

**1,8-DİAMİNOOKTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

Nurcan ZAFER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Nurcan ZAFER tarafından hazırlanan 1,8-DİAMİNOOKTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr.Akif ÖZBAY
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye :Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Üye :Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

Üye :Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM

Tarih :20/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

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.

Nurcan ZAFER

**1,8-DİAMİNOOKTAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurcan ZAFER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2006

ÖZET

Bu çalışmada, 1,8-diaminooktan molekülü için Gaussian 98 W programı kullanılarak en kararlı olduğu durumdaki geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait Infrared ve Raman şiddetleri belirlendi. 1,8-diaminooktan molekülüne ait korelasyon grafikleri çizildi. Bunun için;teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel olarak hesaplanan frekanslar birbirleriyle karşılaştırıldı.

Bilim Kodu :202.1.008
Anahtar Kelimeler :1,8-diaminooktan, İnfrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Sayfa Numarası :60
Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

**THE STUDY OF VIBRATION OF 1,8 – DIAMINOCTANE
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHODS**

(M. Sc. Thesis)

Nurcan ZAFER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2006

ABSTRACT

In this study, the geometrical and vibrational frequencies of 1,8 – diaminoctane molecule are theoretically calculated in the most stable condition with the Gaussian 98 W programme. The geometrical parameters and vibrational frequencies of the most stable condition were theoretically calculated. Through the assignment of these frequencies, the Infrared and Raman intensity was 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.

Science Code :202.1.008
Key Words :1,8–diaminoctane, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Page Number : 60
Adviser : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY' a teşekkür ederim. Bu çalışmayı yapmamız için gerekli olan Gaussian 98 Wiew programını kullanmamıza imkan sağlayan sayın hocamız Prof. Dr. Şenay YURDAKUL' a teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışma süresince bilgi ve deneyimlerini her zaman benimle paylaşan sayın hocalarım; Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Öğr. Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT ve Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen Edebiyat Fakültesi Öğr. Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilgisayarla ilgili bilgilerinden faydalanmamı sağlayan Hacı ÖZİŞİK' a teşekkür ederim.

Değerli dostum Emine TONGUÇ' a her zor anımda ve her zaman yanımda olduğu için ayrıca bu tezi yapmam ve yazmam konusunda en büyük ve en önemli desteği verdiği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmayı yaparken maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

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. İnfrared Spektroskopisi.....	4
2.3. Raman Spektroskopisi.....	5
2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	6
2.5. Moleküler Simetri.....	7
2.6. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	8
2.7. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi.....	11
2.8. Diaminooktan Molekülünün Mod Analizi.....	12
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	15
3.1. Moleküler Mekanik Metodlar.....	15
3.2. Elektronik Yapı Metodları.....	17
3.2.1. Yarı deneysel metodlar.....	17
3.2.2. Ab initio metodları.....	18

Sayfa

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	19
3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Metodu.....	21
3.5. Temel Setler.....	22
3.5.1. Polarize temel set ve 6-31 G* temel seti.....	24
3.6. Geometrik Optimizasyon.....	25
3.7. Hesaplama Metodu: Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi(DFT ve SCF).....	28
3.8. SQM Metodu.....	30
4. SONUÇLAR.....	34
4.1. 1,8-diaminooktan Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	34
4.2. 1,8-diaminooktan Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi.....	40
4.3. Hesaplama Sonuçları.....	48
KAYNAKLAR.....	49
EKLER	52
EK-1 B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Çizelge 2.2. C _{2h} nokta grubu karakter tablosu.....	13
Çizelge 2.3. Diaminooktan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı.....	14
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklerin hesaplanması.....	19
Çizelge 4.1. 1,8-diaminooktan molekülünün deneysel ve teorik parametreleri.....	35
Çizelge 4.2. B3LYP / 6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1,8-diaminooktan molekülü.....	1
Şekil 2.1. Simetrik gerilme titreşimi.....	9
Şekil 2.2. Asimetrik gerilme titreşimi.....	9
Şekil 2.3. Açık bükülme titreşimleri.....	9
Şekil 2.4. Makaslama.....	10
Şekil 2.5. Düzlem içi sallanma.....	10
Şekil 2.6. Düzlem dışı dalgalanma.....	11
Şekil 2.7. Düzlem dışı kıvrırma.....	11
Şekil 2.8. Diaminooktan molekülünün temel titreşim yapısı.....	13
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	26
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	27
Şekil 3.3. SCF yöntemiyle enerjinin yakınsaması.....	30
Şekil 4.1. 1,8-diaminooktan molekülünün yapısı ve atomlarının numaralandırılması.....	34
Şekil 4.2. 1,8-diaminooktan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri.....	37
Şekil 4.3. 1,8-diaminooktan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri.....	38
Şekil 4.4. 1,8-diaminooktan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri.....	39
Şekil 4.5. 1,8-diaminooktan molekülünün IR spektrumu.....	47

SİMGELER

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm Matrisi
B3LYP	3 parametrelili Becke karma metodu
C_{Pi}	Moleküler açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
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_{YLP}	LYP korelasyon enerjisi
E^C_{VWN}	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
E^J	Coulumb enerjisi
E₀	Sıfır nokta enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E^X_{D30}	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
E^X_{Becke88}	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E^X_{F30}	Fock değiş tokuş enerjisi

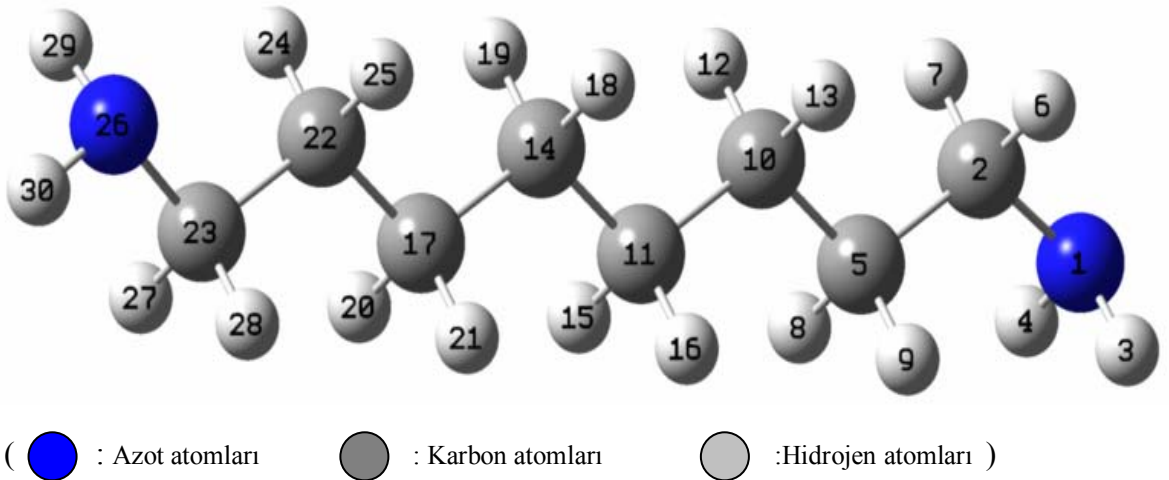
Simgeler	Açıklama
E_{H28}^T	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş tokuş
A_{TF27}^T	Thomas Fermi kinetik enerji
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	Nükleer çekim enerjisi
F_{KS}	Kohn Sham operatörü
F_{iJ}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti, Hessian
GAUSSIAN98	GAUSSIAN98 Paket programı
HF	Hartree Fock metodu
H	Moleküler hamiltoniyen
I	Titreşim bantlarının şiddeti
k	Kuvvet sabiti
PED	Potansiyel enerji dağılım
$P_{\beta\sigma}$	Yoğunluk matrisi
q	Kütle ağırlık kartezyen koordinat
Q	Genelleştirilmiş koordinat
R	İç koordinat matrisi
SQM	Ölçekleme metodu
TED	Toplam enerji dağılımı
V	Potansiyel enerji

Simgeler	Açıklama
X	Kartezyen koordinat matrisi
A	Kutuplanabilirlik katsayısı
P	Elektron yoğunluğu
P_{α}	α spinli elektronların yoğunluğu
P_{β}	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
ν	Titreşim dalgasayısı
ν^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon operatörü
ϕ_{μ}	Atomik orbital, moleküler orbital, dalga fonksiyonu
μ	Gerilme
β	Bükülme
δ	Düzlem içi bükülme
τ	Düzlem dışı bükülme
ι	Burulma

1. GİRİŞ

1,8 – diaminooktan (doan) molekülü temel karbon zincirli liganttır.Bu yapısı itibariyle sentez molekülü olarak kullanılmaktadır.Hofman tipi konak-konuk bileşiklerin oluşturulmasında kullanılır.Hofman tipi konuk-konak bileşikleri iki bileşenli moleküler bir yapıya sahiptir.Böyle bileşiklerde bileşenlerden biri ana örgüyü oluşturan konuk moleküldür, diğeri ise konuk molekülü çevreleyen konak moleküldür[1].

1,8 – diaminooktan molekülü ilaç yapımında, moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada kullanılır[2].



Şekil 1.1. 1,8 – diaminooktan molekülü

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Moleküler Titreşimler

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromagnetik dalgalarla karşılıklı olarak etkileşmesini inceler[3]. Bu incelemeler sonucunda moleküldeki bağlar arasındaki açılar, bağ uzunluğu, molekül simetrisi, molekül yapısı ile ilgili bilgiler elde edilir. Ayrıca İnfared ve Raman spektroskopi yöntemleri kullanılarak moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım ile ilgili bilgiler de elde edilir[4].

Molekül üzerine elektromagnetik dalga gönderildiğinde, elektromagnetik dalga ile molekül arasında etkileşme sonucunda molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir.

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

Burada;

ΔE : iki seviye arasındaki enerji farkı, h : Plank sabiti, ν : elektromagnetik dalga ışığının frekansıdır. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler düşünüldüğünde E'' : üst titreşim seviyesinin enerjisi, E' : alt seviyesinin enerjisi olmak üzere, E' seviyesinden E'' seviyesine geçilmesi, moleküldeki ışığın soğurulmasına neden olur. Benzer olarak E'' enerji düzeyinden E' enerjili düzeyine geçmesi de ışığın yayınımlı olarak bilinir[4].

Elektromagnetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır(Çizelge 2.1)[5].

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri [5].

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

*Radyodalgaları bölgesi:*Çekirdeğin spininin veya elektronun işaret değiştirmesi nedeniyle meydana gelen enerji değişimlerinin spektrumu radyodalgaları bölgesindedir.

*Mikrodalga bölgesi:*Molekülün dönmesi bu bölgede incelenir. Mikrodalga bölgesinde dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu meydana gelir. Çiftlenmemiş elektrona sahip bir sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

*Infrared bölgesi:*Bir molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin incelendiği bölgedir.

*Görünür veya morötesi bölgesi:*Atom veya moleküldeki dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi bu bölgede incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronlarının çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlere dayanmaktadır.

*X-ışınları bölgesi:*Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi olarak adlandırılır. Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur[4].

Serbest bir molekülün toplam enerjisi;

$E_{\text{öteleme}}, E_{\text{nükleer dönme}}, E_{\text{dönme}}, E_{\text{titreşim}}, E_{\text{elektronik}}$ şeklinde farklı kısımların toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir ve spektroskopide göz önüne alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; elektronik titreşim ve dönme enerjileri birbirinden farklı büyüklükte ve aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğunda, elektronik enerji geçişlerini titreşim dönme geçişlerinden ayrı inceleyebiliriz[4].

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

Bir molekülün titreşim enerji seviyelerini incelemek için en çok tercih edilen iki önemli teknik vardır. Birincisi İnfrared bölgede ($1300-30 \text{ cm}^{-1}$) bulunan ve pratikte $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kullanılan İnfrared soğurma spektroskopisi; ikincisi ise, görünür bölgede kullanılan ve moleküler sistemin genel olarak $4000-2 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşen titreşimlerini inceleyen Raman saçılma spektroskopisidir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistem elektriksel dipol momentindeki periyodik bir değişim nedeniyle ışınım yayar. Yayınlanan ışınımın frekansı dipol titreşimleri ile aynı frekanstadır. Soğurmada ise sistem, yayımlayabildiği frekansın aynı olan bir frekansta, bir ışınım soğurur. Molekülün μ elektriksel dipolü bir vektördür.

Bir molekül üzerine gelen ν frekanslı bir ışınımı soğurduğunda, molekülün μ elektriksel dipol momenti bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun İnfrared bölgesine düşer.

Klasik teoriye göre; bir titreşimin İnfrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

Kuantum mekaniğine göre dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınının soğurulma şiddetini gösteren geçiş momentinin bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

2.3. Raman Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir. Klasik elektrodinamiğe göre, örnek moleküller üzerine ν frekanslı ve elektrik alan ifadesi ;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.3)$$

olan bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektrik alan kuvveti, molekülleri oluşturan elektron ve çekirdeklere etki ederek, moleküller üzerinde bir dipol momentini oluşturur. Eğer molekül elektromanyetik dalga ile etkileşmeden önce elektriksel dipol momentine sahip değilse etkileşmeden sonra bu değişir. İndüklenen π dipol momentini, elektromagnetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

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

Burada;

$\vec{\pi}$:İndüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü,

\vec{E} :Uygulanan elektrik alan vektörü,

α :Molekülün kutuplanabilme yatkınlığıdır.

Genelde $\vec{\pi}$ vektörü, \vec{E} vektöründen farklı doğrultudadır. Bunun nedeni α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesidir.

2.4. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik derecelerini çıkartırsak, $3N-6$ (doğrusal molekül için $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi oldukça karışıktır. N atomlu molekül için sadece $3N-6$ (doğrusal ise $3N-5$) tane temel titreşim modu olacaktır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

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

Bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerde gözlenir.

Bu geçişlerin olduğu frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşim bandları yanında üstton (over tone), birleşim(combination) ve fark (diference) bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu \dots$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkar. 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 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 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 sapmış iki şiddetli band gözlenir[6].

Bu etkileşme olayı ilk defa Fermi tarafından CO₂ molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözlemlendiğinden "Fermi rezonansı" olarak adlandırılır.

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimlerinin spektral aktifliği ve simetrisi grup teori yöntemiyle belirlenir.

2.5. Moleküler Simetri

Moleküler simetri, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Nokta, eksen, düzlem gibi geometrik simetri elemanları moleküle uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bir molekülün bütün simetri elemanları bir grup oluşturur. Simetri işlemlerinin uygulanmasıyla molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara "nokta grubu" denir. Moleküllerin simetri özelliklerinden faydalanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Moleküller simetri özelliğine göre belirli gruplar içinde sınıflandırılmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla, her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerinden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Ayrıca simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ titreşimlerinden hangilerinin İnfrared, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

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

Genel olarak, bir temel titreşim İnfrared aktif olabilmesi için dipol momentin x, y, z

bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Moleküler titreşimlerin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biri ile normal modların simetrisi aynı türden olmalıdır.

