

**1,4-DİAMİNOBÜTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Aysun GÖZÜTOK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2009
ANKARA**

Aysun GÖZÜTOK tarafından hazırlanan 1,4-DİAMİNOBÜTAN 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 Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Üye : Doç. Dr. Mustafa Kurt

Üye : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

Tarih : 12/02/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aysun GÖZÜTOK

**1,4-DİAMİNOBÜTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Aysun GÖZÜTOK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2009

ÖZET

Bu çalışmada, 1,4-diaminobütan molekülü için Gaussian 98W programı kullanılarak molekülün en kararlı olduğu durumdaki geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait Infrared 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 1,4-diaminobütan 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 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel frekansları ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelimeler : 1,4 diaminobütan, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Sayfa adedi : 76
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

**THE STUDY OF VIBRATION OF 1,4-DIAMINO BUTANE
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHODS**

(M.Sc. Thesis)

Aysun GÖZÜTOK

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

February 2009

ABSTRACT

In this study, the geometrical parameters and vibrational frequencies of 1,4-diaminobutane molecule were calculated theoretically in the most stable condition with the Gaussian 98 W programme. Through the assignment of these frequencies, the Infrared and Raman intensities were determined. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies with the experimental 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 1,4-diaminobutane, the geometrical parameters 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 1,4-diaminobutane molecule.

Science Code : 202.1.008
Key Words : 1,4-diaminobutane, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Page Numbers : 76
Adviser : Assist. Prof. Dr. Akif ÖZBAY

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY'a teşekkür ederim. Bu çalışmayı yapmamız için gerekli olan Gaussian 98W programını kullanmamıza olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme sonsuz şükranlarımı sunarım. Her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen değerli eşime anlayışından ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 05/2008-14 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmalarım sırasındaki maddi desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1. Moleküler Titreşimler.....	2
2.2. Infrared Spektroskopisi.....	5
2.3. Raman Spektroskopisi.....	6
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	8
2.5. Moleküler Simetri	9
2.6. Grup Frekansları.....	9
2.7. Molekül Titreşim Türleri.....	11
2.7.1. Gerilme titreşimi.....	11
2.7.2. Açık bükülme titreşimleri.....	12
2.7.3. Burulma.....	12
2.7.4. Düzlem dışı açık bükülme.....	13
2.8. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi.....	14
2.9. Diaminobütan Molekülünün Mod Analizi.....	15

Sayfa

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	17
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar.....	17
3.2. Elektronik Yapı Metotları.....	20
3.2.1. Yarı deneysel metotlar.....	20
3.2.2. Ab initio metotları.....	21
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	22
3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	24
3.5. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti.....	26
3.6. Geometri Optimizasyonu.....	29
3.7. Hesaplama Metodu.....	33
3.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan yöntemi.....	33
3.7.2. SQM metodu.....	36
4. SONUÇLAR.....	40
4.1. 1,4-Diaminobütan Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	40
4.2. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan Moleküllerinin Geometrik Parametreleri.....	47
4.3. 1,4-Diaminobütan Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi.....	52
4.4. Hesaplama Sonuçları.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri.....	2
Çizelge 2.2. IR bölgeleri	11
Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları.....	10
Çizelge 2.4. C _{2h} nokta grubu karakter tablosu.....	15
Çizelge 2.5. Diaminobütan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı.....	16
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	22
Çizelge 3.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri.....	28
Çizelge 4.1. 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	40
Çizelge 4.2. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin teorik geometrik parametreleri ile 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	46
Çizelge 4.3. HF/6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	51
Çizelge 4.4. BLYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	55
Çizelge 4.5. B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	59
Çizelge 4.6. B3LYP 6-311 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1,4-diaminobütan molekülü.....	1
Şekil 2.1. Molekül titreşim türleri.....	13
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.....	30
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri	31
Şekil 3.3. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması	35
Şekil 4.1. 1,4-diaminobütan molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması.....	39
Şekil 4.2. 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri...43	
Şekil 4.3. 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri.....44	
Şekil 4.4. 1,4-diaminobütan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri.....45	
Şekil 4.5. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin yapısı.....46	
Şekil 4.6. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....48	
Şekil 4.7. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği.....48	
Şekil 4.8. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği.....49	
Şekil 4.9. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği.....49	
Şekil 4.10. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün frekans korelasyon grafiği.....50	
Şekil 4.11. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün frekans korelasyon grafiği.....50	
Şekil 4.12. 1,4-diaminobütan molekülünün IR spektrumu.....67	

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$c_{\mu i}$	Moleküler açılım katsayısı
ϵ_i	Tek elektron orbital enerjisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün toplam enerjisi
E^{XC}_{B3LYP}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^C_{LYP}	LYP korelasyon enerjisi
E^C_{VWN}	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E^X_{Becke88}$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E^X_{LDA}	Yerel değiş tokuş enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	Nükleer çekim enerjisi
F_{KS}	Kohn Sham operatörü
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti, Hessian
H	Moleküler hamiltoniyen
k	Kuvvet sabiti
$P_{\mu\nu}$	Yoğunluk matrisi
q	Kütle ağırlık kartezyen koordinat

Simgeler**Q** **α** **ρ** **ϕ_μ** **ψ** **ν** **δ** **γ** **τ** **Açıklama**

Genelleştirilmiş koordinat

Kutuplanabilirlik katsayısı

Elektron yoğunluğu

Atomik orbital

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

Gerilme

Düzlem içi bükülme

Düzlem dışı bükülme

Burulma

Kısaltmalar**B3LYP****DFT****GAUSSIAN98W****HF****Açıklama**

3 parametrelili Becke karma metodu

Yoğunluk fonksiyonu teorisi

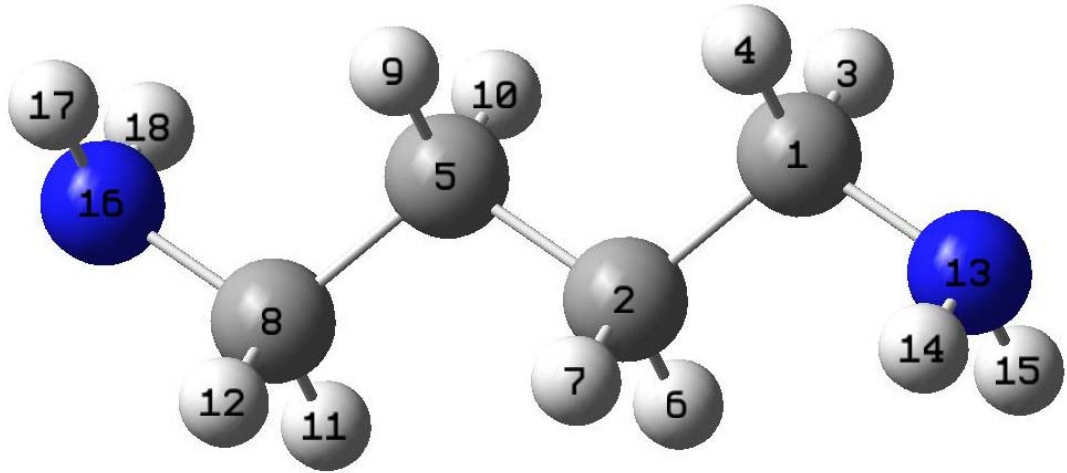
GAUSSIAN 98 Paket programı

Hartree Fock metodu

1. GİRİŞ

1,4-diaminobütan molekülü temel karbon zincir yapısına sahip bir moleküldür. Bu yapısından dolayı sentez molekülü olarak kullanılır. Bu molekül, Hofmann tipi konak-konuk bileşiklerinin oluşturulmasında ligand olarak kullanılır. Hofmann tipi konak-konuk bileşikleri iki bileşene sahiptir. Bu bileşenlerden biri ana örgüyü oluşturan konak molekül, diğeri ise ana örgü içinde boşluklarda bulunan konuk moleküldür. Konak molekül, konuk molekülü çevreler. Genellikle konuk molekül ve konak molekülün atomları arasında kimyasal bir bağ yoktur [1].

1,4-diaminobütan molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekansları, Gaussian 98 W programıyla, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (B3LYP ve BLYP) kullanılarak hesaplandı. Daha sonra da N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleülleri oluşturularak bu moleüllerin de geometrik parametreleri ve titreşim frekansları, Gaussian 98 W programıyla, Hartree-Fock (HF) teorisi kullanılarak hesaplandı.



Şekil 1.1. 1,4-diaminobütan molekülü

● : Azot atomları ● : Karbon atomları ● : Hidrojen atomları

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Moleküler Titreşimler

Moleküler titreşim spektroskopisi, madde ile elektromagnetik dalganın karşılıklı olarak etkileşimini inceler [2]. Moleküler yapı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arasındaki açılar hakkında bilgiler verir. Bununla birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile molekülün elektronik dağılımı gibi bilgiler de Infrared ve Raman spektroskopisi yöntemlerinden elde edilebilir [3].

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi, molekülün enerji seviyeleri arasında geçişe neden olur. Bu geçişler, gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) [3].

Çizelge 2.1. Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri [3]

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü	Frekans(Hz)
Radyo Dalgaları	300m – 3m	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
Mikrodalga	30m – 0,3m	ESR ve Moleküler dönme	$10^{10} - 10^{12}$
Infrared	$300\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$	Moleküler dönme ve titreşim	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$
Görünür ve Mor Ötesi(UV)	$1\mu\text{m} - 300\text{Å}^0$	Elektronik geçişler (Dış elektronlar)	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$
X-Işımları	$100\text{Å}^0 - 0,3\text{Å}^0$	Elektronik geçişler (İç elektronlar)	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$
γ -Işımları	$0,3 \text{Å}^0 - 0,03 \text{Å}^0$	Nükleer geçişler	$10^{19} - 10^{22}$

Madde üzerine gönderilen elektromagnetik dalga soğurulduğunda madde ile arasında enerji alışverişi olur.

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta\nu \quad (2.1)$$

Burada, ΔE : iki seviye arasındaki enerji farkı, h : Planck sabiti, ν : elektromagnetik dalga ışığının frekansıdır. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler için E'' : üst titreşim seviyesinin enerjisi, E' : alt titreşim seviyesinin enerjisi olmak üzere, E' seviyesinden E'' seviyesine geçilmesi, molekülün ışığı soğurması; E'' enerji seviyesinden E' enerji seviyesine geçmesi de ışığın yayınımı olarak tanımlanır [3].

Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri şöyle tanımlanır;

Radyo Dalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri bu bölgede incelenir. Radyo dalgaları bölgesi, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme enerji seviyelerinin değişimi incelenir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Ayrıca çiftlenmemiş elektrona sahip sistemin magnetik özelliklerindeki değişimlerin de incelendiği bölgedir.

Infrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Molekülün titreşim frekansları bu bölgede, Infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür ve Mor Ötesi Bölgesi: Atom veya molekülde bulunan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi türü (elektron spektroskopisi), molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçişlerine dayanır.

X-Işınları Bölgesi: Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri bu bölgede olur. X-ışınları bölgesindeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır. X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar [3].

γ -Işınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Çekirdek uyarılmış seviyede çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel hale geri döner.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımdan oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması nedeniyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilere kıyasla çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [4]. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjilerin aralarındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir [5]. O halde bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $E_{\text{elektronik}}$, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, $E_{\text{titreşim}}$, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, $E_{\text{dönme}}$, molekülün dönmesinden kaynaklanan dönme enerjisidir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{elektronik}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.3)$$

şeklinde dir. Bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise

$$\Delta E_{\text{elektronik}} = 10^3 \Delta E_{\text{titreşim}} = 10^6 \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilir [6].

Molekülün dönme enerji seviyelerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı geçişler düşük frekanslarda olur. Moleküllerin saf dönme geçişleri 1cm-1 μ m dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisinde ve uzak Infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler 100 μ m-1 μ m dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler de görünür veya morötesi spektroskopisinde incelenir.

2.2.Infrared Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi, moleküler titreşimleri analiz eden bir tekniktir. Bu spektroskopi tekniğinde, örnek, Infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromagnetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [7]. Infrared spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. Soğurulan elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrikselsel dipol momentinin etkileşmesi incelenir. Infrared spektroskopisi ile molekül simetrisi, elektron dağılımı, bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinilebilir.

Klasik teoriye göre, Infrared bölgede bir molekülün titreşim frekansının gözlenebilmesi için, molekülün titreşim hareketi sırasında dipol moment değişimi olmalıdır. Yani $\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0$ ifadesi Infrared aktiflik şartı olarak bilinir (r: herhangi bir anda iki atomlu bir molekülün atomları arasındaki uzaklık).

Kuantum mekaniğine göre, Ψ_n ve Ψ_m dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.5)$$

Burada $\vec{\mu}_{nm}$ n. ile m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş momenti, $\Psi^{(n)}$ n.uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$ taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür.

Infrared spektroskopisi dalga boyu, dalga sayısı ve frekansa göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Çizelge 2.2. IR bölgeleri [12]

Bölge	Dalga Boyu Aralığı (μm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})	Frekans Aralığı (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 IR Bölgesi: Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir.

