

**1,7-DİAMİNOHEPTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM  
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Muammer ERKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2012**

**ANKARA**

Muammer ERKAN tarafından hazırlanan “ 1,7-DİAMİNOHEPTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY  
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile FİZİK Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN  
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY  
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. Bora ALKAN  
Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniv.

Tarih : 19 / 07 / 2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Muammer ERKAN

**1,7-DİAMİNOHEPTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM  
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Muammer ERKAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Temmuz 2012**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 1,7-diaminoheptan molekülü için Gaussian 03 programı kullanılarak molekülün optimize yani en kararlı olduğu durumlardaki geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait İnfrared ve raman şiddetleri belirlendi. Teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel frekanslar birbirleriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımı ile hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapıldı. Ayrıca ilk kez 1,7- diaminoheptan molekülünün azot atomlarına bağlı olan hidrojen atomları yerine klor ve brom atomları eklenerek geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan bu frekanslar da 1,7-diaminoheptan molekülünün deneysel frekansları ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi.

**Bilim Kodu : 202.1.008**  
**Anahtar Kelimeler : 1,7-diaminoheptan, İnfrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF**  
**Sayfa Adedi : 83**  
**Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY**

**THE STUDY OF VIBRATION OF 1,7-DIAMINOHEPTANE  
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHODS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Muammer ERKAN**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**July 2012**

**ABSTRACT**

**In the present study, the geometrical parameters and vibrational frequencies of 1,7-diaminoheptane molecule were calculated theoretically optimization So in the most stable condition with the Gaussian 03 programme. Through the assignment of these frequencies, the Infared and raman intensities were determined. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies with the expermental ones. Comparisons among the calculation methods were made by means of these graphs moreover, adding to N atoms bonded Cl and Br atoms in place of H atoms in 1,7-diaminmoheptane, the geometrical parametres and vibrational frequencies of these molecules were calculated theoretically for the first time. The correlation graphs were drawn by comparing these theoretically calculated frequencies with the experimental frequencies of 1,7-diaminoheptane molecule.**

**Science Code : 202.1.008**

**Key Words : 1,7-diaminoheptane, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF**

**Page Number : 83**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Akif ÖZBAY**

**THE STUDY OF VIBRATION OF 1,7-DIAMINOHEPTANE  
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHODS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Muammer ERKAN**

**GAZİ UNIVERSITY**

**INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**July 2012**

**ABSTRACT**

**In the present study, the geometrical parameters and vibrational frequencies of 1,7-diaminoheptane molecule were calculated theoretically optimization So in the most stable condition with the Gaussian 03 programme. Through the assignment of these frequencies, the Infared and raman intensities were determined. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies with the expermental ones. Comparisons among the calculation methods were made by means of these graphs moreover, adding to N atoms bonded Cl and Br atoms in place of H atoms in 1,7-diaminmoheptane, the geometrical parametres and vibrational frequencies of these molecules were calculated theoretically for the first time. The correlation graphs were drawn by comparing these theoretically calculated frequencies with the experimental frequencies of 1,7-diaminoheptane molecule.**

**Science Code : 202.1.008**

**Key Words : 1,7-diaminoheptane, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF**

**Page Number : 82**

**Supervisor : Assist. Prof. Dr. Akif ÖZBAY**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, bilgi birikimi ve yardımları ile beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen, saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gaussian 03 programını kullanmamıza olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Şenay YURDAKUL hocamıza teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren ve program kullanımında çok emeği geçen Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı ÖZİŞİK hocam'a sonsuz teşekkür ederim.

Maddi ve manevi yönden hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, her durumda yanımda olup bana güç veren aileme sonsuz teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1. Elektromanyetik Dalga Spektrum Bölgeleri.....	2
2.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	5
2.3. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi.....	6
2.4. Raman Spektroskopisi.....	7
2.5. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Spektrumları.....	11
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	11
2.7. Moleküler Simetri.....	13
2.8. Moleküler Titreşim Türleri .....	14
2.9. Grup Frekansları.....	18
2.10. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi.....	19
2.11. Diaminoheptan Molekülünün Mod Analizi.....	21



**Sayfa**

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ .....	22
3.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar.....	22
3.1.1. Moleküler mekanik yöntemler .....	22
3.2. Elektronik Yapı Metodları.....	24
3.2.1. Yarı deneysel metotlar.....	24
3.2.2. Ab initio metotları.....	24
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	26
3.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu .....	28
3.5. Temel Setler ve 6-31 G(d,p) Temel Seti.....	29
3.6. Geometrik Optimazasyon.....	34
3.7. Hesaplama Yöntemi.....	38
3.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu(DFT-SFC)..	38
3.8. SQM Metodu.....	43
3.9. Gaussian 03W, Gauss View 4.1.....	46
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	47
4.1. 1,7-diaminoheptan Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	47
4.2. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan Moleküllerinin Geometrik Parametreleri.....	54
4.3. 1,7 diaminoheptan molekülünün hesaplanan Enerji ve Dipol moment Değerleri.....	61
4.4. 1,7-diaminoheptane Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi.....	62
4.5. Hesaplama Sonuçları.....	77
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ .....	83

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Elektromanyetik dalga spektrum bölgeleri.....	4
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölgeler.....	6
Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları.....	19
Çizelge 2.4. C1 nokta grubu karakter tablosu .....	21
Çizelge 2.5. Diaminoheptan (C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> ) molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı.....	21
Çizelge 3.1. Hesaplanabilen enerjinin türev değerleri.....	25
Çizelge 3.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonun sabitleri.....	33
Çizelge 4.1. 1,7 Diaminoheptan molekülünün parameteler ve deneysel değerler.....	48
Çizelge 4.2. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülü ve N, N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün hesaplanan yapı parametreleri ve deneysel değerleri.....	55
Çizelge 4.3.1,7 diaminoheptan molekülünün hesaplanan Enerji ve Dipol degerleri....	61
Çizelge 4.4. HF/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	62
Çizelge 4.5. BLYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	65
Çizelge 4.6. B3LYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	68
Çizelge 4.7. B3LYP/6-311 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	71

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektromanyetik ışımının spektrumu.....	3
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi.....	9
Şekil 2.3. Raman spektrumu enerji diyagramı.....	10
Şekil 2.4. Simetrik gerilme titreşimi.....	14
Şekil 2.5. Asimetrik gerilme titreşimi.....	14
Şekil.2.6. Açık bükülme titreşimi.....	15
Şekil.2.7. Makaslama.....	15
Şekil.2.8. Sallanma.....	16
Şekil.2.9. Dalgalanma.....	16
Şekil.2.10. Kıvrırma.....	16
Şekil.2.11. Burulma.....	17
Şekil.2.12. Düzlem dışı açık bükülmesi.....	17
Şekil.2.13. Mod Aanalizi için Diaminoheptan molekülü.....	21
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	35
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	37
Şekil 3.3. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması.....	42
Şekil.4.1. 1,7-diaminoheptan molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.....	47
Şekil 4.2. 1,7-Diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri....	51

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.3. 1,7-Diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri.....	52
Şekil 4.4. 1,7-Diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri.....	53
Şekil 4.5. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülü .....	54
Şekil 4.6. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülü .....	54
Şekil 4.7. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....	58
Şekil 4.8. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....	58
Şekil 4.9. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon korelasyon grafiği.....	59
Şekil 4.10. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon korelasyon grafiği.....	59
Şekil 4.11. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği.....	60
Şekil 4.12. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği.....	60
Şekil 4.13. 1,7-Diaminoheptan Molekülünün IR Spektrumu.....	76

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simge ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
$\varepsilon_i$	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
$E^C$	Korelasyon enerjisi
$E_{B3LYP}$	B3LYP enerjisi
$E_e$	Molekülün elektronik enerjisi
$E_{B3LYP}^{XC}$	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{LYP}^C$	LYP korelasyon enerjisi
$E_{VWN}^C$	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
$E^J$	Coulomb enerjisi
$E^T$	Kinetik enerji
$E_{D30}^X$	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
$E^X$	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
$E_{F30}^X$	Fock değiş tokuş enerjisi
$E_{H28}^T$	Hartree kinetik enerjisi
$E_{LDA}^X$	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
$E_{TF27}^T$	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
$E^{XC}$	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$E^V$	Nükleer çekim enerjisi
$F_{ij}$	Kuvvet sabiti
$g$	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
$G$	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
$V$	Potansiyel enerji
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$\rho_\alpha$	$\alpha$ spinli elektronların yoğunluğu
$\rho_\beta$	$\beta$ spinli elektronların yoğunluğu
$\mu$	Dipol moment
$\phi_\mu$	Atomik orbital
$\psi$	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
$\alpha_{ort}$	Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
$\lambda$	Dalga boyu
$\nu$	Frekans
$\nu$	Titreşim kuantum sayısı
$E_T$	Toplam enerji
$E_{elek}$	Elektronik enerji
$E_{dön}$	Dönme enerjisi
$E_{tit}$	Titreşim enerjisi
$\chi$	Anharmoniklik katsayısı

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
R	Atomik koordinat
$S_{ui}$	Çakışma matrisi
$J_{uv}$	Coulomb matrisi
$V^{xc}$	Korelasyon potansiyeli
h	Planck sabiti
$\alpha$	Kutuplanma yatkınlığı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b><i>BLYP</i></b>	Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
<b><i>B3LYP</i></b>	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
<b><i>DAH</i></b>	Diaminoheptan
<b><i>DFT</i></b>	Yoğunluk fonksiyonel teoremi
<b><i>EMD</i></b>	ElektroMagnetik Dalga
<b><i>ESR</i></b>	Elektron Spin Rezonans
<b><i>GAUSSIAN 03W</i></b>	Gaussian 03W paket programı
<b><i>HF</i></b>	Hartree-Fock metodu
<b><i>IR</i></b>	Infrared (Kızılötesi)
<b><i>MP2</i></b>	Möller-Plesset teorisi
<b><i>NMR</i></b>	Nükleer Manyetik Rezonans
<b><i>NQR</i></b>	Nükleer Quadropol Rezonans
<b><i>PES</i></b>	Potansiyel Enerji Sistemi
<b><i>UV</i></b>	Ultraviole

## 1. GİRİŞ

1,7-diaminoheptan molekülü 7 Karbon, 2 Azot ve 18 hidrojen atomuna sahip bir moleküldür. 1,7-diaminoheptan molekülü temel karbon zinciri yapısına sahip bir moleküldür. Bu yapısından ötürü sentez molükülü olarak kullanılır. Bu molekül Hoffmann tipi konak-konuk bileşiklerinin oluşturulmasında ligand olarak kullanılan en güzel örneklerden bir tanesidir. Hoffmann tip konak-konuk bileşikleri kafesli kristal bir örgüden oluşan iki bileşenli moleküler bir yapıdadır. Bu bileşenlerden bir tanesi ana örgüye konak molekül ve diğeri ise ana örgü içinde boşluklarda bulunan konuk moleküldür. Konak molekül ve konuk molekül arasında bağ olmamakla beraber konak molekül konuk molekülü çevreler [1].

Bu molekül her iki ucuda değiştirilerek tüm kimya çalışmalarında kullanılabilir. Bu molekülün kullanılabilir alanları oldukça geniştir. Bu molekül uygun bir enzim ya da ilaç geliştirilmesi gibi durumlarda da kullanılabilir[2].

Bilimsel olarak Diaminoheptane olarak bilinen molekülünün diğeri adları HEPTANEDIAMINE;1,7, Heptane-1,7-diamine, HEPTAMETHYLENEDIAMINE olarak da adlandırılır[3].



## 2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

### 2.1. Molekül Spektroskopisi

Spektroskopi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşmesidir. Atomik ve moleküler spektradan molekül yapısı (moleküler simetri,bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve kimyasal özellikler (elektronik dağılım,bağ kuvveti) hakkında bilgi edinmek mümkündür[4].

Elektromanyetik ışınım, frekansına bağlı olarak, bir maddeyle etkileşime girdiğinde ya soğurular ya da iletilir. Elektromanyetik ışınım enerjisi, etkileştiği bir molekülü uyarabilecek yeterlilikte ise, molekül  $E_{ilk}$  enerji seviyesinden diğer enerji  $E_{son}$  seviyesine geçiş yaparken bu enerjiyi soğurur ve enerji kazanır. Soğurulan ışınımın frekansı ve enerji düzeyleri arasındaki ilişki;

$$E_{ilk}-E_{son} = \Delta E = h\nu = hc / \lambda \text{ olarak verilir}[5]. \quad (2.1)$$

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir[6].

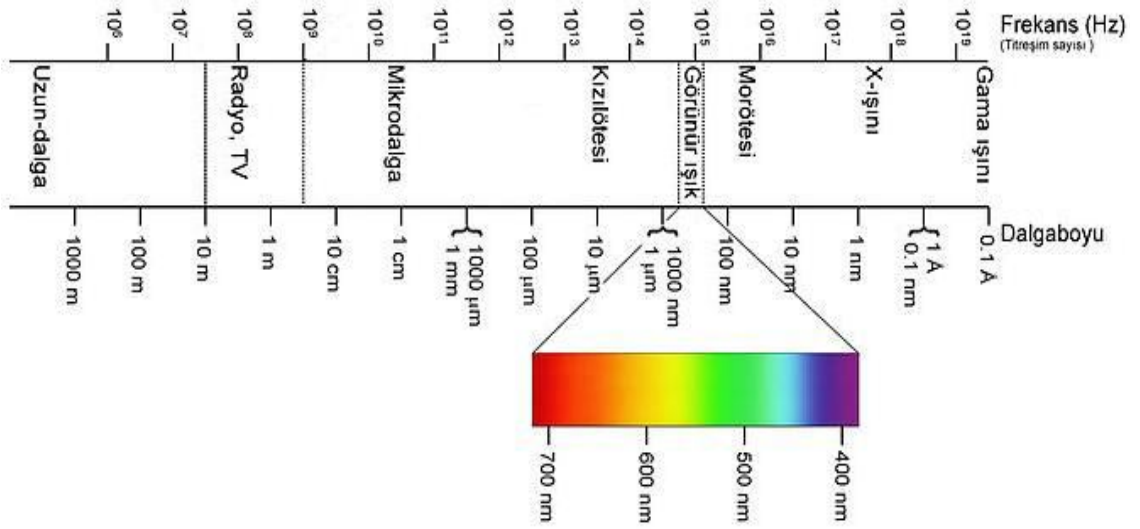
### 2.2. Elektromanyetik Dalga Spektrum Bölgeleri

Elektromanyetik dalgalar, sadece dalga boylarına göre değil, aynı zamanda frekans ve enerjilerine göre de tanımlanmaktadır. Bu üç nicelik aşağıda verilen matematiksel ifadelerle birbirlerine bağlıdır.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.2)$$

Elektromanyetik tayf ( spektrum ) gama ışınlarından radyo dalgalarına kadar bilinen tüm elektromanyetik dalgaları içeren dizilimdir.

Görünür ışık tayfi, en uzun radyo dalgalarından en kısa dalga boylu gamma ışınlarına kadar uzanan elektromanyetik tayfin bütünü içinde çok küçük bir aralığı kapsar. Tayfin dalga boylarına göre dizilen bileşenleri şunlardır :



Şekil 2.1. Elektromanyetik ışımının spektrumu

Çizelge 2.1. Elektromanyetik dalga spektrum bölgeleri[7]

<i>Bölge</i>	$\lambda$ ( <i>Dalga Boyu</i> )	$\nu$ ( <i>Frekans</i> )	<i>Spektroskopi türü</i>
Radyo Frekans	100 m - 1 m	$10^6 - 10^8$	NMR ve NQR (Nükleer manyetik ve quadropol rezonans)
Mikrodalga	1 cm – 100 $\mu$ m	$10^{10} - 10^{12}$	ESR (elektrospin rezonans)ve moleküler dönme
Infrared	100 $\mu$ m – 1 $\mu$ m	$10^{12} - 10^{14}$	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve morötesi (Ultraviole)	1 $\mu$ m – 10 nm	$10^{14} - 10^{16}$	Elektronik geçişler (Dışkabuk elektronları yer değişimi.)
X-ışınları	10 nm–100 pm	$10^{16} - 10^{18}$	Elektronik geçişler (İçkabuk elektronları yer değişimi.)
Gama ışınları	100 pm -	$10^{18} -$	Nükleer geçişler

*Radyo Frekans Bölgesi:* Proton yüklü bir parçacıktır. Spini olduğundan manyetik dipol oluşturur. Uygun frekansta, EMD'nin manyetik alanı ile spinin oluşturduğu dipol etkileşir. Spinin işaret değiştirmesi ile enerji değişimleri incelenir.

*Mikrodalga Bölgesi:* Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

*İnfrared Bölgesi:* Moleküldeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde spektrum verir.

*Görünür ve Mor Ötesi (UV) Bölge:* Atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkan elektronik geçişlerle ilgili spektroskopidir.

*X-Işınları Bölgesi:* Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve bu boşluğun bir üs kabuktaki eletronlarla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi farkına eşit foton yayınlanır. Bu enerji geçişleri ile ilgili spektroskopidir.

*$\gamma$  -Işınları Bölgesi:* Çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesiyle ilgilidir[7].

Serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$E_{\text{öteleme}}, E_{\text{nükleer dönme}}, E_{\text{dönme}}, E_{\text{titreşim}}, E_{\text{elektronik}}$  şeklinde farklı kısımların toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir ve spektroskopide göz önüne alınmaz.

Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; elektronik titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğunda, elektronik enerji geçişlerini titreşim dönme geçişlerinden ayrı inceleyebiliriz.

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad [8]. \quad (2.3)$$

Elektronun hızı ile çekirdeğin titreşim ve moleküler dönme hızlarının farklı mertebelerde olması enerji değişmesi dikkate alındığında yaklaşık olan ile verilir.

$$\Delta \varepsilon_{\text{elek}} \cong \Delta \varepsilon_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta \varepsilon_{\text{dön}} \times 10^6 \quad (cm^{-1}) [9].$$

## 2.2. Molekül titreşim spektroskopisi

Elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Moleküllerin titreşim hareketleri Infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir.

Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler is 300  $\mu\text{m}$ -1  $\mu\text{m}$  dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

### 2.3. İnfared spektroskopisi

Infrared spektroskopisinde numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [10].

Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafında soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Molekül v frekanslı bir ışın soğurduğunda,  $\bar{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. İşte bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenir. Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır.

Çizelge 2.2. İnfared spektral bölgeler

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\nu (\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

*Yakın İnfared Bölge:* Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

*Orta İnfared Bölge:* Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözleendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000-200 $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

*Uzak İnfared Bölge:* Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise 200-10  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Bahsedilen infrared bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir[7].

## 2.4. Raman Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir.

Klasik elektrodinamiğe göre, Örnek molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı elektromagnetik dalga gönderildiğinde, Elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileşecektir. Molekülün başlangıçta dipol momenti yoksa, dış alanın etkisiyle molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri (yani bir dipol varsa) olduğunda bu dipol uygulanan elektrik alan etkisiyle indüklenecektir.

Bu etkileşme

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.4)$$

şeklinde bir bağıntı ile verilir.

$\vec{\mu}$  : Elektrik dipol moment vektörü,

$\vec{E}$  : Elektrik alan vektörü,

$\alpha$  : Kutuplanma yatkınlığı (polarizabilitesi). Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir.

Eğer molekülün titreşimi (veya dönmesi) sırasında  $\alpha$  değişiyorsa, bu katsayının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_e + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right)_0 \varphi^2 + \dots \quad (2.5)$$

olur. Burada  $\alpha_e$  denge konumunda kutuplanma yatkınlığı,  $\varphi$  ise bir titreşim koordinatıdır. Eğer molekül  $\nu_{it}$  frekansıyla titreşiyorsa,  $\varphi$ 'nun kendisi zamanın fonksiyonudur ve şu şekilde yazılabilir;

$$\varphi = \varphi_0 \sin(2\pi\nu_{iii}t) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Gönderilen elektromanyetik dalganın titreşim frekansı  $\nu_0$  ise, Elektrik alan ifadesi;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0t) \quad (2.7)$$

şeklinindedir. Küçük titreşimler için Taylor ifadesindeki ilk iki terimi alıp Eş.2.4 da yerine koyarak işlem yaptığımızda;

$$\mu = \left[ \alpha_e + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi_0 \sin(2\pi\nu_{iii}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0t) \quad (2.8)$$

olarak yazılır.

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A-B) - \cos(A+B)] \quad (2.9)$$

Yukarıdaki trigonometrik özdeşliği kullanırsak eğer;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 E_0 \varphi_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{iii})t) - \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{iii})t)] \quad (2.10)$$

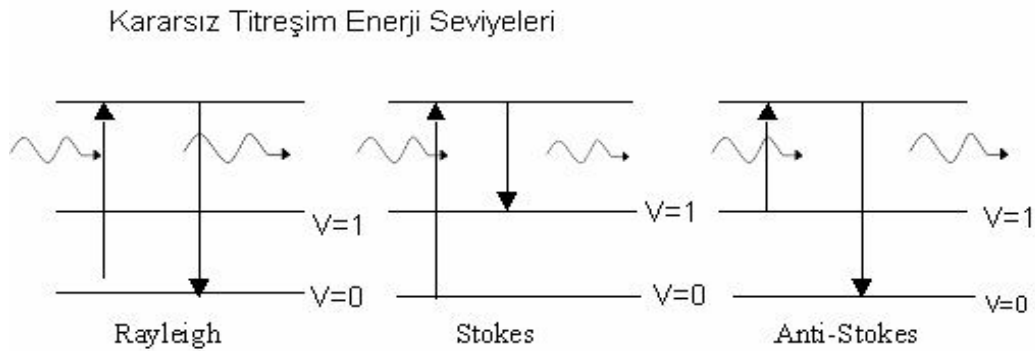
ifadesini elde ederiz. Burada ilk terim *Rayleigh saçılmasına*, cosinüslü ilk terim *Stokes saçılmasına*, cosinüslü ikinci terim *anti-Stokes saçılmasına*, karşılık gelir.

Bir titreşimin Raman'da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı; molekülün titreşimi esnasında değişen bir kutuplanma yatkınlığının (polarizibilite) olmasıdır[12].

Yani;

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad \text{olmalıdır.}$$

Kuantum mekaniksel kuram, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek kristal üzerine  $\nu_0$  frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın  $h\nu_0$  enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Esnek çarpışma sırasında, enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi  $h\nu_0$  olur. (Rayleigh saçılması). Esnek olmayan çarpışmada ise madde molekülleri ile ışın fotonu arasında enerji alış verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Saçılan fotonun frekansı  $\nu_0 \pm \nu_{it}$  ile verilir. Buna Raman Saçılması denir [12].



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi

Molekül taban enerji durumunda iken  $h\nu_0$  enerjili fotonlarla uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçiş yapar. Üst kararsız titreşim enerji düzeyindeki molekül  $h(\nu_0 - \nu_{it})$  enerjili foton yayınlarken  $\nu = 1$  uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Bu olaya *Stokes saçılması* denir. Molekül taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *Rayleigh saçılması* denir. Molekül önce birinci uyarılmış enerji düzeyinde iken  $h\nu_0$  enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve  $h(\nu_0 + \nu_{it})$  enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *anti-Stokes saçılması* denir [13].



$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$\nu = \nu_0 - \nu_{vib} \langle \nu_0$	$\nu = \nu_0$	$\nu' = \nu_0 + \nu_{vib} \rangle \nu_0$
Stokes	Rayleigh	Anti - Stokes

Şekil 2.3. Raman spektrumu enerji diyagramı

Boltzmann dağılımına göre; oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, bir üst uyarılmış enerji düzeyindeki molekül sayısından fazla olduğundan, Stokes Saçılmaları, anti-Stokes Saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle de Raman Spektroskopisinde Stokes çizgileri gözlenir.

## 2.5. İki Atomlu Moleküllerin titreşim Spektrumları

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi hareket yaparlar[14].  $m_1$  ve  $m_2$  kütleyle sahip 2 atom arasındaki mesafe ilk olarak  $r_0$ (denge konumundaki uzaklık),  $r$  herhangi bir anda iki molekül arasındaki uzaklık olmak üzere  $(r - r_0)$  da  $r_0$  a göre yerdeğiştirme olur. Buna göre molekül içindeki atomlardan herbirinin değerinin oluşturduğu bir potansiyel enerji çukuru içinde olur. Bu enerji harmonik titreşici potansiyel enerjisi olup,

$$U(r) = 1/2k(r-r_0)^2 = 1/2kx^2 \quad (2.11)$$

İle belirlidir.  $r - r_0 = x$  alınarak, titreşici sistemin (molekülün) Schrödinger denklemi yazılıp çözümlenerek enerji ifadesi bulunur. Burada her iki kütle de hareket halinde olduğundan indirgenmiş kütle

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2) \quad (2.12)$$

alınarak Schrödinger denklemi

$$(-\hbar^2/2m) d^2 \Psi(x)/dx^2 + (1/2)kx^2 \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2.13)$$

olarak yazılır. Bu denklemin çözümü kuantum mekanik derslerinde yapılır ve dalga fonksiyonu için  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  titreşim kuantum sayısı olmak üzere genel dalga denklemleri ve enerji ifadeleri yazılır

## 2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, çekirdek ve elektron hareketini birbirinden ayırır. Bu yaklaşım çok atomlu moleküllere uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi basit bir şekilde incelenemez. Çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı, yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık

olarak incelenebilir. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır[11].

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal titreşimler denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez. N atomlu bir molekülün 3N serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca ötelenme ve ağırlık merkezinden geçen üç eksen boyunca dönme (lineer moleküllerde iki) serbestlik derecelerini çıkarırsak, molekülün 3N-6 (lineer molekül için 3N-5) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [15].

Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açı bükülmesi (lineer ise 2N-4) temel titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, 3N-6 temel titreşiminden bir veya bir kaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir.

Boltzman olasılık dağılımına göre; moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandlar birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ( $\nu: 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerinde gözlenir.

Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Daha önce bahsedildiği gibi; ( $\nu: 1 \rightarrow 2$ ) geçişlerine *sıcak band*, ( $\nu: 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$ ) geçişlerine ise *üstton* geçişler denir. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Üsttonlar, birleşim ve fark bandların şiddetleri temel titreşimlere göre oldukça küçüktür. Bu bandların şiddetleri rezonans olayı ile artabilir. Rezonans olayı, iki titreşim modunun titreşim frekansları birbirine çok yakın ise ve her iki modda aynı simetri türünde ise gerçekleşebilir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. CO<sub>2</sub>

molekülünün Raman Spektrumunda rezonans olayının gerçekleştiği Fermi tarafından bulunmuştur. Bu nedenle bir temel titreşim ile bir üstton arasındaki rezonans olayına “Fermi Rezonansı” denir.

## 2.7. Moleküler Simetri

Moleküler simetri, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları moleküle uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bir molekülün bütün simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri işlemlerinin uygulanmasıyla molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grubu ” denir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Moleküller simetri özelliğine göre belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla, herbir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  titreşimlerinden hangilerinin İnfared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımıyla belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluşturduklarından integralin değerini bulabilmek dalga fonksiyonları yerine simetrisi kullanılabilir.

Genel olarak, bir temel titreşim İnfared aktif olabilmesi için dipol momentin  $x$ ,  $y$ ,  $z$  bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Moleküler titreşimlerin Raman aktif olabilmesi için ise  $\alpha$  kutuplanma yatkınlığı tensörünün  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$  bileşenlerinden en az biri ile normal modların simetrisi aynı türden olmalıdır.

İnfrared ve Raman aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak İfrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de olabileceği gibi, bazı titreşim frekansları, her ikisinde de aktif olmayabilir. Özel olarak, eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa İnfrared'de gözlenen titreşimleri Raman'da, Raman'da gözlenen titreşimleri de İnfrared'de gözlenemez. Bu “karşılıklı dışlama kuralı” (rule of mutual exclusion) olarak bilinir[16].

## 2.8. Moleküllerde Titreşim Türleri

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açılı bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açılı bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır.

### 2.8.1. Gerilme titreşimi (stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması Şekil 2.4. simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa Şekil 2.5 buda asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir[17].



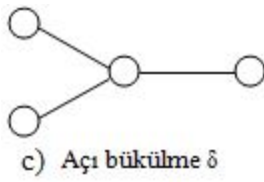
Şekil 2.4. Simetrik gerilme titreşimi



Şekil 2.5. Asimetrik gerilme titreşimi

### 2.8.2. Açık Bükülme titreşimleri

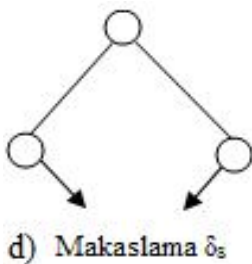
İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Şekil 2.6 de atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir. Açık bükülmenin özel şekilleri ise:



Şekil.2.6. Açık bükülme titreşimi

### Makaslama

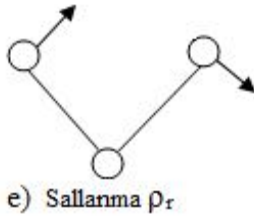
İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Şekil 2.7 de yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



Şekil.2.7. Makaslama

### Sallanma

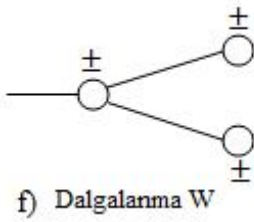
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Şekil 2.8. de bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez kalır. Ve  $\delta_r$  ile gösterilir.



Şekil.2.8. Sallanma

Dalgalanma

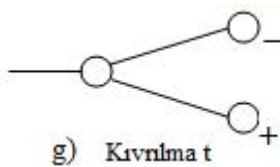
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Şekil 2.9 da molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\delta_w$  ile gösterilir.



Şekil.2.9. Dalgalanma

Kıvrılma

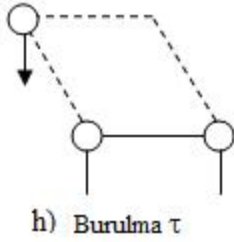
Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Şekil 2.10 da yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir.  $\delta_t$  ile gösterilir.



Şekil.2.10. Kıvrılma

### Burulma

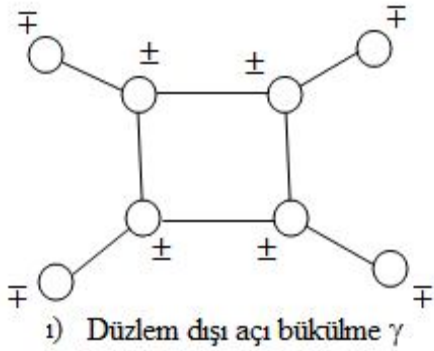
Şekil 2.11 de iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir.



Şekil.2.11. Burulma

### Düzlem dışı açı bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Şekil 2.12 de genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve  $\gamma$  ile gösterilir.



Şekil.2.12. Düzlem dışı açı bükülmesi



## 2.9. Grup Frekansları

Moleküldeki belli gruplar belli frekanslarla titreşim yaparlar. Buna grup frekansları denir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde en çok grup frekansları kullanılır. 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, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN<sub>2</sub> gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa ( CCl, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni, bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlarınıninkine oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında oluşan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bu sebeple molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşicinin frekansı,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.14)$$

ile ifade edilir.

Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş kütlelerdir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların ( C = C, C = O, C = N, C=C, C=N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Bazı gruplar molekülün diğer kısımlarından bağımsız olup, yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterirler. Deneysel verilere göre; -NH<sub>2</sub>-C=N-, C-N C=O gibi bazı grupların, Infrared ve Raman spektrumlarında, molekül grubu çevreye bağlı olmaksızın yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterebilirler. Bu gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket edebilirler. Grup frekanslarından bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirlidir ve bunlar yapı analizinde kullanılır[18].

Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları[19]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
O-H gerilme	$\nu$ (OH)	3640-3600
N-H gerilme	$\nu$ (NH)	3500-3380
C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu$ (CH)	3100-300
C-H gerilme	$\nu$ (CH)	3000-2900
CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu$ (CH <sub>3</sub> )	2962±10 ve 2872±5
CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	2926±10 ve 2853±10
C=C gerilme	$\nu$ (CC)	2260-2100
CSN gerilme	$\nu$ (CN)	2200-2000
C=O gerilme	$\nu$ (CO)	1800-1600
NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	1600-1540
CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1465-1450
CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho r$ (CH <sub>3</sub> )	1150-850
S=O gerilme	$\nu$ (SO)	1080-1000
C=S gerilme	$\nu$ (CS)	1200-1050
C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma$ (CH)	650-800

## 2.10. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi

Çok atomlu yapıların anlaşılması, Schrödinger denklemi ile mümkün olmadığından çok atomlu yapıları çözebilmek için çeşitli yaklaşım metotları kullanılır. Bu yaklaşım metotlarından biri de Grup teorisidir. Grup teorisinde, simetri fonksiyonlarından, spektroskopik verilerden ve özel matematiksel terimlerden faydalanılarak kimyasal sistemin yapısı ile ilgili tahminlerde bulunulur. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıdaki gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Karakter tablolarına bakılarak, bir molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı bulunabilir. Bunun için indirgeme formülünden yararlanılır.

Bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;

$$n_i = 1/h \sum_i M_s X_i(R) X(R) \quad (2.15)$$

eşitliği ile bulunabilir.

Burada;

$n_i$  :  $i$  simetri türündeki normal koordinat sayısı,

$h$  : Grup derecesi,

$M_s$  : Bir sınıftaki simetri elemanı sayısı,

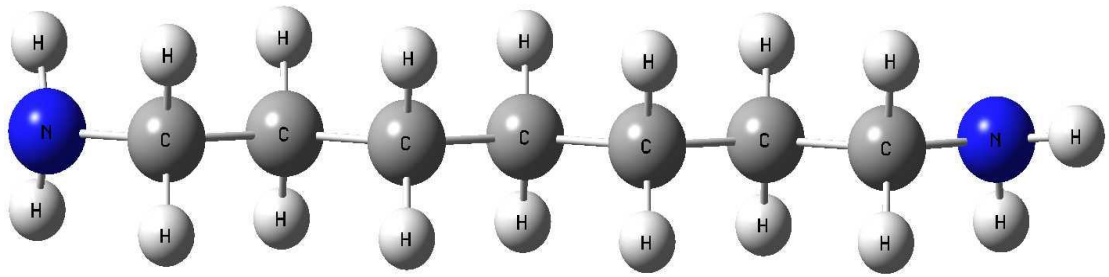
$X_i(R)$  :  $i$  simetri türündeki indirgenemeyen gösterim,

$X(R)$  : İndirgenebilen gösterimdir.

$N$  atomlu bir molekül için  $3N$  tane serbestlik derecesi bulunur. Lineer olmayan bir molekülün 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme serbestlik dereceleri vardır.  $3N$  tane temel titreşimden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığında bu molekülün titreşim serbestlik dereceleri sayısı ise  $3N-6$  dır. Molekülün lineer olması halinde ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı  $3N-5$  dir. İndirgeme formülü kullanılarak molekülün temel titreşimlerinin toplam sayısı elde edilir[17].

### 2.11. Diaminoheptan Molekülünün Mod Analizi

1,7-diaminoheptan molekülünün formülü  $C_7H_{18}N_2$  şeklindedir ve 27 atomlu olup C ve N atomları düzlemsel, H atomları düzlem dışıdır. Molekül, C1 nokta grubundandır. Lineer olmayan bir molekül olduğu için  $3N-6 = 75$  tane titreşim modu vardır.



Şekil.2.13. Mod analizi için Diaminoheptane molekülü

Çizelge2.4. C1 nokta grubu karakter tablosu

C1	E
A	1

Çizelge2.5. Diaminoheptan ( $C_7H_{18}N_2$ ) molekülünün Titreşim modlarının Simetri türlerine göre dağılımı

Simetri Türü	Titreşim Sayısı
A	75

### **3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ**

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri fizik yasalarının kodlanmış olduğu bir programla hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Temel amaç molekülün enerjisinin analitik olarak ifade edilmesini sağlayarak yazmaktır. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır.