İnfrared ve Raman aktiflik şartları farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak İnfrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersi de olabileceği gibi, bazı titreşim frekansları, her ikisinde de aktif olmayabilir. Özel olarak, eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa İnfrared'de gözlenen titreşimleri Raman'da, Raman'da gözlenen titreşimleri de İnfrared'de gözlenemez. Bu “karşılıklı dışlama kuralı” (rule of mutual exclusion) olarak bilinir[7].

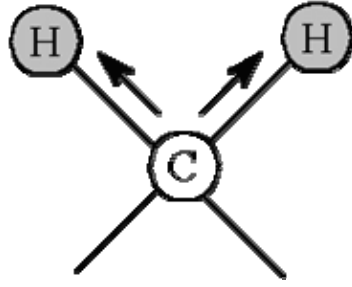
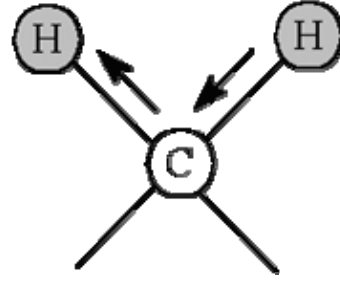
2.6. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Bir molekülün infrared ışınımı soğurması için dönme veya titreşimsel hareketin bir sonucu olarak dipol momentte net bir değişim geçirmelidir.

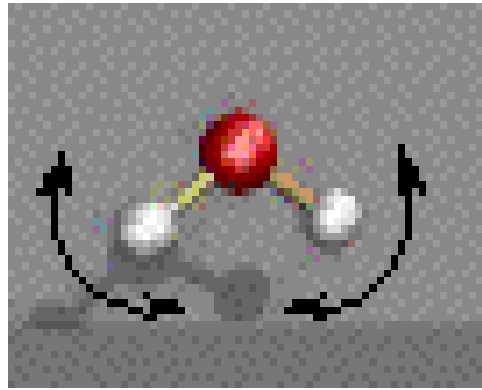
Titreşimler bağ uzunluğu veya açı değişimlerine bağlı olarak ;

1. Gerilme (Simetrik veya asimetrik)
 2. Açı Bükülme (dalgalanma, sallanma, makaslanma ve kıvrırma)
- iki alt sınıfa ayrılır.

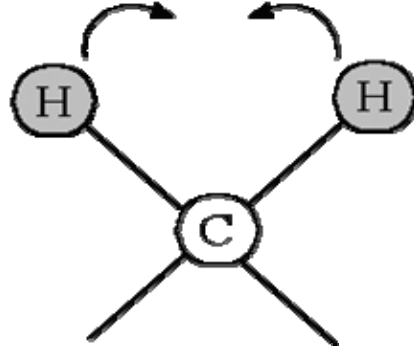
1. *Gerilme titreşimi*: Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama veya kısalması hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalma (asimetrik gerilme) yada bunun tam tersi hareketi yapabilir. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).

Şekil 2.1.Simetrik gerilme titreşimi, v_s Şekil 2.2.Asimetrik gerilme titreşimi , v_{as}

2. *Açı bükülme titreşimleri*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişimi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 2.3).

Şekil 2.3 .Açı bükülme titreşimleri, δ

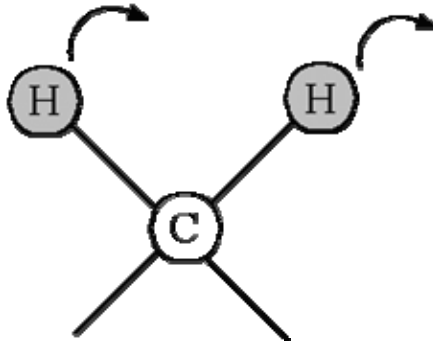
i. *Makaslama*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesiyle periyodik olarak değişim hareketidir (hareket C atom ve iki H atomu ile tanımlanan düzlem içindedir). Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir(Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Makaslama, δ_s

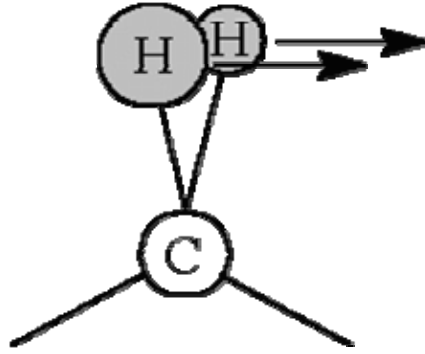
ii. *Sallanma*: Yer değiştirme vektörleri birbirlerini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir (hareket C atom ve iki H atomu ile tanımlanan düzlem içindedir).

Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r (veya r) ile gösterilir(Şekil 2.5).



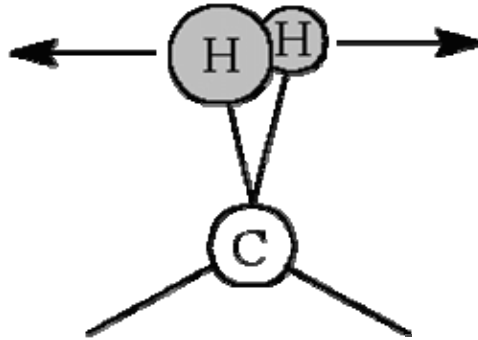
Şekil 2.5. Düzlem içi sallanma, ρ_r

iii. *Dalgalanma*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bu düzleme dik hareket edilmesidir (C ve iki H atomunun oluşturduğu düzlemin dışına hareket). w ile gösterilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Düzlem dışı dalgalanma, w

iv. *Kıvrırma*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir (Örneğin; C ve iki H atomunun oluşturduğu düzlemin dışına hareket). Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.7. Düzlem dışı kıvrırma, t

2.7. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi

Schödinger denklemi ile çok atomlu yapıların aydınlatılması mümkün olmadığından çok atomlu yapıları çözebilmek için çeşitli yaklaşım modları kullanılır. Bu yaklaşım modlarından biri de “Grup Teorisi”dir. Grup teorisinde, simetri fonksiyonlarından, özel matematiksel terimlerden ve spektroskopik verilerden faydalanılarak kimyasal sistemin yapısı hakkında tahminlerde bulunulur.

Bir molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı karakter tablolarına bakılarak bulunabilir. Bunun için de indirgeme formülünden faydalanılır. Molekül atomlarının uzaydaki dizilişine molekülün simetrisi denir. Simetri işlemleri(yansıma,dönü,tersleme gibi)moleküle uygulandığında molekülün simetrisi değişmez. Molekülün bu simetri işlemleri ile oluşturduğu gruba nokta grubu denir.Bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s X_i(R) X(R) \quad (2.5)$$

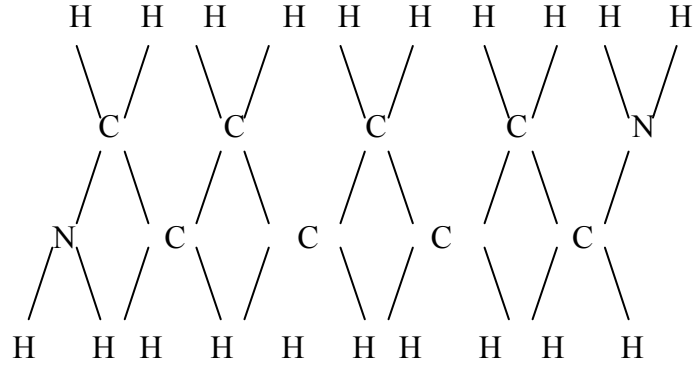
eşitliği ile bulunur.Burada;

- n_i : i simetri türündeki normal koordinat sayısı,
 h : Grup derecesi,
 M_s : Bir sınıftaki simetri işlem sayısı,
 $X_i(R)$: i simetri türündeki indirgenemeyen gösterim,
 $X(R)$: İndirgenebilen gösterimdir.

Bir molekülde, N moleküldeki toplam atom sayısı olmak üzere, 3N tane temel titreşim belirlenir. Doğrusal moleküllerde 3N-5, doğrusal olmayan moleküllerde 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunmaktadır. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkarılır. İndirgeme formülü kullanılarak moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

2.8. Diaminooktan Molekülünün Mod Analizi

1,8-Diaminooktan molekülünün formülü $C_8H_{20}N_2$ şeklindedir.Formülden de görüldüğü gibi 30 atoma sahip olup C ve N atomları düzlemsel, H atomları ise düzlem dışıdır. Molekül C_{2h} nokta grubunda olup $3N-6=84$ tane titreşim modu vardır.



Şekil 2.8. Diaminooktan molekülünün temel titreşim yapısı

Çizelge 2.2. 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	yz, zx
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	
Γ_{3n}	90	0	0	30		

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s X_i(R) X(R)$$

$$n_{A_g} = \frac{1}{4} (90 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 30 \cdot 1 \cdot 1) = 30$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4} (90 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 - 30) = 15$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4} (90 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 - 30) = 15$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4} (90 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 30 \cdot 1 \cdot 1) = 30$$

$$\Gamma_{\text{top}} = 30A_g + 15B_g + 15A_u + 30B_u$$

$$\Gamma_{\text{dönme}} = A_g + 2B_g$$

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

$$\Gamma_{\text{tit}} = \Gamma_{\text{top}} - (\Gamma_{\text{dönme}} + \Gamma_{\text{öteleme}})$$

$$\Gamma_{\text{tit}}=30A_g + 15B_g + 15A_u + 30B_u - A_g - 2B_g - A_u - 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{tit}}=29A_g + 13B_g + 14A_u + 28B_u \quad [8]$$

Çizelge 2.3. Diaminooktan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı

Simetri Türü	Titreşim Sayısı
A_g	29
B_g	13
A_u	14
B_u	28

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır.

3.1. Moleküler Mekanik Metodlar

Moleküler mekanik hesaplamalar, molekül sistemindeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder[9].

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır [10];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

a: Gerilme, b: Açık bükülme, c: Burulma, d: Düzlem dışı açık bükülme.

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

a: Van der Waals etkileşimleri, b: Elektronik etkileşimler.

Gerilme etkileşimleri,

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

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

Açık bükülme etkileşimleri,

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

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

Burulma etkileşimleri,

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

Şeklinde verilmektedir. k : kuvvet sabiti, φ : burulma açısı, φ_0 : denge burulma açısı ve n : periyodikliklerdir.

Van der Waals etkileşimleri,

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

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

Elektrostatik etkileşme,

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

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

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağımlıdır. 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 küçük gözlenir (çiftleşme ile oluşan etkileşmeler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir).

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

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

Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : açı bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma(torsiyon) enerjisi, E_{vdw} : Van der Walls enerji, E_{elec} : elektrostatik enerji terimidir[9,11].

3.2. Elektronik Yapı Metodları

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

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

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

3.2.1. Yarı deneysel metodlar

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

3.2.2. Ab initio metodları

Ab initio metodları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metodların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti,elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duyulmaz[12].

1969 yılında Pulay tarafından klasik çalışma başlamıştır. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent”metodları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır.Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metodlarla analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci türevleri kullanılarak ab initio metodları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP₂) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır[9,14]. Bu yöntem birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesapları kullanarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, QCHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Çizelge 3.1. de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması

Türev	Hesaplanabilen Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, Molekülün geometrisi, Kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, Titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, Harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri ve Harmonik yaklaşımda Raman şiddetleri

Burada E_e : Toplam enerji, R : Atomik koordinatlar, ε : Elektrik alan bileşenine karşılık gelir[13].

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

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

$$E_e = E^T + E^v + E^J + E^{xc} \quad (3.8)$$

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 tanımlanır), $E^{xc} = E^x + E^c$ ise değiş tokuş (E^x) ve korelasyon (E^c) terimidir ve

elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T=129$, $E^v= -312$, $E^J=66$ $E^x=-12$, $E^c=-0.4$ atomik birim (hartree¹) dir.

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ye bağımlı ise bu *Hartree-Fock (HF)* modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağılı ise bu yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT, DFT) modeli olarak bilinir.

YFT de sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir;

i. *Elektron yoğunluğu*, $\rho = \rho(\vec{r})$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu.

ii. *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 YFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = \frac{n}{V}$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani p sabit kabul edilmiştir.

iii. *Fonksiyonel*: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir. Fonksiyonel kavramı YFT da sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada B3LYP fonksiyonsusu ve 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılmıştır.

¹ 1 hartree (H) = 27.192 eV

3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Metodu

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27,

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN,...

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir,

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

Burada c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir.

Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

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

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

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

olarak elde edilir [15].

Son yıllarda teknolojik gelişmelerin (yazılım, donanım) de yardımıyla, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili olarak YFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [12,16,17].

3.5. Temel Setler

Bu kısımda hesaplamalarımızda kullandığımız atomik setler ile ilgili temel bilgileri vereceğiz.

Temel set atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali ile ϕ_μ atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

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

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ *moleküler orbital açılım katsayıları* olarak adlandırılır, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. 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 şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α , l , m ve n 'ye bağı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

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

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (3.14)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (3.15)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.16)$$

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

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.17)$$

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

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlar;

Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin,

H: 1s

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

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

H: 1s, 1s'

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

Burada ' işaretli ve işaretli orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez.

