

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-(METİLSÜLFANİL)FENİLBORONİK ASİT
MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ
DENEYSEL VE TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Yener YALÇIN**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Murat ATIŞ**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Şubat 2015
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Murat ATİŞ danışmanlığında **Yener YALÇIN** tarafından hazırlanan “**4-(Metilsülfanil)fenilboronik Asit Molekülünün Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

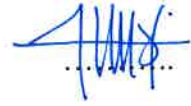
13/02/2015

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Doç.Dr.Murat ATİŞ



Üye : Doç.Dr.Sezen AKSÖZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun...20.2.2015...tarih ve...2015/11-05 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

06/3/2015
Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yener YALÇIN



TEŐEKKÖR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yűrűtűlmesinde ve oluőumunda ilgi ve desteęini esirgemeyen ve tecrűbelerinden yararlandıęım, yűnlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ıőıęında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Murat ATİŐ'e sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

**4-(METİLSÜLFANİL)FENİLBORONİK ASİT MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Yener YALÇIN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2015

ÖZET

Bu çalışmada 4-(metilsülfanil)fenilboronik asit molekülünün yapı ve titreşim frekansları analizi yapıldı. En düşük enerjili konformasyon tespit edildi. Bu yapının geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 09 programı ile hesaplandı. FT-IR spektrumları $4000-650\text{ cm}^{-1}$; FT-Raman spektrumları $3500-5\text{ cm}^{-1}$ aralığında deneysel ve teorik olarak kaydedildi. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları çizildi. Gaussian 09 programıyla 6-311++G(d,p) temel setinde yoğunluk fonksiyon teorisi içerisinde B3LYP teori düzeylerinde molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) VEDA programı kullanılarak hesaplandı. Çalışma sonucunda incelediğimiz molekülün, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına katkıda bulunulmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda hesaplanan teorik ve deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: 4-(metilsülfanil)fenilboronik, FT-IR, FT-Raman, DFT, B3LYP.

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ATIŞ

Sayfa Adeti: 54

**THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF
THE VIBRATIONAL SPECTRA OF
4-(METHYLSULFANYL)PHENYLBORONIC ACID MOLECULE
(M. Sc. Thesis)**

Yener YALÇIN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

February 2015

ABSTRACT

In this study, molecular structure and vibration frequency analysis of 4-(methylsulfanyl)phenylboronic acid were investigated. The lowest energy conformer was defined. The geometrical parameters and vibrational frequencies of this conformer were calculated by using Gaussian 09 software. The FT-IR spectrum of molecule was saved between 4000 cm^{-1} and 650 cm^{-1} , the FT-Raman spectrum was saved between 3500 cm^{-1} and 5 cm^{-1} . Theoretical and experimental IR and Raman spectra were drawn. Bond lengths, bond angles, dihedral angles and vibration frequencies were calculated on the 6-311++G(d,p) basic set, density function theory and B3LYP theory by Gaussian 09 program and their values were compared with experimental values. Total energy distributions (TED) were calculated to find the vibration modes by using VEDA program. In the end of the study, we gain in formations about the geometric, physical and chemical properties of the molecule. The calculated theoretical results are agreed with the experimental datas.

Keywords: 4-(methylsulfanyl)phenylboronic, FT-IR, FT-Raman, DFT, B3LYP.

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATIŞ

Page Number: 54

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISITLAMALAR LİSTESİ.....	x
1.BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2.BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Spektroskopi.....	3
2.2. Moleküler Spektroskopi	4
2.2.1. Moleküllerin toplam enerjisi	4
2.2.2. İnfrared (Titreşim) spektroskopisi.....	6
2.2.3. Raman spektrometresi	7
2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	9
2.4. Moleküler Simetri	10
2.5. Molekül Titreşim Türleri.....	12
2.6. Grup Frekansları.....	15
2.7. Moleküler Spektroskopide Teorik Hesaplamalar.....	17
2.7.1. Moleküler modelleme	17
2.7.2. Moleküler enerji hesaplama yöntemleri	17

2.7.2.1.	Moleküler mekanik metodlar	18	
2.7.2.2.	Elektronik yapı metodları.....	20	
2.7.3.	Born-Oppenheimer yaklaşıklığı	21	
2.7.4.	Yarı deneysel metodlar.....	22	
2.7.5.	Ab-Initio metodları.....	23	
2.8.	Teorik Çalışmada Kullanılan Hesaplama Yöntemleri	24	
2.8.1.	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF).....	24	
2.8.2.	Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density functional theory, DFT).....	24	
2.8.3.	Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT SCF)	26	
2.8.4.	B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	27	
2.8.5.	Temel setlerin seçimi ve adlandırılması.....	28	
2.8.6.	Geometri optimizasyonu	30	
2.8.7.	SQM metodu	33	
3. BÖLÜM			
SONUÇLAR			36
3.1.	Moleküllerin En Uygun Geometrilerinin Bulunması.....	38	
3.2.	Moleküllerin IR Spektrumu	42	
3.3.	Moleküllerin Raman Spektrumu	42	
3.4.	Molekülün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri	44	
4. BÖLÜM			
TARTIŞMA VE SONUÇ			49
KAYNAKLAR			50
ÖZGEÇMİŞ			54

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Spektroskopik uygulama alanları.....	3
Tablo 2.2.	Infrared spektral bölgeleri.....	7
Tablo 2.3.	Simetri elemanları ve simetri işlemleri kısa açıklaması.....	11
Tablo 2.4.	Grup Frekansları.....	16
Tablo 3.1.	4-MSFB asit molekülü için hesaplanan kartezyen koordinatlar.....	38
Tablo 3.2.	4-MSFB asit molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ uzunlukları.....	39
Tablo 3.3.	4-MSFB asit molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ açıları.....	40
Tablo 3.4.	4-MSFB asit molekülünün deneysel ve hesaplanan torsiyon açıları.....	42
Tablo 3.5.	Toplam enerji dağılımı.....	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	İki atomlu bir molekülün enerji düzeyleri.....	6
Şekil 2.2.	Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri.....	9
Şekil 2.3.	Moleküler titreşim türleri.....	14
Şekil 2.4.	Grup frekansları bölgesi ve parmak izi bölgesi.....	16
Şekil 2.5.	Temel setlerin adlandırılması.....	30
Şekil 2.6.	İki atomlu molekülde E_e ' nin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı..	32
Sekil 2.7.	İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	32
Sekil 2.8.	Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki	34
Sekil 3.1.	6-311G++(d,p) optimize edilmiş 4-MSFB asit molekülünün geometrisi.....	37
Sekil 3.2.	Fronczek ve arkadaşları tarafından rapor edilen molekülün yapısı.....	37
Sekil 3.3.	Slabber ve arkadaşları tarafından rapor edilen molekülün yapısı.....	37
Sekil 3.4.	DeneySEL ve hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafiği.....	40
Sekil 3.5.	DeneySEL ve hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafiği.....	41
Şekil 3.6.	DeneySEL ve hesaplanan torsiyon açılarının korelasyon grafiği.....	41
Şekil 3.7.	4-MSFB asit molekülüne ait deneySEL IR spektrumları.....	43
Şekil 3.8.	4-MSFB asit molekülüne ait teorik IR spektrumları.....	43
Şekil 3.9.	4-MSFB asit molekülüne ait deneySEL Raman spektrumu.....	44
Şekil 3.10.	4-MSFB asit molekülüne ait teorik Raman spektrumu.....	44

SİMGE VE KISITLAMALAR LİSTESİ

ν	Frekans
λ	Dalga boyu
ψ	Dalga fonksiyonu
\hat{H}	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
E veya I	Özdeşlik elemanı
σ	Yansıma elemanı
i	Terslenme merkezi
β	Düzlem içi açılı bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi
ω	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DensityFunctionalTheory)
TED	Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution)
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Bor periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$, dir. Bor elementi 8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3 ve % 79,7-80,9'dir. B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Bu özelliğinden dolayı nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Türkiye'de ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur [1].

Borik asit [$B(OH)_3$ ya da H_3BO_3] sayısız sanayi dalında kullanılan bir bor ara ürünüdür. Tekstil, kozmetik, cam, sır sanayi dalları başta olmak üzere dünyada yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Türkiye'de Eti Bor AŞ. tarafından üretilmektedir. Borik asit üretimi için birçok metot vardır.

Boronik asitler organik sentez, malzeme mühendisliği yanı sıra tıbbi alanda da sürekli ilgi çekmektedir. Borik asit yapılarının hızlı artması giderek genişleyen ortanik (substituent) ve fonksiyonel grupları içeren, özgün karmaşık bileşikler meydana gelmesini sağladı [2]. Literatürde boronik asit türleri enzim inhibitörü, sensörler, membranlarda taşıyıcı olarak, biyolojik bağlanmada ve protein immobilizasyonunda kullanılmaktadır. Bugün boronik asitler peptidaz, proteaz, protezom, arginaz, nitrik oksit, sentaz, esteraz, ve transpeptidaz gibi enzimlerin inhibitörü olarak kullanılmaktadır. İnhibitör olarak kullanılmalarının yanında, kanser tedavisinde boronik asit bileşikleri

nötron yakalayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Boronik asitler diollerle tersinir etkileşimlere güçlü bir şekilde girdikleri için sakkarit ve glikoz sensör hazırlanmasında kullanılmaktadır [3].

Bu çalışmada toz halinde elde edilen 4-(metilsülfanil)fenilboronik(4-MSFB) asit organik bileşiğinin yapısal ve titreşim özellikleri incelenmiştir. FT-IR ve FT-Raman ölçümleri hizmet alımıyla yaptırılmıştır. Teorik olarak da bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, IR ve Raman titreşim frekansları, toplam enerji dağılım(TED) hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

2.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Spektroskopi

Spektroskopi elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Burada sözü edilen madde atom, molekül ya da iyon olabilir. Maddenin elektromanyetik ışımaya ile kendine has bir ilişkisi vardır. Dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişiklikler spektroskopinin en önemli özelliklerini meydana getirirler. Uygulanan spektroskopik yöntem ile söz konusu maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nicel ya da nitel analizler yapmak mümkündür [4]. Elektromanyetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik uygulama alanları Tablo 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Spektroskopik uygulama alanları [5]

Spektroskopi Tipi	Dalga Boyu Bölgesi	Dalga Sayısı Aralığı, cm^{-1}	Kuantum Geçiş Tipi
γ — ışını yayınımları	0,005 – 1,4 Å	-	Nükleer
X-ışını soğurması, yayınımları ve kırınımları	0,1 – 100 Å	-	Elektronik geçişler, atomik seviyelerin X ışını ışınımının kırınımları ve yansımaları
Görünür–Ultraviyole (UV)soğurması ve yayınımları	180 – 780 nm	50000 -13000	Elektronik enerji, bağ elektronları
İnfrared (IR) soğurması ve Raman(R) saçılması	0,78 – 300 μm	13000 - 33	Moleküllerin dönmesi,titreşimi
Mikrodalga soğurması	0,75–3,75 mm	13 – 27	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonansı (ESR)	3 cm	0,33	Manyetik alandaki elektronların spinleri
Nükleer magnetik rezonans (NMR)	0,6 – 10 m	0,017 – 1000	Manyetik alandaki çekirdeklerin spinleri

Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir. Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) bu bölgede kullanılan spektroskopi türleridir. Mikrodalga bölgesi molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjilerinin arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede meydana gelir. ESR tekniğinde molekül bu

bölgede de incelenir. Atomlardaki elektronların atomik enerji seviyeleri arasındaki geçişleri ise X-ışınları bölgesinde de incelenir. Son olarak, γ -ışınları bölgesinde ise çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerde çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla oldukça büyüktür [6].

2.2. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopi moleküllerin elektromanyetik dalgayla karşılıklı etkileşmesini (ışınımın soğurulması ve yayılması) inceler. Bu yolla molekülün yapısı (molekülün simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açılar) aynı zamanda moleküllerin fiziksel kimyasal özellikleri (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler) elde edilir.

2.2.1. Moleküllerin toplam enerjisi

Elektromanyetik ışınımın molekül ile olan etkileşimi molekülün değişik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere neden olur. Gelen elektromanyetik ışınımın enerjisine bağlı olarak bu geçişler değişik spektrum bölgelerine ayrılırlar (Tablo 2.1.). Kuantum teorisine göre bir fotonun enerjisi ($h\nu$) bir molekül tarafından soğurulabilir veya yayınlanabilir. Eğer bir molekül elektromanyetik alana konulduğunda enerji kaybederse enerji değişimi negatif olur ve foton yayınlanır. Ancak, elektromanyetik alanda enerji kazanırsa enerji değişimi pozitif olur ve sonuçta bir foton soğurulur [7].