#### **3.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar**

Moleküler modelleme; bir molekülün fiziksel özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır [19].

Moleküler modellemede birçok hesaplama yöntemi vardır. Bu yöntemler iki ana grupta toplanır;

a) Moleküler Mekanik Yöntemler

b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiemprical) moleküler orbital yöntemleridir.

##### **3.1.1. Moleküler mekanik yöntemler**

Moleküler mekanik (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Metod); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metod da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik metodlarında atomlar birer küre, bağlar ise yay olarak düşünülür,

yani moleküler bağlar kütle-yay sistemi olarak kabul edilir. Atomlar arası elektronik etkileşmeler ise Coulomb yasası ile göz önüne alınır .

1) Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- a) Gerilme titreşimi
- b) Açık bükülme titreşimleri
- c) Burulma titreşimi
- d) Düzlem dışı açı bükülmesi

2) Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a) Van der Waals etkileşmeleri
- b) Elektrostatik etkileşmeler

olarak ifade edilebilir [20,21].

Bunlara ilaveten moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu etkileşmeler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşmelerdir.

Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $E_{str}$  : gerilme enerjisi,  $E_{bend}$  : bükülme enerjisi,  $E_{tors}$  : burkulma enerjisi,  $E_{vdw}$  : Van der Waals enerjisi,  $E_{el}$  : elektrostatik enerjisi,  $E_{cross}$  : çapraz etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER, CHARMM gibi paket programlar vardır.

### 3.2. Elektronik Yapı Metodları

Elektronik yapı metotları klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metodları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metodlarıdır. Bu metodlar, yarı deneysel metodlar ve ab initio metodlar olmak üzere ikiye ayrılır.

#### 3.2.1. Yarı deneysel metodlar

Yarı deneysel metodlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya gereksinim vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metodları yarı deneysel metodlardandır.

#### 3.2.2. Ab initio metodları

Ab initio metodları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [22].

Klasik çalışmalar 1969 yılında Pulay tarafından başlamıştır. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. "Kuvvet" veya "gradyent" metodları kullanılarak bu çalışmalar, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşım haline gelir. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metodlarla analitik olarak elde edilebileceğini

göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [23,24].

Çizelge.3.1. Hesaplanabilen Enerjinin türev değerleri

Türev	Hesaplanabilen parametreler
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekülerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Bu yöntem birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesapları kullanarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, QCHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği Çizelge 3.1 de yer almaktadır.

Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler[25] toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir [26].



### 3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.3)$$

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

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.4)$$

yazılabilir.

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da

tanımlanır),  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:  $E_e = -129.4$ ,  $E^T = 129$ ,  $E^V = -312$ ,  $E^J = 66$ ,  $E^X = -12$ ,  $E^C = -0.4$  atomik birim (hartree) dir . (1 hartree (H) = - 27.192 eV'dur.) [26,27,28].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$ , 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ , 'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var. Buna göre;

Elektron yoğunluğu  $\rho = \rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu.

Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötrale 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  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir F fonksiyonu  $f(x)$ , 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve  $F[f]$  ile gösterilir [29,30].

HF terosinde elektron-elektron etkileşimi ortalama göz önüne alınarak ifade edilmiştir. DFT metodunun kullanılmasının sebebi de molekülü oluşturan atomların.elektronlarının birbiri ile etkileşimleri göz önüne alınmıştır.

### 3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27 , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88 , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir[31].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.5)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir.

B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $C_0$ ,  $C_1$  ve  $C_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.7)$$

olarak elde edilir [28].

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

### 3.5. Temel Setler ve 6-31 G(d,p) Temel Seti

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır. Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir.

$\psi_i$  moleküler orbital ile  $\phi_\mu$  atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.8)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte  $C_{\mu i}$  moleküler orbital katsayıları,  $\phi_{\mu}$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

ile verilen gaussian tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit,  $c$  ise  $\alpha, l, m$  ve  $n$  ye bağlı bir sabittir.  $s, p_x$  ve  $d_{xy}$  tipi gaussian fonksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha^2} \quad (3.10)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha^2}$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha^2}$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar.

Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\varphi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $d_{\mu p}$  'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.12)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun  $C_{\mu i}$  çizgisel açılım katsayılarının her bir orbital için ayrı ayrı hesaplanmasıdır.

Bu bölümde atomik orbitaller için önerilen temel set kavramları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin;

$H : 1s$

$C : 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte ( $\alpha$ ) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler.

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$

Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için  $d$  fonksiyonlarını da (orbitallerini de) göz önüne alır. 4-21G\*(4-21G( $d$ )), 6-31G\*(6-31G( $d$ )) gibi.

Hidrojen atomunda  $p$  orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler  $6-31G^{**}(6-31G(d,p))$  olarak gösterilir.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde  $6-311++G(2d,p)$  de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını ve ++ ise  $H$  ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca  $(2d,p)$  ise  $2d$  ve  $p$  orbitallerinin dikkate alındığını belirtir.  $6-31++G(d,p)$  de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını, 31 ise valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir.  $(d,p)$  ise,  $d$  ve  $p$  orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan  $6-31G^{**}$  temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (3.13)$$

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

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}), \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \\ \phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}), \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r})$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, x^2 - y^2) \exp(-a_d r^2) \quad (3.15)$$

Karbon ve oksijen atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmıştır. Yani,

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \quad (3.16)$$

ifadesi ile verilmektedir.  $\phi'$  ve  $\phi''$  fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir[19,20,28].

Çizelge.3.2. Hidrojen,karbon ve azot atomları için 6-31G\*\* temel fonksiyonun sabitleri

Hidrojen atomu için;						
A		D		A		
1,300773		3,349460		1,219492		
1,962079		2,347270				
4,445290		8,137573				
Karbon atomu için;						
a <sub>1</sub>	d1 <sub>s</sub>	a <sub>2</sub>	D2s	D2p	A	Ad
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					
Azot atomu için;						
a <sub>1</sub>	d1 <sub>s</sub>	a <sub>2</sub>	D2s	D2p	a''	Ad
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					



### 3.6. Geometrik Optimizasyon

Geometri optimizasyonu bölümünde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İzlenen yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir[32].

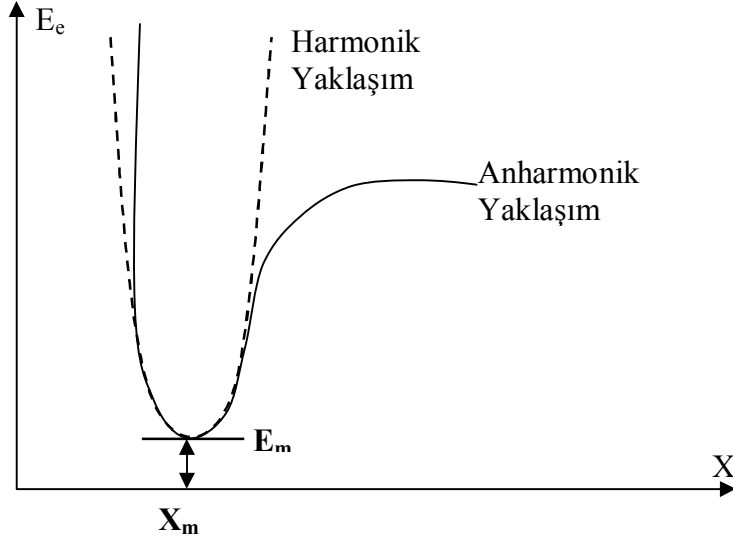
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1 deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $X_m$  ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.17)$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.18)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı [33]

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (3.19)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2}([\underline{x}_1 - \underline{x}_1^m], [\underline{x}_2 - \underline{x}_2^m], \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{x}_1 - \underline{x}_1^m \\ \underline{x}_2 - \underline{x}_2^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

olarak ifade edilir.

Burada  $(\underline{x} - \underline{x}_m)$  yer değiştirme vektörü ve  $G$  ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m$  ve  $x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü  $g'$  yi bulmak demektir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.22)$$

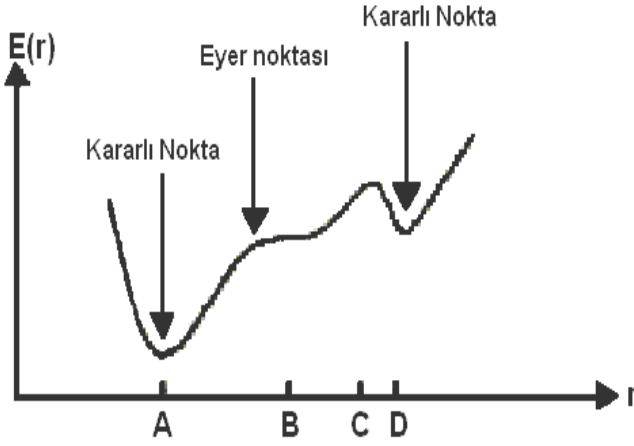
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.23)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 3.2). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona minimizasyon denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ 'nin sıfır olduğu noktaya " kararlı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler.

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış

olur. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur[28,34,35].

### 3. 7. Hesaplama Yöntemi

#### 3.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT-SCF)

Bu bölümde Gaussian 03W paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.24)$$

Burada  $E^T$  ve  $E^V$  kinetik ve elektron-çekirdek etkileşim enerjileri,  $E^J$  ise  $\rho$  elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve  $E^{XC}$  de  $\rho$  yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak türetilen elektron-elektron itme enerjisinin geri kalan (değiş-tokuş ve korelasyon) kısmıdır.

Bir moleküler orbital  $\psi_i$ , atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonları olarak yazılabileceği daha önce belirtilmişti;

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.25)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (3.26)$$

Eş.3.25 ve Eş.3.26'nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (3.27)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (3.28)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise Eş.3.29'un elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla}p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.29)$$

kapalı formunda verilmektedir.

Bu enerjiye karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (3.30)$$

ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap bize şu sonucu verir.

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (3.31)$$

Burada  $p^x = \partial p / \partial x$  kısaltması yapılmıştır.  $E^{XC}[p]$  biliniyorsa kolaylıkla elde edilebilir. Biz Eş.3.7 ile verilen B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini kullanmaktayız.

Kohn-Sham orbitalleri  $\psi_i$  aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir.

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,Ks}\psi_i \quad (3.32)$$

Burada Kohn-Sham operatörü  $\hat{F}_{KS}$  olarak bilinir. Eş.3.23 deki her bir enerji, yerine yazılıp  $c_{\mu i}$  bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (3.33)$$

Burada  $\varepsilon_i$  dolu orbitaller için tek-elektron enerji özdeğerleridir. Burada  $S_{\mu i}$  çakışma matrisi olup aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$S_{\mu i} = \int \varphi_{\mu}(\vec{r})\varphi_{\nu}(r)d\vec{r} \quad (3.34)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.35)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) \left( -1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.36)$$

$J_{\mu\nu}$  Coulomb matrisi olup,

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(\vec{r})\varphi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda}(\vec{r}')\varphi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.37)$$

ifadesi ile verilmektedir.

Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve korelasyon kısmı,

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[ \begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial \rho\alpha} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} + \\ \left( 2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_{\beta} \right) \cdot \nabla (\varphi_{\mu} \varphi_{\nu}) \end{array} \right] d\vec{r} \quad (3.38)$$

ifadesi ile verilir. Benzer şekilde  $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$  de yazılabilir. Bu matris elemanları ile Eş.3.30'daki  $v^{XC}$  potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta Eş.3.24'den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) + E^{XC} \quad (3.39)$$

elde edilir. Bu ifadenin açık formu bizim kullandığımız modelde şüphesiz ki  $E^{B3LYP}$ 'dir.

İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler.

Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır. Atomik orbital olarak 6-31++G\*\* temel seti kullanılır.



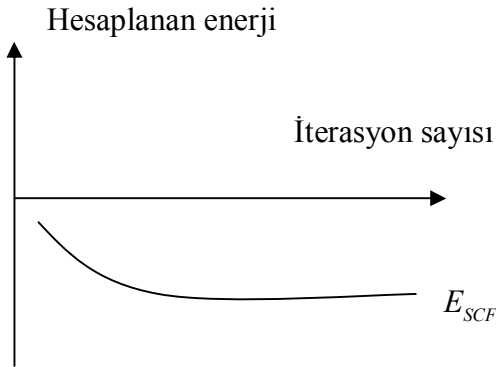
Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir .

Tahmini enerji ifadesi hesaplanır .

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$  hesaplandıktan sonra  $F_{\mu\nu}$  hesaplanır.

Eş.3.33'deki karakteristik denklemden  $\varepsilon_i$  ve  $C_{vi}$  hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

Hesaplanan  $c_{vi}$  'lerden  $\psi_i$  'ler tekrar hesaplanır. Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu  $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \partial E_e / \partial R$  hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 3.2'te ana hatları ile verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3'te verilmiştir [28].



Şekil 3.3. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

### 3.8. SQM Metodu

Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio metodlar ile hesabında en önemli gelişme Pulay'ın "kuvvet" veya "gradyent" metodudur. Bu methodda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için 1. analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir [36].

Enerjinin koordinata göre 2. türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise moleküllerin titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları analitik gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır.

SQM metodunda kullanılan işlem sırası aşağıda verilmiştir.

1. Molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir.
2. Geometrik optimizasyon ve kullanılacak temel set seçilerek, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevleri alınarak hesap edilir. Bu hesaplama sonucunda molekülün minimum enerjiye sahip geometrisi elde edilmiş olur.

Molekülün titreşim frekansını hesaplamak için geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen geometri veri olarak gerilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen model enerjinin ikinci analitik türevini kullanarak kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metodu ile hesaplanır.

Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle uyum sağlaması için uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerini ilk sistematik hesaplamaları gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. 1970 li yıllarda özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar kuvvet sabitleri ve titreşim frekansları ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçları vermiştir[37].

3. Hesaplanan kuvvet sabitlerini incelediğimizde;

Teorik hesaplar, gerilme kuvvet sabitlerini sistematik olarak deneysel değerlerden %10-15 daha büyük hesaplar. Teorik hesaplar, bükülme kuvvet sabitleri sistematik olarak deneysel değerlerden %20-30 daha büyük hesaplar. Program tarafından hesaplanan kuvvet sabitleri deneysel değerler ile karşılaştırıldığı zaman kuvvet sabitlerindeki hata oranı %10-30 arasında değişebilmektedir.

Hesap edilen kuvvet sabitlerindeki hata oranı doğal olarak titreşim frekanslarını etkileyecektir. Deneysel olarak gözlenen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacıyla ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alanda ilk ciddi çalışma Pulay ve Meyer tarafından etilen ve asetilen molekülleri için yaptıkları kuvvet alanı çalışmalarında kullandıkları basit ölçekleme yöntemidir[38].

Bu çalışmada hesaplanan değerler ile teorik değerler karşılaştırılarak sabit ölçekleme faktörleri çıkartılmıştır. Hesaplamalar ile ilgili benzer çalışmalar da eş zamanlı olarak diğer gruplar tarafından yapılmıştır [39].

Blom ve Altona tarafından teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi için ölçekleme metodu kullanılmıştır. Bu çalışmada kuvvet sabitlerinin hesabının tümünde farklı ölçekleme metodu kullanılmıştır. Örneğin kuvvet sabitleri ile hesaplanırken; C-C gerilme, C-H gerilme, bükülme, sallanma, burulma ve CH<sub>2</sub> dalgalanma değerlerinin her biri için farklı ölçekleme kullanılmıştır. Köşegen dışı kuvvet sabitlerinden elde edilen titreşim hareketleri için farklı ölçekleme metodu kullanmışlardır [40].

Bugün yapılan çalışmalarda ölçekleme için sistematik bir model geliştirilmiştir. Örneğin, Pulay ve arkadaşları HF/4-31G ve HF/4-21G\* metotları için ölçeklemeyi sistematik hâle getirmişlerdir. Bu şekilde yapılan çalışmalar eş zamanlı yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında ölçekleme metodunda çok daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. SQM yönteminde moleküler geometri doğal iç koordinatlar kullanılarak hesap edilir.

4. Doğal iç koordinatlarda temel olarak;

Gerilme koordinatları genel olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları olarak burulmaları ve bağ açıları hesap edilir. Grup teorisi yardımı ile bunun dışında kalan titreşim hareketleri (bükülme ve burulma) çizgisel kombinasyonlarından elde edilir.

Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlarda gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörlerinin oluşturulması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir [37, 40, 41].

Ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanılır. FijSQM herhangi bir model ile (HF, DFT,...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti FijSQM ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarında ilişki aşağıda verilmiştir.

$F_{ij}^{SQM} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{teo}$  Burada  $s_i$  ve  $s_j$  sırası ile  $i$  ve  $j$  doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir. Ölçekleme yöntemi ile hesaplanan değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldığında uyum içinde olması gerekir [42,43].

P. Pulay ve G. Rauhut tarafından DFT/B3LYP 6-31 G\* modeli için SQM metodu geliştirilmiştir. Bu çalışmada yirmi tane basit organik molekül (C, H, N, O... içeren) için geometrik optimizasyonu DFT/B3LYP 6-31 G\* metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu moleküle ait 347 tane temel titreşim frekansı hesaplanarak bu değerler deneysel ile karşılaştırılıp ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda farklı tipte on bir tane ölçekleme faktörü önermişlerdir. Daha sonra orta büyüklükteki 309 tane test molekülüne ait temel titreşim frekansları ve infrared spektrumları incelenerek test edilmiştir. Hesaplamalar DFT/B3LYP 6-31 G\* düzeyindeki bir teori ile yapılan frekans hesaplarının deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük olarak hesaplandığını göstermiştir. Bunun temel nedeni anharmonik yaklaşım modelin eksikliği ve molekül geometrisinden kaynaklanan hatalardan ortaya çıkmaktadır [44].

