalışmada 3-AQ molekülü için bu gerilme modu deneysel olarak  $3459, 3327 \text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $3521, 3427 \text{ cm}^{-1}$ , 5-AQ molekülü için deneysel olarak  $3332, 3201 \text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $3510, 3422 \text{ cm}^{-1}$ , 6-AQ molekülü için deneysel olarak  $3400, 3313 \text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $3525, 3430 \text{ cm}^{-1}$  ve 8-AQ molekülü için deneysel olarak  $3450, 3351 \text{ cm}^{-1}$  ve teorik olarak  $3541, 3423 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi. Aniline molekülü[46] üzerine yapılan çalışmalarda N-H bağ gerilme modu  $3440, 3360 \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

3-, 5-, 6- ve 8-AQ izomerlerinin NH<sub>2</sub> amino titreşim dalga sayıları Tablo 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9 da koyu renkle gösterilmiştir. Tüm ring ve NH<sub>2</sub> titreşim modlarının deneysel değerler ile uyum içinde oldukları bulunmuştur.

Sonuç olarak ilaç yapımında ( özellikle anti malaryal hastalıklar ), mantarlar, canlı organizmaların yok edilmesinde, boyalar, kauçuk ve lastik kimyasında ve ayrıca gıda sanayiinde de lezzet vermek için yaygın olarak kullanılan aminokinolin molekülünün titreşim dalga sayıları ve kipleri teorik ve deneysel olarak belirlendi. X-hassas titreşimlerin etkisi tartışıldı. Teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar arasında karşılaştırma yapıldı. Çalışmamız orijinal bir çalışmadır.

## KAYNAKLAR

- [1]. BUYANA, T., 1997, *Molecular Physics*, World Scientific, Singapore, 9810208308
- [2]. ATKINS, P.W., FRIEDMAN, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta, 0-19-855948-8
- [3]. YILDIZ, U., *Elektromanyetik Dalgalar*, Kapteyn Institute Department of Astronomy, [http://www.astro.rug.nl/~yildiz/docs/yildiz\\_elektromanyetik\\_dalgalar.pdf](http://www.astro.rug.nl/~yildiz/docs/yildiz_elektromanyetik_dalgalar.pdf), [Ziyaret Tarihi: 21 Kasım 2006].
- [4]. KILIÇKAYA, S., *Dalgalar*, Anadolu Üniversitesi, [www.aof.edu.tr/kitapEHSM1221unite10.pdf](http://www.aof.edu.tr/kitapEHSM1221unite10.pdf), [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].
- [5]. ORHUN, Ö. ve TANIŞLI, M., *Elektromagnetik Dalgalar*, Anadolu Üniversitesi, [www.aof.edu.tr/kitapIOLTP2279unite11.pdf](http://www.aof.edu.tr/kitapIOLTP2279unite11.pdf), [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].
- [6]. NASA, <http://imagers.gsfc.nasa.gov/ems/visible.html>, [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].
- [7]. HSU, C.-P. S., *Infrared Spectroscopy*, Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division, [www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf](http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf), [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].
- [8]. KARACAN, MEHMET S., *IR(Kızılötesi) Spektroskopisi*, Gazi Üniversitesi, [www.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/IR%20 Spektroskopisi.ppt](http://www.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/IR%20Spektroskopisi.ppt), [Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2006].
- [9]. GÜNDÜZ, T., 1999, *İnstrümental Analiz* A.Ü.Fen Fakültesi Kimya Bölümü P:122,154, 158
- [10]. PERKINS, W., D., 1986, *Topics in Chemical Instrumentation*, Vol 63, Number 1
- [11]. JASCO Corp. Model FT/IR-300 E *Fourier Transform Infrared Spectrometer*, Hardware Manual, 1994, Tokyo
- [12]. HOLLAS J.M., 1996, *Modern Spectroscopy*, John Wiley And Sons Ltd. 0471965235
- [13]. FOGARASI, G. AND PULAY, P IN J.R. DURIG (ED.), *Vibrational Spectra and Structure*, Vol.14, Elsevier, Amsterdam, 1985, p.125.

- [14]. SKOOG, D., HOLLER, F.J. ve NIEMAN, T.A., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace & Company, United States of America, 975-556-041-6
- [15]. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Molecular Materials Research Center- The Beckman Institute of the California Institute of Technology, [http://mmrc.caltech.edu/mmrc\\_html/FTIR/FTIRintro.pdf](http://mmrc.caltech.edu/mmrc_html/FTIR/FTIRintro.pdf), [Ziyaret Tarihi: 24 Aralık 2006].
- [16]. SHERRILL, C. DAVID, *The Born-Oppenheimer Approximation*, Georgia Institute of Technology, <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/quantrev/node31.html>, [Ziyaret Tarihi: 01 Ocak 2007].
- [17]. [http://en.wikipedia.org/wiki/Basis\\_set\\_\(chemistry\).htm](http://en.wikipedia.org/wiki/Basis_set_(chemistry).htm), [Ziyaret Tarihi: 13 Ocak 2007].
- [18]. FORESMEN, J.B. AND FRISCH A.E., 1995-96, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p,261 0-9636769-3-8
- [19]. FRISCH., E., NIELSEN A.B., HOLDRE A.J., 2000, *Gauss View User's Reference*, Version 2.0, Gaussian Inc., U.S.A., 09636769-5-4
- [20]. BRIDGEMAN, A., 2005, *Introduction to High Resolution Spectroscopy*, The University of Hull, <http://www.hull.ac.uk/chemistry/spectroscopy/index.php?res=high&tab=3>, [Ziyaret Tarihi: 14 Ocak 2007].
- [21]. AYGÜN E. ve ZENGİN M., 1998, *Atom ve Molekül Fiziği*, Barışcan Ofset, Ankara, 975-95625-0-2
- [22]. <http://www3.gazi.edu.tr/webnkaracaninorglabmm.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 17 Ocak 2007].
- [23]. FORESMEN, J.B. AND FRISCH A.E., 1996, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p114., 0-9636769-3-8
- [24]. HINCHLIFFE.A.UMIST, Manchester; M60 1D, UK John Willey and Sons P55
- [25]. FORESMEN, J.B. ve FRISCH A.E., 1995-96, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p,114,115 0-9636769-3-8
- [26]. LEVINE, I.N., 2000, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall.Inc.Upper Saddle River, United States of America, 0-13-685512-1
- [27]. JENSEN, F., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, England, 0 471 98085 4 (hbk) ; 0 471 98425 6 (pbk)