3.5.1. Polarize temel set ve 6-31 G* temel seti

Bir atomun taban durumu ne kadar iyi tanımlanırsa, elde edilecek hesaplamalar ile deneysel değer o kadar iyi uyacaktır. Bunun için elektronların buldukları orbitaller tanımlanırken uygun açısal momentumu orbitallere eklemek suretiyle orbitalin şekli değiştirilmelidir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitalini) göz önüne alır: 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitalde gözönüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir[17]. Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G* temel seti ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \text{ ve } \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(\alpha''_k, \vec{r}) \quad (3.18)$$

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

$$\begin{aligned}
\phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_{1k}, \vec{r}), \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \\
\phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(\alpha'_{2k}, \vec{r}) \\
\phi''_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d''_{2s,k} g_s(\alpha''_{2k}, \vec{r}), \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(\alpha''_{2k}, \vec{r})
\end{aligned} \tag{3.19}$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$\begin{aligned}
(3z^2 - r)e^{-\alpha_d r^2}, \quad (xz)e^{-\alpha_d r^2}, \\
(yz)e^{-\alpha_d r^2}, \\
(xy)e^{-\alpha_d r^2}, \quad (x^2 - y^2)e^{-\alpha_d r^2}
\end{aligned} \tag{3.20}$$

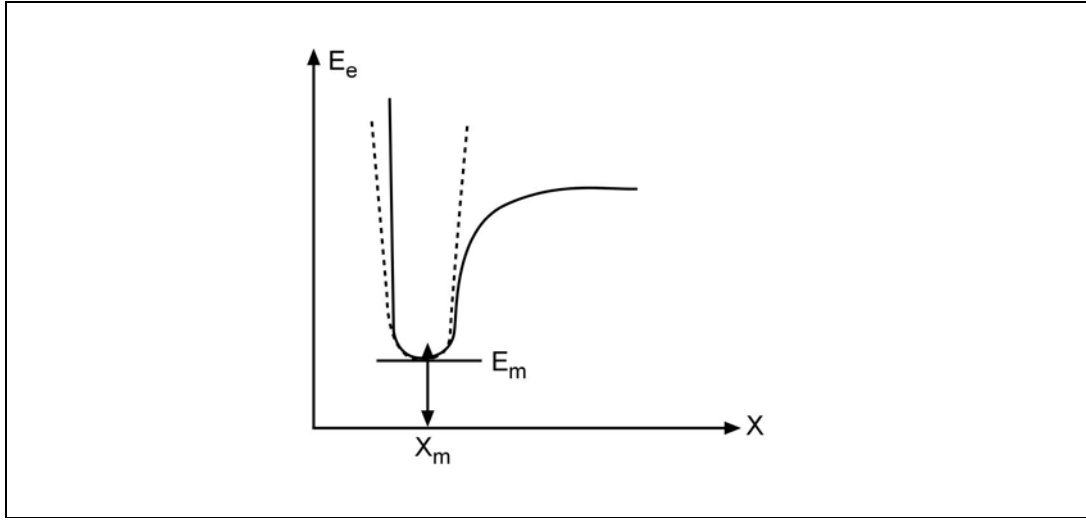
Karbon ve azot atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır. Yani, $\phi_d = g_d(\alpha_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonlar valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir[19,20,21].

3.6. Geometrik Optimizasyon

Molekülün minimum enerjili (denge durum) geometrisini hesaplayabilmek için neler yapmamız gerektiği bu bölümde anlatılacaktır.

Bunun için; Gradyent metodu(Kuvvet metodu) kullanılır.Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisiyle birlikte diğer bir çok özelliklerinde değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlılığı sonucuna varılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak adlandırılır.

İki atomlu moleküllerde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği şekil 3.1 de verilmiştir. Burada; E_m : minimum enerjili nokta, X_m : minimum enerjiye karşılık gelen koordinant noktadır .



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı.

Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır ve bu tanımdan yararlanılarak denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Hesaplamalarda önce gradyent vektörü g hesaplanır.

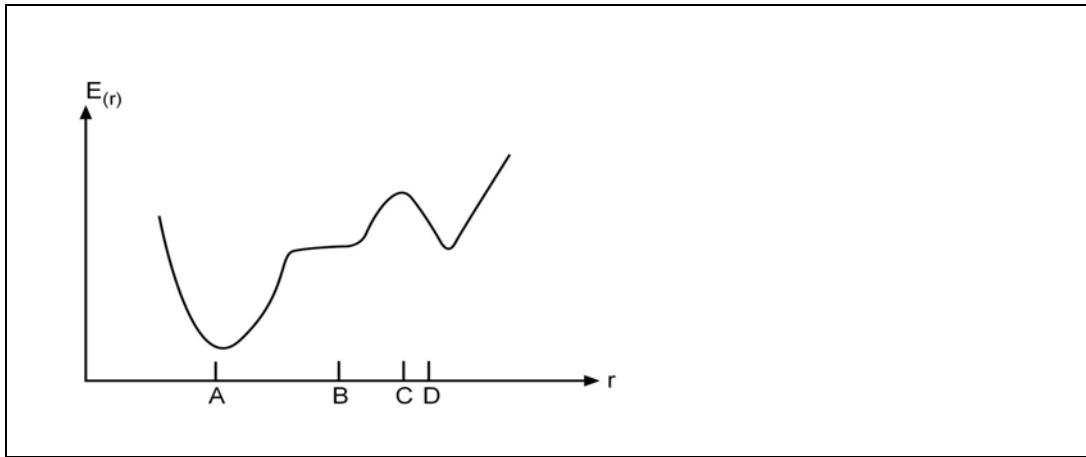
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right) \quad (3.21)$$

daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.22)$$

Çünkü Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir. Bu geometri molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bir çok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Sistemin dengede olduğu yerler potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlardır. Bir molekül için bir çok farklı minimumlar bulunabilir ve bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalar eyer noktalar olarak tanımlanır. Eyer noktaları iki denge noktası arasındaki geçişlere karşılık gelir(Şekil 3.2)



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken geçiş yapıları hesaplanabilir.

Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktalardaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri ve bir

noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Optimizasyonun tamamlanabilmesi için ; bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede olmalıdır[12,13,22].

3.7. Hesaplama Metodu: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu kısımda Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığını inceleyeceğiz.

Bir moleküler orbital ψ_i , Denklem (3.12) ile tanımlanmıştır. Toplam elektron yoğunluğu,

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (3.23)$$

şeklinde verilir. Denklem (3.12) ve (3.23) ifadelerinin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setler,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (3.24)$$

olarak elde edilir. Burada

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (3.25)$$

Denklem (3.25) yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.26)$$

şeklinde kapalı formda verilmektedir.

Molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde, SCF yöntemi ile hesaplanır.

1. Yaklaşık bir molekülün orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarına dayanır. Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanarak giriş değeri olarak girilir.

2. Bu giriş değerinden, tahmini enerji ifadesi, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesap edilir. Daha sonra karakteristik denklemden c_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır. $S_{\mu\nu}$: çakışma matrisi olarak tanımlanır.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.27)$$

Kohn-Sham operatörü, (Fock tipi bir matris)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.28)$$

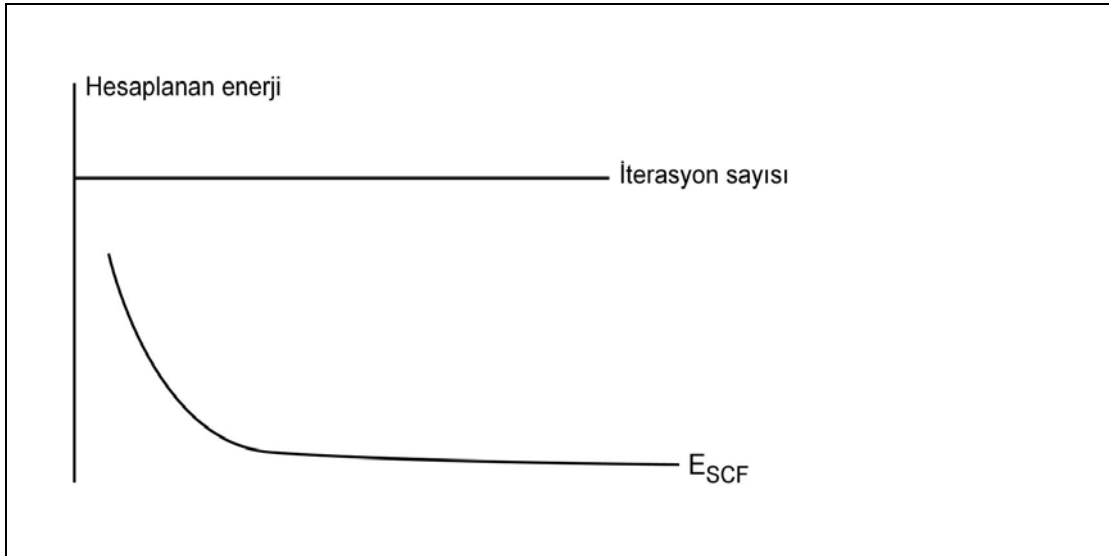
ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.29)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}') \phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.30)$$

ifadesi ile verilmektedir.

3. Bu hesaplamaların sonuçları yeni veriler olarak girilerek c_{ν} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.
4. Bu başlangıç değeri kullanılarak SCF çevrimi yeniden başlatılarak, elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, c_{\nu}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem hesaplanan büyüklüklerin bir önceki değerle hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye gelinceye kadar döngü devam eder. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir değere yaklaşıncaya enerji kendini tekrar eden düz bir çizgi şeklini alır. Hesaplama bu seviyede kesilerek SCF iterasyonu durur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3 ile verilmiştir[13,21].



Şekil 3.3. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

3.8. SQM Metodu

SQM metodunda kullanılan işlem sırası aşağıda verilmiştir.

1. Molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir.

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

Molekülün titreşim frekansını hesaplamak için geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen model enerjinin ikinci analitik türevini kullanarak kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metodu ile hesaplanır. Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle uyum sağlaması için uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. 1970 li yıllarda özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar kuvvet sabitleri ve titreşim frekansları ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçları vermiştir[24].

Hesaplanan kuvvet sabitlerini incelediğimizde;

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

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

Hesap edilen kuvvet sabitlerindeki hata oranı doğal olarak titreşim frekanslarını etkileyecektir. Deneysel olarak gözlenen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacıyla ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alanda ilk ciddi çalışma Pulay ve Meyer tarafından etilen ve asetilen molekülleri için yaptıkları kuvvet alanı çalışmalarında kullandıkları basit ölçekleme yöntemidir[26]. Bu

çalışmada hesaplanan değerler ile teorik değerler karşılaştırılarak sabit ölçekleme faktörleri çıkartılmıştır.

Hesaplamalar ile ilgili benzer çalışmalar da eş zamanlı olarak diğer gruplar tarafından yapılmıştır[24]. Blom ve Altona tarafından teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi için ölçekleme metodu kullanılmıştır. Bu çalışmada kuvvet sabitlerinin hesabının tümünde farklı ölçekleme metodu kullanılmıştır. Örneğin kuvvet sabitleri ile hesaplanırken; C-C gerilme, C-H gerilme, bükülme, sallanma, burulma ve CH₂ dalgalanma değerlerinin her biri için farklı ölçekleme kullanılmıştır. Köşegen dışı kuvvet sabitlerinden elde edilen titreşim hareketleri için farklı ölçekleme metodu kullanmışlardır[27]. Bugün yapılan çalışmalarda ölçekleme için sistematik bir model geliştirilmiştir. Örneğin, Pulay ve arkadaşları HF/4-31 G ve HF/4-21 G* metodları için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişlerdir. Bu şekilde yapılan çalışmalar eş zamanlı yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında ölçekleme metodunda çok daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

SQM yönteminde moleküler geometri doğal iç kordinatlar kullanılarak hesap edilir.

Doğal iç kordinatlarda temel olarak;

4. Gerilme koordinatları genel olarak bağ değişimlerini,

Deformasyon koordinatları olarak burulmaları ve bağ açıları hesap edilir. Grup teorisi yardımı ile bunun dışında kalan titreşim hareketleri (bükülme ve burulmalar) çizgisel kombinasyonlarından elde edilir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç kordinatlarda gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörlerinin oluşturulması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir[22,26,27]. Ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanır. F_{ij}^{SQM} her hangi bir model ile (HF,DFT,...)hesaplanmış teorik kuvvet sabiti F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarında ilişki aşağıda verilmiştir.

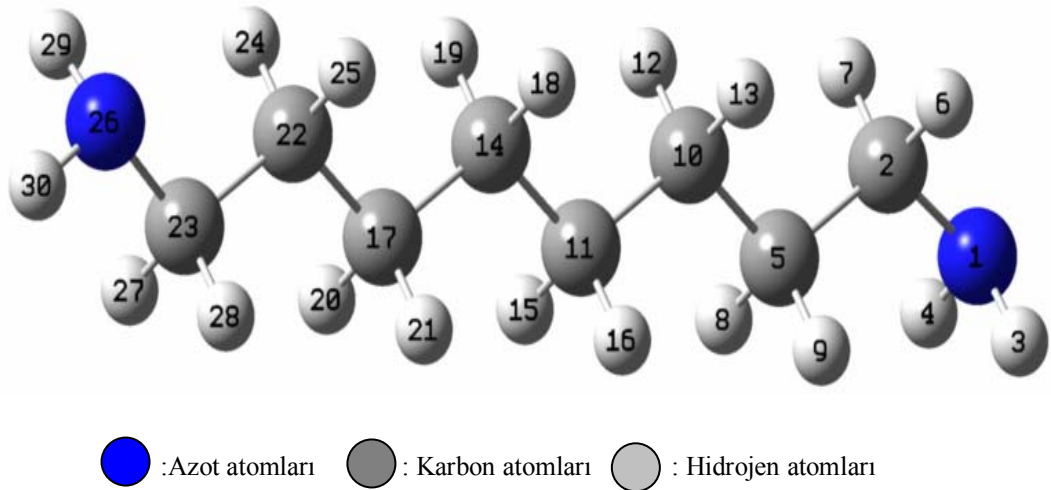
$$F_{ij}^{SQM} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (3.31)$$

Burada s_i ve s_j sırası ile i. ve j. doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir. Ölçekleme yöntemi ile hesaplanan değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldığında uyum içinde olması gerekir[29,30,31,32].

P.Pulay ve G.Rauhut tarafından DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu geliştirilmiştir. Bu çalışmada yirmi tane basit organik molekül (C,H,N,O,...içeren)için geometrik optimizasyonu DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu moleküle ait 347 tane temel titreşim frekansı hesaplanarak bu değerler deneysel değerler ile karşılaştırılıp ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda farklı tipte on bir tane ölçekleme faktörü önermişlerdir. Daha sonra orta büyüklükteki 309 tane test molekülüne ait temel titreşim frekansları ve infrared spektrumları incelenerek test edilmiştir. Hesaplamalar DFT/B3LYP 6-31 G* düzeyindeki bir teori ile yapılan frekans hesaplarının deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük olarak hesaplandığını göstermiştir. Bunun temel nedeni anharmonik yaklaşım modelin eksikliği ve molekül geometrisinden kaynaklanan hatalardan ortaya çıkmaktadır[33].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada 1,8-diaminooktan molekülü, moleküler çizim programı olan Gauss-view kullanılarak üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimde 1,8-diaminooktan molekülünün en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 98 paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi[34]. Daha sonra 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 deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılarak düzeltildi. 1,8-diaminooktan molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 1,8-diaminooktan molekülünün yapısı ve atomlarının numaralandırılması

4.1. 1,8-diaminooktan Molekülünün Geometrik Parametreleri

1,8-diaminooktan molekülünün geometrik parametrelerinin teorik çalışması 6-31 G(d) baz setinde HF, BLYP, B3LYP yöntemleri ile 6-311 G(d) baz setinde B3LYP metodu kullanılarak hesaplandı. Yapılan literatür çalışmalarında 1,8-diaminooktan molekülünün geometrik parametreleri ile ilgili bir çalışma bulunamadığı için; 1,8-diaminooktan molekülünün geometrik parametreleri, X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından yapılan 1,6-diaminohekzan molekülüne ait geometrik parametrelerin

deneysel verileriyle karşılaştırılmıştır[35]. Hesaplanan geometrik parametreler ve deneysel değerler Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1,8-diaminooktan molekülünün deneysel ve teorik parametreleri

Parametreler	Deneysel*	B3LYP 6-31 G(d)	BLYP 6-31 G(d)	HF 6-31 G(d)	B3LYP 6-311 G(d)
Bağ uzunlukları(Å)					
N-H	0,9	1,02	1,03	1,0	1,02
C-H	0,97	1,09	1,1	1,08	1,09
N-C	1,480	1,46	1,48	1,45	1,46
C-C	1,517	1,53	1,54	1,52	1,53
Bağ açıları(°)					
H-C-H	107,59	106,07	106,21	106,27	105,82
H-N-H	107,69	105,58	104,78	106,82	106,28
N-C-C	114,71	116,26	116,49	115,65	116,31
C-C-C	112,01	113,49	113,650	113,18	113,6

* X.G.Meng ve Z.D.Lin tarafından elde edilen değerler[35].

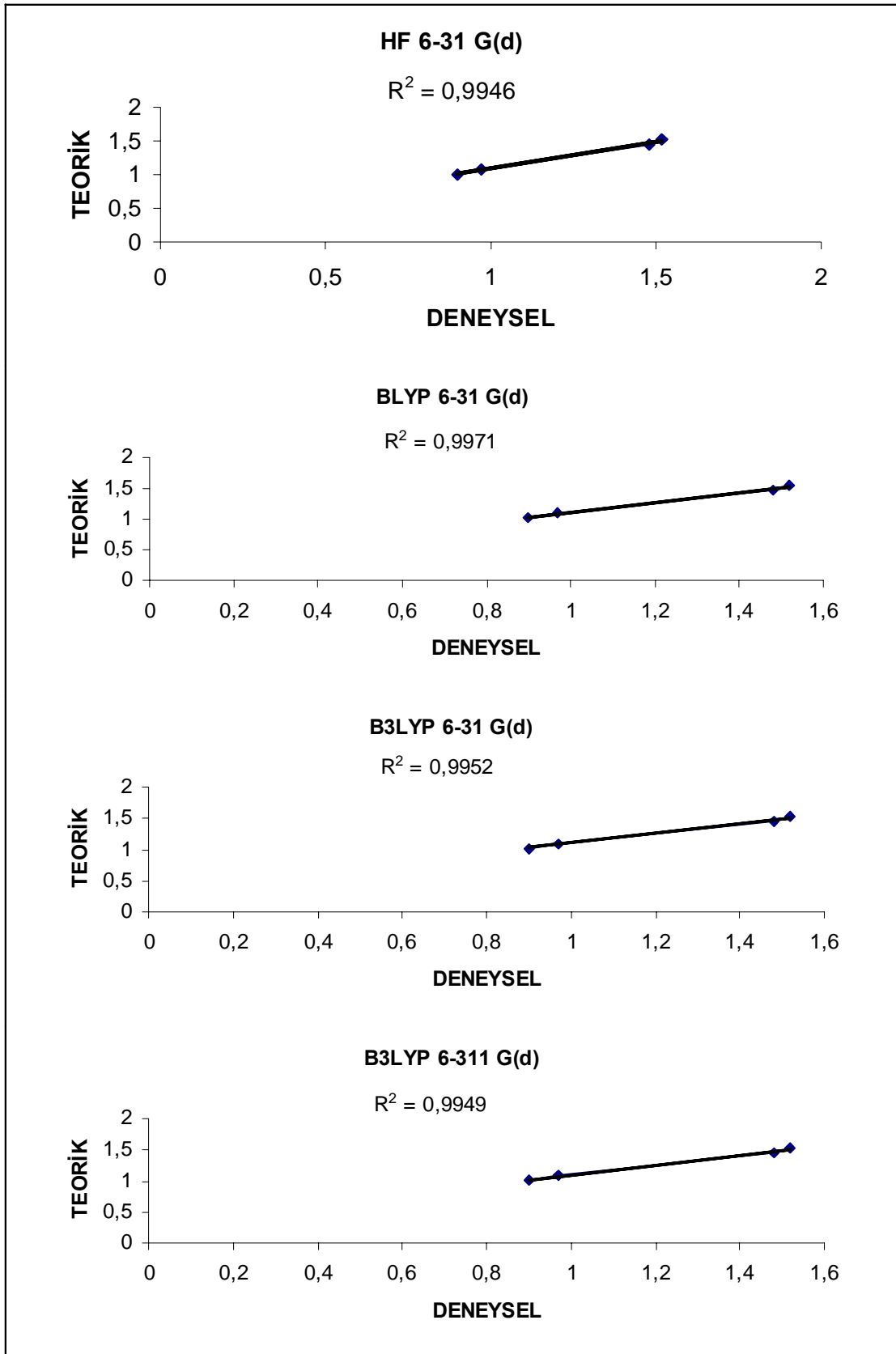
B3LYP / 6-311 G(d) hesaplama modunda N-C-C (116,31⁰) bağ açısı, C-C-C (113,60⁰), H-N-H (106,28⁰) ve H-C-H (105,82⁰) bağ açılarından daha büyüktür. Aynı durum BLYP / 6-31 G(d), B3LYP / 6-31 G(d) ve HF / 6-31 G(d) hesaplama metodlarında da görülmektedir. Genel olarak N-C-C bağ açıları C-C-C, H-C-H ya da H-N-H bağ açılarından büyüktür. Bu durum deneysel sonuçla uyum halindedir.

B3LYP / 6-311 G(d) hesaplama modunda C-C (1,53 Å) bağ uzunluğu, N-C (1,46 Å), C-H (1,09 Å) ve N-H (1,02 Å) bağ uzunluğundan daha büyüktür. Aynı durum BLYP / 6-31 G(d), B3LYP / 6-31 G(d) ve HF / 6-31 G(d) hesaplama metodları için de geçerlidir. Genel olarak; C-C bağ uzunluğu N-C, C-H ve N-H bağ uzunluğundan daha büyüktür. Bu durum deneysel sonuçla uyum halindedir.

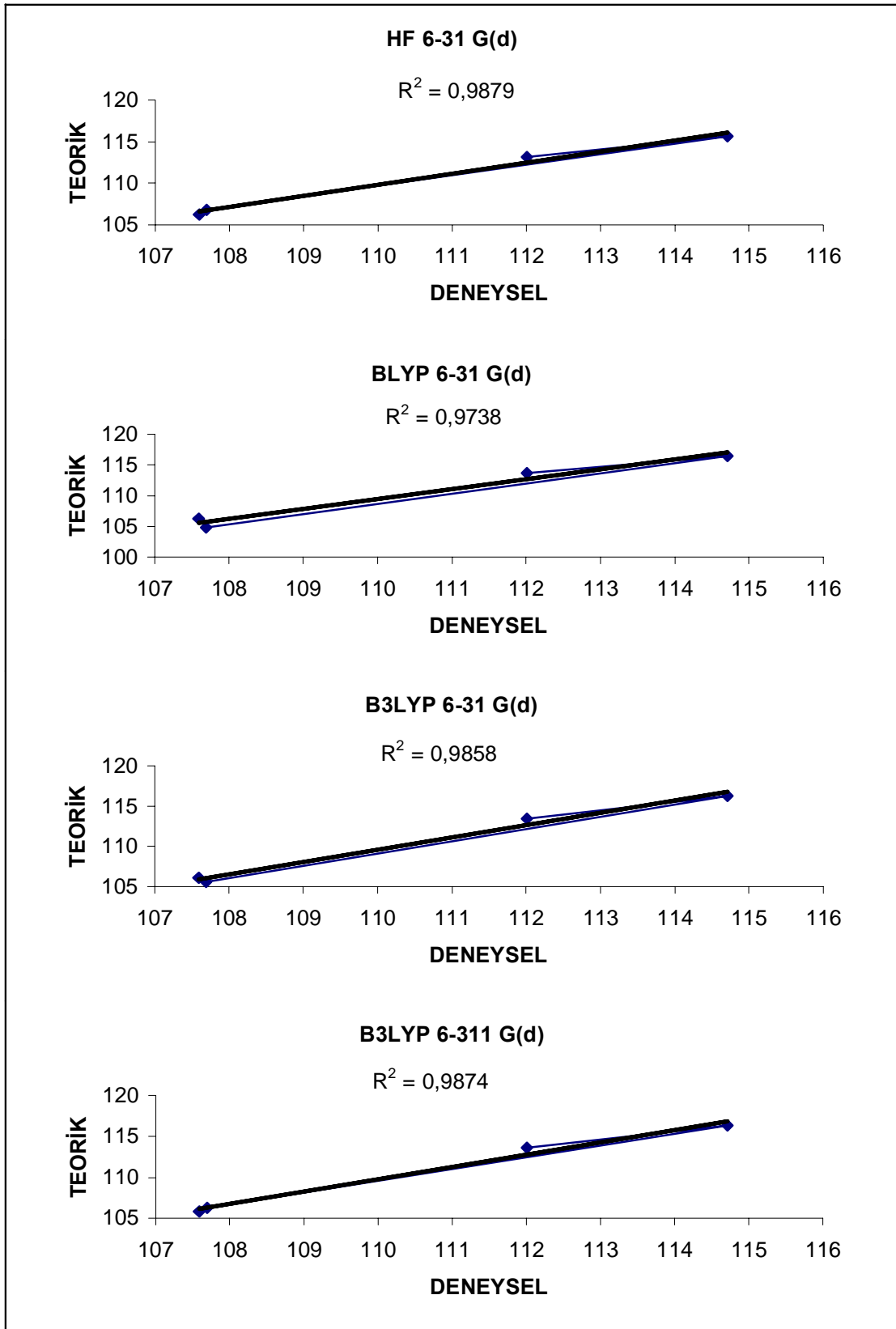
HF metodu ile yapılan hesaplamalarda bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden daha kısa hesaplanmıştır. N-C bağ uzunluğu, deneysel olarak $1,48 \text{ \AA}$ iken HF metodunda $1,45 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunluğunda deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki en büyük fark BLYP/6-31G(d) metodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak $0,13 \text{ \AA}$ civarındadır. Bağ açılarında en büyük fark BLYP / 6-31 G(d) hesaplama yönteminde olmuştur. Bu değer $2,9^\circ$ olarak gözlenmiştir.

Hesaplanan geometrik parametre değerleri ile çizelgedeki deneysel değerler karşılaştırıldı. Hesaplanan geometrik parametre değerleri ile çizelgedeki deneysel değerlerin her ikisi de gaz fazı için elde edilmiştir. 1,8-diaminooktan molekülünün bağ uzunlukları, teorik değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması için korelasyon grafiği Şekil 4.2. de verilmiştir. Aynı zamanda bağ açıları için teorik değerlerle deneysel değerler karşılaştırılarak korelasyon grafikleri Şekil 4.3. de verilmiştir.

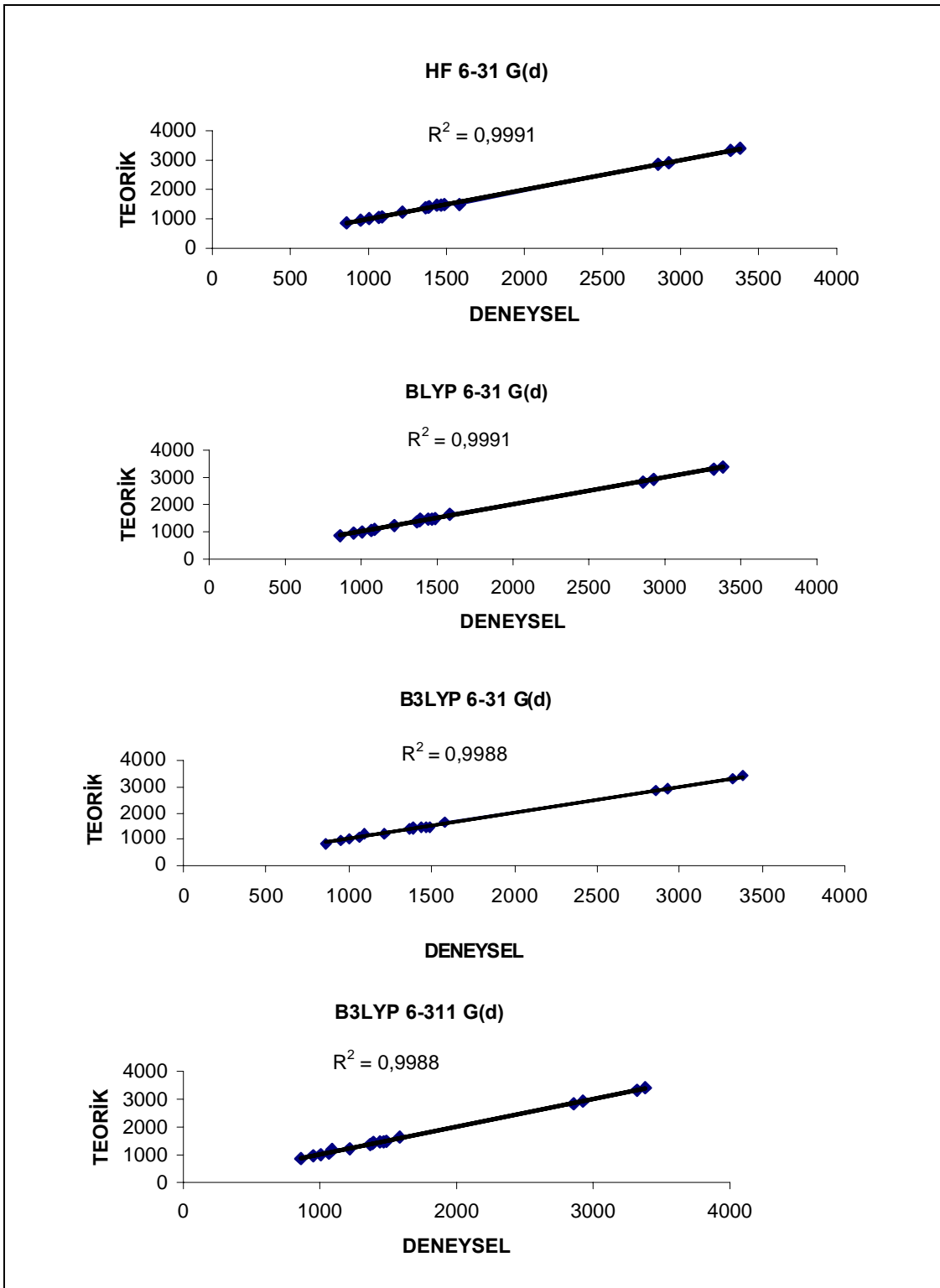
Frekanslar sırasıyla HF, BLYP, B3LYP / 6-31 G(d) ve B3LYP / 6-311 G(d) metodları ile hesaplanmıştır. Deneysel frekans değerleri ile hesaplanan teorik frekans değerlerini karşılaştırmak için korelasyon grafikleri Şekil 4.4. te verilmiştir. Çizilen grafiklerden de görüldüğü gibi genel olarak bütün metodlar deneyle uyumlu sonuç vermiştir.



Şekil 4.2. 1,8-diaminooctan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri



Şekil 4.3. 1,8-diaminooktan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri



Şekil 4.4. 1,8-diaminooktan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri

4.2. 1,8-diaminooktan Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

Çizelge 4.2. B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal mod	B3LYP/6-31 G(d)			P.E.D.	Deney	Yaklaşık mod tasviri ²
	Freq ¹	IR	Ra			
V_1	26,8	0	0	% 17 Ring Torsion		NH ₂ dalg. + CH ₂ sal
V_2	46,9	2	0	% 25 Ring Torsion		CH ₂ sal. + NH ₂ sal.
V_3	50,7	0	0	% 9 Bend (C14-C10-C11+C17-C11-C14), % 9Bend(C22-C14-C17+C11-C5-C10)		NH ₂ sal. + CH ₂ sal. + CCC mak.
V_4	77,0	1	0	% 19 Ring Torsion		CCC mak. + CH ₂ dalg. + NH ₂ sal.
V_5	106,3	5	0	% 15 Ring Torsion		CH ₂ sal.
V_6	131,4	0	0	% 6 Ring Torsion		CCC mak. + CH ₂ dalg. + NH ₂ sal.
V_7	134,0	2	0	% 11 Bend (C10-C2-C5+C23-C22-C17), % 9 Bend (C22-C14-C17+C11-C5-C10)		NH ₂ sal. + CH ₂ kıv.
V_8	155,9	1	0	% 6 Ring Torsion		CH ₂ sal. + NH ₂ sal.
V_9	163,5	0	0	% 27 Ring Torsion,%3Str (N1-H4+C5-H8+C14-H18+N26-H30+N26-H29), % 2 Bend(H28-N26-C23+H6-N1-C2+H30-C23-N26+H7-N1-C2+H27-N26-C23)		CH ₂ sal. + CC bur.
V_{10}	219,1	1	7	% 10 Str (C11-C14), %8 Str (C10-C11+C14-C17), % 7 Str (C5-C10+C17-C22)		CCC mak. + CH ₂ sal.+ NH ₂ sal.
V_{11}	243,3	7	1	% 5 Ring Torsion		NH ₂ dalg. + CCC mak.
V_{12}	275,5	42	2	% 15 Ring Torsion		NH ₂ sal.
V_{13}	301,6	52	3	% 13 Ring Torsion		NH ₂ kıv. + CH ₂ sal.
V_{14}	379,8	10	0	% 8 Bend (N26-C22-C23), % 7 Bend (C5-C2-N1), % 6 Bend (C22-C14-C17),% 5 Str (C23-N26), % 6 Str (C2-C5+C22-C23)		CCC mak. + CH ₂ sal. + NH ₂ sal.
V_{15}	407,8	2	0	% 11 Str(C17-C22+C5-C10), % 10 Str(C2-C5), % 9 Str(C22-C23), % 5 Str(N1-C2)		CCC asim. + CH ₂ sal. + NH ₂ kıv.

Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{16}	491,0	1	0	% 12 Str(N1-C2), % 10 Str(C23-N26), % 8 Bend(C5-N1-C2), % 7 Bend (N26-C22-C23+C11-C5-C10),% 6 Str(C10-C11), % 6 Bend(C22-C14-C17) % 2 Str(C11-C5-C10),		CCC asim. + CH ₂ sal. + NH ₂ sal.
V_{17}	516,0	7	1	% 10 Str(C11-C14), % 8 Str(N1-C2), %7 Str(C23-N26+C22-C23+C2-C5), % 7 Bend(C5-N1-C2+N26-C22-C23)		NH ₂ sal. + CH ₂ sal. + CCC mak.
V_{18}	737,0	5	0	% 55 Ring Torsion		NH ₂ kıv. + CC bur.
V_{19}	743,0	0	0	% 27 Ring Torsion		CH ₂ kıv.
V_{20}	760,0	1	1	% 6 Str(N26-H30+N26-H29)		CH ₂ kıv.
V_{21}	796,0	3	0	% 5 Str(N26-H29)		CH ₂ kıv.
V_{22}	850,1	31	1	% 7 Bend(H30-C23-N26+H29-C23-N26), % 7 Str(N26-H29+N26-H30)		CH ₂ kıv. + NH ₂ sal.
V_{23}	888,1	191	3	% 8Bend(H30-C23-N26), % 7 Bend(H29-C23-N26), % 6 Bend(H4-C2-N1, H3-C2-N1)		NH ₂ dalğ.
V_{24}	890,0	103	4	% 16Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 8 Bend(H4-H3-N1)		NH ₂ dalğ.
V_{25}	942,6	10	1	% 4Str(C23-H27), % 4 Bend(H6-C5-C2+H7-C5-C2), % 3 Bend(H28-C22-C23+H27-C22-C23+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H30-C23-N26), % 3 Str(N26-H30), % 2 Str(C22-H24-+C5-H9), % 2 Bend(H25-C17-C22+H19-C17-C14+H18-C17-C14+H24-C17-C22+H16-C10-C11+H15-C10-C11+H29-C23-N26+H28-N26-C23), % 1 Str(C5-H8+N26-H29+C22-H25+C14-H19+C14-H18), % 1 Ring Torsion, % 1 Bend(H27-N26-C23+H6-N1-C2+H7-N1-C2+H19-C11-C14+H21-C14-C17+H18-C11-C14+H20-C14-C17+H4-C2-N1+H3-C2-N1+C22-H21-C17)		CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv.
V_{26}	972,0	9	2	% 4 Str(N26-H29+C23-H28), % 4 Bend(C5-N1-C2+H29-C23-N26+N26-C22-C23+H30-C23-N26), % 3 Bend(C23-C17-C22+C14-C10-C11+C10-C2-C5+C11-C17-C14), % 3 Str(N26-H30+N1-C2+C23-N26), % 2 Str(C22-C23+C2-C5+C10-C11+C11-C14+C14-C17), % 1 Bend(H4-C2-N1+H3-C2-N1+C11-C5-C10+C22-C14-C17+H28-C22-C23+H27-C22-C23+H24-C17-C22+H6-C5-C2+H25-C17-C22), % 1 Str(C17-H20+C11-H15+C22-H24+C17-C22+C10-H13+C5-C10+C17-H21+N1-H3)		CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv. + CCC sim.
V_{27}	999,1	6	0	% 8 Str(N1-C2+C23-N26), % 6 Str(C14-C17), % 5 Str(C10-C11+C22-C23)		CCC sim.+ NH ₂ dalğ. + CH ₂ sal.
V_{28}	1016,0	15	1	% 3 Bend(H4-C2-N1+H3-C2-N1+H30-C23-N26+H29-C23-N26), % 3 Str(C23-H27+N1-H4), % 2 Str(N1-H3+C22-H24+C23-H28), % 2 Bend(H27-C22-C23+H28-C22-C23+H25-C17-C22+H24-C17-C22), % 1 Bend(C10-C9-C5+C10H8-C5+H6-C5-C2+H7-C5-C2+H30-H29-N26), % 1 Str(C11-H16+C17-H20+C10-H12+N26-H30+C17-H21+C14-H18+C5-H9+C10-H13+N26-H29), % 5 Ring Torsion	1052	CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv.
V_{29}	1029,5	6	2	% 7 Str(C23-N26+C17-C22+C5-C10), % 6 Str(C11-C14+N1-C2)	1075	CCC sim.+ CH ₂ dalğ. + NH ₂ kıv.

Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{30}	1045,0	27	1	% 8 Str(C17-C22), % 7 Str(C23-N26+C5-C10), % 6 Str(N1-C2), % 5 Str(C11-C14)		NH ₂ dalg. + CH ₂ dalg.
V_{31}	1067,0	0	1	% 6 Str(C14-C17+C22-C23), % 13 Str(C11-C14+C10-C11), % 12 Str(C5-C10), % 11 Str(C2-C5), % 10 Str(C17-C22)		CH ₂ dalg. + CCC asim.
V_{32}	1071,0	1	11	% 10 Ring Torsion, % 5 Str(C10-C11+C11-C14), % 4 Str(C22-C23+C5-C10+C2-C5), % 4 Bend(H4-C2-N1+H3-C2-N1), % 3 Str(C14-C17+C2-H7+C2-H6+N1-C2+C23-N26), % 1 Bend(H15-C10-C11+H16-C10-C11+H18-C17-C14+H19-C17-C14+H21-C14-C17+H20-C14-C17+H9-C2-C5+H8-C2-C5+H29-C23-N26+H18-C11-H24+H19-C11-C14+H25-C17-C22+H24-C23-C22), % 1 Str(C10-H13)		CH ₂ dalg. + NH ₂ dalg.
V_{33}	1073,4	0	6	% 7 Str(C10-C11+C11-C14), % 5 Str(C5-C10)		CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv.
V_{34}	1085,8	5	3	% 6 Str(C17-C22), % 5 Str(C2-C5)	1305	CCC asim. + NH ₂ dalg. + CH ₂ dalg.
V_{35}	1097,0	11	5	% 13 Str(C22-C23), % 10 Str(C23-N26), % 9 Str(C2-C5+C10-C11+N1-C2), % 8 Str(C14-C17)		NH ₂ dalg. + CH ₂ dalg.
V_{36}	1124,0	9	9	% 4 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1+C17-C11-C14+C14-C10-C11+C11-C5-C10), % 3 Bend(C22-C14-C17+C10-C2-C5), % 3 Str(C17-C22), % 2 Str(C22-C23+C2-C5+C5-C10+C10-H13+C23-H28+C11-C14+N26-H29+N26-H30+C11-H16+N1-C2+C23-N26+C11-H15+C10-H12+C23-H27+C14-H18+C17-H21+C5-H9), % 2 Bend(C23-C17-C22+H30-C23-N26+H4-H3-N1+H29-C23-N26+C5-N1-C2), % 1 Str(C14-C11+C10-C11+C2-H6+C5-H8+C2-H7)	1305	NH ₂ mak. + CH ₂ dalg.
V_{37}	1162,6	5	8	% 9 Str(C23-H27), % 7 Bend(H30-C23-N26), % 5 Bend(H29-C23-N26), % 5 Str(N26-H30)	1338	CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv. + CCC mak.
V_{38}	1230,0	3	1	% 4 Bend(H18-C17-C14+H19-C17-C14), % 3 Bend(H29-C23-N26+H16-C10-C11+H15-C10-C11+H21-C14-C17+H20-C14-C17+H19-C11-C14+H18-C11-C14+H30-C23-N26+C22-H21-C17+C22-H20-C17+H25-C23-C22), % 2 Bend(H24-C23-C22+H15-C14-C11+H16-C14-C11+H13-C5-C10+H12-C5-C10+H13-C11-C10+H12-C11-C10+H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 2 Str(C23-H28+C17-H21+C17-H19+C14-H18+C17-H20+N26-H29+C11-H16+C11-H15), % 1 Bend(H9-C2-C5+H8-C2-C5), % 1 Str(C10-H13+C10-H12+N26-H30)		CH ₂ sal.
V_{39}	1243,0	5	0	% 3 Bend(H16-C10-C11+H15-C10-C11+H18-C11-C14+H19-C11-C14+H18-C17-C14+H19-C17-C14+C22-H21-C17+H21-C14-C17+C22-H20-C17+H20-C14-C17), % 2 Bend(H16-C14-C11+H15-C14-C11+H25-C23-C22+H24-C23-C22+H3-C2-N1+H4-C2-N1+H13-C5-C10+H12-C5-C10+H13-C11-C10+H12-C11-C10+H9-C2-C5+H8-C2-C5), % 2 Str(C2-H7+C2-H6), % 1 Bend(H25-C17-C22+H24-C17-C22+H29-C23-N26+H6-C5-C2), % 2 Ring Torsion		CH ₂ dalg.

Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{40}	1268,1	1	1	% 2 Bend(C10-H9-C5+C10-H8-C5+H28-C22-C23+H25-C23-C22+H9-C2-C5+H8-C2-C5+H13-C11-C10+H12-C11-C10+H24-C23-C22+H27-C22-C23+H21-C14-C17+H6-C5-C2+H7-C5-C2+H20-C14-C17), % 2 Str(C2-H6+C2-H7+C23-H27+N26-H30), % 1 Bend(H13-C5-C10+H12-C5-C10+H27-N26-C23+H15-C10-C11+H28-N26-C23+H16-C10-C11), % 1 Str(N1-H4+N1-H3), % 1 Ring Torsion		CH ₂ dalg.
V_{41}	1285,5	1	0	% Ring Torsion, % 3 Bend(H25-C17-C22+H24-C17-C22+H9-C2-C5+H8-C2-C5+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H25-C23-C22+H24-C23-C22+H28-C22-C23+H3-C2-N1+H4-C2-N1+H13-C11-C10+H12-C11-C10+H27-C22-C23), % 2 Bend(H28-N26-C23+H27-N26-C23+H13-C5-C10+H12-C5-C10+H7-C5-C2+H7-N1-C2+H21-C14-C17+H20-C14-C17), % 2 Str(C2-H6+C2-H7), % 1 Bend(H6-N1-C2+H7-N1-C2+C22-H21-C17+C22-H20-C17), % 1 Str(N1-C2+N1-H4)	1389	CH ₂ dalg. + NH ₂ dalg.
V_{42}	1308,1	0	1	% 12 Ring Torsion, % 3 Bend(H30-C23-N26+H29-C23-N26+H4-C2-N1+H3-C2-N1), % 3 Str(C23-H28), % 2 Str(N26-H29+N26-H30+C2-H7+C23-H27+C2-H6), % 2 Bend(H9-C2-C5+H8-C2-C5+H28-C22-C23+H6-C5-C2+H7-C5-C2+H28-N26-C23+H27-N26-C23+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H27-C22-C23+H25-C23-C22+H12-C11-C10+H13-C11-C10+H15-C10-C11+H16-C10-C11+H24-C23-C22), % 1 Bend(H19-C17-C14+H18-C17-C14+H25-C17-C22)	1389	CH ₂ dalg. + NH ₂ dalg.
V_{43}	1326,3	2	1	%9 Ring Torsion, % 4 Str(N26-H29), % 3 Str(N26-H30), % 3 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 2 Bend(H30-C23-N26+H28-C22-C23+H29-C23-N26+H9-C2-C5+H8-C2-C5+H18-C17-C14+H19-C17-C14+H28-N26-C23+H27-C22-C23+H27-N26-C23+H18-C11-C14+H19-C11-C14), % 2 Str(C23-H28+C2-H7+C2-H6+C17-H20+N1-H4+N1-H3), % 1 Str(C17-H21), % 1 Bend(H16-C14-C11+H15-C10-C11)	1437	CH ₂ kiv. + NH ₂ kiv.
V_{44}	1335,0	0	71	% 4 Bend(H19-C11-C14+H18-C11-C14+H15-C14-C11+H16-C14-C11+C22-H20-C17+C22-H21-C17), % 3 Bend(H12-C5-C10+H13-C5-C10+H19-C17-C14+H18-C17-C14+H15-C10-C11+H16-C10-C11), % 2 Bend(H24-C17-C22+H20-C14-C17+H21-C14-C17+C10-H8-C5+C10-H9-C5+H25-C17-C22+H12-C11-C10+H13-C11-C10), % 2 Str(C22-H24+C14-H19+C14-H18+C17-H21+C22-H25+C17-H20), % 1 Bend(H8-C2-C5+H9-C2-C5+H29-C23-N26+H27-N26-C23+H24-C23-C22+H3-C2-N1), % 1 Str(C23-H27+C23-H28+C2-H6)	1437	CH ₂ kiv.
V_{45}	1338,3	2	1	% 3 Str(C2-H5+C2-H7+C23-H27+C17-H21), % 3 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 2 Str(N26-H30+C17-H20+C22-H24+N1-H3+N1-H4+C23-H28+C22-H25+C14-H18+C14-H19+C5-H9+C10-H13), % 2 Bend(H27-N26-C23+H24-C17-C22+H8-C2-C5+H9-C2-C5+H28-N26-C23+H25-C17-C22+H6-C5-C2+H7-C5-C2+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H27-C22-C23), %1 Str(C11-H15+C10-H12), % 1 Bend(H28-C22-C23+H29-C23-N26+H13-C11-C10+H12-C11-C10)	1437	CH ₂ kiv. + NH ₂ kiv.
V_{46}	1345,4	0	1	% 3 Str(C23-H28+N26-H29), % 3 Bend(H24-C17-C22+H29-C23-N26+H27-N26-C23+H25-C17-C22), % 2 Str(C17-H20+C11-H16+C2-H6+C14-H18+C11-H15+C22-H24+C10-H12+C17-H21+C22-H25+C2-H7+N26-H30+C10-H13+C5-H9+N1-H4), % 2 Bend(C10-H9-C5+C10-H8-C5+H28-N26-C23+H12-C5-C10+H13-C5-C10+C22-H20-C17+H12-C11-C10+H13-C11-C10+C22-H21-C17+H30-C23-N26+H24-C23-C22+H7-N1-C2+H6-N1-C2+C2-N1-H3), % 1 Bend(H25-C23-C22)	1485	CH ₂ kiv.
V_{47}	1348,5	1	0	% 4 Str(N26-H29+C10-H13), % 3 Str(N26-H30+C22-H25+C17-H21+C23-H28+C10-H12+C2-H7), % 3 Bend(H29-C23-N26), % 2 Str(C17-H20+C11-H15+C11-H16+C23-H27+C14-H19+N1-H4+C22-H24+C14-H18+C5-H9+C2-H6), % 2 Bend(H27-C22-C23+H20-C23-N26+H27-N26-C23+H7-N1-C2+H4-C2-N1+H6-N1-C2+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H3-C2-N1+H28-C22-C23+H24-C23-C22), % 1 Str(N1-H3), % 1 Bend(H18-C11-C14+H18-C17-C14+H19-C17-C14+H19-C11-C14)	1485	CH ₂ kiv.

Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{48}	1356,0	0	4	% 6 Str(N26-H29), % 5 Str(C23-H28), % 5 Bend(H29-C23-N26)	1485	CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv.
V_{49}	1386,0	2	0	% 4 Bend(H28-C22-C23+H27-C22-C23+H6-N1-C2+H7-N1-C2+H27-N26-C23), % 3 Bend(H28-N26-C23+H7-C5-C2+H6-C5-C2+H13-C5-C10+H21-C14-C17+H12-C5-C10+H20-C14-C17+H13-C11-C10+H12-C11-C10+C22-H21-C17+C22-H20-C17), % 2 Str(N26-H29+C23-H28+N26-H30), % 2 Bend(H29-C23-N26+H30-C23-N26+H18-C17-C14+H19-C17-C14+H18-C11-C14+H16-C14-C11+H16-C10-C11+H15-C14-C11+H15-C10-C11+H19-C11-C14+H25-C23-C22+H24-C23-C22+C10-H9-C5+C10-H8-C5), % 1 Bend(H25-C17-C22+H24-C22)	1578	CH ₂ dalg.
V_{50}	1406,8	1	9	% 9 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 7 Str(N1-H4+N1-H3)	1578	CH ₂ kıv. + NH ₂ kıv.
V_{51}	1412,8	10	1	% 5 Bend(H6-N1-C2+H7-N1-C2), % 4 Bend(H7-C5-C2+H6-C5-C2+H25-C23-C22+H24-C23-C22+H25-C17-C22), % 3 Bend(H15-C10-C11+H16-C10-C11+H16-C14-C11+H15-C14-C11+H3-C11-C10+H18-C17-C14+H19-C17-C14), % 2 Bend(H27-N26-C23+H13-C5-C10+H12-C5-C10+H28-N26-C23+H8-C2-C5+H9-C2-C5), % 1 Bend(C22-H20-C17+H20-C14-C17+H21-C14-C17+C22-H21-C17+C10-H9-C5+C10-H28-C5+H30-C23-N26+H29-C23-N26), % 1 Str(N26-H29)		CH ₂ dalg. + NH ₂ sal.
V_{52}	1421,1	2	2	% 4 Bend(H9-C2-C5+H8-C2-C5+H20-C14-C17+C22-H20-C17+H21-C14-C17+C22-H21-C17+C10-H9-C5+C10-H8-C5), % 3 Bend(H12-C5-C10+H13-C5-C10+H19-C17-C14+H18-C17-C14+H12-C11-C10+H13-C11-C10+H7-N1-C2+H6-N1-C2+C17-C11-C14+H19-C11-C14+H7-C5-C2+H6-C5-C2+H25-C23-C22+H25-C17-C22+H24-C23-C22+H24-C17-C22), % 2 Bend(H15-C10-C11+H16-C10-C11+H16-C14-C11+H15-C14-C11), % 1 Bend(H27-C22-C23+H28-C22-C23+H27-N26-C23), % 1 Str(C5-C10)		CH ₂ dalg.
V_{53}	1424,4	0	1	% 4 Str(C2-C5), % 4 Bend(H8-C2-C5+H15-C10-C11+H15-C10-C11+H16-C14-C11), % 3 Bend(H16-C10-C11+H15-C14-C11+H12-C11-C10+H13-C11-C10+H12-C5-C10+H13-C5-C10+H20-C14-C12+H18-C11-C14+H19-C11-C14+H19-C17-C11+C10-H9-C5+C10-H8-C5+H18-C17-C14+C22-H20-C17+H21-C14-C17+C22-H21-C17+H7-N1-C2+H6-N1-C2+H7-C5-C2+H6-C5-C2+H25-C23-C22+H24-C23-C22+H25-C17-C22+H24-C17-C22), % 1 Bend(H27-C22-C23+H28-C22-C23+H27-N26-C23), % 1 Str(C11-C14+C10-C11+C5-C10+C14-C17)		CH ₂ dalg.
V_{54}	1451,3	18	3	% 4 Bend(H6-N1-C2+H7-N1-C2), % 3 Bend(H6-C5-C2+H7-C5-C2+H25-C23-C22+H28-C22-C23+H27-C22-C23+H24-C23-C22+H25-C17-C22+H27-N26-C23+H24-C17-C22), % 3 Str(C23-H27), % 2 Bend(H15-C10-C11+H16-C10-C11+H28-N26-C23+H16-C14-C11+H15-C14-C11+H29-C23-N26+H30-C23-N26+H13-C11-C10+H12-C11-C10+H18-C11-C10+H19-C11-C14+H18-C11-C14+H20-C14-C17+H19-C11-C14+H21-C14-C17+C22-H20-C17+H13-C5-C10+H12-C5-C10+C22-H21-C17+H9-C2-C5+H8-C2-C5+C10-H9-C5), % 2 Str(C23-H28)		CH ₂ dalg. + NH ₂ kıv.
V_{55}	1510,1	1	10	% 30 Bend(H7-H6-C2), % 16 Bend(H9-C5-H8), % 8 Bend(H13-H12-C10+H19-H18-C14), % 7 Str(C5-H8)	2854	CH ₂ mak.
V_{56}	1513,0	0	2	% 20 Bend(H21-H20-C17), % 19 Bend(H13-H12-C10), % 13 Bend(H25-H24-C22), % 10 Bend(H7-H6-C2+H16-H15-C11)	2854	CH ₂ mak.

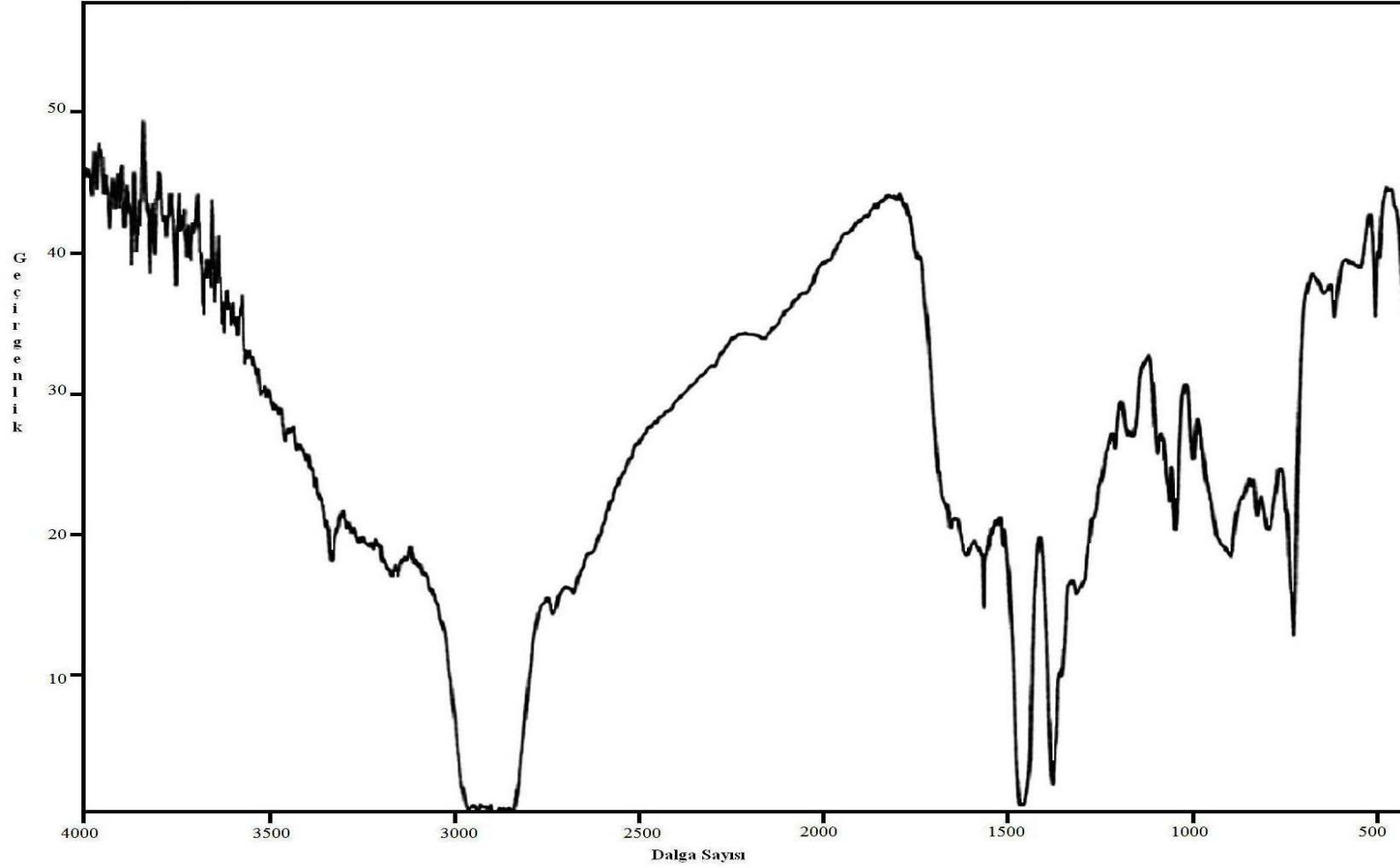
Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{57}	1515,2	0	53	% 17 Bend(H7-H6-C2), % 14 Bend(H19-H18-C14), % 13 Bend(H16-H15-C11), % 11 Bend(H21-H20-C17), % 9 Bend(H13-H12-C10), % 8 Str(C5-H9)		CH ₂ mak.
V_{58}	1518,0	0	17	% 18 Bend(H19-H18-C14), % 16 Bend(H25-H24-C22), % 11 Bend(H13-H12-C10), % 9 Bend(H16-H15-C11), % 7 Bend(H7-H6-C2+H9-H8-C5)		CH ₂ mak.
V_{59}	1525,0	0	10	% 15 Bend(H16-H15-C11+H9-H8-C5), % 13 Bend(H25-H24-C22), % 11 Bend(H28-H27-C23), % 9 Bend(H21-H20-C17), % 7 Bend(H7-H6-C2)		CH ₂ mak.
V_{60}	1534,0	0	1	% 17 Bend(H28-H27-C23+H9-H8-C5), % 14 Bend(H21-H20-C17), % 12 Bend(H19-H18-C14), % 10 Bend(H13-H12-C10)		CH ₂ mak.
V_{61}	1541,3	3	2	% 18 Bend(H16-H15-C11+H13-H12-C10), % 15 Bend(H28-H27-C23), % 10 Bend(H9-H8-C5), % 9 Bend(H19-H18-C14)	2927	CH ₂ mak.
V_{62}	1548,4	1	5	% 24 Bend(H28-H27-C23), % 21 Bend(H25-H24-C22), % 14 Bend(H21-H20-C17), % 8 Bend(H19-H18-C14)	2927	CH ₂ mak.
V_{63}	1696,0	25	12	% 76 Bend(H30-H20-N26), % 10 Bend(H30-C23-N26+H29-C23-N26)	3286	NH ₂ mak.
V_{64}	1701,3	20	10	% 76 Bend(H4-H3-N1), % 10 Bend(H4-C2-N1+H3-C2-N1)	3286	NH ₂ mak.
V_{65}	2939,3	84	83	% 19 Str(C23-H27), % 9 Str(N26-H30), % 7 Str(C22-H24), % 6 Str(C23-H28)	3377	HCH asim.
V_{66}	3005,6	9	51	% 7 Str(C5-H8+C5-H9), % 6 Str(C11-H16+C23-H28+C14-H19), % 5 Str(C17-H20+C22-H25+C23-H27+C17-H21)	3377	HCH sim.
V_{67}	3009,4	1	4	% 9 Str(C22-H24), % 8 Str(C17-H20), % 7 Str(C11-H15), % 5 Str(C2-H6)		HCH sim.
V_{68}	3011,0	9	10	% 9 Str(C14-H19), % 8 Str(C5-H8+C22-H24), % 7 Str(C23-H27+C14-H18+C22-H25), % 6 Str(C5-H9+C23-H28)		HCH sim.
V_{69}	3013,0	2	316	% 8 Str(C11-H16), % 7 Str(C14-H18+C5-H8+C10-H13), % 6 Str(C5-H9+C10-H12)		HCH sim.
V_{70}	3016,4	1	21	% 10 Str(C10-H13+C10-H12), % 9 Str(C22-H25+C22-H24+C17-H21+C17-H20)		HCH sim.
V_{71}	3025,1	118	16	% 12 Str(C14-H19+C14-H18), % 11 Str(C11-H15), % 10 Str(C11-H16), % 9 Str(C17-H21+C17-H20)		HCH sim.
V_{72}	3030,0	2	174	% 4 Str(C5-H9+C5-H8), % 4 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1), % 3 Str(C22-H25+C14-H19+C11-H16+C14-H18+C11-H15+C10-H12+C10-H13+C22-H24+C23-H28), % 3 Bend(H29-C23-N26), % 2 Str(C2-H6+C2-H7+C17-H20+C17-H21+C23-H27+N1-H4+N1-H3+N26-H29), % 2 Bend(H6-C5-C2+H7-C5-C2+H30-C23-N26), % 1 Bend(H15-C10-C11+H16-C10-C11+H27-C22-C23+H21-C14-C17+H8-C2-C5+H9-C2-C5+H20-C14-C17+H19-C17-C14+H12-C11-C10)		HCH asim.
V_{73}	3033,0	3	43	% 7 Str(C5-H8+C5-H9), % 6 Str(C14-H19+C14-H18)		HCH asim.
V_{74}	3038,0	81	80	% 14 Str(N1-H3), % 13 Str(N1-H4), % 10 Str(C2-H6+C2-H7), % 5 Str(C5-H8)		HCH asim.

Çizelge 4.2. (Devam) B3LYP/6-31 G(d) modelinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

V_{75}	3039,3	8	30	% 7 Str(C17-H20), % 6 Str(C17-H21), % 5 Str(C11-H15)	HCH asim.
V_{76}	3053,2	6	3	% 7 Str(C22-H25), % 5 Str(C10-H13+C5-H9+C2-H7)	HCH asim.
V_{77}	3055,4	38	65	% 8 Str(C23-H28), % 6 Str(C23-H27), % 5 Str(N26-H29)	HCH asim.
V_{78}	3069,0	21	15	% 8 Str(C2-H7), % 6 Str(C10-H13+C22-H25+N1-H4+C17-H21+C10-H12), % 5 Str(C2-H6+C11-H15)	HCH asim.
V_{79}	3080,3	30	21	% 11 Str(C2-H6), % 9 Str(C2-H7+N1-H3), % 8 Str(N1-H4), % 6 Str(C17-H21), % 5 Str(C14-H19)	HCH asim.
V_{80}	3083,3	209	24	% 8 Str(C10-H12+C11-H15), % 6 Str(C2-H7+C14-H19+C10-H13+C11-H16+C5-H8+C14-H18), % 5 Str(C17-H21)	HCH asim.
V_{81}	3448,5	3	94	% 19 Str(N1-H3+N1-H4), % 12 Str(C2-H6+C2-H7)	NH ₂ sim.
V_{82}	3556,0	4	145	% 33 Str(N26-H29), % 31 Str(N26-H30), % 5 Str(C23-H27)	NH ₂ sim.
V_{83}	3532,4	1	56	% 10 Str(N1-H3+N2-H4), % 9 Str(C2-H6+C2-H7), % 7 Bend(H3-C2-N1+H4-C2-N1)	NH ₂ asim.
V_{84}	3541,0	2	103	% 9 Str(C23-H28+N26-H29+N26-H30), % 8 Str(C23-H27), % 7 Bend(H30-C23-N26+H29-C23-N26)	NH ₂ asim.

Str: Gerilme, Bend: Açık bükülme, Ring Torsion: Halka burulma, Wag:Dalgalanma, Scis:Makaslama, Twist:Kıvrıma, Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ¹Ölçekleme faktörü=0,994, ² Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. P.E.D. hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır.(36).



Şekil 4.5. 1,8-diaminoktan molekülünün IR Spektrumu

4.3. Hesaplama Sonuçları

Bu çalışmada 1,8-diaminooktan molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekanslarını hesaplamak için Gaussian 98 w paket programı kullanılmıştır. Hesaplamalarda HF, BLYP metodları için 6-31 G(d) baz seti, B3LYP metodu için 6-31 G(d) ve 6-311 G(d) baz seti kullanılmıştır.

1,8-diaminooktan molekülünde HF metodunda ve BLYP / 6-31 G(d), B3LYP / 6-31 G(d), B3LYP / 6-311 G(d) modellerinde optimize edilmiş geometrik yapıya ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler genel olarak uyumlu sonuçlar vermişlerdir. Bağ uzunluklarında en uyumlu sonucu BLYP 6-31 G(d) metodu vermiştir (Şekil 4.2.). Bağ açılarında da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu ise HF metodu vermiştir (Şekil 4.3.).

Diaminooktan molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir.

Bu grafiklerden faydalanılarak hesaplama metodları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda HF ve BLYP metodları ile yapılan frekans hesaplamalarının çok uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.4.).

1,8 diaminooktan molekülü için kullanılan hesaplama metodları arasında çok büyük farklılıklar olmadığından herhangi birini tercih etmek söz konusu değildir. Bu durum moleküle ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişiklikler gösterebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Hagan,S.M. Clatrate Inclusion Compounds.**Reinhold Pub. Carp.**, New York (1962).
2. Atwood, J.L., Davies, J.E.D. and Mac Nicol, D.D., Inclusion Compounds,Structural Aspects of Inclusion Compounds Formed by Organic Host Lattices, **Academic Press**, New York, 2:154 (1984).
3. Woodward,L.A., “Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy,**Oxford University Press**,New York ,1-55 (1972).
4. Chang R., “Basic Principles of Spectroscopy”**Mc Graw-Hill**, New York, 1-100 (1971).
5. Chang ,R., “Basic Principles of Spectroscopy”, **Mc Graw-Hill**, New York(1971).
6. Banwell, C.N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”, **Mc Graw-Hill**, London , 60-80, 112-256 (1993).
7. Sertbakan, T.R., “Bazı konak konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi” , Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara , 26-50 (2000).
8. Kasap, E., Özbay, A., Özçelik, S., “Infrared spectroscopic study of the hofmann-doan-type clatrates M(1,8-diaminooctane)” , **G.Ü.Journal of Science**,28: 335-347, (1997).
9. Höljtje, H.O. , Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G.,”Molecular Modeling” ,2nd ed., **Wiley-VCH** ,18-78 (2003).
10. Çelik, İ., Akkurt, M., İde,S., Tutar, A., Çakmak, O., “C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemle optimizasyonu,elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin X-ışınları yapı analizi sonuçları ile karşılaştırılması” ,**G.Ü.Journal of Science**,16(1) : 27-35 (2003).
11. Leach, A.E., “Moleculer modelling principles and applications” ,**Paerson Education Limited** , 440-462 (1999).
12. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry” , **John Wiley & Sons Ltd**, 440-462 (1999).
13. Pulay, P., “Analytical Dervative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry” ,By K.P. Lavvley 11nd ed., **John Wiley & Sons Ltd** , 118-143 (1987).

14. People, J.A., Krishnan, R., Schlegel, H.B., Binkley, J.S., *Int.J.Quantum Chem.Symp.*, 13 : 225 (1979).
15. Becke, A.D., "Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior" , *Phys.Rev.A.*, 38 : 3098 (1988)
16. Gill, P.M.W., "DFT, HF and Self Consistent Field" , Enc.of Comp. Chemistry, *John Wiley & Sons Ltd* , 65-87 (1996).
17. Parr, R.G., Yang, W., "Density functional theory" , *Oxford University Pres*, England, 105-136 (1989).
18. Levine, I.N., "Quantum chemistry" , *Prentice-Hall*, USA, 8-210 (1991).
19. Ditchfield, R., Hehre, W. J., People, J.A., "Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian –type basis for molecular orbital studies of organic molecules" , *J.Chem.Phys.*, 14: 125 (1971).
20. Hariharan, P.C., Pople, J.A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies" , *Theoret. Chim. Acta.*, 28: 213 (1973).
21. 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 studies of organic molecules" , *J. Chem. Phys.*, 56(5): 2257 (1972).
22. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In organic chem., Molecular str. And reactivity" . Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G. L., NATO ASI series. *Kluwer Academic Publishers*, USA. 15-74 (1981).
23. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., "Ab Initio Molecular Orbital Theory" , *Wiley-Interscience*, New York, 55-80 (1986).
24. Pulay, P., Fogorasi, G., Pang, F., Boggs, J.E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipol moment derivates" *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037-7040 (1979).
25. Pulay, P., Meyer, W., "Comprasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene" , *Mol. Phys.*, 27: 473-475 (1974).
26. Bleicher, W., Botschvina, P., "Quantum chemical calculations of formyl radicals II. Ground state of the fluoroformyl radical" , *Mol.Phys.*, 30: 1029-1036 (1979).

27. 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).
28. Frish, A., Nielsen, A. B., Holder, A. J., "Gaussview Users Manual", *Gaussian Inc.*, Pittsburg, 325-410 (2000).
29. 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).
30. 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, butadien, formaldehyde and ethylene", *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037 (1983).
31. Fogorasi, G., PULAY, P., "Vibrational spectra and structure", Ed. During, J. R., *Elsevier Pub.*, 14: 125 (1985).
32. Pongor, G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J.E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., "Theoretical prediction of vibrational spectra. The a prior Scaled mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine" quantum, *Spectrochim.Acta.*, 48A: 1-11 (1992).
33. Rauhut, G., Pulay, P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields" *J. Phys. Chem.*, 99(10):3094-3097 (1995).
34. Gaussian 98W, Revision A.9, Frisch, M. J., et al., *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (1998).
35. Meng, X.G. and Lin, Z.D., "catena-Poly[[tetraaquacadmium(II)- μ -hexane-1,6-diamine-N:N'] terephthalate dihydrate]", *Acta Cryst.*, E61:m263-m264 (2005).
36. Martin, J. M. L., Van Alsenoy C., "GAR2PED Program", *University of Antwerp*, 2:11 (1995).

EKLER

EK-1 B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

POTENTIAL ENERGY DISTRIBUTION
IN TERMS OF REDUNDANT COORDINATES

	FREQ	INTENS	CONTRIBUTIONS..	COORD(%;>5%)
1.	26.80	0.00	90(6.) 86(6.) 89(5.)	
2.	46.92	1.87	88(7.) 87(7.) 89(6.) 86(5.)	
3.	50.68	0.04	51(9.) 57(9.) 66(6.) 45(6.)	
4.	76.99	0.57	90(7.) 86(6.) 85(6.)	
5.	106.31	5.32	90(8.) 86(7.)	
6.	131.40	0.43	88(6.)	
7.	134.03	2.17	42(11.) 69(11.) 66(9.) 45(9.)	
8.	155.89	0.82	88(6.)	
9.	163.53	0.13	89(5.) 87(5.) 91(4.) 92(3.) 8(3.) 7(3.) 79(2.) 34(2.) 82(2.) 36(2.) 18(2.) 17(2.) 86(2.) 29(2.) 28(2.) 77(2.) 35(2.) 37(2.) 78(2.) 64(1.) 81(1.) 76(1.) 49(1.) 48(1.) 26(1.) 63(1.) 15(1.) 14(1.) 47(1.) 46(1.) 90(1.) 23(1.) 24(1.)	
10.	219.11	0.72	13(10.) 10(8.) 16(8.) 9(7.) 21(7.)	
11.	243.32	7.27	92(5.)	
12.	275.49	42.50	92(8.) 84(7.)	
13.	301.58	52.01	92(7.) 84(6.)	
14.	379.83	10.45	75(8.) 33(7.) 4(6.) 66(6.) 22(6.) 25(5.)	
15.	407.76	1.90	21(11.) 9(11.) 4(10.) 22(9.) 1(5.)	
16.	491.00	0.79	1(12.) 25(10.) 33(8.) 75(7.) 45(7.) 16(7.) 10(6.) 66(6.)	
17.	515.56	6.72	13(10.) 1(8.) 33(7.) 25(7.) 75(7.) 22(7.) 4(7.)	

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

18.	737.15	4.57	88(12.) 87(11.) 89(11.) 86(8.) 90(7.)
19.	742.64	0.05	90(6.) 85(6.) 84(5.) 86(5.) 91(5.)
20.	759.68	1.12	29(6.) 28(6.)
21.	796.35	2.75	28(5.)
22.	850.05	31.11	82(7.) 81(7.) 28(7.) 29(7.)
23.	888.09	191.07	82(8.) 81(7.) 31(6.) 30(6.)
24.	889.65	103.36	30(16.) 31(16.) 32(8.)
25.	942.62	9.75	26(4.) 35(4.) 37(4.) 78(3.) 76(3.) 44(3.) 43(3.) 29(3.) 82(3.) 23(2.) 72(2.) 61(2.) 59(2.) 70(2.) 54(2.) 52(2.) 81(2.) 79(2.) 8(2.) 7(1.) 28(1.) 24(1.) 77(1.) 85(1.) 34(1.) 36(1.) 60(1.) 18(1.) 64(1.) 58(1.) 63(1.) 31(1.) 30(1.) 17(1.) 68(1.)
26.	971.71	9.20	28(4.) 33(4.) 4.) 82(4.) 69(3.) 29(3.) 1(3.) 51(3.) 42(25(3.) 22(2.) 4(2.) 10(2.) 13(2.) 16(2.) 31(1.) 30(1.) 45(1.) 19(1.) 14(1.) 66(1.) 78(1.) 23(1.) 76(1.) 21(1.) 12(1.) 9(1.) 20(1.) 70(1.) 2(1.) 35(1.) 72(1.)
27.	999.13	6.33	1(8.) 25(8.) 16(6.) 10(5.) 22(5.)
28.	1016.01	14.78	31(3.) 30(3.) 82(3.) 81(3.) 26(3.) 3(3.) 2(2.) 24(2.) 76(2.) 23(2.) 78(2.) 27(2.) 72(2.) 70(2.) 6(2.) 5(2.) 44(1.) 43(1.) 15(1.) 19(1.) 35(1.) 11(1.) 37(1.) 29(1.) 20(1.) 17(1.) 8(1.) 12(1.) 28(1.) 88(1.) 86(1.) 83(1.) 90(1.) 89(1.) 87(1.)
29.	1029.49	6.30	25(7.) 21(7.) 9(7.) 13(6.) 1(6.)
30.	1044.92	26.93	21(8.) 25(7.) 9(7.) 1(6.) 13(5.)
31.	1066.62	0.07	16(16.) 13(13.) 10(13.) 9(12.) 4(11.) 21(10.) 22(6.)
32.	1071.02	1.45	10(5.) 13(5.) 22(4.) 31(4.) 30(4.) 9(4.) 4(4.) 21(3.) 3(3.) 2(3.) 16(2.) 6(2.) 5(2.) 87(2.) 89(2.) 88(2.) 86(2.) 1(2.) 25(2.) 90(1.) 52(1.) 54(1.) 59(1.) 61(1.)

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

			64(1.) 63(1.) 85(1.) 40(1.) 39(1.) 81(1.) 58(1.) 60(1.) 73(1.) 71(1.) 12(1.)
33.	1073.40	0.43	10(7.) 13(7.) +9(5.)
34.	1085.85	5.37	21(6.) 4(5.)
35.	1096.54	11.25	22(13.) 25(10.) 4(9.) 10(9.) 1(9.) 16(8.)
36.	1123.78	9.48	30(4.) 31(4.) 57(4.) 51(4.) 45(4.) 66(3.) 21(3.) 42(3.) 69(2.) 22(2.) 82(2.) 4(2.) 9(2.) 12(2.) 27(2.) 32(2.) 81(2.) 13(2.) 28(2.) 29(2.) 15(2.) 1(2.) 25(2.) 14(2.) 11(2.) 26(2.) 33(2.) 17(2.) 20(2.) 8(2.) 16(1.) 10(1.) 5(1.) 7(1.) 6(1.)
37.	1162.63	5.40	26(9.) 82(7.) 81(5.) 29(5.)
38.	1229.92	3.19	59(4.) 61(4.) 81(3.) 54(3.) 52(3.) 64(3.) 63(3.) 60(3.) 58(3.) 82(3.) 68(3.) 67(3.) 73(2.) 71(2.) 27(2.) 20(2.) 18(2.) 53(2.) 55(2.) 17(2.) 19(2.) 48(2.) 46(2.) 28(2.) 49(2.) 47(2.) 15(2.) 14(2.) 30(2.) 31(2.) 40(1.) 39(1.) 12(1.) 11(1.) 29(1.)
39.	1242.66	4.60	54(3.) 52(3.) 58(3.) 60(3.) 59(3.) 61(3.) 68(3.) 64(3.) 67(3.) 63(3.) 55(2.) 53(2.) 30(2.) 31(2.) 48(2.) 46(2.) 49(2.) 47(2.) 40(2.) 39(2.) 6(2.) 5(2.) 72(1.) 90(1.) 70(1.) 81(1.) 86(1.) 35(1.) 37(1.) 17(1.) 18(1.) 44(1.) 43(1.)
40.	1268.12	1.23	81(4.) 27(3.) 82(3.) 28(3.) 30(3.) 31(3.) 72(3.) 70(3.) 29(2.) 44(2.) 43(2.) 78(2.) 73(2.) 40(2.) 39(2.) 49(2.) 47(2.) 71(2.) 76(2.) 5(2.) 6(2.) 64(2.) 35(2.) 37(2.) 63(2.) 26(2.) 48(1.) 46(1.) 77(1.) 3(1.) 2(1.) 52(1.) 79(1.) 54(1.) 88(1.)
41.	1285.50	0.51	72(3.) 70(3.) 40(3.) 39(3.) 44(3.) 43(3.) 73(3.) 71(3.) 78(3.) 30(3.) 31(3.) 49(3.) 47(3.) 76(3.) 91(2.) 88(2.) 85(2.) 79(2.) 77(2.) 48(2.) 46(2.) 37(2.) 35(2.) 64(2.) 63(2.) 5(2.) 6(2.) 34(1.) 36(1.) 68(1.) 2(1.) 67(1.) 3(1.) 90(1.) 87(1.)
42.	1308.08	0.49	82(3.) 81(3.) 27(3.) 31(3.) 30(3.) 28(2.) 40(2.)

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

			39(2.) 78(2.) 35(2.) 37(2.) 29(2.) 91(2.) 79(2.) 85(2.) 77(2.) 6(2.) 26(2.) 44(2.) 89(2.) 43(2.) 5(2.) 76(2.) 86(2.) 90(2.) 73(2.) 47(2.) 49(2.) 52(2.) 54(2.) 71(2.) 87(2.) 61(1.) 59(1.) 72(1.)
43.	1326.27	1.78	28(4.) 29(3.) 30(3.) 31(3.) 82(2.) 78(2.) 27(2.) 6(2.) 81(2.) 91(2.) 5(2.) 40(2.) 39(2.) 59(2.) 61(2.) 79(2.) 76(2.) 77(2.) 37(2.) 35(2.) 85(2.) 89(2.) 87(2.) 44(2.) 43(2.) 19(2.) 3(2.) 2(2.) 58(2.) 60(2.) 20(1.) 84(1.) 54(1.) 36(1.) 52(1.)
44.	1334.99	0.40	60(4.) 58(4.) 53(4.) 55(4.) 67(4.) 68(4.) 46(3.) 48(3.) 61(3.) 59(3.) 52(3.) 54(3.) 70(2.) 63(2.) 23(2.) 18(2.) 64(2.) 17(2.) 43(2.) 44(2.) 20(2.) 24(2.) 19(2.) 72(2.) 47(2.) 49(2.) 39(1.) 40(1.) 81(1.) 77(1.) 71(1.) 26(1.) 27(1.) 5(1.) 30(1.)
45.	1338.26	2.27	5(3.) 30(3.) 31(3.) 6(3.) 26(3.) 20(3.) 29(2.) 19(2.) 2(2.) 28(2.) 23(2.) 77(2.) 3(2.) 70(2.) 39(2.) 40(2.) 79(2.) 27(2.) 24(2.) 72(2.) 35(2.) 17(2.) 37(2.) 44(2.) 43(2.) 18(2.) 8(2.) 76(2.) 12(2.) 14(1.) 78(1.) 11(1.) 81(1.) 49(1.) 47(1.)
46.	1345.42	0.09	27(3.) 70(3.) 28(3.) 81(3.) 77(3.) 72(3.) 19(2.) 44(2.) 43(2.) 15(2.) 5(2.) 79(2.) 17(2.) 46(2.) 48(2.) 67(2.) 14(2.) 47(2.) 23(2.) 49(2.) 11(2.) 20(2.) 24(2.) 6(2.) 68(2.) 82(2.) 29(2.) 71(2.) 36(2.) 34(2.) 2(2.) 12(2.) 8(2.) 3(2.) 73(1.)
47.	1348.46	0.63	28(4.) 12(4.) 29(3.) 24(3.) 20(3.) 27(3.) 81(3.) 11(3.) 6(3.) 19(2.) 14(2.) 76(2.) 15(2.) 26(2.) 18(2.) 3(2.) 23(2.) 82(2.) 17(2.) 77(2.) 36(2.) 31(2.) 34(2.) 44(2.) 43(2.) 30(2.) 8(2.) 78(2.) 5(2.) 71(2.) 2(1.) 58(1.) 59(1.) 61(1.) 60(1.)
48.	1355.99	0.11	28(6.) 27(5.) 81(5.)
49.	1386.03	2.07	78(4.) 76(4.) 34(4.) 36(4.) 77(4.) 79(3.) 37(3.) 35(3.) 48(3.) 64(3.) 46(3.) 63(3.) 49(3.) 47(3.) 68(3.) 67(3.) 28(2.) 81(2.) 82(2.) 59(2.) 61(2.) 27(2.) 58(2.) 55(2.) 54(2.) 53(2.) 52(2.) 60(2.) 73(2.) 71(2.) 29(2.) 44(2.) 43(2.) 72(1.) 70(1.)

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

50.	1406.79	0.78	30(9.) 31(9.) 3(7.) 2(7.)
51.	1412.81	9.96	34(5.) 36(5.) 37(4.) 35(4.) 73(4.) 71(4.) 72(4.) 52(3.) 54(3.) 55(3.) 53(3.) 70(3.) 78(3.) 76(3.) 58(3.) 60(3.) 47(3.) 49(3.) 59(3.) 61(3.) 77(2.) 48(2.) 46(2.) 79(2.) 39(2.) 40(2.) 67(1.) 63(1.) 64(1.) 68(1.) 44(1.) 43(1.) 82(1.) 28(1.) 81(1.)
52.	1421.12	2.37	40(4.) 39(4.) 63(4.) 67(4.) 64(4.) 68(4.) 44(4.) 43(4.) 46(3.) 48(3.) 61(3.) 59(3.) 47(3.) 49(3.) 36(3.) 34(3.) 58(3.) 60(3.) 37(3.) 35(3.) 73(3.) 72(3.) 71(3.) 70(3.) 52(2.) 54(2.) 55(2.) 53(2.) 76(1.) 78(1.) 77(1.) 9(1.) 16(1.) 79(1.) 21(1.)
53.	1424.37	0.63	40(4.) 39(4.) 52(4.) 55(4.) 54(3.) 53(3.) 47(3.) 49(3.) 46(3.) 48(3.) 63(3.) 58(3.) 60(3.) 61(3.) 44(3.) 43(3.) 59(3.) 67(3.) 64(3.) 68(3.) 36(3.) 34(3.) 37(3.) 35(3.) 73(3.) 71(3.) 72(3.) 70(3.) 76(1.) 78(1.) 77(1.) 13(1.) 10(1.) 9(1.) 16(1.)
54.	1451.27	18.08	34(4.) 36(4.) 35(3.) 37(3.) 73(3.) 78(3.) 76(3.) 71(3.) 72(3.) 28(3.) 77(3.) 70(3.) 52(2.) 54(2.) 79(2.) 55(2.) 53(2.) 81(2.) 82(2.) 49(2.) 47(2.) 59(2.) 61(2.) 58(2.) 63(2.) 60(2.) 64(2.) 67(2.) 48(2.) 27(2.) 46(2.) 68(2.) 40(2.) 39(2.) 44(2.)
55.	1510.13	0.73	38(30.) 41(16.) 50(8.) 62(8.) 56(7.)
56.	1512.92	0.03	65(20.) 50(19.) 74(13.) 38(10.) 56(10.)
57.	1515.17	0.08	38(17.) 62(14.) 56(13.) 65(11.) 50(9.) 41(8.) 74(6.)
58.	1517.94	0.17	62(18.) 74(16.) 50(7.) 41(7.) 65(6.)
59.	1524.92	0.36	56(15.) 41(15.) 74(13.) 80(11.) 65(9.) 38(7.)
60.	1533.53	0.18	80(17.) 41(17.) 65(14.) 62(12.) 50(10.)

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

61.	1541.33	2.58	56(18.)	50(18.)	80(15.)	41(10.)	62(9.)
62.	1548.44	1.21	80(24.)	74(21.)	65(14.)	62(8.)	
63.	1695.99	25.28	83(76.)	82(10.)	81(10.)		
64.	1701.31	20.26	32(76.)	31(10.)	30(10.)		
65.	2939.33	83.70	26(19.)	29(9.)	23(7.)	27(6.)	
66.	3005.59	8.77	7(7.)	8(7.)	15(6.)	27(6.)	18(6.) 19(5.) 24(5.) 26(5.) 20(5.)
67.	3009.39	1.36	23(9.)	19(8.)	14(7.)	5(5.)	
68.	3010.86	9.23	18(9.)	7(8.)	23(8.)	26(7.)	17(7.) 24(7.) 8(6.) 27(6.)
69.	3013.04	1.63	15(8.)	17(7.)	7(7.)	12(7.)	8(6.) 11(6.) 5(6.) 18(5.)
70.	3016.38	0.59	12(10.)	11(10.)	24(9.)	23(9.)	20(9.) 19(9.) 8(7.) 7(6.)
71.	3025.09	118.00	18(12.)	17(12.)	14(11.)	15(10.)	20(9.) 19(9.) 11(6.) 12(6.)
72.	3029.70	1.86	8(4.)	7(4.)	30(4.)	31(4.)	24(3.) 18(3.) 15(3.) 17(3.) 14(3.) 11(3.) 12(3.) 23(3.) 27(3.) 81(3.) 5(2.) 6(2.) 35(2.) 37(2.) 19(2.) 20(2.) 26(2.) 3(2.) 2(2.) 82(2.) 28(2.) 52(1.) 54(1.) 76(1.) 64(1.) 39(1.) 40(1.) 63(1.) 78(1.) 61(1.) 47(1.)
73.	3032.61	2.69	7(7.)	8(7.)	18(6.)	17(6.)	
74.	3037.55	81.43	2(14.)	3(13.)	5(10.)	6(10.)	7(5.)
75.	3039.26	7.57	19(7.)	20(6.)	14(5.)		
76.	3053.19	5.58	24(7.)	12(5.)	8(5.)	6(5.)	
77.	3055.38	38.18	27(8.)	26(6.)	28(5.)		
78.	3068.74	20.74	6(8.)	12(6.)	24(6.)	3(6.)	20(6.) 11(6.)

EK-1(Devam) B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri

5(5.) 14(5.)

79.	3080.35	29.72	5(11.)	6(9.)	2(9.)	3(8.)	20(6.)	18(5.)
80.	3083.32	209.45	11(8.)	14(8.)	6(6.)	18(6.)	12(6.)	15(6.)
			17(6.)	20(5.)				
81.	3448.49	2.65	2(19.)	3(19.)	5(12.)	6(12.)		
82.	3455.66	4.09	28(33.)	29(31.)	26(5.)			
83.	3532.39	1.42	2(10.)	3(10.)	5(9.)	6(9.)	30(7.)	31(7.)
84.	3540.61	1.70	27(9.)	28(9.)	29(9.)	26(8.)	82(7.)	81(7.)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ZAFER, Nurcan
 Uyuđu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.02.1980, Kilis
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : nurcanzafer@hotmail.com

Eđitim

Derece	Eđitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2003
Lise	Aksaray Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Ankara Zafer Derşhanesi	Müdür Yardımcısı Fizik öğretmeni
2005-2006	İstanbul Sabri Çalışkan Lisesi	Fizik öğretmeni
	İstanbul Esenler Fatih Derşhanesi	Fen bilgisi öğretmeni
	İstanbul İncirli Kültür Derşhanesi	Fizik öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce