

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr.Mehmet KARABACAK danışmanlığında, Mehmet ÇINAR tarafından hazırlanan “2, 4 ve 6-Kloronikotinic Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 03/08/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Mustafa KURT (İkinci danışman)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK (Danışman)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Dilek KARAGÖZ	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	4
2.1.1. Molekül Titreşimleri.....	4
2.1.2. İnfrared Spektroskopisi.....	6
2.2. İnfrared Soğurma Teorisi ve Moleküler Titreşimler.....	10
2.2.1. İnfrared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu.....	10
2.2.2. Seçim Kuralları.....	15
2.3. Moleküler Simetri ve Grup Teori.....	18
2.3.1. Simetri Nokta Grupları.....	22
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	23
2.5. Grup Frekansları.....	24
2.5.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler.....	25
2.6. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	28
2.6.1. Gerilme Titreşimi.....	28
2.6.2. Açık Bükülme Titreşimleri.....	28
2.6.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme.....	29
2.7. Raman Spektroskopisi.....	31
2.7.1. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi.....	31
2.7.2. Raman Spektrumu.....	33
2.7.3. Normal Raman Piklerinin Şiddeti.....	33
2.7.4. Analitik Uygulamalar.....	35

2.8. İyon ve Ligand Titreşimleri	38
2.9. Kuantum Mekanik ve Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar	39
2.9.1. Moleküler Modelleme	39
2.9.2. Kuantum Mekanik	39
2.9.2.1. <i>Schrödinger Denklemi</i>	39
2.9.2.2. <i>Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı</i>	41
2.9.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar	42
2.9.3.1. <i>Ab-initio Metodu</i>	43
2.9.3.2. <i>Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)</i>	46
2.9.3.3. <i>Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT)</i>	50
2.9.3.4. <i>B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi</i>	53
2.9.3.5. <i>Yarı – Ampirik Yöntemler</i>	54
2.9.4. LCAO/MO Metodu	55
2.9.5. Atomik Orbitaller (AO)	58
2.9.5.1. <i>Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO)</i>	58
2.9.5.2. <i>Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO)</i>	59
2.9.6. Temel Setler	62
2.9.6.1. <i>Split-Valans</i>	66
2.9.6.2. <i>6-31G(d) Temel Seti</i>	67
2.10. Geometrik Optimizasyon	69
2.11. Gaussian 03 Programı	72
3. MATERYAL ve METOT	73
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler	73
3.1.1. İnfrared Spektrometresi	73
3.1.2. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)	76
3.1.3. Raman Spektroskopisi	78
3.1.4. İnfrared Spektrumlarının Alınması İçin Numune Hazırlanması	79
3.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Hesaplama Yöntemleri	82
3.2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF) ...	82
3.2.3. SQM metodu	83
4. BULGULAR	86
4.1. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Bulunması	86

4.2. 2 ve 6-CNA Moleküllerinin IR ve Raman Spektrumları.....	86
4.3. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması	90
4.4. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri	92
4.5. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri	105
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	123
6. KAYNAKLAR.....	124
6.1. İnternet Kaynakları	128
ÖZGEÇMİŞ.....	129

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2, 4 ve 6-KLORONİKOTİNİK ASİT MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL ve TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ

Mehmet ÇINAR

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Mehmet KARABACAK

2. Danışman: Doç.Dr. Mustafa KURT

Bu çalışmada, 2 ve 6-kloronikotinik asit moleküllerinin infrared ve Raman spektrumları $4000-0 \text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesinde kaydedildi. 2, 4 ve 6- kloronikotinik asit moleküllerinin, Gaussian 03 programıyla yarı-deneysel (AM1), ab-initio (HF) metodu ve DFT metodunu kullanılarak optimize geometrileri elde edildi. 6-31G(d) ve 6-311G(d) temel setlerinde ab initio yöntemler içerisinde Hartre-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) içerisinde B3LYP ve B3PW91 teori düzeylerinde her üç molekülün geometrik yapısı (bağ açıları ve bağ uzunlukları) ve titreşim frekansları hesaplandı. Elde edilen verilerden her bir parametre için korelasyon grafikleri çizilerek hangi metodun deneysel verilere en yakın sonucu verdiği tespit edildi. Buna göre geometrik parametreler için HF metodu B3LTP ve B3PW91 metotlarına göre daha iyi sonuç verirken titreşim frekanslarında en iyi korelasyon B3LYP metodu için elde edildi.

2007, 129 Sayfa

Anahtar kelimeler: 2-kloronikotinik asit, 4- kloronikotinik asit, 6- kloronikotinik asit, IR, Raman, Hartree-Fock, DFT

ABSTRACT

M.Sc Thesis

THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF 2, 4 AND 6-CHLORONICOTINIC ACID MOLECULES BY VIBRATIOANAL SPECTROSCOPY

Mehmet ÇINAR

Afyonkarahisar Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
PHYSICS

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet KARABACAK

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KURT

In this study, infrared and Raman spectra of 2 and 6-chloronicotinic acid were recorded in the region $4000-0\text{ cm}^{-1}$. The geometric optimizations of the 2, 4 and 6-chloronicotinic acid have been calculated by using the ab initio (HF) and DFT methods. The molecular geometry and vibrational frequencies of 2, 4 and 6-chloronicotinic acid in the ground state have been calculated by using the Hartree-Fock and density functional methods (B3LYP and B3PW91) with 6-31G (d) and 6-311G (d) as the basis sets. Calculations were carried out using Gaussian 03 package of program. On the basis of the comparison between calculated and experimental geometric parameters of 2 and 6-chloronicotinic acid HF method gives best correlation than the other methods. Comparison of the observed fundamental vibrational frequencies and calculated results by density functional B3LYP, B3PW91 and Hartree-Fock methods indicates that B3LYP is superior to the Hartree-Fock and B3PW91 approach for molecular vibrational problems.

2007, 129 Pages

Keywords: 2-chloronicotinic acid, 4- chloronicotinic acid, 6- chloronicotinic acid, IR, Raman, Hartree-Fock, DFT

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca benden destek ve yardımını esirgemeyen, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren değerli hocan Yrd. Doç. Dr.Mehmet KARABACAK'a teşekkür ederim. Ayrıca u çalışmamda hem bilgi ve birikimini benden esirgemediğinden hem de çalışmamızda kullandığımız programın temini için Doç.Dr.Mustafa KURT'a teşekkürü borç bilirim.

Mehmet ÇINAR

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
μ	İndirgenmiş kütle
ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
E veya I	Özdeşlik elemanı
σ	Yansıma elemanı
C_n	n-katlı dönü eksenini
S_n	n-katlı dönü-yansıma eksenini
i	Terslenme merkezi
δ	Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı bükülme titreşimi
ν	Gerilme titreşimi
w	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrırma titreşimi
A	Soğurganlık
T	Geçirgenlik

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
2-CNA	2-chloronicotinic acid
4-CNA	4-chloronicotinic acid
6-CNA	6-chloronicotinic acid
HF	Hartree-Fock
DFT	Density Functional Theory
IR	İnfrared

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nikotinic Asit.....	1
Şekil 2. 1 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri	6
Şekil 2. 2 % Geçirgenlik ve soğurma türünde kaydedilmiş spektrum örnekleri	8
Şekil 2. 3 Elektrik dipol momenti.....	10
Şekil 2. 4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi.....	13
Şekil 2. 5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri.....	14
Şekil 2. 6 HCl'nin IR Spektrumu	14
Şekil 2. 7 Özdeşlik işlemi	19
Şekil 2. 8 Terslenme merkezi	20
Şekil 2. 9 H ₂ O molekülünün yansıma düzlemleri	20
Şekil 2. 10 C _n n-katlı dönme eksenini	21
Şekil 2. 11 S _n n-katlı dönü-yansıma işlemi	22
Şekil 2. 12 Moleküler Titreşim Türleri.....	30
Şekil 2. 13 Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olayının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	32
Şekil 2. 14 Raman saçılması.....	33
Şekil 2. 15 Raman spektrometresi	35
Şekil 2. 16 Polarize p ve d kabukları.....	62
Şekil 2. 17 Temel Setlerin Adlandırılması	63
Şekil 2. 18 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü.....	64
Şekil 2. 19 H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler.....	65
Şekil 2. 20 Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişki diyagramı.....	65
Şekil 2. 21 3 -21G temel setinde Karbon atomu için çıkış dosyası.....	66
Şekil 2. 22 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.....	69
Şekil 2. 23 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri	70
Şekil 3. 1 Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi	75
Şekil 3. 2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....	78
Şekil 3. 3 KBr'nin IR spektrumu.....	81
Şekil 3. 4 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki	83
Şekil 4. 1 2-CNA molekülüne ait Raman spektrumu	87

Şekil 4. 2 2-CNA molekülünün geçirgenlik türünde kaydedilmiş IR spektrumu	87
Şekil 4. 3 2-CNA molekülünün soğurma türünde kaydedilmiş IR spektrumu.....	88
Şekil 4. 4 6-CNA molekülüne ait Raman spektrumu	88
Şekil 4. 5 6-CNA molekülünün geçirgenlik türünde kaydedilmiş IR spektrumu	89
Şekil 4. 6 6-CNA molekülünün soğurma türünde kaydedilmiş IR spektrumu.....	89
Şekil 4. 7 Sırasıyla 2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin en uygun geometrisi	90
Şekil 4. 8 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri	101
Şekil 4. 9 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	102
Şekil 4. 10 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri	103
Şekil 4. 11 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	104
Şekil 4. 12 2-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları.....	118
Şekil 4. 13 4-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları.....	119
Şekil 4. 14 6-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumlar.....	120
Şekil 4. 15 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri	121
Şekil 4. 16 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri	122

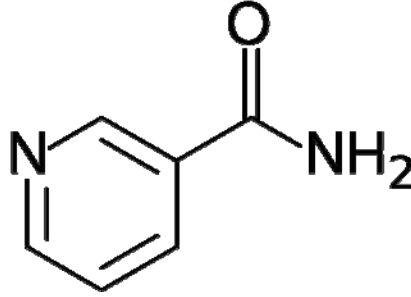
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	4
Çizelge 2.2 İnfared spektral bölge	9
Çizelge 2.3 Simetri elemanları ve simetri işlemleri	19
Çizelge 2.4 Grup Frekansları.....	25
Çizelge 2.5 İnorganik iyonların karakteristik Raman frekansları	37
Çizelge 2.6 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı	45
Çizelge 4. 1 C _s nokta grubuna ait karakter tablosu.....	86
Çizelge 4. 2 2-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	91
Çizelge 4. 3 4-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	91
Çizelge 4. 4 6-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	92
Çizelge 4. 5 2-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.	95
Çizelge 4. 6 2-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.	96
Çizelge 4. 7 4-CNA molekülü için HF ve DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.....	97
Çizelge 4. 8 4-CNA molekülü için HF ve DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.....	98
Çizelge 4. 9 6-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.	99
Çizelge 4. 10 6-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.	100

Çizelge 4. 11 2-CNA molekülünün deneysel ve 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})].	109
Çizelge 4. 12 2-CNA molekülünün deneysel ve 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})]. ..	110
Çizelge 4. 13 2-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri	111
Çizelge 4. 14 4-CNA molekülünün 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})].	112
Çizelge 4. 15 4-CNA molekülünün 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})].	113
Çizelge 4. 16 4-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri	114
Çizelge 4. 17 6-CNA molekülünün deneysel ve 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})]. ..	115
Çizelge 4. 18 6-CNA molekülünün deneysel ve 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})]. ..	116
Çizelge 4. 19 6-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri	117

1. GİRİŞ

Niyasin olarak ta bilinen nikotinik asit veya B3 vitamini suda çözünür bir vitamindir. Türevleri olan NADH, NADPH, NAD ve NAD⁺ hücrelerde enerji metabolizması, nükleik asit, protein, yağ ve karbonhidrat metabolizmasında gereksinim duyulan zorunlu bir vitamindir. Vitamin B3 terimine niyasinamit de dâhil edilir çünkü bu bileşik vücuda alındıktan sonra niyasine dönüşür.



Şekil 1.1. Nikotinik Asit

Niyasin kan dolaşımını düzenler, sağlıklı bir deri sağlar ve santral sinir sisteminin çalışmasına yardımcı olur. Beyin ve hafızanın ileri fonksiyonlarını denetlemesinden dolayı şizofreni ve diğer zihinsel hastalıklarda tedavi edici rol oynar. Kan kolesterolünü ve trigliseridini yan etki olmadan emniyetle düşürebildiği için tpta sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak niyasinin kullanımında doz ayarlaması iyi yapılmalıdır (İnt.Kyn. 1).

Niyasinin aşırı eksikliği insanlarda pellegra adı verilen ve sinir sisteminde fonksiyon bozukluğu, mide-bağırsak sistemi bozukluğu, ishal, zihin bulanıklığı, depresyon, ve ağır dermatit ve çeşitli cilt lezyonları ile karakterize bir hastalık oluşur. Niyasinin kısmî eksikliği ise metabolizma yavaşlamasına ve soğuğa dayanıksızlığa yol açar. Çok yüksek kullanımı halinde niyasin makulopatisi denen makula ve retina kalınlaşması meydana gelir, bunun sonucunda bulanık görme ve körlük olur (Gass 1973).

Bugüne kadar araştırılan birçok kompleksin yapısı göstermiştir ki nikotinik asit ve bunun türevleri carboxylate grubuyla pyridyl N atomlarında birleştirici bir ligand olarak etki etmektedir (Gao et.al. 2004). Yapı olarak düzlemsel bir pridin halkasından ve buna bağlı

karboksilik asit grubundan oluşur. Dolayısıyla pridin karboksilik asitler grubunda yer almaktadır. Pyridine carboxylic asitler üzerine birçok makale yapılmış ve bunların titreşim spektrumları (Spinner 1988), SERS (surface enhanced Raman spectroscopy) etkisi (Noda and Sala, 1987) ve bir çok ligand bileşiği biyolojik özellikleriyle birlikte incelenmiştir (Seifriz et.al. 1999).

Nikotik asit ve türevleri iyi biyolojik aktiviteye ve uygun bağlanma modlarına sahiptir. Bu yüzden son 40-50 yılda sıklıkla çalışılmaktadır. Katı fazdaki nikotik asit için ilk çalışmalar 1953 te yapılmış (Wright and King, 1953) ve takip eden yıllarda bu çalışma geliştirilmiştir (Kutoglu and Scheringer, 1983). Wang ve Fang (Wang and Fang, 2006) sulu çözeltideki pridin karboksilik asit türevlerinden isonikotik asit ve nikotik asit moleküllerinin UV-Raman spektrumlarını almış ve DFT hesaplamaları ile çalışmalarını desteklemişlerdir. Yine sulu çözeltideki pridin karboksilik asitleri Sala ve arkadaşları (Sala et.al. 2001) Raman spektroskopisi ile çalışmış ve elde ettikleri titreşim spektrumlarını ve diğer özellikleri Hartree- Fock (HF) ve ikinci derece Müller-Plesset (MP2) pertürbasyon metotları ile teorik olarak desteklemişlerdir. Kozcon ve arkadaşları, (Koczon' et al. 2003) picolinic, nicotinic ve isonicotinic asit molekülleri için her bir molekülün temel titreşimlerinde N atomunun karboksilik asit üzerine etkisini incelemişlerdir. IR ve Raman spektroskopisi tekniklerini kullandıkları bu çalışmalarında, elde ettikleri sonuçları B3PW91/6-311++G** teori düzeyinde hesaplamalar ile karşılaştırmışlardır. Ayrıca son zamanlarda nikotikasit türevlerinin metal halojen kompleksleri geniş bir şekilde çalışılmıştır (Ataç 2002, Bardak 2005, Swiderski et al. 2006).

Yapılan literatür taraması sonucunda 2, 4 ve 6-kloronikotik asit (2, 4 ve 6-chloronicotinic acid, 2, 4 ve 6-CNA) molekülleri için bugüne kadar yapılmış herhangi bir teorik ve spektroskopik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada 2 ve 6-kloronikotik asit moleküllerinin infrared spektrumları 4000–400 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Aynı moleküller için Raman spektrumu 4000–0 cm^{-1} aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Ayrıca X-ray crystallography metoduyla moleküler yapısı aydınlatılan 2 ve 6- kloronikotik asit moleküllerinin (Souza et. al. 2005, Long et.al 2007) deneysel verileri programa tanıtılarak optimum geometrisi elde edildi. Bu

değerler kullanılarak Gaussian 03 programıyla, ab initio yöntemlerden Hartree-Fock (HF) ve DFT (yoğunluk fonksiyon teorisi) teori düzeyleri ve 6-31G(d) ve 6-311G(d) baz setleri kullanılarak geometrik parametreler (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açılar) titreşim dalga sayıları hesaplandı. GaussView programı kullanılarak temel titreşimler işaretlendi. Deneysel sonuçlardan ve hesaplamalardan elde edilen uygun korelasyon üzerine şu ana kadar herhangi bir teknik ile yapısı aydınlatılmayan 4-kloronikotinik asit molekülünün optimum geometrisi ve titreşimleri belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

2.1.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının tayininde kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler (Woodward 1972). Bu incelemenin sonucunda molekülün yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgilerle birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) (Chang 1971).

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Chang, 1971)

λ (Dalga Boyu)	Bölgesi	Spektroskopisi	Frekans(Hz)
300m-3m	Radyo Frekans	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
30m- 0.3 m	Mikrodalga	ESR ve Moleküler Dönme	$10^{10} - 10^{12}$
300 μ m-1 μ m	Infrared	Moleküler Dönme ve Titreşim	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$
1 μ m- 300A ⁰	Görünür veya Mor ötesi (UV)	Elektronik Geçişler Dış e-	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$
100- 0.3A ⁰	X- Işınları	Elektronik Geçişler İç e-	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli

bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen 1971). Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born - Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (2.1)$$

titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir (Bransden and Joachim 1983). Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} + \Delta E_{elek} \quad (cm^{-1}) \quad (2.2)$$

ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise;

$$\Delta E_{elek} = \Delta E_{tit} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

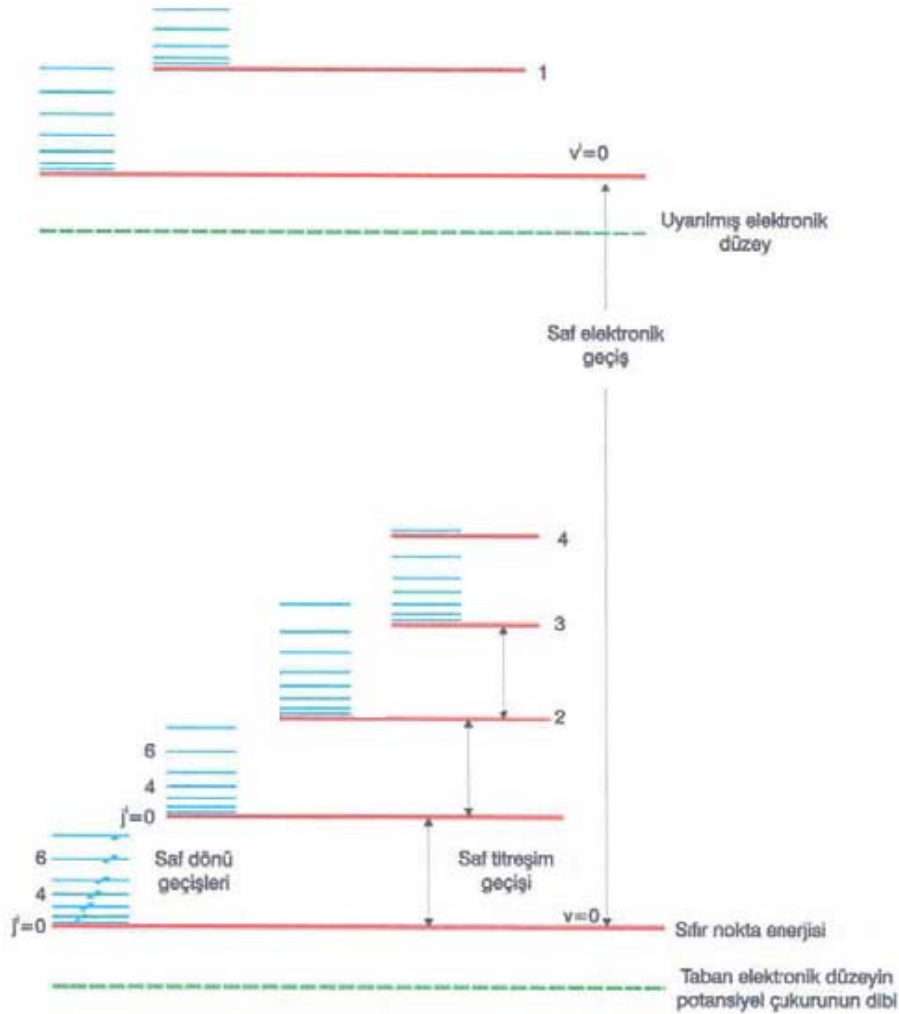
şeklinde ifade edilir (Banwell 1983).

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga Spektroskopisi ve Uzak İnfrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100µm-1µm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bantları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1' de verilmiştir.

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir

elektronik seviyenin altındaki noktali çizgilerle gösterilmis aksener mutlak sifir sicakliginda sifir nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasindaki gecislerin izinli mi yasak mi olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu sirada molekölün simetrisi de belirlenebilir.



Şekil 2. 1 İki atomlu bir moleköl için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri (Nakamoto 1997)

2.1.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. IR spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir.

Farklı fonksiyonel gruplar IR ışıması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin, katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR ışınları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 1300-10 \text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78-100 \mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla, yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı ($\bar{\nu}$) ya da dalga boyu (λ) ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta sığışan dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içerisindedir. Dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişki;

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} 10^4 \quad (2.4)$$

şeklindedir.

IR absorpsiyon verileri, x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı, y eksenini % Geçirgenlik (Transmittance) ya da soğurma yoğunluğu (Absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.2’de tanımlamalara uygun örnek bir IR spektrumu görülmektedir.

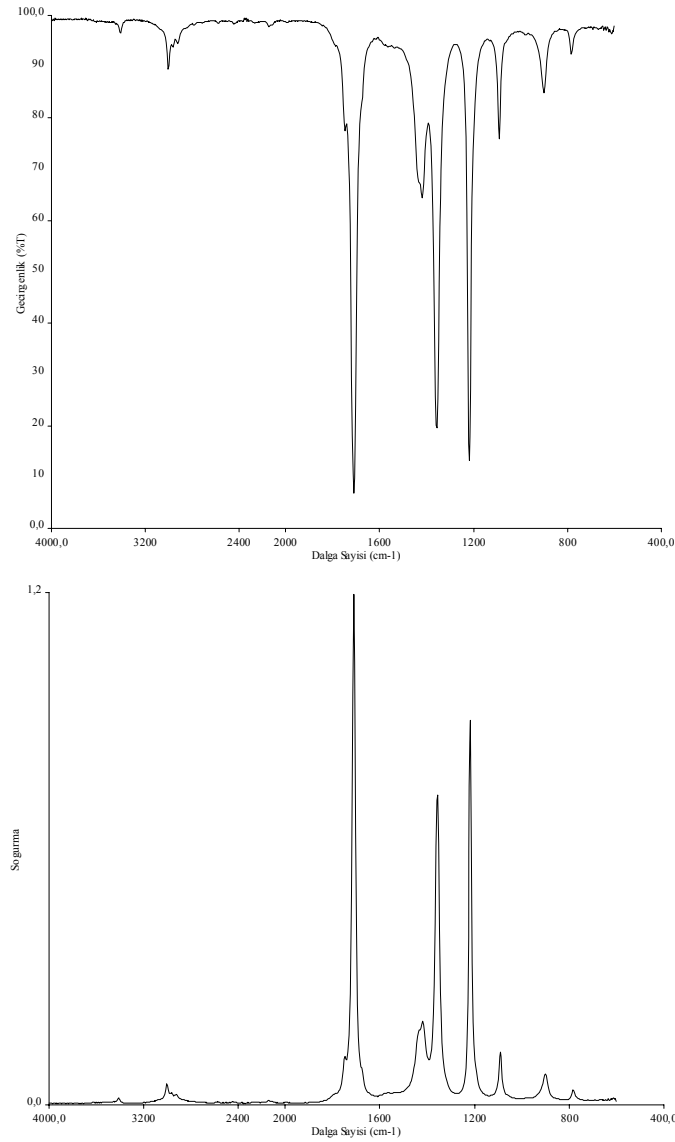
% Geçirgenlik, T, örneğe gelen ışının şiddetinin (I_0) örnekten geçen ışının şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A, ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.5)$$

% Geçirgenlik ölçekli spektrumlar şiddetli ve zayıf bantlar arasında %0-%100 karşılaştırması yaparak net bir belirleme sağlarken, soğurma bölgesi sıfırdan başlayıp sonsuza uzandığı için netlik azalmaktadır. IR spektrumlarında dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta; aynı örnek için farklı spektrum profillerinin elde edilmesidir. Bu farklılıklar dalga sayısı ekseninde değil de şiddetler bakımından ortaya çıkmaktadır ve bu durumun spektrumlar alınırken kontrol edilmesi gerekir (Bardak 2005).

IR spektroskopisi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir (Atkins 1985).

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda molekülün $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer. IR spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2. 2 % Geçirgenlik ve soğurma türünde kaydedilmiş spektrum örnekleri

Çizelge 2.2 İnfrared spektral bölge

Bölge	λ (μm)	ν (cm^{-1})	ν (Hz)	Enerji(E)
Yakın IR	0,78–2,5	12800–4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$	10-37Kcal/mol
Orta IR	2,5–50	4000–200	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6 \cdot 10^{12}$	1-10Kcal/mol
Uzak IR	50–1000	200–10	$6 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{11}$	0,1-1Kcal/mol

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV spektrometre aletleri ile çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlendiği, en önemli olan ve en çok kullanılan bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir. Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Optik materyallerin ve kaynakların özelliklerini incelemede, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır.

2.2. İnfared Soğurma Teorisi ve Moleküler Titreşimler

2.2.1. İnfared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu

Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık, iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı döneç gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

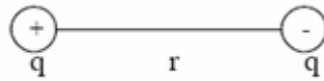
$$E_{it} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.6)$$

olarak verilir.

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması şarttır. Aksi halde IR aktif değildir.

Elektrik Dipol Moment;

Birbirine eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol momentini oluşturur (Şekil 2.3.).



Şekil 2. 3 Elektrik dipol momentini

Buna göre, HCl gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin elektrik dipol momentini söyleyebiliriz. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece, atomlar arası uzaklık olan r değiştiğinde molekülün dipol momentini de değiştirecektir. Tanım olarak, elektrik dipol vektörü $\vec{\mu}$ veya koya μ olarak yazılır,

$$\vec{\mu} = q\vec{r} = qr\hat{u}_r \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada q , elektrik yükü, \vec{r} , yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörü ve \hat{u}_r de bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Bir moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştikçe, elektrik dipol momentini de değiştirir. Dipol momentinin değişmesi ise infrared spektrumun gözlenmesine neden olur. Yani;

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.8)$$

olduğu durumda, infrared ışınım, madde tarafından soğurulur.

Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali şu şekilde verilir;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \quad (2.9)$$

ψ_n ve ψ_m sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır. $\vec{\mu}$ ise elektrik dipol momentidir. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momentine sahipse, elektrik dipol momentini molekülü oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısalmasıyla değişir ve şöyle verilir;

$$\mu_{(r)} = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)q + \dots \quad (2.10)$$

μ_0 : Daimi elektrik dipol moment

$$q = r - r_e$$

r_e : Denge durumundaki bağ uzunluğu

(2.10) ifadesinin ilk iki teriminden sonrasını ihmal edip (2.9) denkleminde yerine yazarsak;

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \right] \psi_m dr \\ \mu_{nm} &= \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \psi_m dr \end{aligned} \quad (2.11)$$

Buradan anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentinin bileşenlerinin en az birinde mutlaka değişim olmalıdır. Basit harrmonik osilatör için seçim kuralı $\Delta \mathcal{G} = \pm 1$ dir. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurulmalar şeklinde olması ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir. Ancak bu oldukça zor bir durumdur. Tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırları biraz daraltılarak (2.10) denklemindeki üçüncü terim de hesaba katılırsa;

$$\frac{d^2 \mu}{dr^2} \int \psi_n^* q^2 \psi_m dr \quad (2.12)$$

şeklinde bir integralin daha göz önünde tutulması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dâhil edilmesi ile $\Delta \mathcal{G} = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri olur. Bununla beraber daha büyük mertebeden terimlerin katkısı oldukça azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen $\Delta \mathcal{G} = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta \mathcal{G} = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber $\Delta \mathcal{G} = 0 \rightarrow 1$ geçişleri bunlardan daha baskındır.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. $\Delta \mathcal{G} = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta \mathcal{G} = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmalarının bir sonucu olduğu düşünülebilir.

Bir basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi;

$$V_{(r)} = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (2.13)$$

şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayabilen bir ifade olan Morse potansiyeli;

$$V_{(r)} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (2.14)$$

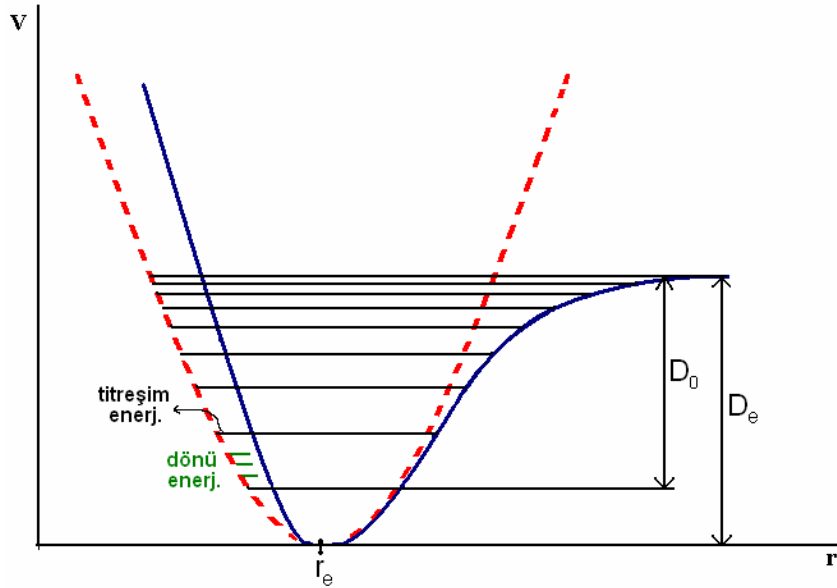
$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang 1971).

D_e : Spektroskopik ayrışma enerjisi

D_0 : Kimyasal ayrışma enerjisi

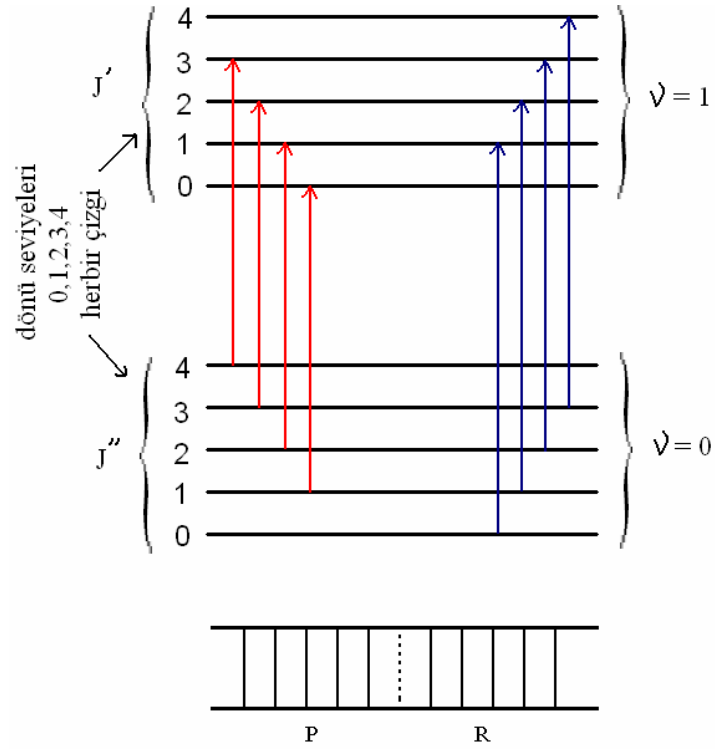
$$D_e - D_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} : \text{Sıfır nokta enerjisi}$$

Şekil 2.4'ten de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine incelikle bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülür. Şekil 2.5'te titreşimsel geçişler arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişleri görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabilmemize rağmen daha çok bantlar şeklinde tarif etmemiz doğru olur (Bardak 2005).

