

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-AMİNO-1H-BENZO[4,5]İMİDAZO[1,2- α]PİRİMİDİN-2-ONE
BİLEŞİĞİNİN KOORDİNASYON MODLARI VE TİTREŞİM
FREKANSLARININ GAUSSIAN 03 İLE İNCELENMESİ**

Nermin KUTLU

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Halil OTURAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI
ISPARTA-2007**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Spektroskopi Nedir?.....	2
2.1.1. Bazı Spektroskopik Yöntemler.....	2
2.1.1.1. Ultraviyole- Görünür Bölge bsorpsiyon Spektroskopisi.....	3
2.1.1.2. Floresans Ve Fosfaresans Spektroskopisi.....	3
2.1.1.3. Atomik Emisyon Ve Atomik Floresans Spektroskopisi.....	3
2.1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	3
2.1.1.5. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi.....	4
2.1.1.6. Kütle Spektroskopisi.....	4
2.1.1.7. X-Işını Spektroskopisi.....	4
2.1.1.8. Gama Işını Spektroskopisi.....	4
2.1.1.9. Raman Spektroskopisi.....	4
2.1.1.10. İnfrared Spektroskopisi.....	5
2.2. İnfrared(Kızılötesi Spektroskopisi).....	5
2.2.1. İki Atomlu MoleküllerinTitreşimi.....	6
2.2.1.1. İki Atomlu Molekülün Enerjisi.....	6
2.2.1.2. Basit Harmonik Osilatör	8
2.2.1.3. Harmonik Olmayan Osilatör	11
2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	17
2.3.1. Temel Titreşimler ve Simetriteri.....	17
2.3.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	21
2.3.2.1. Gerilme Titreşimi.....	23
2.3.2.2. Açık Bükülme Titreşimleri.....	23

2.3.2.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme.....	24
2.4. Grup Frekansları.....	24
2.4.1 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler.....	26
2.4.1.1. Molekül İçi Etkiler.....	26
2.4.1.2. Molekül Dışı Etkiler.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	32
3.2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji ifadeleri.....	34
3.2.3. Hartree Fock Metodu.....	36
3.2.4. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	39
3.2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	41
4.BULGULAR.....	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
6.KAYNAKLAR.....	58
EKLER.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

4-AMİNO-1H-BENZO[4,5]İMİDAZO[1,2- α]PİRİMİDİN-2-ONE BİLEŞİĞİNİN KOORDİNASYON MODLARI VE TİTREŞİM FREKANSLARININ GAUSSIAN 03 İLE İNCELENMESİ

Nermin Kutlu

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Jüri: Doç.Dr. Fatih UCUN

Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Hakan AKTAŞ

Bu çalışmada 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün Gaussian 03 ile incelemesi yapılarak moleküle ait, titreşim frekansları, bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplandı. Hesaplamada HF/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) ve B3LYP/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) metotları kullanıldı.

4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one deneysel titreşim frekansları ile, bu çalışmada elde ettiğimiz değerler karşılaştırıldı. Deneysel ve teorik değerler uyum içinde olduğu görüldü.

Bu çalışma ile boya endüstrisinde kullanılan 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one bileşiğinin, kimyasal yapısını belirleyerek, benzer yapıdaki bileşiklerin önceden teorik çalışılıp deneysel çalışmalara zaman kazandırmayı ve bu sayede endüstriye bilimsel destek vermeyi amaçlıyoruz.

Anahtar Kelimeler: C₁₀H₈N₄O, DFT, HF, Koordinasyon Modları.

2007, 63 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION WITH GAUSSIAN 03 ON VIBRATIONAL FREQUANCE AND COORDINATION MODES OF 4-AMİNO-1H- BENZO [4,5]İMİDAZO[1,2- α]PYRİMİDİN-2-ONE COMPLEX

Nermin Kutlu

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences

Physics Department

Thesis Committee: Assoc. Prof. Fatih UCUN

Asst. Prof. Halil OTURAK(Supervisor)

Asst. Prof. Hakan AKTAŞ

In this study it was calculated that 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one molecule's vibrational frequencies, bond length and bond angle which were investigated with Gaussian 03. In the calculation, it was used HF/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) ve B3LYP/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) methods.

4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one's empirical vibrational frequencies and our obtained values in this study were taken together. It was seen that the empirical and theoreticall values were in good agreement.

With this study, 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one complex's chemistry structure used in dye endustry was determinated . In advance, by studing theoretically our complex and similar complexes, we aim to gain time for the empirical studies and in this way, to support the endustry as scientific.

Key Words: C₁₀H₈N₄O, DFT, HF, Coordination Mods

2007, 63 pages

TEŞEKKÜR

Bu araŐtırma için beni ynlendiren, karŐılaŐtıđım zorlukları bilgi ve tecrbesi ile aŐmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK'a teŐekkrlerimi sunarım.

Tezimin her aŐamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Nermin KUTLU
ISPARTA, 2007

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektromagnetik ışımının spektrumu.....	2
Şekil 2.2. Bağ sıkışım ya da genişlendiğinde HCl nin enerjisi.....	7
Şekil 2.3. Basit harmonik hareket yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri ve onlar arasındaki geçişler.....	10
Şekil 2.4. Morse eğrisi : harmonik gerilme ve sıkışma yapan iki atomlu bir molekülün enerjisi.....	12
Şekil 2.5. Anharmonik osilasyon yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri ve onlar arasındaki geçişler.....	13
Şekil 2.6. Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi.....	18
Şekil 2.7. Su molekülünün her bir titreşimi ile oluşturulmuş dipol momentteki değişim.....	19
Şekil 2.8. Karbon dioksit molekülünün simetrisi ve temel titreşimleri.....	20
Şekil 2.9. Moleküler Titreşim Türleri.....	22
Şekil 4.1. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülü.....	44
Şekil 4.2. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün DFT/6-31(d) optimizasyonu için teorik IR spektrumu.....	47
Şekil 4.3. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/3-21G) ve b3lyp/3-21G) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri.....	51
Şekil 4.4. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-31G(d) ve b3lyp/6-31G(d)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri.....	52
Şekil 4.5. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-31G(d,p) ve b3lyp/6-31G(d,p)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri.....	53
Şekil 4.6. 4-amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-311G(d) ve b3lyp/6-311G(d)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İki atomlu moleküller için infrared spektroskopisi ile elde edilmiş bazı moleküler veriler.....	16
Çizelge 2.2. Grup Frekansları.....	25
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	34
Çizelge 4.1. Amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Bağ Açısı Parametreleri.....	45
Çizelge 4.2. Amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Bağ Uzunluk Parametreleri.....	46
Çizelge 4.3. Amino-1 <i>H</i> -benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları İle Deneysel Titreşim Frekanslarının Karşılaştırılması.....	48

1. GİRİŞ

Analiz; bir maddenin bileşenlerini ve/ veya bileşenlerin bağıl miktarlarını tayin etmek için yapılan işlemlerdir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel veya nicel analizler yapmak mümkündür. Spektral analiz yöntemleri, ışımının örnek tarafından absorblanan, yayılan veya saçılan miktarının ölçülmesine dayanır. Kullanılan ışımaya türüne göre çeşitli spektral yöntemler geliştirilmiştir.

Spektrometre, gama ışınları ve x-ışınlarından uzak kızıl altında değişen geniş bir dalga boyu aralığında çalışabilen aletleri temsil eden bir terimdir. Spektrometre, doğal (güneş ışığı) veya yapay ışığın minerallerden veya maddelerden yansıma ve absorbe olma değerlerini ölçen ve bu ölçümleri grafiksel olarak sunan bir araçtır. Spektrometreler, maddelerin yapısını açıklamak amacıyla spektroskopik analizlerde kullanılırlar.

Bu çalışmada, maddelerin nicelik ve nitelik olarak içeriklerinin belirlenmesinde etkili metotlardan biri olan spektroskopi hakkında kısa bilgi verilecek ve bir çok fiziksel teori ve yaklaşım metotları (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, Hartree-Fock Yaklaşımı, Moller-Plesset Perturbasyon Teorisi, vs.) ışığında kodlama yapıları derlenmiş, hazır kimyasal analiz programı olan Gaussian 03 ile titreşim frekansları, bağ açıları, bağ uzunlukları gibi molekülümüz 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one hakkında bazı bilgiler elde edeceğiz.

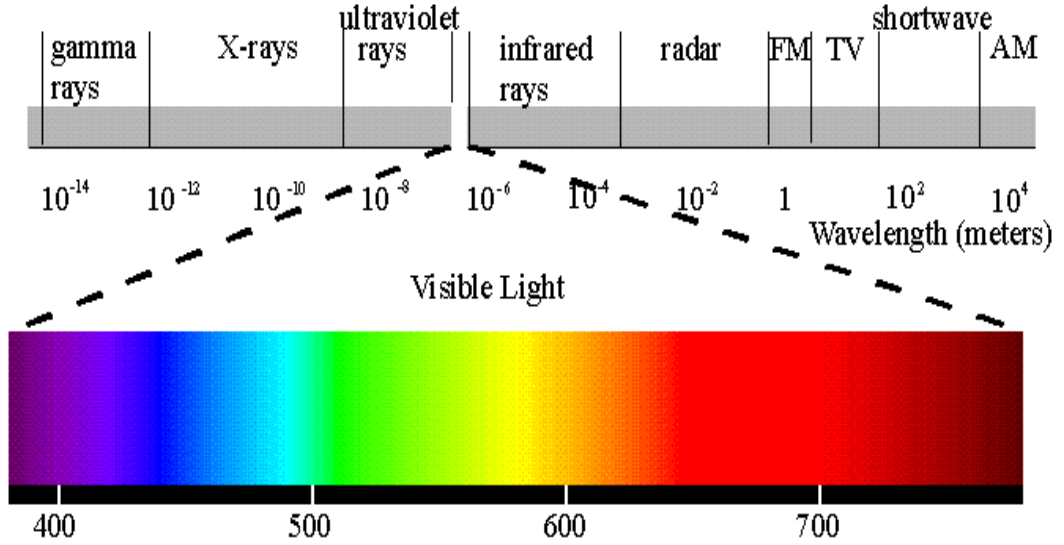
Bu bilgiler ışığında, daha önce deneysel olarak çalışılmış 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün, infrared spektrumu alınmıştır. Elde edilen deneysel titreşim frekansları, Gaussian 03 simülasyonu ile elde ettiğimiz teoriksel titreşim frekansları karşılaştırılacaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Spektroskopi Nedir?

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromagnetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Elektromagnetik ışımaya, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromagnetik ışımının en çok karşılaşılan türleri, görünür ışık ve ısı şeklinde gözümüzle algıladığımız infrared ışınlarıdır.



Şekil 2.1 Elektromagnetik ışımının spektrumu

2.1.1. Bazı Spektroskopik Yöntemler

- Ultraviyole- Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
- Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi
- Atomik Emisyon ve Atomik Floresans Spektroskopisi
- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
- Kütle Spektroskopisi
- X-ışını Spektroskopisi

- Gama Işını Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- İnfrared Spektroskopisi

2.1.1.1. Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Maddenin ışığı absorblamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektroskopisi adı verilir.

2.1.1.2. Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

Uyarılmış bir tekil seviyeden temel haldeki tekil seviyeye geçiş sırasında yayılan ışığa *floresans* denir.

Uyarılmış bir üçlü seviyeden temel haldeki tekil seviyeye geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir.

2.1.1.3. Atomik Emisyon Ve Atomik Floresans Spektroskopisi

Atom veya iyonların uyarılmış enerji düzeyine çıkmaları, bunların UV-görünür bölge ışınmasını absorblamaları dışında bir yöntemle gerçekleşmişse, yayılan ışımının ölçülmesi yöntemine Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) denir.

Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS), atomların uyarılması kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımının absorplanması ile uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımın ölçülmesi ilkesine dayanır.

2.1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

AAS, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır.

2.1.1.5 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Magnetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan ve net bir spini olan çekirdek hü enerjisine sahip bir ışımaya ile etkileşirse, bu ışımayaın frekansı, ω , Larmor hareketinin frekansına, ω_0 , eşit olduğunda rezonans koşulu sağlanır ve ışık absorblanır.

2.1.1.6. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirlerinden ayrılarak kaydedilir.

2.1.1.7. X-Işını Spektroskopisi

X-Işını spektroskopisi, bir atomdaki elektronların, o atoma özgün bir yapıya sahip kesikli enerji düzeylerine karşılık gelen farklı yörüngelerde bulunmasına dayanır.

2.1.1.8. Gama Işını Spektroskopisi

Gama spektroskopi sistemi ile çevremizdeki maddelerin radyoaktif olup olmadığını, eğer radyoaktif ise bu radyoaktivitenin ne kadar olduğunu belirleyebilmekteyiz.

2.1.1.9. Raman Spektroskopisi

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir.

Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman Saçılması adını alır.

Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman Spektroskopisi adını alır.

2.1.1.10. İnfrared Spektroskopisi

Moleküllerin IR ışığını ($0,78 - 1000 \mu\text{m}$ dalga boylu veya $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır (Yıldız vd, 1997).

2.2. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

Uygun frekans aralığında absorblama ile molekül bağlarının ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişmeye neden olan titreşimlerin incelenmesi mantığıyla çalışır.

Atomik spektroskopide terim kavramı, atomik Hamiltonien deki terim kavramından farklıdır. Hamiltoniende söz edilen terim, enerjii kastettiği halde spektroskopide terim ile amaçlanan birim uzunluğa giren dalga sayısıdır. Spektroskopide terim anlayışı Bohr' un 3. postulasından başlanılarak aşağıda olduğu gibi elde edilir.

$$\nu = \frac{E_s - E_i}{h} \quad (2.1)$$

$$\frac{c}{\lambda} = \frac{E_s - E_i}{h} \quad (2.2)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_s}{ch} - \frac{E_i}{ch} \quad (2.3)$$

Son ifade de görüldüğü gibi spektral terimi

$$\Gamma = \frac{E}{ch} \quad (2.4)$$

olarak tanımlayabiliriz.

$$\bar{\nu} = \Gamma_s - \Gamma_i \quad (2.5)$$

Fiziksel boyut analizi yapıldığında Γ nin (ya da $\bar{\nu}$) nin boyutunun L^{-1} olduğu görülür. Yani birim sistemine bağlı olarak Γ nin birimleri, m^{-1} veya cm^{-1} dir.

Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu,

0,8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1}) olan ışımadır.

0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesine yakın kırmızı ötesi,

2,5 μm -25 μm (4000-400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve

25 μm -500 μm (400-20 cm^{-1}) bölgesine uzak kırmızı ötesi

denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışınmanın sınırı 2,2 μm -15 μm (4000-666 cm^{-1}) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir.

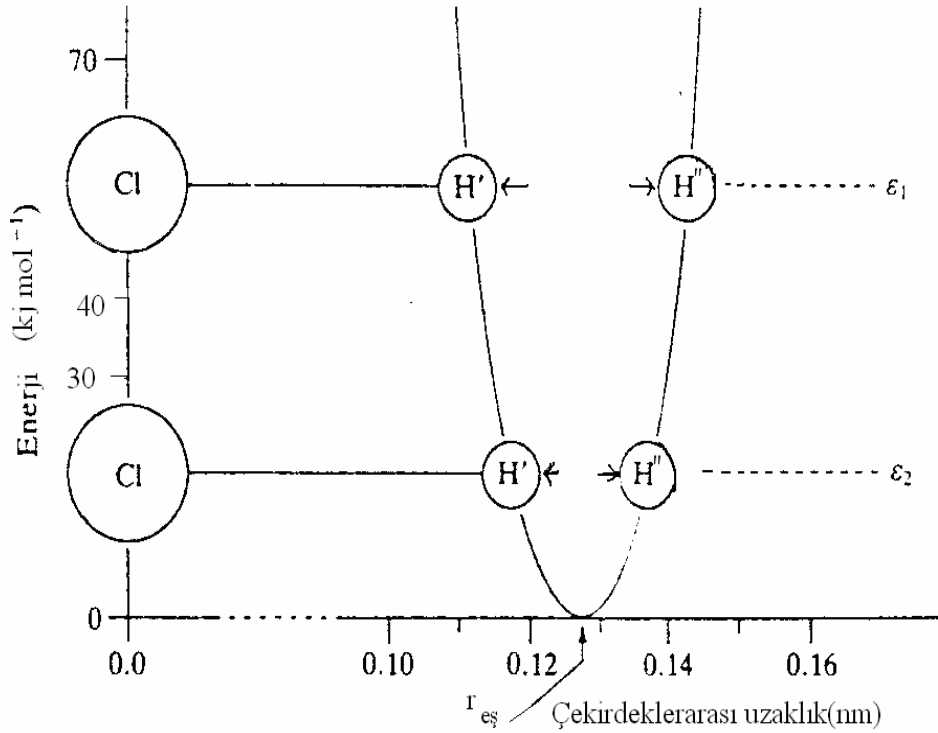
Kırmızı ötesi ışınmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir (Erdik, 1998).