- [28]. HAKEN. H and WOLF, H.C, *Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve teoriye Giriş*, Değişim yayınları, 975-8289-26-8
- [29]. KARAOĞLU, B., 1998, *Kuantum Mekaniği Giriş*, Güven Yayın, Avcı Ofset
- [30]. SHERRILL, C. DAVID, *An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory*, Georgia Institute of Technology, <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.html>, [Ziyaret Tarihi: 26 Nisan 2006].
- [31]. <http://hermes.phys.uwm.edu/projects/elecstruct/hermsk/HF/HF.Theory3.html>, [Ziyaret Tarihi: 21 Nisan 2006].
- [32]. ARAGON, S., *Density Functional Theory: A primer*, Materials and Process Simulation Center, <http://www.wag.caltech.edu/PASI/lectures/SFSUElectronicStructure-Lect-6.doc>, [Ziyaret Tarihi: 21 Ocak 2007].
- [33]. OPPEL, M., 2002, *DFT – Density functional theory*, Freie Universitat Berlin Userpages Department of Chemistry, [userpage.chemie.fu-berlin.de/~manz/wwwuserpageoppeldft.pdf](http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~manz/wwwuserpageoppeldft.pdf), [Ziyaret Tarihi: 21 Ocak 2007].
- [34]. KARACAN, N., *Molekül Modelleme*, Gazi Üniversitesi, <http://www3.gazi.edu.tr/webnkaracaninorglabmm.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 17 Ocak 2007].
- [35]. *Normal Modes of Vibration*, Middlebury College, <http://cat.middlebury.edu/~chem/chemistry/ch2cl2/vib.html>, [Ziyaret Tarihi: 27 Ocak 2007].
- [36]. NAKAMATO, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, U.S.A., 0-471-01066-9
- [37]. *The Rotation / Vibration Spectrum of HCl*, University of Florida Department of Chemistry, [http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L\\_f00/hcl/hcl\\_il.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L_f00/hcl/hcl_il.html), [Ziyaret Tarihi: 28 Ocak 2007].
- [38]. TUZUN, R. E., NOID D. W., SUMPTER B. G., YANG C., 2002, Normal Coordinate Analysis for Polymer Systems: Capabilities and New Opportunities, *Macromolecular Theory and Simulations*, 11, 711-728
- [39]. *Normal coordinate analysis*, NC State University Department of Chemistry, <http://chsfpc5.chem.ncsu.edu/~franzen/nca/background/background.html>, [Ziyaret Tarihi: 24 Ocak 2007].

- [40]. MICHIGAN STATE UNIVERSITY, [http:// www.cem.msu.edu ~ cem333 / Week06.pdf](http://www.cem.msu.edu/~cem333/Week06.pdf), [Ziyaret Tarihi:28 Kasım 2006]
- [41]. Tan X. ve Salama F., 2005, Cavity halka-down spectroscopy and theoretical calculations of the  $S_1(^1B_{3u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$  transition of jet-cooled perylene, *The Journal of Chemical Physics*, 122, 084318
- [42]. M.D.Halls, J. Velkovski, H.B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.*, 105 (2001) 413
- [43]. NIST, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>, [Ziyaret Tarihi:22Aralık 2006]
- [44]. ÖZEL A.E., KECEL S., AKYÜZ S., Molecular structure and vibrational assignment of 2-, 4-, 6- methylquinoline by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations, *Vibrational Spectroscopy*, 42 (2006), 325-332
- [45]. PUVIARASAN N., ARJUNAN V., MOHAN S., 2004, FTIR and FT-Raman Spectral Investigations on 4-Aminoquinoline and 5-Aminoquinoline, *Turk J Chem*, 28 (2004) , 53 - 65.
- [46]. AKYÜZ S., BULAT T., ÖZEL A.E., BAŞAR G., 1997, FT-IR and laser Raman spectroscopic investigation of transition metal halide complexes of benzidine, *Vibrational Spectroscopy*, 14 (1997), 151-154
- [47]. BALCI K., AKYÜZ S., 2005, A theoretical vibrational spectroscopic study with density functional theory and force field refinement calculation methods on free 4-aminopyrimidine molecule, *Journal of Molecular Structure*, 744-747 (2005), 909-919

## ÖZGEÇMİŞ

SEFA ÇELİK

1983 İstanbul doğumlu SEFA ÇELİK, ilk ve orta öğrenimini 1989-1997 yılları arasında Tevfik Bey İlköğretim okulunda, lise öğrenimini 1997-2000 yılları arasında İstanbul Esenyurt lisesinde bitirmiştir. Sefa Çelik 2000 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümüne girmiş ve 2004 yılında Fizik Bölümünden ilk on içerisinde mezun olmuştur. Yüksek Lisans öğrenimine 2004-2005 öğretim döneminde İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalında başlamıştır.