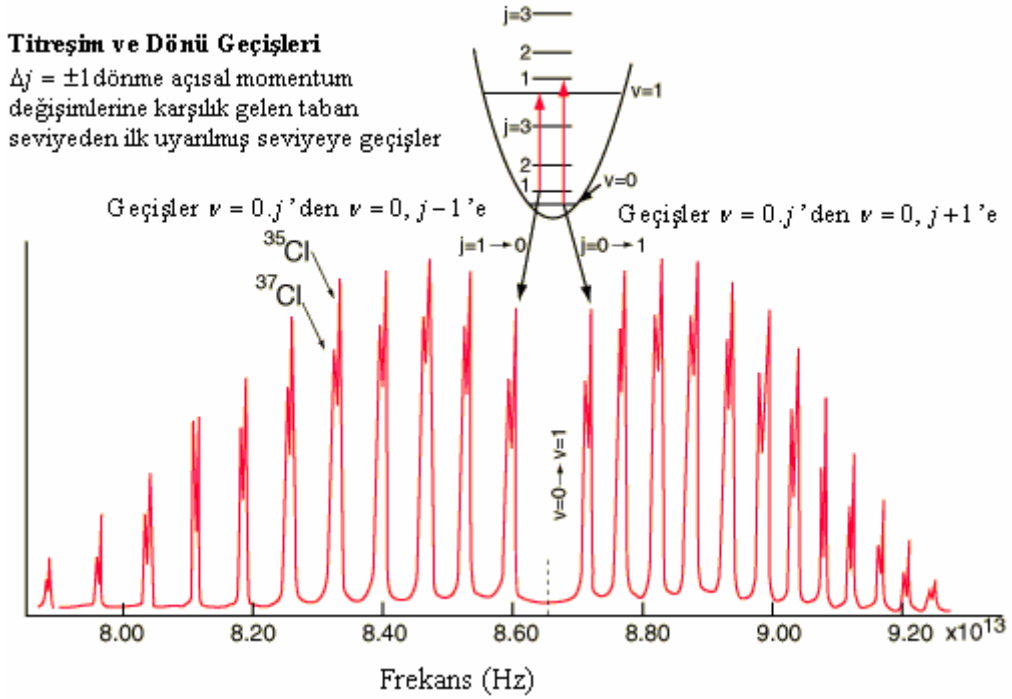


Şekil 2. 4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi

Yukarıda da belirtildiği gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler $\Delta v = \pm 1$ kuantize durumları almakla birlikte dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J olmak üzere J değerleri için de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $v = 0 \rightarrow 1$ iken J değerleri, aynı da kalabilir $J \rightarrow J + 1$ ve $J \rightarrow J - 1$ durumlarını da alabilir. Şekil 2.6 da HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır



Şekil 2. 5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri



Şekil 2. 6 HCl'nin IR Spektrumu (İnt. Kyn. 2)

Burada görüldüğü gibi belirli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik aslında yukarıda görülmekte olan tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri tümünde $J = 0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir.

- 1) $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu P bölgesi
- 2) $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu R bölgesi
- 3) J değerlerinin değişmediği Q bölgesi

P bölgesi çizgileri; Q bölgesinin düşük enerji kenarı, R bölgesi de yüksek enerji kenarıdır. Q bölgesinde ise çizgiler gözlenmez çünkü bu bölgede geçişler yasaktır. Çizgilerin şiddeti HCl molekülünün ışıma maruz kaldığı esnadaki yerine ve ışın ile HCl moleküllerinin etkileşmesine ve dönme durumlarının denge popülasyonuna bağlıdır.

Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir piktir. N atomlu bir molekül için $3N-6$ temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendini özel bir pikle ortaya koyar. Bununla beraber, spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometrelerle, Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometrelerle kaydedilir.

2.2.2. Seçim Kuralları

Hem titreşip hem de dönen bir molekül için geçiş dipol momentini integrali;

$$\mu^{g'g''} = \int \psi_{g'}^{g'*} \mu \psi_{g''}^{g''} dr \quad (2.15)$$

$$\psi_{tit,dön} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.16)$$

$$\psi_{tit,dön} = \psi_{tit} \frac{r-r_e}{r} \psi_{dön(\theta,\phi)} \quad (2.17)$$

(2.15) eşitliğinin açık şekli

$$\mu^{gJM',gJM''} = \int \psi_{iti}^{g*} \mu(r) \psi_{iti}^g dr \int \int_{\theta \phi} \psi_{dön}^{JM'*} \mu(\theta, \phi) \psi_{dön}^{JM''} \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.18)$$

Küresel koordinatlarda;

$$\mu(\theta, \phi, r) = \mu(r) \mu(\theta, \phi) \quad (2.19)$$

titreşim ya da μ 'nün harmonik olmayan terimi ihmal edilirse aşağıdaki seçim kuralları geçerli olur.

$$\Delta g = \pm 1 \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Hem titreşim hem de dönme hareketi yapan bir molekülün, Şekil 2.5 te seviyeler diyagramı da verilmiş olan, enerjisi göz önünde tutulduğunda aşağıdaki ifadeler verilebilir.

1. Merkezkaç kuvvetiyle olan bükülmeler yüzünden dönmeye açığa çıkan enerji hesaba katılmalıdır.

$$E_{dön} = B(J(J+1)) - DJ^2(J+1)^2$$

2. B dönme sabiti $\frac{1}{r^2}$ ile orantılıdır. Bu büyüklüğün ortalama değeri $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$, $\frac{1}{r_e^2}$ ile aynı değildir. r_e denge uzaklığıdır. Böylece titreşim genliğine bağlı

D'nin ve B'nin değerlerini titreşim kuantum sayısı g olmak üzere;

$$B_g = B_e - \alpha \left(g + \frac{1}{2} \right) \quad (2.20)$$

$$D_g = D_e + \beta \left(g + \frac{1}{2} \right) \quad (2.21)$$

α ve β birer sabittir. g indisi g . titreşimi ifade eder ve e , daha az titreştiği varsayılan bir durumu ifade eder. Buradaki D_e , spektroskopik ayrışma enerjisi D_e değildir.

3. Gerçekte moleküller basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. Bu yüzden harmonik olmayan durumlar için de düzeltmeler yapılmalıdır.

$$E_{iti} = \left(g + \frac{1}{2} \right) h\nu_e - \chi \left(g + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu_e \text{ erg.s} \quad \text{ya da}$$

$$E_{it} = \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \chi \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\nu}_e \text{ cm}^{-1} \quad (2.22)$$

Burada χ pozitif bir sabit ve $\bar{\nu}_e$ gerçek frekanstır ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$\bar{\nu}_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ : indirgenmiş kütlelerdir.

Molekülde titreşim ve dönmenin birlikte olduğu bir durum için enerji ifadesinin yeni şekli;

$$E_{td} = B_g(J(J+1)) - D_g J^2(J+1)^2 + \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \chi \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\nu}_e \quad (2.23)$$

Bir titreşim dönme spektrumundaki her bir çizgi genellikle özel bir dönme ve titreşim seviyesinden diğer birine moleküler bir geçişe karşılık gelir. Merkezil bozulma ve harmonik olmama durumları ihmal edildikten sonra bu geçişlerde enerji değişimi;

$$\Delta E_{td} = B_{g'} J'(J'+1) + \left(\mathcal{G}' + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - B_{g''} J''(J''+1) - \left(\mathcal{G}'' + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e \quad (2.24)$$

$$\mathcal{G}' - \mathcal{G}'' = 1 \quad \text{ve} \quad J' - J'' = 1$$

$$\mathcal{G}' = \mathcal{G}'' + 1 \quad \text{ve} \quad J' = J'' + 1 \quad (2.25)$$

$$\Delta E_{td} = B_{g'}(J''+1)(J''+1+1) + \left(\mathcal{G}'' + 1 + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - B_{g''} J''(J''+1) - \left(\mathcal{G}'' + \left(\frac{1}{2} \right) \right) \bar{\nu}_e \quad (2.26)$$

$$= B_{g'}(J''^2 + 2J'' + J'' + 2) + \left(\mathcal{G}'' + \frac{3}{2} \right) \bar{\nu}_e - B_{g''}(J''^2 + J'') - \left(\mathcal{G}'' + \left(\frac{1}{2} \right) \right) \bar{\nu}_e \quad (2.27)$$

$$\Delta E_{td} = \bar{\nu}_e + 2B_{g'} + (3B_{g'} - B_{g''})J + (B_{g'} - B_{g''})J^2 \quad (2.28)$$

Eğer $B_{g'} = B_{g''} = B$ olarak alınırsa

$$\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B + 2BJ \quad (2.29)$$

olur.

Burada J , alçalan seviyelerin dönme kuantum sayısı olarak bilinir. Titreşim spektrumları P ve R bölümü olmak üzere iki kısma ayrılır. $J' = J'' - 1$ ve buna karşılık gelen $\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e - 2BJ$ olduğu P bölümü ve $J' = J'' + 1$ ve buna karşılık gelen $\Delta E_{id} = \bar{\nu}_e + 2B(J + 1)$ olduğu R bölmeleridir. Yani P bölümündeki geçişlerde J 'nin değeri bir basamak küçülmüş R bölümündeki geçişlerde J 'nin değeri bir basamak büyümüştür (Chang 1971).

2.3. Moleküler Simetri ve Grup Teori

Atom ve moleküllerde Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomu ve hidrojen molekül iyonu için tamamen çözülebilir. Genelde atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını incelemek, yaklaşıklık metotları uygulanmasına rağmen oldukça zordur. Bununla birlikte moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak, dalga fonksiyonları ve enerjileri gibi oldukça yararlı bilgiler Schrödinger denklemi çözülmeksizin elde edilebilir. Bunun yanında dalga fonksiyonlarının simetrilerinden spektroskopik geçişlerin olasılıklarını tahmin edebiliriz (Kecel 2005).

Simetri işlemi simetri elemanına uygulanır. Simetri işlemi sonunda molekül hareket etmez yani kütle merkezi yer değiştirmez. Bu işlem sonunda molekül ilk durumundan ayırt edilemeyecek (yani ilk durumuna eşit veya özdeş) bir duruma gelir. Bir moleküle simetri işleminin uygulanabilmesi için simetri elemanına sahip olması gerekir.

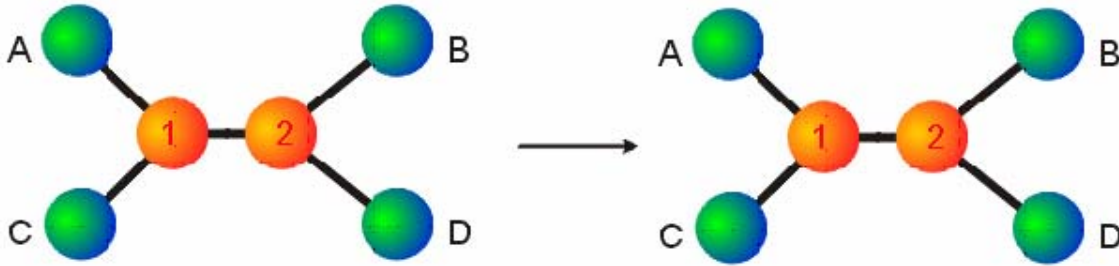
Simetri elemanı: Nokta, doğru, düzlem gibi geometrik niceliklerdir.

Simetri işlemi: Yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar ve simetri elemanına uygulanır. Simetri elemanına birden fazla işlem uygulanabilir.

Çizelge 2.3 Simetri elemanları ve simetri işlemleri

Simetri Elemanı	Simetri İşlemi
E (Özdeşlik elemanı)	E (Özdeşlik işlemi): 360° derece dönü
i (Terslenme elemanı)	i (Terslenme işlemi): $i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$
σ (Yansıma elemanı)	σ (Yansıma işlemi): $\sigma^{xy}(x, y, z) = (x, y, -z)$ $\sigma^{xz}(x, y, z) = (x, -y, z)$ $\sigma^{yz}(x, y, z) = (-x, y, -z)$
C_n (n katlı dönü eksenini)	C_n : n katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ dönü işlemi
S_n (n katlı dönü eksenini + yansıma düzlemi)	S_n : n katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ dönü + eksene dik düzlemden yansıma işlemi

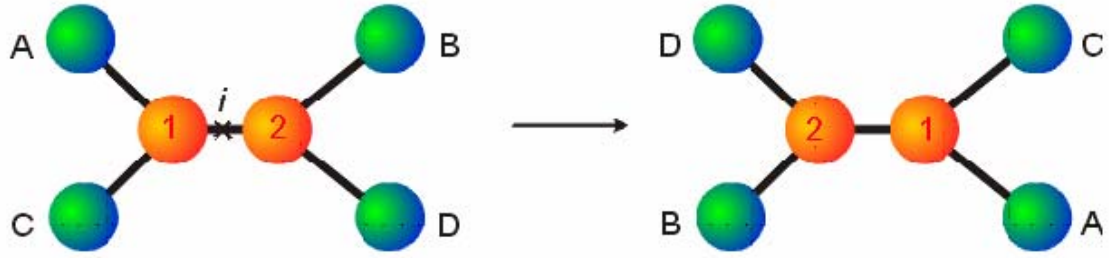
Özdeşlik (Identity) Elemanı (E veya I): Bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 360° döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz. Yani ilk durumuna özdeş duruma gelir. Bu simetri elemanına tüm moleküller sahiptir ve bu elemana özdeşlik elemanı denir, 360 derecelik dönü hareketi de özdeşlik işlemidir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Özdeşlik işlemi

Terslenme merkezi (simetri merkezi, inversiyon center) (i): Eğer moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z) , terslenecek şekilde, yani $(-x, -y, -z)$ olacak şekilde değiştiğinde, molekül orijinal konfigürasyonundan ayırt edilemeyecek bir duruma gidiyorsa molekül terslenme elemanına sahiptir denir. Orijin olarak alınan nokta mutlaka molekülün kütle merkezi olması gerekir. Bu noktaya molekülün terslenme merkezi veya simetri merkezi denir. Molekülün terslenme merkezi ancak molekülün kütle merkezi olabilir (Şekil 2.8).

$i(x,y,z) = (-x,-y,-z)$ ve i^2 özdeşlik elemanını verir.



Şekil 2. 8 Terslenme merkezi

Yansıma elemanı (σ): Eğer molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzleme yansıma düzlemi, yansıma hareketine de yansıma işlemi denir. Düzlemsel olan bütün moleküller en az bir simetri düzlemine sahiptir. Moleküler eksen, molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir ve z eksenini doğrultusuyla belirlenir. Şekil 2.9 da H_2O molekülünün yansıma düzlemleri verilmiştir.

$$\sigma^{xy}(x,y,z) = (x,y,-z)$$

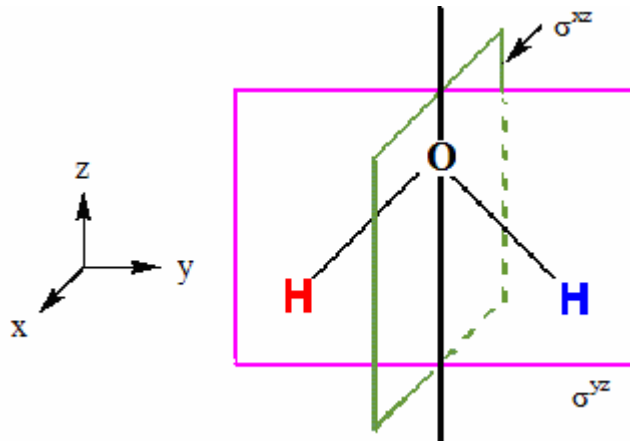
$$\sigma^{xz}(x,y,z) = (x,-y,z)$$

$$\sigma^{yz}(x,y,z) = (-x,y,-z)$$

σ^2 özdeşlik elemanını verir. Yansıma düzlemleri iki çeşittir.

σ_v : Moleküler eksen içeren yansıma düzlemi (düşey düzlem)

σ_h : Moleküler eksene dik yansıma düzlemi (yatay düzlem)



Şekil 2. 9 H_2O molekülünün yansıma düzlemleri

n-katlı dönü eksenini (C_n) (*n*- fold proper rotation axis) : Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan döndürdüğümüzde molekül şeklini değiştirmiyorsa bu eksen molekülün *n*-katlı dönü eksenidir ve molekül *n*-katlı dönü eksenine sahiptir denir. Bir *n*-katlı dönü eksenine dönü işlemi *n*-1 kez uygulanabilir *n*. uygulamada molekül ilk durumuna özdeş duruma gelir (Şekil 2.10).

$$C_n^k; \quad k=1,2,\dots,n \quad k=n \text{ olduğunda } C_n^n = E$$

n-katlı dönü-yansıma eksenini (S_n) (*n*- fold improper rotation axis) : Molekülü *n*-katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ radyan kadar döndürüp, bu eksene dik düzlemden yansıttığımızda molekül şeklini değiştirmiyorsa molekül S_n simetri elemanına sahiptir (Şekil 2.11).

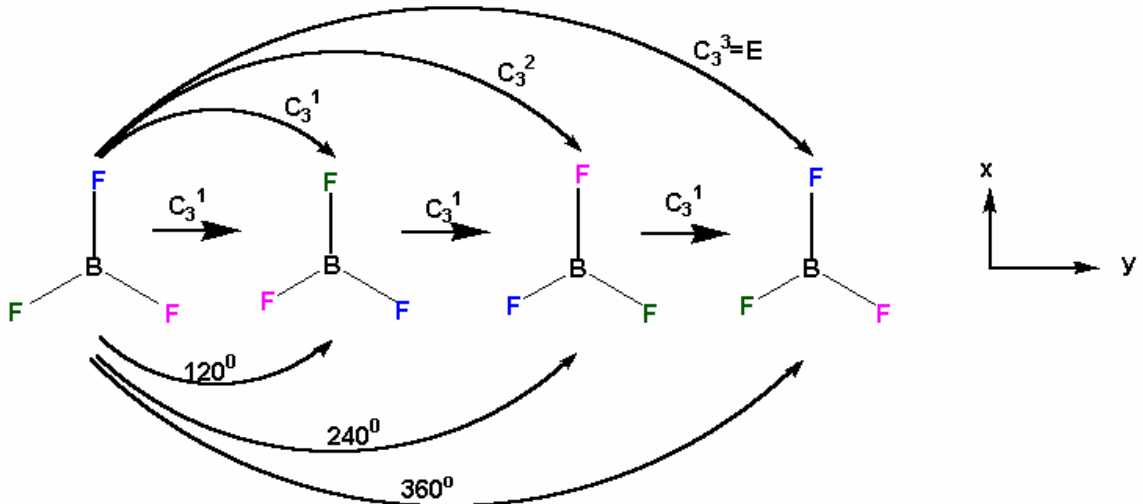
$$S_n^k; \quad k=1,2,\dots,n$$

$k=1, n=1$ ise $S_n^k = \sigma$, yansıma işlemi

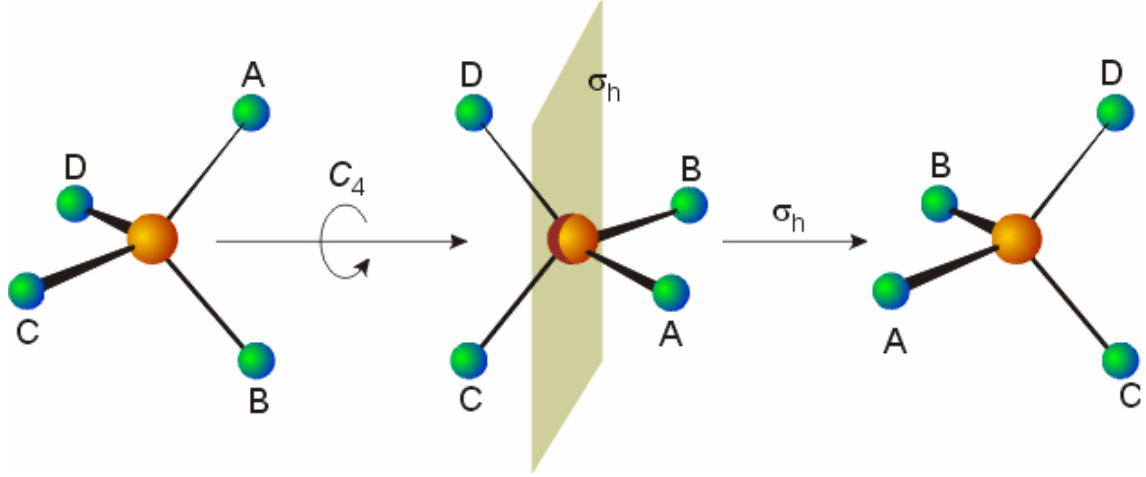
$k=1, n=2$ ise $S_n^k = i$, terslenme işlemi ifade eder.

n, bir tek sayı ise; S_n dönü-yansıma işlemi $2n$ kez uygulandığında molekül ilk haline özdeş duruma gelir, yani $S_n^{2n} = E$

n, bir çift sayı ise; S_n dönü-yansıma işlemi *n* kez uygulandığında molekül ilk haline özdeş duruma gelir, yani $S_n^{2n} = E$



Şekil 2. 10 C_n *n*-katlı dönme eksenini



Şekil 2. 11 S_n n-katlı dönü-yansıma işlemi

2.3.1. Simetri Nokta Grupları

Simetri işlemleri, simetri elemanlarına uygulanır ve sonuçta molekülün kütle merkezi yer değiştirmez. Molekülün tüm simetri elemanlarından oluşan gruba simetri nokta grubu denir. Her nokta grubu için ayrı ayrı karakter tabloları vardır. Bu tablolar yardımıyla molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Örneğin bu tablolar yardımıyla titreşimlerin hangilerinin Raman aktif ve hangilerinin Infrared-aktif olduğu bulunabilir.

Bir molekülün simetri nokta grubunu bulabilmemiz için aşağıdaki kuralları bilmemiz gerekir (Chang 1971, Ferraro x).

- 1) Molekülün önce özel bir nokta grubunda olup olmadığına bakarız. Bu özel nokta grupları: çizgisel, tetrahedral veya oktahedral olabilir.
 - a) Molekül çizgisel ise; terslenme merkezi var mı yok mu diye bakarız. Eğer terslenme merkezine sahipse $D_{\infty h}$, terslenme merkezine sahip değilse; $C_{\infty v}$ nokta grubundadır.
 - b) Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse; tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse; oktahedral bir yapıya sahiptir.
- 2) Molekül bu özel nokta gruplarına girmiyor ve hiçbir dönü eksenine sahip değil fakat (a) sadece σ_v yansıma düzlemine sahipse C_s nokta grubu, (b) sadece

terslenme merkezine sahipse; C_i nokta grubu, (c) sadece S simetri işlemine sahipse; S_n nokta grubuna girer.

3) Bunlardan hiçbirine sahip değil ise C_1 nokta grubuna girer.

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, 3N-6 tane (molekül lineer ise 3N-5) temel titreşim elde edilir (Wilson et.al. 1955). (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açılı bükülme (lineer ise 2N-4) titreşimi vardır). Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir (Woodward 1972).

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar birinci titreşim düzeyinden kaynaklanan $\mathcal{J} = 0 \rightarrow 1$ geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2 \mathcal{J} , 3 \mathcal{J}) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları oluşur. Bu bantların şiddeti, temel titreşim bantlarına göre oldukça zayıftır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel

titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli bant gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözleendiğinden Fermi rezonansı olarak adlandırılır (Banwell 1983).

2.5. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütlelerdir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.4 te verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto 1997). Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400–700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

Çizelge 2.4 Grup Frekansları (Rao 1963)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200–2000
-C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800–1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150–850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080–1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200–1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

2.5.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir (Colthup et.al. 1964).

Molekül İçi Etkiler:

Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim (Coupling) : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O

molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C–O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu Bağ Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki: Bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağı elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır (Davies 1963).

Molekül Dışı Etkiler:

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir (Albert et.al 1970). Bunun nedeni

sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir (Albert et.al 1970).

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donoru olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenen daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiyeye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, $3560-3500 \text{ cm}^{-1}$ den $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$ e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH₂ C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} de, parafin KBr içinde ise 1650 cm^{-1} gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620-1590 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen N-H gerilme titreşimleri $1650-1620 \text{ cm}^{-1}$ e yükselebilmektedir (Colthup et.al. 1964).

2.6. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır (Gans 1971).

2.6.1. Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir. Şekil 2.12. a ve b.

2.6.2. Açık Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Şekil 2.12.c.

Açık bükülmesinin özel şekilleri ise;

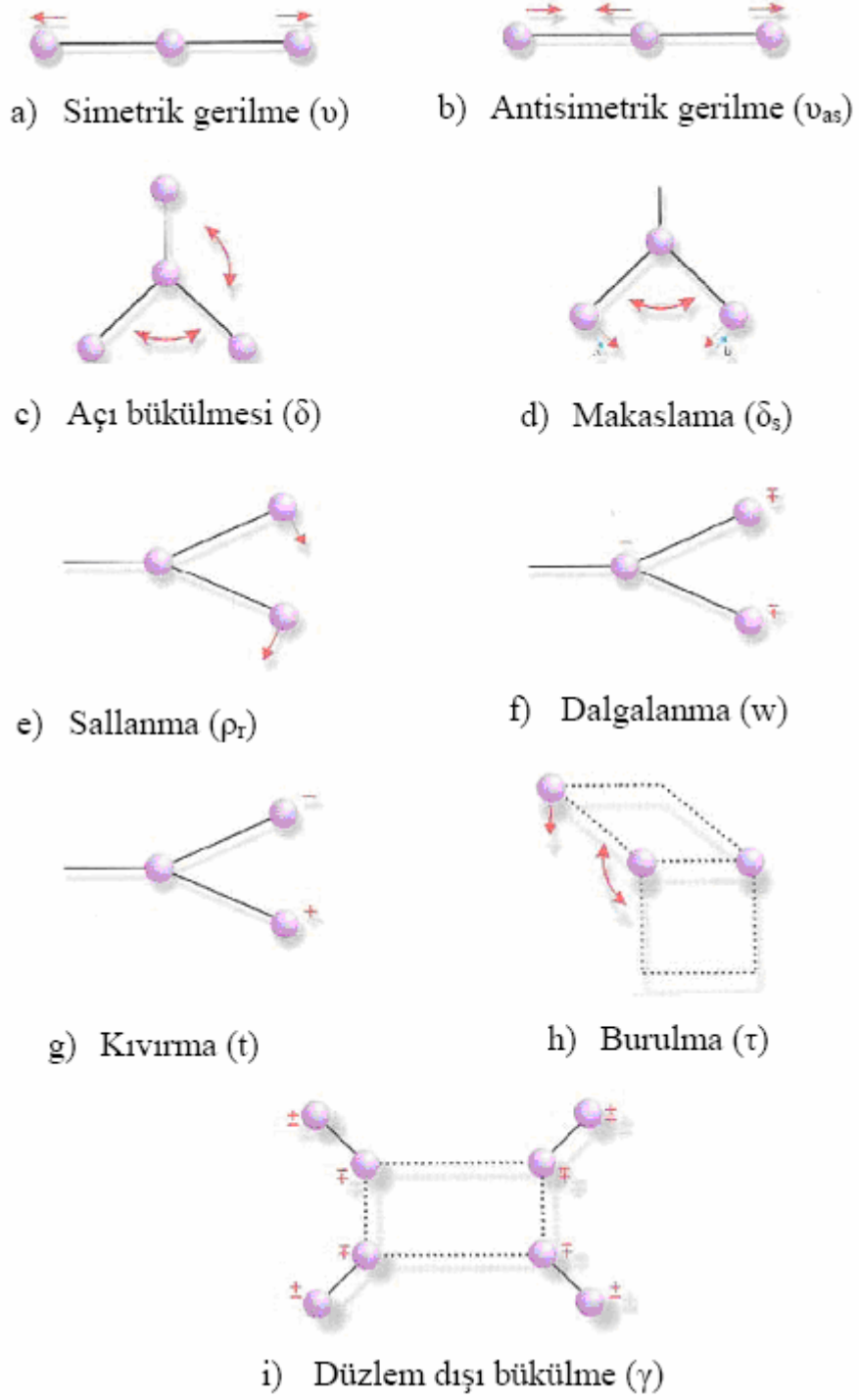
- a) *Makaslama (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir. Şekil 2.12.d.
- b) *Sallanma (Rocking)*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir. Şekil 2.12.e.
- c) *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir. Şekil 2.12.f.
- d) *Kıvrıma (Twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu

değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir. Şekil 2.12.g.

- e) *Burulma (Torsion)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir. Şekil 2.12.h.

2.6.3. Düzlem Dışı Açı Bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı Őemsiye titreşimi denir ve γ ile gösterilir. Şekil 2.12.i.



Şekil 2. 12 Moleküler Titreşim Türleri

2.7. Raman Spektroskopisi

2.7.1. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi

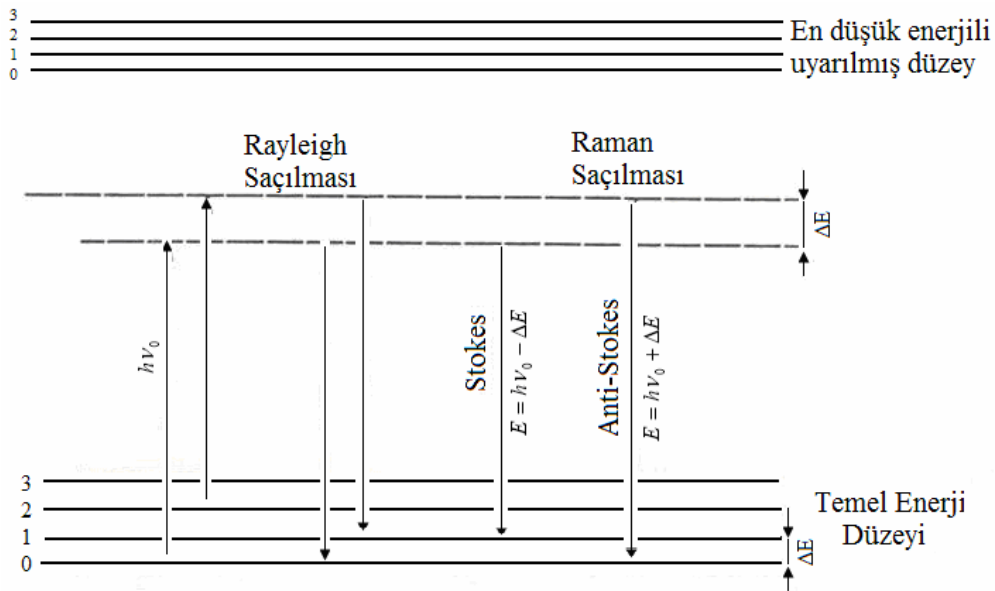
Raman spektroskopisi, infrared (IR) spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Buna göre bir grubun Raman kaymasının (pikinin) enerjisi, o grubun IR absorpsiyon bandının pikinin enerjisine eşittir. Ancak, söz konusu grubun Raman ve IR aktif olması gerekir. Her grup Raman ve IR aktif değildir. Başka bir deyimle bir maddenin Raman ve IR spektrumlarının aynı ve farklı frekansta olan pikler vardır. Bundan başka aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur (Gündüz 2002).

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir (İnt. Kyn. 3).

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

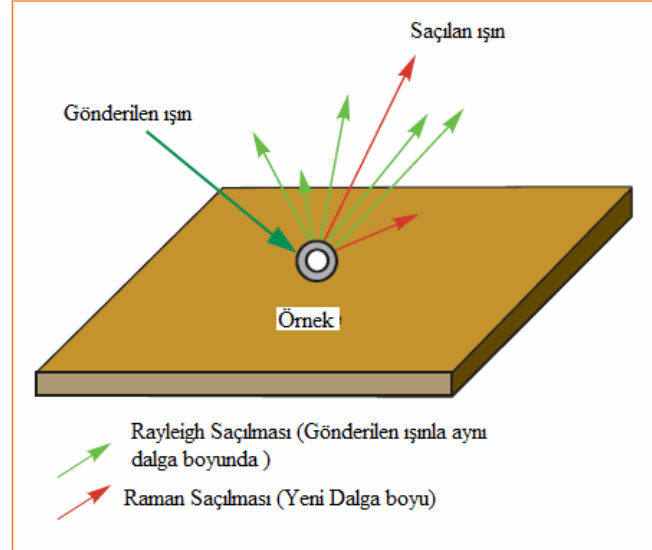
Şekil 2.13'te Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi ve Şekil 2.14'te Raman saçılmasının prensibi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif $\Delta\nu$ değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak $\Delta\nu$ değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.



Şekil 2. 13 Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olayının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.



Şekil 2. 14 Raman saçılması

2.7.2. Raman Spektrumu

Bir Raman spektrumu, Raman saçılım ışınım şiddetinin onun başlangıç ışınımının frekansıyla olan farkının fonksiyonu olarak çizilir. Bu fark *Raman Kayması* olarak tanımlanır. Bir fark değeri olduğundan Raman kayması gönderilen ışının frekansından bağımsızdır. Dolayısıyla sadece Stokes bölgesi kullanılır (anti-Stokes spektrumu da aynı şekli verir ancak şiddeti çok daha düşüktür).

2.7.3. Normal Raman Piklerinin Şiddeti

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü

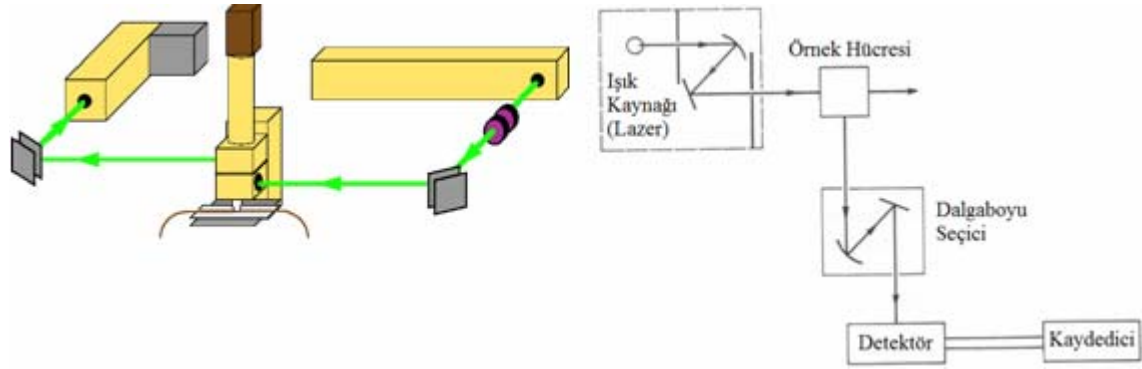
kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıttan pek yararlanılmaz.

Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır. Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemde *Rezonans Raman Spektroskopisi* (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,1M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir (İnt. Kyn. 3).

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, *Koherent anti-Stokes Raman Spektroskopisi* (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

Raman spektroskopisinde kullanılan, alet floresans spektroskopisinde kullanılanlara çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır.

Raman spektrofotometre üç ana bileşenden oluşur (Şekil 2.15). Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.



Şekil 2.15 Raman spektrometresi

2.7.4. Analitik Uygulamalar

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışınması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol, infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır.

Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça

şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

İnfrared spektroskopisinde kullanılan CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın infrared hem normal infrared, hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, infrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçaların ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman spektrumunu elde etmek için CARS yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.

Floresansa neden olan kısa dalgaboylu lazer yerine daha uzun dalgaboylu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlılığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir (İnt. Kyn. 3).

Çizelge 2.5'te bazı inorganik iyonların karakteristik Raman frekansları verilmiştir.

Çizelge 2.5 İnorganik iyonların karakteristik Raman frekansları (Degen and Newman 1992, Nyquist et.al.)

Frekans, cm ⁻¹	Kimyasal İyon	
432–467	Thiosülfat	S ₂ O ₃ ²⁻
568–576	Tetraborate	B ₄ O ₇ ²⁻
678–698	Metaphosphate	[(PO ₃) _n] ⁿ⁻
683–817	İodate	IO ₃ ⁻
710–745	Nitrate	NO ₃ ⁻
776–817	Bromate	BrO ₃ ⁻
806–855	Persulfate	S ₂ O ₈ ²⁻
913–988	Phosphate	PO ₄ ³⁻
914–943	Chlorate	ClO ₃ ⁻
933–952	Perchlorate	ClO ₄ ²⁻
956–1040	Sulfate	SO ₄ ²⁻
962–990	Sulfite	SO ₃ ²⁻
1028–1045	Bicarbonate	HCO ₃ ⁻
1029–1069	Nitrate	NO ₃ ⁻
1051–1089	Carbonate	CO ₃ ²⁻
1073–1090	Persulfate	S ₂ O ₈ ²⁻
1151–1246	Metaphosphate	[(PO ₃) _n] ⁿ⁻
1320–1322	Nitrite	NO ₂ ⁻
1650–1708	Ammonium	NH ₄ ⁺
2033–2162	Thiocyanate	SCN ⁻
2044–2071	Ferrocyanide	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
2070–2215	Cyanide	CN ⁻
2102–2109	Ferrocyanide	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
3045–3120	Ammonium	NH ₄ ⁺
3115–3220	Ammonium	NH ₄ ⁺

2.8. İyon ve Ligand Titreşimleri

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır (Gans 1971).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.31)$$

Burada

$n_i = i$. Simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

$n_r = R$ sınıfındaki simetri eleman sayısı

$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$\chi_i(R)$ = i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı olduğunu daha önce belirtmiştik. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

2.9. Kuantum Mekanik ve Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

2.9.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme, moleküllerin matematiksel modellerinin tahmini ve özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir yöntemdir. Deneysel verilerin analizi, deney öncesi moleküler bir model oluşturmak, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik yerlerde bulunma olasılığını verir. Enerji E, elektronik spektroskopiyi yorumlamada yardımcı etmekte kullanılır, tek tek elektronların enerjileriyle ilişkilidir (Üstündağ 2005).

Kuvvet alanı yöntemi olarak da bilinen moleküler mekanik yöntemlerde, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını tahmin etmede klasik fizik yasaları kullanılır. Moleküler mekanik hesaplamalarda, moleküler sistemlerin elektronları hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri esas alınır. Elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır.

Moleküler mekanik hesaplamalar çok büyük ve simetrisi olmayan protein, polimer ve enzimler için de kullanılır. Hesaplanması ucuz, hızlı ve kısıtlı hesaplama kaynaklarıyla mümkündür. Yalnız bir dezavantajı vardır; molekül elektronları hesaba katılmadığı için elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermez ve parametreleri için Ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duyar. HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx ve OPLS gibi programlarda kullanılır (Kecel 2005).

2.9.2. Kuantum Mekanik

2.9.2.1. Schrödinger Denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında quantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemine ihtiyaç vardır.

Schrödinger denkleminin çözümü ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (2.32)$$

şeklindedir. Burada ψ yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve H Hamiltonien operatörüdür. ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve \hbar , h Planck sabitinin 2π 'ye bölümü ($\hbar = h/2\pi$) olmak üzere Hamiltonien operatörü,

$$H = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.33)$$

olarak tanımlanır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekilde verilir;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.34)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonien operatörü yeniden tanımlanmalıdır.

Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Bu nedenle Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Çok parçacıklı Schrödinger denklemini bir-elektron denklemine dönüştürmek için birçok metot geliştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Hartree-Fock (HF) bunlara örnek olarak verilebilir. Bu metotlarda her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan, bir etkin potansiyelde hareket eden parçacık olarak tanımlanır. Etkin potansiyel diğer elektronların etkileşiminden kaynaklanır ve *öz uyumlu* diye tanımlanır. DFT için bu öz uyum döngüsü aşağıdaki basamakları içerir:

$$\hat{H}_{1el} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V^{etk}[n](r) \quad (2.35)$$

$$\hat{H}_{1el}\psi_\alpha(r) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(r) \quad (2.36)$$

$$n(r) = \sum_{\varepsilon_\alpha < \mu} |\psi_\alpha(r)|^2 \quad (2.37)$$

Denklem (2.35) bir-elektron Hamiltonien'i tanımlar. $-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2$ kinetik enerjiyi ifade ederken $V^{etk}[n](r)$ elektronların etkin potansiyel enerjisidir. Etkin potansiyel elektron yoğunluğuna, n , bağlıdır. Bir-elektron Hamiltonien'inden (Denklem 2.36) Schrödinger denkleminin çözülmesiyle bir-elektron eşdurumları (eigenstate) elde edilir (Denklem 2.37). Bütün eşdurumların toplamından elektron yoğunluğu elde edilir, örneğin sistemin kimyasal potansiyelinin altındaki enerjiye sahip bir-elektron durumlar, μ .

2.9.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir. Bir çekirdeğin kütlesi, bir elektronun kütlesinden yaklaşık bin kat daha büyük olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek, elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Diğer bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir.

Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltonien aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.38)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltonien oluşturulabilir. Bu Hamiltonien nükleer hareket için

Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyelerini ifade eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini $E = E_e + E_ç$ şeklinde ifade edilebilir.

Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üçe ayırabiliriz. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olduğu için titreşim-dönü enerjileri etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi $E_ç = E_{tit} + E_{dönü}$ şeklinde yazılabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıda verildiği gibi ifade edilir.

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (2.39)$$

2.9.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bu metod moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar kısaca;

i) Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

ii) Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarıdeneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot ta aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Kurt 2003). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

2.9.3.1. Ab-initio Metodu

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir (Kecel 2005).

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz (Jensen 1999, Bahat 2000).

Ab-initio hesaplamaları yapılırken, kuantum mekanik hesaplamalarda belirli yaklaşıklıklar yapılır. Yapılan bu yaklaşıklıklar genellikle, bir fonksiyonunun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmektir. Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon yaklaşıklığı kullanılır. Yaklaşım biçimlerine göre ab-initio metotları çeşitlilik kazanır.

Ab-initio hesaplamalarının en yaygın çeşidi Hartree-Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıklıkta Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan, hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür.

Ab-initio hesaplamalarındaki ikinci bir yaklaşıklık ta dalga fonksiyonun tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla tanımlanmış olma zorunluluğudur. Yani dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan veya baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşturulmuş olmasıdır. En çok kullanılan atomik orbitaller; Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)'dir. Gaussian ve diğer ab-initio elektronik yapı programları, baz fonksiyonu olarak Gaussian tipi atomik fonksiyonları kullanırlar.

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 kaplar.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (Pulay 1969) 1969 daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir.

İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır (Pulay 1969, 1987). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.6' da enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.6 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay 1987, Bahat 2000)

<i>Enerji Türevi</i>	<i>Hesaplanan Büyüklükler</i>
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay 1987).

2.9.3.2. Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi"dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir. Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (2.40)$$

İlk terim N elektronlu sistemin CORE hamiltonyenidir. CORE Hamiltonieni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur.

İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.

r_{jk} ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\psi = E\psi \quad (2.41)$$

çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (2.42)$$

Burada ψ yörünge hareketini ve Φ spinini ifade eder. $\psi_{Q_k}(R_j)$ hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.

Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir.

$$\rho(r_j) = e |\psi_{Q_k}(R_j)|^2 \quad (2.43)$$

r konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu etkileşme Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.44)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\psi_{Q_k}(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.45)$$

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;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.46)$$

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

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_{Q_j}(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.47)$$

ψ_{Q_j} için $\psi_{Q_j}^{(0)}$ 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 fonksiyonunu, $\psi^{(1)}$, elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu $\psi^{(2)}$ elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir (Haken and Wolf 2000).

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (2.48)$$

Açıklama:

Bu teori ilk başta çok elektronlu atamlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırına yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfırına yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra rasgele 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 sistem 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 için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve 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. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları “Atomik orbitaller” (AO) olarak tanımlanır. “Moleküler Orbitaller” (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

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 dâhil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotları elektron korelasyon etkisini

hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları 'Post SCF' metotları olarak adlandırılır. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder (Kecel 2005).

2.9.3.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (*Density Functional Theory, DFT*)

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas, Fermi, Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Bu gibi metotlar var oluşlarını 1964 te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine borçlulardır (Hohenberg and Kohn 1964). Çünkü bu teorem temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklar.

Kohn ve Sham (Kohn and Sham 1965) çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.49)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi.

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek - elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

E^J : Elektron- elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi)

E^{XC} : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron- elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.50)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

E^{XC} , "Exchange corelasyon" terimi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan Exchange enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn, E^{xc} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir. E^{xc} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.51)$$

ρ_α ; α spin yoğunluğu

ρ_β ; β spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$; elektron yoğunluğudur.

E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşmelerini gösteren "Exchange" ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren "correlation" kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.52)$$

Buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve Corelation kısımları da "Local fonksiyonlar" ve "Gradient-corrected fonksiyonlar" olmak üzere ikiye ayrılır. Local fonksiyonlar, yalnızca ρ elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlar ve Gradient-corrected fonksiyonlar ise ρ elektron yoğunluğuna ve $\nabla\rho$ gradiente bağlı fonksiyonlardır.

Local Exchange Fonksiyonlar;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.53)$$

ρ elektron yoğunluğu \vec{r} 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988'de LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu formülize etmiştir.

Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.54)$$

$$x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla \rho|$$

γ , inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0,0042 Hartree olarak bulmuştur.

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

Aynı tür fonksiyonların korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun local kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C [r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (2.55)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.56)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.57)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.58)$$

r_s : yoğunluk parametresi

ζ : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$: tüm α yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$: tüm β yoğunluklarına uyar.

Saf DFT metotları, 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 metotları daha etkilidir çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metotlarının sonuçları, deneysel sonuçlara, Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

2.9.3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN,..

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir (Kurt 2000).

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.59)$$

Burada C' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.60)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.61)$$

olarak elde edilir (Becke 1993, Bahat 2000).

2.9.3.5. Yarı – Ampirik Yöntemler

Yarı - ampirik yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı ampirik metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümlü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Yarı

Ampirik metotta deneysel sonuçların yanı sıra kuantum fiziği kullanılır ve çok sayıda yaklaşıklık kullanılmaktadır. Bu metotta Ab-initio metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duyulur. Bu nedenle avantaj sağlamaktadır. Fakat deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyar. Ab-initio metodu kadar kesin sonuçlar vermez (Kecel 2005). Yarı Ampirik metotlardan en çok kullanılanları AMİ, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

2.9.4. LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu ψ anti simetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron (x_i, y_i, z_i) koordinatlarının bir fonksiyonu olan $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$ tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu ψ 'yi oluşturmanın en basit yolu, n elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır (Foresman and Frisch 1995).

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.62)$$

Hartree çarpımıyla oluşturulan dalga fonksiyonu yetersiz kalmaktadır, çünkü iki elektron orbitallerini değiştirdiğinde dalga fonksiyonunda bir işaret değişimi olmaz. Oysa toplam dalga fonksiyonumuz iki elektronun yer değişimine göre anti simetrik olmalıdır. En basit anti simetrik dalga fonksiyonu moleküler orbitallerin kombinasyonuyla oluşmuş bir determinanttir. Bu determinanti oluşturmadan önce şimdiye dek ihmal edilen elektron spininden bahsetmeliyiz.

Elektronlar spin yukarı (1/2), ve spin aşağı (-1/2) durumlarına sahiptirler. Yukarıdaki denklem her bir moleküler orbitalin yalnızca bir elektron alacağını gösterir, fakat çoğu

hesaplama farklı spinli iki elektron tarafından doldurulmuş kapalı kabuk hesaplamalarından oluşmaktadır.

İki spin fonksiyonu α ve β ile gösterilir.

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0$$

$$\beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1$$

α fonksiyonu bir spin yukarı (1/2) elektron için, 1 ve β fonksiyonu bir spin aşağı (-1/2) elektron için 1'dir. Bir spin fonksiyonu ile moleküler orbitalin çarpımı spin orbitalini belirler.

$$\phi^\alpha(x, r) = \phi(r)\alpha(\uparrow) \quad \text{ve} \quad \phi^\beta(x, r) = \phi(r)\beta(\downarrow) \quad (2.63)$$

$\phi(r)$ terimi elektronun yer değiştirme vektörünün bir fonksiyonu olan tek elektron molekül orbital fonksiyonudur.

$\alpha(\uparrow)$ yukarı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.

$\beta(\downarrow)$ aşağı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.

Yapılması gereken şey moleküldeki her bir atomun atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde tek elektron moleküler orbitalleri oluşturmaktır. Bu nedenle bu metodun adı LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak adlandırılır (Frisch and Frisch 1998).

$$\phi_i = \sum C_{ik} \psi_k \quad (2.64)$$

Moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının belirli orandaki katkılarıyla oluşturulur.

Burada i. elektron için oluşturulmuş dalga fonksiyonu yukarıdaki gibidir.

ϕ_i ; i. elektronun tek elektron moleküler orbitali

ψ_k ; k. atomik orbital dalga fonksiyonu

C_{ik} ; i. elektronun tek elektron moleküler orbitaline k. atomik orbital dalga fonksiyonunun katkısını gösterir.

Atomik orbital fonksiyonlarının moleküldeki tek elektron moleküler dalga fonksiyonuna katkısı varyasyon metodu kullanılarak elde edilir. Atomik orbital dalga fonksiyonları iki çeşittir; Slater Tipi Atomik Orbital (STO) ve Gaussian Tipi Atomik Orbital (GTO).

Molekül için en etkili atomik orbitali tanımlayarak, tek elektron moleküler orbitali en iyi biçimde tanımlamış oluruz. Elektronun spin durumlarını da hesaba katarak tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonunun tanımlanmasıyla molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu oluştururuz.

Antisimetrik özelliğe sahip toplam elektronik dalga fonksiyonu LCAO-MO yaklaşımı ile oluşturulmuş tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur.

Artık N elektronlu bir sistemin N/2 moleküler orbitalinin belirlenmesiyle ve daha sonra elektronların bu orbitallerin içine farklı spinli yerleştirilmeleriyle bir kapalı kabuk dalga fonksiyonunu kurabiliriz. N elektronlu bir sistemin toplam elektronik dalga fonksiyonu *Slater determinantı* formundadır.

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1) & \phi_2^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.65)$$

Determinantta ilk sıranın yer değişimi, iki elektronun yer değişimine uyar ve determinant işaret değiştirir. Toplam elektronik dalga fonksiyonu iki elektronun yer değişimi için anti simetrik olmalıdır ki bu determinant bu kuralı sağlamaktadır.

Spin-orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. LCAO-MO yaklaşımı kullanılarak molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu daha da geliştirilerek molekülün elektronik enerjisini gerçeğe daha yakın değerlerde hesaplanmasına olanak sağlar (Frisch et.al. 2000).

2.9.5. Atomik Orbitaller (AO)

Molekldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu oluşturulmuştur. Atomik orbitallerin bir diğer adı da baz fonksiyonlarıdır. Moleklde her atoma bir grup baz fonksiyonları karşılık getirilmiş ve baz fonksiyonları oluşturulmuştur (Foresman and Frisch 1995, Frisch and Frisch 1998).

2.9.5.1. Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO)

Slater tipi orbitaller genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Yani Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin zmyle elde edilen fonksiyonlar kullanarak bu orbitaller oluşturulmuştur.

$$\psi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.66)$$

N normalizasyon sabitidir. $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği belirtir. ζ terimi, verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir sabiti gösterir, n, l, m terimleri kuantum sayılarıdır. Bu atomik orbital hidrojen atomunun orbitaline benzer bir yapıdadır.

Slater tipi orbitaller küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbitalleri tanımlamada oldukça başarılıdır ancak eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında yetersiz kalmaktadır. Bunun yerine bu yetersizlikleri karşılayan Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO) kullanılmaya başlanmıştır.

2.9.5.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO)

Gaussian tipi orbitaller eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. “Ab- initio” metodların kullanıldığı hesaplamalarda bu atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian tipi orbitaller, primitif gaussian fonksiyonlarından oluşmaktadır. Primitif Gaussian fonksiyonunun genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (2.67)$$

i, j, k pozitif tam sayılardır. 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 tam sayılarına göre isimlendirilirler.

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

$i + j + k = 1$ ise p – tipi Gaussian

$i + j + k = 2$ ise d – tipi Gaussian

s, p, d, f terimleri s, p, d, f atomik orbitallerin 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.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (2.68)$$

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

$$\psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (2.69)$$

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

- a) İkili Zeta (ζ) Baz Seti (m-npG)
- b) Üçlü Zeta (ζ)Baz Seti (m-np1G)

olarak iki grupta incelenir. m, n ve p sıfırdan farklı pöozitif 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. İkili zeta baz setlere 3 -21G, 4-31G, 6-31G baz setleri örnek verilebilir. Baz seti içinde yer alan primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısı ne kadar büyükse atomik orbitallerin tanımlanması da o derece 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. Üçlü zeta baz setlere 6-311G, 6-321G baz setleri örnek verilebilir.

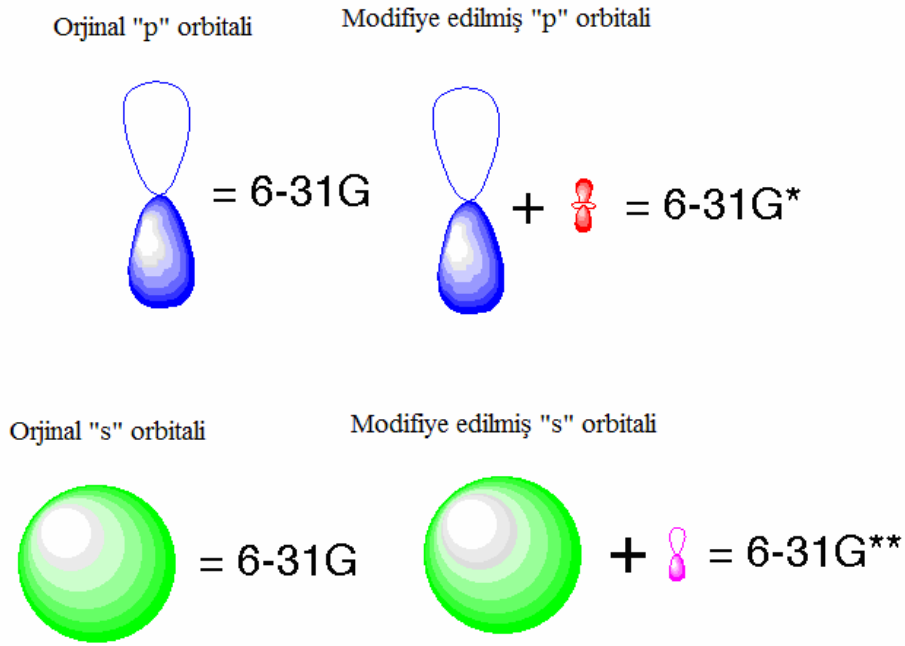
Polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesiyle baz kümelerindeki çeşitlilik daha da artmaktadır.

Diffuse fonksiyonlar

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. Yetersizliklerin giderilebilmesi için baz kümelerine 'diffuse baz kümeleri' eklenir. Diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri örnek olarak verilebilir.

Polarize fonksiyonlar

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f....gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerinden oluşturulur. Bunlara örnek olarak 631G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar. Kullanılan baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplamalar da o kadar hassaslaşacaktır. Temel set göstergesinin sonuna bir yıldız işaretinin (*) eklenmesi p orbitalinin, iki yıldız işaretinin eklenmesi f orbitalinin hesaba katıldığını gösterir. Polarize orbitaller p'ye d'nin vs. eklenmesiyle gösterilir (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 Polarize p ve d kabukları

2.9.6. Temel Setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setlerde iki genel kategori vardır.

Minimal Temel Setler: Orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar.

Genişletilmiş Temel Setler: Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar.

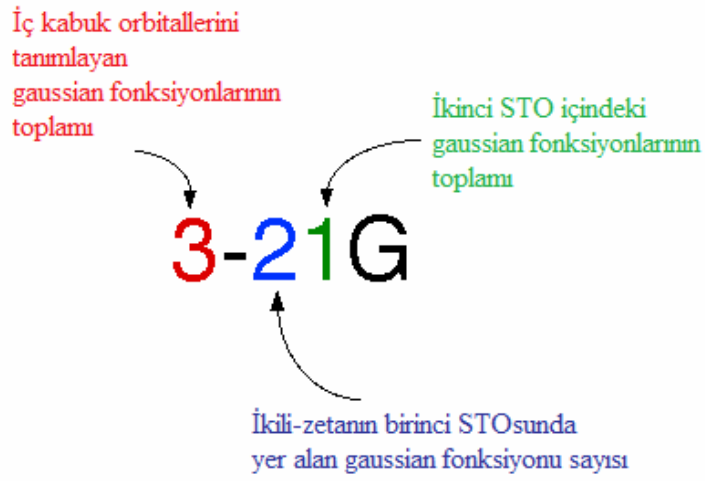
Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Temel fonksiyonun genel ifadesi;

$$Temel\ Fonksiyon = N * e^{(-alfa * r)} \quad (2.70)$$

olarak verilir ve burada N, normalizasyon katsayısı, alfa, orbital ve r, Angstrom cinsinden yarıçaptır.

Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. Örneğin 6-311G* temel setini ele alalım. Burada 6, 6 gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanıldığını,

3, her bir sp kabuğu için GTO sayısını ve her bir 1, diğer iki sp kabukları için GTOların sayısını ve * d kabuğunun göz önünde bulundurulduğunu gösterir. Diğer standart temel setler; STO-3G, 3-21G, 3-21G*, 4-31G, 6-31G, 6-31G*, 6-311G ve 6-311G*'dır. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa diffuse fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Daha önce belirtildiği gibi diffuse fonksiyonun dâhil edilmesi temel set göstergesine bir + işareti ilave edilerek gösterilir. 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İkinci bir + işareti, 6-31++G gibi, hidrojenlere diffuse fonksiyonunun dahil edildiğini gösterir. Çift diffuse fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidirdler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.



Şekil 2. 17 Temel Setlerin Adlandırılması

Tipik temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü aşağıda verilmiştir. Burada H ve C için, STO-2G temel setindeki veriler gösterilmektedir. H için, s orbitalinin yapısı için 2 gaussian primitifinin kullanıldığını gösterir. Birinci değer, 1.309, orbital üstel ifadesi ve 0.430 contraction (çekilme, büzülme) katsayısıdır. Karbonda ise fazladan bir değer olduğu görülebilir. Bu üç değerden birincisi, orbital üstel ifadesi, ikincisi sp-hybridinin s-bölümü ve üçüncüsü ise sp-hybridinin p-bölümüdür (İnt. Kyn. 4).

```

STO-2G

BASIS="STO-2G"
H 0
S 2 1.00
    1.30975638      0.43012850
    0.23313597      0.67891353
****
C 0
S 2 1.00
    27.38503303     0.43012850
    4.87452205     0.67891353
SP 2 1.00
    1.13674819     0.04947177     0.51154071
    0.28830936     0.96378241     0.61281990

*****

```

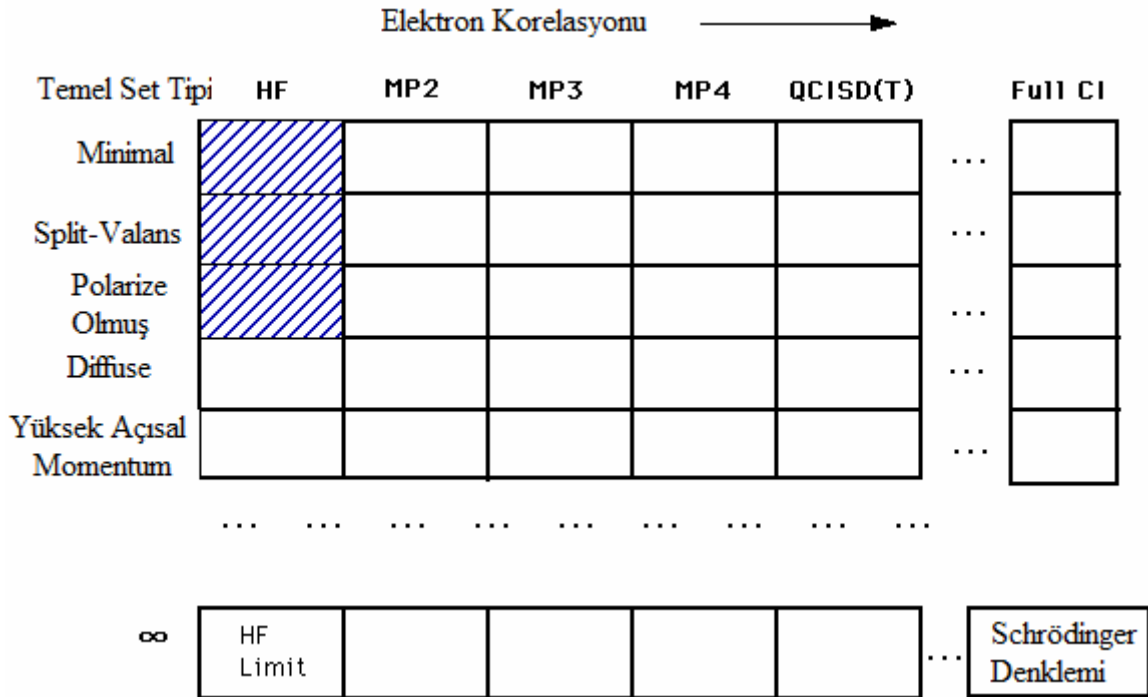
Şekil 2. 18 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü

Aşağıda H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler gösterilmektedir. Hidrojen için sadece bir valans elektron vardır ve iki orbital ile gösterilir. Biri 3 primitif yapıdır ve diğeri 1 primitif. Karbonada s orbitali ana orbitaldir ve 6 gaussian primitifi ile gösterilir. Diğer yandan sp orbitali valans orbitalidir ve iki orbital ile gösterilir, biri 3 gaussian ve diğeri 1 gaussian ile. Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişki Şekil 2.20’de verilen diyagramda gösterilmiştir. Buradaki nihai amaç Shrödinger denkleminin cevabını bulmaktır. Tablonun sol üst köşesinden başlamak üzere ilk kutuda her bir elektronu diğerlerinden bağımsız ele alıyoruz. Tabloda sağa doğru gidildikçe elektronlar arası etkileşmeler hesaplanır. Sütün boyunca aşağı doğru inildikçe çok daha karmaşık ve doğru temel set hesaplamaları ile karşılaşılr. Burada önemli olan tabloda taralı kısımların anlaşılmasıdır.

6-31G*

```
BASIS="6-31G*"
H 0
S 3 1.00
   18.73113700      0.03349460
   2.82539370      0.23472695
   0.64012170      0.81375733
S 1 1.00
   0.16127780      1.00000000
****
C 0
S 6 1.00
 3047.52490000      0.00183470
 457.36951000      0.01403730
 103.94869000      0.06884260
 29.21015500      0.23218440
 9.28666300      0.46794130
 3.16392700      0.36231200
SP 3 1.00
 7.86827240      -0.11933240      0.06899910
 1.88128850      -0.16085420      0.31642400
 0.54424930      1.14345640      0.74430830
SP 1 1.00
 0.16871440      1.00000000      1.00000000
D 1 1.00
 0.80000000      1.00000000
****
```

Şekil 2. 19 H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler



Şekil 2. 20 Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişki diyagramı

2.9.6.1. Split-Valans

Genelde her bir orbital için ikili-zeta hesaplamaları daha fazla uğraş gerektirir. Bu nedenle ikili-zeta sadece valans orbitaller için kullanılır. İç kabuk elektronları hesaplamalar için hayati önem taşımadıklarından, tek- Slater (Single-Slater) orbitali ile tanımlanırlar. Bu metot “Split-Valans Temel Seti” olarak adlandırılır. Split-Valans Temel Seti için birkaç örnek; 3-21G, 4-31G ve 6-31G’dir.

Aşağıda verilen örnekte 3-21G temel seti kullanılmıştır. Bu, iç kabuk orbitali için toplam 3 gaussian kullanıldığı anlamına gelir. İki gaussian valans orbitalinin ilk STOs için ve 1 gaussian ikinci STO için. 3-21G temel setinde Karbon atomu için çıkış dosyası görünmektedir.

```
CARBON (6S,3P) -> [3S,2P]
S 3
1 172.256000 0.617669000E-01
2 25.9109000 0.358794000
3 5.53335000 0.700713000
L 2
1 3.66498000 -0.395897000 0.23640000
2 0.770545000 1.21584000 0.860619000
L 1
1 0.195857000 1.000000000 1.000000000
```

Şekil 2. 21 3 -21G temel setinde Karbon atomu için çıkış dosyası

Aşağıda ise verileri görüntülemek için başka bir metot verilmiştir. Burada numaralandırmalar yapıldığından çıkış dosyası ile karşılaştırmak kolaydır.