2.2.1. İki Atomlu Moleküllerin Titreşimi

2.2.1.1. İki Atomlu Molekülün Enerjisi

İki atom, kararlı kovalent molekül örneğin HCl oluşturmak üzere birleştiği zaman bazı iç elektronik düzenleme ile bağ yapar. Kimyasal bağ oluşumuna basitçe kuvvetler dengesi olarak bakacağız. Bir yandan her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri arasında ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme varken diğer yandan bir atomun çekirdeği ve diğerinin elektronları arasında tam tersi bir çekme vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu bir ortalama çekirdekler arası uzaklıkta iki atom yerleşir. Ardışık

atomlar arası bu itici kuvvet yaklaşma ile hızla artarken onların uzaklaşması çekici kuvvetle dengelenir. Bağ uzunluğunu bozmak için herhangi bir teşebbüs enerji girişini gerektirir ve Şekil 2.2' deki gibi çekirdekler arası uzaklığa göre çizebiliriz. Burada klor atomunu bir ekseninde sabitledik ve hidrojen atomu klordan uzağa ya da yakına çekip ve ittiğimizi hayal ettik. Daha büyük itme ya da çekme enerjide yükselme ile sonuçlanır. Minimum enerjide çekirdekler arası denge uzaklığı $r_{eş}$ ya da daha basit olarak bağ uzunluğu olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Bağ sıkışım ya da genişlendiğinde HCl' nin enerjisi

Bir bağın sıkışması ya da uzaması bir yayın davranışına benzetilebilir ve bir yay gibi bağın Hooke kanununa uyduğunu farz ederek analizi genişletebiliriz. Böylece,

$$f = -k (r - r_{eş}) \quad (2.6)$$

yazabiliriz. Burada f geri çağırıcı kuvvet, k kuvvet sabiti ve r çekirdekler arası uzaklıktır. Bu durumda enerji eğrisi paraboliktir ve

$$E = \frac{1}{2} k (r - r_{eş})^2 \quad (2.7)$$

şekline sahiptir. Titreşen iki atomlu molekülün bu modeline basit harmonik osilatör modeli denir ve titreşim spektrumlarının tartışılması için fevkalade bir başlangıç noktası oluşturur.

2.2.1.2. Basit Harmonik Osilatör

Şekil 2.2' de enerjiyi Denklem (2.7) formunda yani bir parabol olarak çizdik. Eğrinin ve denklemin sıfırı $r=r_{eş}$ ' dedir ve bunu aşan herhangi bir enerji, örneğin ϵ_2 ' de bağın sıkışıp genişlemesinden dolayı gelir. Şekil şayet bir atom (Cl) $r = 0$ ekseninde sabit olarak düşünülürse diğeri (H) H' ve H'' arasında osilasyon yapacaktır. HCl durumunda bunu söylemek iyi bir yaklaşımdır, titreşim süresince ağır klor atomu baştan başa sabit kalır ve hareket eden daha hafif olan hidrojen atomudur. Bununla beraber yalnızca iki atom arasındaki fark önemlidir ve herhangi bir iki atomlu molekül için daima kendimizi bir atomun oturuyor ve diğerrinin hareketini seyrediyor gibi hayal edebiliriz. Bizim görüş noktamızdan üstünde olduğumuz atom sabittir ve $r = 0$ ekseninde sabitlenmiş farz edebiliriz. Böylece Şekil 2.2 gibi diyagramlar herhangi bir iki atomlu moleküle uygulayabiliriz.

Şayet Şekil 2.2' deki HCl molekülünün enerjisi ϵ_1 arttırılırsa osilasyon daha kuvvetli olacaktır. Yani sıkışmanın ve genişlemenin derecesi daha büyük olacaktır fakat titreşim frekansı değişmeyecektir. Bir yay gibi bir elastik bağ, sistemin kütesine ve kuvvet sabitine bağlı olarak belirli iç titreşim frekansına sahiptir. Fakat bozulma miktarından bağımsızdır. Klasik olarak osilasyon frekansının:

$$\omega_{os} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ Hz} \quad (2.8)$$

olduğunu göstermek basittir. Burada μ sistemin indirgenmiş kütesidir. Bu frekansı titreşim spektroskopisinde çok uygulanan birim olan dalga sayısına çevirmek için cm s^{-1} de ki c ışık hızına bölünmelidir ve

$$\omega_{os} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm} \quad (2.9)$$

elde ederiz.

Diğer bütün moleküler enerjiler gibi titreşim enerjileri ve herhangi bir belirli sistem için izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde ölçülebilir. Bunlar:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega_{os} \quad \text{joule} \quad (v=0,1,2,\dots) \quad (2.10)$$

dir. Burada v titreşim kuantum sayısıdır. Spektroskopik birimlere (cm^{-1}) çevirirsek basit harmonik titreşici için izinli enerjiler:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\varpi_{os} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.11)$$

olur. Bunların bazıları Şekil 2.3' de gösterilmiştir.

Özellikle Denklem (2.10) ya da (2.11)' de $v = 0$ konulmasıyla elde edilen en düşük titreşim enerjisini

$$E_0 = \frac{1}{2}h\omega_{os} \quad \text{joules} \quad (\omega_{os} \text{ da Hz})$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}\varpi_{os} \quad \text{cm}^{-1} \quad (\varpi_{os} \text{ da cm}^{-1}) \quad (2.12)$$

olduğunu not etmemiz gerekir. İki atomlu molekülün asla sıfır titreşim enerjisine sahip olamayacağı kesindir. Yani atomlar biri diğerine göre asla durgun olamaz. $\frac{1}{2}h\omega_{os}$ joule ya da $\frac{1}{2}\varpi_{os}$ cm^{-1} niceliği sıfır nokta enerjisi olarak bilinir ve yalnızca klasik titreşim frekansına bu nedenle Denklem (2.8) ya da (2.9) den dolayı kimyasal bağın gücüne ve atomik kütlelere bağlıdır.

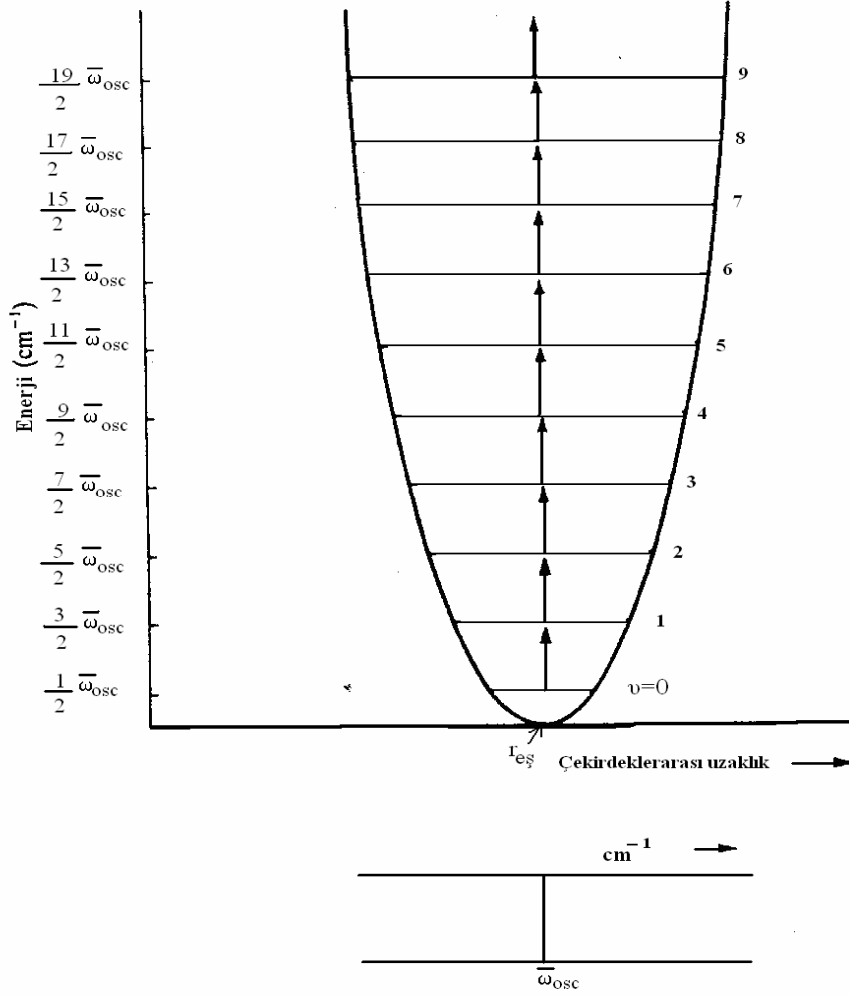
Sıfır-nokta enerjisinin yorumu moleküler titreşimlere, dalga mekaniği ve klasik yaklaşım arasındaki basit farktır. Klasik mekanik titreşim enerjisine sahip olmayan bir moleküle hiçbir itirazı yoktu fakat dalga mekaniği onun bir şekilde daima titreştiğinde ısrar eder ve bu sonraki sonuç deneysel olarak doğrulanmıştır.

Schrödinger denkleminin daha detaylı kullanımı, titreşimsel değişimlerle ortaya çıkan harmonik osilatör için basit seçim kurallarına götürür:

$$\Delta v = \pm 1 \quad (2.13)$$

Buna elbette titreşimsel enerji değişimlerinin yalnızca titreşim radyasyonla etkileşirse yani titreşim molekülün dipol momentin de bir değişim oluşturursa bir

spektrum vereceği şartını ilave etmeliyiz. Böylece titreşimsel spektrumların eş iki atomlu (homonükleer) moleküler dipol momente sahip olmadığından yalnızca farklı iki atomlu (heteronükleer) moleküller için gözlenecektir.



Şekil 2.3. Basit harmonik hareket yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri ve onlar arasındaki geçişler

Seçim kuralının uygulanmasıyla herhangi bir ν başlangıç değerinde yayma için :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\nu+1 \rightarrow \nu} &= \left(\nu+1+\frac{1}{2}\right) \omega_{os} - \left(\nu+\frac{1}{2}\right) \omega_{os} \\ &= \omega_{os} \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (2.14a)$$

ve absorpsiyonu için

$$\epsilon_{v \rightarrow v+1} = \bar{\omega}_{os} \text{ cm}^{-1} \quad (2.14b)$$

elde ederiz.

Titreşim seviyeleri eşit aralıklı olduğundan böyle bir basit sonuç Şekil 2.3' den de açıktır. Çünkü herhangi iki komşu hal arasındaki geçişler aynı enerji değişimini verecektir. Enerji seviyeleri arasındaki fark cm^{-1} ile ifade edildiğinden bu yayımlanan ya da absorblanan spektral çizginin dalga sayısını

$$\bar{\nu}_{\text{spektr.}} = \epsilon = \bar{\omega}_{os} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.15)$$

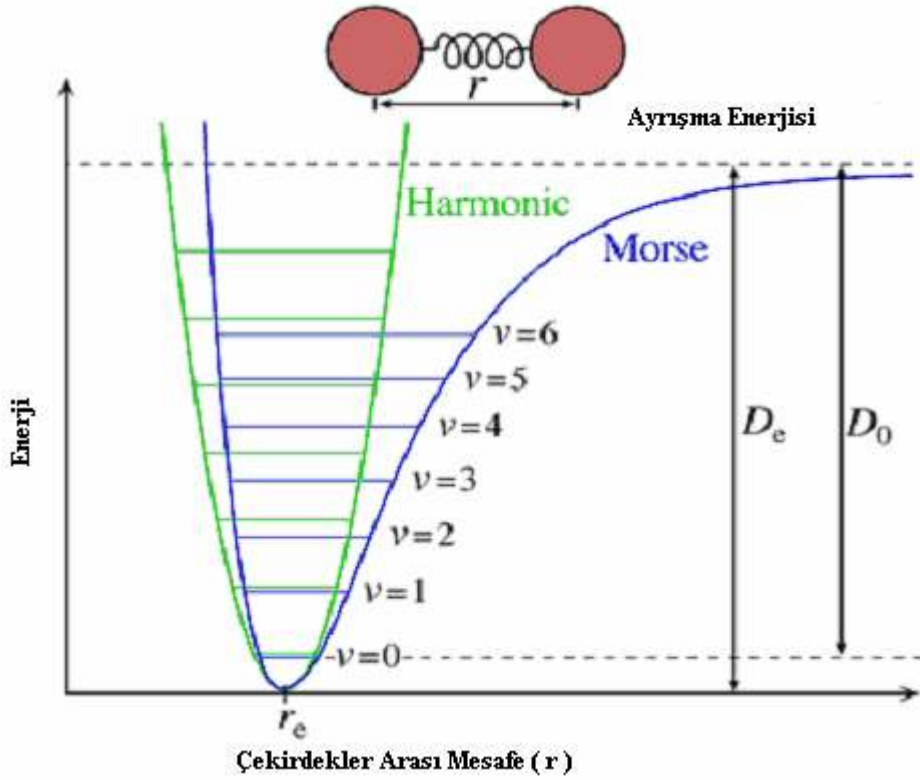
olarak verir. Bu absorpsiyon (soğurma) ya da emisyon (yayma) klasik terimlerle de düşünülse aynı olacağı açıktır. Örneğin absorpsiyonda titreşen molekül yalnızca koharent etkileştiği radyasyondan enerji absorblayacaktır ve bu onun kendi osilasyon frekansındaki bir radyasyon olmalıdır.

2.2.1.3. Harmonik Olmayan Osilatör

Gerçek molekül basit harmonik kanunlarına tam olarak uymaz. Elastik olmasına rağmen, gerçek bağlar, Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildir. Örneğin atomlar arasındaki bağ gerilirse kırılacak bir noktaya gelebilir (Molekül atomlarına ayrışabilir). Böylece küçük sıkışma ve gerilmeler için bağ tam olarak elastik alınabilir fakat daha büyük genlikler için diyelim bağın yüzde onundan daha büyük çok daha karışık davranış farz edilmelidir. Şekil 2.3 tipik iki atomlu molekül için ideal basit harmonik parabol ile (noktalı) birlikte enerji eğrisi şeklini (tam çizgi) gösterir. İyi bir yaklaşımla bu eğriyi fit eden saf formüsel ifade P. M. Morse tarafından bulunmuştur ve Morse fonksiyonu denir.

$$E = D_{eş} [1 - \exp\{a(r_{eş} - r)\}]^2 \quad (2.16)$$

Burada a belirli bir molekül için bir sabit ve $D_{eş}$ ayrışma enerjisidir.



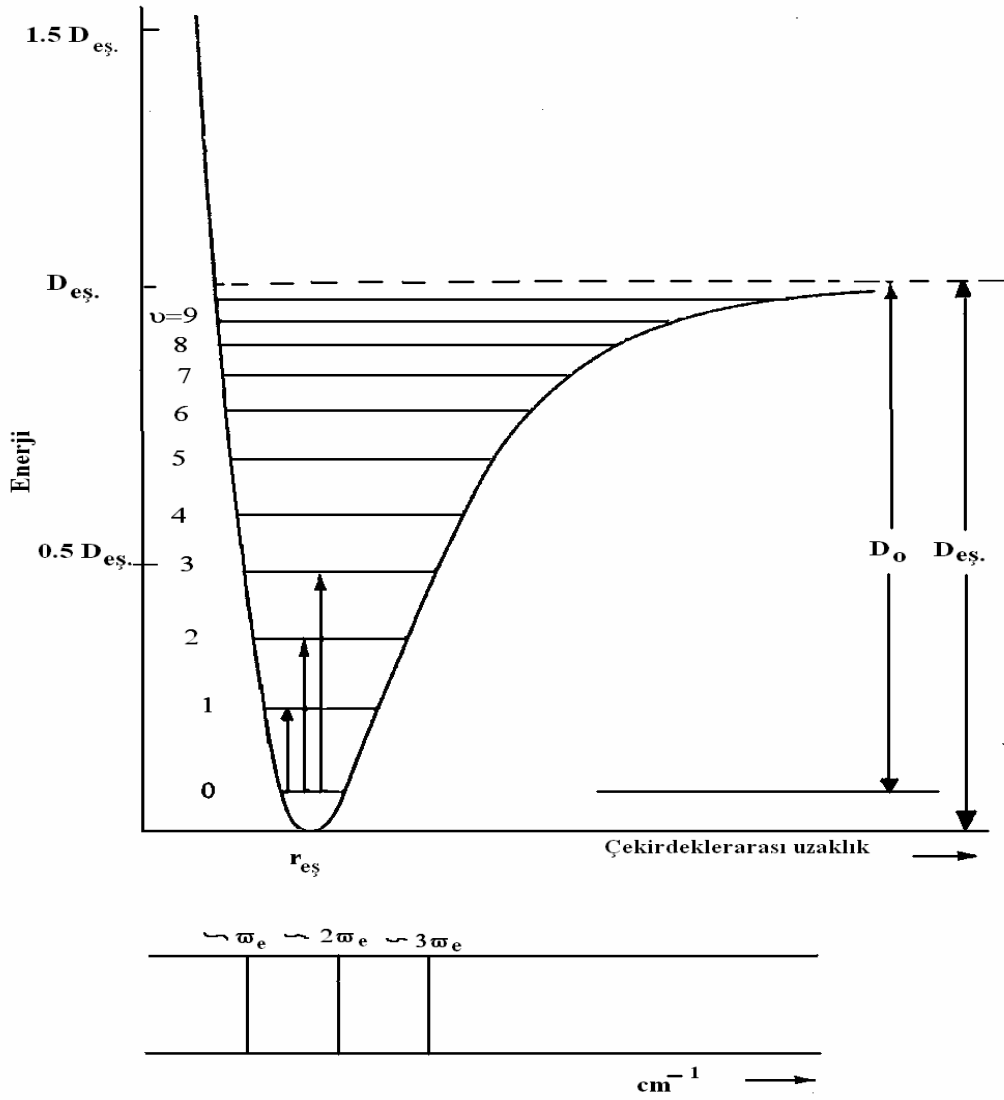
Şekil 2.4. Morse eğrisi: harmonik gerilme ve sıkışma yapan iki atomlu bir molekülün enerjisi

Schrödinger denkleminde Denklem (2.7)' nin yerine Denklem (2.16) kullanılırsa izinli titreşim enerji seviyeleri:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad \text{cm}^{-1} \quad (v=0,1,2,\dots) \quad (2.17)$$

olduğu bulunur. Burada ω_e aşağıda daha yakından tanıyacağımız gibi osilasyon frekansı (dalga sayısı cinsinden) ve x_e bağ gerilme titreşimleri için küçük ve pozitif ($\approx 0,01$) olan anharmoniklik sabitidir. Böylece titreşim seviyeleri artan v ile yaklaşarak sıklaşırlar. Bu seviyelerden bazıları Şekil 2.4' de çizilmiştir.