### 3.9.Gaussian 03W ve Gauss View 4.1

Bu çalışmada Gaussian 03W paket programı kullanılmıştır. Gaussian 03W programı sayesinde atom ve moleküllerin enerjilerini, yapı parametrelerini, enerjiye bağlı titreşim frekanslarını, kuvvet sabitlerini, dipol momentlerini, termokimyasal özelliklerini, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjilerini hesaplayabiliriz. Bu özellikleri gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında bulabiliriz. Bu çalışma gaz fazında gerçekleştirilmiştir. GaussView 4.1 programı, Gaussian 03W programına göndereceğimiz başlangıç dosyalarını hazırlamamıza yardımcı olan ve Gaussian 03W sonuç dosyalarını grafiksel olarak incelemek için tasarlanmış bir programdır. GaussView 4.1 ve Gaussian 03W programları kullanıcılarına 3 ana fayda sağlar.

Birincisi; molekülü gözümüzde canlandırmamızda yardımcı olur. GaussView, büyük molekülleri dahi hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Bu moleküllere basit bilgisayar faresi hareketleriyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemlerini yapabiliriz. İkincisi; GaussView 4.1 ve Gaussian 03W hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır.

Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metodların kompleks başlangıç dosyalarını hazırlar. Son olarak; GaussView 4.1 grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian 03W sonuçlarını gözden geçirmemizi sağlar. Bu sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

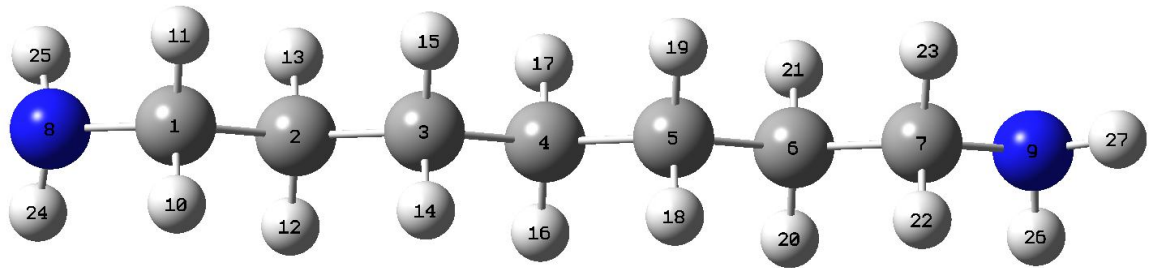
- ✓ Moleküler yapının optimize edilmesi,
- ✓ Moleküler orbitaller, atomik yükler,
- ✓ Elektrostatik potansiyel enerjisi hesaplanması,
- ✓ Titreşim frekanslarına karşılık gelen normal modların gösterimi,
- ✓ IR, Raman, NMR ve diğer spektrumlar[45].

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Gaussian03 moleküler çizim programı yardımı ile üç boyutlu olarak 1,7-diaminoheptan molekülü çizildi[41].

Çizim yapıldıktan sonra ile 1,7-diaminoheptan molekülünün enerji olarak minimum hale gelmesi için Gaussian03 yardımı ile optimize edildi[46].

Girilen veri parametrelerinde ilk olarak molekülün sırasıyla 6-31G (d,p) baz setinde HF,BLYP ve B3LYP yöntemleri ve 6-311 G(d,p) B3LYP ile optimasyonu yapıldı. Optimize edilen kongfigürasyonun titreşim frekansı aynı parametreler girilerek ve aynı yöntemlerle hesaplandı. Titreşim frekansları ölçekleme faktörleri ile çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile uyumlu hale getirildi.



Şekil.4.1.1,7-diaminoheptan molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı



##### 4.1. 1,7-diaminoheptan Molekülünün Geometrik Parametreleri

1,7-diaminoheptan molekülünün teorik olarak geometrik parametreleri 6-31G (d,p) baz setinde HF,BLYP ve B3LYP yöntemleri ve 6-311 G(d,p) BLYP metodu ile hesaplandı. Çalışmalarda 1,7-diaminoheptan molekülüne ait bağ uzunluğu ve bağ açıları ile ilgili deneysel veriler bulunmadığı için molekülün geometrik parametreleri G.Meng ve Z.D.Lin tarafından yapılan 1,6-diaminoheksan molekülünün geometrik parametrelerin deneysel değerleriyle karşılaştırıldı[48].

Çizelge 4.1.1,7 Diaminoheptan molekülünün geometrik parametreler ve deneysel değerleri

Bağ Uzunlukları (Å)	1,7DAH				DENEYSEL*
	HF 6-31G (d,p)	BLYP 6-31G (d,p)	B3LYP 6-31G (d,p)	B3LYP 6-311G (d,p)	
C(1)-C(2)	1,53	1,55	1,54	1,54	1,52
C(1)-N(8)	1,45	1,48	1,47	1,47	1,48
C(1)-H(10)	1,09	1,10	1,10	1,10	1,00
C(1)-H(11)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(2)-C(3)	1,53	1,55	1,53	1,53	1,52
C(2)-H(12)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(2)-H(13)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(3)-C(4)	1,53	1,55	1,53	1,53	1,52
C(3)-H(14)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(3)-H(15)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(4)-C(5)	1,53	1,55	1,53	1,53	1,52
C(4)-H(16)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(4)-H(17)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(5)-C(6)	1,53	1,55	1,53	1,53	1,52
C(5)-H(18)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(5)-H(19)	1,09	1,16	1,10	1,10	1,00
C(6)-C(7)	1,53	1,54	1,53	1,53	1,52
C(6)-H(20)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(6)-H(21)	1,09	1,10	1,10	1,10	1,00
C(7)-N(9)	1,46	1,49	1,47	1,47	1,50
C(7)-H(22)	1,09	1,11	1,10	1,10	1,00
C(7)-H(23)	1,09	1,10	1,10	1,10	1,00
N(8)-H(24)	1,00	1,03	1,02	1,02	0,90
N(8)-H(25)	1,00	1,03	1,02	1,02	0,90
N(9)-H(26)	1,00	1,03	1,02	1,02	0,90
N(9)-H(27)	1,00	1,02	1,02	1,01	0,90

Çizelge 4.1. (Devam) 1,7 Diaminoheptan molekülünün geometrik parametreler ve deneysel değerleri

Bağ Açılımları	HF 6-31G (d,p)	BLYP 6-31G (d,p)	B3LYP 6-31G (d,p)	B3LYP 6-311G (d,p)	DENEYSEL*
C(2)-C(1)-N(8)	115,69	116,61	116,38	116,35	114,71
C(2)-C(1)-H(10)	109,52	109,43	109,39	109,40	
C(2)-C(1)-H(11)	109,52	109,43	109,39	109,40	
N(8)-C(1)-H(10)	107,70	107,30	107,54	107,58	
N(8)-C(1)-H(11)	107,70	107,28	107,53	107,57	
H(10)C(1)-H(11)	106,30	106,28	106,10	106,04	107,69
C(1)-C(2)-C(3)	113,08	113,47	113,33	113,35	112,01
C(1)-C(2)-H(12)	109,04	108,92	108,98	108,96	
C(1)-C(2)-H(13)	109,05	108,94	108,99	108,97	
C(3)-C(2)-H(12)	109,54	109,50	109,54	109,54	
C(3)-C(2)-H(13)	109,53	109,49	109,53	109,53	
H(12)-C(2)-H(13)	106,37	106,26	106,23	106,24	
C(2)-C(3)-C(4)	113,35	113,77	113,68	113,67	112,01
C(2)-C(3)-H(14)	109,28	109,21	109,25	109,25	
C(2)-C(3)-H(15)	109,27	109,18	109,22	109,23	
C(4)-C(3)-H(14)	109,24	109,18	109,20	109,21	
C(4)-C(3)-H(15)	109,22	109,15	109,18	109,18	
H(14)-C(3)-H(15)	106,24	106,06	106,08	106,01	107,59
C(3)-C(4)-C(5)	113,31	113,66	113,57	113,58	112,01
C(3)-C(4)-H(16)	109,25	109,20	109,23	109,23	
C(3)-C(4)-H(17)	109,28	109,23	109,26	109,26	
C(5)-C(4)-H(16)	109,26	109,20	109,23	109,23	
C(5)-C(4)-H(17)	109,23	109,19	109,21	109,22	
H(16)-C(4)-H(17)	106,27	106,09	106,06	106,04	107,59
C(4)-C(5)-C(6)	113,16	113,51	113,43	113,44	112,01
C(4)-C(5)-H(18)	109,19	109,13	109,15	109,16	
C(4)-C(5)-H(19)	109,17	109,11	109,14	109,14	
C(6)-C(5)-H(18)	109,52	109,51	109,53	109,52	
C(6)-C(5)-H(19)	109,28	109,20	109,24	109,24	
H(18)-C(5)-H(19)	106,28	106,11	106,09	106,07	107,59
C(5)-C(6)-C(7)	113,10	113,43	113,34	113,34	112,01
C(5)-C(6)-H(20)	109,33	109,20	109,25	109,28	
C(5)-C(6)-H(21)	110,18	110,15	110,20	110,18	
C(7)-C(6)-H(20)	109,04	108,99	109,01	108,98	
C(7)-C(6)-H(21)	108,50	108,48	108,48	108,49	
H(20)-C(6)-H(21)	106,49	106,36	106,33	106,33	107,59
C(6)-C(7)-N(9)	110,80	110,80	110,84	110,87	
C(6)-C(7)-H(22)	109,30	109,06	109,03	109,05	
C(6)-C(7)-H(23)	109,32	109,35	109,24	109,23	
N(9)-C(7)-H(22)	112,83	113,53	113,44	113,32	
N(9)-C(7)-H(23)	107,67	107,21	107,48	107,55	
H(22)-C(7)-H(23)	106,79	106,75	106,65	106,65	107,59
C(1)-N(8)-H(24)	111,70	110,40	110,95	110,97	
C(1)-N(8)-H(25)	111,70	110,40	110,94	110,95	
H(24)-N(8)-H(25)	107,86	106,52	107,10	107,04	107,69
C(7)-N(9)-H(26)	111,52	110,34	110,86	110,78	
C(7)-N(9)-H(27)	111,67	110,61	111,19	111,14	
H(26)-N(9)-H(27)	107,71	106,67	107,20	107,09	107,69

\*X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından elde edilen değerler[47].



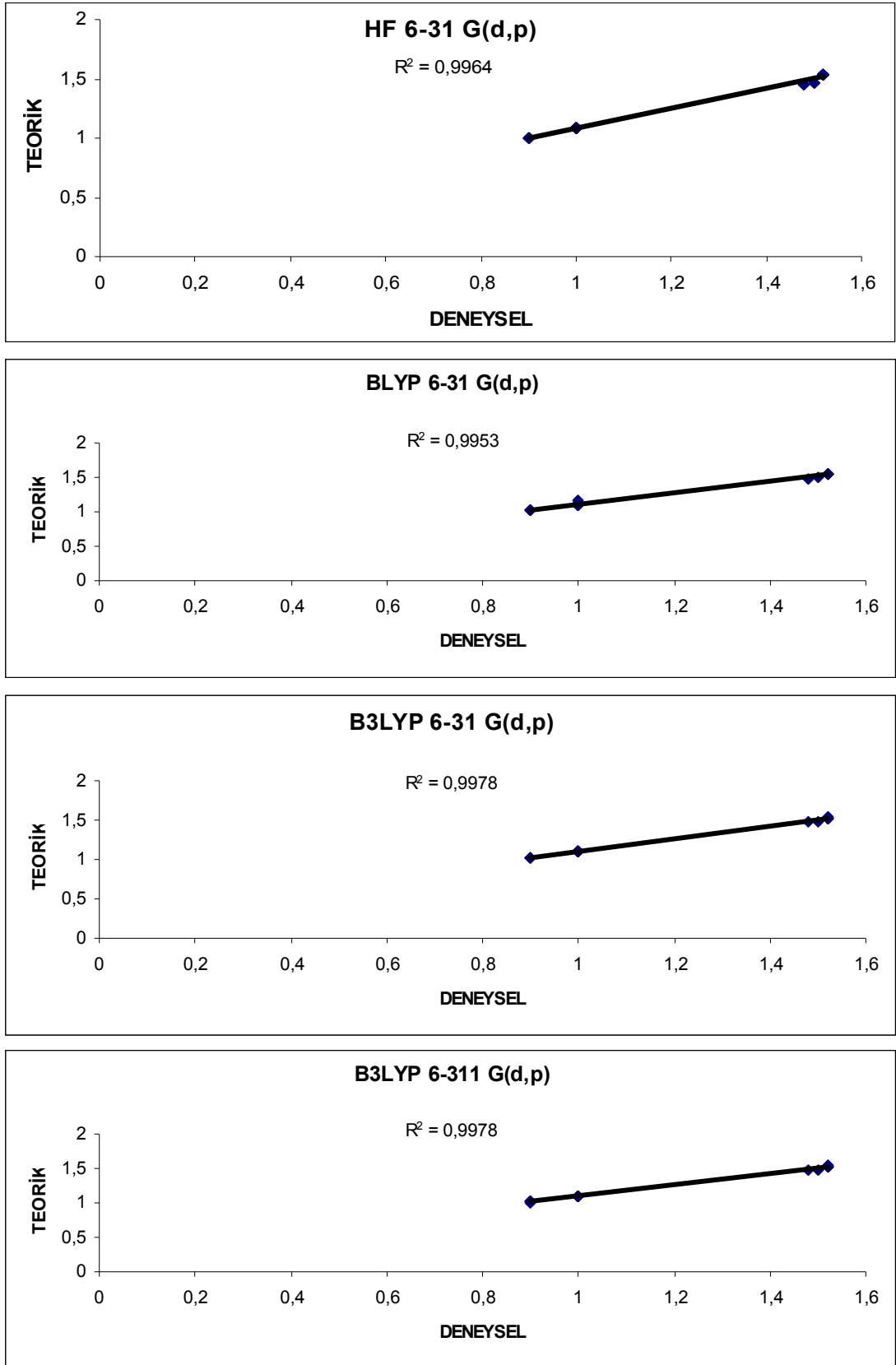
1,7-diaminoheptan molekülün atomlar arası bağ uzunlukları hesaplama metodunda bütün atomlar numaralandırılarak hepsinin yanındaki ayrı ayrı atomlar ile arasındaki uzunlukları hesaplandı. Hesaplama metodunda genellikle BLYP 6-31 G(d,p) bağ uzunlukları daha büyüktür. Bütün hesaplama metodlarında C-C bağ uzunlukları N-C, C-H ve N-H bağ uzunluklarından daha büyüktür. Bu durum deneysel sonuçlarla da uyumludur.

Molekülün bağ açıları yine aynı şekilde bütün atomlar için baz alınarak ayrı ayrı yapılmıştır. Hesaplama metodunda kullanılan bütün ifadeler değerler her bir farklı set için farklılık göstermekte ve sonuçlara baktığımızda N-C-C bağ açısı C-C-C, H-C-H ve H-N-H bağ açılarından daha büyüktür. Bu durum deneysel sonuçlarla da uyumludur.

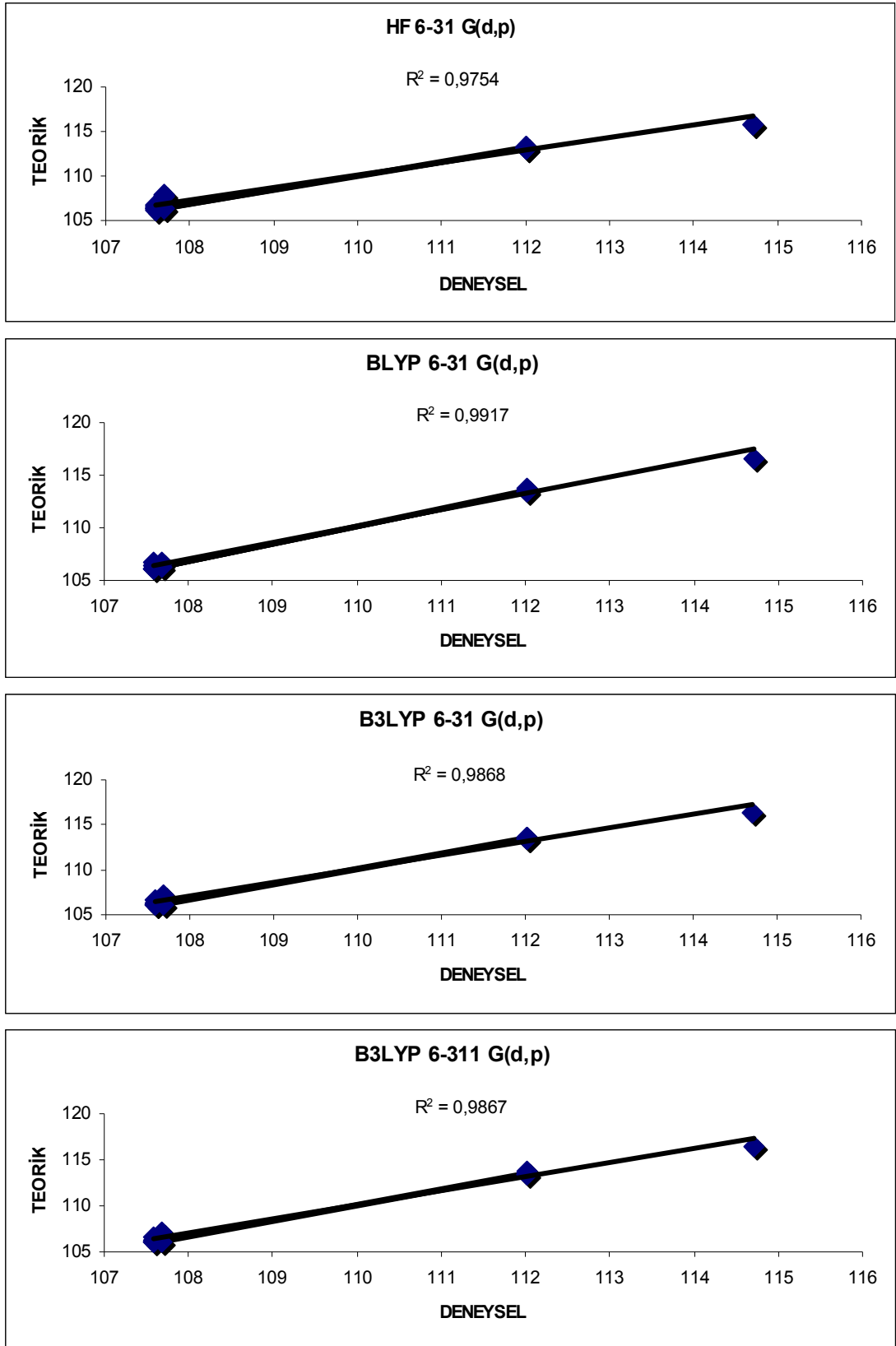
Genel olarak HF 6-31G(d,p) metodu ile yapılan hesaplamalarda bağ uzunluklarının deneysel değerlere ya yakın ya da yada kısa hesaplanmıştır. Diğer BLYP 6-31G(d,p), B3LYP 6-31G(d,p) ve BLYP 6-311G(d,p) metodları deneysel değerlerden büyük ve birbirlerine yakın olarak hesaplandı.

C-C-C ve C-C-N bağ açılarında HF 6-31G(d,p) metodu diğer metodlara göre küçük olarak hesaplanmış ama diğer bağ açıları H-N-H, H-C-H, C-N-H, C-C-H için durum tam tersidir yani diğer metodlara göre büyüktür.

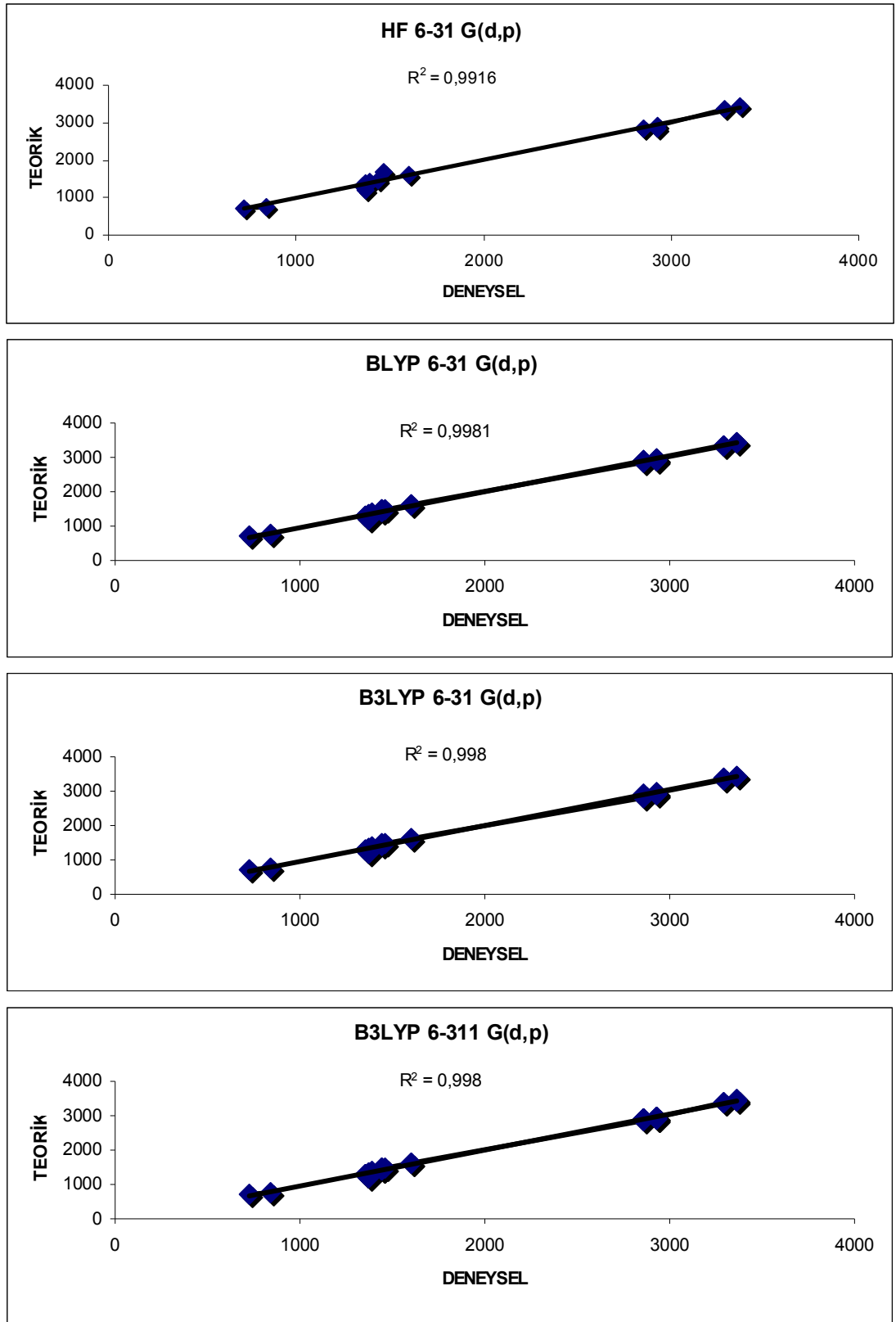
Çizelgedeki deneysel değerler ile ki bağ açılarında bazı değerlerin çalışma olmadığı eksikliği ile hesaplanan geometrik parametre değerleri karşılaştırıldı. 1,7-Diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları için teorik değerlerle ve deneysel değerlerin kolayca karşılaştırılması için korelasyon grafikleri verildi.



Şekil 4.2. 1,7-Diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri



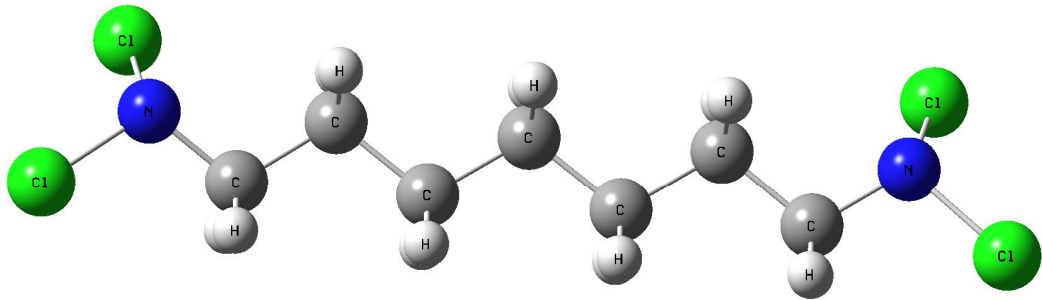
Şekil 4.3. 1,7-Diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri



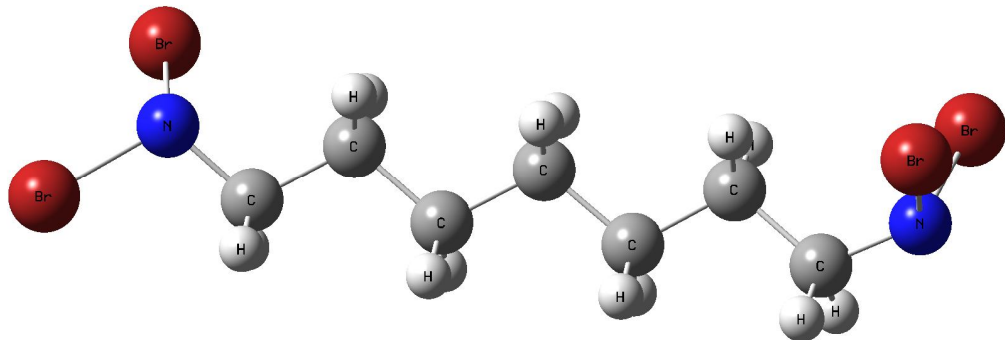
Şekil 4.4. 1,7-Diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri

#### 4.2. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'- tetra bromo 1,7-diaminoheptan Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

1-7,Diaminoheptan molekülündeki var olan azot atomlarına bağlı hidrojen yerine klor ve brom atomları bağlayarak yeni moleküller oluşturuldu. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan bu moleküller teorik olarak incelendi ve gerekli parametreleri girilerek Gaussian 03 programı ile 6-31 G(d,p) baz setinde HF metodu ile hesaplama yapıldı. Diğer metodlarda da aynı parametreler girilerek hesaplama yapılmasına karşın moleküllerde kopmalar meydana geldi. Bu moleküller ile ilgili geçmişte yapılan çalışmalar olmadığı için hesaplanan sonuçlar 1,7-diaminoheptane molekülü için kıyaslama yapılan deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.



Şekil 4.5. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülü



Şekil 4.6. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülü

Çizelge 4.2. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerinin teorik geometrik parametreleri ile 1,7-diaminoheptan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel*	HF 6-31G (d,p) <sup>1</sup>	Bağ Uzunlukları (Å)	HF 6-31G (d,p) <sup>2</sup>	Bağ Uzunlukları (Å)	HF 6-31G (d,p) <sup>3</sup>
C(1)-C(2)	1,52	1,53	C(1)-C(2)	1,52	C(1)-C(2)	1,52
C(1)-N(8)	1,48	1,45	C(1)-N(8)	1,47	C(1)-N(8)	1,47
C(1)-H(10)	1,00	1,09	C(1)-H(10)	1,09	C(1)-H(10)	1,09
C(1)-H(11)	1,00	1,09	C(1)-H(11)	1,08	C(1)-H(11)	1,08
C(2)-C(3)	1,52	1,53	C(2)-C(3)	1,53	C(2)-C(3)	1,53
C(2)-H(12)	1,00	1,09	C(2)-H(12)	1,09	C(2)-H(12)	1,09
C(2)-H(13)	1,00	1,09	C(2)-H(13)	1,09	C(2)-H(13)	1,09
C(3)-C(4)	1,52	1,53	C(3)-C(4)	1,53	C(3)-C(4)	1,53
C(3)-H(14)	1,00	1,09	C(3)-H(14)	1,09	C(3)-H(14)	1,09
C(3)-H(15)	1,00	1,09	C(3)-H(15)	1,09	C(3)-H(15)	1,09
C(4)-C(5)	1,52	1,53	C(4)-C(5)	1,53	C(4)-C(5)	1,53
C(4)-H(16)	1,00	1,09	C(4)-H(16)	1,09	C(4)-H(16)	1,09
C(4)-H(17)	1,00	1,09	C(4)-H(17)	1,09	C(4)-H(17)	1,09
C(5)-C(6)	1,52	1,53	C(5)-C(6)	1,53	C(5)-C(6)	1,53
C(5)-H(18)	1,00	1,09	C(5)-H(18)	1,09	C(5)-H(18)	1,09
C(5)-H(19)	1,00	1,09	C(5)-H(19)	1,09	C(5)-H(19)	1,09
C(6)-C(7)	1,52	1,53	C(6)-C(7)	1,53	C(6)-C(7)	1,53
C(6)-H(20)	1,00	1,09	C(6)-H(20)	1,09	C(6)-H(20)	1,09
C(6)-H(21)	1,00	1,09	C(6)-H(21)	1,09	C(6)-H(21)	1,09
C(7)-N(9)	1,50	1,46	C(7)-N(9)	1,47	C(7)-N(9)	1,47
C(7)-H(22)	1,00	1,09	C(7)-H(22)	1,09	C(7)-H(22)	1,09
C(7)-H(23)	1,00	1,09	C(7)-H(23)	1,09	C(7)-H(23)	1,09
N(8)-H(24)	0,90	1,00	N(8)-Cl(24)	1,73	N(8)-Br(24)	1,88
N(8)-H(25)	0,90	1,00	N(8)-Cl(25)	1,73	N(8)-Br(25)	1,88
N(9)-H(26)	0,90	1,00	N(9)-Cl(26)	1,73	N(9)-Br(26)	1,89
N(9)-H(27)	0,90	1,00	N(9)-Cl(27)	1,73	N(9)-Br(27)	1,88
Bağ Açılımları			Bağ Açılımları		Bağ Açılımları	
C(2)-C(1)-N(8)	114,71	115,69	C(2)-C(1)-N(8)	111,17	C(2)-C(1)-N(8)	117,81
C(2)-C(1)-H(10)		109,52	C(2)-C(1)-H(10)	111,74	C(2)-C(1)-H(10)	110,81
C(2)-C(1)-H(11)		109,52	C(2)-C(1)-H(11)	109,72	C(2)-C(1)-H(11)	110,69
N(8)-C(1)-H(10)		107,70	N(8)-C(1)-H(10)	110,71	N(8)-C(1)-H(10)	104,69
N(8)-C(1)-H(11)		107,70	N(8)-C(1)-H(11)	104,84	N(8)-C(1)-H(11)	104,47
H(10)-C(1)-H(11)	107,69	106,30	H(10)C(1)-H(11)	108,40	H(10)C(1)-H(11)	107,73
C(1)-C(2)-C(3)	112,01	113,08	C(1)-C(2)-C(3)	111,31	C(1)-C(2)-C(3)	111,71
C(1)-C(2)-H(12)		109,04	C(1)-C(2)-H(12)	110,13	C(1)-C(2)-H(12)	109,91
C(1)-C(2)-H(13)		109,05	C(1)-C(2)-H(13)	108,65	C(1)-C(2)-H(13)	109,05
C(3)-C(2)-H(12)		109,54	C(3)-C(2)-H(12)	109,48	C(3)-C(2)-H(12)	109,84
C(3)-C(2)-H(13)		109,53	C(3)-C(2)-H(13)	110,07	C(3)-C(2)-H(13)	109,23
H(12)-C(2)-H(13)		106,37	H(12)-C(2)-H(13)	107,11	H(12)-C(2)-H(13)	106,98
C(2)-C(3)-C(4)	112,01	113,35	C(2)-C(3)-C(4)	112,65	C(2)-C(3)-C(4)	112,27
C(2)-C(3)-H(14)		109,28	C(2)-C(3)-H(14)	109,50	C(2)-C(3)-H(14)	109,74
C(2)-C(3)-H(15)		109,27	C(2)-C(3)-H(15)	109,54	C(2)-C(3)-H(15)	109,61
C(4)-C(3)-H(14)		109,24	C(4)-C(3)-H(14)	109,25	C(4)-C(3)-H(14)	109,61
C(4)-C(3)-H(15)		109,22	C(4)-C(3)-H(15)	109,25	C(4)-C(3)-H(15)	109,00
H(14)-C(3)-H(15)	107,59	106,24	H(14)-C(3)-H(15)	106,46	H(14)-C(3)-H(15)	106,44
C(3)-C(4)-C(5)	112,01	113,31	C(3)-C(4)-C(5)	113,02	C(3)-C(4)-C(5)	113,14
C(3)-C(4)-H(16)		109,25	C(3)-C(4)-H(16)	109,30	C(3)-C(4)-H(16)	109,36
C(3)-C(4)-H(17)		109,28	C(3)-C(4)-H(17)	109,30	C(3)-C(4)-H(17)	109,17
C(5)-C(4)-H(16)		109,26	C(5)-C(4)-H(16)	109,30	C(5)-C(4)-H(16)	109,27
C(5)-C(4)-H(17)		109,23	C(5)-C(4)-H(17)	109,30	C(5)-C(4)-H(17)	109,29
H(16)-C(4)-H(17)	107,59	106,27	H(16)-C(4)-H(17)	106,40	H(16)-C(4)-H(17)	106,38
C(4)-C(5)-C(6)	112,01	113,16	C(4)-C(5)-C(6)	112,65	C(4)-C(5)-C(6)	112,20
C(4)-C(5)-H(18)		109,19	C(4)-C(5)-H(18)	109,25	C(4)-C(5)-H(18)	109,57
C(4)-C(5)-H(19)		109,17	C(4)-C(5)-H(19)	109,25	C(4)-C(5)-H(19)	109,10
C(6)-C(5)-H(18)		109,52	C(6)-C(5)-H(18)	109,50	C(6)-C(5)-H(18)	109,60
C(6)-C(5)-H(19)		109,28	C(6)-C(5)-H(19)	109,54	C(6)-C(5)-H(19)	109,74
H(18)-C(5)-H(19)	107,59	106,28	H(18)-C(5)-H(19)	106,46	H(18)-C(5)-H(19)	106,46
C(5)-C(6)-C(7)	112,01	113,10	C(5)-C(6)-C(7)	111,31	C(5)-C(6)-C(7)	111,73
C(5)-C(6)-H(20)		109,33	C(5)-C(6)-H(20)	109,48	C(5)-C(6)-H(20)	109,35
C(5)-C(6)-H(21)		110,18	C(5)-C(6)-H(21)	110,07	C(5)-C(6)-H(21)	109,98
C(7)-C(6)-H(20)		109,04	C(7)-C(6)-H(20)	110,13	C(7)-C(6)-H(20)	110,20
C(7)-C(6)-H(21)		108,50	C(7)-C(6)-H(21)	108,65	C(7)-C(6)-H(21)	108,45
H(20)-C(6)-H(21)	107,59	106,49	H(20)-C(6)-H(21)	107,11	H(20)-C(6)-H(21)	107,02
C(6)-C(7)-N(9)		110,80	C(6)-C(7)-N(9)	111,17	C(6)-C(7)-N(9)	111,24
C(6)-C(7)-H(22)		109,30	C(6)-C(7)-H(22)	111,74	C(6)-C(7)-H(22)	111,48
C(6)-C(7)-H(23)		109,32	C(6)-C(7)-H(23)	109,72	C(6)-C(7)-H(23)	109,76

Çizelge 4.2.(Devam) N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerinin teorik geometrik parametreleri ile 1,7-diaminoheptan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

N(9)-C(7)-H(22)		112,83	N(9)-C(7)-H(22)	110,71	N(9)-C(7)-H(22)	110,81
N(9)-C(7)-H(23)		107,67	N(9)-C(7)-H(23)	104,84	N(9)-C(7)-H(23)	105,06
H(22)-C(7)-H(23)	107,59	106,79	H(22)-C(7)-H(23)	108,40	H(22)-C(7)-H(23)	108,24
C(1)-N(8)-H(24)		111,70	C(1)-N(8)-Cl(24)	111,10	C(1)-N(8)-Br(24)	112,05
C(1)-N(8)-H(25)		111,70	C(1)-N(8)-Cl(25)	109,84	C(1)-N(8)-Br(25)	109,28
H(24)-N(8)-H(25)	107,69	107,86	Cl(24)-N(8)-Cl(25)	108,81	Br(24)-N(8)-Br(25)	108,81
C(7)-N(9)-H(26)		111,52	C(7)-N(9)-Cl(26)	111,10	C(7)-N(9)-Br(26)	110,67
C(7)-N(9)-H(27)		111,67	C(7)-N(9)-Cl(27)	109,84	C(7)-N(9)-Br(27)	109,67
H(26)-N(9)-H(27)	107,69	107,71	Cl(26)-N(9)-Cl(27)	108,81	Br(26)-N(9)-Br(27)	107,96

\*X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından elde edilen değerler[47].

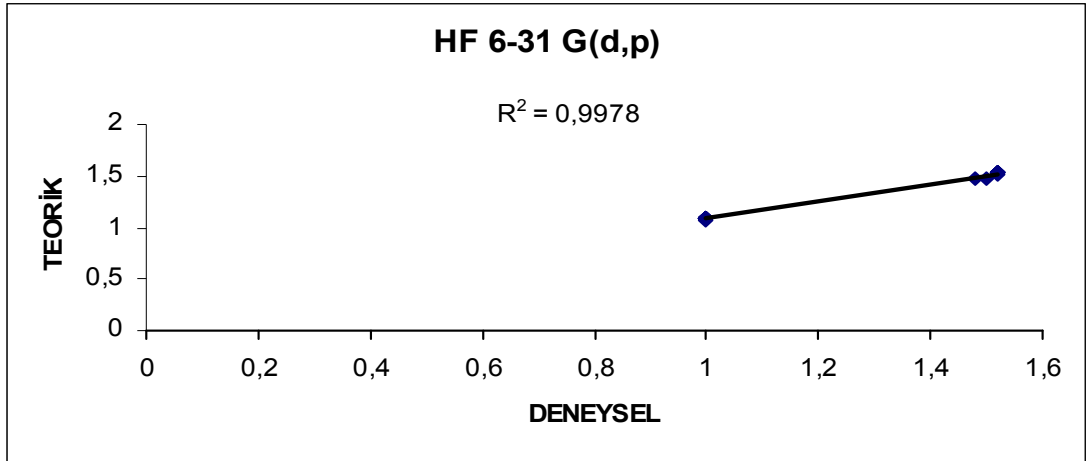
<sup>1</sup> 1,7-diaminoheptane, <sup>2</sup> N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan, <sup>3</sup> N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan

N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerinin teorik olarak hesaplanan değerlerine bakıldığında 1,7-Diaminoheptan molekülüne bağ uzunlukları olarak yakın değerler N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan moleküle yakındır. Fakat bağ açılarına bakıldığında her iki molekülde farklı değerler almaktadır.

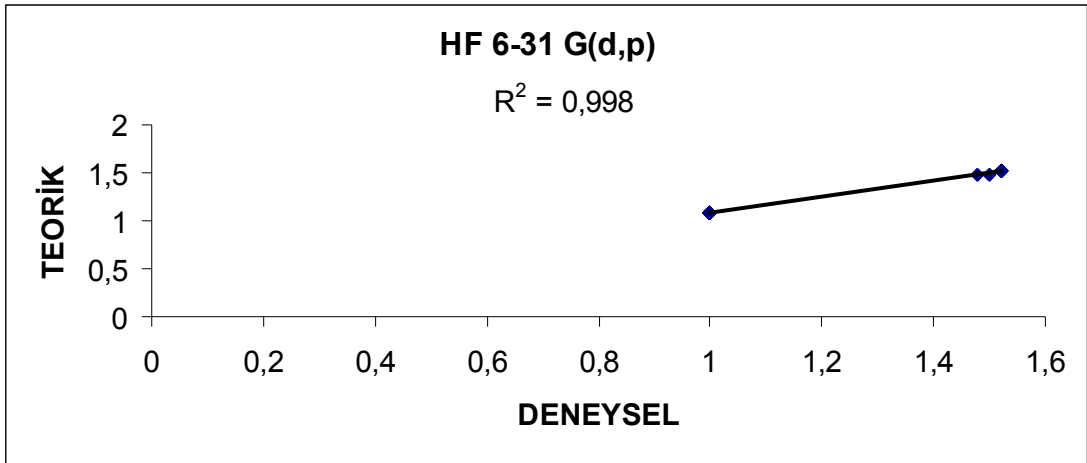
N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerinin bağ uzunluğu ve bağ açısı değerlerin teorik olarak değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması yapılarak korelasyon grafikleri çizildi.

Frekanslar HF 6-31G (d,p) metodu ile hesaplandı ve deneysel değerleri 1,7-Diaminoheptan molekülü için verilen deneysel değerlerle karşılaştırıldı ve korelasyon grafikleri çizildi[48].

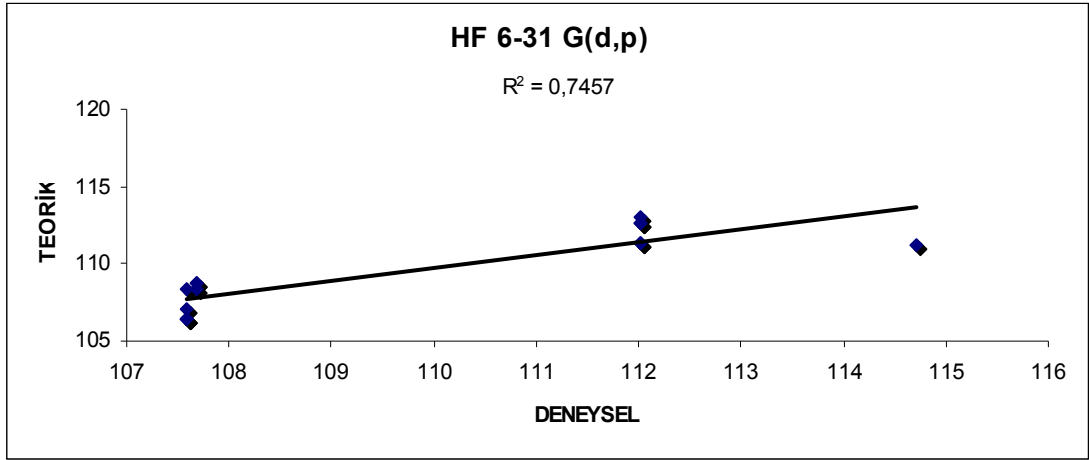




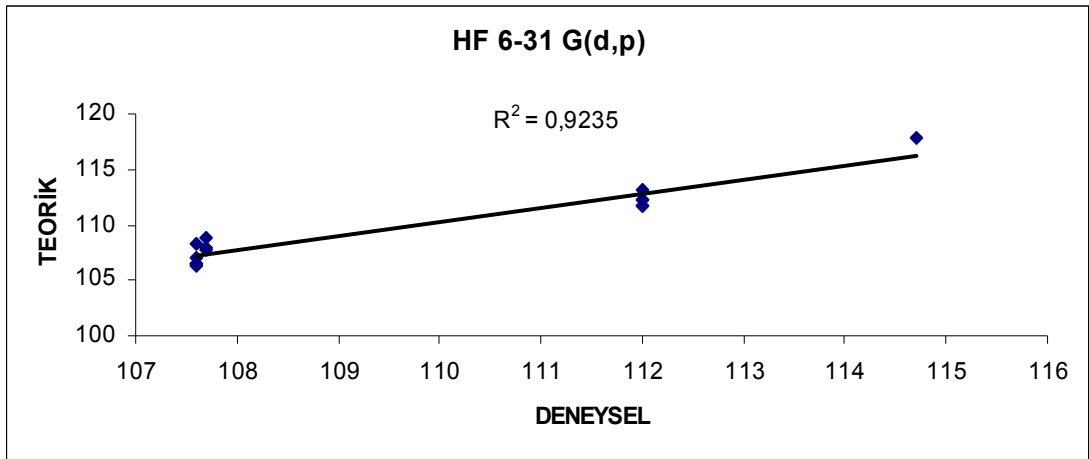
Şekil 4.7. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği



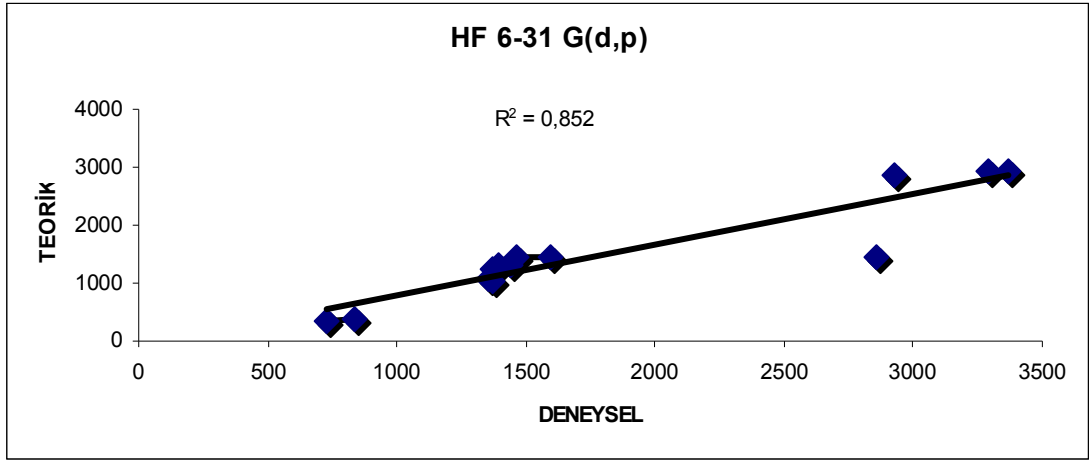
Şekil 4.8. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği



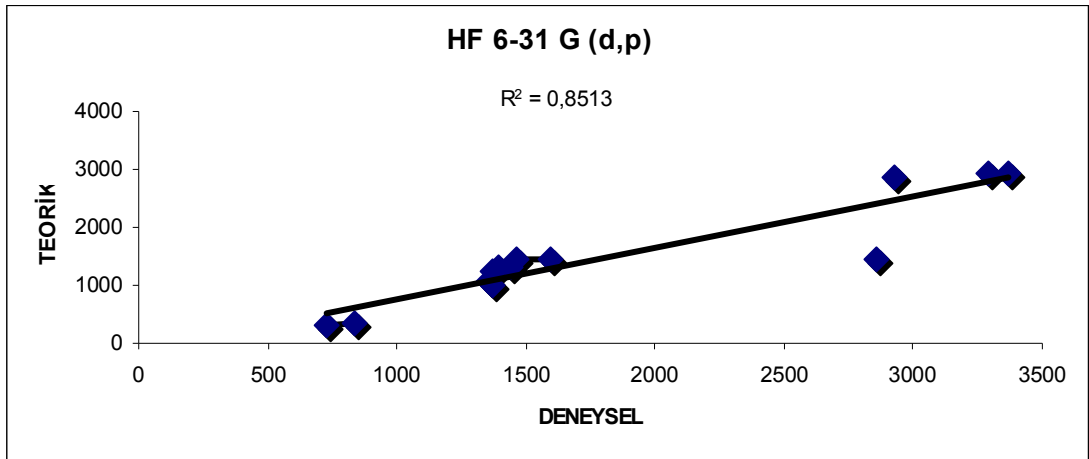
Şekil 4.9. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği



Şekil 4.10. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği



Şekil 4.11. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği



Şekil 4.12. N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği

### 4.3. 1,7-diaminoheptan Molekülünün Hesaplanan Enerji ve Dipol Moment Değerleri

Çizelge 4.3. 1,7 diaminoheptan molekülünün hesaplanan Enerji ve Dipol moment değerleri

Metot	ENERJİ (a.u)	DİPOL MOMENT (Debye)
HF 6-31 G(d,p)	-384,4853	1,6951
BLYP 6-31G(d,p)	-386,8935	1,6672
B3LYP 6-31G(d,p)	-387,1298	1,6722
B3LYP 6-311G(d,p)	-387,2076	1,6107
HF 6-31 G(d,p) N,N'-tetra kloro 1,7- diaminoheptan	-2219,8820	1,9295
HF 6-31 G(d,p) N,N'-tetra bromo 1,7- diaminoheptan	-10661,6064	1,7127

1,7- Diaminoheptan molekülün ilk olarak 4 temel setde hesaplanan optimize değerlerinden alınan enerji ve dipol moment değerlerine baktığımızda enerji olarak en büyük enerjiyi HF 6-31 G(d,p) setinde en küçük enerjiyi ise B3LYP 6-31 G(d,p) setinde gördük. Dipol değerlerine baktığımızda ise yine aynı şekilde en büyük dipol değerini HF 6-31 G(d,p) en küçük dipol değerini ise B3LYP 6-31 G(d,p) setlerinde gördük. N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerinin enerji değerleri normal olarak hesaplanan 1,7- Diaminoheptan molekülün enerji değerlerinden oldukça küçük olduğunu gördük. Dipol olarak çok fazla bir fark olmadığı ancak N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan molekülün en büyük değer aldığını gördük. Bu da periyodik cetvel kuralına uyulduğunun göstergesidir.

#### 4.4. 1,7-diaminoheptane Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

Çizelge 4.4. HF/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	HF/6-31 G(d,p)					
	Titreşim sayısı	Hesaplanan Frekans <sup>2</sup>	Ölçeklendirilmiş Frekans <sup>3</sup>	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel <sup>4</sup>
1	42,79	38,47	0,51	0,00		$\delta_T$ (CC)
2	61,28	55,10	6,45	0,03		$\delta_T$ (CC)
3	68,63	61,70	0,87	0,03		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
4	106,19	95,46	1,42	0,01		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
5	124,11	111,57	1,41	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
6	169,56	152,43	0,87	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
7	173,07	155,59	1,69	0,02		$\delta_T$ (CC)
8	178,69	160,64	1,56	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
9	253,32	227,73	5,83	6,72		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )+ $\delta$ (CCC) + $\delta$ (CCN)
10	276,23	248,33	36,82	1,34		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
11	288,34	259,21	56,54	0,42		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
12	328,96	295,74	14,07	0,08		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
13	462,88	416,13	1,96	0,14		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
14	486,35	437,23	0,76	0,00		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
15	559,29	502,80	10,14	0,67		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
16	778,86	700,20	2,10	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
17	788,81	709,14	0,15	0,01	725w	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
18	819,32	736,57	2,90	0,04		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
19	873,50	785,28	47,37	0,27	840m.br	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
20	905,56	814,10	217,64	0,89		$\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
21	910,39	818,44	96,55	0,55		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
22	979,48	880,55	11,99	0,34		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )

Çizelge 4.4.(Devam) HF/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

23	1028,63	924,74	11,63	3,39		$\delta r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
24	1068,58	960,65	10,70	0,28		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
25	1074,47	965,95	3,10	0,33		$\delta(\text{CCC})$
26	1090,21	980,10	9,43	1,85		$\delta(\text{CCC})$
27	1123,75	1010,25	4,28	0,58		$\delta(\text{CCC})$
28	1134,80	1020,19	1,01	3,19		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
29	1136,42	1021,64	0,57	15,89		$\nu(\text{CC})$
30	1161,74	1044,40	11,44	1,98		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{NH}_2)$
31	1172,11	1053,73	43,90	12,19		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
32	1185,14	1065,44	4,49	14,51		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN}) + \delta r(\text{NH}_2)$
33	1236,71	1111,80	11,35	13,21		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
34	1319,79	1186,50	2,04	0,47		$\delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
35	1338,78	1203,56	2,78	0,18		$\delta w(\text{CH}_2)$
36	1366,81	1228,76	0,57	0,51		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
37	1392,80	1252,13	0,71	0,23		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
38	1415,77	1272,78	0,73	0,10		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
39	1430,87	1286,35	0,10	34,69		$\delta t(\text{CH}_2)$
40	1437,11	1291,96	2,55	6,91		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
41	1444,68	1298,77	0,25	0,59		$\delta t(\text{CH}_2)$
42	1451,22	1304,65	1,86	0,42	1356vw	$\delta t(\text{CH}_2)$
43	1468,86	1320,51	2,77	0,54		$\delta w(\text{CH}_2)$
44	1499,98	1348,48	0,19	4,91		$\delta t(\text{CN})$
45	1514,53	1361,56	2,13	0,10	1371w	$\delta w(\text{CH}_2)$
46	1542,59	1386,79	14,76	0,26	1390w	$\delta w(\text{CH}_2)$
47	1553,37	1396,48	0,40	1,02		$\delta w(\text{CH}_2)$
48	1571,29	1412,59	16,10	0,41		$\delta w(\text{CH}_2)$
49	1609,00	1446,49	0,42	2,61	1439w	$\delta(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.4.(Devam) HF/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

50	1611,13	1448,41	0,07	3,12		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
51	1614,37	1451,32	0,08	42,63		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
52	1619,06	1455,54	0,34	0,66		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
53	1627,66	1463,27	0,41	6,29	1464s	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
54	1634,48	1469,40	5,22	0,04		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
55	1647,83	1681,40	1,58	6,49		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
56	1804,21	1621,99	46,91	2,93	1598s	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
57	1805,84	1623,45	36,97	3,26		$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
58	3115,33	2800,68	75,12	76,60		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
59	3149,07	2831,01	15,12	33,72	2854vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
60	3151,89	2833,55	1,00	2,94		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
61	3154,32	2835,73	3,29	14,60		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
62	3159,11	2840,04	6,01	311,10		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
63	3164,17	2844,59	144,57	48,90		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
64	3169,70	2849,56	1,58	167,55		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
65	3173,93	2853,36	8,55	38,13		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
66	3185,83	2864,06	0,93	56,06		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
67	3186,09	2864,30	79,18	90,96		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
68	3201,21	2877,89	48,53	44,85	2927vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
69	3208,00	2884,00	19,62	30,63		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
70	3225,59	2899,81	19,72	30,37		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
71	3229,15	2903,01	255,19	21,72		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
72	3743,21	3365,15	0,53	85,41	3288s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
73	3745,81	3367,48	0,12	120,27		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
74	3833,51	3446,33	2,27	43,50	3367s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
75	3834,96	3447,63	2,34	76,42		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )

<sup>1</sup> $\delta_T$ :Burma,  $\delta_r$ :Sallanma,  $\delta_s$ :Makas,  $\delta$ : Açık bükülme,  $\delta_t$ : kıvrıma,  $\delta_w$ : dalgalanma,  $\nu$ : Gerilme

<sup>2</sup>Titreşimsel frekanslar(cm<sup>-1</sup>), <sup>3</sup>Ölçekleme Faktörü=0,899 [49 ], <sup>4</sup> sh (omuz), vw (çok zayıf), w zayıf şiddetli, m(orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br(geniş)[48].