Atom	α_{1s_i}	d_{1s_i}	$\alpha_{2s_i} = \alpha_{2p_i}$	d_{2s_i}	d_{2p_i}	$\alpha'_{2s_i} = \alpha'_{2p_i}$
C	172.256000	0.617669000E-01	3.66498000	-0.395897000	0.23640000	0.195857000
	25.9109000	0.358794000	0.770545000	1.21584000	0.860619000	
	5.53335000	0.7007130000				

Çıkış dosyasında bu rakamları kullanarak denkleminizi hesaplayabilirsiniz. Karbon için üç denkleme ihtiyaç olacaktır, 1s orbitali, 2s orbitali ve 2p orbitali.

Denklem (2. 71) 1s orbitalini tanımlamak için 3 GTO orbitalinin kombinasyonudur.

$$\begin{aligned}\Phi_{1s}(r) &= \sum_1^3 d_{1si} \Phi_{1s}^{GF}(r, \alpha_{1si}) \\ &= 0.6176 \Phi_{1s}^{GF}(r, 172.256) + 0.3587 \Phi_{1s}^{GF}(r, 25.910) + 0.7007 \Phi_{1s}^{GF}(r, 5.533)\end{aligned}\quad (2.71)$$

Denklem (2. 72) ise ikili-zeta'nın birinci STO'sunu oluşturmak için 2 GTO orbitalinin kombinasyonudur, 1 GTO da 2s orbitali için STO'yu gösterir.

$$\begin{aligned}\Phi_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2si} \Phi_{2s}^{GF}(r, \alpha_{2si}) + d'_{2s} \Phi_{2s}^{GF}(r, \alpha'_{2s}) \\ &= -0.395 \Phi_{2s}^{GF}(r, 3.664) + 1.215 \Phi_{2s}^{GF}(r, 0.771) + 1.000 \Phi_{2s}^{GF}(r, 0.195)\end{aligned}\quad (2.72)$$

(2. 73) denklemi ise ikili-zetanın birinci STOsunu oluşturmak için 2 GTO orbitalinin kombinasyonudur, 1 GTO da 2p orbitali için STO'yu gösterir.

$$\begin{aligned}\Phi_{2p}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2pi} \Phi_{2p}^{GF}(r, \alpha_{2pi}) + d'_{2p} \Phi_{2p}^{GF}(r, \alpha'_{2p}) \\ &= 0.236 \Phi_{2p}^{GF}(r, 3.664) + 0.860 \Phi_{2p}^{GF}(r, 0.771) + 1.000 \Phi_{2p}^{GF}(r, 0.195)\end{aligned}\quad (2.73)$$

Bu üç denklem kullanılarak karbon atomu için LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) hesaplanabilir.

2.9.6.2. 6-31G(d) Temel Seti

Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G(d) temel seti için ifadeler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_k, \bar{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(\alpha''_k, \bar{r}) \quad (2.74)$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(\alpha'_{1k}, \bar{r}), \quad \phi'_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(\alpha'_{2k}, \bar{r}) \quad (2.75)$$

$$\phi'_{2_{px}}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2_{p,k}} g_{px}(\alpha'_{2k}, \bar{r}) \quad (2.76)$$

$$\phi''_s(\bar{r}) = \sum_{k=1} d''_{2_{s,k}} g_s(\alpha''_{2k}, \bar{r}), \quad \phi''_{2_{pxs}}(\bar{r}) = \sum_{k=1} d''_{2_{p,k}} g_{px}(\alpha''_{2k}, \bar{r}) \quad (2.77)$$

şeklinde yazılabilir.

5 tane d tipi Gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2) \exp(\alpha_d r^2)$$

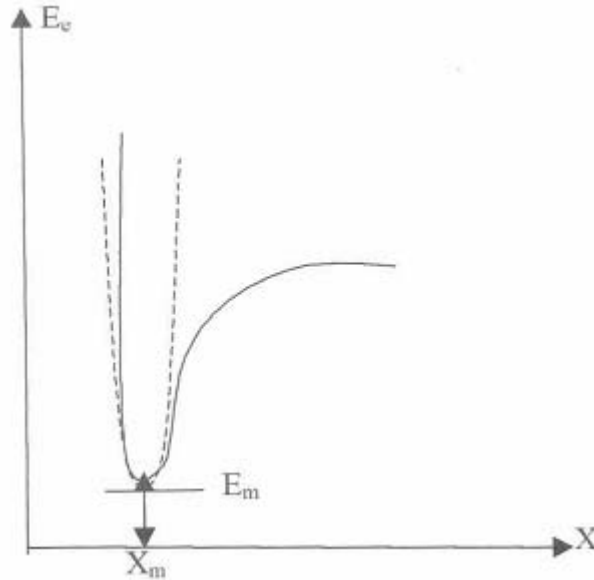
Karbon ve azot atomları için d orbitali virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani $\phi_d = g_d(\alpha_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (Ditchfield et.al. 1971, Hariharan and Pople 1973, Bahat 2000).

2.10. Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.22 te verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 2. 22 İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.

Gradyent vektörü;

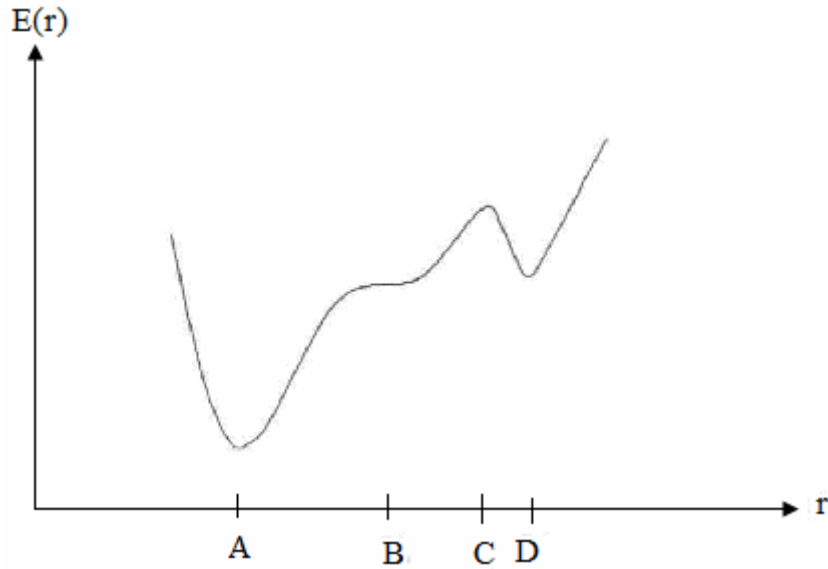
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.80)$$

ile verilir. Burada E enerji, x_1 ve x_2 de konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

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

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 2.23 te görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.



Şekil 2. 23 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Bu maksimum ve minimumların nelere karşılık geldiği irdelenirse;

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir (Kurt 2003).

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g ' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Bahat 2000).

2.11. Gaussian 03 Programı

Gaussian 03 paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, 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 ile birlikte, bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren 'GaussView' programı da bu programa dâhil edilmiştir. GaussView programı, Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir ve hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin görselleşmesinde yararlanılan bir programdır.

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

Metot

HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemektir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Çalışılan Düzenekler

Bu çalışmada kullanılan 2-CNA ve 6-CNA molekülleri Acros Organics firmasından temin edildi ve herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldı. Bu moleküllerin IR spektrumları KBr disk tekniği ile Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında ve 400 cm^{-1} altında Bruker IFS 66/S spektrometresi ile kaydedildi. Moleküllerin Raman spektrumları ise 4000- 0 cm^{-1} aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. IR spektrumları Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü'nün araştırma laboratuvarında, Raman spektrumları ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Elde edilen spektrumlar Bulgular bölümünde Şekil 4-1-4.6'da verilmiştir.

3.1.1. İnfrared Spektrometresi

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör'dür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışınması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılanı olup, 2mm çapında ve 20 mm uzunluğunda ve 1800 Kelvin'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Ytterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. İnfrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Global çubuğudur. Global 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometrede ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infared ışınlarının şiddeti Global ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı 900–1100 cm^{-1} de ışık yayan CO_2 lazeridir.

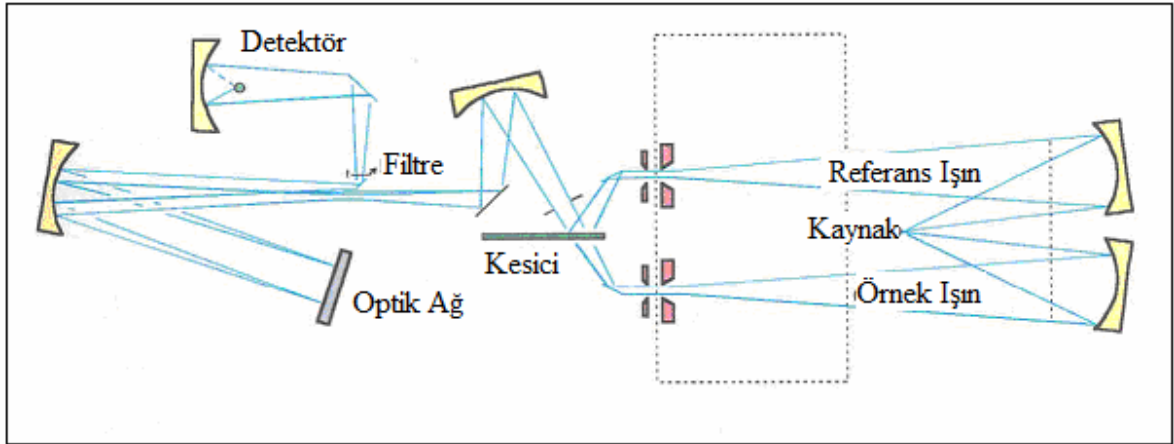
İnfrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağlar veya prizmalar kullanarak dalga seçimini yapmaktır. İnfrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde

edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır Optik ağlar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizoelektrik dedektörler bir kristal eksenine boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir (Yıldız vd. 1997).

İnfrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışığın belirli dalga boylarını soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici,

ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücrelerinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre (termoçift) gelir. İnfrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan dedektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kâğıdı bulunan tambur döndürülür ve kâğıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1 İnfrared spektrofotometresinin şematik gösterimi

3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

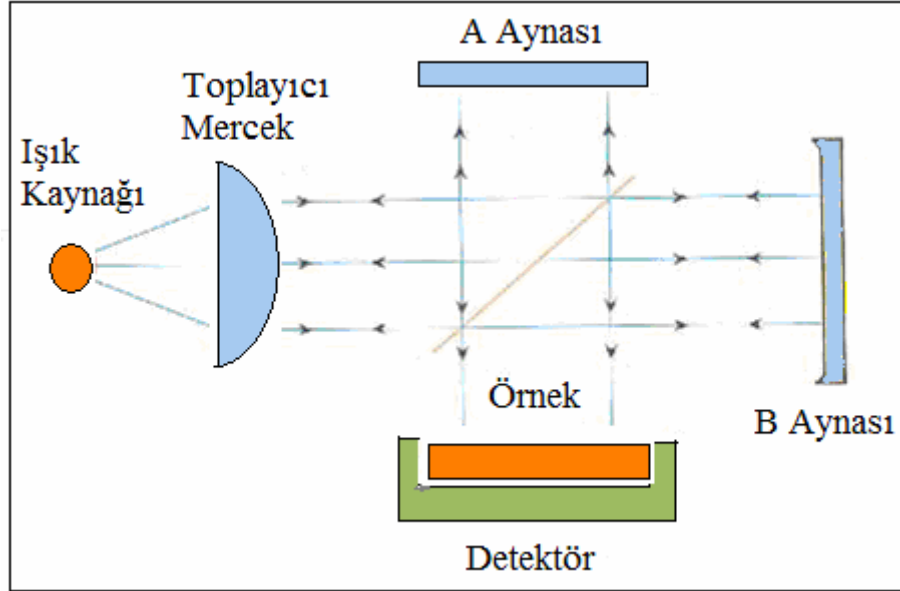
Fourier Transform Infrared Spektrofotometresine kısaca FTIR spektrofotometresi denir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Salma spektrumu için salma radyasyonunu ν frekanslı bir sinüs dalga olarak kabul edelim. Dedektörün çıkışından sinüs dalgayı frekansın bir fonksiyonu olarak elde eden monokromatörler yardımı ile dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgiler de elde edilir fakat o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boyundaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli soğurma spektrumu elde edilir. Spektrometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, taramalı yöntemde olduğu gibi frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır İnterferogram, alışılan soğurma spektrumunun Fourier Transformıdır. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier Transformı adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki soğurma spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklenmede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde, Michelson İnterferometresi adlı bir düzenek (Şekil 3. 2) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu

ışınlarından birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansiyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli bir B aynasından yansiyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansiyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise, yani B aynası ilk konumuna göre $\lambda/4$ kadar öteye gitmişse, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve λ dalga boyundaki ışık kuvvetlenir. Michelson interferometresi ışığı dedektöre $2v-v$ frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı, f denir. f , infrared ışınının frekansı, v ile orantılıdır. Burada v , hareketli aynanın hızı (cm /s), v ise dalga sayısıdır. 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen B aynasının her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir interferometre için yukarıdaki eşitlikle verilen modülasyon frekansı birkaç yüz Hz. olduğundan, Fourier Transform'lu aletlerde hızlı infrared dedektörlerinin kullanılması gerekir. Bu bakımdan Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten pizelektrik dedektörler kullanılır.

İnterferometrik spektrum ölçümlerinin alışıla gelmiş spektroskopik ölçümlere göre önemli üstünlükleri vardır. Her şeyden önce bu tür aletlerde, ışık kaynağından gelen tüm dalga boyları, birbiri peşine değil, aynı anda birlikte kullanılmadığı gibi, ışık herhangi bir aralıktan da geçirilmez. Bu nedenle interferometrik ölçümlerde hem duyarlık daha fazladır hem de ayırma gücü çok daha büyüktür. Ayrıca ölçüm süresi daha kısa olduğundan sonuçlar daha hızlı olarak üretilir. Tüm spektrum bir saniyeden daha kısa bir sürede elde edilebilir. FTIR spektrometrelerinde elde edilen duyarlık, bazı çevre kirletici sıcak gazların yaydıkları infrared ışınları birkaç yüz metre uzaktan

ölçmek olanağını yaratmıştır. Böylece endüstriyel baca gazlarının uzaktan izlenmesi ve nicel analizi mümkün olmuştur (Yıldız vd. 1997).



Şekil 3. 2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi

3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin

titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönetime *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir. 2-CNA ve 6-CNA moleküllerinin bu teknik kullanılarak kaydedilmiş spektrumları Bulgular bölümünde Şekil 4.1 ve 4.6 da verilmiştir.

3.1.4. İnfrared Spektrumlarının Alınması İçin Numune Hazırlanması

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumları elde edilir. Gaz fazından, sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneceğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur ve titreşim bantları keskinleşir (Nakamoto 1997).

Faz değişimi sonucu frekanslarda kayma ve ince yapı gözlenir. Serbest haldeki bir molekülün simetrisi, molekülün kristal yapı içinde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle molekülün kendi normal titreşimlerine ek olarak örgü titreşimlerini de gözlememiz gerekir. Genellikle 200 cm^{-1} in altında gözlemlenen yüksek frekanslarda temel titreşimlerle birleşim bantları şeklinde gözlenir. Sonsuz sayıda bir kristal yapıda molekülün ve örgünün titreşim bantları da sonsuz sayıdadır. Kristalin titreşim modları kristali oluşturan birim hücredeki titreşim modları ile aynı olmalıdır. Bundan dolayı kristalin normal titreşimleri sadece bir birim hücre içerisindeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Kristalin içerisindeki moleküllerin titreşim spektrumlarının farklı olmasının bir diğer nedeni, bu moleküllerin potansiyel enerjilerindeki değişimdir. Bu değişim temel titreşim frekanslarında küçük kaymalara neden olur (Cotton 1971). Bu tür kaymalara statik kayma denir. Diğer bir neden de yer simetri faktörüdür. Molekülün kristal içindeki simetrisine yer simetrisi denir. Molekülün kristal içindeki simetri elemanları, kristalin simetri elemanının bir kısmı şeklindedir. Molekülün ait olduğu nokta grubunda aktif olmayan bir titreşim, kristal içindeki yer simetrisinde aktif olabilir. Bunun tersi de mümkündür. Yer simetri

etkisiyle, serbest molekül için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yarılmalar da gözlenebilir (Cotton 1971). Bu yarılmalara yer grup yarılmaları denir.

Bir kristalin simetri hücresindeki birim elemanlarının uygulanmasıyla, birim hücre içindeki bir nokta, başka hücredeki özdeş bir nokta üzerine gelir. Bu işlemler faktör grubu olarak isimlendirilen matematiksel bir grup oluşturur. N molekülü bir birim hücrede, N katı dejenere titreşim modu vardır. Kristal içinde moleküller arası etkileşim büyükse bu dejenere kalkarak spektrumda yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalara faktör grup yarılmaları veya kristal alan yarılmaları denir (Davies 1963, Cotton 1971).

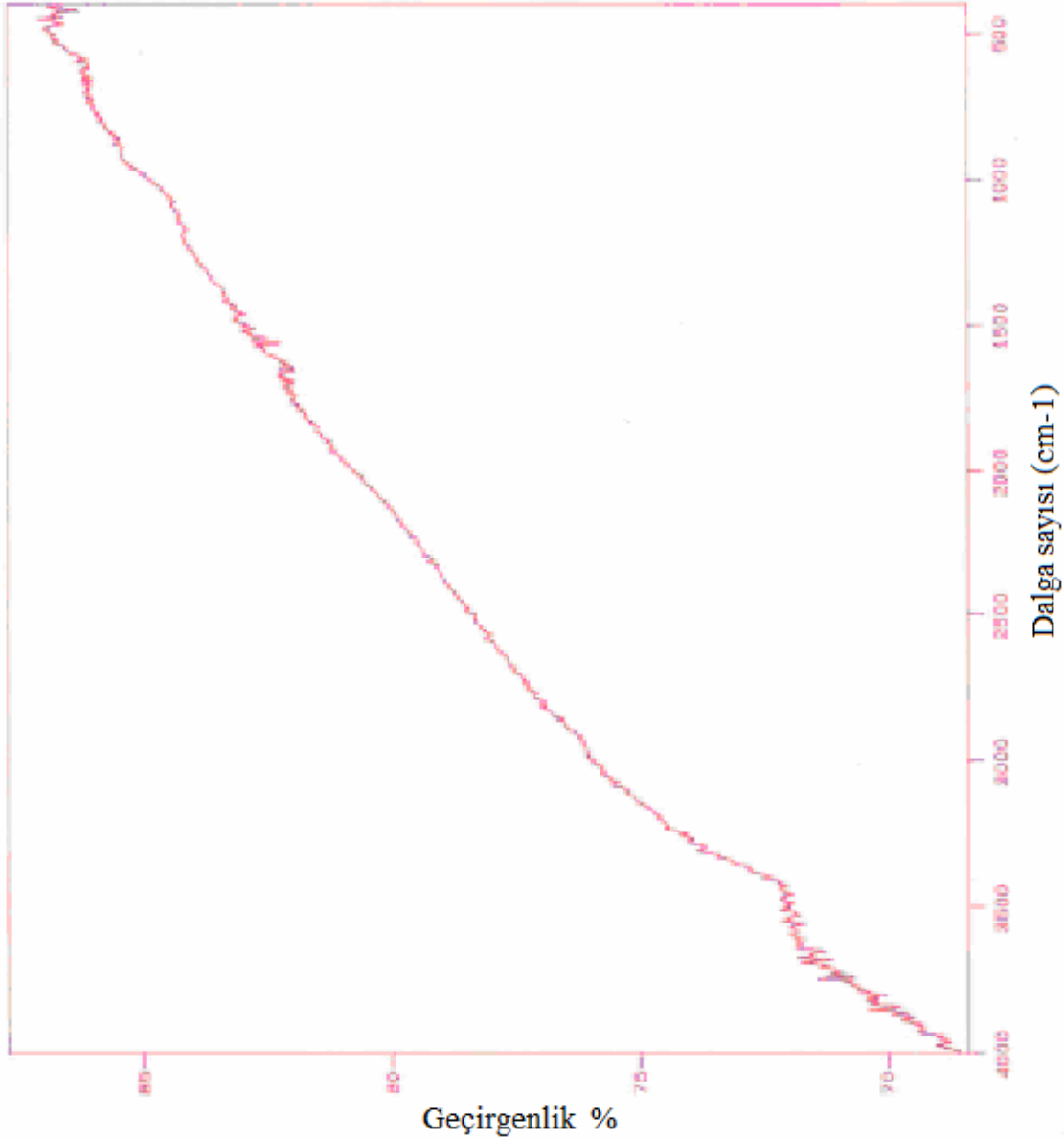
Kristal Alan Yarılmaları ve Etkileri

Ligandların eksi yüklü noktalar olarak kabul edildiği kristal alan yarılma kuramı H. Bethe tarafından 1929 yılında önerilmiştir. Ligand ile merkez atomu arasındaki etkileşme sadece elektrostatik etkileşme olduğundan buna elektrostatik alan kuramı da denir.

Kristal alan kuramı ligandların içyapılarını dikkate almaz. Ligandları bir eksi yük gibi kabul ederek eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d yörüngelerindeki elektronlar arasındaki itme enerjilerini belirleyen etkileşmedir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıklarda bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oktahedral elektrik alanı ele alalım. Toplam elektrik alan şiddeti oktahedral alanın küresel alana eşit olduğu varsayımından yola çıkıldığında d yörüngelerinin toplam enerjisi küresel simetrideki enerjilerinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d yörüngeleri ligandlardan farklı etkileneceğinden d yörüngelerinin birbirine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan (dz^2), (dx^2-y^2) yörüngeleri elektriksel alandan çok fazla etkilenirler ve yörünge enerjileri yükselir. d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} yörüngeleri daha az etkilendiği için yörünge enerjileri daha düşük olur. Bu durum d yörüngelerinde yarılmalar meydana getirir (Botschvina and Bleicher 1979).

Bu çalışmada numunelerin infrared spektrumlarının alınmasında KBr disk metodu kullanıldı. Bu metotta katı örnek kuru bir KBr ile birlikte saf haliyle toz halinde karıştırılır. Karışım saydam bir disk halini alacak şekilde hidrolik pres altında sıkıştırılır

ve diskin spektrumu alınır. Diskler genelde neme sebep olacak hava boşluğunu almak için havası boşaltılabilir özel bir kalıpta preslenir. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr'nin 250 cm^{-1} 'in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantaj Br'un sık sık bileşikte ligandın yerine geçmesidir. KBr'nin IR spektrumu Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3. 3 KBr'nin IR spektrumu

3.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Hesaplama Yöntemleri

3.2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF)

Bu kısımda Gaussian03 paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı anlatılacaktır.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

- i. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.
- ii. Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
- iii. Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.
- iv. Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})d\vec{r}$ ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplanır. Bir sonraki aşamada $F_{\mu\nu}$ değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_\lambda(\vec{r}')\phi_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.2)$$

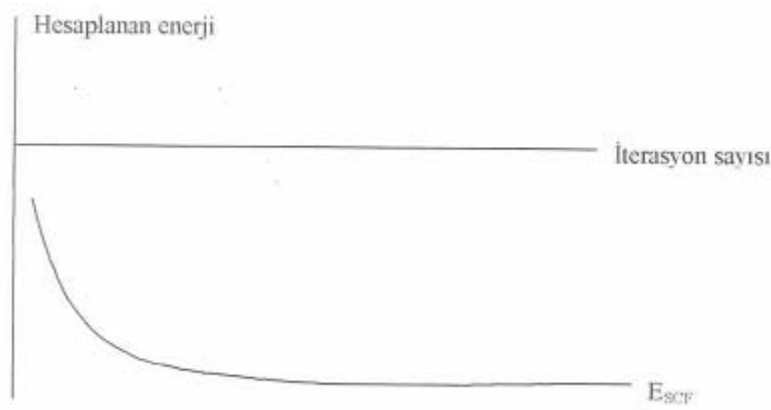
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.3)$$

- v. Karakteristik denklemden ε_i ve C_{vi} hesaplanır.
- vi. Hesaplanan C_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem hesaplanan bu

büyükliklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.4 te verilmiştir (Csizmadia, Bahat 2000).



Şekil 3. 4 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

3.2.3. SQM metodu

Pulayın (Pulay 1987) kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metod da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay (Pulay 1969) tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar (Hariharan and Pople 1973), hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer (Pulay 1969) tarafından 1974' te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır (Botschvina and Bleicher 1979, Tunalı 1997, Bahat 2000).

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları (Botschvina and Bleicher 1979) tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu G. Rauhut ve P.Pulay (Rauhut and Pulay 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir (Rauhut and Pulay 1995).

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

- 1) İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi

- 2) Geometri optimizasyonunun yapılması; önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g yi verir. g nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
- 3) Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- 4) Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

4. BULGULAR

4.1. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Bulunması

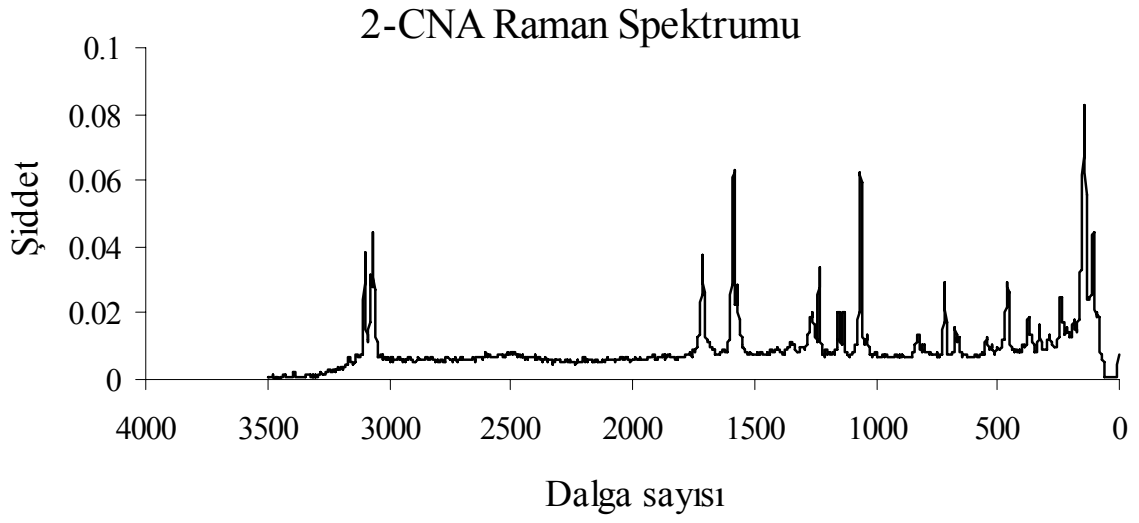
2, 4 ve 6-CNA molekülleri $C_6H_4ClNO_2$ kapalı formülünde 14 atomlu moleküllerdir. Bu molekülle düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup $3N-6=36$ tane serbest titreşimi vardır. Bu moleküller E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduklarından C_s nokta grubundadır. N atomlu bir molekül için titreşimlerin $2N-3$ tanesi düzlem içi ve N-3 tanesi de düzlem dışıdır. Buna göre 2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin 25 düzlem içi (A') ve 11 düzlem dışı (A'') titreşimi bulunmaktadır. Bu 36 temel titreşim 25 A' (IR, Ra) + 11 A'' (IR, Ra) olarak dağılmış ve bu titreşimlerin hepsi de Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi hem IR aktif hem de Raman aktiftir.

Çizelge 4. 1 C_s nokta grubuna ait karakter tablosu

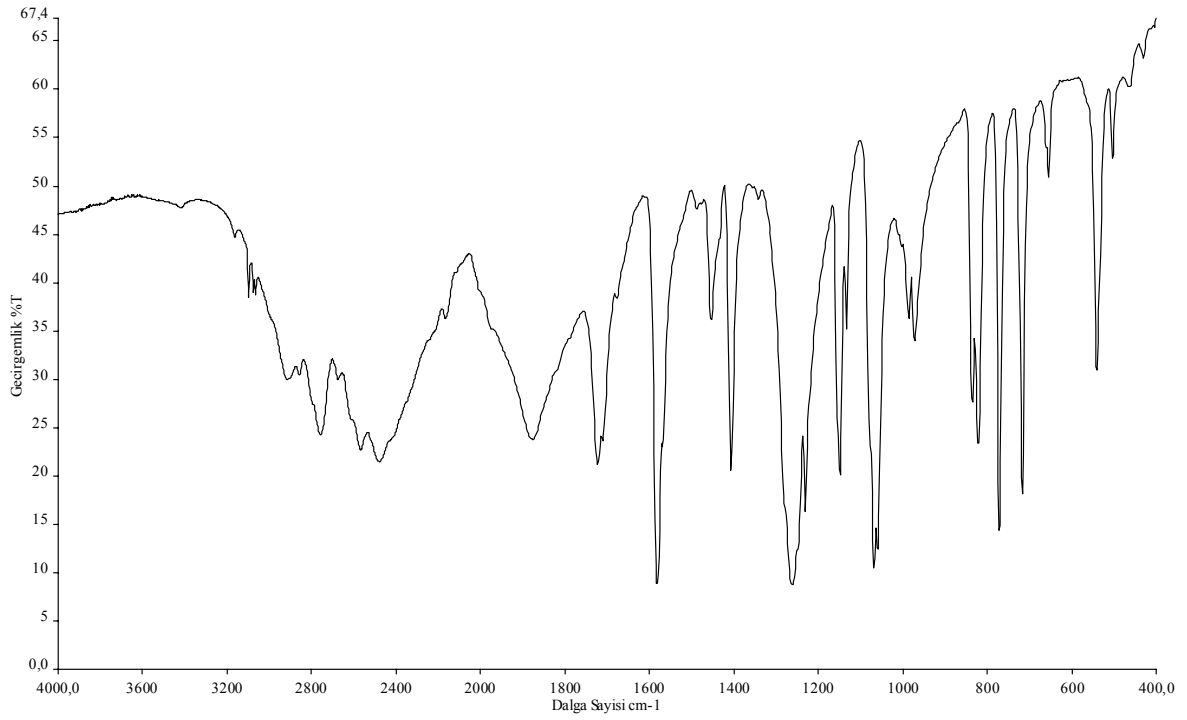
C_s	E	σ_h	IR aktif	Raman aktif
A'	1	1	T_x, T_y, T_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx

4.2. 2 ve 6-CNA Moleküllerinin IR ve Raman Spektrumları

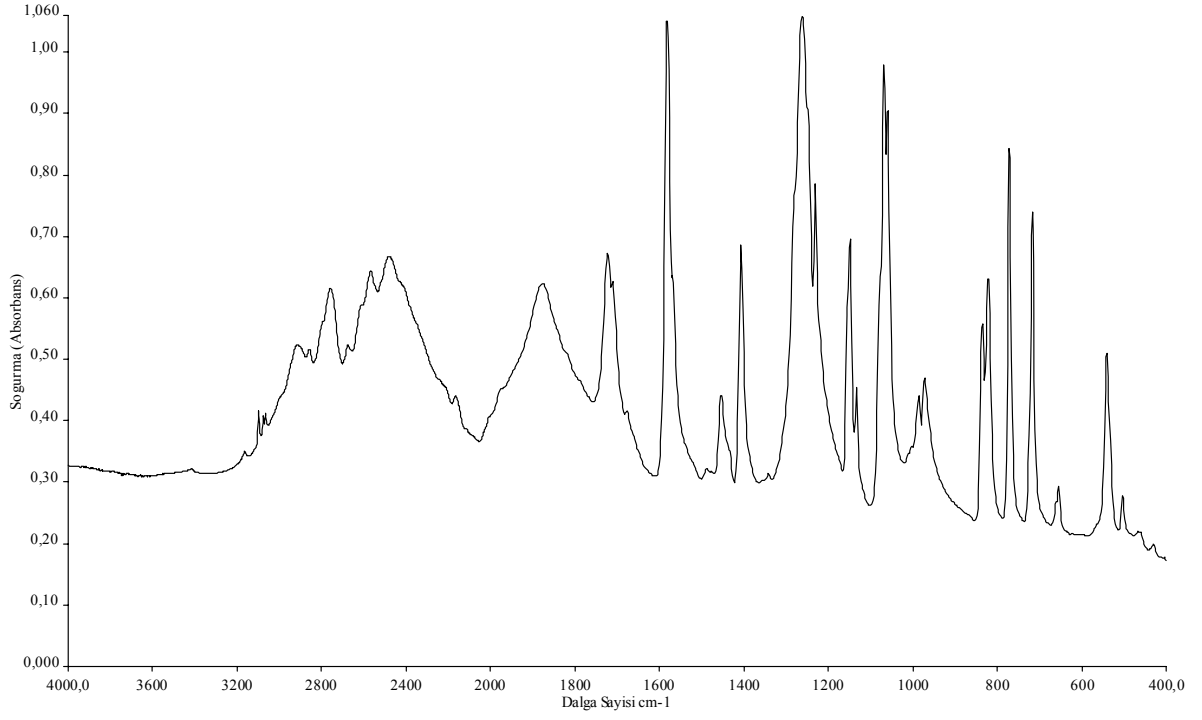
2-CNA molekülüne ait Raman spektrumu Şekil 4.1'de, 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş IR spektrumu ise geçirgenlik ve soğurma türüne göre Şekil 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. 6-CNA için Raman spektrumu Şekil 4.4'te, 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiş IR spektrumu geçirgenlik ve soğurma türüne göre Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