Orta IR Bölgesi: Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Bu sebeple IR bölge denilince genellikle bu bölge anlaşılır.

Uzak IR Bölgesi: Moleküllerin saf dönme hareketi ve ağır atom içeren moleküllerin titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın yerlerde moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

2.3. Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan ışınım incelenir, dolayısıyla saçılma spektroskopisidir. Molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgiler elde edilir. Işın

kaynağı olarak Infrared veya görünür alan monokromatik (tek frekanslı) ışın kaynakları kullanılır.

Klasik elektrodinamiğe göre; molekül üzerine ν frekanslı bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde; elektromagnetik dalganın elektrik alanı

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (2.6)$$

zamanla değişecektir. Molekülün bir dipol momenti varsa, gönderilen ışının elektrik alanı ile maddenin dipol momenti etkileşecektir. Eğer molekülün elektromagnetik dalga ile etkileşmeden önce bir elektriksel dipol momenti yoksa bu molekül durgun bir elektrik alana koyulduğunda, molekül polarize olur (belirli yönde yönelir) ve yük merkezlerindeki ayrılma, molekülün elektriksel dipol momentini indükler. İndüklenen dipol moment ile uygulanan elektrik alan birbiriyle orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.7)$$

Burada $\vec{\mu}$: indüklenmiş elektriksel dipol moment, \vec{E} : elektrik alan, α : molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilite)dır.

Genelde $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektöründen farklı doğrultudadır. Bunun nedeni α 'nın dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesidir (Tensör, vektörün büyüklüğünü ve yönünü değiştirir).

Raman saçılmasının gözlenebilmesi için molekülün titreşim sırasında değişen bir kutuplanabilme yatkınlığı olmalıdır. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$ ise titreşim Raman'da gözlenir (Q: bir titreşim koordinatıdır).

Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre Ψ_m ve Ψ_n dalga fonksiyonları ile gösterilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentini,

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

şeklinde olmalıdır.

Raman'da indüklenmiş dipol ve polarizebilenin olması, Infrared'de gözlenemeyen bazı titreşimlerin gözlenebilmesini sağlar.

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve dönme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, molekülün 3N-6 (lineer molekül için 3N-5) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [8]. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karmaşıktır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [2].

Bir molekülün Infrared spektrumunda; temel titreşim frekansları, üst ton titreşim frekansı, Fermi rezonansı, sıcak band titreşimi ve birleşim titreşim bandları gözlenir.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında genellikle taban titreşim enerji seviyesinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunabilir.

Bir molekülün Infrared spektrumunda en şiddetli bandlar, en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ($v = 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerin olduğu frekanslar temel titreşim frekansları olarak tanımlanır. Temel titreşim bandları yanında üst ton, birleşim bandları ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v, 3v, \dots$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının

toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandlarına oranla oldukça düşüktür.

Aynı simetri türünde olan bir temel titreşim ile bir üst ton veya birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) oluşur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerinden sapsmış iki şiddetli band gözlenir [2,6]. Bu etkileşme olayı ilk defa Fermi tarafından gözlemlendiği için Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

2.5. Moleküler Simetri

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik dağılımına moleküler simetri denir. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik simetri elemanları bir grup oluşturur. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur, molekülün simetrisi değişmez. Bir moleküle simetri işlemleri uygulamasının sonunda molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından, molekülün simetri elemanlarının oluşturduğu bu gruplara nokta grubu denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin Infrared aktif olup olmadığı; grup teori yöntemiyle karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bununla birlikte simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin Infrared ve hangilerinin Raman aktif olduğu belirlenebilir.

2.6. 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, NH₂, CH₃, CN₂ 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,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

ile ifade edilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C = C, C = O, C = N, C \equiv C, C \equiv N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Bazı gruplar molekülün diğer kısımlarından bağımsız olup, yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterirler. Deneysel verilere göre; -NH₂-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 [9]. Grup frekanslarından bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirlidir ve bunlar yapı analizinde kullanılır.

Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları [10]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm^{-1})
N-H gerilme	ν (NH)	3500 – 3380
C-H gerilme (aromatik halkalarda)	ν (CH)	3100 – 3000
C-H gerilme	ν (CH)	3000 – 2900
CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962±10 ve 2872±5
CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926±10 ve 2853±10
C≡C gerilme	ν (CC)	2260 – 2100
C≡N gerilme	ν (CN)	2200 – 2000
NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600 – 1540
CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465 – 1450
CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450 – 1375
C-CH ₃ bükülme	ρ_r (CH ₃)	1150 – 850
C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	800 – 650

2.7. Molekül Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri, grup frekansı kavramı bakımından dörde ayrılır [11]. Bunlar; bağ gerilmesi, açı bükülmesi (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrırma), burulma ve düzlem dışı açı bükülmesidir.

2.7.1. Gerilme titreşimi (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama veya kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörü, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir (Şekil 2.1.a ve 2.1.b).

2.7.2. Açı bükülme titreşimleri (Bending)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 2.1.c).

Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

a. Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda, aynı noktaya doğrudur (vektörler zıt yöndedir). δ_s ile gösterilir (Şekil 2.1.d).

b. Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirlerini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki açı veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Hareket düzlem içindedir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. ρ_r ile gösterilir (Şekil 2.1.e).

c. Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda aynı düzlemde iken, atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir (Şekil 2.1.f).

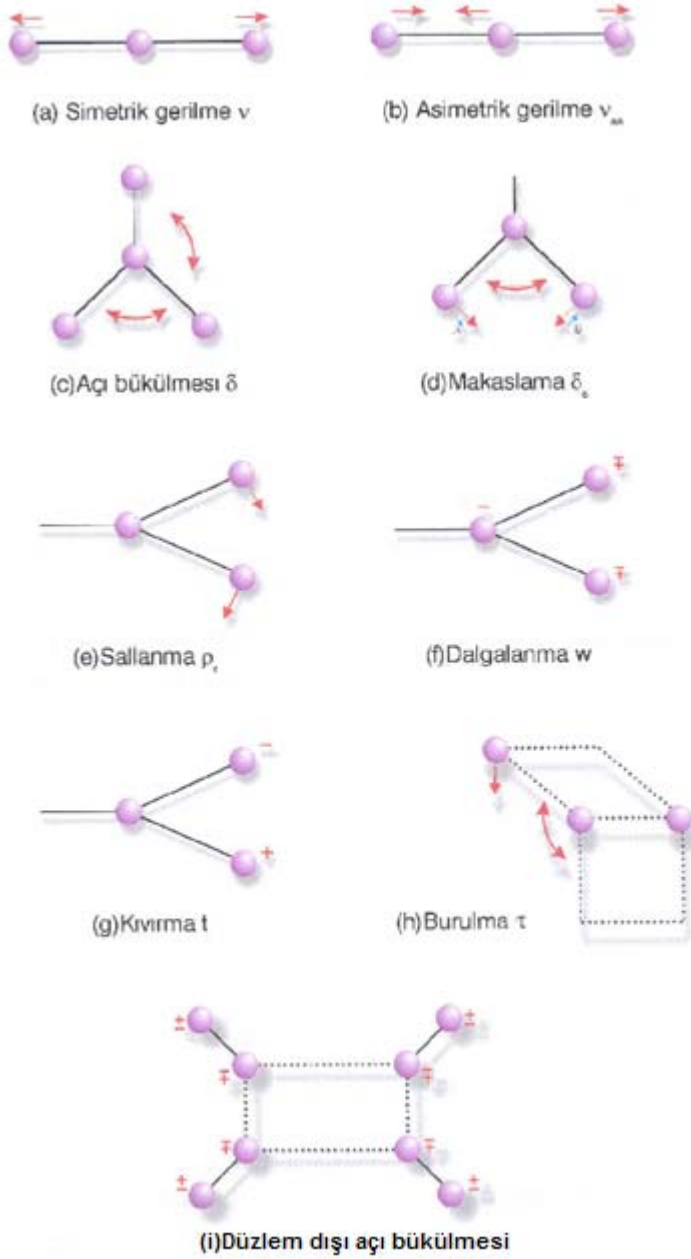
d. Kıvrılma (Twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde, atomlar tarafından bağların bükülmesidir. Bağlardan biri ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.1.g).

2.7.3. Burulma (Torsion)

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir (Şekil 2.1.h).

2.7.4. Düzlem dışı açı bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir. γ ile gösterilir (Şekil 2.1.i).



Şekil 2.1. Molekül titreşim türleri

2.8. 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 [11].

Bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s \chi_i(R) \chi(R) \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir.

n_i = i simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = Grup derecesi (simetri elemanı sayısı)

M_s = R sınıfındaki simetri işlem sayısı

$\chi_i(R)$ = i simetri türündeki indirgenemeyen gösterim

$\chi(R)$ = İndirgenebilen gösterim

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 olur. Molekülün lineer olması halinde ise titreşim serbestlik dereceleri sayısı

3N-5'dir. İndirgeme formülü kullanılarak molekülün temel titreşimlerinin toplam sayısı elde edilir.

2.9. Diaminobütan Molekülünün Mod Analizi

1,4-diaminobütan molekülünün formülü $C_4H_{12}N_2$ şeklindedir ve 18 atomlu olup C ve N atomları düzlemsel, H atomları düzlem dışıdır. Molekül, C_{2h} nokta grubundandır. Lineer olmayan bir molekül olduğu için $3N-6=48$ tane titreşim modu vardır.

Çizelge 2.4. C_{2h} nokta grubu karakter tablosu

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	
Γ_{3n}	54	0	0	18		

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s \chi(R) \chi_i(R)$$

$$n_{Ag} = \frac{1}{4} (54 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 18 \cdot 1 \cdot 1) = 18$$

$$n_{Bg} = \frac{1}{4} (54 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 - 18) = 9$$

$$n_{Au} = \frac{1}{4} (54 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 - 18) = 9$$

$$n_{Bu} = \frac{1}{4} (54 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 18 \cdot 1 \cdot 1) = 18$$

$$\Gamma_{\text{top}}=18 A_g +9 B_g +9 A_u +18 B_u$$

$$\Gamma_{\text{R(dönme)}}=A_g+2B_g$$

$$\Gamma_{\text{T(öteleme)}}=A_u+2B_u$$

$$\Gamma_{\text{tit}}= \Gamma_{\text{top}} - (\Gamma_{\text{R}} +\Gamma_{\text{T}})$$

$$\Gamma_{\text{tit}}=18A_g+ 9B_g+9A_u +18B_u -A_g-2B_g-A_u-2B_u$$

$$\Gamma_{\text{tit}}=17 A_g+ 7B_g+8A_u +16 B_u$$

Çizelge 2.5. Diaminobütan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine göre dağılımı

SİMETRİ TÜRÜ	TİTREŞİM SAYISI
A_g	17
B_g	7
A_u	8
B_u	16

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

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

Teorik hesaplamalar olarak adlandırılan bu bilgisayarlı hesaplama metotları Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki metot da benzer tip hesaplamalar yapar. Bu metotlarda temel amaç, molekülün enerjisini analitik olarak yazmaktır. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometri optimizasyonu ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak ifade edilir.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metotlar (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method), moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Molekül sistemindeki elektronları, yani molekülün elektronik yapısını açık bir şekilde göz önüne almaz. Moleküler mekanik metotlarda molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [13].

Atomlar arasındaki etkileşimler iki kısma ayrılır:

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a. Bağ gerilmesi
 - b. Açık bükülme
 - c. Burulma
 - d. Düzlem dışı açı bükülmesi

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a. Van der Waals etkileşmeleri

b. Elektrostatik etkileşmeler olarak sınıflandırılabilir [14].

Gerilme etkileşmeleri,

$$E_{str} = \frac{1}{2}k(b - b_0)^2 \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada k: kuvvet sabiti, b_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve b ise gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşmeleri,

$$E_{bend} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklindedir. Burada, k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : açının denge durumundaki değeri, θ ise açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşmeleri,

$$E_{tors} = \frac{1}{2}k_\varphi(1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (3.3)$$

şeklindedir. Burada, k_φ : kuvvet sabiti, φ : burulma açısı, φ_0 : denge burulma açısı, n ise periyodiktir.

Van der Waals etkileşmeleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4)$$

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

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{elec} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada ϵ : dielektrik sabiti, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri, r ise atomlar arası uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı, oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Çiftleşme ile oluşan etkileşmeler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşimler olarak verilir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{FF} = E_{toplam} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} + E_{cross} \quad (3.6)$$

Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : açı bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma (torsion) enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerji, E_{elec} : elektrostatik enerji terimi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir (ilk üç terim arasındaki etkileşmeyi verir) [13,15].

Moleküller için bu değer gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisini verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Ancak molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir.