Denklem (2.17)' i Denklem (2.16) gibi yalnızca bir yaklaşım olduğunu söylemek gerekir. Enerji seviyeleri için daha doğru ifade büyüklükçe hızla azalan y_e , z_e , v_b anharmonik sabitli $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ cinsinden kübik, quadritik vb. terimleri de içerir. Bu terimler yalnızca v ' nün büyük değerlerinde önemlidir ve onları ihmal edeceğiz.



Şekil 2.5. Anharmonik osilasyon yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri ve onlar arasındaki geçişler

Anharmonik osilatör için Denklem (2.17)' yi ,

$$\epsilon_v = \omega_e \left\{ 1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.18)$$

olarak yeniden yazar ve harmonik osilatörün enerji seviyeleri ile mukayese (Denklem 2.11) edersek :

$$\omega_{os} = \omega_e \left\{ 1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (2.19)$$

yazabileceğimizi görürüz. Böylece anharmonik osilatör, harmonik osilatör gibi davranır fakat artan v ile sürekli azalan bir osilasyon frekansı ile şayet $v = -\frac{1}{2}$ koyarsak ($\epsilon = 0$ durumu): Bu durumda molekül sıfır titreşim enerjili denge noktasında olacaktır. Onun osilasyon frekansı (cm^{-1} de):

$$\omega_{os} = \omega_e$$

olacaktır. Böylece ω_e anharmonik sistemin denge osilasyon frekansı olarak tanımlanır (denge noktası etrafında sonsuz küçük titreşimler için frekans). Pozitif tam sayı v ile belirlenmiş herhangi bir gerçek hal için Denklem (2.19) ile verilecektir. Böylece temel hal ($v = 0$) da:

$$\omega_0 = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

ve

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

sahip olacağız ve sıfır-nokta enerjisi harmonik osilatörünkünden (Bkz. Denklem (2.12)) hafifçe farklı olduğunu görürüz.

Anharmonik osilatör için seçim kuralları:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

olarak bulunur. Böylece ilave daha büyük geçişlerle harmonik osilatörün ki ile aynıdır. Bununla beraber bunlar teoriyle yorumlanır ve pratikte hızla kaybolan olasılıkta olduğu gözlenir ve normalde yalnızca $\Delta v = \pm 1, \pm 2$ ve ± 3 çizgileri çoğunda gözlenebilir şiddete sahiptir. Kısaca göreceğiniz gibi titreşim seviyeleri arasındaki ayrılma 10^3 cm^{-1} mertebesinde ve oda sıcaklığında

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left\{-\frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right\}$$

$$\approx \exp(-4.8) \approx 0.008$$

göstermek için Boltzmann dağılımını kullanabiliriz. Diğer bir deyişle $v = 1$ halindeki nüfus temel hal nüfusunun yüzde bir kaçı ya da yaklaşık 0.01 dir. Böylece iyi bir yaklaşım olarak $v = 1$ ile ilgili bütün geçişleri ihmal edip kendimizi üç geçişe sınırlayabiliriz :

1. $v=0 \rightarrow v=1$, $\Delta v = +1$, önemli şiddette.

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \\ &= \left(1 + \frac{1}{2}\right) \omega_e - x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left\{ \frac{1}{2} \omega_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \omega_e \right\} \\ &= \omega_e (1 - 2x_e) \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (2.20a)$$

2. $v=0 \rightarrow v=2$, $\Delta v = +2$, zayıf şiddette.

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \left(2 + \frac{1}{2}\right) \omega_e - x_e \left(2 + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left\{ \frac{1}{2} \omega_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \omega_e \right\} \\ &= 2\omega_e (1 - 3x_e) \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (2.20b)$$

3. $v=0 \rightarrow v=3$, $\Delta v = +3$, çok zayıf şiddette.

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \left(3 + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left\{ \frac{1}{2} \omega_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \omega_e \right\} \\ &= 3\omega_e (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (2.20c)$$

Bu üç geçiş Şekil 2.5' de gösterilmiştir. İyi bir yaklaşımla $x_e \approx 0.01$ olduğunda üç spektral çizgi ω_e , $2\omega_e$ ve $3\omega_e$ yakın bulunur. ω_e ye yakın çizgiye temel absorpsiyon çizgisi denirken $2\omega_e$ ve $3\omega_e$ yakın çizgiler sırasıyla birinci ve ikinci üstön olarak çağrılır. Örneğin HCl nin spektrumu 2886 cm^{-1} de çok şiddetli, 5668 cm^{-1} de zayıf ve 8347 cm^{-1} de çok zayıf absorpsiyon gösterir. Bu verilerden molekülün denge frekansını bulmak istersek üç denklemin herhangi ikisini çözmeliyiz (Bkz. Denklem (2.20)).

$$\omega_e (1 - 2x_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\omega_e (1 - 3x_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3\omega_e (1 - 4x_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

ve $\omega_e = 2990$, $x_e = 0.0174$ buluruz. Böylece ideal harmonik osilatör için spektral absorpsiyon tamamıyla klasik absorpsiyon frekansında meydana gelirken, gerçek anharmonik için gözlenen temel absorpsiyon frekansı önemli derecede farklıdır.

HCl' deki bağın kuvvet sabiti, temel sabitler, indirgenmiş kütle ve ω_e nin değerinden doğrudan ölçülebilir.

$$k = 4\pi\omega_e^2 c^2 \mu$$

$$= 516 \text{ Nm}^{-1}$$

Bu veriler infrared tekniği ile çalışılmış diğer birkaç iki atomlu molekül için ki ile birlikte Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İki atomlu moleküller için infrared spektroskopisi ile elde edilmiş bazı moleküler veriler

Molekül	Titreşim Frekansı(cm^{-1})	Anharmoniklik Sabiti(X_{an})	Kuvvet Sabiti(Nm^{-1})	Çekirdekler Arası Uzaklık r_{es} (nm)
HF	4138.5	0.0218	966	0.0927
HCl	2990.6	0.0174	516	0.1274
HBr	2649.7	0.0171	412	0.1414
HI	2309.5	0.0172	314	0.1609
CO	2169.7	0.0061	1902	0.1131
NO	1904.0	0.0073	1595	0.1151
ICI	384.2	0.0038	238	0.2321

$v = 1$ den daha yüksek hallere geçişleri ihmal etmemize rağmen şayet sıcaklık yükseltirirse ya da titreşim çok düşük frekansa sahip ise $v = 1$ halinin nüfusu artmış olabileceğini not etmemiz gerekir. Böylece diyelim ki 600 K de (yani yaklaşık 300 °C) $N_{v=1}/N_{v=0} = e^{-2.4}$ ya da yaklaşık 0.09 olur ve $v = 1$ den $v = 2$ geçişler, $v = 0$ dan $v = 1$ ' e olan geçişlerin şiddetinin yüzde on civarında olacaktır. Uyarılmış halin nüfusunda bir benzer artma titreşim frekansı 1000 cm^{-1} yerine 500 cm^{-1} olduğunda ortaya çıkacaktır. Bu geçişin dalga sayısını :

4. $v = 1 \rightarrow v = 2$, $\Delta v = +1$, çok çok zayıf şiddette.

$$\Delta \epsilon = 2 \frac{1}{2} \omega_e - 6 \frac{1}{4} x_e \omega_e - \left(1 \frac{1}{2} \omega_e - 2 \frac{1}{4} x_e \omega_e \right) = \omega_e (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1} \quad (2.20d)$$

olarak ölçebiliriz. Böylece bu zayıf absorpsiyon alınırsa temelden çok daha düşük dalga sayısında ya da ona yakın olacaktır. Böyle zayıf absorpsiyonların meydana gelmeleri için yüksek sıcaklık şartından dolayı sıcak bantlar denir. Onların tabiatı, numunenin sıcaklığının artırılmasıyla sıcak bandın şiddetle arttığının gözlenmesiyle doğrulanabilir.

2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

2.3.1. Temel Titreşimler ve Simetrileri

N atom kapsayan molekül düşünelim. Her bir atomun yerini üç koordinatla (örneğin x,y,z kartezyen koordinatları) belirleyebiliriz. Böylece koordinat değerlerinin toplam sayısı $3N$ dir ve her bir koordinat değeri diğerlerinden bağımsız belirlendiğinden molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır diyoruz. Bununla beraber $3N$ koordinatın hepsi sabitleştirilirse molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları da sabitlenir ve artık keyfi belirlemeler yapılamaz.

Molekül şekil değiştirmeksizin bir bütün olarak üç boyutlu uzayda serbesttir. Böyle bir harekete herhangi bir anda onun ağırlık merkezini not ederek bakarız. Bunu yapmak için üç koordinat değerlerinin bir ifadesi gerekir. Bu öteleme hareketi $3N$ serbestlik derecesinin 3 ünü kullanır ve geriye $3N-3$ kalır. Genelde lineer olmayan bir molekülün dönmesi üç dik eksen etrafında bileşenlere ayrılabilir. Bu eksenlerin belirlenmesi de üç serbestlik derecesini gerektirir. Ve geride moleküle $3N-6$ serbestlik derecesi bırakır. Bunları izleyen tek diğer hareket iç titreşimdir. Böylece N atomlu lineer olmayan bir molekül $3N - 6$ farklı iç titreşime sahip olabilir.

$$\text{Lineer olmayan} = 3N - 6 \quad \text{temel titreşim}$$

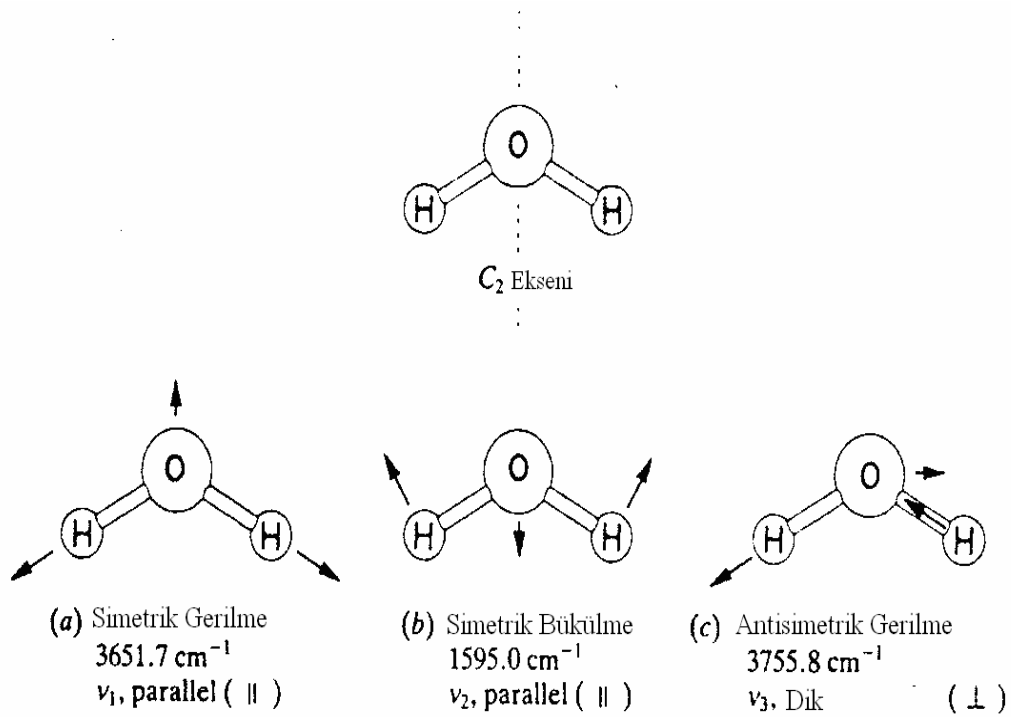
Şayet molekül lineer ise bağ eksenini etrafında dönme yoktur. Bundan dolayı yalnızca iki dönme serbestlik derecesi gerektirir. Geriye $3N - 5$ serbestlik derecesi kalır. O halde lineer olmayan molekülden bir fazla iç titreşime sahiptir. Yani

$$\text{Lineer} = 3N - 5 \quad \text{temel titreşim}$$

Her iki durumda N atomlu molekül atomları arasında $N - 1$ bağa sahip olduğundan titreşimlerin $N - 1$ i bağ - gerilme hareketidir. Diğerleri $2N - 5$ (lineer olmayan) ya da $2N - 4$ (lineer) açı bükülme hareketidir.

Bu kuralların örneklerine kısaca bakalım. İlk olarak bu bölümde hali hazırda düşündüğümüz iki atomlu molekülü düşünelim: $N=2$, $3N-5= 1$ ve böylece yalnızca bir tek temel titreşim olabilir. . Bununla beraber $3N - 5$ kuralı üston titreşimlerinin varlığı, yokluğu ya da şiddeti hakkında hiçbir şey söylemez , bunlar yalnızca anharmoniklikle anlaşılır.

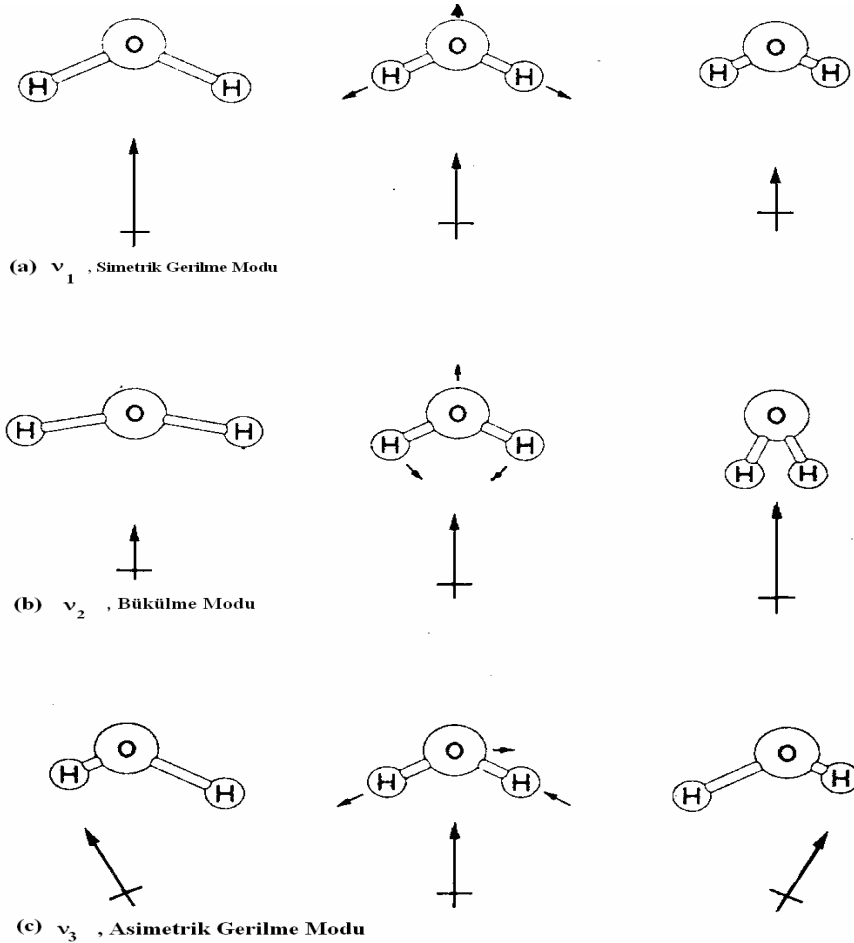
İkinci olarak su (H_2O) molekülünü düşünelim. Bu molekül lineer değildir ve üç atomludur. $3N-6= 3$ izinli titreşim modu vardır (Bkz. Şekil 2.6). Şekilde her bir atoma iliştirilmiş oklar titreşimin bir yarısı boyunca onun hareket doğrultusunu gösterir. Her bir hareket, moleküler şeklin değişiminin tabiatına bağlı olarak gerilme ya da açılı bükülme olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. Su molekülünün simetrisi ve üç temel titreşimi

Bu üç titreşim hareketi, molekülün normal titreşim modları (ya da normal titreşimler) olarak ta adlandırılır. Genelde bir normal titreşim, bütün atomların aynı frekansta osilasyon yaptığı ve denge pozisyonlarından eş zamanlı geçtiği bir moleküler hareket olarak tanımlanır.

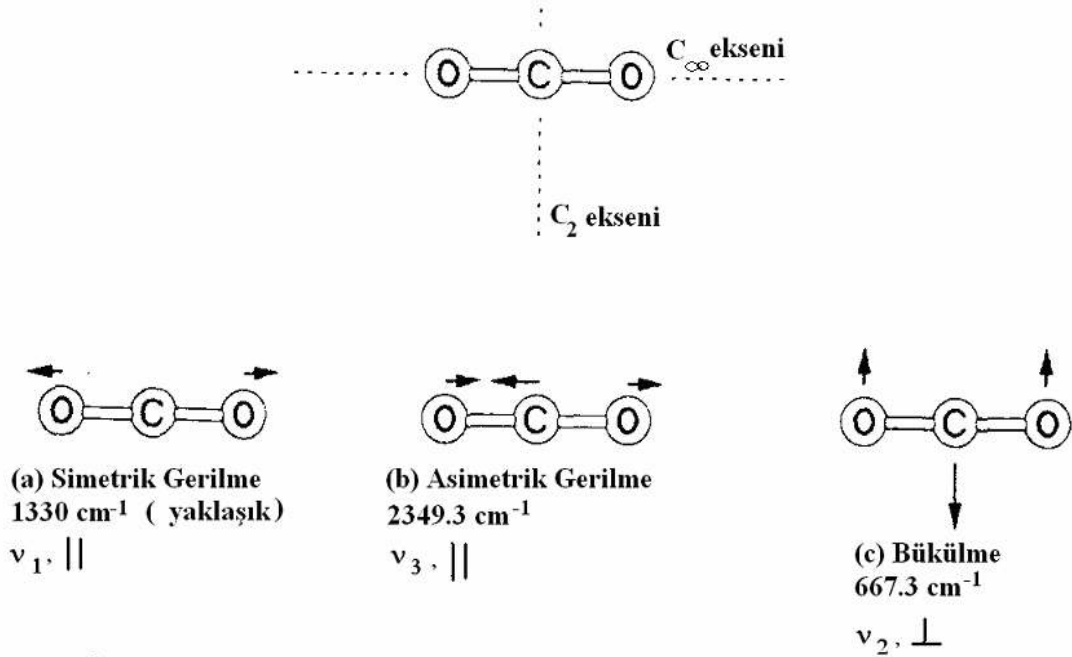
Şekil 2.6' da ki her bir hareket ya simetrik yada antisimetrik olarak tanımlanır. Su molekülü bazı simetri elemanlarını içerir. HOH açısını ortadan kesen simetri elemanını düşünürsek molekülün bu eksen etrafında 180° dönmesi başlangıçtaki hali ile aynı olur. Böylece bu eksen C_2 eksenini olarak çağrılır. Bu molekül yalnızca bir dönme simetri eksenine sahiptir ve moleküllerin titreşimleri bu eksene göre isimlendirmek gelenekseldir. Böylece ilk titreşimi (Bkz. Şekil2.6(a)) düşünürsek şayet titreşen molekülü 180° ile döndürürsek titreşim karakterce değişmez; buna simetrik titreşim diyoruz. ν_2 açılı bükülme titreşimi de simetriktir. C_2 eksenini etrafında Şekil 2.6(c) gerilme hareketinin dönmesi orijinali ile zıt fazda bir titreşim verir. Böylece bu hareket antisimetrik gerilme modu olarak açıklanır.



Şekil 2.7. Su molekülünün her bir titreşimi ile oluşturulmuş dipol momentteki değişim. Bunun ya simetri eksenini boyunca ($//$) yada açılı (\perp) meydana geldiği görülür.

Bir titreşimin infrared aktif olması için titreşim süresince dipol değişimi olması gerekir ve bu değişim ya simetri eksenine çizgisi boyunca (paralel ya da //) yada bu çizgi ile belirli açılarda (dik ya da \perp) olabilir. Şekil 2.7 suyun üç titreşiminin dipol değişiminin tabiatını gösterir ve Şekil 2.6' da onlara yazılmış paralel ve dik isimlerle doğrulanır. Daha sonra, spektruma dönmenin tesirini düşündüğümüz de farkın önemli olduğunu göreceğiz. Son olarak titreşimleri Şekil 2.6' da ν_1 , ν_2 ve ν_3 olarak isimlendirdik. Geleneksel olarak belirli bir simetri tipi içinde artan frekansta titreşimleri isimlendirmek kullanışlıdır. Böylece H_2O simetrik titreşimleri en yüksek simetrik frekans (3651.7 cm^{-1}) ν_1 ve sonraki yüksek frekans (1595.0 cm^{-1}) ν_2 olarak isimlendirilir. O zaman 3755.8 cm^{-1} deki antisimetrik titreşim ν_3 olarak isimlendirilir.

Bizim son örneğimiz normal titreşimleri Şekil 2.8 de gösterilmiş lineer üç atomlu CO_2 dir. Bu molekül için simetri eksenlerinin iki seti vardır. İlki bağ doğrultusuyla belirli açılarda karbon atomu içinde geçen sonsuz iki katlı eksen (C_2) ve ikincisi bağ eksenini boyunca geçen ∞ katlı eksendir. Simetrik gerilme ve antisimetrik gerilme aşıkardır. Fakat simetrik gerilmenin dipol momentte bir değişim oluşturmadığı (daima sıfır kalır) not edilmesi gerekir. Böylece bu titreşim infrared aktif değildir.



Şekil 2.8. Karbon dioksit molekülünün simetrisi ve temel titreşimleri

Lineer üç atomlu moleküller için $3N - 5 = 4$ ve Şekil 2.8' de üç yerine dört titreşim modu umuyoruz. Bunu gerçekte ν_2 ' nin iki titreşimini düşünerek çıkarırız. Biri şekildeki gibi kağıt düzleminde öteki ise oksijen atomlarının düzlemin içine ve dışına aynı anda hareket ettiği durumdur. Elbette hareketin iki türü de yönelimden başka aynıdır ve dejenere olarak isimlendirilirler. Buna rağmen ayrı hareketler olarak düşünülmelidir. Lineer olmayanın üzerine lineer molekülün fazla titreşiminin olduğu açılı bükülme modu, daima dejenere dir (Banwell ve McCash, 1995).

2.3.2. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Kırmızı ötesi soğurmaları için en önemli seçim kuralına göre, titreşme sırasında dipol momentini değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar.

Bu şöyle açıklanabilir: Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momentini vardır.

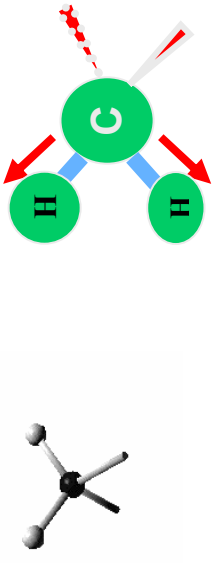
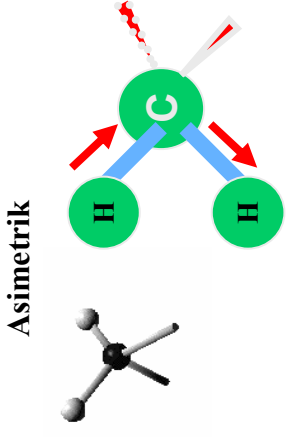
Elektromagnetik ışınım bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momentini de değiştirir. Dipol momentini değiştirmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan, elektromagnetik ışınımın elektriksel alanı ile etkileşir.

Eğer, elektromagnetik ışınımın frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol momentini değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışınım soğurur. Yani, ışınım, sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulamaz.

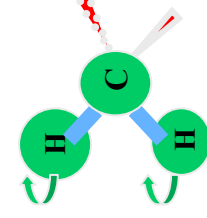
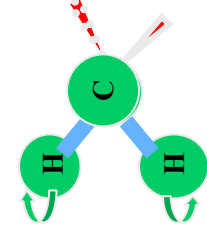
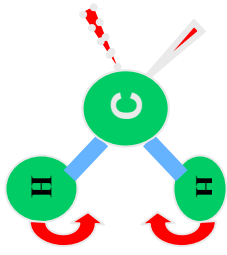
Soğurma bandı: ν frekanslı ışınım soğurulduğu zaman $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ geçişini sağlıyorsa spektrumda ν frekansında bir soğurma bandı gözlenir.

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır.

- **Gerilme titreşmesi:** Bağ eksenini doğrultusunda ritmik hareketlerdir.

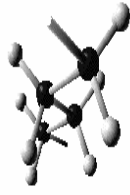


- **Eğilme titreşmesi:** Aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir. Düzlem boyunca titreşimdir.



DÜZLEM İÇİ

DÜZLEM DIŞI



Şekil 2.9. Moleküller Titreşim Türleri (Karacan, 2007)

2.3.2.1. Gerilme Titreşimi

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

2.3.2.2. Açık Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Açık bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir.

b. Sallanma: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir.

c. Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir.

d. Kıvrılma: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir.

e. Burulma: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir.

2.3.2.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme

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

2.4. Grup Frekansları

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

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl 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, yine

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilir. Kuvvet sabiti k 'nın büyük olması atomlarının denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.2' de verilmiştir. Birçok inorganik ve anorganik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto, 1997).

Çizelge 2.2. Grup Frekansları(Rao, 1963)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
CH_3 gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 \pm 10 ve 2872 \pm 5
CH_2 gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 \pm 10 ve 2853 \pm 10
$\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
$\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
$\text{C}\equiv\text{O}$ gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
NH_2 bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
CH_2 bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
CH_3 bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C- CH_3 bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

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. Bu bölgedeki gözlenen bantlar fonksiyonel grup bölgesindeki bantların aksine, molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bantların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu nedenle bu bölgeye molekülün parmak izi bölgesi adı verilir. Örneğin benzen halkasında kaç sübstitüentin bulunduğu ve bunların hangi konumlarda yer aldığı, bileşiğin 950 - 650 cm^{-1} arasındaki eğilme bantlarının ve bunların 2000-1600 cm^{-1} arasında gözlenen üst tonlarının sayısı ve bağıl şiddetlerinin incelenmesi ile anlaşılır . Siklopentanon ve sikloheksanon'un spektrumları 700-1500 cm^{-1} frekans aralığında yani, düşük frekans ya da parmak izi bölgesinde farklıdır. Bu bölgedeki bantlar, atomların çakışık bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bantlardır ve her bileşiğin kendisine özgüdür (Uyar, 1998). Bu bölgedeki bantların herbirinin hangi tür titreşime ait olduğu, fonksiyonel grup bölgesindeki gibi kolayca açıklanamaz (Yıldız vd, 1997).

2.4.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir (Colthup vd., 1964) .

2.4.1.1. Molekül İçi Etkiler

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

a. Titreşimsel Çiftlenim: Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C-O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

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

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

2.4.1.2. Molekül Dışı Etkiler

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

a. Dipolar (çift kutupsal) etkilenme : Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ($(\text{CH}_3)_2\text{-C=O}$) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm^{-1} de gözlenmiştir (Albert vd, 1970). Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir (Albert vd, 1970).

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

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

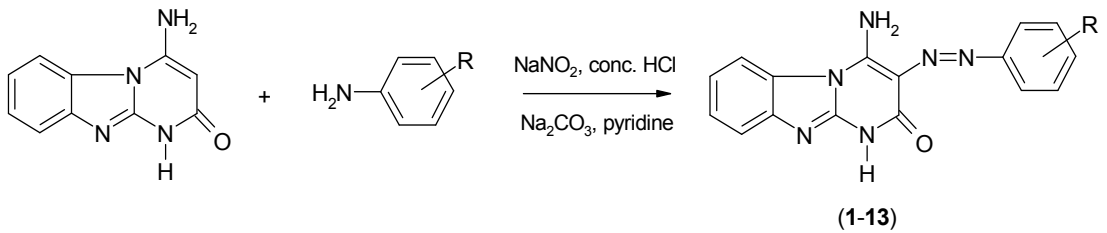
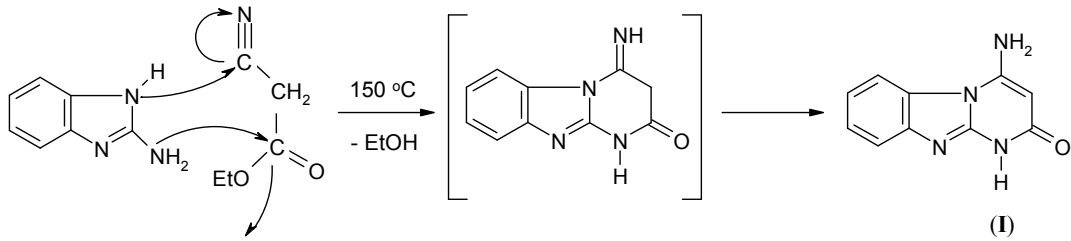
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H.....B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bandları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansıda düşer. Buna karşılık H.....B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH₂ C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm⁻¹ düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm⁻¹ de, parafin KBr içinde ise 1650 cm⁻¹ gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620-1590 cm⁻¹, de gözlenen N-H gerilme titreşimleri 1650-1620 cm⁻¹, e yükselebilmektedir (Colthup vd, 1964) (Bkz. Çizelge 2.2).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one; 2-aminobenzimidazole ile ethyl cyanoacetate'ın tepkimesi sonucu oluşan ürün moleküldür. 23 atomlu bir molekül olup kapalı formülü C₁₀H₈N₄O dir.

Bazı pirimidin türevlerinin biyolojik ve farmokolojik özelliklere sahip olması, bu tür bileşiklerin sentezi üzerine ilginin artmasına sebep olmuştur (Zeng vd, 2004). Bununla birlikte imidazopirimidin türevleriyle ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Gala vd, 2003). Ayrıca bazı azopirimidin türevleri, boyarmadde ve kompleks yapılarında kullanılmaktadır (Nag vd, 2001). 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one ve dispers fenilazo boyarmaddeleri sentezlenmiştir. Tepkime şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.

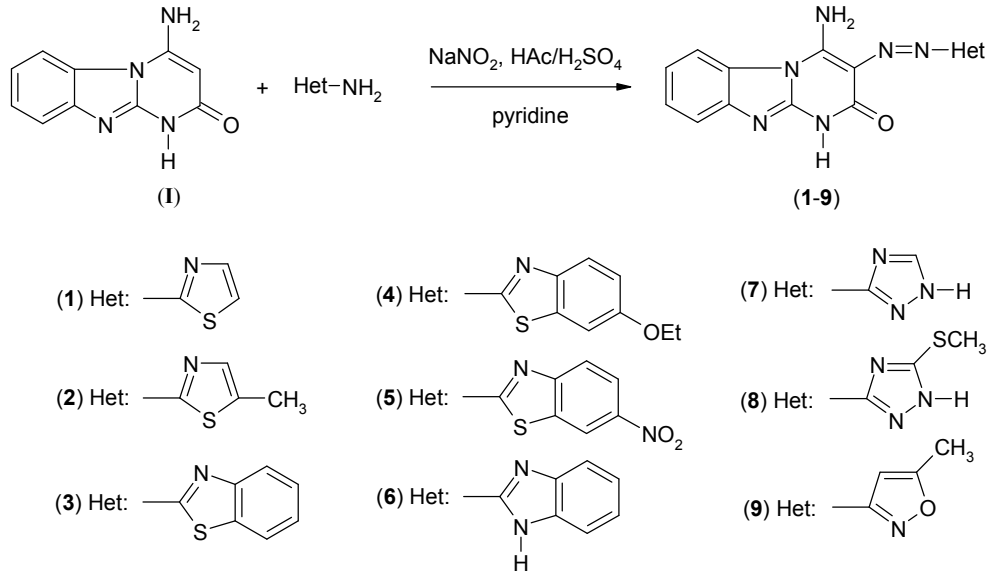


- (1): R = *o*-NO₂ (4): R = *o*-Cl (7): R = *o*-OCH₃ (10): R = *o*-CH₃
(2): R = *m*-NO₂ (5): R = *m*-Cl (8): R = *m*-OCH₃ (11): R = *m*-CH₃
(3): R = *p*-NO₂ (6): R = *p*-Cl (9): R = *p*-OCH₃ (12): R = *p*-CH₃
(13): R = H

Şema 2

Son yıllarda literatürde azot içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi ile ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Ho, 2005). Bu heterosiklik bileşiklerin sentezi, reaksiyonları

ve biyolojik aktiviteleri farmakolojik alanda ve doğal ürünler alanında yoğun uygulama alanında yoğun uygulama alanı bulmuştur (West, 2004). Ayrıca bu tür bileşikler boyarmadde ve kompleks yapılarında da yer almaktadır. Heterosiklik aminlerin kullanıldığı azo boyarmaddelerin, fenilazo boyarmaddelerinden daha iyi haslık özellikleri göstermeleri hetarilazo boyarmaddelerinin sentezini daha önemli hale getirmektedir (Karcı ve Ertan, 2005). Bazı heterosiklik aminlerden elde edilen diazonyum tuzları, 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one bileşiğine kenetlenerek bir seri hetarilazoimidazopirimidon türevi sentezlenmiş. Tepkime şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.



Elde edilen bileşiklerin spektral özellikleri ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelenmiş. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülün IR spektrumunda, amino grubu (NH₂) 3425-3390 cm⁻¹, imino grubu (NH) için 3124 cm⁻¹, C=O grubu için 1686 cm⁻¹ ve aromatik-H halkası için 3079 cm⁻¹, de güçlü soğurma çizgisi gözlenmiştir (Karcı vd, 2006). Bu çalışmada 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülümüzün teoriksel titreşim frekansları, koordinasyon modları, bağ uzunlukları ve bağ açıları Gaussian 03 ile hesaplanacak. Literatürde Gaussian ile yapılmış çok sayıda benzer çalışmalara rastlamak mümkündür (Atalay vd, 2006; Sundaraganesan ve Joshua, 2006; Ye vd, 2006).

3.2. Yöntem

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün titreşim frekanslarını, bağ uzunlukları ve bağ açılarını tespit etmek için Gaussian 03 programını kullandık.

Serbest 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView programında çizilerek GAUSSIAN 03 paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki (enerji optimizasyonu yapılmış haldeki) bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşim dalga sayıları, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi B3LYP fonksiyoneli ile Ab-initio Hartree-Fock teorisi kullanılarak hesaplandı. Hesaplama HF ve B3LYP fonksiyonelleri için 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) temel setleri kullanıldı.

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

a. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi

b. 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.

c. 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.

d. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir (Kurt, 2003).

3.2.1. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları spektroskopik büyüklükten tayin etmede kullanılır. Bundan sonra teorik hesaplamalar diye adlandıracağımız bu metot moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar kısaca;

Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması;

Geometrik Optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır.

Frekans Hesabı; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

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

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Cook,1974). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler

mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

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

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

Ab initio metotlarda, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve bunu Hartree-Fock elde etmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, QCHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler

kullanılır. Çizelge 3.1 de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmiştir (Kurt, 2003).

3.2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji ifadeleri

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edileceği daha önce açıklandı. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör, ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Çizelge 3.1' de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, \mathcal{E} elektrik alan bileşenine karşılık gelir.

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı(Bahat, 2000; Pulay, 1987)

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \mathcal{E}_a}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \mathcal{E}_a \partial \mathcal{E}_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda raman şiddeti

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi

elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.2)$$

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, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Neon (Ne) atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz.

Atomik birimler cinsinden Neon (Ne) atomunun hesaplanmış enerjileri $E = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = 312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. [1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur] (Pulay, 1979; Blom ve Altona, 1976).

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar;

(a) Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,

(b) 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. Ayrıca Fonksiyonel kavramı da DFT’de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir (Kurt, 2003).

3.2.3. Hartree Fock Metodu

Kuantum mekaniğinde, tam olarak çözebildiğimiz tek atomik sistem Hidrojen (H) atomudur. Çok elektronlu atomları incelemek için ise dalga fonksiyonları türetilmiştir. İlk olarak Hartree, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşmuş dalga fonksiyonunu, birkaç yıl sonra Slater ve Fock, Slater determinantı da denilen dalga fonksiyonunu oluşturmuşlardır. Sistemin Schrödinger denklemi, kendi içinde tutarlı alan döngüsü içinde çözülür. Elde edilen dalga fonksiyonları atomdaki elektronları tarif eden en iyi dalga fonksiyonlarıdır.

Hartree-Fock, Öz Uyumlu Alan metodunun bir örneğidir. Hartree-Fock teorisi potansiyel bir alanda hareket eden çoğu elektronların tüm probleminde kolaylık sağlar. Temel fikir, bağımsız tek bir parça resminin en basitini elde etmektir.

Bu, Ritz titreşim ilkesinin özünü kastediyor ve tek parça durumunu örnek alarak yaklaşık olarak çoklu parçacıkların öz durumunun en iyisini araştırıyoruz.

Bir Z elektron sistemi (atom veya iyon) için Hamiltonien ;

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2m} - \frac{Z_e^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &= \sum_{i=1}^Z H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z V_{ij} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z | \Psi \rangle$ öz durumları ile verilir. (Yukarıdaki Hamiltonien zaten yaklaşıktır; çünkü atom çekirdeğini ihmal ettik.) İlk adımda bir çarpım ifadesi ile Z elektron dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak yazabiliriz.

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z | \Psi \rangle = \prod_{i=1}^Z \langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle \quad (3.4)$$

Fiziksel olarak, bu işlem çoklu elektron sisteminde her bir elektronun kendi dalga fonksiyonu tarafından tanımlandığını ima eder. Bu, herbir tek elektronun tüm diğer elektron ve çekirdeklerin yüzünden eşit bir potansiyele sahip olduğunu verir. Çünkü bizim dalga fonksiyonumuz $|\psi\rangle$ normalize edilmiş, tüm tek elektron dalga fonksiyonları $|\phi_i\rangle$ de normalize edilmiştir. Bu yüzden, Hamiltonienin beklenen değeri

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \sum_{i=1}^Z \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^Z \iint d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j \langle \phi_i | \vec{r}_i \rangle \langle \phi_j | \vec{r}_j \rangle \langle \vec{r}_i \vec{r}_j | \hat{V}_{ij} | \vec{r}_i \vec{r}_j \rangle \langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle \langle \vec{r}_j | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

ile verilir.

Ortonormal tek parça durumlarının ilave kısıtlama altında $\langle \phi_i | \vec{r}_i \rangle$ e uyması varyasyon değişimine neden olur.

$$\left(\hat{H}_j + \sum_{i \neq j=1}^Z \langle \phi_i | \hat{V}_{ji} | \phi_i \rangle \right) |\phi_j\rangle = \epsilon_j |\phi_j\rangle \quad (3.6a)$$

Her biri ayrı ayrı olarak yerine yazılırsa

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + e^2 \sum_{i \neq j=1}^Z \int d^3 \vec{r}_i \frac{|\langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) |\phi_j\rangle = \epsilon_j |\phi_j\rangle \quad (3.6b)$$

bu integral-diferansiyel eşitliği Hartree eşitliği olarak isimlendirilir. Her bir parçanın tüm diğer parçaların etkisindeki potansiyel terim integrali, Self-Consistent Field (SCF) metodunun (Öz-Uyumlu Alan) temeli, Öz-Uyum bir potansiyeli ile tahminen fiziksel bir sistem fikri ve Öz-Uyum potansiyelidir. Denklem (3.6), Coulomb potansiyelde hareket eden tek elektron ile tüm diğer elektronlar tarafından oluşan bir potansiyel çekimi tanımlar. Ama Öz-Uyum Potansiyeli,

$$V_{s.c.}(j) = e^2 \sum_{i \neq j=1}^Z \int d^3 \vec{r}_i \frac{|\langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (3.7)$$

(3.6) eşitliğini çözdükten sonra sadece anlıyoruzki, $e^2 |\langle \vec{r}_i | \phi_i \rangle|^2$ yük yoğunluğuna dayanır.

Toplam enerji E, Denklem (3.5) Hamiltonien beklenen değer ile verilir. Hartree eşitliğinin beklenen değeri Denklem (3.6), iki kez itici elektronik etkileşimi içerir, bu yüzden doğru toplam enerji ϵ_j tek parça enerjilerinin toplamı ile elde edilemez, ama

$$E = \sum_j \left(\epsilon_j - \frac{1}{2} \langle \varphi_j | V_{s.c.}(j) | \varphi_j \rangle \right) \quad (3.8)$$

eşitliği ile elde edilebilir.

Yukarıdaki Hartree çözümünde, fermion olan elektronları hesaba almıyoruz ve bu yüzden toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır. N, tek parça durumlu bir çarpımın antisimetrizasyonu, antisimetriğin yardımıyla elde edilebilir.

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^{P_i} \hat{P}_i \quad (3.9)$$

Burada \hat{P}_i , permütasyon operatörü ve toplam tüm mümkün permütasyonları sağlar. $(-1)^{P_i}$ değeri :

Permütasyon çift ise:	-1
Permütasyonun diğer durumlarında:	+1

Bu toplam, Slater determinantla ortonormalize tek parça durumlarının antisimetrik dalga fonksiyonunu

$$\langle \vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_n | \Psi_a \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle \vec{a}_1 | \phi_1 \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_1 \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_1 \rangle \\ \langle \vec{a}_1 | \phi_2 \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_2 \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \vec{a}_1 | \phi_N \rangle & \langle \vec{a}_2 | \phi_N \rangle & \dots & \langle \vec{a}_N | \phi_N \rangle \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

$\vec{a}_i = (\vec{r}_i, s_i)$ uzay ve spin koordinatları ile yazmak daha uygundur. Bu, en iyi Slater determinant için Self-Consistent Field teorisinin anlamını araştırdığımızı gösterir. Bu yüzden, Pauli ilkesi göz önünde bulundurulur ve değişen-potansiyel terim ilavesiyle Denklem (3.6)'daki Hartree eşitliğinden farklı, yukarıdaki Hartree-Fock eşitliğini titreşimsel işlemde elde ederiz.

Normalize olan Slater determinant kolayca doğrulanabilir. Hamiltonienin bir elektron kısmı için

$$\langle \Psi_a | \hat{H}_i | \Psi_a \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle \quad (3.11a)$$

dir ve elektron – elektron etkileşimi (karşılıklı etki)

$$\langle \Psi_a | \hat{V}_{i,j} | \Psi_a \rangle = \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_i, \phi_j \rangle - \langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_j, \phi_i \rangle \right) \quad (3.11b)$$

bu yüzden toplam enerji

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_i, \phi_j \rangle - \langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_j, \phi_i \rangle \right) \quad (3.11c)$$

olarak verilir (Lipscomb vd, 2002).

HF metoduna iki yaklaşım vardır;

a. Tamamen numerik yaklaşım: Çok elektronlu atomların orbitallerini türetmek için kullanılır, aynı zamanda moleküller için de bazı hartree fock programları vardır. Bununla birlikte bu metotlar oldukça hassastır.

b. Lineer cebir yaklaşımı: Orbitalerin taban fonksiyonlarının kombinasyonu ile oluşturulmasıyla. Bu metot çok daha popülerdir. Orbitalerin bazı taban fonksiyonlarının kümesine lineer olarak genişletilirler.

Bu zorluktan ve karmaşıklıktan kaçınmak için çok yıllardan beri elektron sistemlerinin tarifinde, dalga fonksiyonlarından ziyade elektron yoğunluğu tercih edilmektedir. Hartree-Fock yaklaşımında iki elektron integrallerinden dolayı hesap gücü bulunmamaktadır. Bununla birlikte Hartree-Fock metodu geometrilere oldukça başarılıyken, bağ oluşumu ya da kırılmasında başarısızdır.

3.2.4. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

DFT, Density Functional Teori (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un yayınladığı makale ile ortaya atılmıştır. Hohenberg ve Kohn şunları belirtmiştir:

a. Durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebiliri, örneğin enerji prensipte tam olarak sadece taban durum yoğunluğundan hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir.

b. Taban durum yoğunluğu prensipte sadece yoğunluğu içeren varyasyonel metodu kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

Bu teoremler çok orijinal bir mantık ile türetilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronlardan oluşmuş sistemin taban durumu çekirdeğin çeşitli konumları sonucu oluşmuştur. Sistem belirli bir çekirdek alanında elektron yoğunluğu dahil her şey sistemin toplam enerjisinin en düşük olması için kendilerini ayarlarlar.

Hohenberg ve Kohn daha ilginç bir soru sormuştur. Dış potansiyel tek olarak elektron yoğunluğundan hesaplanabilir mi? Taban durumundaki yoğunluğu biliyorsak çekirdeğin yerini bulabilir miyiz? Evet gerçekte bu dönüşüm bir sabit içinde doğrudur. Bunun önemi yoğunluğu bildiğimizde sistemle ilgili tüm bilgiye sahip olacağımızdır.

Yoğunluk N elektron sayısını belirler;

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.12)$$

$\rho(r)$ elektronların kinetik enerjisini ve elektronlar arasındaki etkileşim enerjisini de saptar yani taban durum enerjisi aşağıdaki enerji bileşenlerine sahip bir yoğunluk fonksiyoneli.

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{dış}[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (3.13)$$

İlave olarak, Hohenberg ve Kohn dış potansiyel fonksiyoneline göre ikincil olan bütün fonksiyonelleri bir araya toplayarak şöyle ifade etmiştir.

$$E[\rho] = V_{du}[\rho] + F_{hk}[\rho] = \int \rho(r) V_{du} dr + F_{hk}[\rho] \quad (3.14)$$

İkinci HK teoremi elektron yoğunluğu sunumunda varyasyon prensibini sağlar

$$\rho'(r) \geq 0 \quad (3.15)$$

$$\int \rho'(r) dr = N \quad (3.16)$$

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (3.17)$$

Doğru elektron sayısını temsil eden bir yoğunluk varlığında, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji taban durumunun doğru enerjisinden daha düşük olamaz (Gözüyaşaran, 2004).

3.2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga fonksiyonu için çok gruplu işlemci Hartree-Fock formalizmde bir Slater determinant formunda yazılır ve çözüm bir Öz - Uyum yoluyla elde edilir. Hartree fikrine benzer olarak, elverişli bir bağımsız parçacık Hamiltonienini burada türetilir. Daha sonra çözümler,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \vec{r} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \vec{r} \rangle \quad (3.18)$$

Toplam sanki tek parça Hamiltonieninin enerjisinde, en düşük $|\psi_k\rangle$ N spin-orbitallerini topladığı durumlardaki yoğunlukta Öz-Uyumludurlar(Self-Consistent).

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} + \int d^3 r_n(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[n] \right] \langle \vec{r} | \psi_k \rangle = \epsilon_k \langle \vec{r} | \psi_k \rangle \quad (3.19)$$

dir. N, sistemde elektronların sayısını gösterir ve buradaki

İlk üç terim sırasıyla kinetik enerji Öz-Uyum Potansiyel, çekirdek ve elektron arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Bu yüzden, bu eşitlik Hartree eşitliğine uyan sadece karşılıklı değişim ve etkileşim potansiyeli $V_{xc}[n]$ ' den farklıdır.

Malesef kinetik enerjinin yoğunlukla ilişkili ifadesi yeterli doğrulukla bilinmemektedir. Diğer taraftan kinetik enerji dalga fonksiyonundan kolaylıkla hesaplanır. Bu nedenle Kohn-Sham 1965 yılına dalga fonksiyonuyla yoğunluk

yaklaşımını bir araya getiren bir metot önerdiler. Yoğunluk, toplam enerjiyi hesaplamak için de kullanılabilir ancak kinetik enerji, yoğunluk yerine karşılık orbitallerden hesaplanır. Burada, Kohn Sham orbitalleri türetilir ve yoğunluğu hesaplamak için kullanılır.

Çoklu elektron sisteminin toplam enerjisi Denklem (3.20) eşitliğinde verilir.

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + E_{xc}[n] - \int d^3r V_{xc}[n](\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (3.20)$$

$V_{xc}[n]$, fonksiyonel türev ile tanımlanır.

$$V_{xc}[n](\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{xc}[n] \quad (3.21)$$

Bu eşitlikler ilk olarak Kohn-Sham tarafından elde edildi.

Yoğunluk fonksiyonu gibi temel hal enerjisi de, yoğunluk fonksiyonel metoduna başvurmak için bilinmesi gerekir. Yukarıdaki Denklem (3.21)' in Hartree-Fock teorisinden farkı bölgesel yoğunluğun fonksiyonu olan değişim-etkileşim terimi ile Hartree-Fock potansiyelinin yerdeğiştirmesidir. $E_{xc}[n]$, Değişim-etkileşim fonksiyonelinin formu tam olarak bilinmemektir. En basit yaklaşığı bölgesel yoğunluk yaklaşığıdır (LDA).

$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$, tek parça değişim-etkileşim enerjisi bölgesel yoğunluk yaklaşığında homojene bir gaz elektron ile tahmin edilen \vec{r} pozisyonunda bölgesel(local) alınır.

$$E_{xc}^{LDE} = \int d^3r \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Homojene bir gaz elektron için tek parça değişim-etkileşim enerjisi, değişim ε_x ve etkileşim ε_c kısmına ayrılabilir.