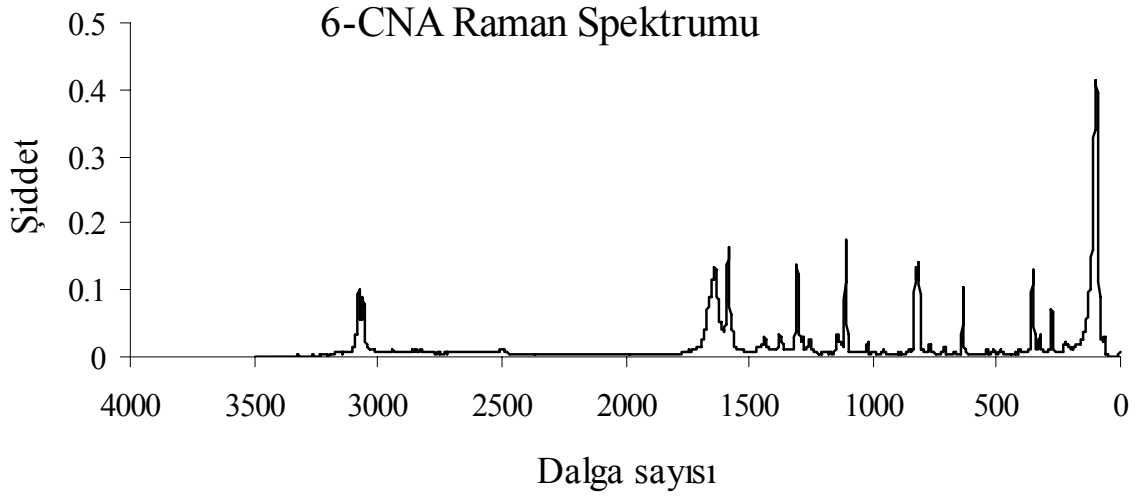
Şekil 4. 1 2-CNA molekülüne ait Raman spektrumu



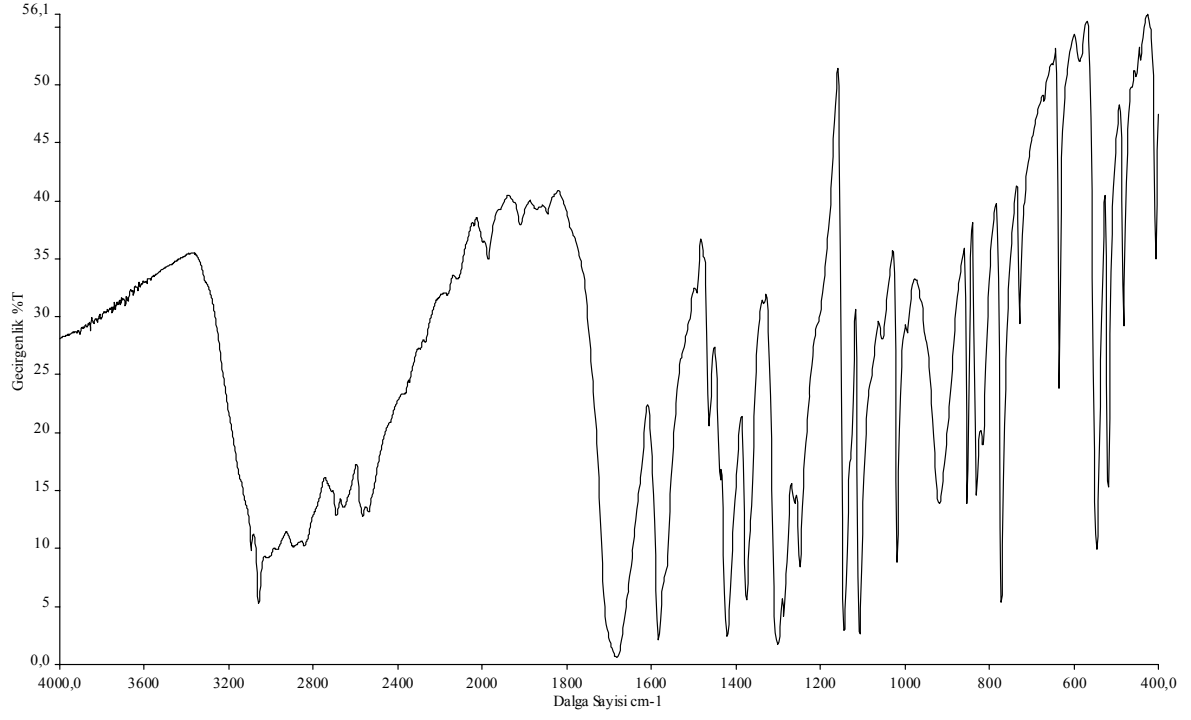
Şekil 4. 2 2-CNA molekülünün geçirgenlik türünde kaydedilmiş IR spektrumu



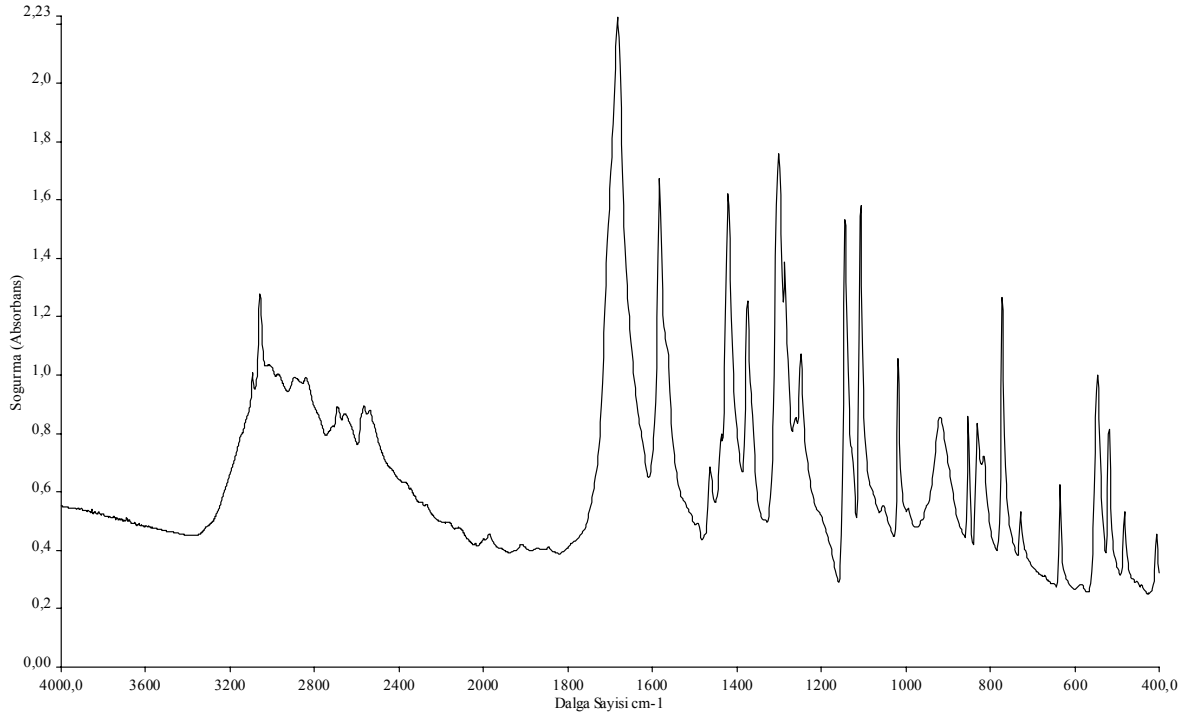
Şekil 4. 3 2-CNA molekülünün soğurma türünde kaydedilmiş IR spektrumu



Şekil 4. 4 6-CNA molekülüne ait Raman spektrumu



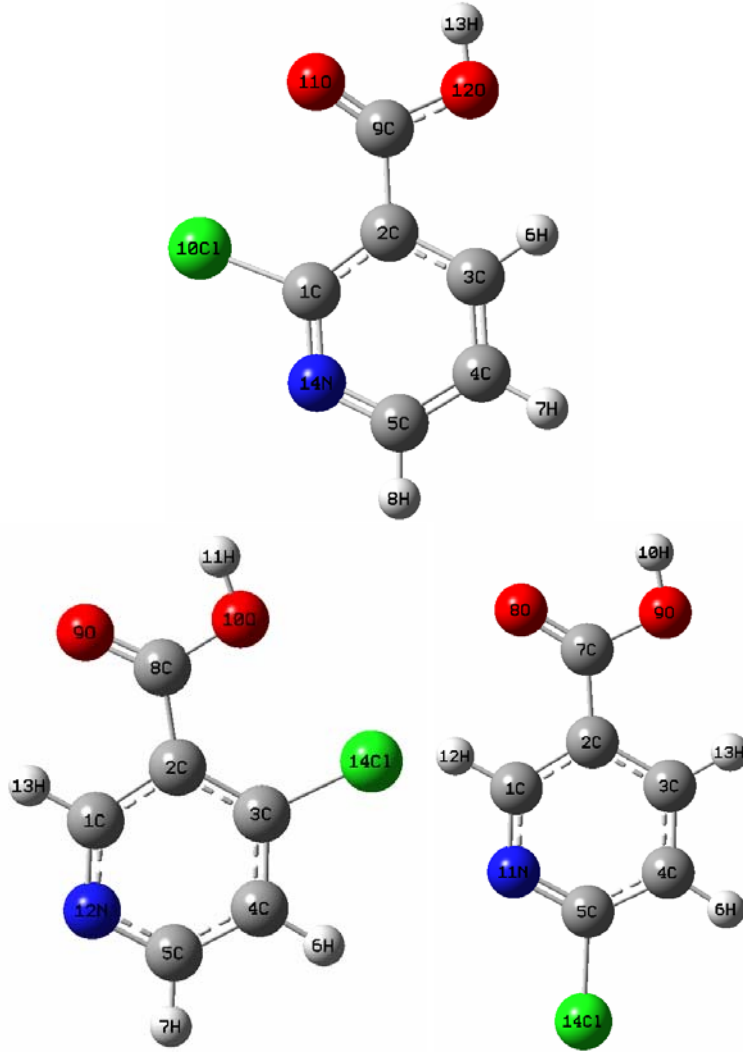
Şekil 4. 5 6-CNA molekülünün geçirgenlik türünde kaydedilmiş IR spektrumu



Şekil 4. 6 6-CNA molekülünün soğurma türünde kaydedilmiş IR spektrumu

4.3. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması

2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin, Gaussian 03 (Frisch and Frisch 1998) programında yarı-deneyssel (AM1), ab-initio (HF/6-31G(d), HF/6-311G(d)) metodu ve DFT (B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d)) metodunu kullanılarak optimize geometrisini elde ettik. Buna göre her bir molekül için atom numaraları ile verilmiş konformasyonu Şekil 4.7’de verilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre moleküllerimizin düzlemsel olmadığını, C_s nokta grubunda olduğunu saptadık. Çizelge 4.2-4.4’te sırasıyla 2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin DFT/B3LYP düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak saptadığımız kartezyen koordinatlar verilmiştir.



Şekil 4. 7 Sırasıyla 2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin en uygun geometrisi

Çizelge 4. 2 2-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.00416	-0.01681	-0.0099
2	C	-0.00631	0.005903	1.403586
3	C	1.251555	0.017049	2.026499
4	C	2.413898	-0.00405	1.265306
5	C	2.281636	-0.03241	-0.12065
6	H	1.297654	0.038632	3.10873
7	H	3.393408	0.000646	1.731947
8	H	3.155629	-0.05301	-0.76847
9	C	-1.24135	0.003422	2.242746
10	Cl	-1.48512	-0.00122	-0.94261
11	O	-2.3776	-0.17027	1.865444
12	O	-0.9493	0.218257	3.556395
13	H	-1.80668	0.180668	4.019203
14	N	1.098263	-0.03448	-0.74305

Çizelge 4. 3 4-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.00332	-0.06693	0.119544
2	C	0.071145	0.026847	1.524557
3	C	1.361798	0.07789	2.080262
4	C	2.466242	0.028432	1.228338
5	C	2.252981	-0.07052	-0.14312
6	H	3.470336	0.06975	1.634644
7	H	3.102812	-0.11081	-0.82188
8	C	-1.2494	0.061637	2.224208
9	O	-2.30792	0.147699	1.633836
10	O	-1.18408	-0.02868	3.567542
11	H	-2.11039	0.001104	3.874945
12	N	1.038652	-0.11793	-0.70676
13	H	-0.99197	-0.10192	-0.32911
14	Cl	1.694027	0.221785	3.789074

Çizelge 4. 4 6-CNA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.01452	-0.03778	-0.07563
2	C	-0.03528	0.03911	1.321368
3	C	1.19136	0.089086	1.997988
4	C	2.368941	0.060578	1.262356
5	C	2.254419	-0.01749	-0.13002
6	H	3.342012	0.096857	1.737808
7	C	-1.34917	0.063779	2.012198
8	O	-2.42596	0.022385	1.454364
9	O	-1.22744	0.138922	3.361527
10	H	-2.13741	0.149106	3.71255
11	N	1.112017	-0.06596	-0.79519
12	H	-0.94977	-0.07782	-0.62695
13	H	1.216329	0.149131	3.080586
14	Cl	3.725376	-0.05545	-1.09108

4.4. 2, 4 ve 6-CNA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

2-CNA ve 6-CNA'nın moleküler yapısı sırasıyla de Souza ve arkadaşları (de Souza et.al. 2005) ve Long ve arkadaşları (Long et.al. 2007) tarafından X-Ray crystallography metodu ile incelenmiştir. Bugüne kadar 4-CNA ya ait benzer bir çalışma yapılmamıştır. Dolayısıyla hesaplanan parametreler sadece 2 ve 6-CNA için deneysel veriler ile karşılaştırılabilmiştir. Bu moleküller, yarı-deneysel (AM1), ab-initio (HF/6-31G(d), HF/6-311G(d)) metodu ve DFT (B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311G(d)) metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize moleküler yapıya bir örnek olarak 6-31G(d) temel seti kullanılarak B3LYP için elde edilen moleküler konformasyonlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu çalışmada amaç, hangi metodun deneysel değerler daha yakın sonuç vereceğini araştırmaktır. Buna göre her üç molekül için 6-31G(d) ve 6-311G(d) temel setlerinde, HF ve DFT (B3LYP ve B3PW91) metotları kullanılarak elde edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral (burulma) açıları) Çizelge 4.5-4.10 da verilmiştir. Çizelgelerde 2 ve 6-CNA molekülleri için deneysel ve

hesaplanan değerlerin karşılaştırılması açısından (rms) değerleri de verilmiştir. rms (σ) değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül aşağıdaki gibidir.

$$\sigma = \left[\sum_i^N (X_{\text{hesaplanan},i} - X_{\text{deneysel},i})^2 / N \right]^{1/2}$$

Burada X bağ uzunluğu veya bağ açısıdır. Ayrıca çizelgelerin altında her bir metot için bulunan atomik birimler cinsinden optimize enerji değerleri verilmiştir. Deneysel ve hesaplanan geometrik parametreler arasındaki korelasyonu belirlemek amacıyla grafikler çizilerek korelasyon katsayıları hesaplanmıştır (Şekil 4.8-4.11). Bu sonuçlara göre HF metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları diğer metotlarla karşılaştırıldığında daha iyi sonuç vermiştir. 2-CNA için HF metodu 6-311G(d) temel setinde 0.064 rms değeri ile bağ uzunluklarında ve 6-31G(d) temel setinde 1.306 rms değeri ile bağ açılarında deneysel değerlere en yakın sonuçları vermiştir. 6-CNA için bağ uzunluklarında HF metodu her iki set için de 0.078 rms değeri ile en iyi sonucu vermiş, bağ açılarında ise 1.296 rms değeri ile 6-311G(d) temel setinde elde edilen değerlerin deneysel verilere en yakın sonuçlar olduğu görülmüştür.

Bilindiği gibi HF metodu bağ uzunluklarını gerçek değerlerinin altında hesaplar (Kurt ve Yurdakul 2003). 2 ve 6-CNA için verilen çizelgelerden C-N bağ uzunluklarına ait değerlere bakıldığında HF metodunun B3LYP ve B3PW91 metotlarına göre deneysel verilerden daha küçük sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu metodun kullanımıyla *pyridine* (Jensen 2002), *methyl pyridine* (Bene 1979), *phthalazine* (Fischer and Wormel 1995) ve *2-chlorolepidine* (Kurt ve Yurdakul 2005) molekülleri için de C-N bağları için benzer sonuçlar bulunmuştur.

Johnson ve arkadaşlarına göre (Johnson et.al. 1993) DFT metodu, özellikle C-H bağı olmak üzere, bağ uzunluklarını gerçekten daha büyük hesaplamaktadır. Bu durum 2 ve 6-CNA için yapılan hesaplamalarda da görülmektedir (Çizelge 4.5 -4.6 ve Çizelge 4.9-4.10). Örneğin C-H bağları deneysel olarak 0.95 Å olarak bulunurken hesaplanan değerlerin hepsi 1 Å'un üzerindedir.

C-Cl bağı için deneysel değerler 2-CNA için 1.730 Å ve 6-CNA için 1.738 Å olarak bulunmuştur. Bizim hesaplamalarımızda bu değer kullanılan tüm metotlar göz önüne alındığında 1.730 Å ile 1.759 Å arasında değişmektedir ve deneysel değerler ile iyi bir uyum göstermektedir. Bakiler ve arkadaşları (Bakiler vd. 1998) bu değeri 3-*chloropyridine* için 1.746 Å ve 2-*chloropyridine* için (Bakiler vd. 1999) 1.748 Å olarak hesaplamışlardır. Benzer moleküller için bu bağ uzunluğu 1.735-1.744 Å aralığında hesaplanmıştır (Kurt vd. 2004, Rai et.al. 2006).

2-CNA için piridin (pyridine) halkasındaki C-C-C ve C-N-C açıları, C2-C3-C4 hariç (120.8°), hexagonal açıdan daha küçük, 116° ile 119° arasında hesaplanmıştır. Bu da piridin halkasında hegzagonal yapının bozulduğunu göstermektedir. Ancak C-C-N açıları için hesaplamaların hegzagonal açıdan $\sim 5^{\circ}$ büyük olduğu görülmektedir. Diğer piridin türevleri için de benzer değerler bulunmuştur (Kurt vd. 2004, Özel vd. 2006).

Çizelge 4. 5 2-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

Parametreler	X-Ray	HF	6-31G(d)	
			B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları (Å)				
C(1)-C(2)	1.394	1.401	1.414	1.411
C(1)-Cl(10)	1.730	1.730	1.750	1.737
C(1)-N(14)	1.320	1.307	1.324	1.322
C(2)-C(3)	1.396	1.391	1.404	1.401
C(2)-C(9)	1.505	1.493	1.493	1.490
C(3)-C(4)	1.382	1.381	1.390	1.388
C(3)-H(6)	0.950	1.072	1.083	1.084
C(4)-C(5)	1.387	1.380	1.393	1.391
C(4)-H(7)	0.950	1.073	1.085	1.085
C(5)-H(8)	0.950	1.075	1.088	1.089
C(5)-N(14)	1.349	1.321	1.337	1.334
C(9)-O(11)	1.201	1.185	1.210	1.208
C(9)-O(12)	1.328	1.334	1.363	1.357
O(12)-H(13)	0.840	0.952	0.975	0.973
σ (rms)		0.065	0.065	0.073
Bağ Açılımları (°)				
C(2)-C(1)-Cl(10)	122.2	122.4	122.1	122.0
C(2)-C(1)-N(14)	123.9	123.4	123.7	123.7
Cl(10)-C(1)-N(14)	113.8	114.2	114.2	114.3
C(1)-C(2)-C(3)	116.1	116.5	116.3	116.3
C(1)-C(2)-C(9)	124.3	124.4	124.3	124.2
C(3)-C(2)-C(9)	119.6	119.2	119.5	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.8	120.4	120.4	120.4
C(2)-C(3)-H(6)	119.6	119.2	118.8	118.8
C(4)-C(3)-H(6)	119.6	120.4	120.8	120.8
C(3)-C(4)-C(5)	118.4	117.5	117.8	117.7
C(3)-C(4)-H(7)	120.8	121.5	121.3	121.3
C(5)-C(4)-H(7)	120.8	121.1	120.9	121.0
C(4)-C(5)-H(8)	119.3	121.0	121.1	121.1
C(4)-C(5)-N(14)	121.5	123.3	123.2	123.3
H(8)-C(5)-N(14)	119.3	115.7	115.7	115.6
C(2)-C(9)-O(11)	124.6	126.7	127.0	126.9
C(2)-C(9)-O(12)	111.9	111.6	111.4	111.3
O(11)-C(9)-O(12)	123.5	121.7	121.6	121.8
C(9)-O(12)-H(13)	109.5	107.5	105.2	105.2
C(1)-N(14)-C(5)	119.2	119.1	118.6	118.6
σ (rms)		1.306	1.582	1.588
Dihedral Açılar (°)				
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(10)	178.3	-178.0	-178.8	-178.5
C(9)-C(2)-C(1)-Cl(10)	-2.1	3.1	1.9	2.3
C(5)-N(14)-C(1)-Cl(10)	-179.4	178.9	179.3	179.1
C(1)-C(2)-C(9)-O(11)	-2.1	15.9	9.1	11.0
C(1)-C(2)-C(9)-O(12)	177.9	-165.2	-171.4	-169.7
C(3)-C(2)-C(9)-O(11)	177.4	-163.0	-170.2	-168.2
C(3)-C(2)-C(9)-O(12)	-2.5	15.9	9.3	11.2
Optimum Enerji (au) E:		-893.20492174	-896.44440548	-896.22436345

Çizelge 4. 6 2-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

Parametreler	X-Ray	HF	6-311G(d)	
			B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları (Å)				
C(1)-C(2)	1.394	1.401	1.411	1.409
C(1)-Cl(10)	1.730	1.731	1.751	1.736
C(1)-N(14)	1.320	1.305	1.320	1.318
C(2)-C(3)	1.396	1.391	1.401	1.399
C(2)-C(9)	1.505	1.493	1.493	1.490
C(3)-C(4)	1.382	1.380	1.387	1.385
C(3)-H(6)	0.950	1.071	1.082	1.083
C(4)-C(5)	1.387	1.379	1.390	1.388
C(4)-H(7)	0.950	1.073	1.084	1.084
C(5)-H(8)	0.950	1.075	1.087	1.087
C(5)-N(14)	1.349	1.320	1.334	1.331
C(9)-O(11)	1.201	1.179	1.203	1.202
C(9)-O(12)	1.328	1.332	1.361	1.355
O(12)-H(13)	0.840	0.944	0.969	0.967
σ (rms)		0.064	0.072	0.072
Bağ Açılımları (°)				
C(2)-C(1)-Cl(10)	122.2	122.5	122.1	122.0
C(2)-C(1)-N(14)	123.9	123.5	123.7	123.7
Cl(10)-C(1)-N(14)	113.8	114.0	114.2	114.3
C(1)-C(2)-C(3)	116.1	116.3	116.2	116.2
C(1)-C(2)-C(9)	124.3	124.5	124.4	124.4
C(3)-C(2)-C(9)	119.6	119.2	119.4	119.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.8	120.4	120.4	120.5
C(2)-C(3)-H(6)	119.6	119.1	118.8	118.8
C(4)-C(3)-H(6)	119.6	120.4	120.8	120.8
C(3)-C(4)-C(5)	118.4	117.4	117.8	117.7
C(3)-C(4)-H(7)	120.8	121.5	121.3	121.3
C(5)-C(4)-H(7)	120.8	121.1	120.9	121.0
C(4)-C(5)-H(8)	119.3	121.1	121.3	121.2
C(4)-C(5)-N(14)	121.5	123.3	123.1	123.2
H(8)-C(5)-N(14)	119.3	115.6	115.7	115.6
C(2)-C(9)-O(11)	124.6	127.0	127.1	127.0
C(2)-C(9)-O(12)	111.9	111.5	111.3	111.3
O(11)-C(9)-O(12)	123.5	121.5	121.6	121.7
C(9)-O(12)-H(13)	109.5	108.2	106.3	106.2
C(1)-N(14)-C(5)	119.2	119.1	118.8	118.7
σ (rms)		1.307	1.476	1.497
Dihedral Açılar (°)				
C(3)-C(2)-C(1)-Cl(10)	178.3	180.0	180.0	-180.0
C(9)-C(2)-C(1)-Cl(10)	-2.1	0.0	0.0	0.0
C(5)-N(14)-C(1)-Cl(10)	-179.4	-180.0	0.0	180.0
C(1)-C(2)-C(9)-O(11)	-2.1	0.0	0.0	0.1
C(1)-C(2)-C(9)-O(12)	177.9	180.0	180.0	-179.9
C(3)-C(2)-C(9)-O(11)	177.4	180.0	180.0	-179.9
C(3)-C(2)-C(9)-O(12)	-2.5	0.0	0.0	0.1
Optimum Enerji (au) E:		-893.32145320	-896.57884955	-896.35001654

Çizelge 4. 7 4-CNA molekülü için HF ve DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

Parametreler	HF	6-31G(d)	
		B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları (Å°)			
C(1)-C(2)	1.397	1.410	1.408
C(1)-N(12)	1.314	1.331	1.328
C(1)-H(13)	1.073	1.086	1.087
C(2)-C(3)	1.393	1.406	1.404
C(2)-C(8)	1.493	1.495	1.492
C(3)-C(4)	1.384	1.396	1.394
C(3)-Cl(14)	1.731	1.747	1.734
C(4)-C(5)	1.381	1.392	1.390
C(4)-H(6)	1.072	1.084	1.085
C(5)-H(7)	1.075	1.088	1.089
C(5)-N(12)	1.321	1.340	1.337
C(8)-O(9)	1.190	1.215	1.214
C(8)-O(10)	1.321	1.348	1.343
O(10)-H(11)	0.953	0.976	0.975
Bağ Açılıarı (°)			
C(2)-C(1)-N(12)	124.9	125.4	125.5
C(2)-C(1)-H(13)	118.3	117.5	117.4
N(12)-C(1)-H(13)	116.8	117.1	117.1
C(1)-C(2)-C(3)	116.7	116.4	116.4
C(1)-C(2)-C(8)	115.2	114.9	114.8
C(3)-C(2)-C(8)	128.1	128.7	128.8
C(2)-C(3)-C(4)	118.9	118.9	118.8
C(2)-C(3)-Cl(14)	124.2	124.3	124.4
C(4)-C(3)-Cl(14)	116.9	116.7	116.8
C(3)-C(4)-C(5)	118.6	118.9	118.9
C(3)-C(4)-H(6)	120.5	120.2	120.1
C(5)-C(4)-H(6)	120.9	120.9	121.0
C(4)-C(5)-H(7)	119.8	119.8	119.8
C(4)-C(5)-N(12)	123.7	123.8	123.9
H(7)-C(5)-N(12)	116.4	116.4	116.3
C(2)-C(8)-O(9)	122.6	122.9	122.9
C(2)-C(8)-O(10)	115.1	115.0	115.0
O(9)-C(8)-O(10)	122.3	122.1	122.2
C(8)-O(10)-H(11)	107.8	105.4	105.3
C(1)-N(12)-C(5)	117.2	116.6	116.5
Dihedral Açılar (°)			
C(3)-C(2)-C(1)-H(13)	179.2	-179.7	179.8
C(9)-C(2)-C(1)-H(13)	-0.7	0.2	-0.1
C(5)-N(12)-C(1)-H(13)	-179.6	179.8	-179.9
C(1)-C(2)-C(8)-O(9)	19.0	-7.6	4.2
C(1)-C(2)-C(8)-O(10)	-158.9	171.6	-175.3
C(3)-C(2)-C(8)-O(9)	-160.8	172.3	-175.7
C(3)-C(2)-C(8)-O(10)	21.3	-8.6	4.8
Optimum Enerji (au) E:	-893.20413586	-896.44275844	-896.22264740

Çizelge 4. 8 4-CNA molekülü için HF ve DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

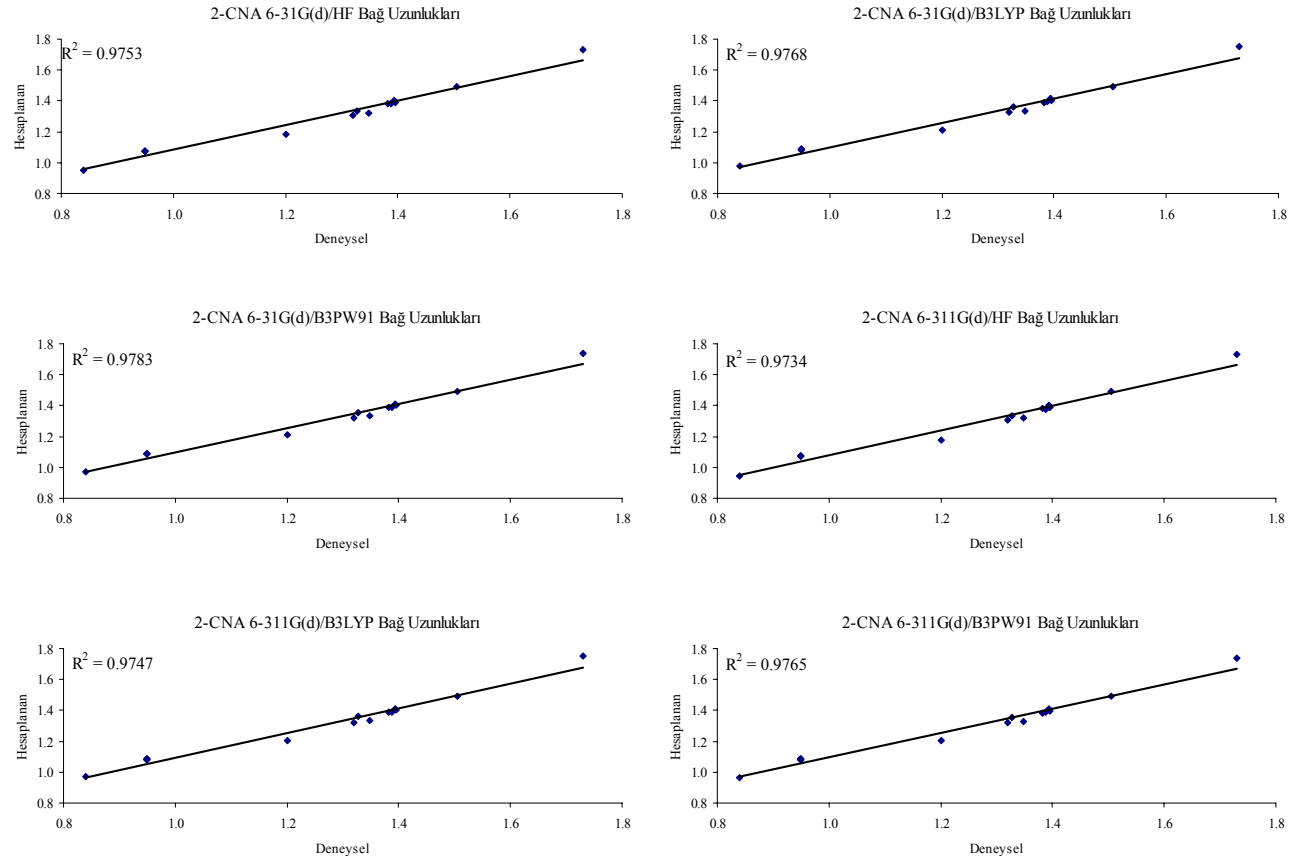
Parametreler	6-311G(d)		
	HF	B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları (Å)			
C(1)-C(2)	1.396	1.408	1.405
C(1)-N(12)	1.313	1.328	1.325
C(1)-H(13)	1.073	1.085	1.086
C(2)-C(3)	1.393	1.404	1.402
C(2)-C(8)	1.494	1.495	1.491
C(3)-C(4)	1.383	1.393	1.391
C(3)-Cl(14)	1.731	1.746	1.732
C(4)-C(5)	1.380	1.389	1.386
C(4)-H(6)	1.072	1.083	1.083
C(5)-H(7)	1.076	1.087	1.088
C(5)-N(12)	1.319	1.337	1.334
C(8)-O(9)	1.184	1.208	1.207
C(8)-O(10)	1.318	1.345	1.339
O(10)-H(11)	0.945	0.970	0.968
Bağ Açılımları (°)			
C(2)-C(1)-N(12)	125.1	125.4	125.5
C(2)-C(1)-H(13)	118.2	117.6	117.5
N(12)-C(1)-H(13)	116.8	117.0	117.0
C(1)-C(2)-C(3)	116.5	116.4	116.4
C(1)-C(2)-C(8)	115.0	114.8	114.7
C(3)-C(2)-C(8)	128.4	128.8	128.8
C(2)-C(3)-C(4)	118.9	118.9	118.8
C(2)-C(3)-Cl(14)	124.5	124.5	124.5
C(4)-C(3)-Cl(14)	116.6	116.6	116.8
C(3)-C(4)-C(5)	118.6	119.0	119.0
C(3)-C(4)-H(6)	120.5	120.2	120.2
C(5)-C(4)-H(6)	120.9	120.8	120.9
C(4)-C(5)-H(7)	119.9	120.0	119.9
C(4)-C(5)-N(12)	123.8	123.7	123.8
H(7)-C(5)-N(12)	116.4	116.3	116.3
C(2)-C(8)-O(9)	122.6	123.0	123.0
C(2)-C(8)-O(10)	115.2	114.8	114.8
O(9)-C(8)-O(10)	122.2	122.1	122.2
C(8)-O(10)-H(11)	108.5	106.5	106.4
C(1)-N(12)-C(5)	117.1	116.6	116.5
Dihedral Açılar (°)			
C(3)-C(2)-C(1)-H(13)	179.4	180.0	179.9
C(9)-C(2)-C(1)-H(13)	-0.5	0.0	-0.1
C(5)-N(12)-C(1)-H(13)	-179.7	-180.0	-179.9
C(1)-C(2)-C(8)-O(9)	12.6	0.3	2.1
C(1)-C(2)-C(8)-O(10)	-166.1	-179.7	-177.7
C(3)-C(2)-C(8)-O(9)	-167.3	-179.7	-177.9
C(3)-C(2)-C(8)-O(10)	14.0	0.3	2.4
Optimum Enerji(au) E:	-893.32046382	-896.57681836	-896.34805880