AMBER ve CHARM, Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı paket programlardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ayrıca bu yöntemler basit hesaplama teknikleri kullandıkları için oldukça büyük moleküllere bile sınırlama getirmeksizin uygulanabilirler. Moleküler mekanik metodlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri yani elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Molekülü oluşturan atomların elektronik yapısını detaylı bir şekilde göz önüne alarak, hesaplama yapar. Elektronik yapı metotları kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi, Schrödinger denklemi ile verilir. Schrödinger denklemi ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Bu yaklaşım metotlarından biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar, yarı deneysel metotlar ve Ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Yarı deneysel (Semiempirical) metotlar

Yarı deneysel metotların, moleküler mekanik metotlar ve Ab initio metotları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardan bazılarıdır. Hesaplama süresi Ab initio hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Hesaplamalarda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur.

3.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça uzundur. Hesaplama süresini kısaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanılmaz [14,16]. Hesaplamalarda molekül geometrisi ve moleküldeki elektron sayısı önemlidir. Molekülün büyüklüğü ve geometrisi hesaplamaların model seçimini etkiler ve dolayısıyla hesaplama süresini de etkiler.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel Ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır [14]. Bu çalışmalar kuvvet veya gradyent metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) Ab initio metotlar ile analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. Ab initio metotlarından Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970 yılından sonra enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [17,18].

Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır, ikinci türevler ise kuvvet sabitini hesaplar ve buna bağlı olarak da titreşim frekansları bulunur. Infrared şiddetlerinin hesaplanması için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kullanılan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların

tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 3.1’de enerjinin türevlerinden hangi fiziksel büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir [18].

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

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

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [18].

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

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

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.7)$$

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

Kuantum mekaniksel olarak moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden

çok daha büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer Yaklaşımı adı verilir [19]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş (exchange) enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir ve kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjileri verilebilir. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$ atomik birim (hartree) dir. (1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur) [20,21].

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

1. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu,
2. Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji

ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir.

3. Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı, değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F(f)$ ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır [14,22].

Moleküllerde ve atomlarda elektronlar birbirinden bağımsız hareket etmezler, birinin hareketi diğerinden etkilenir. HF teorisinde elektron-elektron etkileşimi ortalama olarak göz önüne alınmıştır. DFT metodunun kullanılmasının sebebi de molekülü oluşturan atomların, elektronlarının birbiri ile etkileşimleri ile genel karakteristiğinin elde edilmesidir. Taban durum yoğunluk ve enerjilerinin fonksiyoneli bilinerek sistemin taban durum özelliklerini tanımak mümkündür.

3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir ancak değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. Saf DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar fakat kinetik enerji için iyi sonuç vermez. Böylece 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 modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi bir çok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde, sıkça kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri aşağıda verilmiştir:

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN, ...

Bir karma model de bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir [23].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (3.9)$$

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 metodu B3LYP 'dir [24,25]. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (3.10)$$

ifadesi ile verilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Böylece, B3LYP modelinde bir molekölün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.11)$$

olarak elde edilir [23].

Bu modeller incelendiğinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadeler iyi sonuçlar vermesine rağmen sonuçlar tam değildir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleköl sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun bir şekilde devam etmektedir [16,22,26].

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

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri sebebiyle bir moleküler orbital, atomik orbitallerin çizgisel(lineer) toplamları olarak yazılabilir. Bu yaklaşıma atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) denir. ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.12)$$

olarak verilir. Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları ve ϕ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonlar(basis functions),

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.13)$$

şeklinde gaussian-tipi atomik fonksiyonlar seçilebilir. Burada α , fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit; c ise α, l, m ve n' ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (3.14)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} ye^{-\alpha r^2} \quad (3.15)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xye^{-\alpha r^2} \quad (3.16)$$

Bunlara ilkel gaussianlar (primitive) denir. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.17)$$

ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir. Sonuç olarak bir moleküler orbital aşağıdaki şekilde verilir.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} (\sum_p d_{\mu p} g_p) \quad (3.18)$$

Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için ayrı ayrı hesaplanmasıdır.

Atomik orbitalleri tanımlamak için birçok temel set önerilmiştir. Bunlar;

Minimal temel setler, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin, H ve He için 1s orbitalini karşılamak için bir tek set kullanılır. C ve aynı periyottaki diğer elementler için; 1s, 2s orbitalleri için birer tane ve $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ orbitalleri için de bir tane olmak üzere toplam 3 set kullanılır.

H:1s

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

Split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha fazla temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H:1s, $1s'$

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

Burada ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 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 açılal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için d 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 [27].

Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G(d) temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili sabitler de Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{k} g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1} d''_{k} g_s(\alpha''_k, \vec{r}) \quad (3.19)$$

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

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, \vec{r}) \\ \phi'_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \\ \phi'_{2p_x}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{p_x}(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \\ \phi''_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1} d''_{2s,k} g_s(\alpha''_{2k}, \vec{r}) \\ \phi''_{2p_x}(\vec{r}) &= \sum_{k=1} d''_{2p,k} g_{p_x}(\alpha''_{2k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2-r^2, xz, yz, xy, x^2-y^2) \exp(-\alpha_d r^2) \quad (3.21)$$

Karbon ve azot atomları için d orbitali virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani $\phi_d = g_d(\alpha_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [12,28-30].

Çizelge 3.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri [12,28,30]

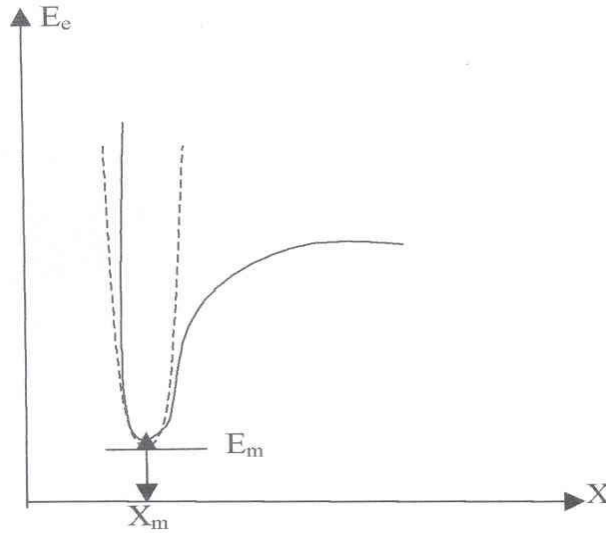
Hidrojen atomu için;						
α'	d'			α''		
1,300773	3,349460			1,219492		
1,962079	2,347270					
4,445290	8,137573					
Karbon atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2'	d_{2s}'	d_{2p}'	α''	α_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,286663	4,679413					
3,163927	3,623120					
Azot atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2'	d_{2s}'	d_{2p}'	α''	α_d
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	2,322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

3.6. Geometri Optimizasyonu

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

yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir [16].

Bir molekülün potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilindiği takdirde denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerji E_m ve buna karşılık gelen konum X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.22)$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.23)$$

ile verilir.

Gradyent vektörü,

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.24)$$

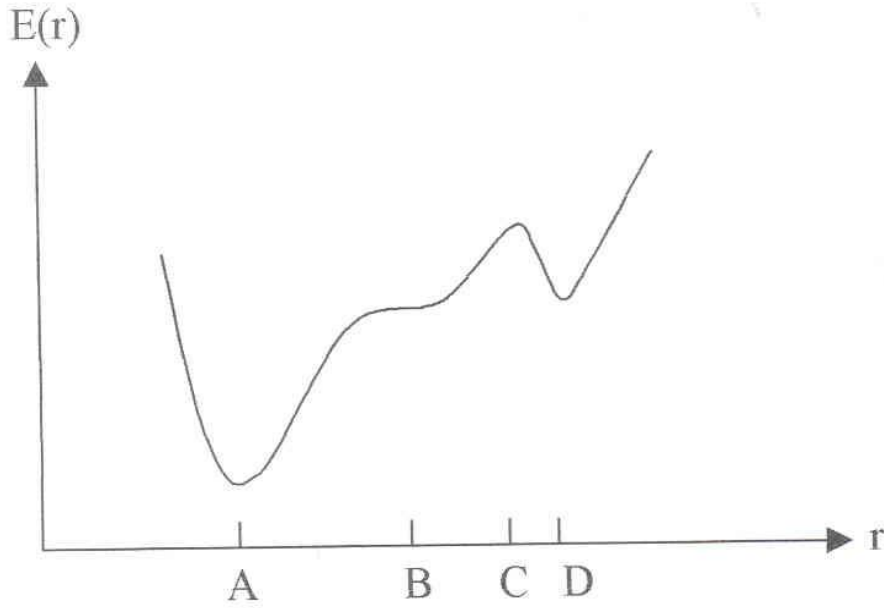
ile verilir. Burada E enerjii, x_1 ve x_2 ise konumu ifade etmektedir.

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

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.25)$$

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

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar mevcuttur. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum iken diğer yönden de bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları, iki denge noktası arasındaki geçişleri oluşturur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

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

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları kuvvet sabitleri matrisini (Hessian matrisi) de hesaplar. Kuvvet sabitleri bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesini

sağlar. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur [17,18,31].

3.7. Hesaplama Metodu

3.7.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan yöntemi (DFT SCF)

Bu bölümde GAUSSIAN 98 paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile nasıl hesaplandığı incelenecektir.

Bir moleküler orbital ψ_i Eş. 3.12 ile tanımlanmıştı. Toplam elektron yoğunluğu,

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

şeklindedir. Eşitlik (3.12) ve (3.26) ifadelerinin kombinasyonundan elektron yoğunluğu ifadesi,

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

elde edilir. Burada $P_{\mu\nu}$ aşağıdaki şekilde verilir.

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

Bu eşitlik yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

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

kapalı formda verilmektedir.

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir.

$$F_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \quad (3.30)$$

Burada Kohn-Sham operatörü F_{KS} olarak bilinir. Eşitlik 3.8'de her bir enerji yerine yazılarak $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilerek düzenlendiğinde,

$$\sum_{\nu}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (3.31)$$

denklemler seti elde edilir. Burada ε_i dolu orbitaller için tek elektron enerji özdeğerleri ve $S_{\mu\nu}$ çakışma matrisi olarak tanımlanarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.32)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.33)$$

ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.34)$$

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

$$J_{\mu\nu} = \sum P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}') \phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.35)$$

ile verilmektedir. Sonuçta Eş.3.8 ifadesinden Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (3.36)$$

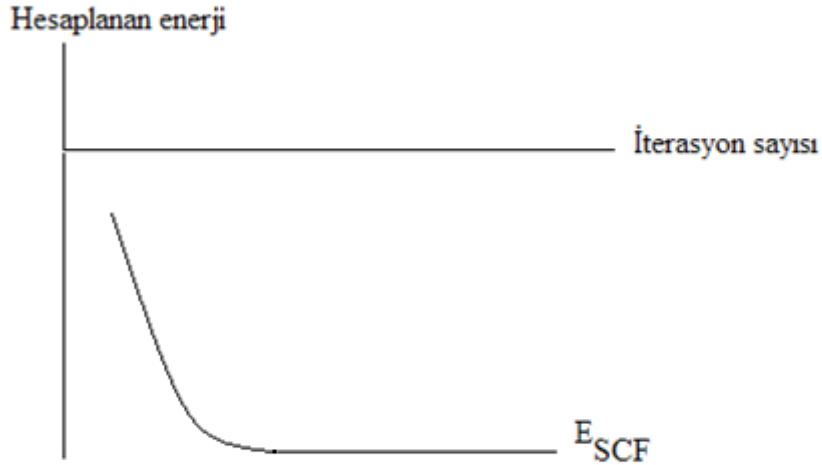
bulunur. Bu form, kullanılan E^{B3LYP} modelidir.

Molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde, SCF yöntemi ile hesaplanır. Aşağıda belirtilen yol izlenir.

- 1) Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarına dayanır. Atomik orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.
- 2) Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanarak giriş değeri olarak kabul edilir (Eş. 3.26).
- 3) Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır (Eş. 3.36).
- 4) $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır.
- 5) Daha sonra karakteristik denklemden ε_i ve c_{vi} hesap edilir.
- 6) Bu hesaplamaların sonuçları yeni veriler olarak girilerek c_{vi} 'lerden ψ_i 'ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır. Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevirimi yeniden başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$, ε_i , c_{vi} , E_e , $\frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye düşene kadar devam edilir. Enerjinin yakınsaması göz önüne alınırsa; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise enerji kendini tekrar eden düz bir çizgi şeklini alır ve hesaplama işlemi yani

SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3'te verilmiştir [7,14,29,31].



Şekil 3.3. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

3.7.2. SQM (Scaled Quantum Mechanics) metodu

Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının Ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodudur. Bu metot ile enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir [32]. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden de molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları gradyentin nümerik türevi alınarak yapılmıştır. 1970'li yıllarda özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalarda [30], kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Teorik hesaplamalar, gerilme kuvvet sabitlerini sistematik olarak deneysel değerlerden %10-15 büyük hesaplar.

- Teorik hesaplamalar, bükülme kuvvet sabitleri sistematik olarak deneysel değerlerden % 20-30 büyük hesaplar. Program tarafından hesaplanan kuvvet sabitleri, deneysel değerler ile kıyaslandığında kuvvet sabitlerinin hata oranı % 10-30 arasında değişmektedir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata oranı titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı kaldırmak amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar, etilen ve asetilen moleküllerinin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [33]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Hesaplamalar ile ilgili benzer çalışmalar da eş zamanlı olarak farklı gruplar tarafından yapılmıştır [34-36].