Bir molekülün yapısını tam olarak açıklayabilmek için, molekül içindeki tüm elektronların hareketleri ile ilişkili elektronik enerji ($E_{\text{elektronik}}$) değerlerinin ve molekül içindeki tüm çekirdeklerin hareketleri ile ilişkili ötelenme, dönü ve titreşim ($E_{\text{ötelenme}}$, $E_{\text{dönü}}$, $E_{\text{titreşim}}$) enerjilerinin belirlenmesi gereklidir. Bir molekülün sahip olabileceği ötelenme enerjisinin değeri için her hangi bir sınırlama bulunmamasına karşın, sahip olabileceği titreşimsel, dönü ve titreşim enerjileri yapıyla doğrudan ilişkili olan yalnızca belirli (kuantize olmuş) değerler alabilecektir. Bir molekülün sahip olabileceği elektronik, dönü ve titreşim enerjilerinin büyükten küçüğe doğru sıralaması

$$E_{\text{elektronik}} > E_{\text{titreşim}} > E_{\text{dönü}} \quad (2.1)$$

şeklindedir.

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

$$E_{\text{top}} = E_{\text{çekirdek}} + E_{\text{elektronik}} \quad (2.2)$$

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

Karşılaştırma yapıldığında, titreşim enerji değerlerinin, dönü enerji değerlerinden yaklaşık olarak 10^2 kat mertebesinde daha büyük olduğu görülür (Şekil 2.1.). Aralarındaki büyük farka bağlı olarak, titreşim ve dönü enerjileri arasındaki etkileşimler oldukça küçük değerlerdedir ve iyi bir yaklaşım içinde ihmal edilebilirler. Bu ikinci yaklaşım çerçevesinde, molekülün çekirdek hareketleri ile ilişkili toplam enerjisi aşağıdaki ifade ile verilebilir

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

Buradan hareketle, bir molekülün toplam enerjisi, molekülün sürekli değerler alan (kuantize olmamış) ötelenme hareketi ile ilişkili enerjisi dâhil edilmeden, aşağıdaki ifadesinde verildiği gibi yazılabilir [8].

$$E_{\text{top}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{dönü}} + E_{\text{titreşim}} \quad (2.4)$$

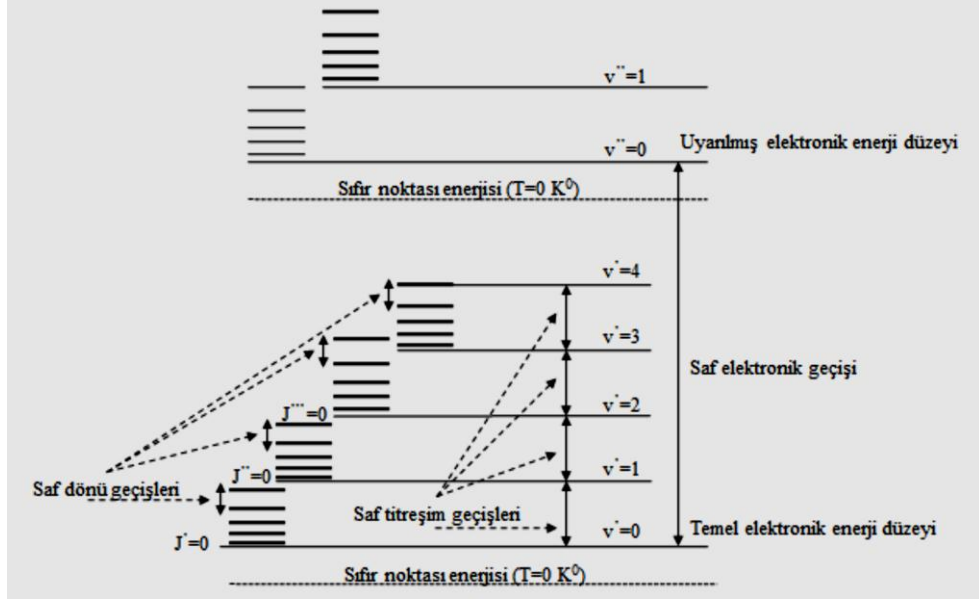
Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{dönme}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{elektronik}} \text{ (cm}^{-1} \text{)} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır, bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elektronik}} \equiv \Delta E_{\text{titreşim}} 10^3 \equiv \Delta E_{\text{dönme}} 10^6 \quad (2.6)$$

şeklindedir [9].



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji düzeyleri [8]

Bu çalışmada moleküllerin titreşim enerjileri incelenmiştir. Bu titreşimleri incelemek için en çok kullanılan iki teknikten yararlanılmıştır. Bunlar Infrared ve Raman spektroskopisidir.

2.2.2. İnfrared (Titreşim) spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi infrared bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini inceler. IR spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik ışın, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir.

Elektromanyetik ışının dalga boyu $0,78\ \mu\text{m}$ ile $1000\ \mu\text{m}$ ve dalga sayısı $10\ \text{cm}^{-1}$ ile $13000\ \text{cm}^{-1}$ olan kısmı kapsayan bölge, infrared bölge olarak tanımlanır. IR spektroskopisi, moleküllerdeki bağların titreşim frekanslarını ölçer ve aynı zamanda moleküldeki farklı karakteristik soğurma frekansına sahip fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. IR ışınları, molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanması nedeniyle IR spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bir molekülün IR ışınlarını absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olmalıdır. Molekülün titreşim frekansı, molekül üzerine gönderilen IR ışınlarının frekansına eşit olduğu zaman absorpsiyon gerçekleşir [10].

IR spektroskopisi uygulama açısından yakın, orta ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölümde incelenir.

Tablo 2.2. Infrared spektral bölgeleri [11]

Bölge	Dalga Boyu (λ) Aralığı, (μm)	Dalga Sayısı (ν) Aralığı, (cm^{-1})	Frekans (ν) Aralığı, (Hz)	Enerji, (Kkal/mol)
Yakın	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$	10-37
Orta	2,5 – 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ – 6×10^{12}	1 -10
Uzak	50 – 1000	200 -10	6×10^{12} – 3×10^{11}	0,1 – 1

Yakın Infrared: 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 Infrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği, 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 Infrared: Moleküllerin saf dönme hareketiyle ilgilidir. Optik materyallerin ve kaynakların özelliklerini incelemeye, 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 [12].

2.2.3. Raman spektrometresi

Işın geçirgen bir ortamdan geçerken, ortamdaki moleküller, gelen ışın demetinin bir kısmını çeşitli yönlere doğru saçarlar. Saçılan ışının frekansında bir değişim

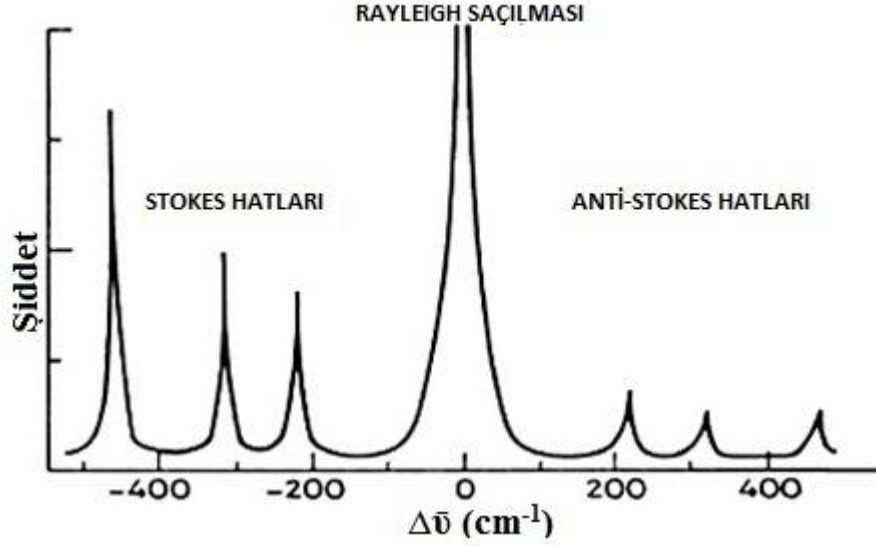
gözlenmiyor ise bu saçılmalar Rayleigh saçılmaları olarak bilinir. Ancak 1928 yılında bu görüşten farklı olarak Hintli bir bilim adamı olan C.V. Raman tarafından, belirli moleküller tarafından saçılan ışının ufak bir kısmının frekansının gelen ışığından farklı olduğu ve buna ilaveten frekanstaki bu kaymaların saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğu bulundu.

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

Raman spektrumlarında gözlenen bandlar üç gruba ayrılır. Bu bandlar, Rayleigh çizgisi, Stokes çizgileri ve Antistokes çizgileri olarak isimlendirilir. Kuantum mekaniğine göre, $E=h\nu_0$ enerjili fotondan oluşan ışığın fotonlarının çarpışması sonucunda esnek ve esnek olmayan saçınım gerçekleşir. Raman spektrumunda yayınlanan ışın tipine göre, esnek olmayan Stokes saçınımı ve Antistokes saçınımı, esnek olan Rayleigh saçınımı gözlenir [10]. Bu bandların arasında en şiddetli olarak gözlemlediğimiz Rayleigh çizgisi, gelen ışınım ile aynı frekansa sahip olan saçılan ışınlar tarafından oluşturulur. Rayleigh çizgisinden daha küçük dalga sayılarında çıkan, stokes çizgileri, gelen ışınımın enerjisinden daha küçük enerjili ışınlar tarafından oluşturulur. Rayleigh çizgisinden daha büyük dalga sayılarında gözlenen Antistokes çizgileri ise gelen ışınımın enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan saçılan ışınım tarafından oluşturulurlar. Saçılan ışınımın frekansları aşağıdaki bağıntıda verildiği gibi tanımlanır.

$$\nu_{\text{gözlenen}} = \nu_{\text{gelen ışınım}} \pm \nu_{\text{molekül}} \quad (2.7)$$

Bu bağtımda verilen ν_{gelen} ışınım terimi saçılma olayında kullanılacak monokromatik ışınımın frekansını temsil ediyor. $\nu_{\text{molekül}}$ terimi ise molekülün titreşim veya dönü enerjilerinden herhangi birisini veya ikisini birlikte temsil edebilir [8].



Şekil 2.2. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri [10]

Bu çalışmada Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında FT-RAMAN analizi için Bruker FRA marka FRA 106/S spektrometre cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz 1064 nm Nd-YAG lazer kaynaklı 0–4000 cm⁻¹ aralığında ölçüm yapabilmektedir. Nd-YAG lazeri, itriyum ve alüminyum ana kristalinde neodyum iyonları içerir.

2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve dönme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, molekülün 3N-6 (lineer molekül için 3N-5) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [13]. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karmaşıktır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Herhangi bir molekülün infrared spektrumunda bulunan en kuvvetli bantlar taban titreşim seviyesinden ilk titreşim seviyesine olan geçişlerinde ($\nu=0 \rightarrow \nu=1$)

gözlenmektedir. Bu geçişlerin meydana getirdiği frekanslara “temel titreşim frekansları” adı verilir. Temel titreşim bantlarının yanında üst ton (overtone), fark (difference) ve birleşim (combination) titreşim bantlarında gözlenmektedir. Bazı durumlarda temel titreşim frekanslarının iki yada üç katı frekanslarda (2ν , 3ν , $4\nu, \dots$) üst ton bantları gözlenir. İki ya da daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ya da farkı olarak birleşim ya da fark bantları ortaya çıkar. Burada üst ton, birleşim ve fark bantlarının şiddetleri temel titreşim bantlarına göre çok zayıf gözlenir. Bu bantlara ek olarak bir de sıcak (hot) bantlar vardır. Bu bantlar bir üst uyarılmış seviyelerden başlayan geçişlerle gözlenebilen bantlardır ($\nu = 1 \rightarrow 2$, $\nu = 1 \rightarrow 3$) [14].