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (3.23)$$

r_s yarıçapı, Wigner-Seitz ile, elektron yoğunluğunu yeniden yazarsak,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (3.24a)$$

ve

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^2 / 3 \frac{1}{r_s} \quad (3.24b)$$

olur ve Monte Carlo ölçümleri

$$\varepsilon_c = \left\{ \begin{array}{ll} -0,1423(1+1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334 r_s)^{-1} & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln(r_s) - 0,0116 r_s + 0,0020 r_s \ln(r_s) & r_s < 1 \end{array} \right\} \quad (3.25)$$

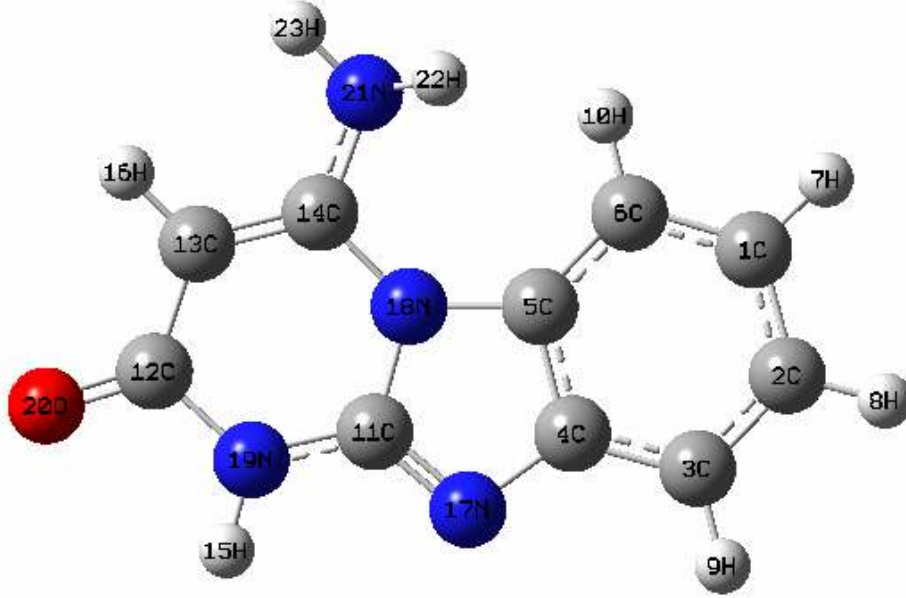
ile elde ederiz. Buradan potansiyel ve değişim-etkileşim enerji terimi hesaplayabiliriz ve

$$\begin{aligned} V_{xc}^{LDA}[n](\vec{r}) &= \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} E_{xc}^{LDA} \\ &= \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + \left(\frac{\varepsilon_{xc}[n]}{dn} \right)_{n=n(\vec{r})} n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

olur. Tabii ki, LDA sadece bir çift etkileşim terimleri ve yoğunlukta gradyant terimleri ile daha fazla geliştirilebilen kaba bir yaklaşıktır.

4.BULGULAR

Ürün molekülün geometrik şekli Gaussview 03 görüntüleme ve düzenleme programı yardımıyla oluşturuldu (Bkz. Şekil. 4.1).



Şekil 4.1. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülü

Hesaplama HF ve B3LYP fonksiyonelleri 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311(d) temel setleri seçilerek molekül optimize edilerek frekans hesabı yapıldı. Bu teorik hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları 0.9085 (HF/3-21G), 0.9649 (B3LYP/3-21G), 0.8929 (HF/6-31G(d)), 0.9613 (B3LYP/6-31G(d)), 0.9026 (HF/6-31G(d,p)), 0.9608 (B3LYP/6-31G(d,p)), 0.9044 (HF/6-311G(d)) ölçekleme faktörleriyle çarpılarak elde edildi. Elde edilen bu frekanslar deneysel frekanslarla karşılaştırıldı (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3). Çıkış dosyasından moleküle ait koordinasyon modları, titreşim frekansları, bağ açıları ve bağ uzunlukları kaydedildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3' de verildi.

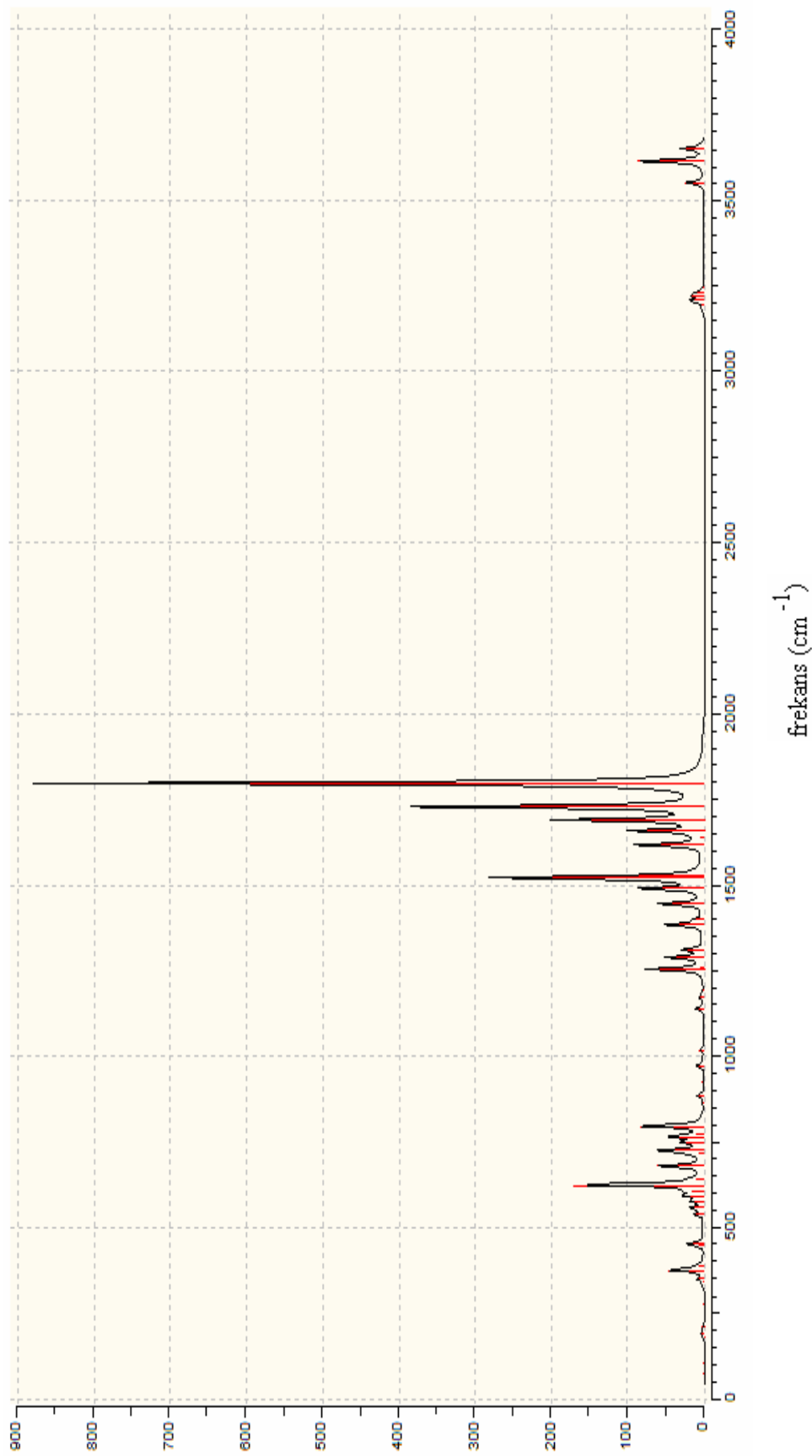
Şekil 4.2' de ise 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün DFT/6-31(d) optimizasyonu için çizgi spektrumu gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Bağ Açısı Parametreleri

A-B-C	BAĞ AÇILARI (°)							
	HF				DFT(B3LYP)			
	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311(d)G	3-21G	6-31(d)G	6-31(d,p)G	6-311(d)G
C2-C1-C6	121,26	121,34	121,35	121,31	121,21	121,38	121,38	121,36
C2-C1-H7	119,65	119,61	119,60	119,63	119,68	119,66	119,65	119,65
C6-C1-H7	119,08	119,05	119,05	119,06	119,10	118,95	118,96	118,98
C1-C2-C3	120,85	121,11	121,12	121,08	121,02	121,22	121,24	121,19
C1-C2-H8	119,42	119,30	119,29	119,32	119,35	119,29	119,27	119,29
C3-C2-H8	119,72	119,59	119,59	119,60	119,62	119,48	119,48	119,52
C2-C3-C4	118,38	118,20	118,19	118,24	118,62	118,36	118,35	118,42
C2-C3-H9	121,90	121,73	121,75	121,72	121,77	121,76	121,78	121,78
C4-C3-H9	119,72	120,06	120,06	120,03	119,60	119,87	119,87	119,80
C3-C4-C5	120,56	120,17	120,18	120,16	120,00	119,82	119,81	119,81
C3-C4-N17	129,02	128,59	128,58	128,66	128,93	128,58	128,59	128,72
C5-C4-N17	110,41	111,23	111,22	111,16	111,06	111,59	111,58	111,45
C4-C5-C6	121,27	122,05	122,04	122,04	121,38	122,05	122,06	121,98
C4-C5-CN18	104,64	104,03	104,04	104,03	104,65	104,21	104,22	104,21
C6-C5-N18	134,05	133,89	133,89	133,90	133,94	133,71	133,69	133,77
C1-C6-C5	117,63	117,10	117,10	117,14	117,71	117,12	117,11	117,19
C1C6-H10	119,69	120,14	120,11	120,06	119,72	120,11	120,11	119,97
C5-C6-H10	122,62	122,72	122,75	122,76	122,49	122,70	122,71	122,76
N17-C11-N18	113,59	114,98	114,97	114,98	113,56	114,66	114,64	114,52
N17-C11-N19	128,18	126,88	126,84	126,78	128,38	127,46	127,45	127,53
N18-C11-N19	118,21	118,13	118,19	118,24	118,05	117,88	117,90	117,95
C13-C12-N19	114,12	114,25	114,35	114,22	113,51	113,81	113,87	113,76
C13-C12-O20	125,93	125,44	125,42	125,40	126,69	126,12	126,10	126,13
N19-C12-O20	119,92	120,28	120,21	120,35	119,78	120,05	120,01	120,09
C12-C13-C14	122,83	121,87	121,84	121,92	123,72	122,67	122,66	122,79
C12-C13-H16	116,72	117,09	117,13	117,03	116,29	116,84	116,86	116,62
C14-C13-H16	120,39	121,01	120,98	121,01	119,94	120,44	120,44	120,55
C13-C14-N18	119,16	119,66	119,61	119,61	118,73	119,23	119,18	119,17
C13-C14-N21	124,07	124,39	124,36	124,41	124,59	124,61	124,65	124,63
N18-C14-N21	116,76	115,94	116,01	115,96	116,69	116,13	116,14	116,17
C4-N17-C11	105,69	104,59	104,60	104,67	104,97	104,25	104,26	104,51
C5-N18-C11	105,60	105,13	105,13	105,12	105,71	105,26	105,27	105,28
C5-N18-C14	133,49	133,60	133,58	133,61	133,31	133,43	133,40	133,45
C11-N18-C14	120,91	121,27	121,27	121,26	120,96	121,26	121,28	121,24
C11-N19-C12	124,52	124,61	124,52	124,51	124,78	124,92	124,87	124,85
C11-N19-H15	117,90	117,78	117,81	117,76	118,14	117,88	117,91	117,87
C12-N19-H15	117,56	117,58	117,64	117,69	117,07	117,20	117,21	117,27
C14-N21-H22	120,70	114,96	115,31	114,92	120,18	115,29	115,45	115,80
C14-N21-H23	118,81	113,31	113,67	113,35	118,61	113,50	113,74	114,07
H22-N21-H23	117,27	111,59	112,30	111,57	117,51	111,99	112,47	112,35

Çizelge 4.2. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Bağ Uzunluk Parametreleri

BAĞ UZUNLUKLARI (Å)								
A-B	HF				DFT/B3LYP			
	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G(d)	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G(d)
C1-C2	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40
C1-C6	1,38	1,38	1,38	1,38	1,40	1,40	1,40	1,39
C1-H7	1,07	1,07	1,08	1,07	1,08	1,09	1,09	1,08
C2-C3	1,38	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C2-H8	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08	1,09	1,09	1,08
C3-C4	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,39
C3-H9	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,09	1,08	1,08
C4-C5	1,40	1,40	1,40	1,39	1,42	1,42	1,42	1,42
C4-N17	1,40	1,39	1,39	1,39	1,41	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,38	1,39	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C5-N18	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
C6-H10	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
C11-N17	1,29	1,28	1,28	1,27	1,31	1,30	1,30	1,30
C11-N18	1,40	1,38	1,38	1,38	1,42	1,40	1,40	1,40
C11-N19	1,35	1,36	1,35	1,35	1,36	1,36	1,36	1,36
C12-C13	1,44	1,45	1,45	1,45	1,44	1,45	1,45	1,45
C12-N19	1,40	1,39	1,39	1,39	1,43	1,41	1,41	1,41
C12-O20	1,22	1,20	1,20	1,19	1,24	1,22	1,22	1,22
C13-C14	1,35	1,34	1,35	1,34	1,37	1,37	1,37	1,36
C13-H16	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
C14-N18	1,38	1,38	1,38	1,38	1,40	1,39	1,39	1,39
C14-N21	1,36	1,37	1,37	1,37	1,37	1,38	1,38	1,38
H15-N19	1,00	1,00	1,00	0,99	1,02	1,01	1,01	1,01
N21-H22	0,99	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01
N21-H23	1,00	1,00	1,00	0,99	1,01	1,01	1,01	1,01



Şekil 4.2. 4-amino-1H-benzotriazol[4,5]imidazol[1,2- α]pyrimidin-2-one molekülünün DFT/6-31(d) optimizasyonu için teorik IR spektrumu

Çizelge 4.3. Amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one Molekülünün DFT ve HF Metodunda Hesaplanan Titreşim Frekansları İle Deneysel Titreşim Frekanslarının Karşılaştırılması

A-B	Deneysel	HF ^(a)	DFT/B3LYP ^(b)	HF ^(c)	DFT/B3LYP ^(d)	HF ^(e)	DFT/B3LYP ^(f)	HF ^(g)	DFT/B3LYP ^(h)
Mod		3-21G	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d)	6-311G(d)
1		74,04	72,48	68,31	68,88	69,20	68,98	68,17	68,79
2		112,46	108,45	94,34	97,68	95,42	97,90	94,83	99,11
3		186,88	185,12	174,93	173,24	176,95	173,33	175,17	173,31
4		204,48	196,91	183,93	182,84	185,94	183,04	183,95	182,66
5		207,57	201,84	200,35	202,14	202,87	201,96	202,20	202,29
6		300,13	283,14	265,05	263,06	267,74	262,46	266,12	263,46
7		316,07	318,04	329,59	328,23	333,85	328,11	333,82	329,75
8		351,14	347,88	336,63	336,50	341,25	336,02	341,47	336,92
9		376,70	368,59	349,13	361,38	353,80	360,40	354,06	362,12
10		383,23	374,03	369,70	373,60	374,05	372,54	374,14	374,84
11		440,30	432,10	434,52	430,48	439,18	429,34	439,57	429,59
12		482,23	456,06	438,03	434,72	442,81	434,21	443,17	437,93
13		523,09	489,66	517,62	517,93	523,39	517,30	523,01	521,15
14		534,28	524,33	535,57	535,52	541,26	534,91	541,56	539,23
15		557,76	545,72	561,29	555,65	565,86	553,63	569,96	561,18
16		604,25	588,10	574,01	570,50	579,07	567,94	582,95	576,75
17		607,94	591,73	582,46	581,90	588,64	581,06	590,88	588,50
18		633,45	618,22	612,01	600,96	611,20	594,25	623,67	611,83
19		674,57	646,28	622,73	618,01	628,37	616,31	629,57	621,51
20		700,86	674,22	673,94	653,07	674,79	646,13	681,56	652,04
21		707,35	689,49	685,20	686,23	691,74	685,01	691,42	688,31
22		761,24	732,75	731,55	688,61	730,53	687,49	745,42	703,72
23		782,52	745,93	735,14	696,75	740,52	690,08	749,10	709,61
24		807,29	755,69	739,14	720,57	747,01	719,63	750,17	723,25

PARMAK İZİ BÖLGESİ

Çizelge 4.3. (devam)

		PARMAK IZI BÖLGESİ										
25	833,45	778,60	744,19	735,05	751,59	734,61	755,39	743,39				
26	849,05	795,99	761,17	740,95	768,84	740,07	771,07	746,06				
27	857,80	843,79	799,77	765,68	802,00	762,00	811,31	780,20				
28	915,26	857,12	851,78	830,50	860,59	830,25	860,09	829,71				
29	943,36	879,09	868,69	850,17	877,18	848,88	872,56	854,51				
30	948,66	925,26	938,87	889,98	947,04	893,81	946,91	892,16				
31	993,33	941,97	946,29	935,13	957,46	931,29	949,29	936,66				
32	1016,13	980,51	979,84	937,27	988,83	940,07	986,88	937,29				
33	1033,26	990,66	988,51	979,02	999,18	976,71	987,65	982,57				
34	1056,97	1018,74	1009,64	1013,28	1018,23	1009,72	1015,52	1012,31				
35	1072,19	1034,89	1051,29	1049,55	1060,05	1045,40	1057,82	1051,08				
36	1103,20	1088,76	1095,10	1096,15	1099,72	1089,79	1102,61	1096,56				
37	1138,84	1129,34	1109,60	1127,09	1117,82	1121,04	1112,36	1127,71				
38	1163,87	1166,49	1131,42	1147,80	1137,42	1141,74	1141,89	1147,59				
39	1192,72	1182,68	1204,27	1205,74	1216,34	1200,94	1211,88	1199,59				
40	1217,35	1202,92	1207,86	1210,76	1219,49	1206,90	1215,28	1209,46				
41	1232,65	1217,56	1233,34	1239,24	1240,73	1234,98	1240,62	1238,94				
42	1288,67	1276,54	1257,43	1260,59	1269,05	1257,13	1267,80	1259,30				
43	1293,87	1294,31	1276,70	1284,21	1287,68	1278,34	1286,98	1285,77				
44	1332,80	1314,20	1298,33	1330,83	1309,25	1323,34	1308,72	1335,54				
45	1354,33	1334,29	1366,58	1345,27	1376,82	1342,98	1383,74	1341,81				
46	1424,29	1385,49	1410,24	1389,50	1422,18	1385,24	1423,97	1393,28				
47	1454,45	1427,12	1453,61	1432,39	1466,44	1426,97	1464,62	1429,52				
48	1477,79	1445,85	1466,78	1462,00	1479,03	1457,83	1475,49	1458,53				
49	1493,51	1473,87	1475,83	1465,34	1489,53	1460,46	1487,24	1463,11				
50	1566,67	1531,57	1573,51	1554,76	1585,93	1550,08	1583,23	1551,75				
51	1594,80	1564,46	1595,66	1578,38	1611,63	1574,81	1606,44	1574,77				
52	1613,98	1587,10	1608,13	1594,56	1618,38	1584,71	1621,55	1594,35				
53	1664,78	1636,95	1644,61	1625,31	1648,37	1611,15	1672,39	1638,53				

Çizelge 4.3. (devam)

54	NH ₂ bükülme	1600-1540 ^(*)	1857,89	1651,61	1683,60	1662,11	1699,35	1658,24	1700,30	1664,89
55	C=O gerilme	1686,00 ^(**)	1916,59	1692,87	1763,96	1727,94	1781,68	1725,70	1768,72	1716,97
56	Aromatik-H gerilme	3079,00 ^(**)	3364,16	3088,53	3005,49	3068,47	3022,94	3063,93	3022,78	3063,50
57			3381,07	3102,15	3020,74	3082,56	3038,63	3077,93	3038,74	3078,00
58			3402,52	3118,09	3035,68	3096,68	3054,15	3091,65	3053,98	3091,66
59			3418,51	3122,70	3053,47	3105,13	3071,98	3099,83	3070,29	3100,89
60	C-H gerilme	3000-2900 ^(*)	3437,97	3150,88	3055,85	3120,95	3076,98	3116,77	3072,82	3112,46
61	NH ₂ simetrik gerilme	3299 ^(***)	3795,04	3428,29	3387,81	3414,10	3437,37	3429,74	3445,27	3445,98
62	NH gerilme	3214,00 ^(**)	3797,58	3429,46	3447,89	3474,99	3497,31	3490,29	3513,63	3502,04
63	NH ₂ asimetrik gerilme	3370 ^(***)	3915,09	3537,93	3477,74	3510,17	3536,17	3534,61	3531,67	3540,82

(a) Skala faktörü= 0.9085 (Foresman, 1996)

(b) Skala faktörü= 0.9649 (Nist, 2007)

(c) Skala faktörü= 0.8929 (Foresman, 1996)

(d) Skala faktörü= 0.9613 (Foresman, 1996)

(e) Skala faktörü= 0.9026 (Nist, 2007)

(f) Skala faktörü= 0.9608 (Nist, 2007)

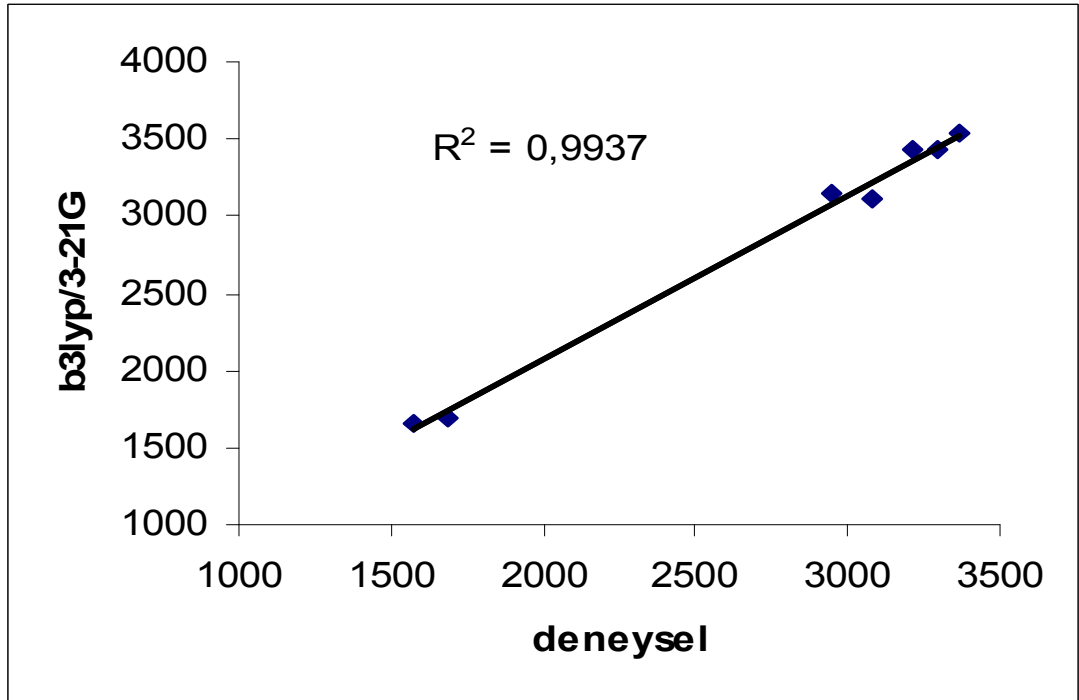
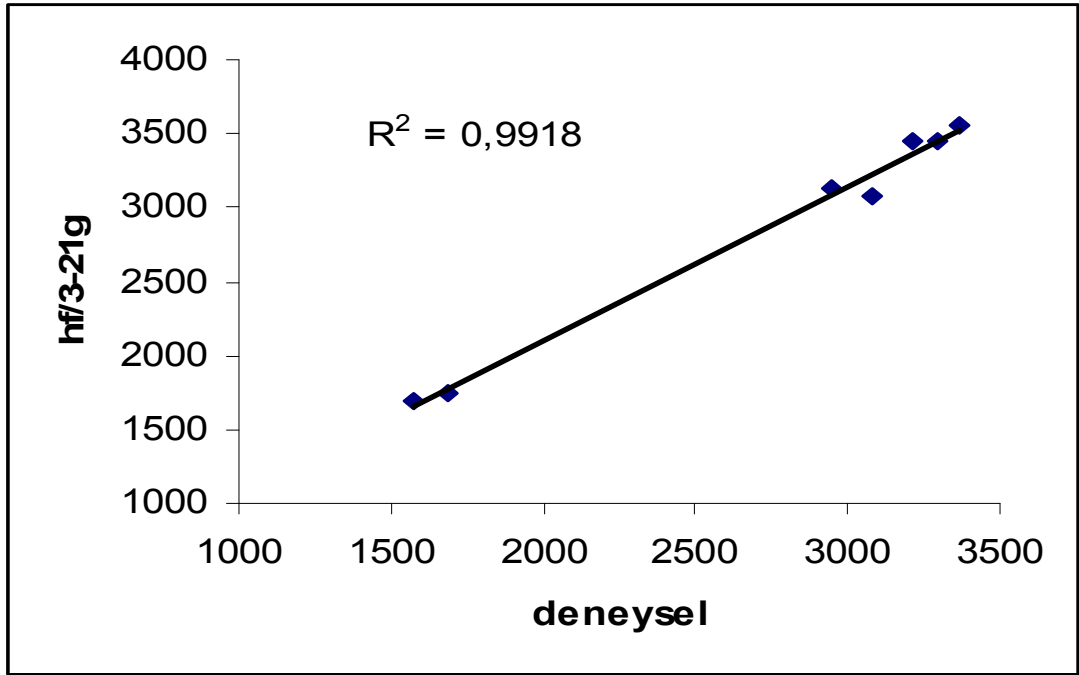
(g) Skala faktörü= 0.9044 (Nist, 2007)

(h) Skala faktörü= 0.9608 (Nist, 2007)

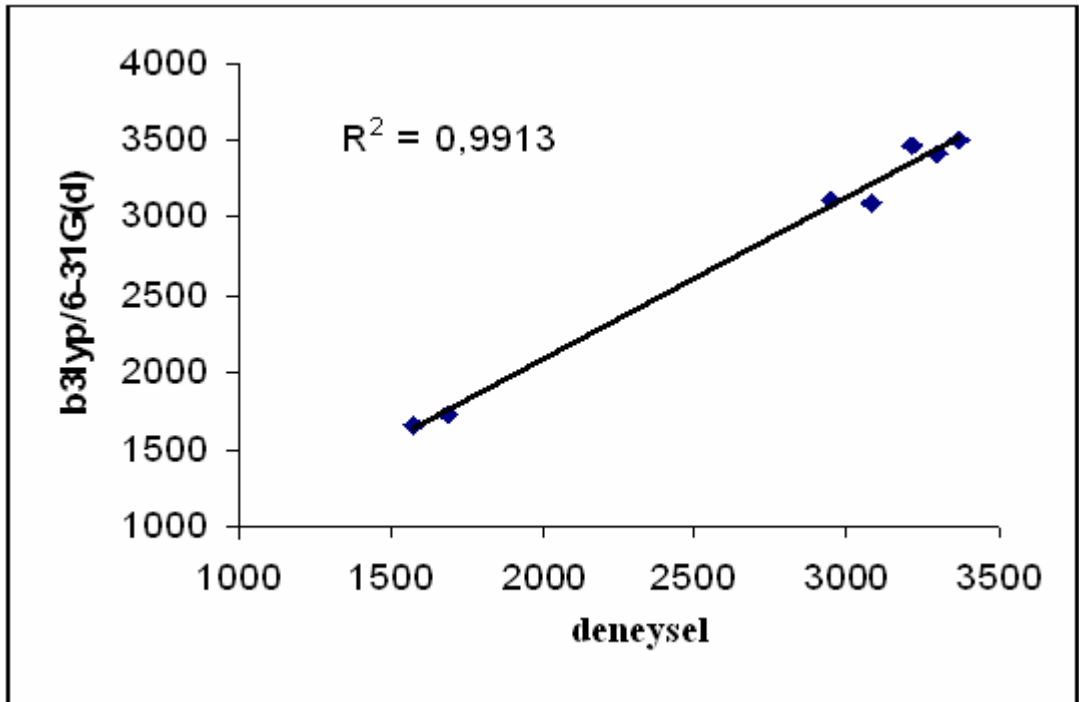
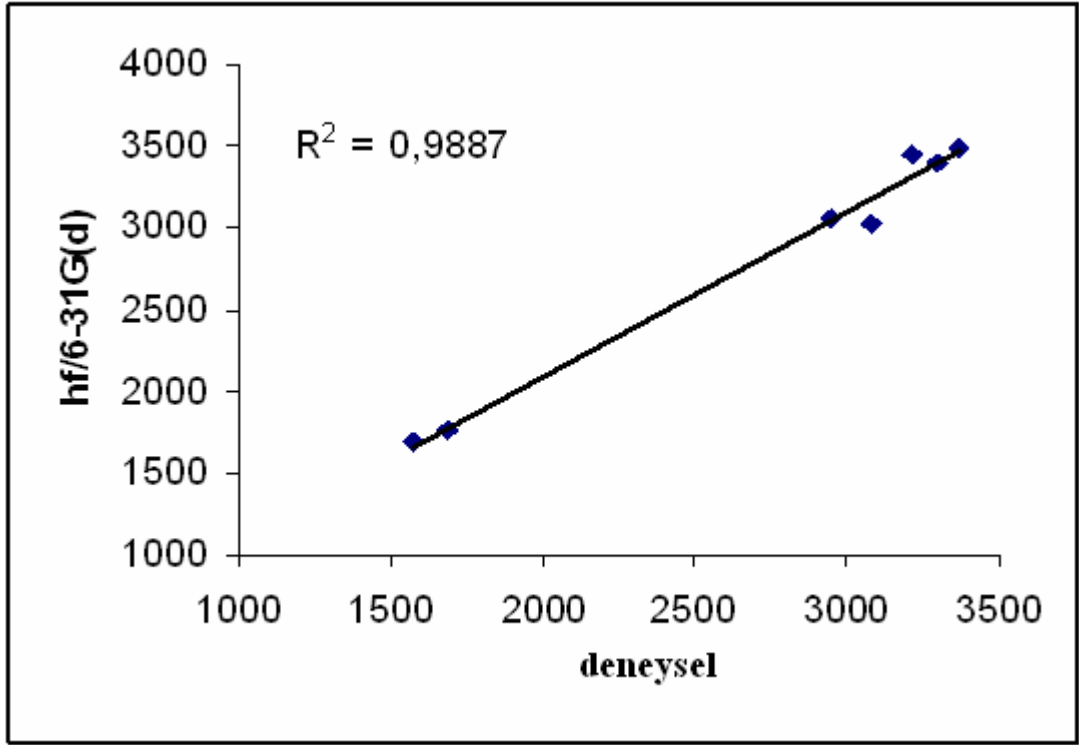
(*) (Rao, 1963)

(**) (Karci, 2005)

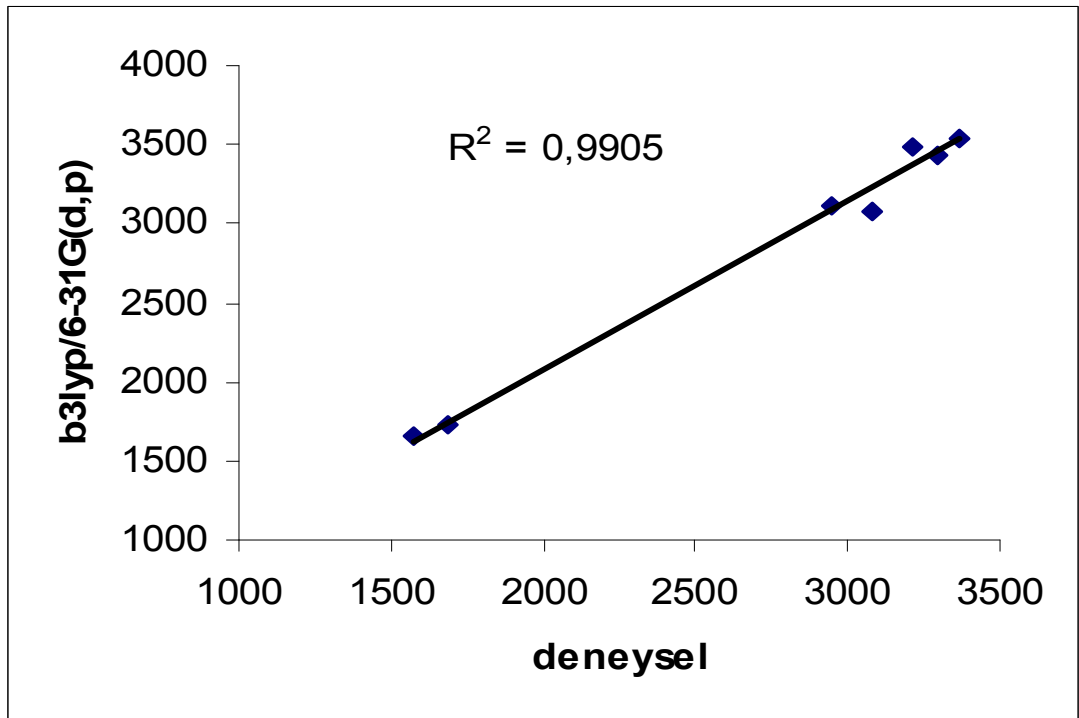
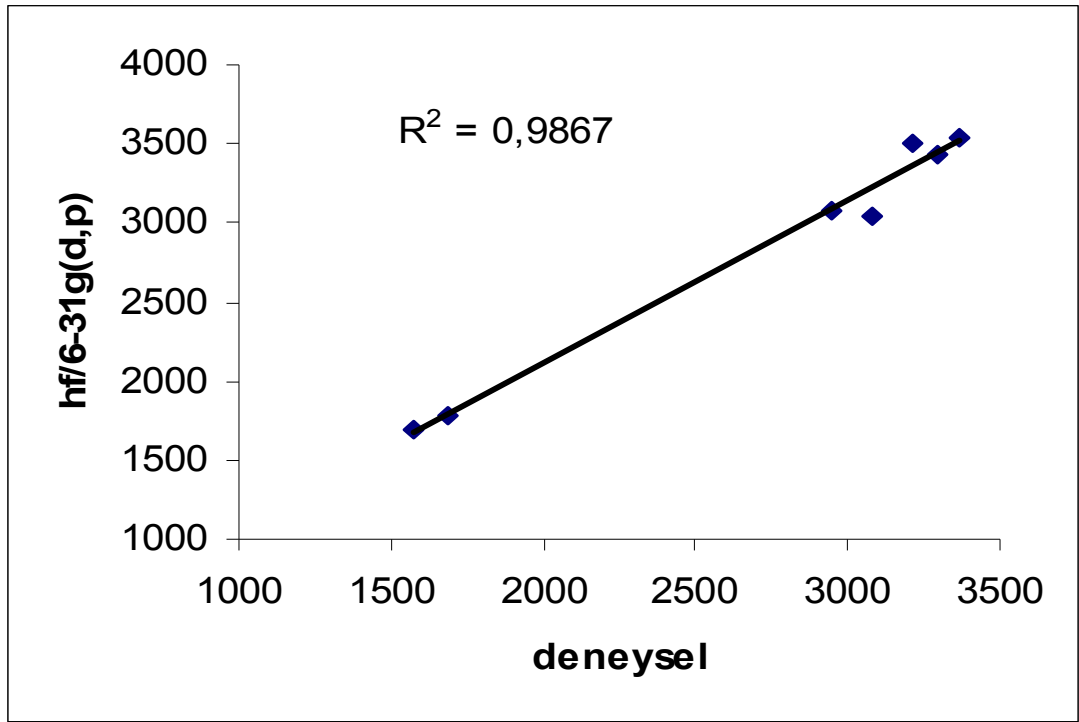
(***) (Dege vd, 2004)



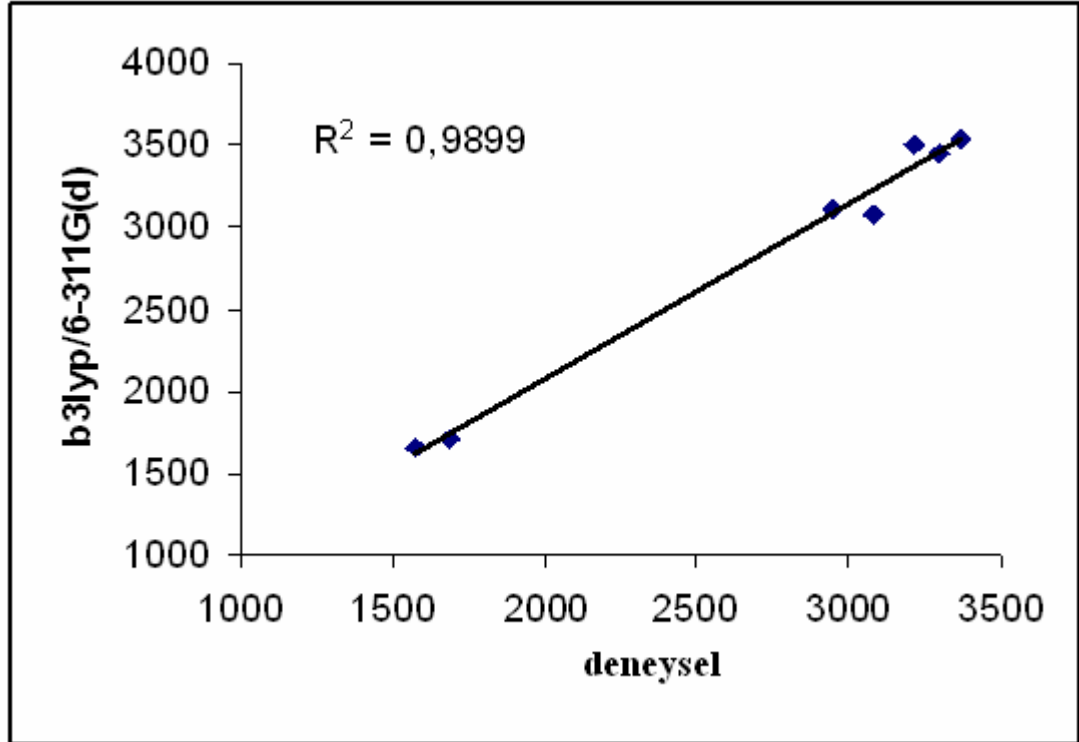
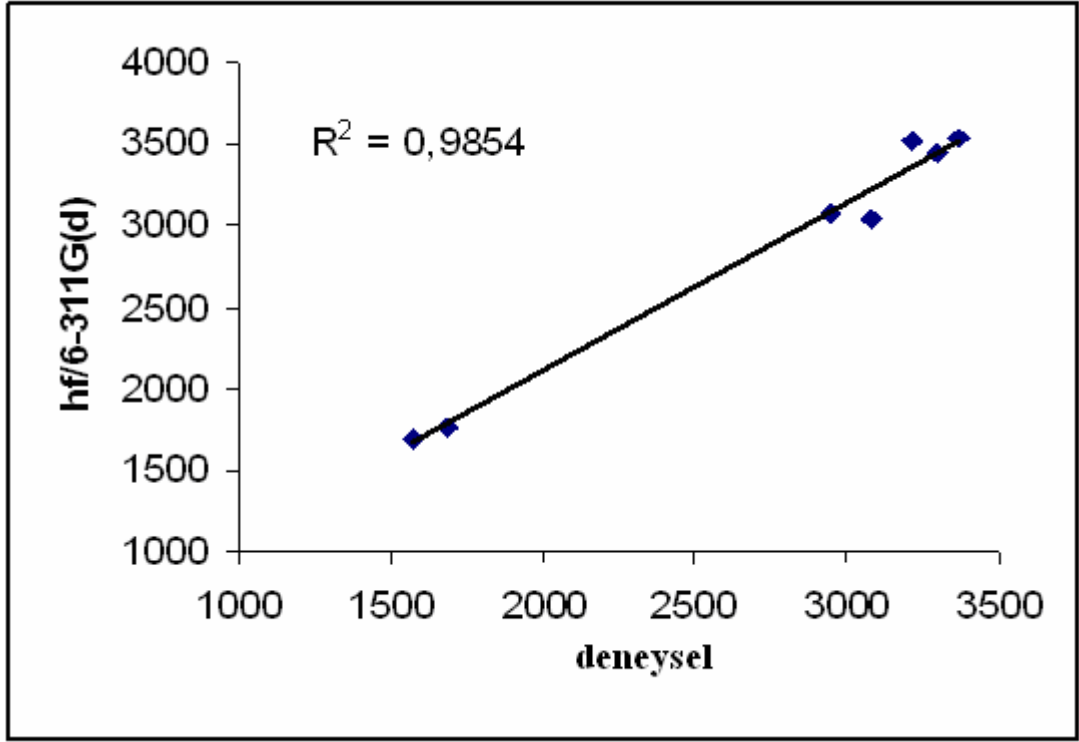
Şekil 4.3. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/3-21G) ve b3lyp/3-21G) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 4.4. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-31G(d) ve b3lyp/6-31G(d)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 4.5. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-31G(d,p) ve b3lyp/6-31G(d,p)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 4.6. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün teorik olarak (HF/6-311G(d) ve b3lyp/6-311G(d)) hesaplanan ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Moleküler yapı çalışmalarında önce deneysel sonuçlar elde edilir. Kuantum mekaniksel hesaplama teknikleri ile elde edilen sonuçlarla desteklenir. Kuantum mekaniği bu konuda kendini ispatlamıştır.

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülü düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup, $3N-6=63$ (N: atom sayısı) serbest titreşim moduna sahiptir (Bkz. Çizelge 4.3).

Üzerinde çalıştığımız numunenin deneysel olarak sadece titreşim frekansları elde edilmiştir, fakat bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerine literatürde henüz bir çalışmaya rastlanmıştır. O nedenle burada üzerinde çalıştığımız moleküle ait yalnızca titreşim frekanslarının bir kısmı deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Fakat bağ açıları ve bağ uzunluklarının yalnızca teorik sonuçları verildi. Başka bir molekül için hesaplanmış teorik bazı bağ açı ve bağ uzunluk değerleri ile deneysel uyum sağlamış değerler ile molekülümüz için elde ettiğimiz teorik bağ açı ve bağ uzunluk değerlerini aşağıda karşılaştırıldı.

Şekil 4.2 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün DFT/6-31(d) optimizasyonu için çizgi spektrumunu göstermektedir. Çizelge 4.3. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülünün deneysel ve hesaplanan teoriksel titreşim frekanslarını göstermektedir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 göz önüne alınarak deneysel titreşim frekansları ile hesaplanan titreşim frekansları karşılaştırıldı. Korelasyon grafiklerine bakarak sonuca karar verilecek. Korelasyon grafikleri Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6' da verilmiştir.

Şimdi 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1*H*) molekülünün HF ve Yoğunluk Fonksiyon metodları ile moleküler yapısı ve titreşim spektrum çalışması incelenecek. Bu çalışmadaki bulunan değerler ile kendi molekülümüz için elde ettiğimiz değerler karşılaştırılacak.

1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) molekülünün teorik olarak Gussian 03 ile titreşim frekansları hesaplanmış. Hesaplama HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) temel setleri kullanılmış. NH₂ asimetrik gerilme titreşim frekansı HF için 3395 ve B3LYP için 3366 cm⁻¹, NH₂ simetrik gerilme titreşim frekansı HF için 3374 ve B3LYP için 3297 cm⁻¹, CH gerilme titreşim frekansı HF için 3129, 3106, 3163 cm⁻¹ ve B3LYP için 3107, 3101, 3091 cm⁻¹, C=O gerilme titreşim frekansı HF için 1764, 1728 ve B3LYP için 1725 cm⁻¹ elde edilmiş (Atalay vd, 2006). Bu titreşim frekans değerleri, 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one molekülümüze ait elde ettiğimiz titreşim frekans değerleri ile uyum göstermektedir.

Çizelge 4.2 molekülümüzün hesaplanan bağ uzunluklarını vermektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, kullanılan tüm kuantum mekaniksel yöntemler için hemen hemen aynı bağ uzunlukları elde edildiği görülmektedir (Bkz. Çizelge 4.2).

1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) molekülünün teorik olarak Gussian 03 ile bağ uzunlukları hesaplanmış. N-C molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.369 ve B3LYP için 1,371 Å, C-O molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.205, 1.210 ve B3LYP için 1.220, 1.223 Å, C-C molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.490, 1.495, 1.501 ve B3LYP için 1.486, 1.498, 1.500 Å hesaplanmış (Atalay vd, 2006). 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one molekülümüz için bu bağ uzunluğu değerleri şöyledir: N19-C12 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.39 ve B3LYP/6-31G(d) için 1.41 Å, C12-O20 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.20 ve B3LYP/6-31G(d) için 1.22 Å, C4-C5 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.40 ve B3LYP/6-31G(d) için 1.42 Å, C12-C13 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.45 ve B3LYP/6-31G(d) için 1.45 Å, C1-C2 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.39 ve B3LYP/6-31G(d) için 1.40 Å değerleri elde edildi. 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) molekülü ile 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one molekülü için hesaplanan teorik bağ uzunluk değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 molekülümüzün hesaplanan bağ açılarını vermektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, kullanılan tüm kuantum mekaniksel yöntemler için hemen hemen aynı bağ uzunlukları elde edildiği görülmektedir (Bkz. Çizelge 4.2).

1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülünün teorik olarak Gaussian 03 ile bağ açıları hesaplanmış. C-N-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 122.05 ve B3LYP için 122.06°, O-C-N molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 124.93 ve B3LYP için 125.99°, C-C-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 115.30 ve B3LYP için 115.78°, O-C-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 120.68 ve B3LYP için 120.04° hesaplanmış. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülümüz için bu bağ açısı değerleri şöyledir: C11-N19-C12 molekülleri arasındaki bağ açısı HF/6-31G(d) için 124.61° ve B3LYP/6-31G(d) için 124.92° dir, O20-C12-N19 molekülleri arasındaki bağ açısı HF/6-31G(d) için 120.28 ve B3LYP/6-31G(d) için 120.05° dir, C12-C13-C14 121.87 ve B3LYP/6-31G(d) için 122.67° elde edildi. 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülü ile 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülü için hesaplanan teorik bağ açı değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pirimidin-2-one molekülümüzün atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve infrared titreşim frekansları GAUSSIAN 03 paket programı yardımıyla Hartree- Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde (DFT) B3LYP fonksiyonelleri için 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parametreler için iki teorideki fonksiyonelle istatistiksel olarak karşılaştırma yapmak için deneysel ve teorik parametrelerin korelasyon grafikleri kullanıldı. Frekanslar için düzenlenen korelasyon grafiklerine göre (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6), teorik titreşim frekansları deneysel sonuçlarımızla karşılaştırıldı, literatürdeki hata payı ölçüsünde B3LYP metodunda daha uyumlu sonuçlar vermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Albert., N.L., Keiser, W.E. and Szymanski, H.A., 1970. IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- Atalay, Y., Yakupođlu F., Sekerci, M., 2006. The molecular structure and vibrational spectra of 1-amino-5-phenylpyrimidin-2(1H) by Hartree-Fock and density functional methods. Elsevier, 65, 964-968.
- Atkins, PWA., 1996. Molecular Quantum Mechanics. Indiana University. Oxford.
- Bahat, M., 2000. Doktora Tezi. Gazi Univ. Fen Bil. Enst. Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1995. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Pub.Corn.Lmt., New Delhi.
- Blom, C. E., Altona, C., 1976. Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray Structure determinations and empirical valence-force calculations, Mol, Phys., 31,1377.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1964. Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. Academic pres, New York.
- Cook, DB., 1974. Ab-initio Valence Calculations in Chemistry. John Wiley and Sons Inc. New York.
- Davies, M.,1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, London.
- Dege, N., Őekerci M., Őetin, A., Dinđer, M., Gölcan, M., Cansız, A., Büyükgüngör, O., 2004. Acta Cryst. E60, 2476.
- Erdik, E., 1998. Organik Kimya'da Spektroskopik Yöntemler. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Eberhard, K. U., 1999. Density Functional Theory. Plenium Press, Gross.

- Foresman, B.J., 1996, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc., U.S.A..
- Gala, D., DiBenedetto D.J., Kugelman M., 2003. Tetrahedron Letters. 44, 2721.
- Gans, P., 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall. London.
- Gill, P. M. W., DFT, HF and self consistent field. Enc. of Comp. Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York.
- Ho Y.W., Yao C.T., 2003. Journal of the Chinese Chemical Society. 50, 283.
- Ho, Y.W., 2005. Dyes and Pigments. 64,223.
- Jensen, F., 1999. Introduction to Computational Chemistry. John- Wiley and Sons Inc. New York.
- Karçıl, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Tilki, T., 2006. Synthesis of 4-amino-1h-benzo[4,5]imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: Phenylazo derivatives. Dyes and Pigments, 71, 90-96.
- Köksal, F., 1989. Atom ve molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Kurt, M., 2003. Bazı Metal(I I) Benzimidazol Bileşiklerin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 112s, Ankara.
- Lipscomb, W. N., Prigogine, I., 2002. Numerical Quantum Dynamics. Kluwer Academic Publishers, New York.
- Nag J.K., Santra P.K., Sinha C., Liao F.L., Lu T.H., 2001. Polyhedron. 20, 2253.
- Nakamoto, K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 5th ed., Wiley, New York.

Pulay, P., 1979. An efficient ab initio gradient program. Theoret. Chim. Acta, 50, 299.

Pulay, P., 1987. Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11, Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York.

Rao , C., 1963. Chemical Application of Infrared Spectroscopy. Academic Press mc. NewYork.

Sundaraganesan, N., Joshua, B.D., 2006, Vibrational spectra and fundamental structural assignments from HF and DFT calculations of methyl benzoate. Elsevier, 7.

Uyar, T., 1998. Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Ankara.

Ye, Y., Ruan, M., Song, Y., Li, Y., Xie, W., 2006. Experimental and density functional theory and ab initio Hartree-Fock study on the vibrational spectra of 2-(4-fluorobenzylideneamino)-3-mercaptopropanoic acid. Elsevier. 68, 85-93.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Zeng H., Lin Z.P., Sartorelli A.C., Biochemical Pharmacology, 2004, 68, 911.

Zengin, M., 1992. Atom ve Molekül Fiziği. AD. Ankara.

WEB1. <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/IR%20Spektroskopisi.ppt>
Erişim Tarihi:25.06.2007

WEB2. <http://www.fbe.deu.edu.tr>. Erişim Tarihi: 23.06.2007

WEB3. <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp> Erişim Tarihi: 16.08.2007

EKLER

EK-1

BÜYÜKLÜKLER, BİRİMLER, SİMGELER

1.SI Birim Sisteminin Temel Birimleri

<u>Boyut</u>	<u>Birim</u>	<u>Simge</u>
Uzunluk	metre	m
Kütle	kilogram	kg
Zaman	saniye	s

2. SI Birimlerinin Katları ve Askatları

Kilo	10^3	k
Hekta	10^2	h
Deka	10	da
Desi	10^{-1}	d
Santi	10^{-2}	c
Mili	10^{-3}	m
Mikro	10^{-6}	μ

3. SI Birimlerinde Evrensel Değişmezler

Planck sabiti	h	$6,6260755 \cdot 10^{24}$	J.s
---------------	---	---------------------------	-----

4. Mekanik Birimler ve Isı Birimleri

Kilogram		kg
Yoğunluk		ρ
Yay sabiti		k
Enerji		E
Celcius		$^{\circ}\text{C}$
Joule		J
Atomik birim		Ev

5. Uzay ve Zaman Birimleri

Açı(uzay)		Ω
Derece		$^{\circ}$
Metre		m
Angström		Å
Uzaklık		d,r

6. Periyodik Olaylarla İlgili Birimler

Periyodik zaman		T
Frekans		f, ν
Dalga boyu		λ
Saniye		s
Hertz		Hz

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nermin Kutlu
Doğum Yeri ve Yılı: Yalvaç/ 1979
Medeni Hali: Bekar
Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Yalvaç Atatürk Lisesi

Lisans: Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü(Ücretli Öğretmen) / 2004-2005

Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü(Ücretli Öğretmen)/ 2005-2006

Türkiye İstatistik Kurumu (Anketör)/ 2007