Blom ve Altona tarafından teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi için daha ayrıntılı ölçekleme metodu kullanılmıştır. Kuvvet sabitlerinin hesabının tümünde farklı ölçekleme metodu kullanmışlardır. Örneğin, titreşimler kuvvet sabitleri ile hesaplanırken; C-C gerilme, C-H gerilme, bükülme, sallanma, burulma ve CH₂ dalgalanma değerlerinin her biri için farklı ölçekleme faktörü kullanılmıştır. Köşegen dışı kuvvet sabitlerinden elde edilen titreşim hareketleri için de farklı ölçekleme metodu kullanmışlardır [37].

Pulay ve arkadaşları ölçekleme için sistematik bir model geliştirmiştir. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* metotları için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişlerdir. Ayrıca bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır [33]. Bu model ile yapılan çalışmalar eş zamanlı yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında en iyi sonucu veren çalışmalar olduğu ortaya çıkmıştır.

SQM yönteminde, moleküler geometri doğal iç koordinatlardan elde edilir. Doğal iç koordinatlar, gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları olarak bağ açılarını ve burulmaları hesaplar. Bükülmelerin ve

burulmaların uygun çizgisel kombinasyonları grup teorisi ile belirlenir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlar gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörlerinin oluşturulması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir [38]. Ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde yapılır. F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF, DFT, ...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$F_{ij}^{SQM} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (3.37)$$

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 kıyaslandığında uyum içinde olmalıdır [38-41].

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu 1995 yılında P.Pulay ve G. Rauhut [37] tarafından geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül (C,H,N,O...içeren) için geometri optimizasyonu DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak yapılmıştır ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda farklı tipteki iç koordinatlar için 11 tane ölçekleme faktörü önermişlerdir. Daha sonra orta büyüklükteki 309 tane test molekülüne ait temel titreşim frekansları ve Infrared spektrumları incelenerek test edilmiştir. DFT/B3LYP 6-31 G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar genellikle deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Bunun temel nedeni anharmoniklik, modelin eksikliği ve molekül geometrisinden kaynaklanan hatalardır [42].

SQM yönteminde izlenen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir.

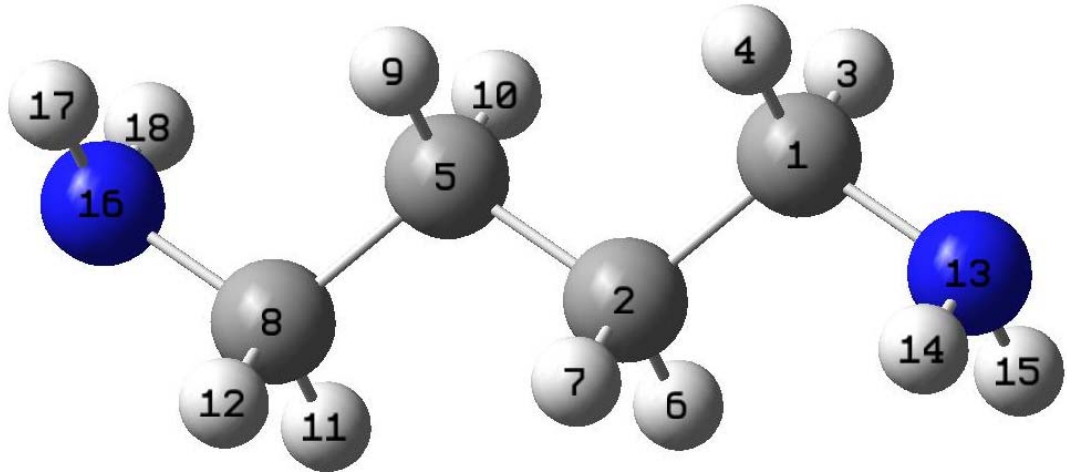
2. Geometri optimizasyonu yapılır. Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörünü (g) verir. g 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün minimum enerjiye sahip geometrik yapısı bulunur.

3. Molekülün titreşim frekansı hesaplanır. İlk olarak geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanarak kuvvet sabitleri elde edilir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşım metodunda hesaplanır.

4. Titreşim frekansları, deneysel değerler ile uyum sağlaması için uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir [7].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada 1,4-diaminobütan molekülü, Gauss View moleküler çizim programı [45] yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimde 1,4-diaminobütan molekülünün en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 98 W paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi [43]. Daha sonra bu geometrik parametreler, 6-31 G(d) baz setinde; HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri ve 6-311 G(d) baz setinde B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen konfigürasyonun titreşim frekansları, ölçekleme faktörleri ile çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile uyumlu hale getirilmiştir. 1,4-diaminobütan molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 1,4-diaminobütan molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması

● : Azot atomları ● : Karbon atomları ● : Hidrojen atomları

4.1. 1,4-Diaminobütan Molekülünün Geometrik Parametreleri

1,4-diaminobütan molekülünün geometrik parametrelerinin teorik çalışması 6-31 G(d) baz setinde HF, BLYP, B3LYP yöntemleri ile ve 6-311 G(d) baz setinde B3LYP metodu ile hesaplandı. Literatürde 1,4-diaminobütan molekülüne ait bağ uzunluğu ve bağ açıları ile ilgili deneysel bir çalışma olmadığı için bu molekülün hesaplanan geometrik parametreleri, X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından yapılan 1,6-diaminoheksan molekülünün geometrik parametrelerinin deneysel değerleriyle

karşılaştırıldı [44]. Hesaplanan geometrik parametreler ve deneysel değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å ⁰)	DENEYSEL*	HF 6-31 G(d)	B3LYP 6-31 G(d)	BLYP 6- 31 G(d)	B3LYP 6-311 G(d)
N-H	0,90	1,0024	1,0199	1,03	1,0161
C-H	0,97	1,086	1,0983	1,1059	1,0959
N-C	1,48	1,4542	1,4662	1,4812	1,4653
C-C	1,517	1,5308	1,5378	1,5505	1,5366
Bağ Açıları (°)					
H-C-H	107,59	106,2727	106,0852	106,2115	105,8398
H-N-H	107,69	106,8611	105,6514	104,8737	106,3509
N-C-C	114,71	115,6804	116,2966	116,5626	116,3688
C-C-C	112,01	113,1823	113,5092	113,6672	113,6095

* X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından elde edilen değerler [44]

B3LYP 6-311 G(d) hesaplama metodunda N-C-C (116,3688°) bağ açısı, C-C-C (113,6095°), H-N-H (106,3509°) ve H-C-H (105,8398°) bağ açılarından daha büyüktür. Aynı durum HF 6-31 G(d), BLYP 6-31 G(d) ve B3LYP 6-31 G(d) hesaplama metotları için de gözlenmektedir. Genel olarak N-C-C bağ açıları, C-C-C, H-C-H ya da H-N-H bağ açılarından büyüktür. Bu durum deneysel sonuçlarla da uyumludur.

B3LYP 6-311 G(d) hesaplama metodunda C-C (1,5366Å⁰) bağ uzunluğu, N-C (1,4653 Å⁰), C-H (1,0959 Å⁰) ve N-H (1,0161 Å⁰) bağ uzunluklarından daha büyüktür. Aynı durum HF 6-31 G(d), BLYP 6-31 G(d) ve B3LYP 6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak C-C bağ uzunluğu, N-C, C-H ve

N-H bağ uzunluğundan daha büyüktür. Bu durum deneysel sonuçlarla da uyumludur.

HF metodu ile yapılan hesaplamalarda bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden daha kısa hesaplanmıştır. N-C bağ uzunluğu, deneysel olarak 1,48 Å⁰ iken HF metodunda 1,4542 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında bağ uzunluğunda en büyük fark BLYP 6-31 G(d) metodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak 0,1359 Å⁰ civarındadır. Bağ ağılarında en büyük fark ise BLYP 6-31 G(d) hesaplama yönteminde olmuştur. Bu değer 2,8163° olarak gözlenmiştir.

Çizelgedeki deneysel değerler ile hesaplanan geometrik parametre değerleri karşılaştırıldı. 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunluklarının, teorik değerlerle deneysel değerlerin kolaylıkla karşılaştırılması için korelasyon grafikleri Şekil 4.2'de verildi. Ayrıca bağ açıları için teorik değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması için korelasyon grafikleri Şekil 4.3'te verildi.

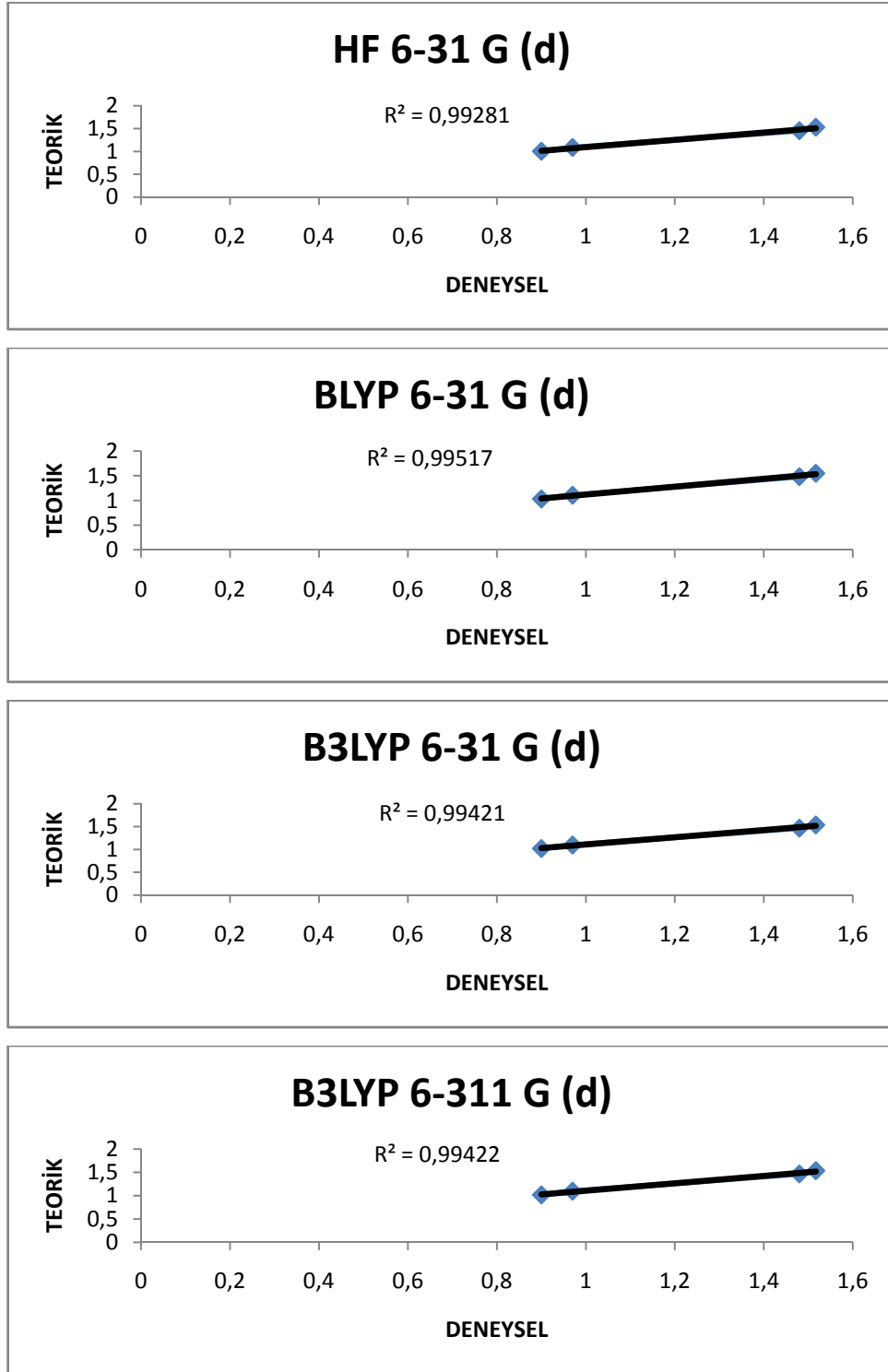
Frekanslar sırasıyla HF 6-31 G(d), BLYP 6-31 G(d), B3LYP 6-31 G(d) ve B3LYP 6-311 G(d) metotları ile hesaplandı. Teorik olarak hesaplanan frekans değerleri ile deneysel frekans değerlerini [50] karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.4.).

1,4-diaminobütan molekülünün farklı hesaplama metotlarında hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırmaları Çizelge 4.3 - Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu çizelgelerde yer alan işaretlenen titreşimler, molekülün titreşimlerinin Gaussian 98W programından gözlemlenmesi sonucu elde edildi. Bunlara göre değerlendirme yapılırsa, öncelikle NH₂ gerilme titreşimleri 3380-3500 cm⁻¹ aralığında gözlemlenir. 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel olarak NH₂ asimetric gerilme titreşimi 3346 cm⁻¹ olarak gözlemlenen [50] bu titreşim modu, teorik olarak HF 6-31 G (d) modelinde 3415,288 cm⁻¹, BLYP 6-31 G (d) modelinde 3371,468 cm⁻¹, B3LYP 6-31 G (d) modelinde 3393,892 cm⁻¹ve B3LYP 6-311 G (d) modelinde ise 3428,143 cm⁻¹olarak hesaplanmıştır.