Aynı simetri özelliğine sahip olan bir temel titreşim ile bir üst ton ya da birleşim frekansı birbirlerine yakınsa aralarında etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu nedenle, spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ve zayıf üst ton ya da birleşme bandı gözlenmesi beklenirken, asıl yerlerinden kaymış temel titreşim bant etrafında iki tane oldukça şiddetli bant gözlenir. Bu durum ilk defa Fermi'nin CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesinde gözlemlendiği için bu olay “Fermi rezonansı” diye bilinir [9] Üst ton ile birleşme bantları oldukça zayıf bantlar oldukları için Raman spektrumlarında çok az gözlenebilirler. Ancak, infrared spektrumunda zayıf şiddetli olmalarına rağmen gözlenebilme olasılıkları mevcuttur.

2.4. Moleküler Simetri

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik dağılımına moleküler simetri denir. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik simetri elemanları bir grup oluşturur. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur, molekülün simetrisi değişmez. Bir moleküle simetri işlemleri uygulamasının sonunda molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından, molekülün simetri elemanlarının oluşturduğu bu gruplara nokta grubu denir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin Infrared aktif olup olmadığı; grup teori yöntemiyle karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Molekül simetrisi yardımıyla bir molekülün titreşiminin normal

modları ve frekansları hesaplanabilir. Ayrıca temel frekansların sayısı ve dejenere durumları, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları, bant özellikleri gibi bilgiler molekül simetrisi ve geometrisinden elde edilebilir [15]. Bununla birlikte simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin Infrared ve hangilerinin Raman aktif olduğu belirlenebilir.

Bir molekülün sahip olabileceği beş simetri işlemcisi vardır. Özdeşlik işlemcisi hariç her biri belirli simetri elemanı ile temsil edilir.

Tablo 2.3. Simetri elemanları ve simetri işlemleri kısa açıklaması [17]

Simetri Elemanı	Simetri İşlemi
E (özdeşlik elemanı)	E (özdeşlik işlemi): 360° dönü
i (terslenme elemanı)	i (terslenme işlemi): $i(x,y,z)=(-x,-y,-z)$
σ (yansıma elemanı)	σ (yansıma elemanı): $\sigma^{xy}(x,y,z)=(x,y,-z)$ $\sigma^{xz}(x,y,z)=(x,-y,z)$ $\sigma^{yz}(x,y,z)=(-x,y,z)$
C_n (n katlı dönü eksen)	C_n : n katlı dönü eksen etrafında $2\pi/n$ dönü
S_n (n katlı dönü eksen + yansıma düzlemi)	S_n : n katlı dönü eksen etrafında $2\pi/n$ dönü+ bu eksene dik düzlemde yansıma

1) Özdeşlik işlemcisi (E): Her molekül özdeşlik işlemcisine göre simetriktir ve bu işlemci molekülü değiştirmez.

2) Dönme işlemcisi (C_n): Eğer bir molekül n katlı dönme eksenine sahipse(simetri elemanı), bu eksen etrafında $2\pi/n$ açısı kadar dönme (işlemci) molekülü değiştirmeden bırakır. Su molekülü bir tane C_2 dönme eksenine sahiptir.

3) Yansıtma işlemcisi (σ): Yansıtma işlemcisi bir düzleme göre uygulanır. Su molekülü iki yansıtma düzlemine sahiptir. Bir tanesi molekülün bulunduğu yz düzlemi, diğeri ise ilkinе dik olan ve C_2 eksenini içeren xz düzlemidir.

4) Simetri merkezi işlemcisi (i): Bu işlemci bir noktaya göre (simetri merkezine) uygulanır. Eğer bu noktayı kartezyen koordinat sisteminin orijini olarak düşünürsek tersini alma işlemcisi her (x, y, z) noktasının yerini (-x, -y, -z) olarak değiştirir. Simetri işlemcileri moleküle uygulandığında kütle merkezinin yeri değişmediği için eğer molekül simetri merkezine sahipse molekülün simetri merkezi kütle merkezinde olmalıdır. Su molekülü simetri merkezi elemanına sahip değildir.

5) Dönme yansıtma işlemcisi (S_n): Bu işlemci için iki simetri elemanı ve iki aşama vardır. Öncelikle molekül bir eksen etrafında $2\pi/n$ kadar döndürülür ve dönme eksenine dik olan düzlemden yansıtılır. Baş dönme eksenini ile buna dik σ_h düzlemi içeren molekülde S_n işlemi doğal olarak mevcuttur. Su molekülü bu simetri işlemcisine sahip değildir [16].

2.5. Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri genel olarak dört titreşim türüne ayrılrsa da, bu titreşimler gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki ana grupta toplanabilir [18]. Gerilme titreşimleri iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi sonucu olurken, eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört türü vardır. Bunlar makaslama, sallanma, salınma ve burkulmadır [19].

1- Gerilme titreşimleri (stretching): Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik bir şekilde kısalma ya da uzama hareketi olarak tanımlanır. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişme durumlarını verir. Molekülün tüm bağlarının birlikte uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların bir ya da birkaç tanesi uzarken diğerrinin kısalma (asimetrik gerilme) hareketi de olabilir. Şekil 2.3.'de (a ve b) ile gösterilen gerilme titreşimlerinden simetrik gerilme titreşimleri v_s ile temsil edilirken, asimetrik gerilme titreşimleri ise v_a ile temsil edilir.

2- Açı bükülme titreşimleri (bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesidir. Şekil 2.3.'de (c) ile gösterildiği gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir ve açı bükülme titreşimleri δ ile temsil edilir. Bunlarda kendi aralarında ikişer türe ayrılır ve sonuç olarak açı bükülme titreşimleri aşağıda açıklandığı gibi dört türe ayrılmaktadır.

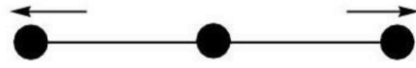
i. Sallanma (rocking): Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Tek bağ ile bir grup atomlar arasındaki açının ya da iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucunda meydana gelen bir titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Şekil 2.3.'de (d) ile gösterilen bu titreşim ρ ile temsil edilir.

ii. Kıvrıma (twisting): Doğrusal ve aynı düzlemde olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi hareketidir. Buradaki harekette bağın deformasyonu söz konusu değildir. Şekil 2.3.'de (e) ile görüldüğü gibi yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik durumdadır ve kıvrıma titreşimi ρt ile temsil edilir.

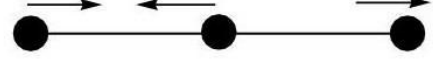
iii. Dalgalanma (wagging): Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimi olarak ifade edilir. Burada molekülün bütün atomları denge durumunda düzlemsel durumda iken bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Şekil 2.3.'de (f) ile gösterilen dalgalanma titreşim hareketi ρw ile temsil edilir.

3- Burulma (torsion): Burulma hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açığı deforme ederek periyodik bir şekilde değişmesi hareketidir. Burulma titreşimi düzlem dışı titreşim hareketi olup τ ile temsil edilir.

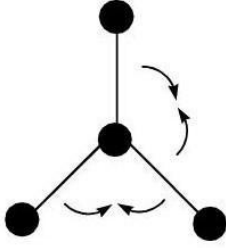
4- Düzlem dışı açı bükülmesi (Out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin ortadan kaldırılması hareketi olarak bilinen düzlem dışı açı bükülmesi, genel olarak kapalı bir halka meydana getiren moleküllerde görülür. Bu titreşim hareketin biçimsel özelliğinden dolayı “şemsiye (umbrella) titreşimi” olarak ifade edilir ve γ ile temsil edilir. Şekil 2.3.'de (i) ile gösterilen bu titreşimde (+) ve (-) durumlar sırasıyla kâğıt düzleminin altına ve üstüne doğru olan hareketleri göstermektedir [18].



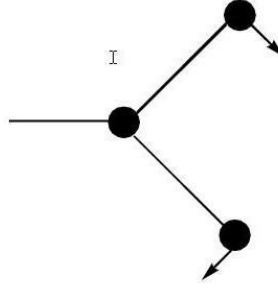
a) Simetrik



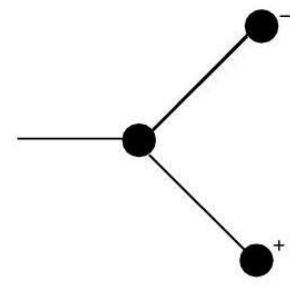
b) Asimetrik



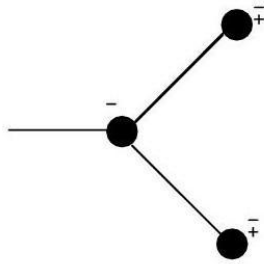
c) Açık bükülmesi



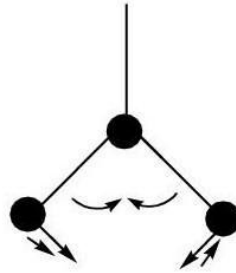
d) Sallanma



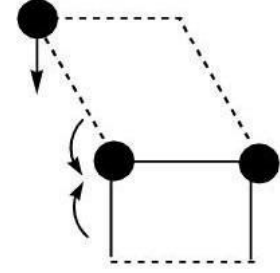
e) Kıvrırma



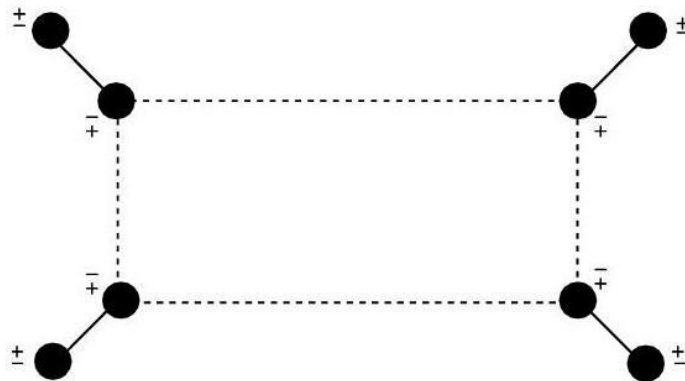
f) Dalgalanma



g) Makaslama



h) Burulma



i) Düzlem dışı açı bükülmesi

Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri [20]

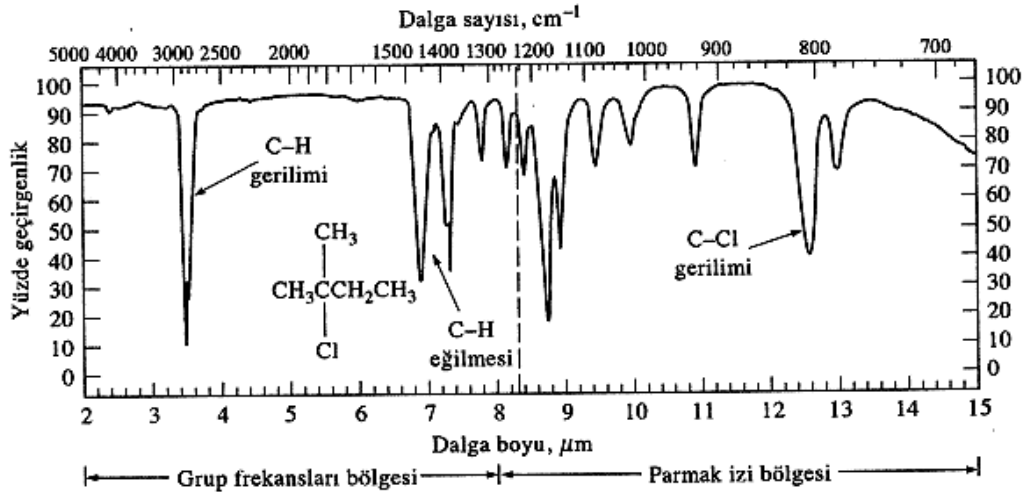
2.6. Grup Frekansları

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 [12].

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,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C \equiv C, C \equiv N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Tablo 2.4.'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [21]. 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.



Şekil 2.4. Grup frekansları bölgesi ve parmak izi bölgesi [10]

Tablo 2.4. Grup Frekansları [22]

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 acı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Grup frekansları, spektrum çizgilerinin bir bölümünün incelenmesi durumunda yeterli bilgi vermediğinden, spektrumun bir bütün olarak inceleme esasına dayanır. Grup frekansları, spektrumdaki piklerin kaynağını ve moleküldeki fonksiyonlu grupların belirlenmesinde kullanılır. Grup frekansları bölgesini dalga sayısının 3600 cm^{-1} 'den

1200 cm^{-1} 'e kadar olan bölümü kapsar. Molekülün yapısındaki ve geometrisindeki küçük değişiklikler, spektrumun 1200'den 600 cm^{-1} 'e kadar olan parmak izi bölgesi adı verilen kısmındaki piklerin dağılımını incelenerek belirlenir.

2.7. Moleküler Spektroskopide Teorik Hesaplamalar

Moleküler spektroskopide teorik hesaplamalar bilgisayar destekli moleküler spektroskopi, moleküllerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerinin, fizik yasalarının kodlanmış olduğu programların bilgisayar aracılığıyla çalıştırılarak hesaplanmasıdır. Moleküler yapıyı, spektroskopik büyüklükleri ve kimyasal reaksiyonları hesaplar. Molekül fiziği, kimya, biyoloji, malzeme bilimi, ilaç sanayisi ve endüstrilerde yaygın kullanım alanları mevcuttur.

Bu metotlarda temel amaç, molekülün enerjisini analitik olarak yazmaktır. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometri optimizasyonu ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak ifade edilir [23].

2.7.1. Moleküler modelleme

Moleküllerin yapısını anlamak için genelde modeller üzerinde çalışılır. Bazı modeller sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri ve geçiş hallerini modellemekte kullanılır. Bilgisayar yardımıyla moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır: moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı. Elektronik yapı kuramı içinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de temel hesaplamaları gerçekleştirir. Molekül modelleme programları sayesinde moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir [23].

2.7.2. Moleküler enerji hesaplama yöntemleri

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

2.7.2.1. Moleküler mekanik metodlar

Moleküler mekanik metodlar (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method), moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Molekül sistemindeki elektronları, yani molekülün elektronik yapısını açık bir şekilde göz önüne almaz. Moleküler mekanik metodlarda molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [25].

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır;

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler;
 - a. Bağ gerilme
 - b. Açık bükülme
 - c. Burulma
 - d. Düzlem dışı açı bükülme
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler
 - a. Van der Waals etkileşmeleri
 - b. Elektronik etkileşmeler olarak sınıflandırılabilir [26].

Gerilme etkileşmeleri,

$$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} k(b-b_0)^2 \quad (2.9)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada; k: kuvvet sabiti, b_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu b: gerçek bağ uzunluğudur.

Açık bükülme etkileşmeleri,

$$E_{\text{bend}} = \frac{1}{2} k_0(\theta-\theta_0)^2 \quad (2.10)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada; k_0 : açılı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açılı değeri, θ : açılı gerçekteki değeri.

Torsiyon etkileşimleri,

$$E_{tors} = \frac{1}{2}k_{\phi}(1+\cos(n\phi-\phi_0)) \quad (2.11)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada; k_{ϕ} : kuvvet sabiti, ϕ : burulma açılısı, ϕ_0 : denge burulma açılısı, n : periyodiktir.

Van der Waals etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.12)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada; A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim, r_{ij} : i ve j . Atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşim,

$$E_{elec.} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.13)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada; ϵ : dielektrik sabiti, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılılar birbirine bağımlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçük gözlenir. Çiftleşme ile oluşan etkileşimler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{\text{toplaml}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{cross}} \quad (2.14)$$

Burada; E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : aç bükölme enerjisi, E_{tors} : burulma(torsiyon), E_{vdw} : Van der Walls enerji, E_{elec} : elektrostatik enerji terimi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir (ilk üç terim arasındaki etkileşmeyi verir) [25,27].

Bu hesaplama yöntemlerinde, tüm elektronik etkiler dolaylı bir biçimde, kullandıkları kuvvet alanlarının parametrizasyonu ile aktarılır. Ancak, elektronik yapıya yönelik olarak hiçbir hesaplama gerçekleştirememeleri nedeniyle, moleküllerin pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada ne yazık ki yetersiz kalmaktadırlar. Örneğin; kimyasal bağların oluşumları veya kırılmaları ile ilişkili süreçleri tanımlayamazlar.

2.7.2.2. Elektronik yapı metodları

Bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplar teorik kimyanın bir dalıdır. En önemli amacı moleküllerin toplam enerji, dipol moment, optimize geometri ve titreşim dalga sayıları gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur.

Elektronik yapı metodları klasik fizik yasaları yerine kuantum mekanişel yasaları kullanır. Molekülün kararlı bir düzeyinin enerjisi zamandan bağımsız Shrödinger ifadesinin çözümüyle bulunur.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.15)$$

Burada H toplam enerjii ifade eden hamilton operatörü, E düzeyin enerjisi ve ψ ise dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonu moleküldeki tüm çekirdek ve elektronların kartezyen koordinatları ve spin koordinatlarının fonksiyonudur.

Hidrojen, helyum atomu gibi küçük sistemler dışında herhangi bir atom veya molekülün zamandan bağımsız Shrödinger ifadesi analitik olarak çözülemez. Bu zorluğu aşmak için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak Shrödinger ifadesi basit hale getirilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronik hareketler ve çekirdek hareketleri ayrı olarak incelenebilir. Molekülün dalga fonksiyonu \vec{r} elektronların pozisyonları ve \vec{R} çekirdeklerin pozisyonlarını göstermek üzere aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\Psi_{\text{molekül}}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{\text{elektron}}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{\text{çekirdek}}(\vec{R}) \quad (2.16)$$

Çekirdek hareketleri elektronların hareketinden oldukça yavaştır ve elektronların hareketlerinin yanında çekirdek hareketleri sabit kabul edilebilir. Yani elektronik dalga fonksiyonu \vec{R} çekirdek pozisyonlarına bağlıdır fakat hızlarına bağımlı değildir.

Born-Oppenheimer yaklaşımını uyguladığımızda zamandan bağımsız Shrödinger ifadesini aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$\hat{H}_{\text{elektron}} \Psi_{\text{elektron}}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{efektif}}(\vec{R}) \Psi_{\text{elektron}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.17)$$

Burada, $E_{\text{efektif}}(\vec{R})$, efektif elektronik enerjidir ve \vec{R} çekirdek koordinatlarına bağlıdır. İşte bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplarda çeşitli metotlar kullanılarak ve yaklaşımlar yapılarak zamandan bağımsız Shrödinger ifadesi çözülür. En çok kullanılan metotlardan birisi Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'dir (DFT) [28].

Ancak Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verdiği için, çok elektronlu atomlar için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak çözüme ulaşılmaktadır [10].

2.7.3. 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 Hamiltonnien aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{\text{elektron}}(\vec{r}) + T_{\text{çekirdek}}(\vec{R}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek}}(\vec{R}) \quad (2.18)$$

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 Shchrödinger 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

$$E_ç = E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir.

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

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (2.20)$$

Bu denkleme göre molekülün toplam enerjisi çekirdeğin titreşiminden kaynaklanan kinetik enerjiye, çekirdeğin dönmesinden kaynaklanan potansiyel enerjiye ve elektronun enerjisine bağlı olduğu gözlenmiştir [12].

2.7.4. Yarı deneysel metodlar

Yarı deneysel metodların, moleküler mekanik metodlar ve Ab-initio metodları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Yarı deneysel metodlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metodları yarı deneysel metodlardan bazılarıdır. Hesaplama süresi Ab-initio hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Hesaplamalarda

kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semiemprical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir. 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 [26,29].

2.7.5. Ab-Initio metotları

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab-initio metodlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır [30].

Ab-initio terimi Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Ab-initio hesaplamalar, deneysel verileri içermeyen doğrudan teorik prensiplerden ortaya çıkan hesaplamalar için kullanılan kuantum mekaniksel yaklaşımları kullanılarak molekül yapısı ve buna bağlı olarak değişim gösteren parametreler hakkında önemli bilgiler elde edilir. Ab-initio hesaplamalarda en sık kullanılan yaklaşımlar, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)’dir [29].

Ab-initio yöntemleri ile kapsamlı teorik hesaplamalar yapmak için GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO gibi bilgisayar programları kullanılmaktadır.

2.8. Teorik Çalışmada Kullanılan Hesaplama Yöntemleri

2.8.1. Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak 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 dahil 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 [31].

2.8.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (Density functional theory, DFT)

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Kuantum mekaniksel olarak moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok daha büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir [20]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş (exchange) enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjileri verilebilir.

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri $E_e = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. (1 Hartree (H)= 27,192 eV' tur) [15-17].

Enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani elektronlar arası etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT: Density Functional Theory) olarak bilinir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmektedir.

1. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(\vec{r})$ herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,
2. Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir.
3. Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı, değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F(f)$ ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır [26,32].

Moleküllerde ve atomlarda elektronlar birbirinden bağımsız hareket etmezler, birinin hareketi diğerinden etkilenir. HF teorisinde elektron-elektron etkileşimi ortalama olarak

göz önüne alınmıştır. DFT metodunun kullanılmasının sebebi de molekülü oluşturan atomların, elektronlarının birbiri ile etkileşimleri ile genel karakteristiğın elde edilmesidir. Taban durum yoğunluk ve enerjilerinin fonksiyoneli bilinerek sistemin taban durum özelliklerini tanımak mümkündür.

2.8.3. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT SCF)

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

1. Yaklaşık bir moleköl orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G(d) ve 6-311G(d) temel seti kullanılır.
2. Elektron yoğunluğu bu tahmini moleköl orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
3. Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.

Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\nu}(\vec{r})\phi_{\mu}(\vec{r})d\vec{r}$ ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda Verilen $H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplanır. Bir sonraki aşamada değeri $F_{\mu\nu}$ hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\nu}(\vec{r}) \left(\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}-\vec{R}_a|} \right) \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.23)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.24)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (2.25)$$

4. Karakteristik denklemden ϵ_i ve C_{vi} hesaplanır.

5. Hesaplanan C_{vi} 'lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}$,

$H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{dE_e}{dR}$ hesaplanır.

Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin 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 2.8.'de verilmiştir [26,37].

2.8.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar 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 fonksiyonelleri (H28, TF27,...),

değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...),

korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...)

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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.

$$E_{karma} = C_{HF}E_{HF}^X + C_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.26)$$

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;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + \Delta E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.27)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_1 , c_2 ve c_3 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;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.28)$$

olarak elde edilir [26,33].

2.8.5. Temel setlerin seçimi ve adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar çizelgesidir. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu} \phi_\mu \quad (2.29)$$

ifadesi ile verilir.

Burada $c_{i\mu}$ moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden

kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar, böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar.

Polarize temel 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 açıl momentum kuantum sayısı eklemektir. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Bunlara örnek olarak 6-31G(d) 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.

Difüze fonksiyonlar: Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin verir. Difüze fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

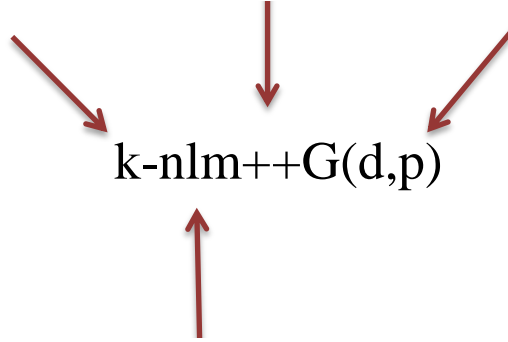
Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set vardır. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. $K-nlmG$ temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. Nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Daha önce belirtildiği gibi temel set gösteriminde G 'den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi

kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G 'den sonra parantez içinde d , df , p , pd harfleri kullanılır.

Kor orbital veya iç kabuktaki elektronlar kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsili için kullanılır.

Difüze fonksiyonlar için $+$ veya $++$ gösterimi kullanılır. $+$ ağır atomlar için p -fonksiyonunu, $++$ ise Hidrojen atomu için s fonksiyonunu tanımlar.

Karbon atomları için d , hidrojen atomları için p ve geçiş metalleri için f harfleri kullanılır.



Hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır.

Şekil 2.5. Temel setlerin adlandırılması [34]

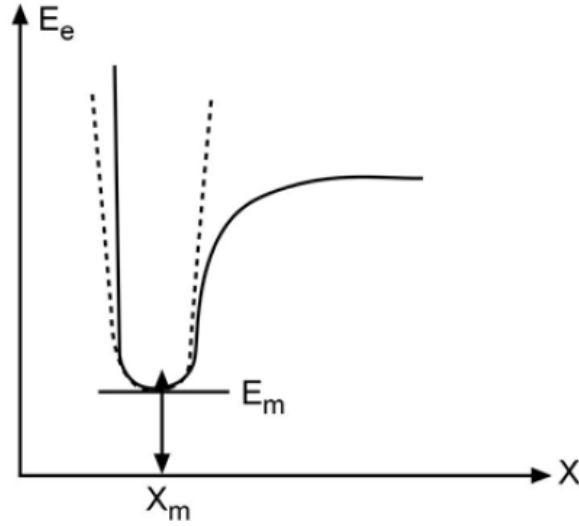
Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizebilite, vb.) hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek ($6-31+G(d)$, $6-31++G(d)$, $6-31++G(d, p)$ ve $6-311++G(d, p)$ vb) doğruluğu arttırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı fazlaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir, bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir [34].

2.8.6. Geometri optimizasyonu

Geometri optimizasyonu, bir molekülün en kararlı geometrik yapısının bulunmasıdır. Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için Gradyent metodu (kuvvet metodu) kullanılır. Gradyent metodunda hesaplamalar, molekülün belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler (atomlar arasındaki yer değiştirmeler), molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde önemli değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük

değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir [30].

Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği takdirde denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.6.'daki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji E_m ve buna karşılık gelen konum X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 2.6. İki atomlu molekülde E_e ' nin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı [23]

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.30)$$

Burada G enerjinin, konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak tanımlanır.

Kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.31)$$

ile verilir.

Gradyent vektörü,

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.32)$$

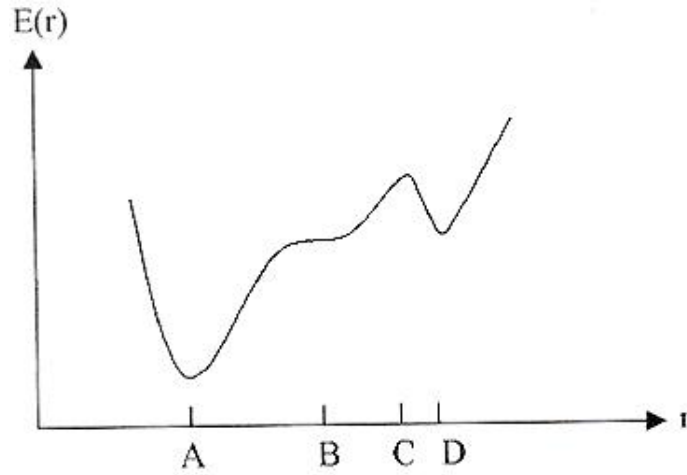
ile verilir. Burada E enerjii, x_1 ve x_2 ise konumu ifade etmektedir.

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

$$\langle g|=(0,0,\dots) \quad (2.33)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi de denge durumu (minimum enerji) geometrisidir.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar mevcuttur. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum iken diğer yönden de bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddlepoint) denir. Eyer noktaları, iki denge noktası arasındaki geçişleri oluşturur (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri [23]

Geometri optimizasyonu genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun sonucunda da moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet, gradyentin negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır

olduğu noktalara kararlı noktalar denir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu belli bir giriş (başlangıç) geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Dolaştığı noktalarda enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent yüzey boyunca eğimin dikliğini verir bunun yanında mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da belirler.

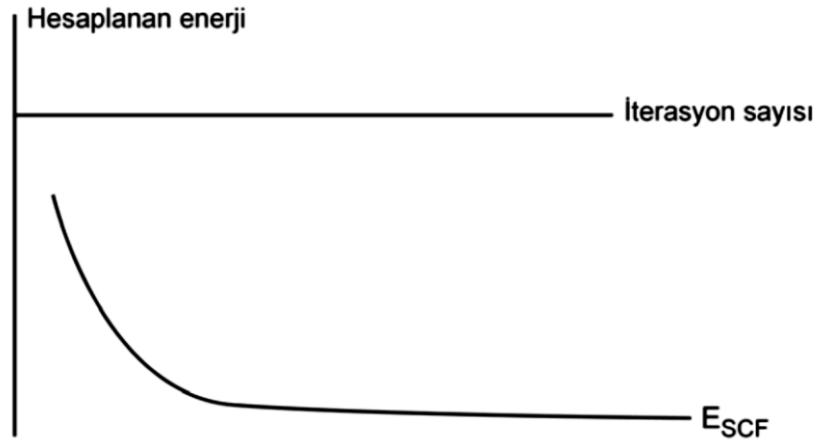
Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları kuvvet sabitleri matrisini (Hessian matrisi) de hesaplar. Kuvvet sabitleri bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur [35-37].

2.8.7. SQM metodu

Pulay'ın [36] kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab-initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekölün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay [38] tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekölün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar 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 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 [26,39-41].



Şekil 2.8. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki [23]

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları (Botschvinaand 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 6-31G modeli için SQM metodu G. Rauhut ve P.Pulay (Rauhutand Pulay 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31G metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31G 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 [42].

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.

Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Biz bu çalışmamızda SQM metodu için Veda4 Programını kullandık.

3. BÖLÜM

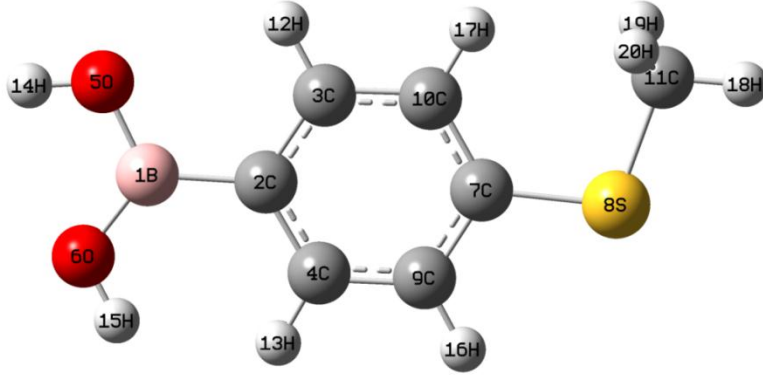
SONUÇLAR

Bu bölümde çalışmamızda kullanılan moleküle ait deneysel ve teorik hesaplamaların sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar tablo, şekil ve grafiklerde verilmiştir. Molekül ile ilgili değerlendirmeler ve yorumlar bu sonuçlara göre yapılmıştır.

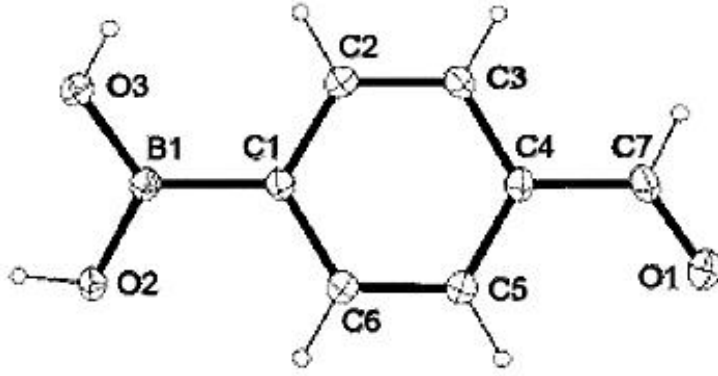
4-(metilsülfanil)fenilboronik(4-MSFB) asit organik bileşiği ABCR GmbH&co.KG firmasından % 95 saflıkta toz halinde temin edildi. 4-MSFB asit molekülünün Raman spektrumu Bruker marka FRA 106/S model 1064 nm Nd-YAG lazer kaynaklı spektrometre yardımıyla 3500-5 cm⁻¹ aralığında, FT-IR spektrumu Bruker marka IFS 66/S model spektrometre yardımıyla 4000-650 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. İncelenen molekülün teorik hesaplamaları Gaussian 09 programı ve B3LYP/6-311++G(d,p) seti ve DFT yöntemini ile yapıldı. Hesaplanan ve gözlenen parametreler karşılaştırılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

4-MSFB asit molekülünün kapalı formülü C₇H₉BO₂S'dir. Formülde görüldüğü gibi molekül 20 atoma sahiptir. Bu molekül düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 3N-6= 54 tane serbest titreşimi vardır.

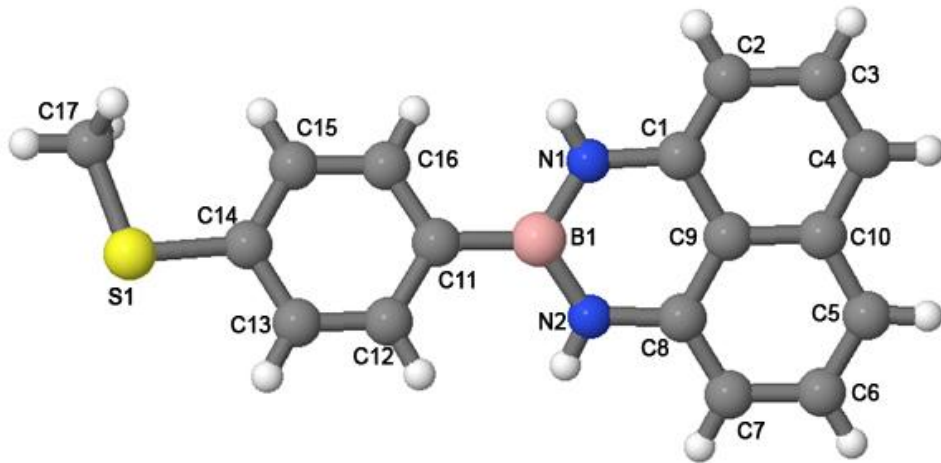
Molekülün başlangıç yapısı internetten bulunmuştur. Herhangi bir hesaplamaya tabi tutulmamış olan bu başlangıç yapısının en düşük enerjili yapısının bulunması için konformasyon taraması yapılmıştır. Konformasyon taraması sırasında atomların düzlemsel ve torsiyon açılarının farklı değerleri için yapılar DFT/3-21G metodu kullanılarak optimize edilmiş ve en düşük enerjili olan yapı seçilmiştir. Bu tarama sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapının kartezyen koordinatları atom sembolleri ile birlikte Tablo 3.1.'de verilmiştir. Molekülümüz E simetri elemanlarına sahip olduğundan C1 nokta simetrisine sahiptir. Konformasyon sonucunda bulunan en düşük enerjili Kartezyen koordinatlar daha hassas metodlarla (B3LYP/6-311++G(d,p)) optimize edildi. Yapılan hesaplamalar sonucu molekülümüzün enerjisi -845,93386304 a.u. olarak hesaplanmış, dipol momentini ise 0,8541 Debye olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. 4-MSFB asit molekülünün geometrisi ve atom numaraları



Şekil 3.2. Fronczek ve arkadaşları tarafından rapor edilen molekülün yapısı [44]



Şekil 3.3. Slabber ve arkadaşları tarafından rapor edilen molekülün yapısı [43]

3.1. Moleküllerin En Uygun Geometrilerinin Bulunması

Literatürde 4-MSFB molekülünün X-ışınları kristal verileri bulunamamıştır. Bununla birlikte literatürde aydınlatılmış benzer yapıların yapı parametrelerinin karşılaştırma için kullanılması sıkça rastlanılan bir yöntemdir. Bundan dolayı Slabber ve arkadaşları [43] tarafından X-ışınları ile aydınlatılmış yapı (Şekil 3.1.) ve Fronczek ve arkadaşları [44] tarafından X-ışınları ile aydınlatılmış yapı (Şekil 3.2.) karşılaştırma için yeterince yakın iki örnek olarak seçilmiştir.

Tablo 3.1. 4-MSFB asit molekülü için hesaplanan kartezyen koordinatlar

NO	ATOM NUMARASI	SEMBOL	X	Y	Z
1.	5	B	-3,021183	0,149128	0,000911
2.	6	C	-1,469468	-0,029808	-0,004163
3.	6	C	-0,629767	1,093862	0,010772
4.	6	C	-0,843560	-1,288580	-0,022816
5.	8	O	-3,537512	1,416292	-0,044397
6.	8	O	-3,924026	-0,887880	0,049784
7.	6	C	1,357182	-0,285455	-0,004713
8.	16	S	3,112179	-0,571278	-0,005890
9.	6	C	0,536965	-1,424126	-0,022859
10.	6	C	0,757665	0,979002	0,011787
11.	6	C	3,825400	1,103850	0,020291
12.	1	H	-1,075840	2,081982	0,022660
13.	1	H	-1,436485	-2,199920	-0,042049
14.	1	H	-4,500494	1,417899	-0,028517
15.	1	H	-3,531329	-1,762467	0,101955
16.	1	H	0,985550	-2,411545	-0,038375
17.	1	H	1,360485	1,877476	0,025035
18.	1	H	4,905588	0,955814	0,019670
19.	1	H	3,546037	1,671384	-0,867952
20.	1	H	3,543338	1,644420	0,924367

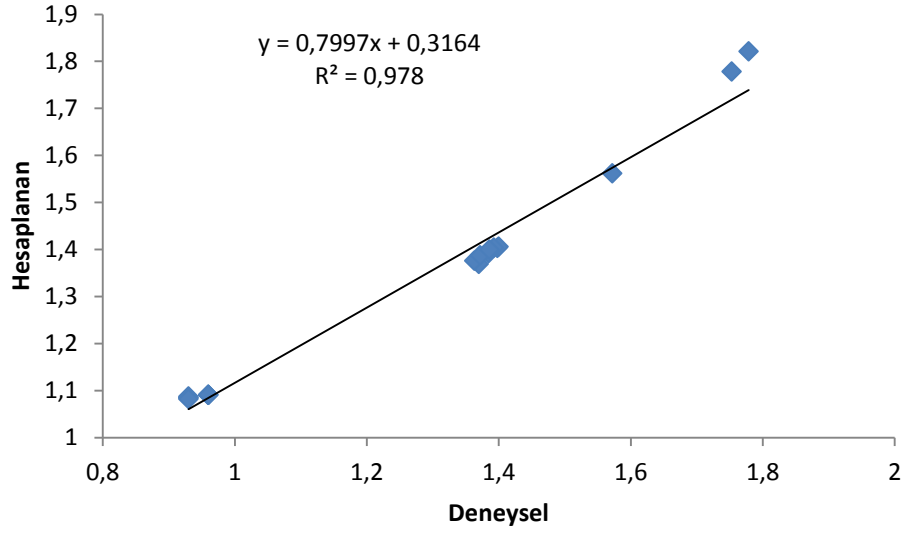
Molekülümüzün DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilerek elde edilen geometrik parametreleri ve bağ uzunlukları Tablo 3.2.'de, bağ açıları Tablo 3.3.'de, torsiyon açıları ise Tablo 3.4.'de verilmiştir. Slabber [43], Fronczek [44] ve arkadaşları tarafından rapor edilen iki ayrı yapının parametreleri de bu tablolarda uygun teorik verilerin karşısında sunulmuştur. Yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını bulmak için geometrik parametrelere ait korelasyon grafikleri Şekil 3.4., Şekil 3.5. ve Şekil 3.6.'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen her bir parametre için RMS (Karelerin ortalamasının karekökü) değerleri hesaplanarak ilgili tabloların altında verilmiştir. $RMS(\sigma)$ değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(X_{den} - X_{teo})^2}{N}} \quad (3.1)$$

Burada x bağ uzunluğu veya bağ açısı olarak alınarak, incelenen nicelik için RMS değeri hesaplanabilir. RMS değeri bize elde edilen teorik verilerin deneysel değerlere ne kadar yaklaştığını ya da hatası hakkında fikir verir. Deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar için RMS değerlerinin mümkün olduğunca küçük olması istenir.

Tablo 3.2. 4-MSFB asit molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å)

Bağ	Deneysel	Teorik	Bağ	Deneysel	Teorik
B1-C2	1,5724(17)	1,562	C7-S8	1,7534 (15)	1,7781
B1-O5	1,370(2)	1,3691	C7-C9	1,393 (2)	1,4034
B1-O6	1,363(2)	1,3758	C7-C10	1,386 (2)	1,3995
C2-C3	1,398 (2)	1,4028	S8-C11	1,7789 (18)	1,8208
C2-C4	1,400 (2)	1,4059	C9-H16	0,9300	1,0847
C3-C10	1,385 (2)	1,3922	C10-H17	0,9300	1,082
C3-H12	0,9300	1,0842	C11-H18	0,9600	1,0903
C4-C9	1,372 (2)	1,3872	C11-H19	0,9600	1,0905
C4-H13	0,9300	1,0874	C11-H20	0,9600	1,0905
O5-H14		0,9631			
O6-H15		0,9601	Rms(σ)		0,098904

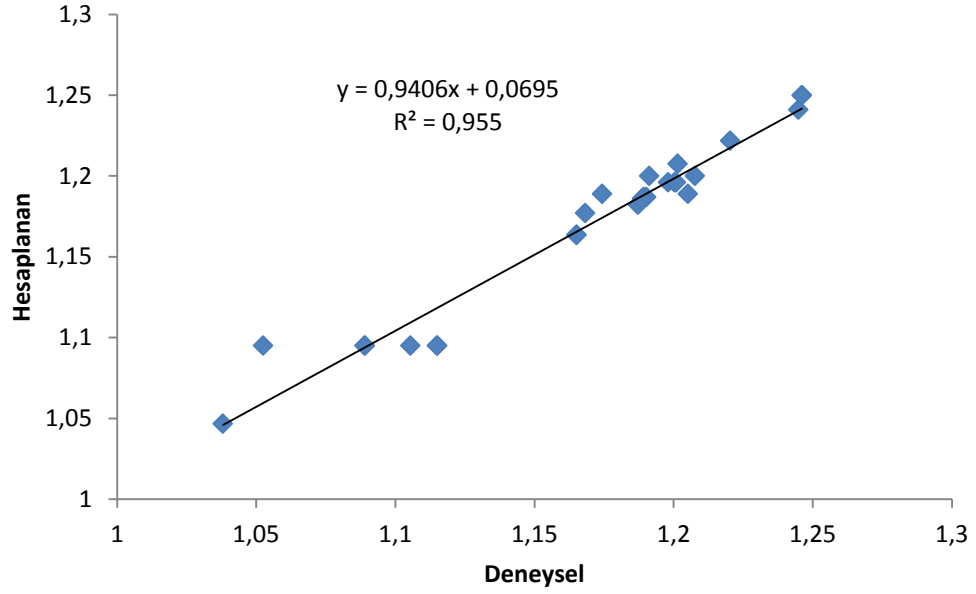


Şekil 3.4. Deneysel ve hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafiği

Tablo 3.2. ve Şekil 3.4. incelendiğinde; deneysel ve teorik bağ uzunluklarının küçük sapmalara rağmen, genel itibariyle uyumlu olduğu görülmektedir. Hesaplanan RMS değeri de bu uyumu göstermektedir.

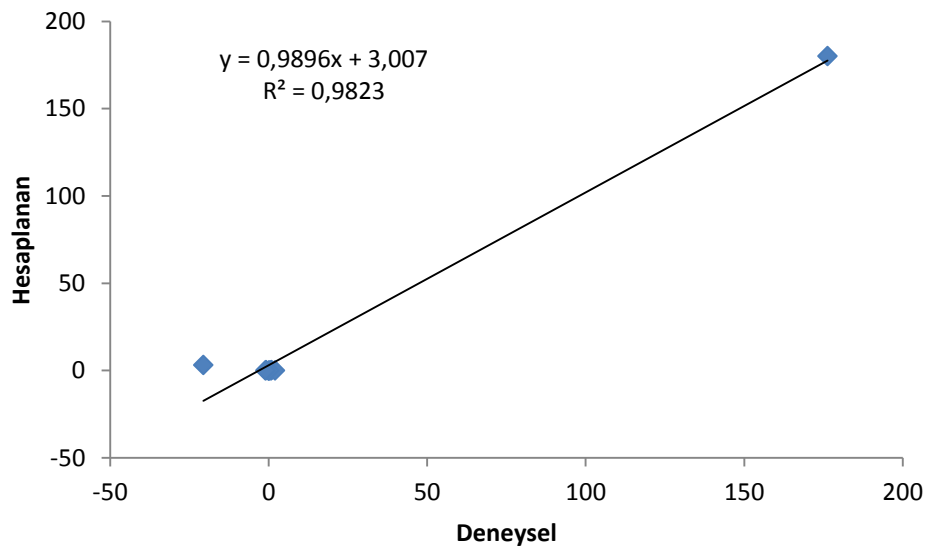
Tablo 3.3. 4-MSFB asit molekülünün deneysel ve teorik bağ açıları (Å)

Bağ Açıları	Deneysel	Teorik	Bağ Açıları	Deneysel	Teorik
C2-B1-O5	118,21(15)	118,723	B1-O6-H15		114,842
C2-B1-O6	124,09(16)	124,4485	S8-C7-C9	116,35(12)	116,5132
O5-B1-O6	117,70(11)	116,8284	S8-C7-C10	124,99(11)	124,6149
B1-C2-C3		120,1878	C9-C7-C10	118,60(13)	118,8719
B1-C2-C4		123,0158	C7-S8-C11	104,67(8)	103,8107
C3-C2-C4		116,7964	C4-C9-C7	120,76(14)	120,1559
C2-C3-C10		122,0362	C4-C9-H16	119,6	120,0365
C2-C3-H12	118,7	118,9376	C7-C9-H16	119,6	119,8075
C10-C3-H12	118,7	119,0262	C3-C10-C7	119,6	120,0966
C2-C4-C9	122,17(14)	122,0427	C3-C10-H17	120,0	119,1248
C2-C4-H13	118,9	120,5208	C7-C10-H17	120,0	120,7785
C9-C4-H13	118,9	117,4361	S8-C11-H18	109,5	105,2572
B1-O5-H14		112,2151	S8-C11-H19	109,5	111,5149
B1-O6-H15		114,842	S8-C11-H20	109,5	111,5096
S8-C7-C9	116,35(12)	116,5132	H18-C11-H19	109,5	108,9059
S8-C7-C10	124,99(11)	124,6149	H18-C11-H20	109,5	108,9077
C9-C7-C10	118,60(13)	118,8719	H19-C11-H20	109,5	110,552
B1-O5-H14		112,2151	Rms(σ)		1,177705



Şekil 3.5. 4- MSFB molekülünün deneysel ve teorik bağ açılarının korelasyon grafiği

Bağ açıları için verilen Tablo 3.3. ve Şekil 3.5. korelasyon grafiğinden görüldüğü gibi teorik hesaplamalarımızla deneysel [43,44] sonuçlarının genelde uyumlu olduğu görülmektedir. Bağ açıları için hesaplanan RMS değerleri de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca, torsiyon açılarının değerleri ve korelasyon grafiği de Tablo 3.4. ve Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Deneysel ve hesaplanan torsiyon açılarının korelasyon grafiği

Tablo 3.4. 4-MSFB asit molekülünün deneysel ve hesaplanan torsiyon açıları (Å)

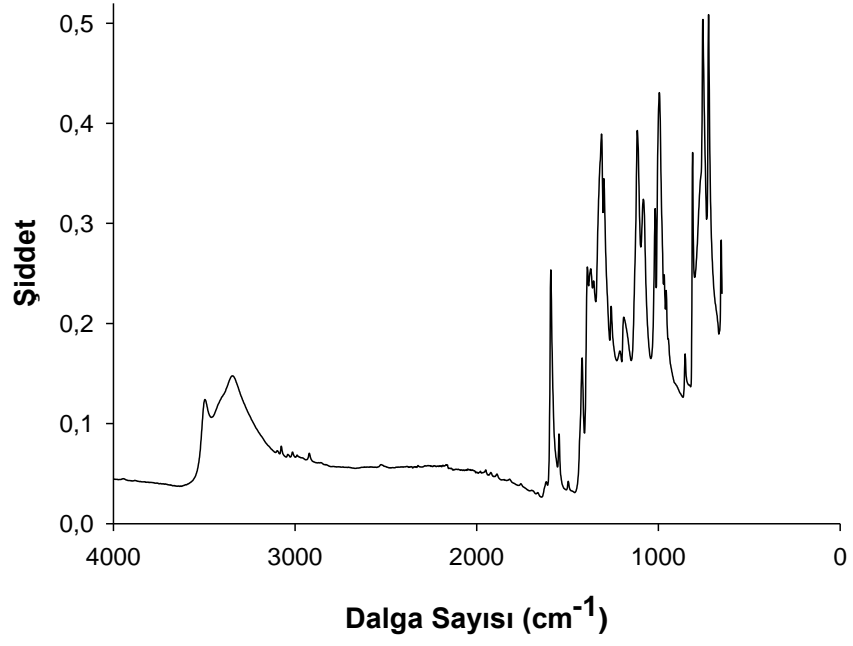
Torsiyon Açılı	Deneysel	Teorik	Torsiyon Açılı	Deneysel	Teorik
O5-B1-C2-C3		3,0788	H12-C3-C10-C7		-179,9366
O5-B1-C2-C4		-176,9496	H12-C3-C10-H17		0,0381
O6-B1-C2-C3		-176,8449	C2-C4-C9-C7	0,7(2)	-0,0379
O6-B1-C2-C4	-20,6(3)	3,1267	C2-C4-C9-H16		-179,9499
C2-B1-O5-H14		-179,456	H13-C4-C9-C7		179,7151
O6-B1-O5-H14		0,4735	H13-C4-C9-H16		-0,1969
C2-B1-O6-H15		1,3197	C9-C7-S8-C11	179,41(13)	-179,9891
O5-B1-O6-H15		-178,6053	C10-C7-S8-C11	2,01(16)	0,063
C2-B1-O5-H14		-179,456	S8-C7-C9-C4	-177,34(12)	179,9795
B1-C2-C3-C10		179,7622	S8-C7-C9-H16		-0,1083
B1-C2-C3-H12		-0,1896	C10-C7-C9-C4	0,2(2)	-0,0695
C4-C2-C3-C10	0,0(2)	-0,2111	C10-C7-C9-H16		179,8427
C4-C2-C3-H12		179,8371	S8-C7-C10-C3	176,34(11)	179,9804
B1-C2-C4-C9		-179,7982	S8-C7-C10-H17		0,0061
B1-C2-C4-H13		0,4563	C9-C7-C10-C3	-1,0(2)	0,0336
C3-C2-C4-C9	-0,8(2)	0,1743	C9-C7-C10-H17		-179,9406
C3-C2-C4-H13		-179,5712	C7-S8-C11-H18		-179,983
C2-C3-C10-C7	0,9(2)	0,1116	C7-S8-C11-H19		-62,0438
C2-C3-C10-H17		-179,9137	C7-S8-C11-H20		62,0784

3.2. Moleküllerin IR Spektrumu

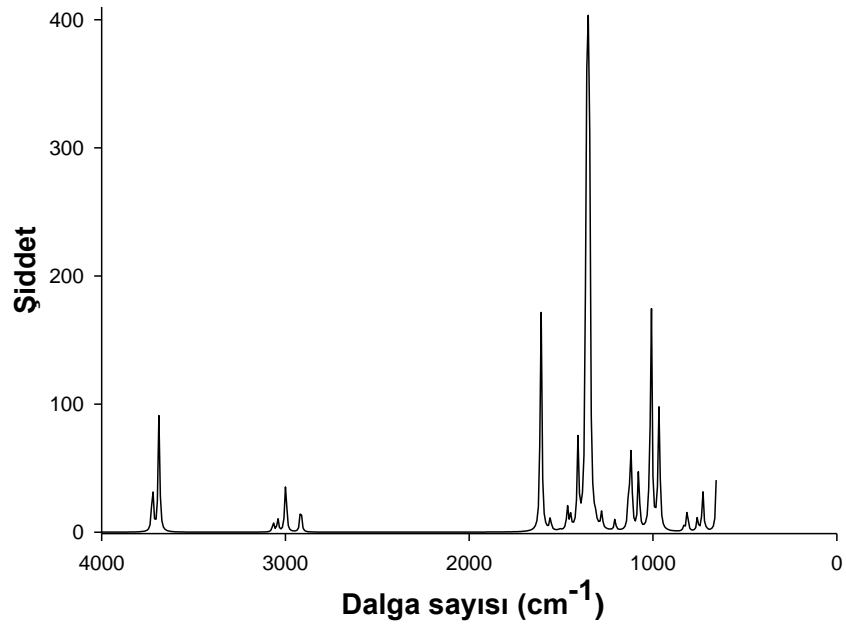
4-MSFB asit molekülünün FT-IR spektrumu 4000-650 cm^{-1} aralığında ölçülmüş ve Şekil 3.7.'de grafiği sunulmuştur. Teorik IR spektrumu da 4000-650 cm^{-1} aralığı için Şekil 3.8.'de grafik halinde sunulmuştur.

3.3. Moleküllerin Raman Spektrumu

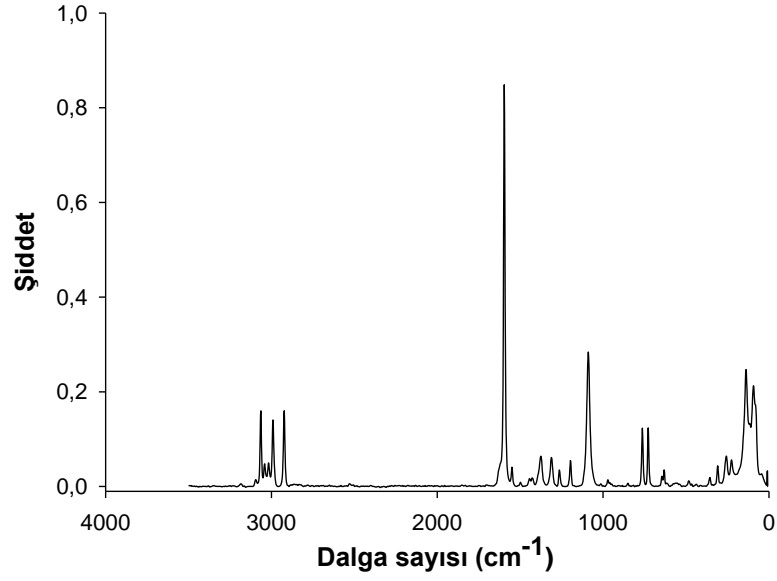
FT-Raman analizi için Bruker marka FRA 106/S model 1064 nm Nd-YAG lazer kaynaklı spektrometre cihazından 3500-5 cm^{-1} aralığında ölçüm alınmıştır. Bu moleküle ait deneysel ve teorik raman spektrumları Şekil 3.9. ve Şekil 3.10.'da sunulmuştur.



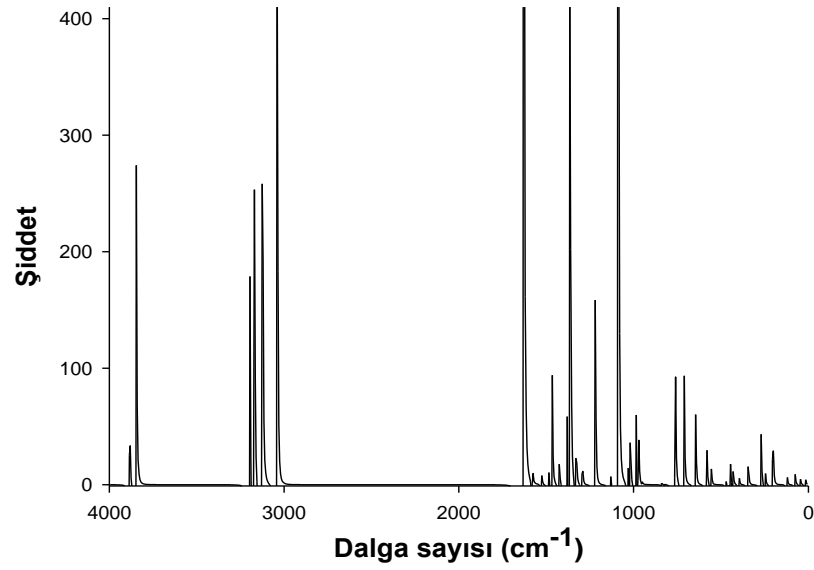
Şekil 3.7. 4-MSFB asit molekülüne ait deneysel IR spektrumu



Şekil 3.8. 4-MSFB asit molekülüne ait teorik IR spektrumu



Şekil 3.9. 4-MSFB asit molekülüne ait deneysel Raman spektrumu



Şekil 3.10. 4-MSFB asit molekülüne ait teorik Raman spektrumu

3.4. Molekülün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde 4-MSFB asit molekülünün 6-311++G (d,p) temel setlerinde DFT(B3LYP) metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve Toplam Enerji Dağılımı (TED) yardımıyla belirlenen

işaretlemeleri yer almaktadır. IR ve Raman spektrumları yukarıda grafikler olarak verilmiştir. Bu grafiklere karşı gelen teorik ve deneysel frekans değerleri, IR spektrumunun hesaplanmış şiddetleri, hesaplanmış Raman aktiviteleri ve toplam enerji dağılımı Tablo 3.5.'de verilmiştir.

ν_{CH} titreşimi $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenmektedir [45]. İncelediğimiz molekül için ν_{CH} titreşimi $3064-2914\text{ cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır. Tablo 3.5.'den görüldüğü üzere CH gerilme titreşimleri deneysel IR spektrumunda gözlenmemiştir. Raman spektrumunda $3064, 3041, 3016, 2990$ ve 2923 cm^{-1} 'de zayıf ve şiddetli pikler görülmektedir. ν_{CH} titreşimi genelde CC titreşimi ile beraber görülen karışık modlar olarak beklenmesine [45,46] rağmen, bizim çalışmamızda CH gerilme titreşimleri tek başına gözlenmiştir.

Varsanyi [47] tarafından yapılan çalışmada CC titreşimlerinin $1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1460-1430$ ve $1380-1280\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında beklenmesi gerektiği belirtilmiştir. İncelediğimiz molekül için, benzen halkasında CC gerilme titreşimleri (ν_{CC}) $1605, 1553, 1403, 1273, 1201, 1126, 1072$ ve 636 cm^{-1} değerlerinde hesaplanmıştır. Hesaplanan CC gerilme titreşimlerine karşı gelen deneysel titreşim frekansları ise $1592, 1546, 1390, 1260, 1191, 1083\text{ cm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir. Aynı titreşim türü için $1595, 1549, 1264, 1196$ ve 1089 cm^{-1} frekanslarında Raman titreşimleri gözlenmiştir.

Düzlem içi β_{CCC} gerilmesi teorik olarak $1553, 1112, 1015, 636, 575, 268, 244, 203, 76\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel IR ölçümü sonucunda $1546, 1116, 1017\text{ cm}^{-1}$ 'de β_{CCC} gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Deneysel Raman spektrumunda ise sadece 1549 cm^{-1} 'deki titreşim gözlenmiştir.

4-MSFB asit molekülünün OH teorik gerilme titreşimleri $3722, 3687\text{ cm}^{-1}$ teorik frekans değerleri elde edilmiş ve $3496, 3343\text{ cm}^{-1}$ frekans değerlerinde deneysel IR pikleri gözlenmiştir. Yüksek frekans değerlerinde deneysel ve teorik değerler arasındaki bu fark beklenen bir durumdur. Bu titreşim türündeki Raman pikleri gözlenmemiştir. OB gerilmesi için teorik olarak 1357 cm^{-1} olarak hesaplanmış, deneysel IR spektrumunda 1372 cm^{-1} değerinde bir pik gözlenmiş, Raman spektrumunda ise 1375

cm^{-1} değerinde bir pik gözlenmiştir. Deneysel değerlerin teorik sonuçlarla genel itibariyle uyum içinde olduğu grlmřtir.

Tablo 3.5. 4-MSFB asit molekülüne Toplam enerji dağılımı

Mod	IR Deneysel	Raman Deneysel	IR Teorik	IR Şiddet	Raman Aktivite	TED
1	3496		3722	5,32	45,39	vOH(100)
2	3343		3687	0,72	201,17	vOH(100)
3		3064	3064	0,17	94,73	vCH(99)
4		3041	3044	3,08	72,08	vCH(98)
5			3038	0,20	89,12	vCH(94)
6		3017	3002	0,07	117,73	vCH(100)
7			2996	0,37	97,43	vCH(95)
8		2991	2993	0,75	61,42	vCH(100)
9		2923	2914	5,98	189,15	vCH(100)
10	1592	1596	1605	16,57	313,15	vCC(33)
11	1547	1549	1553	17,86	1,99	vCC(47), βCCC(11)
12			1501	17,99	1,21	βHCC(65)
13			1461	41,99	3,37	βHCH(81), τHCSC(10)
14	1420	1427	1443	115,70	15,69	βHCH(76), τHCSC(16)
15	1391		1403	10,07	2,74	vCC(35), βHCC(24)
16	1372	1375	1357	17,07	28,17	vOB(48)
17			1344	1,24	69,92	vOB(30), vCB(18), βHOB(11)
18	1313		1338	79,33	6,13	vOB(10), βHCH(70)
19	1300	1311	1308	1,60	5,28	βHCC(71)
20	1260	1264	1273	31,95	3,10	vCC(55)
21	1191	1196	1201	10,83	21,83	vCC(10), βHCH(21), βHCC(32)
22			1126	18,77	0,40	vCC(31), βHCC(32)
23	1116		1112	3,62	1,50	βCCC(31), βHCCC(12),
24	1083	1089	1072	0,16	139,72	vCC(54), vSCC(13)
25	1018		1015	4,19	2,89	βHOB(15), βCCC(61)
26	995		1004	97,44	5,58	vOB(17), βHOB(67)
27			972	0,31	9,64	βHCH(13), τHCSC(70)
28			971	9,58	0,05	τHCCC(77), τCCCC(13)
29			961	191,75	3,04	vOB(23),βHOB(58)
30	957		956	13,53	3,31	βHCH(23), τHCSC(74)
31			937	49,56	0,15	τHCCC(74)
32	853		827	65,36	0,24	τHCCC(77)
33	812		807	35,92	0,07	τHCCC(59)
34	755	763	752	8,86	17,31	vCB(10), vSC(11),βCCC(30)
35		728	723	12,71	0,26	τHCCC(23), τCCCC(36), γOCOB(16)

Tablo 3.5. Devamı

Mod	IR Deneysel	Raman Deneysel	IR Teorik	IR Şiddet	Raman Aktivite	TED
36			702	5,13	14,17	ν SCC(89)
37	654	632	644	48,73	0,29	τ CCCC(20), γ OCOB(45)
38			636	461,31	6,13	ν CC(10), β CCC(68),
39			575	349,27	4,65	ν CB(19), ν SC(22), β CCC(14), β OBO(18),
40			548	67,21	1,29	τ HOBC(67)
41			463	10,10	0,66	τ HOBC(39), τ CCCC(10), γ SCCC(17)
42			450	19,26	1,02	τ HOBC(48), τ CCCC(12), γ SCCC(12)
43			442	0,97	2,29	ν SC(24), β OBO(24), β OBC(14)
44			425	10,28	0,99	β OBO(18), β OBC(26), β BCC(20)
45		356	392	184,74	0,64	τ HOBC(21), τ CCCC(59)
46		309	340	22,26	1,85	β OBC(17), β SCC(21), β CSC(40)
47		257	268	7,64	3,81	ν CB(20), ν SC(16), β CCC(12), β OBO(35)
48		226	244	32,12	0,95	τ HCSC(14), γ BCCC(26), γ SCCC(18)
49			203	4,12	2,15	β CSC(15), τ HCSC(20), γ BCCC(10), γ SCCC(10)
50			201	9,18	2,78	β OBC(10), β SCC(14), β CSC(27), τ HCSC(13)
51		138	122	1,19	0,65	β OBC(16), BCC(46), β SCCC(22)
52		93	76	7,75	0,72	τ CCCC(37), γ BCCC(30), γ SCCC(16)
53			46	91,07	0,37	γ CSCC(86)
54			18	39,07	0,33	τ OBC(88)

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada kullandığımız $C_7H_9BO_2S$ formülüne sahip 4-MSFB asit molekülünün yapısal parametreleri ve titreşim frekansları incelenmiştir. Molekül üzerinde yapılan teorik hesaplamalar Gaussian 09 programında B3LYP metodu ile 6-11++G(d,p) temel seti kullanarak yapılmıştır. Hesaplamaların yapılması için öncelikle en uygun bağ açılarının bulunulması gerekmektedir. Bunun için konformasyon analizi yapılmıştır. Bu şekilde en düşük enerjili yani en kararlı yapı elde edilmiştir. Elde edilen bu yapı başlangıç yapısı olarak alınmıştır, daha büyük bir temel setle yeniden optimize edilmiş ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu şekilde en düşük enerjili yapı için IR ve Raman frekans değerleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları bulunmuştur. Frekans tablolarında TED işaretlemeleri VEDA programı yardımıyla yapılmıştır. Bu analiz deneysel olarak elde edilen değerlerin hangi titreşim türlerinden dolayı oluştuğunu ve hangi atomlar arasındaki etkileşmelerin katkıları olduğunu detaylı olarak vermiştir. FT-IR ve FT-Raman deneysel ölçüleri ise hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Çalıştığımız elementle ilgi literatür taraması sonucu incelediğimiz yapıya benzer iki moleküle ait X-ışınları sonuçlarına rastlanmıştır [43,44]. Böylece molekülümüzün deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürden bulunmuş oldu ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. DFT teori düzeyinde B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanarak hesapladığımız teorik sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, 4-MSFB asit molekülünün geometrik parametreleri ve frekans işaretlemeleri literatüre kazandırılmıştır. Buradan yola çıkarak, kullandığımız DFT teori düzeyinde B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinin 4-MSFB asit ve boronik asit türevlerinin moleküler yapısını ve titreşim frekanslarını belirlemek için kullanılabilir güvenilir bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi.html>
2. Borys, K.M., “Synthesis Of Phenylboronic Acids Containing a Thiol Group”, *Warsaw University of Technology, Bachelor of Science in Engineering Thesis*, s. 1, Warsaw, 2012.
3. Matteson, D.S., Michnick, T.J., Willett, R.D., and Patterson, C.D. “[1(R)-1-Acetamido-3-(methylthio)propyl]boronic Acid and the X-ray Structure of Its Ethylene Glycol Ester”, *Organometallics*, 8(3), 726-729, 1989.
4. Iwamoto, T., “Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates”, *journal of molecular structure*, 75, 51-65, 1981.
5. Bauer, H.H., Christian, G.D., and O’Reilly, J.E., “Instrumental analysis 3rd. ed.”, *Allyn and Bacon Inc.*, London, (1978).
6. Er, E., “konfakal raman yöntemler”, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi*, s. 2-3, Edirne, 2011.
7. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., “Introduction to infrared and Raman spectroscopy 3rd ed.”, *Academic Press*, 1-75, USA, 1990.
8. Akbay. A., “İbuprofen molekülünün oda sıcaklığındaki kararlı konformerlerinin belirlenmesi ve deneysel titreşimsel spektrumlarının analizi” *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi*, s.9-11, İstanbul, 2010.
9. Banwell, C.N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy 3rd ed.”, *McGraw-Hill*, London, 1983.
10. Palancıgiller B., “2-3-ve 4-aminobenzenesulfanamide moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi”, *Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi*, s.4-5, Kayseri, 2012.
11. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T.A., “Principles of instrumental analysis 6th ed.”, *Thomson Brooks/Cole.*, s.431, Belmont, 2006.
12. Çınar M., “2, 4 ve 6-kloronikotinik asit moleküllerinin yapılarının titreşim spektroskopisi yöntemiyle deneysel ve teorik olarak incelenmesi” *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi*, s.9, Afyon, 2007.

13. Barrow, G. M., "Introduction to Molecular Spectroscopy", *Mc Graw Hill*, s.60-90, London, 1962.
14. Woodward, L. A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", *Oxford University Press*, s.32-33, New York, 1972.
15. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., "Molecular vibrations", *Mc Graw Hill*, Canada, 1955.
16. McHale, J., "Molecular spectroscopy", *Prentice Hall*, New Jersey, 1999.
17. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", *Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd.*, ISBN:0882756133., Japan, 1971.
18. Gans, P., "Vibrating Molecules", *Chapmanand Hall*, London, 1971.
19. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T.A.,. "Enstrümantal Analiz ilkeleri", Çeviri Editörleri, Prof. Dr. Kılıç, E., Prof. Dr. Köseoğlu, F., Prof. Dr. Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, s.4-6, Ankara, 2007.
20. Alpert, N.L., Keiser, W.E., and Szymanski, H.A., "IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", *Plenum Press*, s.379, New York, 1964.
21. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th edn", Nyquist, R.A.; Putzig, C.L.; and Leugers, M.A. Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Copounds and Organic Salts: Raman Spect, *John Wiley & Sons, Ltd.*, s.115, 1997.
22. Rao , C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", *Academic Press Inc.*, NewYork, 1963.
23. Gözütok, A., "1,4-diaminobütan molekülünün titreşim spektrumlarının teorik olarak incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü. Yüksek lisans Tezi*, s.17, Ankara, 2009.
24. Dimoglo, A. ve Kandemirli, F., "MolekulerOrbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları Ders Notu", Gebze, 2005.
25. Höltje, H.O., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., "Molecular Modelling 2nd ed." *Willey-VCH*, s.18-78, Germany, 2003.
26. Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/ 6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi", *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Doktora Tezi*, s.20-50, Ankara, 2000.

27. Leach, A.R. "Molecular Modelling Principles and Applications" *Pearson Education Limited*, s.440-462, England, 2001.
28. https://www.gridchem.org/doc_train/users_manual/manual_ws.pdf.
29. Young, D.C, "Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics)", *John Wiley and Sons*, s.381, New York, 2001.
30. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry 2nd ed.", *John Wiley&Sons Ltd.*, s.350-354, England, 2007.
31. Haken, H., Wolf, H., C., "Atom ve Kuantum Fiziği", Çeviri Editörleri, Okur, İ., *Değişim yayınları*, s.345-350, Ankara, 2000.
32. Gill, P. M. W., "DFT, HF and Self Consistent Field", in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, Ed., *John Wiley&Sons Ltd.*, s.65-87, New York, 1996.
33. Becke A.D., "Density functional thermo chemistry. III. The role of exact exchange.", *J. Chem. Phys.* 98, 5648., 1993.
34. Korkmaz U., "Bazı skuarik asit bileşiklerinde hidrojen bağlarının incelenmesi ve [(c5h5n3o)(h2c4o4)] bileşiğinin özelliklerinin hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi ", *Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi*, s.42-44, Samsun, 2009.
35. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", *Int. J. Quantum Chem. John Wiley & Sons, Symp.*, 13, s.225-233, 1979.
36. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in quantum chemistry 11nd ed.", *John Wiley&Sons Ltd*, s.43-78, New York, 1987.
37. Öğretir, C., Csizmadia, L. G., Lang, E. A., "Computational adv. in organic chemical molecular structure and reactivity", *Kluwer Academic Publishers*, s.125, USA, 1991.
38. Pulay P., "Mol. Phys.", 17, 197, 1969.
39. Hariharan P. C., Pople J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydro genation energies", *Theoret. Chim. Acta*, 28, s.213. 1973.

40. Botschvina P., Bleicher W., 1979, "Mol, Phys.", 30, 1029., Tunalı, N. K., 1997.
41. Tunalı, N. K., Özkar, S., "Anorganik Kimya 2nd ed." *Gazi Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 1993.
42. Rauhut G. And Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *J. Phys. Chem.*, 99(10), 3094, 1995.
43. Slabber, C., A., Matthew P., A., Robinson R., S., "2[4(Methylsulfanyl)phenyl]naphtho[1,8-De][1,3,2]diazaborinane." *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 67.Pt 6 (2011): o1338. PMC. Web. 20 Nov. 2014.
44. Fronczek, F.R., Nadia N. S., L., Strongin R., M., "Space-group revision for 4-formyl-phenylboronic acid" *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, ISSN 0108-2701, 2001.
45. Subashchandrabose, S., Saleem H., Erdogdu, Y., Rajarajanc, G., Thanikachalam V., *Spectrochimica Acta A*, 82,260-269, 2011.
46. Druzicki, K., Mikuli, E., M.D. Ossowska-Chrusciel, *Vibrational Spectroscopy*. 52, 54-62, 2010.
47. Varsanyi, G., Szöke, S., "Vibrational Specktra of Benzene Derivatives", *Acedemic Press Budapest*, 1969.

ÖZGEÇMİŞ

Yener YALÇIN 1983 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlköğretimin 3. Sınıfa kadarını İstanbul'da geri kalan ilk ve orta öğretimini Mersin'de tamamladı. 2003'de kazandığı Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. Fakat üniversite bünyesinde yer alan OMÜ Astronomi Merkezi (Gözlemevi, Planetarium) projelerinde 2 yıl süre ile çalışmaya devam etti. Evli olup Serdivan Belediyesi Planetarium sorumlusu olarak iş hayatına devam etmektedir.

Adres: Arabacıalanı mahallesi eski kazımpaşa caddesi no:243 daire:2
SAKARYA/Serdivan

Telefon: 0531 422 33 28

Belgegeçer: 0384 437 25 84

e-posta : yeneryalcin@yandex.com