Çizelge 4.5. BLYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	BLYP/6-31 G(d,p)					
	Titreşim sayısı	Hesaplanan Frekans <sup>2</sup>	Ölçeklendirilmiş Frekans <sup>3</sup>	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel <sup>4</sup>
1	44,02	43,67	0,45	0,01		$\delta_T$ (CC)
2	60,68	60,19	0,89	0,04		$\delta_T$ (CC)
3	68,43	67,88	5,78	0,06		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
4	101,25	100,44	2,00	0,06		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
5	119,60	118,64	1,26	0,05		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
6	157,50	156,24	1,67	0,01		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
7	160,89	159,60	1,50	0,01		$\delta_T$ (CC)
8	164,55	163,23	0,83	0,09		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
9	227,90	226,08	6,92	9,05		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )+ $\delta$ (CCC) + $\delta$ (CCN)
10	247,80	245,82	29,84	1,50		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
11	277,99	275,77	50,36	0,22		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
12	295,09	292,73	15,03	0,12		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
13	416,44	413,11	2,41	0,36		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
14	437,75	434,25	0,64	0,04		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
15	504,17	500,14	9,85	0,78		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
16	718,48	712,73	2,99	0,01		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
17	726,49	720,68	0,11	0,02	725w	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
18	751,38	745,37	2,21	0,09		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
19	795,50	789,14	58,89	0,90	840m.br	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
20	808,70	802,23	191,94	1,35		$\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
21	820,39	813,83	78,55	1,43		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
22	887,90	880,80	6,48	0,71		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )



Çizelge 4.5.(Devam) BLYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

23	921,72	914,35	10,73	3,71		$\bar{\delta}r(\text{NH}_2)+\bar{\delta}(\text{CCC})$ $+\bar{\delta}(\text{CCN})$
24	961,22	953,53	6,15	0,09		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)+\bar{\delta}t(\text{NH}_2)$
25	964,88	957,16	10,70	1,59		$\bar{\delta}(\text{CCC})$
26	977,46	969,64	6,32	1,19		$\bar{\delta}(\text{CCC})$
27	1007,61	999,55	3,99	1,40		$\bar{\delta}(\text{CCC})$
28	1021,51	1013,34	4,46	5,96		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)+\bar{\delta}t(\text{NH}_2)$
29	1023,55	1015,36	0,75	7,48		$\nu(\text{CC})$
30	1032,31	1024,05	15,29	2,63		$\bar{\delta}(\text{CCC})+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
31	1039,47	1031,15	9,95	4,11		$\bar{\delta}(\text{CCC})+\bar{\delta}(\text{CCN})$
32	1060,16	1051,68	4,24	18,87		$\bar{\delta}(\text{CCC})+\bar{\delta}(\text{CCN})$ $+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
33	1109,65	1100,77	5,96	3,96		$\bar{\delta}(\text{CCC})+\bar{\delta}r(\text{CH}_2)$ $+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
34	1183,51	1174,04	1,25	0,92		$\bar{\delta}r(\text{CH}_2)+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
35	1201,79	1192,18	3,17	0,18		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
36	1227,03	1217,21	0,64	0,81		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
37	1248,63	1238,64	0,13	0,68		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)+\bar{\delta}t(\text{NH}_2)$
38	1270,91	1260,74	0,39	0,09		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
39	1287,30	1277,00	0,29	17,43		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)$
40	1290,12	1279,80	3,48	18,02		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)+\bar{\delta}r(\text{NH}_2)$
41	1299,64	1289,24	0,40	1,71		$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)$
42	1303,82	1293,39	1,53	0,33	1356vw	$\bar{\delta}t(\text{CH}_2)$
43	1312,72	1302,22	0,70	0,90		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
44	1345,07	1334,31	3,47	0,80		$\bar{\delta}t(\text{CN})$
45	1349,96	1339,16	0,50	5,09		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
46	1351,37	1340,56	4,24	0,51		$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
47	1357,04	1346,18	4,55	0,50	1371w	$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
48	1381,35	1370,30	21,04	1,45	1390w	$\bar{\delta}w(\text{CH}_2)$
49	1447,83	1436,25	0,31	11,18	1439w	$\bar{\delta}(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.5.(Devam) BLYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

50	1452,52	1440,90	0,01	5,44		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
51	1454,95	1443,31	0,01	42,41		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
52	1459,54	1447,86	0,40	3,70		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
53	1468,20	1456,45	0,17	5,84	1464s	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
54	1477,11	1465,29	3,41	0,85		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
55	1484,08	1472,21	2,36	3,32		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
56	1618,96	1606,01	34,75	3,48	1598s	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
57	1623,02	1610,04	25,21	4,55		$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
58	2861,63	2838,74	84,88	112,06	2854vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
59	2923,14	2899,76	8,18	46,09		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
60	2925,77	2902,36	5,53	27,15		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
61	2927,78	2904,36	0,91	361,36		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
62	2929,76	2906,32	1,96	17,07		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
63	2938,95	2915,44	115,08	30,97		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
64	2945,24	2921,68	1,23	198,09	2927vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
65	2950,05	2926,45	5,64	9,21		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
66	2952,18	2928,56	85,81	97,27		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
67	2961,36	2937,67	2,80	38,08		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
68	2970,73	2946,96	41,63	55,62		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
69	2979,00	2955,17	15,03	16,57		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
70	2993,27	2969,32	3,15	33,95		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
71	2995,99	2972,02	214,49	16,14		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
72	3373,97	3346,98	4,18	108,51	3288s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
73	3378,94	3351,91	4,44	176,83		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
74	3460,23	3432,55	0,01	46,95	3367s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
75	3466,52	3438,79	0,30	103,29		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )

<sup>1</sup> $\delta_T$ :Burma,  $\delta_r$ :Sallanma,  $\delta_s$ :Makas,  $\delta$ : Açık bükülme,  $\delta_t$ : kıvrıma,  $\delta_w$ : dalgalanma,  $\nu$ :Gerilme

<sup>2</sup>Titreşimsel frekanslar(cm<sup>-1</sup>), <sup>3</sup>Ölçekleme Faktörü=0,992 [49 ],<sup>4</sup> sh (omuz),vw (çok zayıf),w zayıf şiddetli,m(orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli),br(geniş)[48].

Çizelge 4.6. B3LYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP/6-31 G(d,p)					
	Titreşim sayısı	Hesaplanan Frekans <sup>2</sup>	Ölçeklendirilmiş Frekans <sup>3</sup>	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel <sup>4</sup>
1	44,23	42,47	0,45	0,00		$\delta_T$ (CC)
2	62,63	60,12	0,89	0,04		$\delta_T$ (CC)
3	68,50	65,76	5,88	0,04		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
4	103,09	98,97	1,92	0,03		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
5	121,88	117,00	1,30	0,02		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
6	161,60	155,14	1,36	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
7	164,78	158,19	1,81	0,01		$\delta_T$ (CC)
8	167,51	160,81	0,95	0,06		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
9	235,86	226,43	8,46	7,02		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )+ $\delta$ (CCC) + $\delta$ (CCN)
10	256,07	245,83	29,72	1,69		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
11	279,72	268,53	52,44	0,20		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
12	304,37	292,20	15,33	0,09		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
13	431,34	414,09	2,17	0,27		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
14	452,07	433,99	0,66	0,02		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
15	520,66	499,83	10,61	0,07		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
16	734,66	705,27	3,21	0,01		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
17	743,17	713,44	0,12	0,01	725w	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
18	769,17	738,40	3,13	0,07		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
19	813,07	780,55	72,45	0,79	840m.br	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
20	828,89	795,73	205,83	0,84		$\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
21	840,19	806,58	72,14	0,94		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
22	911,54	875,08	7,30	0,48		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )

Çizelge 4.6.(Devam) B3LYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

23	959,36	920,99	7,51	3,41		$\delta r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
24	994,77	954,98	8,95	0,41		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
25	1005,72	965,49	2,17	0,22		$\delta(\text{CCC})$
26	1012,95	972,43	9,72	1,64		$\delta(\text{CCC})$
27	1052,55	1010,45	3,35	0,85		$\delta(\text{CCC})$
28	1058,89	1016,53	1,25	0,98		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
29	1066,63	1023,97	0,52	13,10		$\nu(\text{CC})$
30	1074,17	1031,20	9,29	1,21		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{NH}_2)$
31	1087,11	1043,63	30,17	6,51		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
32	1101,89	1057,81	3,12	14,00		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN}) + \delta r(\text{NH}_2)$
33	1145,28	1099,47	7,25	6,00		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
34	1217,32	1168,63	0,96	0,75		$\delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
35	1235,45	1186,03	1,53	0,21		$\delta w(\text{CH}_2)$
36	1261,81	1211,34	0,34	0,64		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
37	1284,35	1232,98	0,13	0,42		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
38	1306,70	1254,43	0,56	0,08		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
39	1322,86	1269,95	0,14	26,03		$\delta t(\text{CH}_2)$
40	1327,21	1274,12	3,09	11,06		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
41	1335,47	1282,05	0,39	1,27		$\delta t(\text{CH}_2)$
42	1340,75	1287,12	1,75	0,37	1356vw	$\delta t(\text{CH}_2)$
43	1351,01	1296,97	0,83	0,76		$\delta w(\text{CH}_2)$
44	1387,22	1331,73	0,75	4,57		$\delta t(\text{CN})$
45	1388,05	1332,53	2,72	0,95	1371w	$\delta w(\text{CH}_2)$
46	1403,01	1346,89	9,40	0,53	1390w	$\delta w(\text{CH}_2)$
47	1407,08	1350,80	1,21	0,24		$\delta w(\text{CH}_2)$
48	1429,99	1372,79	19,21	1,04		$\delta w(\text{CH}_2)$
49	1487,38	1427,39	0,30	7,74	1439w	$\delta(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.6.(Devam) B3LYP/6-31 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

50	1491,21	1431,56	0,02	3,96		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
51	1493,88	1434,13	0,01	40,74		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
52	1498,44	1438,50	0,42	2,65		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
53	1507,13	1446,85	0,04	5,50	1464s	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
54	1515,78	1455,15	5,39	0,43		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
55	1524,14	1463,17	2,78	4,57		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
56	1663,91	1597,35	39,93	3,24	1598s	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
57	1667,71	1601,00	29,59	4,08		$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
58	2946,79	2828,92	79,37	102,59	2854vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
59	3001,91	2881,83	8,22	44,29		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
60	3004,62	2884,44	4,53	15,71		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
61	3006,60	2886,37	0,99	347,75		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
62	3008,54	2888,20	2,11	27,57		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
63	3017,23	2896,54	114,79	28,99		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
64	3026,00	2904,96	0,38	199,23		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
65	3030,78	2909,55	80,11	92,23		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
66	3030,80	2909,57	4,95	10,46		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
67	3042,13	2920,45	2,50	38,60	2927vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
68	3050,70	2928,67	37,00	54,48		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
69	3059,79	2937,40	13,54	14,70		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
70	3073,93	2950,97	0,28	32,57		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
71	3076,63	2953,57	209,00	13,52		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
72	3496,19	3356,34	1,59	100,84	3288s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
73	3500,75	3360,72	1,19	152,96		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
74	3584,70	3441,31	0,53	44,82	3367s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
75	3590,33	3446,72	0,71	90,16		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )

<sup>1</sup> $\delta$ <sub>T</sub>:Burma,  $\delta$ <sub>r</sub>:Sallanma,  $\delta$ <sub>s</sub>:Makas,  $\delta$ : Açık bükülme,  $\delta$ <sub>t</sub>: kıvrırma,  $\delta$ <sub>w</sub>: dalgalanma,  $\nu$ : Gerilme

<sup>2</sup>Titreşimsel frekanslar(cm<sup>-1</sup>). <sup>3</sup>Ölçekleme Faktörü=0,960 [49], <sup>4</sup> sh (omuz), vw (çok zayıf), w zayıf şiddetli, m(orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br(geniş)[48].

Çizelge 4.7. B3LYP/6-311 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP/6-311 G(d,p)					
	Titreşim sayısı	Hesaplanan Frekans <sup>2</sup>	Ölçeklendirilmiş Frekans <sup>3</sup>	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel <sup>4</sup>
1	43,16	41,69	0,45	0,00		$\delta_T$ (CC)
2	62,34	60,22	0,86	0,04		$\delta_T$ (CC)
3	67,00	64,72	5,52	0,04		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
4	100,91	97,48	1,85	0,03		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
5	119,96	115,88	1,17	0,01		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
6	159,48	154,06	1,01	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
7	163,52	157,96	1,95	0,00		$\delta_T$ (CC)
8	165,15	159,53	0,98	0,04		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
9	233,99	226,03	10,00	6,00		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )+ $\delta$ (CCC) + $\delta$ (CCN)
10	253,49	244,87	25,54	2,36		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
11	269,71	260,54	47,06	0,20		$\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
12	303,91	293,58	14,23	0,07		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
13	430,07	415,45	2,06	0,25		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
14	451,55	436,20	0,58	0,02		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
15	519,59	501,92	10,11	0,59		$\delta$ (CCC)+ $\delta$ (CCN)
16	734,22	709,26	3,35	0,00		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
17	742,95	717,69	0,13	0,02	725w	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
18	768,87	742,73	3,45	0,07		$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )
19	812,04	784,43	67,51	0,94	840m.br	$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
20	828,62	800,45	196,91	0,99		$\delta_s$ (NH <sub>2</sub> )
21	840,39	811,82	65,45	1,08		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )
22	911,71	880,71	7,02	0,56		$\delta_t$ (CH <sub>2</sub> )+ $\delta_r$ (NH <sub>2</sub> )

Çizelge 4.7.(Devam) B3LYP/6-311 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

23	958,03	925,46	7,90	3,31		$\delta r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
24	994,83	961,01	9,63	0,49		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
25	1002,81	968,71	1,49	0,26		$\delta(\text{CCC})$
26	1012,71	978,28	9,56	1,68		$\delta(\text{CCC})$
27	1049,43	1013,75	3,22	0,78		$\delta(\text{CCC})$
28	1060,77	1024,70	1,29	1,23		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
29	1064,33	1028,14	0,66	10,44		$\nu(\text{CC})$
30	1072,36	1035,90	9,31	0,83		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{NH}_2)$
31	1082,76	1045,95	26,37	5,62		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN})$
32	1100,12	1062,72	3,53	15,36		$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN}) + \delta r(\text{NH}_2)$
33	1145,84	1106,88	6,56	5,44		$\delta(\text{CCC}) + \delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
34	1217,11	1175,73	0,38	1,01		$\delta r(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
35	1236,31	1194,28	0,81	0,26		$\delta w(\text{CH}_2)$
36	1262,76	1219,83	0,20	0,63		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
37	1284,85	1241,17	0,12	0,46		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta t(\text{NH}_2)$
38	1307,50	1263,05	0,48	0,07		$\delta w(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
39	1324,18	1279,16	0,32	14,07		$\delta t(\text{CH}_2)$
40	1327,49	1282,36	2,76	17,97		$\delta t(\text{CH}_2) + \delta r(\text{NH}_2)$
41	1336,81	1291,36	0,29	1,22		$\delta t(\text{CH}_2)$
42	1341,13	1295,53	1,25	0,23	1356vw	$\delta t(\text{CH}_2)$
43	1351,00	1305,07	0,51	0,73		$\delta w(\text{CH}_2)$
44	1385,79	1338,67	2,80	0,59		$\delta t(\text{CN})$
45	1387,78	1340,60	0,54	4,35	1371w	$\delta w(\text{CH}_2)$
46	1397,99	1350,46	6,50	0,22	1390w	$\delta w(\text{CH}_2)$
47	1401,54	1353,89	2,65	0,55		$\delta w(\text{CH}_2)$
48	1426,30	1377,81	16,99	0,79		$\delta w(\text{CH}_2)$
49	1483,13	1432,70	0,26	8,18	1439w	$\delta(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.7.(Devam) B3LYP/6-311 G(d,p) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

50	1487,10	1436,54	0,02	4,74		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
51	1489,40	1438,76	0,06	38,70		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
52	1495,05	1444,22	0,45	1,31		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
53	1504,41	1453,26	0,03	4,74	1464s	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
54	1513,37	1461,92	6,20	0,42		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
55	1521,31	1469,59	4,22	3,94		$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
56	1660,27	1603,82	36,10	2,80	1598s	$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
57	1664,23	1607,65	27,44	3,75		$\delta$ (NH <sub>2</sub> )
58	2937,51	2837,64	73,57	103,95	2854vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
59	2991,19	2889,49	5,50	42,91		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
60	2993,66	2891,88	5,50	27,82		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
61	2995,07	2893,24	0,89	393,92		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
62	2997,82	2895,89	1,51	15,92		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
63	3006,98	2904,74	85,72	54,55		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
64	3009,91	2907,57	6,28	172,20		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
65	3015,22	2912,70	6,69	9,52		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
66	3019,16	2916,51	84,56	89,73		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
67	3026,81	2923,90	4,01	40,17	2927vs	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
68	3035,48	2932,27	39,12	46,31		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
69	3044,68	2941,16	7,46	17,86		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
70	3058,20	2954,22	1,25	28,14		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
71	3061,59	2957,50	209,50	11,88		$\nu$ (CH <sub>2</sub> )
72	3491,60	3372,89	1,37	107,78	3288s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
73	3496,38	3377,50	0,80	159,01		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
74	3569,53	3448,17	0,62	44,81	3367s	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
75	3575,46	3453,89	0,80	88,74		$\nu$ (NH <sub>2</sub> )

<sup>1</sup> $\delta$ <sub>T</sub>:Burma,  $\delta$ <sub>r</sub>:Sallanma,  $\delta$ <sub>s</sub>:Makas,  $\delta$ : Açık bükülme,  $\delta$ <sub>t</sub>: kıvrırma,  $\delta$ <sub>w</sub>: dalgalanma,  $\nu$ : Gerilme

<sup>2</sup>Titreşimsel frekanslar(cm<sup>-1</sup>). <sup>3</sup>Ölçekleme Faktörü=0,965 [49 ],<sup>4</sup> sh (omuz),vw (çok zayıf),w zayıf şiddetli,m(orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli),br(geniş)[48].



Sırasıyla HF 6-31 G (d,p),BLYP 6-31 G (d,p),B3LYP 6-31 G (d,p) ve B3LYP 6-311 G (d,p) İle optimize edilmiş olan yapıların frekansları hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan bu değerlerle deneysel frekans değerlerini karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi

1,7-Diaminoheptan molekülü için hesaplanan teorik ve deneysel değerler Çizelge 4.1 de verilmiş olup birbirleri ile karşılaştırıldı. Bütün frekans değerleri optimize edilen yapılardan elde edilen parametrelerin frekans değerleridir ve Gaussian 03 programı ile hesaplanmıştır.

Hesaplanan teorik ifadelerle göre genel olarak gerilme titreşimlerini ele alırsak NH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri 3439 - 3373 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. CH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri 2972 - 2801 cm<sup>-1</sup> arasında gözlemlendi. NH<sub>2</sub> Açık bükülmeleri 1601- 1622 cm<sup>-1</sup> olarak frekans değerlerinde gözlemlendi ve CH<sub>2</sub> Açık bükülmeleri 1446 - 1463 cm<sup>-1</sup> frekanslarında gözlemlendi.

NH<sub>2</sub> asimetric gerilme titreşimleri 3439 - 3365 cm<sup>-1</sup> arasında değerler almakta ve deneysel olarakda 3367 cm<sup>-1</sup> gözlemlendi. NH<sub>2</sub> asimetric gerilme titreşimi HF 6-31 G(d,p) modelinde 3448 - 3365 cm<sup>-1</sup> , BLYP 6-31 G(d,p) modelinde 3433 – 3439 cm<sup>-1</sup>,B3LYP 6-31 G(d,p) modelinde 3446 -3356 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP 6-311 G(d,p) modelinde ise 3448 - 3454 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

NH<sub>2</sub> simetric gerilme titreşimleri teorik olarak 3347 – 3347 cm<sup>-1</sup> arasında değerler almakta ve deneysel olarakda 3288 cm<sup>-1</sup> gözlemlendi. NH<sub>2</sub> simetric gerilme titreşimi HF 6-31 G(d,p) modelinde 3447 - 3365 cm<sup>-1</sup>,BLYP 6-31 G(d,p) modelinde 3347 - 3352 -cm<sup>-1</sup>,B3LYP 6-31 G(d,p) modelinde 3356 - 3361 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP 6-311 G(d,p) modelinde ise3373 -3378 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

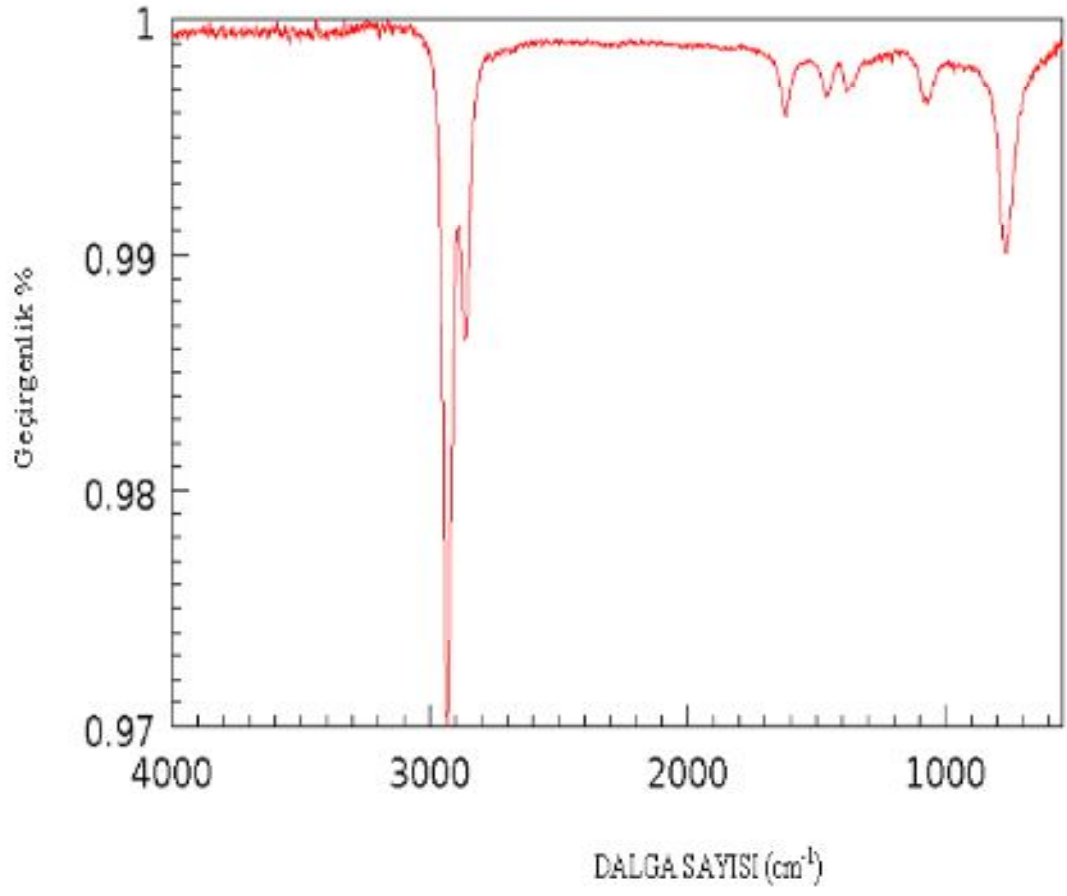
1,7-Diaminoheptan molekülünün CH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri teorik olarak 2800,68– 2903,01 cm<sup>-1</sup> arasında değerler almakta ve deneysel olarakda 2927 -2854 cm<sup>-1</sup> gözlemlenmiştir. CH<sub>2</sub> gerilme titreşimi HF 6-31 G(d,p) modelinde 2800 - 2903 cm<sup>-1</sup> BLYP 6-31 G(d,p) modelinde 2839 – 2972 cm<sup>-1</sup> , B3LYP 6-31 G(d,p) modelinde

2829 - 2954  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP 6-311 G(d,p) modelinde ise 2838 – 2958  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı.

1,7-Diaminoheptan molekülünün  $\text{NH}_2$  Açık bükülme titreşimleri teorik olarak 1598 - 1623  $\text{cm}^{-1}$  arasında değerler almakta ve deneysel olarak da 1598  $\text{cm}^{-1}$  gözlemlenmiştir.  $\text{NH}_2$  Açık bükülme titreşimi HF 6-31 G(d,p) modelinde 1622 - 1623  $\text{cm}^{-1}$ , BLYP 6-31 G(d,p) modelinde 1606 - 1610  $\text{cm}^{-1}$ , B3LYP 6-31 G(d,p) modelinde 1597 -1601  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP 6-311 G(d,p) modelinde ise 1604 -1608  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı.

1,7-Diaminoheptan molekülünün  $\text{CH}_2$  Açık bükülme titreşimleri teorik olarak 1427- 1481  $\text{cm}^{-1}$  arasında değerler almakta ve deneysel olarak da 1439-1469  $\text{cm}^{-1}$  gözlemlendi.  $\text{CH}_2$  Açık bükülme titreşimi HF 6-31 G(d,p) modelinde 1447-1481  $\text{cm}^{-1}$ , BLYP 6-31 G(d,p) modelinde 1436 -1472  $\text{cm}^{-1}$ , B3LYP 6-31 G(d,p) modelinde 1427 - 1463  $\text{cm}^{-1}$  ve B3LYP 6-311 G(d,p) modelinde ise 1433 -1470  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Molekülün titreşim modlarında görülen teorik ve deneysel değerler için çizilen grafikte bir uyum halinde olduğu gözlemlenmiştir. En uyumlu metod ise B3LYP 6-31 G(d,p) metodudur.



Şekil.4.13. 1,7-Diaminoheptan Molekülünün IR Spektrumu[50]

#### 4.5. Hesaplama Sonuçları

1,7-diaminoheptan molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 03 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda HF 6-31 G(d,p), BLYP 6-31 G(d,p), B3LYP 6-31 G(d,p) ve B3LYP 6-311 G(d,p) baz setleri kullanıldı..

Daha sonra 1,7-diaminoheptan molekülünün N atomlarına bağlı H atomları yerine sırasıyla Cl ve Br bağladığımızda oluşan sırasıyla N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan moleküllerin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları da Gaussian 03 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda sadece HF 6-31 G(d,p) kullanılmıştır ve diğer baz setleri kullanıldığında moleküllerde kopmalar gözlemlendi.

1,7-diaminoheptan, N,N'-tetra kloro 1,7-diaminoheptan ve N,N'-tetra bromo 1,7-diaminoheptan molekülleri ilk olarak optimize edilerek buradan çıkan teorik değerlerden bağ uzunluğu ve bağ açıları hesaplanmış ve optimize edilen bu yapılardan da frekansları aynı şekilde teorik hesaplanmıştır. Bütün teorik değerler deneysel değerlerle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi ve bütün ifadelerde teorik değerlerle deneysel değerlerin uyum içinde olduğu gözlemlendi.

1,7 Diaminoheptan molekülü için hesaplamada kullanılan yöntemler deneylerle uyumlu sonuçlar vermiştir. Çizilen korelasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplama metodları birbiri ile karşılaştırılmış ve bütün metodların birbirine yakın değerlerde olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak korelasyon grafiklerine göre B3LYP ve BLYP metotları kullanılarak yapılan hesaplamalarda daha uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu metotlar, saf HF veya saf DFT modelleri yerine geliştirilen ve bu modellerin enerji ifadelerinin birleştirilerek yeni bir toplam elektronik enerji ifadesi elde edilen karma modellerdir.

**KAYNAKLAR**

1. Hegan, S;M.; “Clatre Inclusion Compounds”, **Reinhold Pub Carp.**; Newyork, 112-143(1962).
2. İnternet: “Diaminoheptan molekülü”  
[www.iris-biotech.de](http://www.iris-biotech.de) (2012).
3. İnternet: “Diaminoheptan molekülü”  
[http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB0691275.htm](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0691275.htm)  
(2008).
4. Yurdakul, Şenay, “Spectroskopi ve Grup teorisinin Temelleri”, **Gazi Kitabevi**  
Ankara, 21-30 (2010).
5. Whiffen, D. H., “Spectroscopy, Second Edition”, **Longman**, London 92-108  
(1971).
6. Change, R., “Basic principles of spectroscopy”, **Mc Graw-Hill**, New York, 1-100  
(1971).
7. Chang, R., “Basic Principles of Spectroscopy”, **Mc Graw-Hill**, New York, 221-245  
(1971).
8. Whiffen, D. H., “Spectroscopy, Second Edition”, **Longman**, London, 3-61 (1971).
9. Banwell, C.N., “Fundemantals of Molecular Spectroscopy”, 3rd ed., **Mc Graw-Hill**, London, 197-210 (1983).
10. Kurt, M., “Bazı metal(II)Benzimidazol bileşiklerinin yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-Bis(4-Pyridyl) ethan molekülünü titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4-18,51-67 (2003).
11. Bransden, B. H., Joachim, C. J., “Atom ve Molekül Fiziği”, Ed. Köksal, F. ve Gümüş, H., **Bilim Yayıncılık**, Samsun, 389 – 426 (1998).
12. Yurdakul, Şenay, “Spectroskopi ve Grup teorisinin Temelleri”, **Gazi Kitabevi**  
Ankara, 78-80 (2010).

13. Woodward, L. A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", *Oxford University Press*, New York, 192-270 (1972).
14. Aygun E; Zengin M.D., "Atom ve Molekül Fiziği", *Ankara Üniversitesi* 247-250 (1992).
15. Brand, J. C., Speakman, J. C. D., "Molecular Structure", *Edward Arnold LTD*, London, 278 – 280 (1959).
16. Sertbakan, T.R., "Bazı konak konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi" , Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara , 26-50 (2000).
17. Gans, P., "Vibrating Molecules", *Chapman and Hall*, London (1971).
18. Mc. Cullough, R. L., Jones, L. H. and Crosby, G. A., "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) Ion in a crystal lattice", *Spectrochim Acta*, 16-929 (1960).
19. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2<sup>nd</sup> ed., *Willey-VCH*, New York, 18-78 (2003).
20. Leach R. A., "Moleculer modelling", 2<sup>nd</sup> press, *Prentice Hill*, 165-200 (2001)
21. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 26-38 (1999).
22. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistr", *John Wiley & Sons Ltd*, 440-462 (1999).
23. Pulay, P., "Analytical Dervative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry", *By K. P. Lawley 11<sup>nd</sup> ed.*, *John Wiley & Sons Ltd*, 118-143 (1987).
24. Pople, J.A., Krishnan, R., Schlegel, H.B., Binkley, J.S., "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories" *Int.J.Quantum Chem.Symp.* 13 - 225 (1979).
25. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 225- 233 (1979).
26. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II", Ed. By Lawley K. P., *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 43-78 (1987).

27. Leach R. A., "Molecular modelling", 2. Baskı, **Prentice Hill**, 165-200 (2001).
28. Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 20-50 (2000).
29. Leach R. A., "Molecular modelling", 2. Baskı, **Prentice Hill**, 165-200 (2001).
30. Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. of Comp. Chemistry, **Wiley & Sons Ltd.**, 65-87 (1996).
31. Becke, A.D., "Density functional thermochemistry III the role of exact exchange", **J. Chem. Phys.** 98(7):5648-5660 (1993).
32. Jensen F., "Introduction to computational Chemistry" **John-Wiley and Sons Inc. New York** 5-67(1999).
33. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity", Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers**, 125 (1990).
34. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, 13 : 225-233 (1979).
35. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity", Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers**, 125 (1990).
36. Pulay, P., "Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory", **Mol. Phys.**, Budapest, 17: 197-204 (1969).
37. Pulay, P., Fogorasi, G., Pang, F., Bogs, J.E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipol moment derivatives" **J. Am Chem. Soc.**, 105 : 7037-7040 (1979).
38. Pulay, P., Meyer, W., "Comparison of to ab initio force constants of ethane, ethylene and acetylene", **Mol. Phys.**, 27 : 473-475 (1974).
39. Bleicher, W., Botschvina, P., "Quantum chemical calculations of formyl radicals II. Ground state of the fluoroformyl radical", **Mol. Phys.**, 30 : 1029-1036 (1979).
40. Blom, C. E., Altona, C., "Application of self-consistent field ab initio calculations to organic molecules II. Scale factor method for the calculation of vibrational frequencies from ab initio force constants: ethane, propane and cyclopropane", **Mol Phys.**, 31 : 1377 (1976).

41. Frish, A., Nielsen, A. B., Holder, A.J., “Gaussview Users Manual”, **Gaussian Inc.**, Pittsburg, 325-410 (2000).
42. Fogorasi, G., Zhou, X., Taylor, P.W., Pulay, P., “The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces”, **J.Am.Chem.Soc.**,114(21) : 8191 (1992).
43. Pongor, G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J.E., Keresztury, G., Ignatyev, I.S., “Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori Scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine”, **Spectrochim.Acta.**, 48A : 1-11 (1992).
44. Rauhut, G., Pulay, P., “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, **J.Phys.Chem.**, 99(10) : 3094-3097 (1995).
45. Frisch, E., Dennington II, R. D., Keith, T. A., Nielsen, B. A., Holder A. J., “GaussView Reference”, **Gaussian Inc.**, U.S.A., (2003).
46. M.J.Frisch,G. W.Trucks,H.B.Schlegel,G.E.Scuseria,M.A.Robb,J.R.Cheeseman,J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2004.
47. Meng, X.G, Lin, Z.D., “catena-Poly((tetraaquacadmium(II)-  $\mu$ -hepzane-1,6-diamine- N:N') terephthalate dehydrate)” **Acta Cryst.**, E61:263-264(2005).
48. Kasap E., Özbay A., Özçelik S., “Infrared and Raman spectroscopic study of the Hofmann-type clathrates M(1,7-diaminoheptane)Ni(Cn)<sub>4</sub> G (M=Ni or Co; G=chlorobenzene, m-xylene or naphthalene)” **J.Mol.Struct.** 408:409(1997).
49. İnternet: “Ölçekleme faktörleri”  
<http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp> (2007).



50. Internet: “Infared spektrumu”

[http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C646195&Units=SI&Mask=80#IR-Spec\(2009\)](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C646195&Units=SI&Mask=80#IR-Spec(2009)).

**ÖZGEÇMİŞ****Kişisel Bilgiler**

Soyadı Adı : ERKAN Muammer

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 19.10.1985

Medeni Durumu : Bekar

**Eğitim**

<b>Derece</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet tarihi</b>
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2012
Lisans	Ondokuzmayıs Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	Halide Edip Lisesi	2002

**Yabancı Dil**

✓ İngilizce