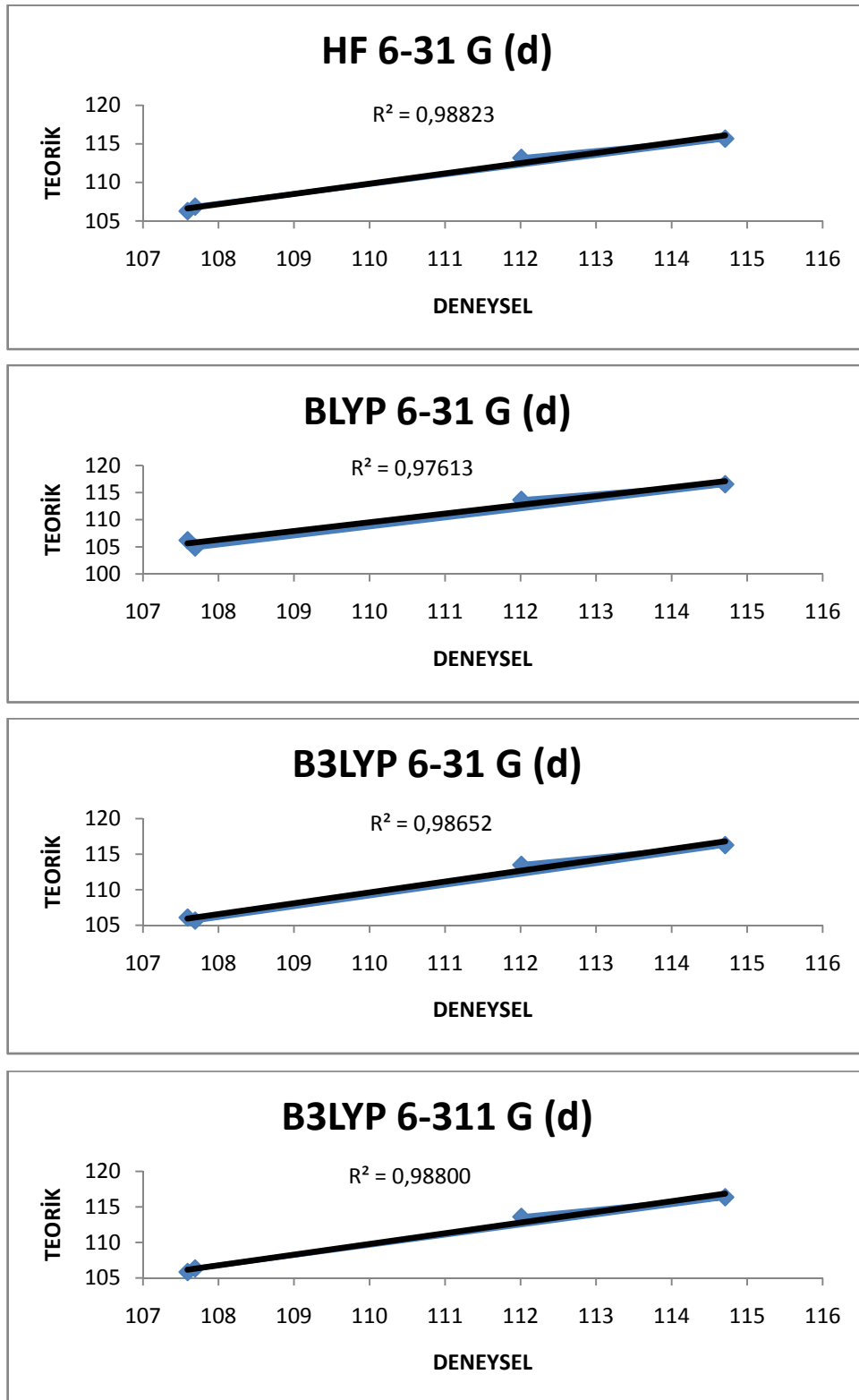
NH₂ simetrik gerilme titreşimi 3280 cm⁻¹ olarak gözlemlenen [50] bu titreşim modu, teorik olarak HF 6-31 G (d) için 3340,084 cm⁻¹, BLYP 6-31 G (d) için 3289,636 cm⁻¹, B3LYP 6-31 G (d) için 3315,515 cm⁻¹ ve B3LYP 6-311 G (d) modelinde ise 3356,346 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Buna göre BLYP 6-31 G (d) metoduyla hesaplanan değerler deneysel değerler ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

CH₂ gerilme titreşimleri 2926±10 cm⁻¹ ve 2853±10 cm⁻¹ aralığında gözlenir. Bu titreşimler, 2853-2926 cm⁻¹ aralığında deneysel olarak elde edilmiştir [50]. Bu titreşim modu teorik olarak HF 6-31 G (d) modelinde 2865,945-2850,761cm⁻¹ aralığında, BLYP 6-31 G (d) modelinde 2921,245-2899,919 cm⁻¹ aralığında, B3LYP 6-31 G (d) modelinde 2910,861-2888,198 cm⁻¹ aralığında ve B3LYP 6-311 G (d) modelinde ise 2910,592-2893,102 cm⁻¹ aralığında titreşimler hesaplanmıştır.

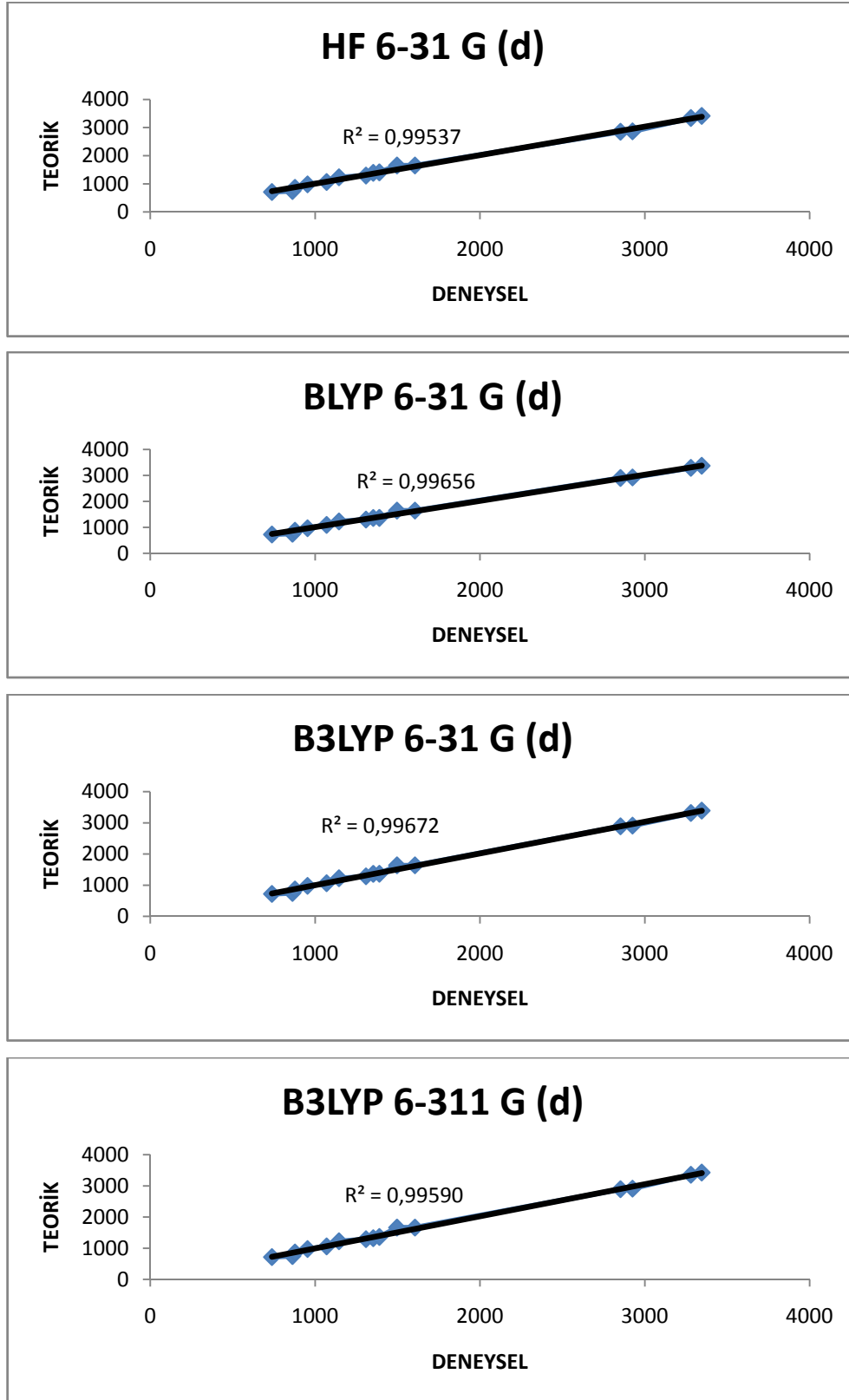
Bu titreşim modlarında korelasyon grafiğinden de görüldüğü üzere, deneysel değerler ile hesaplanan değerlerin daha uyumlu olduğu metot B3LYP 6-31 G (d) metodudur (Şekil 4.4).



Şekil 4.2. 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri



Şekil 4.3. 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri



Şekil 4.4. 1,4-diaminobütan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri

4.2. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

1,4-diaminobütan molekülündeki azotlardaki hidrojenlerin yerine klor ve brom atomları bağlayarak yeni moleküller oluşturuldu. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan olarak adlandırılan bu moleküller de teorik olarak incelendi. Bu moleküllerin teorik olarak incelenmesi ilk kez yapıldı. Bu moleküller, 6-31 G(d) baz setinde HF metodu ile hesaplandı. Bu moleküller ile ilgili literatürde yapılan herhangi bir çalışma olmadığı için hesaplanan sonuçlar da 1,4-diaminobütan molekülü için kıyaslama yapılan deneysel sonuçlarla [44,47] karşılaştırıldı. Hesaplanan geometrik parametreler ve deneysel değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.5. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin yapısı

Çizelge 4.2. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin teorik geometrik parametreleri ile 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel*	HF 6-31 G(d) ¹		HF 6-31 G(d) ²		HF 6-31 G(d) ³
N-H	0,90	1,0024	N-Cl	1,7269	N-Br	1,8859
C-H	0,97	1,086	C-H	1,0829	C-H	1,0839
N-C	1,48	1,4542	N-C	1,4703	N-C	1,4703
C-C	1,517	1,5308	C-C	1,5268	C-C	1,5258

Çizelge 4.2. (Devam) N,N'- tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'- tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin teorik geometrik parametreleri ile 1,4-diaminobütan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri

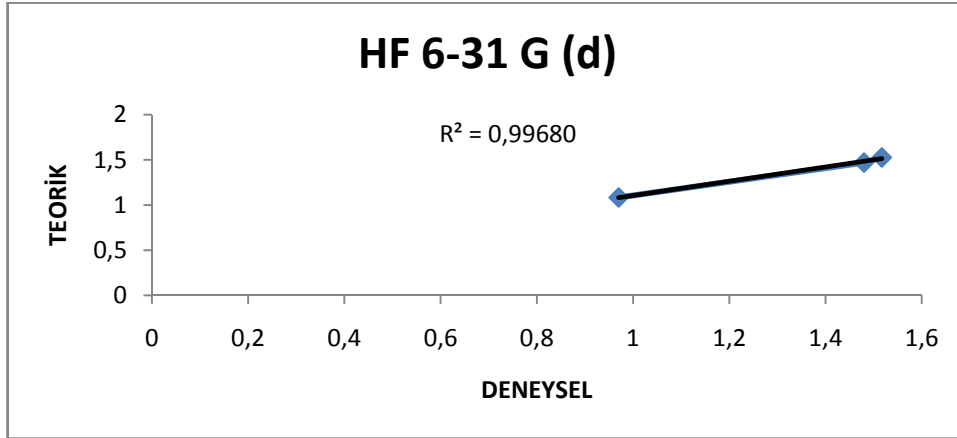
Bağ Açıları (°)	Deneysel*	HF 6-31 G(d) ¹		HF 6-31 G(d) ²		HF 6-31 G(d) ³
H-C-H	107,59	106,2727	H-C-H	107,6551	H-C-H	107,7452
H-N-H	107,69	106,8611	Cl-N-Cl	110,1786	Br-N-Br	110,4191
N-C-C	114,71	115,6804	N-C-C	117,9841	N-C-C	117,9773
C-C-C	112,01	113,1823	C-C-C	110,6269	C-C-C	110,9348

¹1,4-diaminobütan, ²N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan, ³N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan, * X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından elde edilen değerler [44]

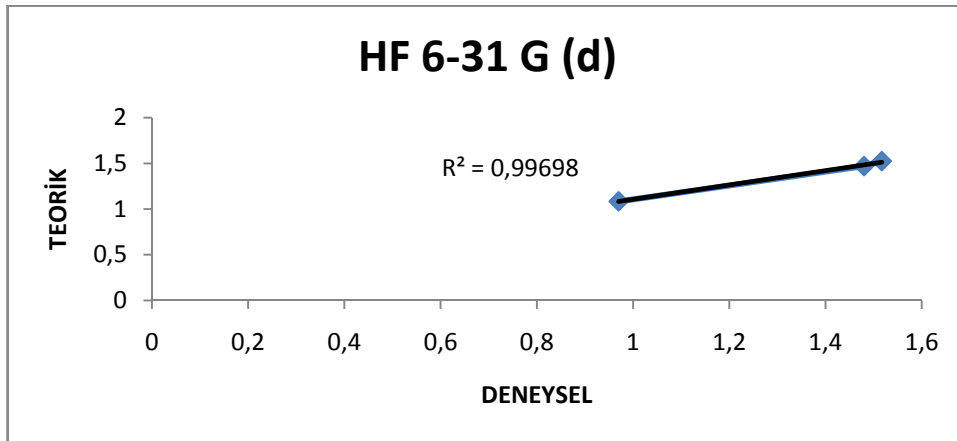
N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün teorik olarak hesaplanan sonuçları ile 1,4-diaminobütan molekülün teorik olarak hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açıları değerlerinin birbirine daha yakın olduğu çizelgeden görülmektedir.