Çizelge 4. 9 6-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

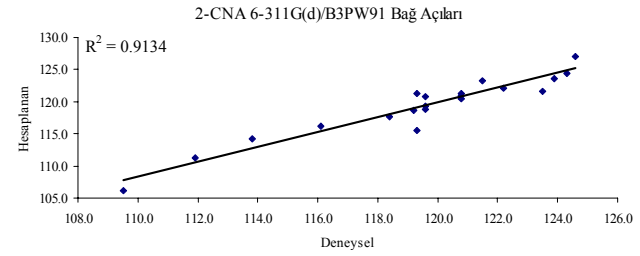
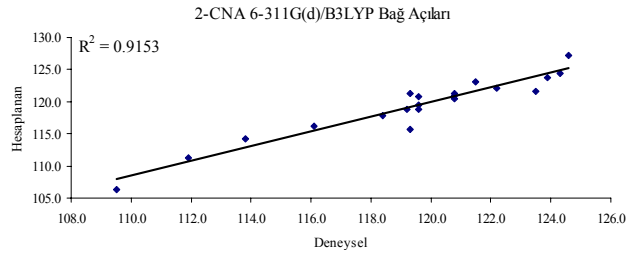
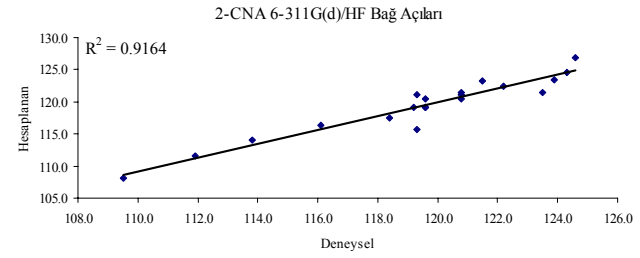
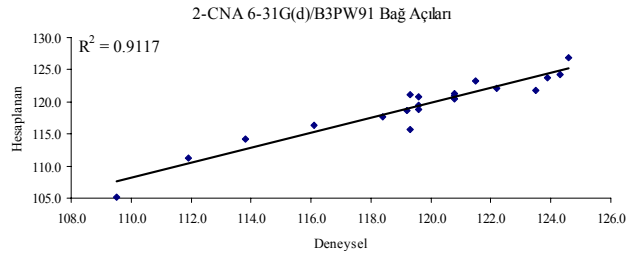
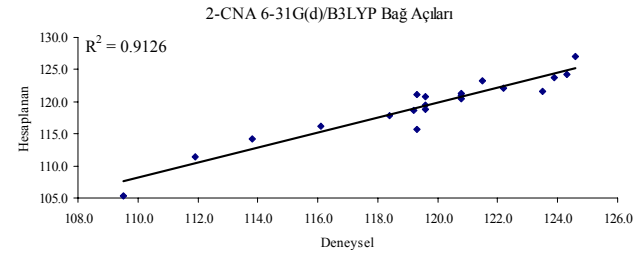
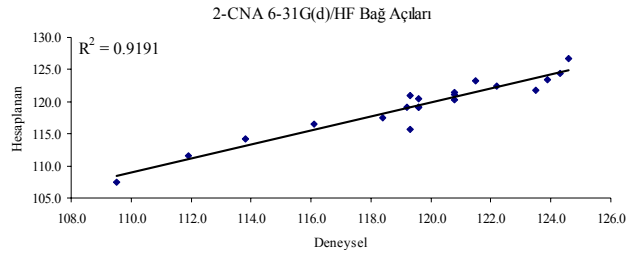
Parametreler	X-Ray	HF	6-31G(d)	
			B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları (Å)				
C(1)-C(2)	1.392	1.386	1.399	1.397
C(1)-N(11)	1.338	1.321	1.337	1.334
C(1)-H(12)	0.950	1.073	1.086	1.087
C(2)-C(3)	1.397	1.391	1.402	1.399
C(2)-C(7)	1.480	1.483	1.485	1.482
C(3)-C(4)	1.378	1.378	1.389	1.387
C(3)-H(13)	0.950	1.073	1.085	1.085
C(4)-C(5)	1.394	1.388	1.399	1.398
C(4)-H(6)	0.950	1.072	1.084	1.084
C(5)-N(11)	1.322	1.307	1.323	1.321
C(5)-Cl(14)	1.738	1.736	1.758	1.745
C(7)-O(8)	1.317	1.189	1.213	1.212
C(7)-O(9)	1.226	1.329	1.357	1.351
O(9)-H(10)	0.840	0.953	0.975	0.974
σ (rms)		0.078	0.085	0.084
Bağ Açılımları (°)				
C(2)-C(1)-N(11)	123.2	123.3	123.4	123.5
C(2)-C(1)-H(12)	118.4	120.0	119.7	119.7
N(11)-C(1)-H(12)	118.4	116.7	116.8	116.8
C(1)-C(2)-C(3)	118.5	118.1	118.1	118.1
C(1)-C(2)-C(7)	121.4	118.8	118.6	118.6
C(3)-C(2)-C(7)	120.0	123.1	123.3	123.3
C(2)-C(3)-C(4)	118.9	119.0	119.1	119.0
C(2)-C(3)-H(13)	120.5	120.5	120.3	120.3
C(4)-C(3)-H(13)	120.5	120.5	120.7	120.7
C(3)-C(4)-C(5)	117.2	117.2	117.3	117.3
C(3)-C(4)-H(6)	121.4	122.0	121.9	121.9
C(5)-C(4)-H(6)	121.4	120.8	120.8	120.8
C(4)-C(5)-N(11)	125.4	124.8	125.0	125.0
C(4)-C(5)-Cl(14)	118.9	118.6	118.5	118.5
N(11)-C(5)-Cl(14)	115.6	116.5	116.6	116.5
C(2)-C(7)-O(8)	113.8	124.5	124.8	124.7
C(2)-C(7)-O(9)	122.3	113.0	112.6	112.6
O(8)-C(7)-O(9)	123.9	122.5	122.6	122.7
C(7)-O(9)-H(10)	109.5	108.1	105.9	105.9
C(1)-N(11)-C(5)	116.6	117.6	117.1	117.1
σ (rms)		1.318	1.544	1.543
Dihedral Açılar (°)				
Cl(14)-C(5)-N(11)-C(1)	-179.43	180	-179.999	-179.999
N(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.28	0.002	0.003	0.002
C(2)-C(1)-N(11)-C(5)	0.43	-0.002	-0.003	-0.002
N(11)-C(1)-C(2)-C(7)	-179.85	180.000	-180.000	-180
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.30	-0.001	-0.002	-0.001
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	179.29	-179.990	-179.998	-179.999
C(1)-N(11)-C(5)-C(4)	-0.01	0.000	0.000	0.000
Optimum Enerji (au) E:		-893.21696544	-896.45410590	-896.23406245

Çizelge 4. 10 6-CNA molekülü için deneysel ve HF, DFT teori düzeyinde 6-311G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan optimize geometrik parametreler ve optimum enerji.

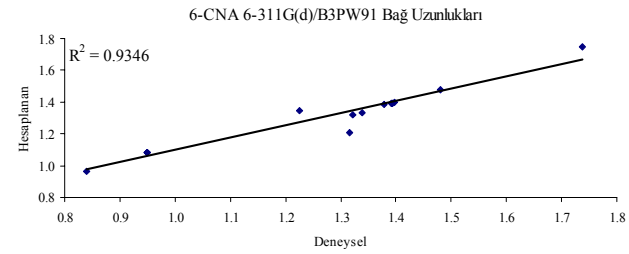
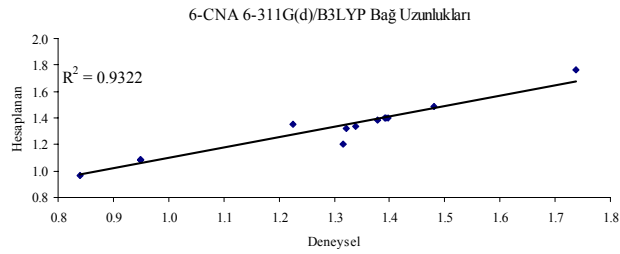
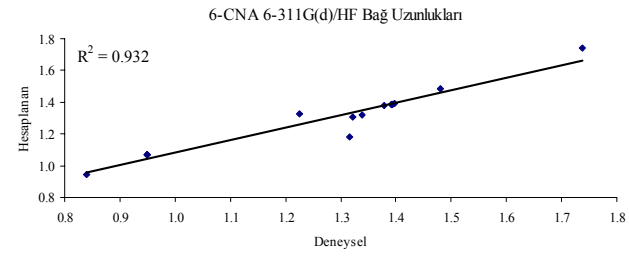
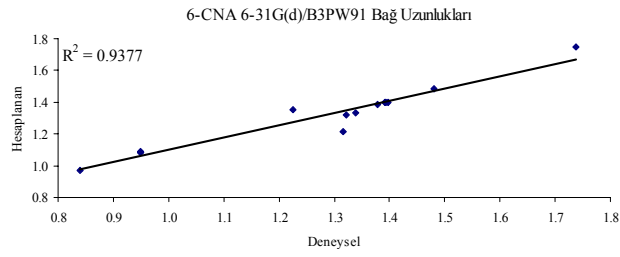
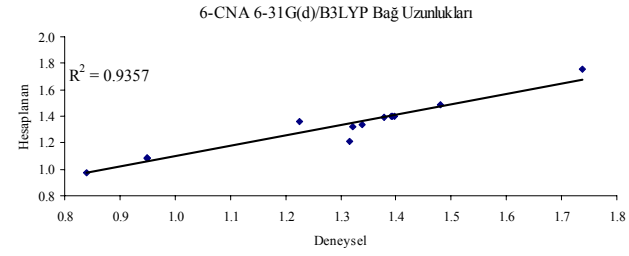
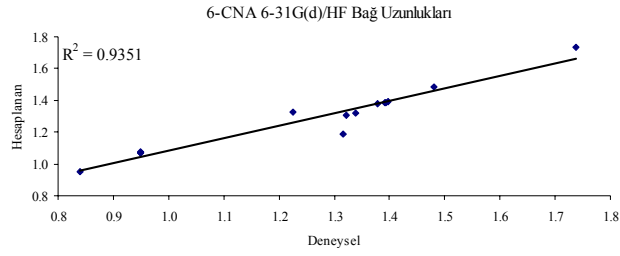
Parametreler (A°)	X-Ray	HF	6-311G(d)	
			B3LYP	B3PW91
Bağ Uzunlukları				
C(1)-C(2)	1.392	1.384	1.396	1.394
C(1)-N(11)	1.338	1.321	1.335	1.331
C(1)-H(12)	0.950	1.073	1.085	1.086
C(2)-C(3)	1.397	1.390	1.399	1.397
C(2)-C(7)	1.480	1.483	1.484	1.481
C(3)-C(4)	1.378	1.377	1.386	1.384
C(3)-H(13)	0.950	1.073	1.083	1.084
C(4)-C(5)	1.394	1.387	1.396	1.395
C(4)-H(6)	0.950	1.071	1.082	1.083
C(5)-N(11)	1.322	1.304	1.318	1.317
C(5)-Cl(14)	1.738	1.738	1.759	1.745
C(7)-O(8)	1.317	1.183	1.206	1.205
C(7)-O(9)	1.226	1.327	1.354	1.348
O(9)-H(10)	0.840	0.944	0.969	0.967
σ (rms)		0.078	0.084	0.084
Bağ Açıları (°)				
C(2)-C(1)-N(11)	123.2	123.4	123.3	123.4
C(2)-C(1)-H(12)	118.4	120.1	119.9	119.8
N(11)-C(1)-H(12)	118.4	116.6	116.8	116.8
C(1)-C(2)-C(3)	118.5	118.0	118.1	118.1
C(1)-C(2)-C(7)	121.4	118.9	118.7	118.6
C(3)-C(2)-C(7)	120.0	123.1	123.2	123.3
C(2)-C(3)-C(4)	118.9	119.0	119.1	119.0
C(2)-C(3)-H(13)	120.5	120.4	120.2	120.3
C(4)-C(3)-H(13)	120.5	120.6	120.7	120.7
C(3)-C(4)-C(5)	117.2	117.2	117.3	117.3
C(3)-C(4)-H(6)	121.4	122.0	121.9	121.9
C(5)-C(4)-H(6)	121.4	120.8	120.9	120.8
C(4)-C(5)-N(11)	125.4	124.9	125.0	125.0
C(4)-C(5)-Cl(14)	118.9	118.5	118.4	118.4
N(11)-C(5)-Cl(14)	115.6	116.6	116.7	116.6
C(2)-C(7)-O(8)	113.8	124.6	125.0	124.9
C(2)-C(7)-O(9)	122.3	112.9	112.4	112.5
O(8)-C(7)-O(9)	123.9	122.5	122.6	122.7
C(7)-O(9)-H(10)	109.5	108.9	107.0	106.9
C(1)-N(11)-C(5)	116.6	117.5	117.3	117.2
σ (rms)		1.296	1.457	1.459
Dihedral Açılar (°)				
Cl(14)-C(5)-N(11)-C(1)	-179.43	-180	-179.999	-179.999
N(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.28	0.002	0.0036	0.0028
C(2)-C(1)-N(11)-C(5)	0.43	-0.0017	-0.0028	-0.0024
N(11)-C(1)-C(2)-C(7)	-179.85	179.999	180	-179.999
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.30	-0.0007	-0.0018	-0.0011
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	179.29	-179.998	-179.998	-179.999
C(1)-N(11)-C(5)-C(4)	-0.01	0.0002	0.0002	0.0003
Optimum Enerji (au) E:		-893.33356863	-896.58881297	-896.35992617



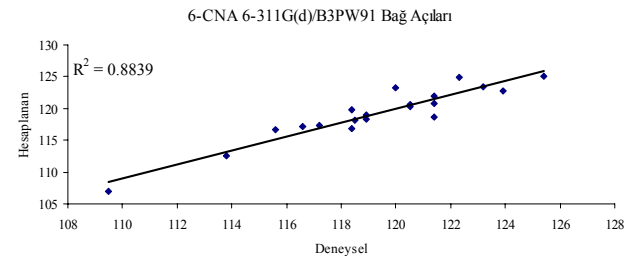
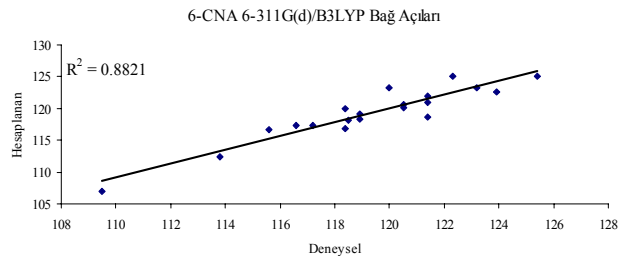
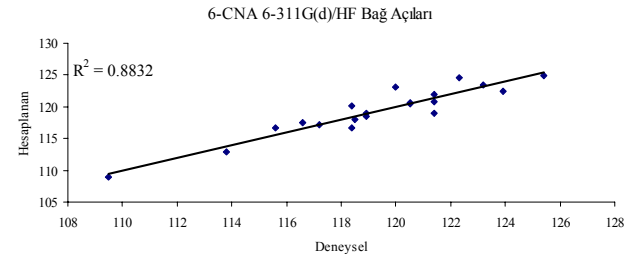
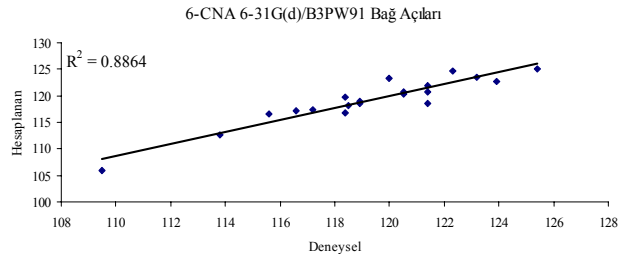
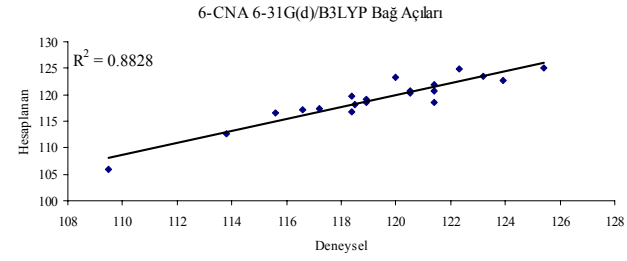
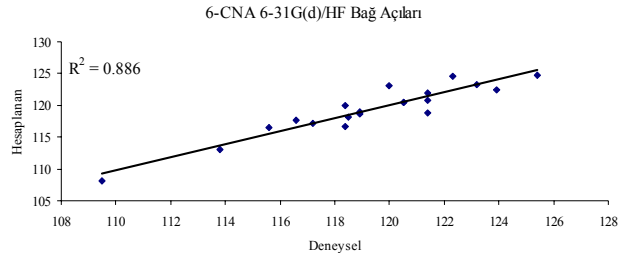
Şekil 4. 8 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 4. 9 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri



Şekil 4. 10 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 4. 11 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri

4.5. 2, 4 ve 6-CNA Molekülerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde 2, 4 ve 6-CNA moleküllerinin 6-31G(d) ve 6-311G(d) temel setlerinde HF ve DFT (B3LYP ve B3PW91) metotları kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve işaretlemeleri verilmiştir.

2 ve 6-CNA moleküllerine ait IR ve Raman spektrumları Şekil 4.1-4.6 da verilmiştir. Bu moleküllerin 6-31G(d) ve 6-311G(d) temel setlerinde HF, B3LYP ve B3PW91 metotları kullanılarak elde edilen teorik titreşim spektrumları Şekil 4.12-4.14'te verilmiştir. Aşağıda yer alan çizelgelerde (Çizelge 4.11, 4.12, 4.14, 4.15, 4.17 ve 4.18) ise her bir molekül için ayrı ayrı kullanılan temel set ve metotlar için frekans değerleri, IR şiddetleri ve Raman saçılma aktiviteleri verilmiştir. Bunlardan 2 ve 6-CNA için elde edilen değerler deneysel olarak bulunan değerler ile karşılaştırılmış, ancak 4-CNA molekülü için deneysel veriler bulunmadığından karşılaştırmalar yapılamamış, sadece hesaplanan değerler verilmiştir.

Raman spektrumundan elde edilen değerler çizelgelerde parantez içerisinde verilmiştir. Ayrıca deneysel değerlere en yakın sonucu veren metodun tespiti için çizelgelerin altında rms(σ) değerleri verilmiştir. Burada verilen frekans değerleri ham değerler olmayıp ölçeklendirme faktörleri ile çarpıldıktan sonra elde edilen değerlerdir. Bu ölçeklendirme faktörleri 6-31G(d) temel setinde HF, B3LYP ve B3PW91 metotları için sırasıyla 0.8929 (Fast et.al 1999), 0.963 ve 0.9567, 6-311G(d) temel seti için ise, 0.9044, 0.9663 ve 0.9627 şeklindedir (İnt.Kyn. 5). Ayrıca çalışılan her üç molekül için kullanılan temel set ve metotlar için elde edilen ham frekans değerleri Çizelge 4.12, 4.15 ve 4.18 de verilmiştir. Çizelgelerin son sütunlarında her bir molekül için 6-31G(d)/HF metodu göz önünde bulundurularak GaussView (Frisch et.al. 2000) programı yardımıyla yapılan işaretlemeler yer almaktadır. Bu titreşimler ve işaretlemeler birkaç grup altında aşağıda anlatılmıştır.

Karboksil Grubunun O-H Gerilme Titreşimleri

OH gerilme titreşimleri asitlerin farklı fazları için ve geniş bir biçimde araştırılmış ve gaz fazı için 3550 cm^{-1} yakınlarında geniş bir pik olduğu görülmüştür (Booner and Hofstadder 1938, Fuson et.al 1952, Josien et.al 1952). Piridin karboksilik asit türevlerinde bu pik, IR spektrumlarında pikolinik asit için 3417 cm^{-1} , nikotinik asit için 3447 cm^{-1} ve izonikotinik asit için 3417 cm^{-1} de orta şiddetli bir pik olarak gözlenmiştir (Kozcon et.al. 2003). Bu pik izonikotinik asit N-oksit için Gelfand ve arkadaşları tarafından 3490 cm^{-1} de kaydedilmiştir (Gelfand et.al. 1980). Bu çalışma için çizelgelerden de görüleceği gibi hesaplanan bazı frekans değerleri deneysel spektrumda gözlenememiştir. Diğer asit molekülleri ile yoğunlaşmış fazdaki hidrojen bağı, titreşim spektrumunu çok daha karışık kılmaktadır. Bundan dolayı O-H titreşimleri IR ve Raman spektrumunda gözlenememiştir. Ancak program yardımıyla yapılan işaretlemelerde, her üç molekül için de hesaplanan en büyük frekans değeri ($3544\text{--}3736\text{ cm}^{-1}$ arasında hesaplanmıştır) OH gerilme titreşimi olarak işaretlenmiş ve literatüre yakın değerler olduğu görülmüştür.

Karboksil grubunun C=O gerilme titreşimleri

Karboksilik asitlerde fiziksel durum karbonil frekansı için oldukça önemlidir. Gaz fazında basit yapılı asitler için bu durum sıcaklığa ve yapının monomerik ve dimerik formlarda olmasına bağlı olarak incelenmiştir (Booner and Hofstadder 1938). Gaz fazındaki karbonil frekansları ile sıvı fazdaki frekanslar arasında ortalama olarak 45 cm^{-1} lik bir farklılığın olduğu görülmüştür. Asitlerin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte, karbonil frekanslarının gözlenebileceği en geniş aralık $1680\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ aralığıdır. Piridin karboksilik asitler için bu bant pikolinik, nikotinik ve izonikotinik asit için sırasıyla 1717 , 1708 ve 1712 cm^{-1} de gözlenmiştir (Kozcon et.al. 2003). İzonikotinik asit N-oksit için ise Costa ve Paulizzi (Costa and Paulizzi 1987) tarafından C=O titreşimleri 1708 ve 1720 cm^{-1} de yarılmalı bir bant olarak görülmüş, aynı molekül için Bardak (Bardak 2005) tarafından bu pik 1703 cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak kaydedilmiştir. Bu çalışmada ise C=O gerilme titreşimi, 2-CNA için 1721 cm^{-1} ve 6-CNA için 1682 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Özellikle kompleks oluşumlarında geometrinin

ve bağlanma durumlarının belirlenmesinde karbonil frekanslarındaki değişimler önemli bilgiler sunmaktadır.

Diğer karboksilik asit titreşimleri

Flett (Flett 1951) 60 karboksilik asitin 45 tanesinde 1400 cm^{-1} yakınlarında C-O piklerini kaydetmiş ve bant şiddetinin asitin bulunduğu fazın ve diğer özelliklerinin sonucu olarak değişebileceği sonucuna varmıştır. Hatta bazı durumlarda bu bantın kaybolduğu da gözlenmiştir. Bu bant $1375\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenebilmekle birlikte Hadzi ve Sheppard'ın (Hadzi and Sheppard 1953) 50 karboksilik asitte gözlediği gibi en muhtemel frekans değeri 1430 cm^{-1} yakınlarındaki bölgedir. İzonikotinic asit N-oksit için C-O gerilme bandı Costa ve Paulizzi (Costa and Paulizzi 1987) tarafından 1439 cm^{-1} de, Bardak (Bardak 2005) tarafından ise 1437 cm^{-1} de şiddetli bir pik olarak kaydedilmiştir. Bizim çalışmamızda belirtilen aralıkta 2-CNA için 1406 cm^{-1} de, 6-CNA için ise 1420 cm^{-1} de bir pik gözlenmiştir. Ancak bunlar programdan sonuçlara göre C-O gerilme titreşimlri olarak işaretlenmemiştir.

Pridin üst ton titreşimleri

Pridin halkasının azot atomu CH grupları ile izoelektroniktir ve komşu atomlarla bağ gerilmelerinde ya da kütlelerinde çok küçük farklılıklar vardır. Temel titreşimlerin büyük çoğunluğunun benzenin temel titreşimleri ile çok yakın olması beklenir. Aralarındaki fark; hidrojen atomlarının kolektif hareketlerinin oluşmasını sağlayan titreşimler arası bağlılıkta artış vardır. Bu durum Klein ve Turkevitch (Kleine and Turkevitch 1944) tarafından incelenmiştir. Cook ve Church (Cook and Church 1957), Gronewege (Gronewege 1958) ve Katritzky ve çalışma grubu (Katritzky and Hands 1958, [Katritzky et.al. 1958, Katritzky and Gardner 1958) pridin türevlerinin bantlarının işaretlenmesinde oldukça doyurucu bilgiler sunmuşlardır. Bu çalışmalarda görüldüğüne göre pridin türevlerinde $1650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında halka titreşimlerinin yanı sıra hidrojen bozulmalarından da kaynaklanan ve daha önce benzer olarak benzen ve türevlerinde de tespit edilen üst ton bantları gözlenmektedir. Pridin türevlerinin tamamı için bu üst ton bantlarının durumu aynı olmamakla birlikte buldukları bölge açısından benzerlik gösterirler. Ancak bu bantların yapı yorumlanmasında bir önemi yoktur.

Pridin Halkası C-H Gerilme Titreşimleri

Pridin ve quinolin için C-H gerilme titreşimlerinin tümü benzen C-H gerilme titreşimleri ile örtüşür durumda 3020-3070 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (Kleine and Turkevitch 1944, Canon and Sutherland 1951). Pridin türevleri için bu bantlar nikotinamid için 3060 cm^{-1} de tek bir bant (Bayarı vd. 2003) izonikotinic asit N-oksit için 3033-3120 cm^{-1} arasında ikisi çok şiddetli ikisi orta şiddetli olmak üzere dört pik halinde kaydedilmiştir (Gelfand et.al. 1980). Bardak (Bardak 2005) izonikotinic asit N-oksit için bu pikleri 3029, 3065 ve 3113 cm^{-1} de orta şiddette üç pik olarak kaydetmiş ve bu pikleri C-H gerilme pikleri olarak işaretlemiştir. Bu çalışmada 2-CNA molekülü için 3063 (IR)-3065(Ra), 3074(IR)-3077(Ra) ve 3097(IR)-3098(Ra) pikleri ve 6-CNA molekülü için 3058(IR), 3062(Ra) ve 3092(IR)-3077(Ra) pikleri C-H gerilme pikleri olarak işaretlenmiştir.

Pridin Halkası Titreşimleri

Pridin türevleri için, araştırmacılar tarafından halka titreşimlerinin tümü bir grup titreşimi olarak adlandırılmaktan çok, daha incelikli bir şekilde C=C ya da C=N titreşim türleri de belirtilerek sunulmuştur (Gelfand et.al. 1980, Bayarı vd. 2003, Yurdakul vd. 2003). Bu çalışmalara göre bu titreşimler 1450-1610 cm^{-1} arasında ayrıntılı olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada 2-CNA için 1452(IR), 1569(Ra) ve 1581(IR)-1584(Ra) pikleri, 6-CNA için ise 1463(IR) ve 1582(IR)-1584(Ra) pikleri literatürde belirtilen bölgede kaydedilmiş ve işaretlenmiştir. C-Cl gerilme ve bükülme titreşimleri 200-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmişlerdir (Kurt vd. 2004, Rai et.al 2006). Bu çalışmada 250(Ra) ve 276(Ra) pikleri sırasıyla 2-CNA ve 6-CNA için C-Cl gerilme titreşimleri olarak işaretlenmişlerdir.

Çizelge 4. 11 2-CNA molekülünün deneysel ve 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. [Frekans (cm⁻¹), IR şidetleri (K m mol⁻¹), Raman saçılmaları (Å amu⁻¹)].

	6-31G(d)									Deneysel	Yaklaşık İşaretlemeler
	HF		B3LYP		B3PW91		IR(Ra)				
Frek ¹	I(IR)	I(Ra)	Frek ²	I(IR)	I(Ra)	Frek ³	I(IR)	I(Ra)	IR(Ra)		
1	25	0.7	0.2	14	0.4	0.2	18	0.5	0.2	12	COOH+halka burulma
2	110	0.8	2.8	103	0.7	2.4	102	0.6	2.4	(143)	d.d. halka +COOH бүк+ C-Cl бүк.
3	191	0.4	0.5	194	0.4	0.7	191	0.4	0.6		d.i. COOH+halka бүк..
4	214	2.4	1.9	211	1.7	1.6	208	2.2	1.7	(240)	d.d. halka+COOH бүк.
5	296	0.4	1.1	297	0.5	1.6	295	0.6	1.6		d.i..COOH+halka def.+C-Cl ger.
6	350	3.0	3.5	350	2.3	3.5	349	2.1	3.5	330(371)	d.i.COOH+halka def.+C-Cl бүк.
7	420	0.6	1.0	417	0.4	1.7	411	0.5	1.5		d.d CCH+NCH+OH бүк.
8	444	3.5	8.3	440	4.9	8.4	443	4.5	7.9		d.d. CCH+NCH+OH бүк CCH бүк.
9	494	2.8	0.8	486	1.9	0.6	482	2.0	0.6	(460)	d.i. C-OH бүк+C-Cl ger+CCC d.d. Бүк.
10	518	12.4	2.5	507	11.7	3.1	507	11.0	3.0	503	d.i C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	571	128.0	4.0	591	98.9	6.5	591	99.2	5.9	540(545)	d.d. OH бүк.
12	620	23.2	1.7	616	21.3	0.4	611	22.6	0.6		d.i. halka def.
13	678	80.4	10.2	670	60.4	10.5	669	63.1	10.1	654(672)	d.i.sim. C-O def..+C-Cl ger+halka def.
14	727	5.4	0.3	709	15.9	0.4	708	15.2	0.4	716(716)	dd. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	773	101.3	2.6	749	54.6	2.8	746	62.6	2.7	771	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	791	25.7	1.7	784	27.1	2.6	783	27.3	2.7	821	d.i. CCC+CCN бүк.+C-COOH ger.+C-Cl ger.
17	830	1.0	0.4	807	3.0	0.9	802	2.9	0.6	834(828)	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	995	0.3	1.5	947	0.1	2.3	941	0.1	2.1	972	d.d. C-H бүк.
19	1011	0.4	0.4	965	0.6	0.2	959	0.7	0.2	985	d.d. C-H бүк.
20	1038	58.0	7.5	1022	127.4	2.0	1021	116.0	1.8	1058	CCH бүк.+CNC бүк.+CCH бүк.
21	1047	58.1	23.2	1050	25.2	30.4	1048	19.7	29.4	1059	Halka nefes alma+C-OH ger.
22	1073	49.6	13.7	1107	98.8	0.8	1112	102.2	1.2	1068(1062)	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
23	1133	48.0	1.7	1125	47.1	3.5	1119	34.8	3.4	1133(1133)	d.i.C-H бүк.
24	1157	3.6	2.6	1168	165.6	24.4	1165	173.8	24.6	1149(1160)	d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
25	1195	262.6	14.7	1236	7.1	3.2	1230	8.6	2.4	1230(1233)	CCH бүк.+C-C+CN ger.
26	1242	5.5	1.5	1266	4.5	9.9	1282	1.0	10.3	1251	d.i.C-H бүк.
27	1339	104.6	3.9	1326	70.7	6.9	1326	86.3	7.2		CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
28	1416	164.7	1.7	1399	126.9	3.7	1397	127.8	3.8	1406	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1445	6.1	1.0	1432	2.2	3.2	1425	5.3	3.7	1452	CCH бүкүлme+C-C+CN ger.
30	1579	111.9	16.6	1549	63.9	18.4	1551	67.4	18.1	(1569)	C-C+C-N gerilme
31	1603	117.1	40.4	1578	79.4	40.0	1581	82.6	38.5	1581(1584)	C-C +C-N gerilme
32	1819	456.3	23.0	1771	269.9	45.5	1776	275.3	44.6	1721(1712)	C=O gerilme
33	3021	12.1	87.7	3071	15.6	120.2	3059	15.5	121.4	3063(3065)	C-H gerilme
34	3041	15.2	136.7	3103	10.6	143.5	3093	8.3	130.5	3074(3077)	C-H gerilme
35	3064	1.9	99.9	3127	1.3	98.8	3113	1.7	107.9	3097(3098)	C-H gerilme
36	3623	164.3	99.1	3564	82.0	147.7	3572	91.7	144.0		O-H gerilme
σ		29.581			25.432			27.141			

Ölçeklendirme katsayıları: ¹ 0.8929, ² 0.963, ³ 0.9567

Çizelge 4. 12 2-CNA molekülünün deneysel ve 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (\AA amu^{-1})].

	6-311G(d)									Deneysel	Yaklaşık İşaretlemeler
	HF			B3LYP			B3PW91				
	Frek ⁴	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁵	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁶	I(IR)	I(Ra)	IR(Ra)	
1	7	0.6	0.0	14	0.4	0.0	11	0.4	0.0	12	COOH+halka burulma
2	111	0.7	2.1	102	0.6	1.9	100	0.6	1.9	(143)	d.d. halka +COOH бүк+ C-Cl бүк.
3	199	0.5	0.4	197	0.4	0.6	196	0.5	0.5		d.i. COOH+halka бүк..
4	220	3.1	1.3	212	2.8	1.1	212	3.2	1.1	(240)	d.d. halka+COOH бүк.
5	299	0.4	1.2	298	0.7	1.6	298	0.7	1.6		d.i..COOH+halka def.+C-Cl ger.
6	355	2.7	3.6	351	2.3	3.6	352	2.1	3.5	330(371)	d.i.COOH+halka def.+C-Cl бүк.
7	432	1.4	0.8	422	0.9	1.4	418	1.0	1.2		d.d CCH+NCH+OH бүк.
8	447	2.6	7.8	441	4.6	8.7	445	4.0	8.0		d.d. CCH+NCH+OH бүк CCH бүк.
9	506	1.3	0.2	492	1.5	0.2	490	1.9	0.2	(460)	d.i. C-OH бүк+C-Cl ger+CCC d.d. Бүк.
10	513	14.0	3.5	504	14.6	3.5	504	13.4	3.6	503	d.i C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	586	138.9	4.5	600	108.7	6.7	602	109.1	6.1	540(545)	d.d. OH бүк.
12	630	21.4	1.8	623	19.4	0.4	619	19.7	0.5		d.i. halka def.
13	687	87.2	10.3	674	65.2	10.7	675	68.1	10.5	654(672)	d.i.sim. C-O def..+C-Cl ger+halka def.
14	739	4.6	0.3	719	16.3	0.5	720	16.2	0.5	716(716)	dd. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	785	109.5	1.4	758	69.2	2.0	757	73.6	1.6	771	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	799	26.9	2.1	786	30.5	3.1	787	29.6	3.2	821	d.i. CCC+CCN бүк.+C-COOH ger.+C-Cl ger.
17	844	1.0	1.3	817	1.1	0.3	816	0.6	0.4	834(828)	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	1006	0.0	0.4	951	0.0	0.6	948	0.0	0.5	972	d.d. C-H бүк.
19	1020	0.0	0.3	973	0.3	0.1	969	0.3	0.1	985	d.d. C-H бүк.
20	1045	19.5	17.6	1022	150.0	2.0	1025	133.8	1.6	1058	CCH бүк+CNC бүк+CCH бүк.
21	1055	109.2	17.6	1048	34.6	34.3	1050	26.3	33.0	1059	Halka nefes alma+C-OH ger.
22	1071	52.5	14.5	1101	92.9	0.9	1111	97.0	1.6	1068(1062)	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
23	1138	43.5	2.3	1123	53.0	3.3	1122	39.1	3.0	1133(1133)	d.i.C-H бүк.
24	1164	3.8	1.9	1169	178.5	25.6	1171	198.0	26.0	1149(1160)	d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
25	1211	303.0	16.4	1233	4.6	4.9	1233	8.3	2.1	1230(1233)	CCH бүк.+C-C+CN ger.
26	1252	7.1	1.0	1251	12.4	8.4	1273	4.1	11.2	1251	d.i.C-H бүк.
27	1349	73.5	3.1	1323	46.7	4.4	1326	62.6	5.2		CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
28	1423	175.8	1.4	1393	137.0	2.9	1397	136.4	3.0	1406	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1455	4.9	1.0	1429	1.5	3.6	1427	4.6	3.8	1452	CCH бүкүлme+C-C+CN ger.
30	1590	116.8	17.6	1543	63.7	18.5	1552	69.0	18.5	(1569)	C-C+C-N gerilme
31	1612	126.2	43.4	1572	85.6	40.4	1581	88.7	39.2	1581(1584)	C-C +C-N gerilme
32	1827	493.3	24.0	1762	300.3	46.1	1773	306.3	46.1	1721(1712)	C=O gerilme
33	3037	13.9	88.4	3060	16.3	121.5	3057	16.2	118.8	3063(3065)	C-H gerilme
34	3059	19.0	145.1	3092	14.1	158.5	3092	11.3	142.4	3074(3077)	C-H gerilme
35	3090	1.9	89.6	3121	1.5	97.4	3117	1.7	100.2	3097(3098)	C-H gerilme
36	3736	131.2	97.6	3620	67.8	150.0	3632	73.1	142.3		O-H gerilme
σ		30.393			23.463			25.620			

Ölçeklendirme katsayıları; ⁴ 0.9044 , ⁵ 0.9663 , ⁶ 0.9627

Çizelge 4. 13 2-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri

	6-31G(d)			6-311G(d)		
	HF	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91
	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans
1	27.527	14.6923	18.631	7.4391	14.4945	11.457
2	123.7483	107.2885	106.3033	122.9762	105.0431	103.9311
3	214.147	201.928	199.7757	219.5594	203.671	203.1686
4	239.4322	219.0492	217.6913	243.6724	219.6694	219.7393
5	331.4015	308.3637	308.6545	330.8692	308.7198	309.3553
6	392.5088	363.4363	364.9072	392.3392	362.9536	365.2684
7	470.1998	432.5062	429.1046	477.2979	436.2031	433.8097
8	496.9867	457.3158	462.5767	494.1963	455.8916	462.293
9	553.232	505.089	503.9225	559.4196	509.504	508.6587
10	580.4655	526.3669	529.6076	567.409	521.3263	523.824
11	639.4083	613.9275	617.7014	648.3523	621.1514	625.0504
12	694.6766	639.8947	638.4288	696.6911	644.2946	642.8006
13	759.2413	695.9602	699.2858	759.2298	697.8258	701.5373
14	814.2045	735.8126	740.0391	817.6541	744.1483	747.6741
15	865.3696	777.4689	779.7636	867.8944	784.8142	786.4068
16	885.4077	814.6125	818.0255	883.237	813.3931	817.8393
17	929.8529	838.2552	838.7281	933.4823	845.179	847.3012
18	1114.0601	982.9929	983.37	1112.2901	984.4202	985.1974
19	1132.3279	1002.4638	1002.8797	1128.1261	1006.4634	1006.7636
20	1162.5734	1061.3068	1067.3959	1155.3901	1057.9576	1065.2028
21	1172.6258	1090.0145	1095.8476	1165.9944	1084.232	1090.7256
22	1201.3289	1149.5543	1162.7241	1183.9809	1139.1885	1153.8561
23	1268.5596	1167.7332	1169.781	1258.0413	1162.1413	1165.0018
24	1295.395	1212.8875	1217.937	1286.5089	1209.5181	1216.4271
25	1337.8247	1283.0931	1285.8975	1338.6428	1276.3379	1280.5247
26	1391.4949	1314.419	1339.5286	1384.686	1295.0443	1322.7126
27	1499.1637	1377.2369	1386.0844	1491.1793	1369.4141	1377.458
28	1586.1259	1452.982	1460.5935	1573.9003	1441.925	1450.7245
29	1618.3018	1487.3493	1489.8646	1609.3002	1479.2021	1482.4741
30	1767.9244	1608.5094	1621.196	1757.7959	1597.2808	1612.3081
31	1794.8005	1638.6754	1652.2509	1782.6337	1626.838	1642.6667
32	2037.4305	1838.6247	1856.1711	2020.461	1823.6763	1841.9023
33	3383.453	3188.5372	3197.0515	3357.5419	3167.0049	3175.0689
34	3406.2161	3221.9313	3232.8046	3382.6503	3200.2435	3211.4645
35	3431.5584	3247.6018	3254.0423	3416.8991	3229.8453	3237.3338
36	4058.0246	3701.4139	3733.2708	4131.2346	3746.0732	3772.2708

Çizelge 4. 14 4-CNA molekülünün 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri [Frekans (cm⁻¹), IR şidetleri (K m mol⁻¹), Raman saçılmaları (Å amu⁻¹)].

	6-31G(d)									Yaklaşık İşaretlemeler
	HF			B3LYP			B3PW91			
	Frek ¹	I(IR)	I(Ra)	Frek ²	I(IR)	I(Ra)	Frek ³	I(IR)	I(Ra)	
1	29	2.1	0.5	12	1.7	0.2	-10	1.8	0.2	COOH+ halka burulma
2	121	1.3	3.3	117	1.3	3.1	115	1.4	3.0	d.d. halka+COOH бүк.+ C-Cl бүк.
3	190	0.4	0.4	196	0.6	0.5	194	0.6	0.4	d.i COOH+halka бүк.
4	209	0.4	1.1	208	0.3	0.7	207	0.1	0.6	d.d. halka+COOH бүк.
5	285	0.2	1.1	284	0.2	1.9	282	0.3	2.0	d.i.COOH+halka def.+C-Cl ger.
6	330	1.7	2.2	332	0.9	2.7	330	1.1	2.6	d.i.COOH+halka def.+C-Cl бүк.
7	401	3.7	0.6	388	2.7	0.6	381	3.0	0.4	d.d. CCH+NCH+OH бүк.
8	441	12.7	10.1	442	12.6	9.3	443	12.1	9.0	d.d. CCH+NCH+OH бүк.+CCH бүк.
9	501	4.8	1.7	500	2.6	1.8	499	2.8	1.7	d.i. C-OH бүк+C-Cl ger+ dd. CCC бүк.
10	529	7.0	1.6	513	3.6	1.7	506	3.5	1.7	d.i. C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	583	132.1	3.5	608	96.9	6.1	607	99.3	5.6	d.d. OH бүк.
12	644	62.9	3.0	637	50.3	4.0	631	51.2	3.7	d.i. halka def.
13	686	28.3	7.8	684	24.8	6.7	681	23.2	6.7	d.i.sim. C-O def.+C-Cl ger+halka def.
14	714	4.2	0.8	702	12.6	1.2	697	12.6	1.1	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	779	51.8	3.0	758	43.2	0.4	755	47.7	0.4	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	789	67.0	1.2	776	43.8	4.2	772	46.7	4.0	d.i. CCC+CCN бүк.+C-COOH ger.+C-Cl ger.
17	845	17.6	0.6	819	13.1	1.4	811	14.9	1.2	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	973	0.3	1.4	935	0.3	1.8	927	0.5	1.6	d.d. C-H бүк.
19	1018	1.2	1.8	968	0.9	2.3	961	1.0	2.2	d.d. C-H бүк.
20	1035	5.5	7.6	1024	7.7	2.9	1020	5.0	2.6	CCH бүк.+CNC бүк.+CCH бүк.
21	1068	54.4	27.5	1063	29.0	23.8	1060	27.4	22.1	Halka nefes alma+C-OH ger.
22	1072	19.6	17.2	1110	112.0	1.6	1110	102.1	2.9	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
23	1147	53.4	7.3	1162	118.4	17.0	1156	123.6	17.7	d.i.C-H бүк.
24	1175	57.4	2.8	1192	46.0	16.8	1186	43.0	16.2	d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
25	1208	135.6	14.0	1248	10.4	8.2	1244	22.3	0.6	CCH бүк.+C-C+CN ger.
26	1269	33.0	1.0	1266	18.9	7.8	1270	5.3	15.8	d.i.C-H бүк.
27	1362	129.0	5.1	1351	89.3	8.8	1345	86.4	7.9	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
28	1412	98.0	3.8	1397	53.3	6.9	1392	75.6	9.5	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1470	41.5	0.6	1455	35.3	1.4	1445	32.5	1.9	CCH бүк. +C-C+CN gerilme
30	1572	55.3	3.1	1539	44.5	2.6	1538	49.1	2.6	C-C+C-N gerilme
31	1604	191.8	39.8	1568	122.6	47.5	1568	125.5	45.7	C-C +C-N gerilme
32	1791	507.3	17.6	1745	314.9	36.5	1746	320.4	36.1	C=O gerilme
33	3020	20.2	112.4	3068	18.6	138.0	3049	17.6	136.4	C-H gerilme
34	3053	3.7	31.7	3099	0.7	67.3	3075	0.4	69.0	C-H gerilme
35	3055	0.9	146.6	3115	2.2	120.3	3095	1.8	117.8	C-H gerilme
36	3615	160.1	102.1	3544	71.9	160.5	3544	81.5	155.6	O-H gerilme

Ölçeklendirme katsayıları; ¹ 0.8929, ² 0.963, ³ 0.9567

Çizelge 4. 15 4-CNA molekülünün 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri [Frekans (cm⁻¹), IR şidetleri (K m mol⁻¹), Raman saçılmaları (Å amu⁻¹)].

	6-311G(d)									Yaklaşık İşaretlemeler
	HF			B3LYP			B3PW91			
	Frek ⁴	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁵	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁶	I(IR)	I(Ra)	
1	19	2.1	0.3	6	1.6	0.1	4	1.7	0.1	COOH+ halka burulma
2	122	1.4	2.7	115	1.4	2.7	114	1.5	2.7	d.d. halka+COOH бүк.+ C-Cl бүк.
3	197	0.4	0.3	199	0.5	0.4	197	0.5	0.4	d.i. COOH+halka бүк.
4	214	0.1	0.6	209	0.0	0.3	208	0.0	0.3	d.d. halka+COOH бүк.
5	288	0.5	1.2	285	0.4	2.0	285	0.4	1.9	d.i. COOH+halka def.+C-Cl ger.
6	335	1.4	2.3	334	0.7	2.9	334	1.1	2.8	d.i. COOH+halka def.+C-Cl бүк.
7	409	4.7	0.2	391	3.9	0.2	386	4.2	0.2	d.d. CCH+NCH+OH бүк.
8	446	12.5	10.1	443	12.0	9.4	446	11.3	9.0	d.d. CCH+NCH+OH бүк.+CCH бүк.
9	509	4.9	1.6	507	4.7	1.8	505	4.0	1.4	d.i. C-OH бүк.+C-Cl ger+ dd. CCC бүк.
10	529	4.4	1.0	509	3.3	1.0	509	4.3	1.3	d.i. C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	603	143.2	4.3	620	107.4	6.5	621	108.1	5.9	d.d. OH бүк.
12	653	65.8	3.1	644	52.4	3.8	641	52.6	3.7	d.i. halka def.
13	693	28.6	8.0	687	26.0	6.6	688	24.9	6.7	d.i. sim. C-O def.+C-Cl ger+halka def.
14	724	6.5	0.9	711	17.1	1.8	710	16.9	1.7	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	788	53.7	3.2	775	48.4	0.5	776	52.3	0.4	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	807	75.8	1.2	778	46.0	4.8	779	48.6	4.6	d.i. CCC+CCN бүк.+C-COOH ger.+C-Cl ger.
17	848	14.9	0.1	820	14.2	0.2	816	13.4	0.1	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	984	0.1	0.4	942	0.8	0.4	938	0.9	0.3	d.d. C-H бүк.
19	1029	0.8	0.8	976	1.0	0.9	973	0.9	0.9	d.d. C-H бүк.
20	1043	8.9	10.6	1025	11.3	3.6	1027	7.1	3.2	CCH бүк.+CNC бүк.+CCH бүк.
21	1065	54.3	33.5	1062	31.8	28.5	1067	29.4	26.2	Halka nefes alma+C-OH ger.
22	1079	18.0	16.2	1107	117.9	1.5	1113	109.1	3.1	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
23	1153	53.1	6.6	1162	121.4	16.1	1164	120.7	15.6	d.i. C-H бүк.
24	1184	48.6	2.3	1192	59.0	18.9	1194	63.7	18.5	d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
25	1226	162.8	14.4	1234	9.9	12.9	1249	23.9	3.9	CCH бүк.+C-C+CN ger.
26	1281	56.7	1.6	1263	31.6	3.5	1267	11.6	12.9	d.i. C-H бүк.
27	1371	119.9	5.1	1346	74.5	7.4	1348	79.0	7.7	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
28	1420	83.5	2.7	1392	42.4	3.9	1394	60.3	5.8	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1482	45.6	0.8	1453	38.7	1.7	1452	35.0	2.0	CCH бүк. +C-C+CN gerilme
30	1581	56.2	3.2	1532	44.6	2.0	1543	49.5	1.9	C-C+C-N gerilme
31	1616	200.3	40.3	1563	126.6	45.8	1573	130.8	44.3	C-C +C-N gerilme
32	1796	552.6	17.4	1735	357.9	36.4	1747	362.7	36.5	C=O gerilme
33	3035	22.2	112.8	3058	19.7	141.3	3054	18.6	134.5	C-H gerilme
34	3072	5.7	69.7	3091	0.6	65.5	3084	0.4	66.1	C-H gerilme
35	3077	0.6	102.2	3105	3.5	127.2	3102	3.0	120.7	C-H gerilme
36	3726	124.8	102.4	3598	57.3	167.5	3611	62.4	158.1	O-H gerilme

Ölçeklendirme katsayıları; ⁴ 0.9044 , ⁵ 0.9663 , ⁶ 0.9627

Çizelge 4. 16 4-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri

	6-31G(d)			6-311G(d)		
	HF	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91
	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans
1	32.3014	12.5696	-10.1309	20.7462	6.0968	4.4781
2	136.0655	121.4111	120.8408	135.2312	119.2066	118.8366
3	213.0696	203.5099	203.4865	217.725	205.7415	204.4326
4	233.8207	216.4765	216.5092	236.8067	216.7902	216.5494
5	318.934	294.9557	295.2832	318.0803	295.0767	295.9177
6	369.8875	344.8473	346.0587	369.9669	345.4277	346.7538
7	448.8103	402.5049	398.9665	451.9767	404.3782	401.0365
8	493.3955	458.7824	463.7364	492.8626	458.0621	463.6481
9	560.8486	518.791	522.5119	562.4745	524.4846	524.7607
10	592.0108	532.3003	530.0966	585.3542	526.533	528.4658
11	653.1936	631.7666	635.6939	666.6838	641.764	645.1759
12	720.692	661.2766	661.116	722.5055	665.9592	665.5363
13	767.7473	710.2199	714.001	766.4109	710.6305	714.5026
14	799.9629	728.8608	730.8161	800.5633	735.3599	737.3464
15	872.9388	787.4675	791.3079	871.5125	802.4132	806.2316
16	883.7983	805.6371	809.1002	892.7499	805.4652	809.4821
17	945.8496	850.2791	849.3612	937.5673	848.2849	847.6055
18	1089.5598	971.4172	971.7839	1088.1067	975.226	974.5608
19	1139.5545	1005.137	1006.7443	1137.8646	1010.4535	1010.5791
20	1159.3864	1062.9735	1068.3717	1153.5632	1061.0915	1066.9578
21	1195.658	1103.5713	1111.2437	1177.152	1099.3777	1108.0629
22	1200.0359	1152.9785	1163.0003	1192.6925	1145.3652	1156.4038
23	1284.9563	1206.7341	1211.8128	1275.1486	1202.0894	1209.2313
24	1316.1183	1238.2751	1242.6789	1309.2292	1233.8879	1239.7714
25	1352.8566	1295.6391	1304.0513	1355.5002	1277.0436	1297.4663
26	1420.6586	1314.2303	1330.3464	1415.86	1307.56	1315.9472
27	1525.447	1402.9766	1409.4065	1516.4257	1393.2823	1400.4976
28	1580.9265	1450.2933	1458.3682	1569.8325	1440.3217	1448.359
29	1646.7152	1510.6854	1514.2846	1638.6137	1503.4524	1508.2396
30	1760.9101	1597.9517	1612.1454	1748.5641	1585.6129	1602.4976
31	1796.2721	1628.1531	1642.8984	1786.7124	1617.1772	1634.376
32	2005.4625	1812.1776	1829.8207	1985.4469	1795.033	1814.6313
33	3381.9729	3186.3798	3194.805	3355.5916	3164.3246	3172.6249
34	3418.6944	3218.3373	3222.7792	3396.4953	3198.6344	3203.3764
35	3421.251	3234.6834	3243.6809	3401.7381	3213.2261	3222.6331
36	4048.6132	3680.6052	3713.593	4120.1361	3723.9348	3750.5989

Çizelge 4. 17 6-CNA molekülünün deneysel ve 6-31G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (\AA amu^{-1})].

	HF		6-31G(d)		B3LYP		B3PW91		Deneysel	Yaklaşık İşaretlemeler	
	Frek ¹	I(IR)	I(Ra)	Frek ²	I(IR)	I(Ra)	Frek ³	I(IR)			I(Ra)
1	66	0.0	0.6	67	0.0	0.6	66	0.0	0.6	(65)	COOH+halka torsion
2	87	0.3	0.1	83	0.2	0.1	82	0.2	0.1	(97)	d.d. halka+COOH бүк.+ C-Cl бүк.
3	165	0.9	0.5	164	0.6	0.5	161	0.6	0.5		d.i. COOH+halka бүк.
4	255	0.0	1.0	248	0.1	0.5	246	0.2	0.6	(279)	d.d. halka+COOH бүк.
5	302	0.7	5.1	301	0.8	4.9	300	0.6	4.4	(325)	d.i.COOH+halka def.+C- Cl ger.
6	313	0.2	0.5	312	0.3	0.6	311	0.3	0.7	(354)	d.i.COOH+halka def.+C- Cl бүк..
7	415	1.2	0.4	407	1.1	0.5	401	1.1	0.5	406	d.d. CCH+NCH+OH бүк.
8	478	24.1	0.6	468	12.4	0.8	464	14.2	0.6		d.d. CCH+NCH+OH бүк. +CCH бүк.
9	484	17.4	1.3	480	29.4	0.9	480	23.5	0.9	489	d.i. C-OH бүк+C-Cl ger+d.d. CCC бүк..
10	507	45.0	0.6	501	34.5	0.6	502	39.9	0.5	519	d.i. C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	574	103.7	5.1	595	82.0	8.3	595	81.8	7.6	545	d.d. OH бүк.
12	618	0.9	5.9	617	1.3	5.8	609	1.2	5.8	634(637)	d.i. halka def.
13	669	31.7	1.9	657	18.6	2.3	656	20.0	2.2		d.i. sim. C-O def.+C-Cl ger+halka def.
14	725	9.7	0.6	708	22.5	0.6	707	22.9	0.6	728	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	774	103.1	0.9	750	51.2	0.1	748	57.3	0.1	771	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	788	52.3	21.3	785	48.5	19.2	785	51.0	18.5	816(815)	di. CCC+CCN бүк.+C- COOH ger.+C-Cl ger.
17	853	10.6	0.7	829	9.9	1.5	823	10.6	1.3	830(826) 851	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	989	0.7	2.9	947	2.1	3.1	941	2.7	2.9	918	d.d. C-H бүк.
19	1004	32.5	0.8	962	0.2	0.9	955	0.1	0.8	993	d.d. C-H бүк.
20	1008	0.1	0.6	997	39.5	0.7	990	36.0	0.7	1017(1019)	CCH бүк.+CNC бүк.+CCH бүк.
21	1078	59.5	2.8	1078	35.6	16.3	1083	40.0	18.2	1051	Halka nefes alma+C-OH ger.
22	1093	31.3	17.3	1098	300.6	12.2	1101	258.8	9.6	1107(1108)	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
23	1122	184.8	3.1	1127	0.2	0.8	1121	2.9	1.3	1143(1141)	d.i. C-H бүк.
24	1156	7.8	3.2	1174	205.5	40.5	1170	219.2	40.4		d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
25	1198	281.1	24.0	1269	3.6	1.6	1261	6.8	1.8	1248	CCH бүк.+C-C+CN ger.
26	1276	15.2	2.7	1275	13.2	5.9	1289	6.7	4.7		d.i.C-H бүк.
27	1346	143.0	7.0	1338	132.2	16.5	1336	149.8	16.5	1300(1307)	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
28	1385	93.2	5.7	1371	33.5	5.3	1370	51.7	7.7	1374(1376)	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1467	81.9	0.5	1449	59.8	2.3	1445	50.3	3.3	1420 1463	CCH бүк.+C-C+CN ger.
30	1576	44.5	3.1	1551	31.2	7.9	1554	31.2	7.6		C-C+C-N ger.
31	1612	243.6	95.8	1582	167.4	121.5	1585	177.2	122.5	1582(1584)	C-C +C-N ger.
32	1803	508.1	36.9	1761	311.7	80.1	1766	317.3	79.7	1681(1638)	C=O gerilme
33	3047	0.6	47.6	3099	2.0	67.6	3084	1.7	68.6	3058	C-H gerilme
34	3053	2.0	62.1	3111	0.3	53.3	3098	0.2	52.2	(3062)	C-H gerilme
35	3061	0.6	113.2	3124	1.0	119.1	3112	0.7	118.6	3092(3077)	C-H gerilme
36	3622	173.9	110.0	3561	85.5	171.0	3569	96.3	165.1		O-H gerilme
σ		36.678			28.953			29.659			

Ölçeklendirme katsayıları; ¹ 0.8929, ² 0.963, ³ 0.9567

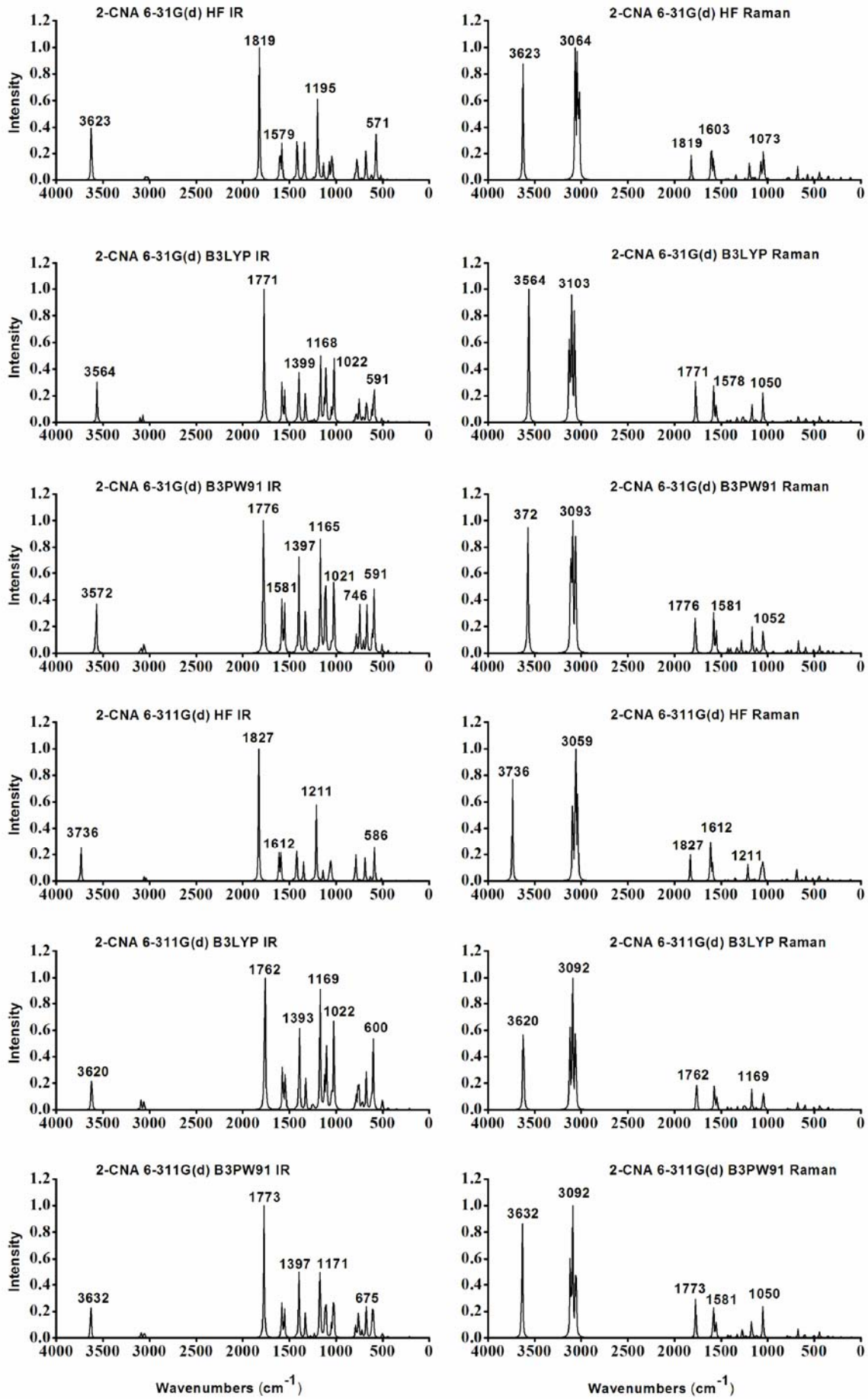
Çizelge 4. 18 6-CNA molekülünün deneysel ve 6-311G(d) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri. Raman değerleri parantez içinde verilmiştir [Frekans (cm^{-1}), IR şidetleri (K m mol^{-1}), Raman saçılmaları (Å amu^{-1})].

	6-311G(d)									Deneysel	Yaklaşık İşaretlemeler
	HF			B3LYP			B3PW91				
	Frek ⁴	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁵	I(IR)	I(Ra)	Frek ⁶	I(IR)	I(Ra)	IR(Ra) ^a	
1	71	0.0	0.6	70	0.0	0.6	70	0.0	0.5	(65)	COOH+halka torsion
2	87	0.2	0.3	82	0.1	0.2	81	0.1	0.2	(97)	d.d. halka+COOH бүк.+ C-Cl бүк.
3	167	0.7	0.5	165	0.6	0.6	163	0.5	0.6		d.i. COOH+halka бүк.
4	259	0.1	0.7	249	0.2	0.4	248	0.3	0.4	(279)	d.d. halka+COOH бүк.
5	305	0.7	5.0	301	1.0	4.9	302	0.8	4.4	(325)	d.i.COOH+halka def.+C-Cl ger.
6	316	0.2	0.5	313	0.2	0.6	313	0.2	0.7	(354)	d.i.COOH+halka def.+C-Cl бүк..
7	421	1.2	0.4	409	1.4	0.5	405	1.3	0.4	406	d.d. CCH+NCH+OH бүк.
8	486	27.8	0.2	472	18.5	0.4	470	19.8	0.3		d.d. CCH+NCH+OH бүк.+CCH бүк.
9	489	20.1	1.2	481	35.6	0.8	484	27.0	0.8	489	d.i. C-OH бүк.+C-Cl ger+d.d. CCC бүк..
10	512	44.9	0.4	502	31.3	0.5	505	39.0	0.4	519	d.i. C=O бүк.+C-Cl ger+CCH бүк.
11	593	108.2	5.8	606	85.0	8.7	608	84.8	8.0	545	d.d. OH бүк.
12	626	0.9	5.7	621	1.4	5.4	615	1.2	5.5	634(637)	d.i. halka def.
13	678	31.4	1.8	662	18.6	2.2	663	19.7	2.1		d.i. sim. C-O def.+C-Cl ger+halka def.
14	739	10.0	0.5	719	25.7	0.6	719	25.8	0.5	728	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
15	794	109.9	0.4	766	61.3	0.0	766	65.9	0.0	771	d.d. CCH+CCC,CCN бүк.+C-COOH бүк.
16	794	54.2	22.6	786	50.5	20.5	788	52.8	20.0	816(815)	di. CCC+CCN бүк.+C-COOH ger.+C-Cl ger.
17	861	6.2	1.0	834	7.9	0.9	831	7.2	0.8	830(826)	d.d. C-H бүк.+CCC бүк.
18	1001	0.7	1.8	954	2.7	1.7	951	2.7	1.5	851	
19	1015	0.2	0.1	966	0.1	0.2	962	0.1	0.2	918	d.d. C-H бүк.
20	1016	30.7	0.8	1001	43.0	0.7	998	38.6	0.8	993	d.d. C-H бүк.
21	1075	55.7	2.5	1074	37.4	17.8	1083	41.4	19.8	1017(1019)	CCH бүк.+CNC бүк.+CCH бүк.
22	1098	34.1	21.3	1093	338.9	14.4	1100	293.5	11.4	1051	Halka nefes alma+C-OH ger.
23	1128	209.0	2.6	1127	0.3	0.2	1124	0.6	0.7	1107(1108)	C-OH ger.+CH бүк.+CCN+CCC бүк.
24	1162	8.9	2.0	1179	228.8	45.5	1179	247.3	44.5	1143(1141)	d.i. C-H бүк.
25	1218	330.8	26.1	1256	10.5	4.6	1266	6.5	1.7		d.i. OH бүк.+C-COOH ger.+CH бүк.
26	1288	13.6	2.6	1272	9.9	3.1	1280	10.4	4.8	1248	CCH бүк.+C-C+CN ger.
27	1356	117.8	6.1	1334	102.9	12.6	1336	128.0	14.3	1300(1307)	d.i.C-H бүк.
28	1392	71.8	3.9	1365	21.9	2.3	1369	33.4	4.2	1374(1376)	CCH бүк.+C-C+CN ger.+OH бүк.
29	1478	96.5	0.4	1447	73.5	1.9	1447	62.8	2.7	1420	CCH бүк.+C-C+CN ger.
30	1588	41.8	3.5	1546	27.7	7.5	1556	27.5	6.7	1463	
31	1623	250.9	93.2	1576	175.0	118.8	1585	186.8	121.0	1582(1584)	C-C+C-N ger.
32	1811	549.2	36.7	1751	352.3	82.3	1763	358.0	83.0	1681(1638)	C=O gerilme
33	3067	1.0	43.3	3090	2.5	66.2	3084	2.3	65.3	3058	C-H gerilme
34	3072	2.8	62.5	3101	0.5	54.6	3098	0.4	51.3	(3062)	C-H gerilme
35	3081	1.6	112.6	3114	1.7	121.4	3111	1.4	118.7	3092(3077)	C-H gerilme
36	3732	136.4	112.6	3614	69.4	179.4	3626	74.9	169.0		O-H gerilme
σ		39.441			26.709			28.767			

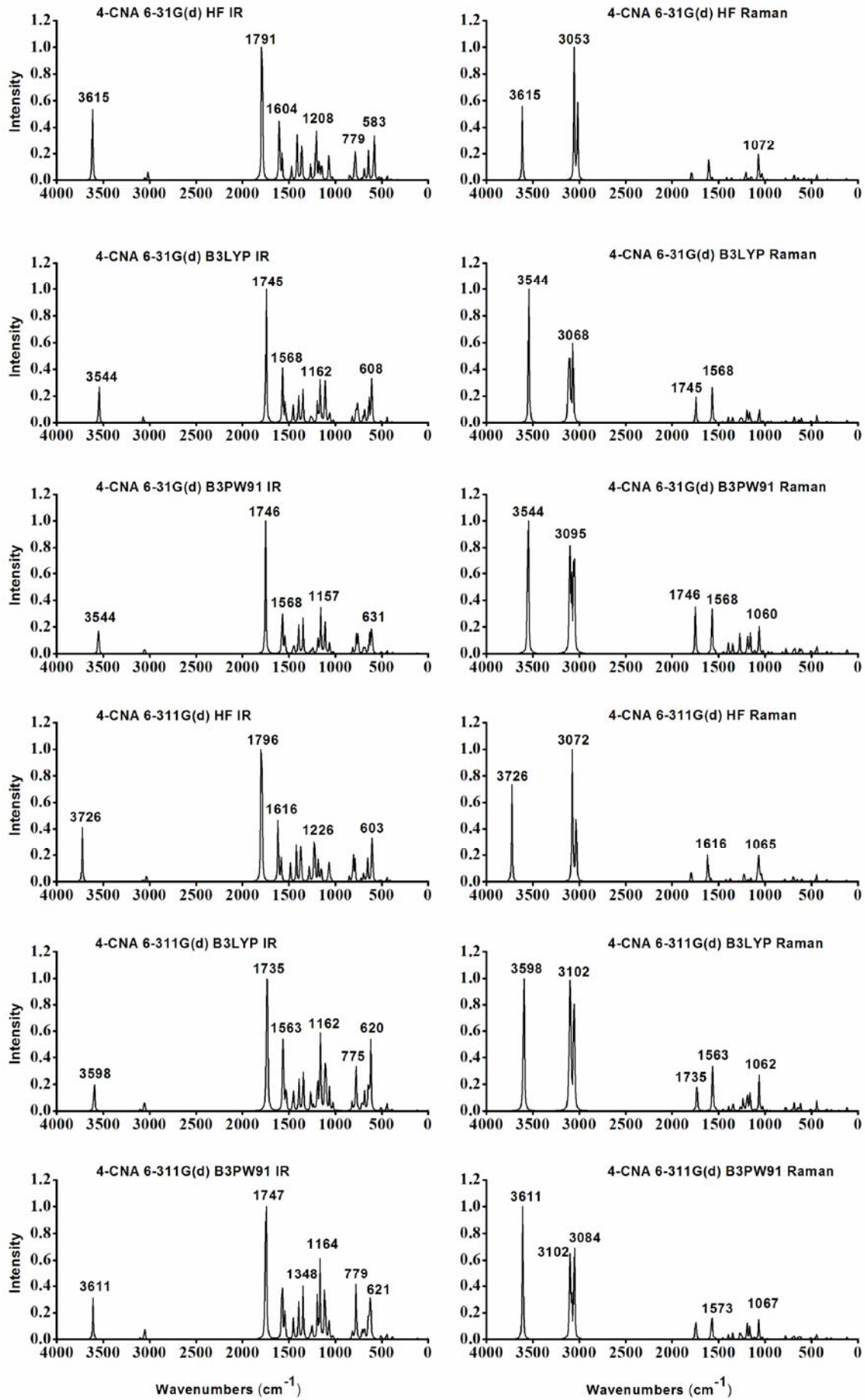
Ölçeklendirme katsayıları; ⁴ 0.9044, ⁵ 0.9663, ⁶ 0.9627

Çizelge 4. 19 6-CNA molekülüne ait ham frekans değerleri

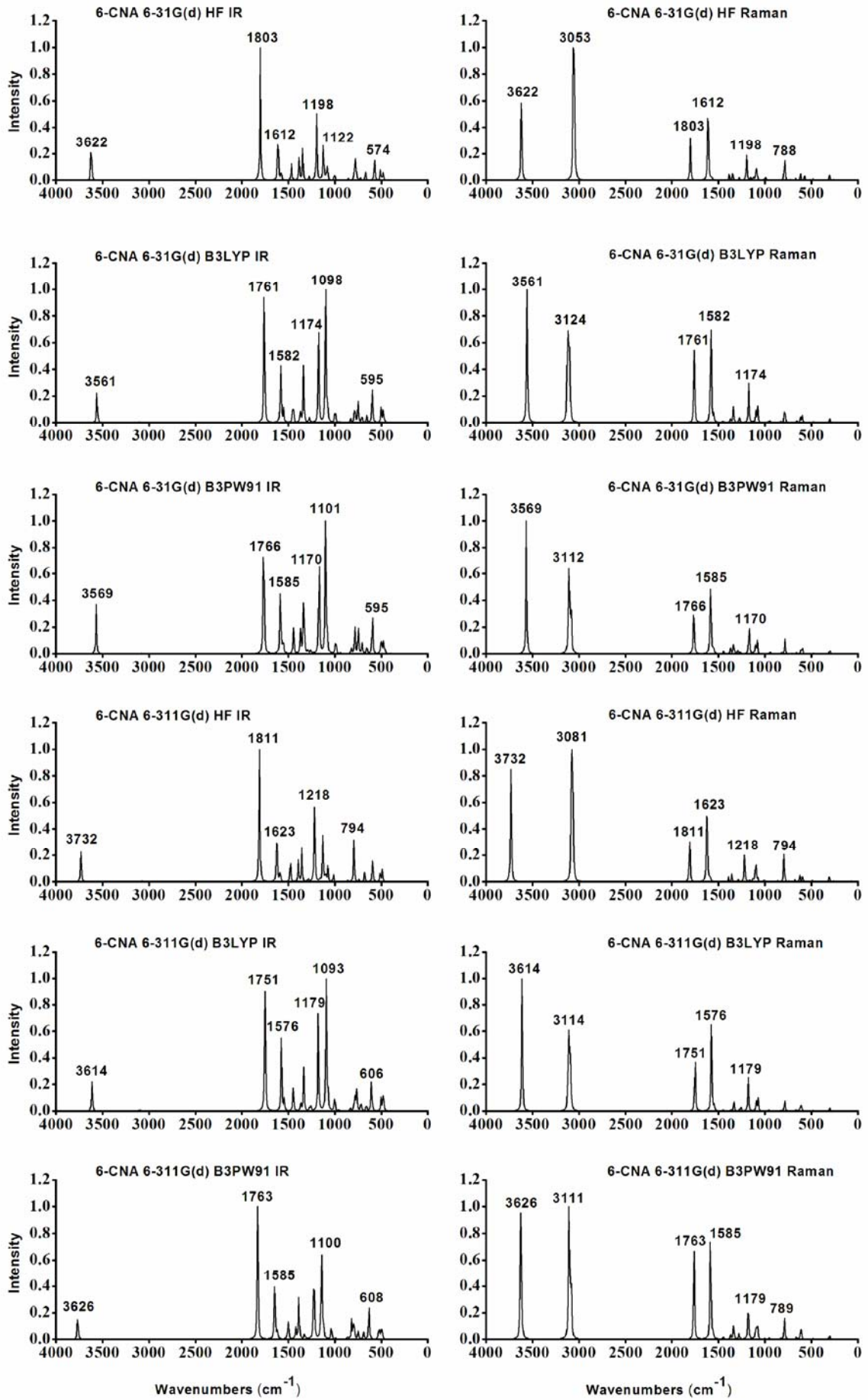
	6-31G(d)			6-311G(d)		
	HF	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91
	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans	Frekans
1	74.262	69.8074	69.2631	78.3263	72.891	72.2529
2	97.0561	86.0875	85.6076	96.7185	84.9585	84.6538
3	184.7479	170.2412	168.4681	184.2551	170.5737	169.1516
4	285.8398	257.9184	257.1049	286.2478	257.2962	257.2156
5	337.8204	312.3764	313.2834	336.7223	311.7414	313.2118
6	350.26	323.6651	324.9017	349.5269	324.0123	325.5008
7	464.5268	422.223	419.1831	465.0197	423.4571	420.417
8	535.5552	486.2031	485.2712	537.1652	488.2572	487.8374
9	541.9899	498.297	501.3461	540.9169	498.249	502.3595
10	567.9824	520.2085	524.485	565.9018	519.2098	524.2013
11	643.1119	618.2766	622.0792	656.192	627.4588	631.2505
12	691.6548	640.2206	636.9915	692.2902	642.7131	639.2088
13	749.6439	681.8319	685.4127	749.9276	684.7038	688.7663
14	812.3837	735.0724	738.624	817.3919	744.0948	747.1586
15	866.9232	778.5162	782.054	877.6756	792.3044	795.4071
16	882.5938	815.5432	820.3783	878.1219	813.6146	818.8554
17	955.1259	861.0126	860.1641	951.9093	862.569	862.8087
18	1107.2356	983.012	983.239	1106.4239	987.1871	987.4061
19	1124.6182	998.7325	998.4513	1122.7807	999.2128	999.1199
20	1128.9153	1035.0305	1035.2898	1122.8487	1036.2294	1036.8421
21	1207.5162	1119.7894	1131.8085	1188.4563	1111.0063	1124.5335
22	1224.4739	1140.5434	1150.5729	1214.4017	1131.5358	1143.117
23	1256.7424	1170.6008	1172.1321	1246.9471	1166.0599	1167.2697
24	1294.1049	1219.31	1222.7686	1284.9568	1219.6642	1225.116
25	1341.7007	1317.8689	1318.2869	1347.036	1299.6766	1315.342
26	1428.9068	1323.7166	1347.6163	1423.8065	1316.7841	1329.6708
27	1507.7793	1389.1648	1396.3379	1499.0037	1380.2946	1387.7294
28	1551.6146	1423.4139	1431.6586	1539.2646	1412.7974	1421.9064
29	1642.8378	1504.9402	1510.2107	1633.9797	1496.973	1503.2
30	1765.2936	1610.4266	1624.284	1756.1119	1600.4044	1616.6966
31	1805.5223	1642.7965	1656.3507	1795.1076	1630.7162	1646.8203
32	2019.3858	1828.3637	1845.8695	2002.5501	1812.52	1831.2364
33	3412.43	3218.144	3223.3113	3390.9895	3198.1512	3203.6102
34	3419.2392	3230.2024	3238.2241	3396.5526	3209.325	3217.7764
35	3428.0672	3243.6326	3252.5076	3406.345	3222.5564	3231.5734
36	4055.9364	3697.3473	3730.2924	4126.9133	3739.9272	3766.4455



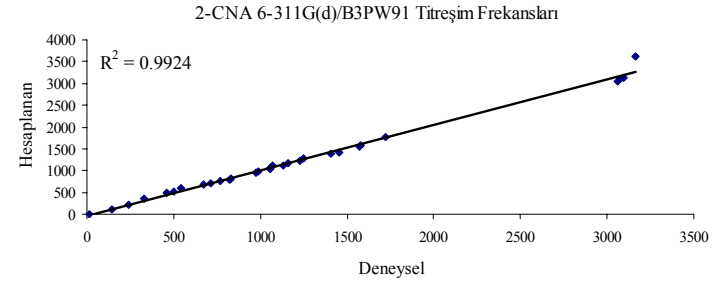
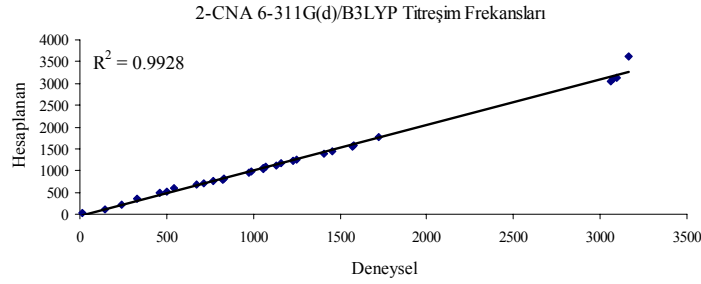
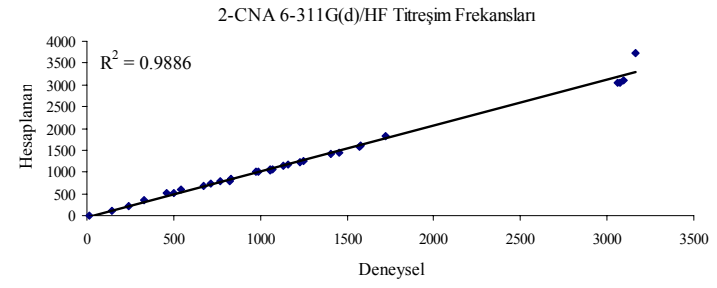
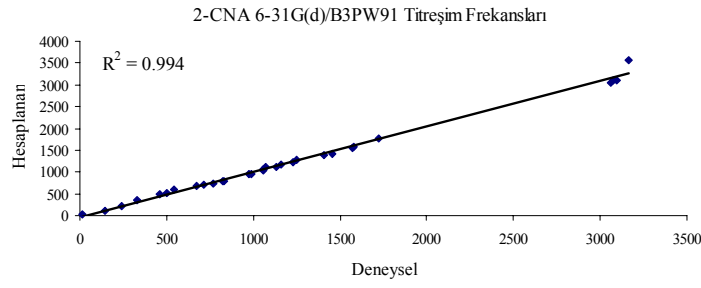
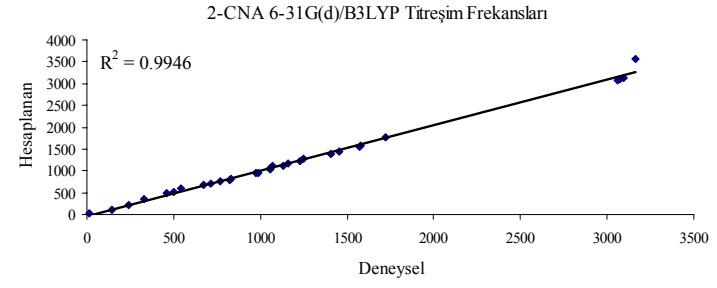
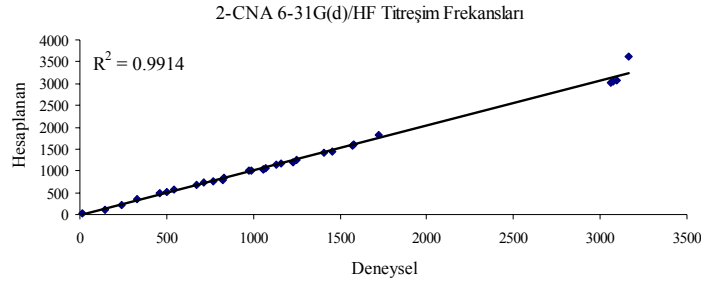
Şekil 4. 12 2-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları



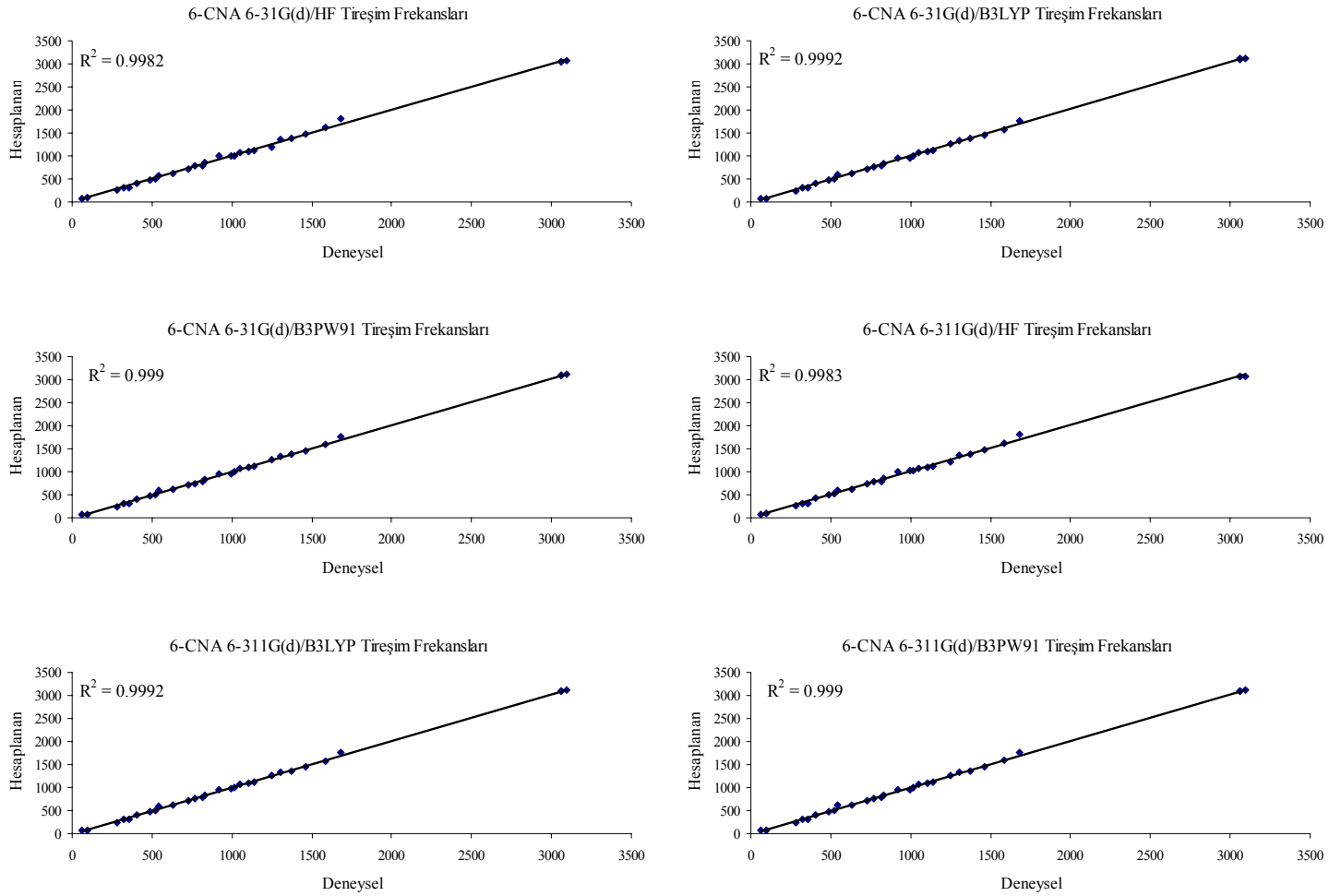
Şekil 4. 13 4-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları



Şekil 4. 14 6-CNA molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumlar



Şekil 4. 15 2-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri



Şekil 4. 16 6-CNA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada 2 ve 6- kloronikotinic asit (2 ve 6-CNA) moleküllerinin, moleküler yapıları ve titreşim frekans analizleri, teorik hesaplamalar, infrared ve Raman spektroskopisi yardımıyla çalışılmıştır. Çalışılan moleküllerin Gaussian 03 programı kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmış, minimum enerjilerde bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları belirlenmiştir. Elde edilen geometrik parametreler, deneysel olarak elde edilen parametrelerle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri elde edilmiştir. Bu karşılaştırmadaki amaç bulunan minimum enerjili yapı üzerinden hesaplanan moleküle ait diğer bilgilerin deneysel daha yakın sonuç vermesini sağlamaktır. Titreşim analizini kolaylaştırmak amacıyla teorik frekanslar hesaplanmıştır. GaussView programından görsel olarak yararlanılarak, frekansların hangi titreşim türüne ait oldukları belirlenmeye çalışılmış ve deneysel frekanslarla teorik frekanslar arasındaki en iyi uyumun hangi metot ile yapılan hesaplamalarda olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen uygun korelasyondan dolayı şu ana kadar yapısı herhangi bir teknik ile aydınlatılmayan 4- kloronikotinic asit (4-CNA) molekülünün geometri optimizasyonu ve titreşim frekansları elde edilmiştir.

2-CNA ve 6-CNA'nın moleküler yapısı sırasıyla de Souza ve arkadaşları (de Souza et.al. 2005) ve Long ve arkadaşları (Long et.al. 2007) tarafından X-Ray crystallography metodu ile incelenmiştir. Geometrik parametreler için deneysel olarak elde edilen veriler ile hesaplamalardan elde edilen değerler karşılaştırıldığında, HF metodunun B3LYP ve B3PW91 metotlarına göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Frekans değerleri için yapılan hesaplamalarda ise B3LYP metodu deneysel değerlere en yakın sonuçları vermiştir. Ayrıca GaussView programından yararlanılarak yapılan titreşim işaretlemelerinin benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında verilen bölgeler için büyük doğruluk gösterdiği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- A. E. Ozel, S. Kecel, S. Akyüz, *Vibrational Spectroscopy* 42 (2006) 325.
- A. Kutoglu and C. Scherlinger, *Acta Cryst.* C39 (1983) 232–234.
- A.K.Rai, S. Kumar and A.Rai, *Vibrational Spectroscopy* 42 (2006) 397.
- Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , *IR theory and practica of infrared spectroscopy*. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- Ataç A., *Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Ens.*, 2002, Ankara.
- Atkins, P.W.,1985, *Quanta Oxford University Clarendon press*. Oxford.
- B.G. Johnson, P.M. Gill, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5612.
- Bahat. M., 2000, *Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.* Ankara.
- Banwell,C.N.,1983, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3.ed., Mc.Graw, Hill, London.
- Bardak F., *Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Ens.*, 2005, Manisa.
- Bardak F., *Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Ens.*, 2005, Manisa
- Becke A.D., 1993, *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.*, *J. Chem. Phys.* 98, 5648.
- Blom C. E., Altona C., 1976,," *Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations*, *Mol, Phys.*, 31, 1377.
- Booner and Hofstadter, *J.Chem. Phys.* 1938, 6, 531.
- Booner and Hofstadter, *J.Chem. Phys.*, 1938, 20, 1627.
- Botschvina P., Bleicher W., 1979, *Mol, Phys.*, 30,1029.
- Bransden, B.H., and Joachim, C.J.,1983, *Physics of Atom and Molecules Longman*, London.
- Canon and Sutherland, *Spectrochimica Acta*, 1951, 4, 373.
- Chang, R.,1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, Mc Graw-Hill, New York.
- Colthup, N.B. , Daly, L.H. , Wiberley, S.E. , 1964 , *Introduction to Infrared and Raman*
- Cook and Church, *J.Phys. Chem.*, 1957, 61, 458.
- Cook, D.B., 1974, *Ab-initio Valence Calculations in Chemistry*, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Cotton, F.A.,1971 , *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed. Wiley, London.
- Csizmadia G. L., *Computational Adv. in İnorganic Chem. Molecular Str. and*

- Reactivity, Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers USA.
- Davies, M., 1963, *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, London.
- Degen, I.A. and Newman, G.A. "Raman Spectra of Inorganic Ions." *Spectrochim. Acta A*, Vol.49A, 1992, 859–887.
- Ditchfield R., Hehre W. J. Pople J. A., 1971, Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 54(2), 724.
- E. Spinner, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3379.
- Ferraro R.J. and Ziomek S.J., *Introductory Group Theory*, Plenum Pres, New York and London.
- Flett, *J.Chem.Soc.*, 1951, 962.
- Foresman, J.B. and Frisch, A.E., 1995-96, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p, 261 ISBN:0-9636769-3-8
- Frisch E., Nielsen A.B., Holdre A.J., 2000, *Gauss View User's Reference*, Version 2.0, Gaussian Inc., U.S.A., ISBN:09636769-5-4.
- Frisch, A. and Frisch M.J. (1998) *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- Fuson, Josien, Jones and Lawson, *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 1627.
- G. ´ Swiderski et al., *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 24–33.
- G. Fischer, P. Wormel, *Chem. Phys.* 198 (1995) 183.
- G.Costa and E.Paulizzi, *C.A.*, 51, 4823b, 1987.
- Gans, P., 1971, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London.
- Gronewege, *Spectrochim. Acta*, 1958, II, 579.
- Hadzi and Sheppard, *Proc. Roy. Soc.* 1953, A216-247.
- Haken.H and Wolf, H.C, *Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve Teoriye Giriş. Değişim yayınları* p:345, 350.
- Hariharan P. C., Pople J. A., 1973, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theoret. Chim. Acta*, 28, 213.
- I. Seifriz et.al., *J. Inorg. Biochem.* 76 (1999) 153.
- J. D. Gass, *Nicotinic Acid Maculopathy*, *Am. J. Opthamology*, 1973;76:500-10.
- J. E. del Bene, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6184.

- J. O. Jensen, *Vib. Spectrosc.* 30 (2002) 191.
- Jensen F., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*, John-Wiley and Sons Inc. New York.
- Josien and Fuson, *Comp. Rend. Acad. Sci.(Paris)*, 1952, 235, 1025.
- Katritzky and Gardner, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2198.
- Katritzky and Hands, *J. Chem. Soc.*, 1958,2202.
- Katritzky,Hands and Jones, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3165.
- Kecel, S., 2005, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- Kleine and Turkevitch, *J.Chem. Phys.*, 1944, 12, 300.
- Kurt. M., 2003, Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
- L.K. Noda, O. Sala, *J. Mol. Struct.* 162 (1987) 11.
- L.R. Wang, Y. Fang, *Chemical Physics* 323 (2006) 376–382.
- L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, A.N. Speca, C.M. Mikulski, N.M. Karayannis, *Inorganic Nucleer Chemistry*, 42 (1980), 209-218.
- M. Bakiler, I. V. Maslov, S. Akyüz, *J. Mol. Struct.* 475 (1999) 83.
- M. Bakiler, I. V. Maslov, S. Akyüz, *J. Mol. Struct.* 482-483 (1998) 379.
- M. Kurt, M. Yurdakul, Ş. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* 711 (2004) 25-32.
- M. Kurt, Ş. Yurdakul, *J. Mol. Struct.* 654 (2003) 1-9.
- M. Kurt, Ş. Yurdakul, *J. Mol. Structure: Theochem* 730 (2005) 59–67.
- M. V. N. de Souza, Solange M.S.V. Wardell and R. A. Howie, *Acta Cryst.* (2005) E61, o1347–o1349.
- Marcus V. N. de Souza, Solange M. S. V. Wardell and R. Alan Howie, *Acta Cryst.* (2005) E61, o1347–o1349.
- Nakamoto, K.,1997, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*,
- Nyquist, R.A.; Putzig, C.L.; and Leugers, M.A. *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Copounds and Organic Salts: Raman Spect.*
- O. Sala, N.S. Gonçalves, L.K. Noda *Journal of Molecular Structure* 565-566 (2001) 412 411- 416.
- P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136 (1964) 864
- P. Koczon, J.Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski, A.P. Mazurek, *Journal of Molecular Structure* 90 655 (2003) 89–95.

- P.L. Fast, J. Corchado, M.L. Sanches, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3139.
- Pulay P., 1969, *Mol. Phys.* 17, 197.
- Pulay P., 1983, Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7037.
- Pulay P., 1987, Analytical derivative methods in quantum chemistry, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11*, Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Rao, C., 1963, *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc. New York.
- Rauhut G. and Pulay P., 1995, Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99(10), 3094.
- S. Gao, J. Liu, L. Huo, Z. Sun, J. Gao and S. Weng Ng, *Acta Cryst.* (2004) m363-m365.
- S. Long, M. Siegler and T. Li, *Acta Cryst.* (2007) E63, o279–o281.
- S. Bayarı, A. Ataç, Ş. Yurdakul, *Jornal of Molecular Structure*, 2003, 655, 163-170.
- Sihui Long, Maxime Siegler and Tonglei Li, *Acta Cryst.* (2007). E63, o279–o281.
- Ş. Yurdakul, A. Ataç, E. Şahin, S. İde, *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31, 41-49.
- T. Gündüz, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, 2002, Ankara.
- Tunalı, N. K., 1997, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Üstündağ, H.F., 2005, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- W. B. Wright and G. S. D. King, *Acta Cryst.* 6 (1953) 305–317.
- W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133, 1965
- Whiffen, D. H., 1971, *Spectroscopy*, Second Edition, Longman London.
- Wilson, E.B., Decius, J.C. and Cross, P. C., 1955, *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, New York.
- Woodward, L. A., 1972, *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Oxford.
- Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş S., 1997, *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.

6.1. İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1. <http://tr.wikipedia.org> 03.07.2007
2. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/vibrot2.html#c1> 07.07.2007
3. w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Raman%20Spektroskopisi.ppt 10.07.2007
4. <http://www.shodor.org> 12.07.2007
5. NIST Chemistry Webbook, IR database, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>. 13.07.2007

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Mehmet ÇINAR
Doğum Yeri	Sivas
Doğum Tarihi	27.10.1981
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu

Lise	Atatürk Lisesi, Sakarya
Lisans	Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
Yüksek Lisans	Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı

2005-...	Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fizik Bölümü, Araştırma Görevlisi
----------	--