N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerine ait geometrik parametreler ile çizelgedeki deneysel değerlerin karşılaştırılması için korelasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.6, Şekil 4.9).

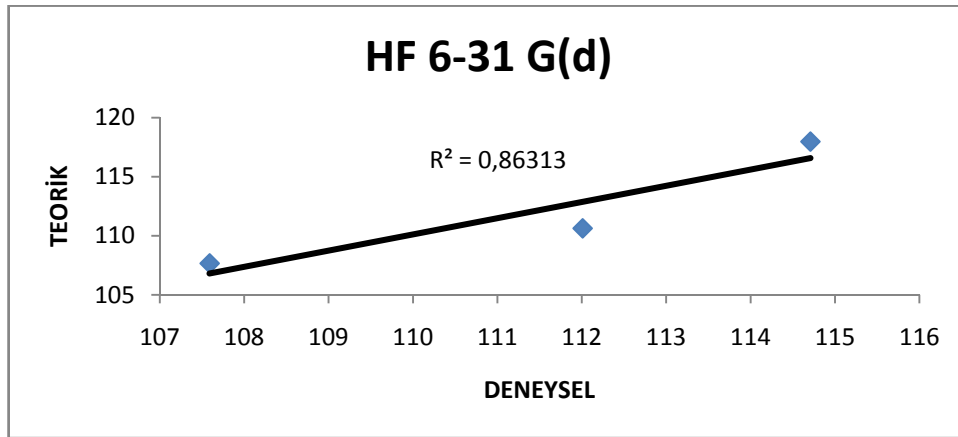
Frekanslar HF 6-31 G(d) metodu ile hesaplandı. Deneysel frekans değerleri 1,4-diaminobütan molekülü için karşılaştırılan değerlerden alındı. Teorik olarak hesaplanan frekans değerleri ile deneysel frekans değerlerini [47] karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.10, Şekil 4.11).



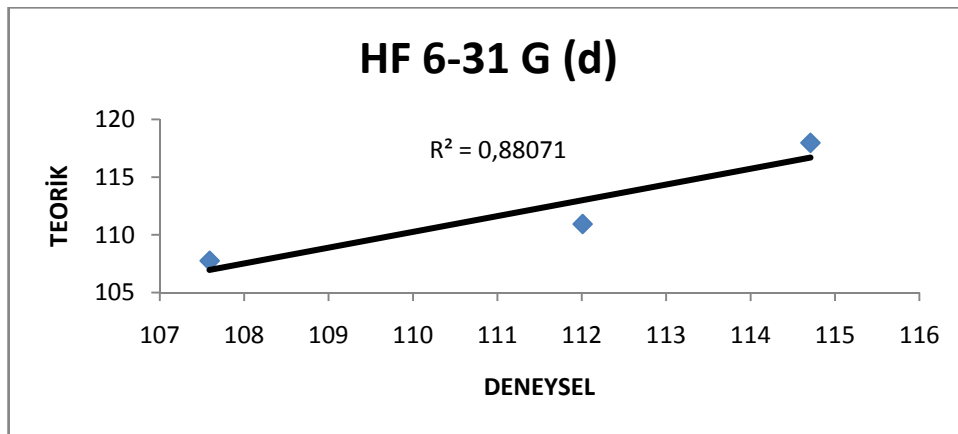
Şekil 4.6. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği



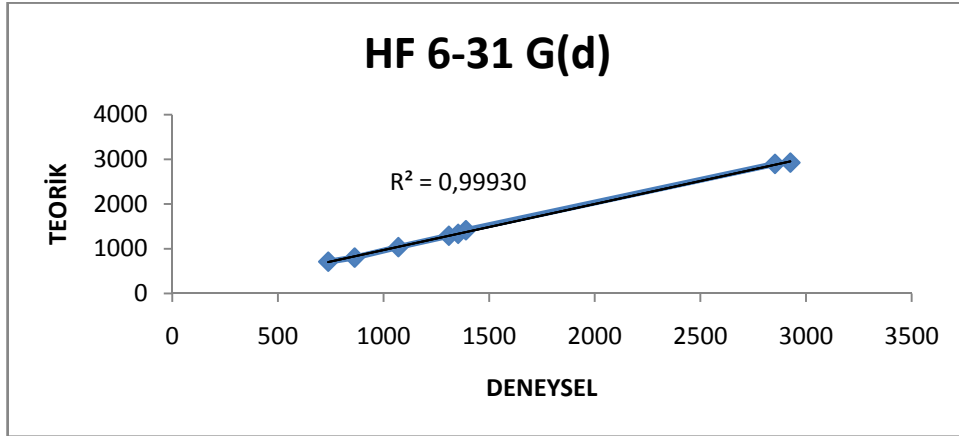
Şekil 4.7. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği



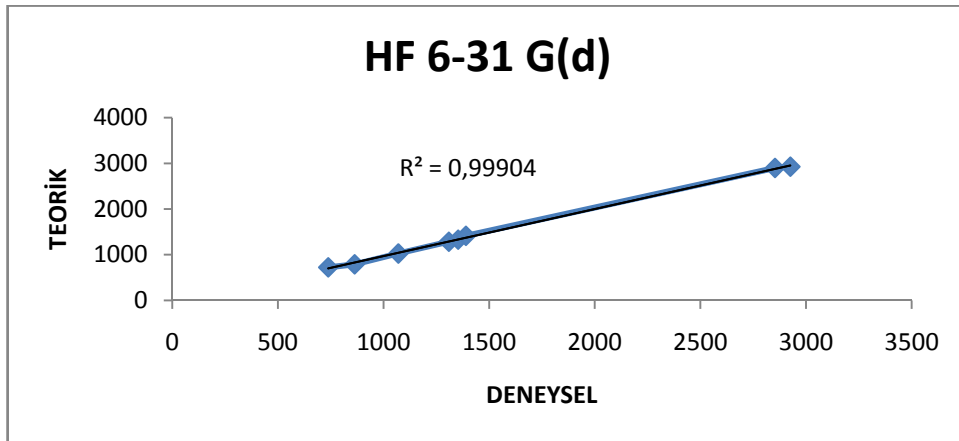
Şekil 4.8. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği



Şekil 4.9. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün bağ açıları korelasyon grafiği



Şekil 4.10. N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği



Şekil 4.11. N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafiği

4.3. 1,4-diaminobütan Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

Çizelge 4.3. HF/6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	HF 6-31 G (d)					
	Titreşim Numarası	Hesaplanan Frekans ²	Ölçeklenmiş Frekans ³	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel ⁴
1	89,0872	80,0448	0,3619	0,000		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
2	106,1997	95,4204	11,8349	0,000		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
3	145,8046	131,0054	6,4362	0,000		$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2) + \delta_s(\text{CCC})$
4	175,0343	157,2683	0,000	0,0103		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
5	305,1969	274,2194	0,000	5,6286		$\rho_r(\text{NH}_2)$
6	311,8757	280,2203	115,0836	0,0000		$\rho_r(\text{NH}_2)$
7	353,1830	317,3349	0,0000	6,7168		$\rho_w(\text{NH}_2)$
8	380,3084	341,7070	0,0000	3,2091		$\rho_w(\text{CH}_2)$
9	545,8976	490,4889	11,4401	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
10	787,1253	707,2094	1,4834	0,0000	738 w	$\rho_r(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.3. (Devam) HF 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

11	828,3178	744,2276	0,0000	0,0467	863 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2)$
12	951,8707	855,2558	380,0709	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2)$
13	955,1302	858,1574	1,5227	0,0000	878 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2)$
14	963,7283	865,9098	0,0000	9,5364		$\rho_w(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCC})$
15	1091,6784	980,8925	144,6629	0,0000	954 w	$\rho_w(\text{NH}_2)$
16	1093,4585	982,4724	0,0000	0,5771		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
17	1112,0223	999,152	0,0000	3,0452		v (CC)
18	1159,5792	1041,8819	0,3131	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
19	1161,5123	1043,6188	0,0000	15,6819		$\rho_w(\text{CH}_2) + v(\text{CC})$
20	1182,7881	1062,746	35,3814	0,0000	1070 m	v (CN)
21	1213,5220	1090,3495	0,0000	9,5992		$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
22	1370,6805	1231,574	0,0000	0,1030	1145 vw	$\rho_t(\text{NH}_2)$
23	1382,6536	1242,3142	17,1909	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.3. (Devam) HF 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

24	1438,8519	1292,852	0,0014	0,0000	1309 vw	$\rho_t(\text{CH}_2)$
25	1451,7102	1304,3616	0,0000	27,9654		$\rho_t(\text{CH}_2)$
26	1487,6675	1336,6692	0,0000	1,3085		$\rho_w(\text{CH}_2)$
27	1518,2325	1364,1319	0,8919	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
28	1519,8701	1365,6032	0,0000	15,0895		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
29	1546,2793	1389,351	32,3286	0,0000	1353 vw	$\rho_w(\text{CH}_2)$
30	1565,5798	1406,692	0,0000	0,3297	1390 w	$\rho_w(\text{CH}_2)$
31	1632,4084	1466,7189	0,0000	34,4126		$\delta(\text{CH}_2)$
32	1633,5169	1467,7149	1,3425	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
33	1646,0578	1478,9829	0,0000	10,3946		$\delta(\text{CH}_2)$
34	1655,9770	1487,8953	1,1453	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
35	1838,7813	1652,162	59,7176	0,0000	1497 s	$\delta(\text{NH}_2)$
36	1838,8792	1652,252	0,0000	13,0562	1606 s	$\delta(\text{NH}_2)$

Çizelge 4.3. (Devam) HF 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

37	3172,7954	2850,761	0,0000	120,6869	2853 vs	v (CH ₂)
38	3174,3079	2852,1156	57,1651	0,0000		v (CH ₂)
39	3189,7154	2865,945	0,0000	151,5061	2926 vs	v (CH ₂)
40	3207,6982	2882,1168	22,4859	0,0000		v (CH ₂)
41	3210,3453	2884,4952	0,0000	188,5541		v (CH ₂)
42	3211,4716	2885,5072	134,4914	0,0000		v (CH ₂)
43	3246,6677	2917,1309	0,0000	88,3669		v (CH ₂)
44	3253,7718	2953,5139	174,4167	0,0000		v (CH ₂)
45	3717,4327	3340,084	0,6800	0,0000	3280 s	v (NH ₂)
46	3717,4730	3340,1494	0,0000	167,6334		v (NH ₂)
47	3801,1333	3415,3270	0,0685	0,0000		v (NH ₂)
48	3801,1431	3415,288	0,0000	112,2256	3346 s	v (NH ₂)

¹ δ : Açık bükülme, ρ_i : Kıvrırma, ρ_w : Dalgalanma, δ_s : Makaslama, v : Gerilme, ² Titreşimsel frekanslar (cm⁻¹), ³ Ölçekleme faktörü= 0,8985 [46],

⁴ sh (omuz), vw (çok zayıf), w (zayıf şiddetli), m (orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br (geniş) [47].

Çizelge 4.4. BLYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	BLYP 6-31 G (d)					
	Titreşim Sayısı	Hesaplanan Frekans ²	Ölçeklenmiş Frekans ³	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel ⁴
1	82,2240	81,5579	0,6130	0,0000		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
2	107,0453	106,1782	11,3465	0,0000		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
3	126,6710	125,6449	5,8244	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2) + \delta_s(\text{CCC})$
4	165,3575	164,3156	0,0000	0,0137		$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
5	299,3144	296,8899	0,0000	6,0234		$\rho_r(\text{NH}_2)$
6	307,7051	305,2126	95,8933	0,0000		$\rho_r(\text{NH}_2)$
7	314,7155	312,1663	0,0000	8,9493		$\rho_w(\text{NH}_2)$
8	338,2778	335,5377	0,0000	5,0654		$\rho_w(\text{CH}_2)$
9	489,3205	485,3570	9,0546	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
10	729,9060	723,9878	3,1156	0,0000	738 w	$\rho_r(\text{CH}_2)$
11	760,3501	754,2408	0,0000	0,0421	863 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2)$
12	854,8896	847,9649	297,3022	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2)$

Çizelge 4.4. (Devam) BLYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

13	870,6784	863,6259	0,9431	0,0000		$\rho_r(\text{CH}_2)$
14	875,0733	868,0117	0,0000	7,3501	878 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2)+\rho_w(\text{NH}_2)$
15	973,8239	965,9122	163,3825	0,0000	954 w	$\rho_w(\text{NH}_2)$
16	996,3167	988,2465	0,0000	1,9805		$\rho_t(\text{NH}_2)+\rho_t(\text{CH}_2)$
17	999,5034	991,4074	0,0000	1,0091		$v(\text{CC})$
18	1018,5831	1010,3325	0,0000	9,7389		$\rho_t(\text{NH}_2)+\rho_t(\text{CH}_2)$
19	1062,3034	1053,6987	5,7397	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)+v(\text{CC})$
20	1063,2774	1054,6648	0,3349	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2)+\rho_t(\text{CH}_2)$
21	1101,3719	1092,479	0,0000	4,2782	1070 m	$v(\text{CN})$
22	1236,7051	1226,683	0,0000	0,5604	1145 vw	$\rho_t(\text{NH}_2)$
23	1246,0697	1235,9765	18,7067	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)$
24	1298,6018	1288,0831	0,1962	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2)+\rho_t(\text{CH}_2)$
25	1309,9671	1299,389	0,0000	27,1327	1309 vw	$\rho_t(\text{CH}_2)$
26	1332,9330	1322,1362	0,0000	1,6932		$\rho_t(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.4. (Devam) BLYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

27	1369,9903	1358,903	0,0000	5,1360	1353 vw	$\rho_w(\text{CH}_2)$
28	1373,7331	1362,6058	1,7300	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
29	1373,7522	1362,672	27,9187	0,0000	1390 w	$\rho_w(\text{CH}_2)$
30	1375,6145	1364,4720	0,0000	19,2341		$\delta(\text{CH}_2)$
31	1472,3968	1460,4703	0,0000	49,9052		$\delta(\text{CH}_2)$
32	1473,1139	1461,1816	1,2666	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
33	1486,8452	1474,8017	0,0000	3,9537		$\delta(\text{CH}_2)$
34	1501,6257	1489,4625	0,2822	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
35	1658,8581	1645,463	31,9570	0,0000	1497 s	$\delta(\text{NH}_2)$
36	1659,0991	1645,661	0,0000	22,6789	1606 s	$\delta(\text{NH}_2)$
37	2923,5840	2899,919	0,0000	153,7257	2853 vs	$\nu(\text{CH}_2)$
38	2928,0338	2904,3167	34,6408	0,0000		$\nu(\text{CH}_2)$
39	2945,1104	2921,245	0,0000	154,1173	2926 vs	$\nu(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.4. (Devam) BLYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

40	2952,6979	2928,7810	0,0000	167,6247		v (CH ₂)
41	2955,1469	2931,2102	128,9524	0,0000		v (CH ₂)
42	2960,7921	2936,8096	11,9032	0,0000		v (CH ₂)
43	2990,4816	2966,2586	0,0000	76,3785		v (CH ₂)
44	2997,7848	2973,5027	144,6942	0,0000		v (CH ₂)
45	3316,5185	3289,636	12,7281	0,0000	3280 s	v (NH ₂)
46	3316,5766	3289,7123	0,0000	198,5421		v (NH ₂)
47	3399,0099	3371,4579	0,0000	116,3285		v (NH ₂)
48	3399,0118	3371,468	9,2031	0,0000	3346 s	v (NH ₂)

¹ δ : Açık bükülme, ρ_t : Kıvrırma, ρ_w : Dalgalanma, δ_s : Makaslama, ν : Gerilme, ² Titreşimsel frekanslar (cm⁻¹), ³ Ölçekleme faktörü= 0,9919 [46],

⁴ sh (omuz), vw (çok zayıf), w (zayıf şiddetli), m (orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br (geniş) [47].

Çizelge 4.5. B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP 6-31 G (d)						
	Titreşim Sayısı	Hesaplanan Frekans ²	Ölçeklenmiş Frekans ³	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel ⁴	Yaklaşık Mod Tasviri ¹
1	84,4108	81,0596	0,5809	0,0000			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
2	107,0016	102,7536	12,2231	0,0000			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
3	131,5722	126,3487	6,0931	0,0000			$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2) + \delta_s(\text{CCC})$
4	169,1387	162,4238	0,0000	0,0126			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
5	298,1894	286,3512	0,0000	5,8638			$\rho_r(\text{NH}_2)$
6	306,4042	294,2399	102,6300	0,0000			$\rho_r(\text{NH}_2)$
7	326,4236	313,4645	0,0000	7,1019			$\rho_w(\text{NH}_2)$
8	351,2253	337,2816	0,0000	4,4860			$\rho_w(\text{CH}_2)$
9	506,3242	486,2231	11,0186	0,0000			$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
10	744,9546	715,4235	3,1034	0,0000	738 w		$\rho_r(\text{CH}_2)$
11	777,6392	746,7293	0,0000	0,0398	863 m,br		$\rho_r(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.5. (Devam) B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

12	881,5697	846,5713	350,0275	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2)$
13	892,4401	859,7566	1,0060	0,0000	878 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2)+ \rho_w(\text{NH}_2)$
14	895,2870	859,7441	0,0000	7,6178		$\rho_w(\text{NH}_2)+\delta(\text{CCC})$
15	1014,4728	974,2244	139,8349	0,0000	954 w	$\rho_w(\text{NH}_2)$
16	1023,5704	982,9346	0,0000	0,8591		$\rho_i(\text{NH}_2)+ \rho_i(\text{CH}_2)$
17	1041,5040	1000,1562	0,0000	2,1235		$\nu(\text{CC})$
18	1071,8807	1029,3270	0,0000	9,8689		$\rho_i(\text{NH}_2)+ \rho_i(\text{CH}_2)$
19	1087,7347	1044,5516	0,3137	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)+ \nu(\text{CC})$
20	1104,1231	1060,267	10,4490	0,0000	1070 m	$\nu(\text{CN})$
21	1135,8055	1090,7140	0,0000	4,9548		$\rho_w(\text{NH}_2)+ \rho_w(\text{CH}_2)$
22	1270,7515	1220,349	0,0000	0,3383	1145 vw	$\rho_i(\text{NH}_2)$
23	1278,7193	1227,9541	13,7620	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)$
24	1333,8884	1280,944	0,1049	0,0000	1309 vw	$\rho_i(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.5. (Devam) B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

25	1345,1879	1291,7839	0,0000	26,9886		$\rho_t(\text{CH}_2)$
26	1371,2337	1316,7957	0,0000	1,6664		$\rho_w(\text{CH}_2)$
27	1409,3300	1353,3795	1,5518	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2)+ \rho_t(\text{CH}_2)$
28	1411,1616	1355,1384	17,4812	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2)+ \rho_t(\text{CH}_2)$
29	1417,2018	1360,937	0,0000	28,5658	1353 vw	$\rho_w(\text{CH}_2)$
30	1420,7218	1364,298	3,0772	0,0000	1390 w	$\rho_w(\text{CH}_2)$
31	1511,9267	1451,9032	0,0000	44,6591		$\delta(\text{CH}_2)$
32	1512,3613	1452,3205	1,2011	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
33	1525,6140	1465,0471	0,0000	5,0722		$\delta(\text{CH}_2)$
34	1539,2286	1478,1212	1,0425	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
35	1702,7948	1635,199	41,5520	0,0000	1497 s	$\delta(\text{NH}_2)$
36	1702,9963	1635,391	0,0000	19,1518	1606 s	$\delta(\text{NH}_2)$
37	3007,6240	2888,198	0,0000	148,9498	2853 vs	$\nu(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.5. (Devam) B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

38	3011,8080	2892,2392	35,0937	0,0000		v (CH ₂)
39	3031,2100	2910,861	0,0000	152,6854	2926 vs	v (CH ₂)
40	3037,3792	2916,7952	0,0000	164,6812		v (CH ₂)
41	3039,5560	2918,8856	122,1869	0,0000		v (CH ₂)
42	3047,0949	2926,1252	11,9384	0,0000		v (CH ₂)
43	3077,0850	2954,9247	0,0000	74,9601		v (CH ₂)
44	3084,0389	2961,6025	137,7010	0,0000		v (CH ₂)
45	3450,4920	3315,515	4,7332	0,0000	3280 s	v (NH ₂)
46	3450,5509	3318,5640	0,0000	185,9684		v (NH ₂)
47	3534,2110	3393,8828	2,4302	0,0000		v (NH ₂)
48	3534,2173	3393,892	0,0000	112,3728	3346 s	v (NH ₂)

¹ δ : Açık bükülme, ρ_i : Kıvrırma, ρ_w : Dalgalanma, δ_s : Makaslama, v :Gerilme, ² Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ³ Ölçekleme faktörü= 0,9603[46],

⁴ sh (omuz), vw (çok zayıf), w (zayıf şiddetli), m (orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br (geniş) [47].

Çizelge 4.6. B3LYP 6-311 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP 6-311 G (d)						
	Titreşim Sayısı	Hesaplanan Frekans ²	Ölçeklenmiş Frekans ³	IR Şiddeti	Raman Şiddeti	Deneysel ⁴	Yaklaşık Mod Tasviri ¹
1	82,9231	80,1285	0,3327	0,0000			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
2	103,7612	100,2644	12,2298	0,0000			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
3	131,5159	127,0838	6,1474	0,0000			$\rho_w(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2) + \delta_s(\text{CCC})$
4	166,3050	160,7005	0,0000	0,0033			$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_r(\text{NH}_2)$
5	288,3402	278,6231	0,0000	3,8556			$\rho_r(\text{NH}_2)$
6	296,2698	286,2855	97,8071	0,0000			$\rho_r(\text{NH}_2)$
7	325,9456	314,9612	0,0000	7,3619			$\rho_w(\text{NH}_2)$
8	350,7712	338,9502	0,0000	4,7063			$\rho_w(\text{CH}_2)$
9	505,3769	488,3456	11,9149	0,0000			$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
10	737,0676	712,2597	3,1128	0,0000	738 w		$\rho_r(\text{CH}_2)$
11	772,2530	746,2735	0,0000	0,0381	863 m,br		$\rho_r(\text{CH}_2)$

Çizelge 4.6. (Devam) B3LYP 6-311 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

12	867,5196	838,2841	394,7728	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2)$
13	880,1623	860,2003	0,0000	2,6303	878 m,br	$\rho_r(\text{CH}_2) + \rho_w(\text{NH}_2)$
14	890,1699	860,2711	1,0219	0,0000		$\rho_w(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCC})$
15	1004,2963	970,4551	135,6737	0,0000	954 w	$\rho_w(\text{NH}_2)$
16	1023,0089	988,5335	0,0000	0,9756		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
17	1034,2963	999,4405	0,0000	1,5237		$\nu(\text{CC})$
18	1064,1960	1028,3325	0,0000	9,0528		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
19	1089,3646	1052,6530	0,1138	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})$
20	1094,7650	1057,905	12,1581	0,0000	1070 m	$\nu(\text{CN})$
21	1126,0639	1088,1155	0,0000	4,0787		$\rho_w(\text{NH}_2) + \rho_w(\text{CH}_2)$
22	1263,6538	1221,113	0,0000	0,0953	1145 vw	$\rho_t(\text{NH}_2)$
23	1274,4810	1231,5309	5,3051	0,0000		$\rho_w(\text{CH}_2)$
24	1331,7157	1286,822	0,2627	0,0000	1309 vw	$\rho_t(\text{CH}_2)$

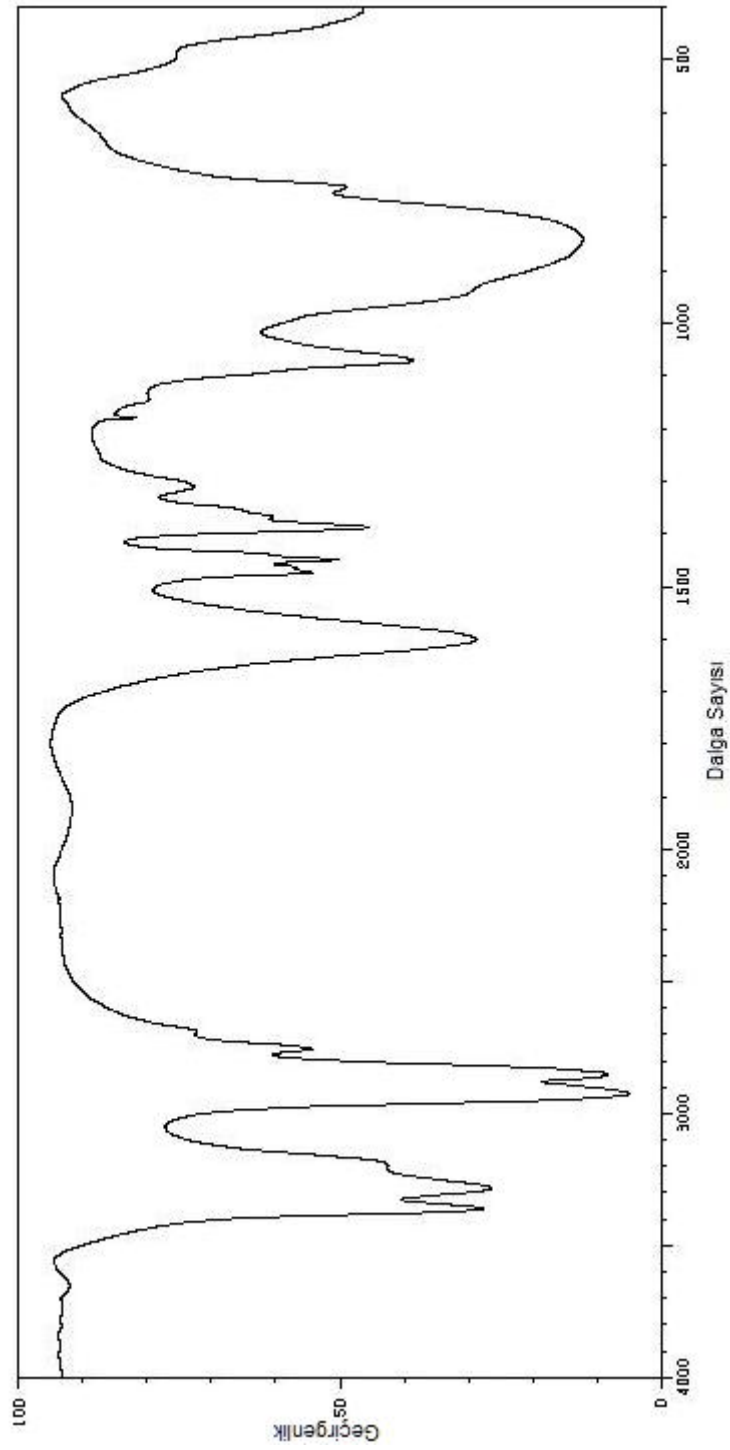
Çizelge 4.6. (Devam) B3LYP 6-311 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

25	1345,0973	1299,7675	0,0000	19,7534		$\rho_t(\text{CH}_2)$
26	1363,5612	1307,6091	0,0000	1,6748		$\rho_w(\text{CH}_2)$
27	1405,8181	1315,4420	26,3636	0,0000		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
28	1406,0700	1316,6854	0,0000	1,1689		$\rho_t(\text{NH}_2) + \rho_t(\text{CH}_2)$
29	1409,3723	1317,647	2,0490	0,0000	1353 vw	$\rho_w(\text{CH}_2)$
30	1411,3234	1358,714	0,0000	12,4167	1390 w	$\rho_w(\text{CH}_2)$
31	1494,9566	1444,5765	0,0000	35,6477		$\delta(\text{CH}_2)$
32	1496,4130	1445,9838	1,1177	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
33	1510,7622	1459,8495	0,0000	4,5612		$\delta(\text{CH}_2)$
34	1523,9025	1472,5469	4,6579	0,0000		$\delta(\text{CH}_2)$
35	1718,0275	1660,103	59,3494	0,0000	1497 s	$\delta(\text{NH}_2)$
36	1718,2395	1660,297	0,0000	12,5070	1606 s	$\delta(\text{NH}_2)$

Çizelge 4.6. (Devam) B3LYP 6-311 G(d) metodunda hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

37	2993,9646	2893,102	0,0000	179,2107	2853 vs	v (CH ₂)
38	2998,1481	2897,1105	38,0960	0,0000		v (CH ₂)
39	3012,0555	2910,592	0,0000	183,3179	2926 vs	v (CH ₂)
40	3023,3082	2921,4227	0,0000	196,9314		v (CH ₂)
41	3025,7741	2923,8055	140,0678	0,0000		v (CH ₂)
42	3028,1154	2926,0679	10,3552	0,0000		v (CH ₂)
43	3057,8565	2954,8067	0,0000	79,4262		v (CH ₂)
44	3065,9866	2962,6628	159,8942	0,0000		v (CH ₂)
45	3473,3804	3356,346	8,2220	0,0000	3280 s	v (NH ₂)
46	3473,4294	3356,3748	0,0000	196,8550		v (NH ₂)
47	3547,6782	3428,1214	3,4311	0,0000		v (NH ₂)
48	3547,6785	3428,143	0,0000	117,1534	3346 s	v (NH ₂)

¹ δ :Açı bükülme, ρ_i :Kıvrıma, ρ_w :Dalgalanma, δ_s :Makaslama, ν :Gerilme, ² Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ³ Ölçekleme faktörü= 0,9663[46],
⁴ sh (omuz), vw (çok zayıf), w (zayıf şiddetli), m (orta şiddetli), s (şiddetli), vs (çok şiddetli), br (geniş) [47].



Şekil 4.12. 1,4-diaminobütan molekülünün IR spektrumu [48]

4.4. Hesaplama Sonuçları

Bu çalışmada 1,4-diaminobütan molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekansları GAUSSIAN 98 W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda HF, BLYP metotları için 6-31 G(d) seti, B3LYP metodu için 6-31 G(d) ve 6-311G(d) baz seti kullanılmıştır.

Diğer moleküllerimiz N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları da GAUSSIAN 98 W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda HF 6-31 G(d) baz seti kullanılmıştır.

1,4-diaminobütan molekülünde HF ve BLYP metotlarında 6-31 G(d), B3LYP metodunda 6-31 G(d) ve 6-311 G(d) baz setlerinde optimize edilmiş geometrik yapıya ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bağ uzunluklarında en uygun değerler BLYP 6-31G(d) modelinde gözlenmiştir (Şekil 4.2). Bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. HF 6-31 G(d) ile B3LYP 6-311 G(d) arasında çok fazla fark olmamakla birlikte, en uyumlu teorik sonucu HF 6-31 G(d) baz seti vermiştir (Şekil 4.3).

N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülünün HF 6-31 G(d) baz setinde bağ uzunlukları ve bağ açıları için hesaplanan değerleri ile deneysel değerlerin birbirine daha yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.6 - Şekil 4.9).

1,4-diaminobütan molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu korelasyon grafiklerinden yararlanılarak hesaplama metotları birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda BLYP 6-31 G (d) ile B3LYP 6-31 G(d) arasında çok fark olmamakla birlikte, deneysel değerlerle B3LYP 6-31 G(d) metodunda hesaplanan frekansların daha uyumlu olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.4).

N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan ve N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan moleküllerinin titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir(Şekil 4.10, Şekil 4.11). Bu grafiklere göre N,N'-tetra kloro 1,4-diaminobütan molekülünün teorik olarak hesaplanan değerleri N,N'-tetra bromo 1,4-diaminobütan molekülüne göre deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu gözlenmektedir.

1,4-diaminobütan molekülü için hesaplamada kullanılan yöntemler genel olarak deneyle uyumlu sonuçlar vermiştir. Bu molekül için kullanılan hesaplama metotları arasında herhangi birini tercih yapabilecek kadar çok büyük farklılıklar yoktur. 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. Bayarı, S., “Hofmann Tipi ve Benzer Klatratlar”, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 6:229-233 (1991).
2. Woodward, L. A., “Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy”, *Oxford University Press*, New York, 1-55 (1972).
3. Chang, R., “Basic Principles of Spectroscopy 1th ed.”, *Mc Graw Hill*, New York, 1-100 (1971).
4. Whiffen, D. H., “Spectroscopy 2nd ed.”, *Longman*, London, 50-60 (1971).
5. Akyüz, S., “An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Copper(II) Tetracyanonickelate Complexes of α -, β -, γ -Picoline”, *Journal of Inclusion Phenomena*, 4: 219-223 (1986).
6. Banwell, C. N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”, *Mc Graw Hill*, London, 30-80, 112-256 (1993).
7. Kurt, M., “Bazı metal(II) Benzimidazol bileşiklerinin yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi yöntemiyel 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).
8. Barrow, G. M., “Introduction to Molecular Spectroscopy”, *Mc Graw Hill*, London, 60-90 (1962).
9. 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).
10. Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, *Academic Press Inc.*, New York, 50-85 (1963).
11. Gans, P., “Vibrating Molecules”, *Chapman and Hall*, London, 15-25 (1971).
12. Cotton, F. A., “Chemical Applications of Group Theory 2nd ed.”, *Wiley*, London, 27-64 (1971).
13. Höltje, H.O., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., “Molecular Modelling 2nd ed.”, *Wiley*, 18-78 (2003).

14. Bahat, M., Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/ 6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
15. Leach, A. E., “Molecular Modelling Principles and Applications”, *Paerson Education Limited*, 440-462 (1999).
16. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, *John-Wiley and Sons Inc.* New York, 5-67 (1999).
17. 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).
18. Pulay, P., “Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in quantum chemistry”, By K. P. Lawley 11nd ed., *John Wiley&Sons Ltd.*, New York, 43-78 (1987).
19. Atkins, P. W., Friedman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, *Oxford University Press*, New York, 240-244 (1997).
20. Pulay, P., “An efficient ab initio gradient program”, *Theoret. Chim. Acta*, 50: 299 (1979).
21. Blom, C. E., Altona, C., “Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valance-force calculations, *Mol. Phys.*, 31: 1377 (1976).
22. Gill, P. M. W., “DFT, HF and Self Consistent Field”, Enc. of Comp. Chemistry, *John Wiley&Sons Ltd.*, New York, 65-87 (1996).
23. Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III the role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.* 98 (7): 5648-5660 (1993).
24. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F. Frisch, M. J., “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorbtion and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields”, *Journal of Physical Chemistry*, 98(45): 11623-11627 (1994).
25. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Ashvar, C. S., Bak, K. L., Taylor, P. R., Frisch, M. J., “Comparison of local, nonlocal and hybrid functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy”, *ACS Symposium Series* 629, 105-113 (1996).

26. Parr, R. G., Yang, W., "Density functional theory", *Oxford University Press*, England, 105-136 (1989).
27. Levine, I. N., "Quantum Chemistry", *Prentice-Hall*, USA, 55-85 (1991).
28. Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods IX. An extended Gaussian σ -type basis for molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 54(2): 724 (1971).
29. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 56(5): 2257 (1972).
30. Hariharan, P. C., Pople, J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", *Theoret. Chim. Acta*, 28, 213 (1973).
31. Csizmadia, G. L., "Computational adv. in organic chemical molecular structure and reactivity", Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G. L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, USA, 125 (1990).
32. Pulay, P., "Molecular Structure of pyridine", *Mol. Phys.*, 17: 197 (1969).
33. Pulay, P., Meyer, W., "Comparison of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", *Mol. Phys.*, 27: 473-475 (1974).
34. Bleicher, W., Botschvina, P., "Quantum chemical calculations of formyl radicals II. Ground state of the fluoroformyl radical", *Mol. Phys.*, 30: 1029-1036 (1979).
35. Blom, C. E., Altona, C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray Structure determinations and empirical valence-force calculations", *Mol. Phys.*, 31: 1377 (1976).
36. Pulay, P., Fogorasi, G., Pang, F., Boggs, J. E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipol moment derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 101 : 2550 (1979).
37. 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).

38. 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).
39. Pulay, P., "Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037 (1983).
40. Fogorasi, G., Pulay, P., "Vibrational spectra and structure", Ed. During, J. R., *Elsevier Pub.*, 14: 125 (1985).
41. 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).
42. Rauhut, G. and Pulay, P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *J. Phys. Chem.*, 99(10), 3094-3097 (1995).
43. Gaussian 98, Revision A.9, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Milliam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, 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, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, (1998).
44. Meng, X. G. and Lin, Z. D., "catena- Poly[[tetraaquacadmium(II)- μ -hexane-1,6-diamine-N:N'] terephthalate dihydrate]", *Acta Cryst.*, E61: 263-264 (2005).
45. Frish, A., Nielsen, A. B., Holder, A. J., *Gaussview Users Manual*, Gaussian Inc. Pittsburg, (2000).
46. Internet: "Ölçekleme faktörleri" <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp> (2007).

47. Sağlam, S., Sertbakan, T. R., Kasap, E., Kantarcı, Z., “Investigation of host-guest interactions in the Hofmann-dabn-type clathrates: $M(1,4\text{-diaminobutane})Ni(CN)_4 \cdot 1.5G$ ($M=Co$ or $Ni, G=\text{benzene derivatives}$)”, *J. Mol. Struct.*, 482: 70 (1999).
48. İnternet: “Infrared spektrumu” <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin> (2008).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖZÜTOK, Aysun
Uyruğu : T.C.
Doğum yılı ve yeri :1984 Isparta

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet tarihi

Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2009
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2006
Lise	Isparta A.İ.H Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce