

**1,6-DIAMİNOHEKZAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

Emine TONGUÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Emine TONGUÇ tarafından hazırlanan 1,6-DIAMINOHEKZAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUMUNUN TEORİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından 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: 21 / 06 / 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.

Emine TONGUÇ

**1,6-DIAMİNOHEKZAN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ TEORİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Emine TONGUÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2006

ÖZET

Bu çalışmada, 1,6-diaminohekzan molekülünün en kararlı olduğu durumdaki geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 98 W programıyla teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait Infrared ve Raman şiddetleri belirlendi. Teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel frekanslar birbirleriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımı ile hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapıldı. B3LYP metodu ile yapılan hesaplamaların daha iyi sonuç verdiği gözlemlendi.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelimeler : 1,6 - diaminohekzan, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Sayfa adedi : 49
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

**THE STUDY OF VIBRATIONS OF 1,6-DIAMINOHEKZAN
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHODS**

(M. Sc. Thesis)

Emine TONGUÇ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

In this study, the geometrical parameters and vibrational frequencies of 1,6-diaminohekzan molecule are theoretically calculated in the most stable condition with the Gaussian 98 W programme. Through the assignment of these frequencies, the Infrared and Raman intensities are determined. The correlation graphs are illustrated by comparing the theoretically calculated frequencies with the experimental ones. Some comparisons among the calculation methods are given by means of these graphs. It is observed that the frequency calculations by the B3LYP method give better results.

Science Code : 202.1.008
Key Words : 1,6 - diaminohekzan, Infrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF
Page Numbers : 49
Advisers : Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince; bana her zaman yardımcı olan, Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY'a teşekkür ederim. Bu çalışmayı yapmamızda bize destek olan ve Gaussian 98 W programını kullanma imkanını sağlayan sayın hocamız Prof. Dr. Şenay YURDAKUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımız süresince her zaman bilgilerini bizimle paylaşan ve bize destek olan 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 teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgisayarla ilgili çalışma kısmında yardımlarını esirgemeyen Hacı ÖZİŞİK'a teşekkür ederim. Bu okula başladığım günden beri her zaman yanımda olan ve benimle her zorluğa birlikte göğüs geren, özellikle bu tez yapılırken çıkan her türlü problemde bana destek olan değerli dostum, ev, okul ve iş arkadaşım olan Nurcan ZAFER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, hayatım boyunca maddi manevi desteğini benden esirgemeyen, dünyada en çok sevdiğim ve değer verdiğim şey olan; başta annem, babam ve abim olmak üzere tüm aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	2
2.1. Moleküllerin Toplam Enerjisi.....	3
2.2. İnfrared Spektroskopisi	4
2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	5
2.4. Gurup Frekansları.....	5
2.5. Moleküler Titreşim Türleri.....	6
2.5.1. Gerilme titreşimi.....	6
2.5.2. Açık bükülme titreşimi.....	6
2.5.3. Düzlem dışı açı bükülme.....	7
2.6. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi.....	7
2.7. Diaminoheksan Molekülünün Mod Analizi.....	9
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	11
3.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT.....	14
3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	16
3.3. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti.....	17

	Sayfa
3.4. Geometrik Optimizasyon.....	21
3.5. Hesaplama Yöntemi.....	24
3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT, SCF).....	24
3.5.2. SQM metodu.....	25
4. SONUÇLAR... ..	28
4.1. 1,6-diaminohekzan Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	29
4.2. 1,6-diaminohekzan Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi.....	34
4.3. Hesaplama Sonuçları	40
KAYNAKLAR.....	41
EKLER.....	44
EK-1 B3LYP / 6-31 G(d) baz seti potansiyel enerji dağılım değerleri	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. C _{2h} nokta gurubu karakter tablosu	10
Çizelge 2.2. Diaminohekzan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı.....	10
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	14
Çizelge 3.2. Hidrojen karbon ve azot atomları için 6-31 G* temel fonksiyonunun sabitleri.....	20
Çizelge 4.1.1,6 Diaminohekzan molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri	29
Çizelge 4.2. B3LYP 6-31G baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması	34

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1,6-diaminohekzan molekülü.....	1
Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	2
Şekil 2.2. Moleküler titreşim türleri.....	8
Şekil 2.3. Diaminohekzan molekülünün yansıma düzlemi..	9
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı	21
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	22
Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki	26
Şekil 4.1. 1,6-diaminohekzan molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması.....	28
Şekil 4.2. 1,6-diaminohekzan molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	31
Şekil 4.3. 1,6-diaminohekzan molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	32
Şekil 4.4. 1,6-diaminohekzan molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim modlarının korelasyon grafikleri.....	33
Şekil 4.5. 1,6-diaminohekzan molekülünün infrared spektrumu.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm Matrisi
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 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	Coulomb 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
E^T_{H28}	Hartree kinetik enerjisi
E^X_{LDA}	Yerel değiş tokuş
A^T_{TF27}	Thomas Fermi kinetik enerji
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

Simgeler	Açıklama
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 dağılımı
$P_{\beta\sigma}$	Yoğunluk matrisi
q	Kütle ağırlık kartezyen koordinat
Q	Genelleştirilmiş koordinat
R	İç koordinat matrisi
SQM	Ölçekleme metodu
TED	Toplam enerji dağılımı
V	Potansiyel enerji
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

Simgeler**Açıklama** β

Bükülme

 δ

Düzlem içi bükülme

 τ

Düzlem dışı bükülme

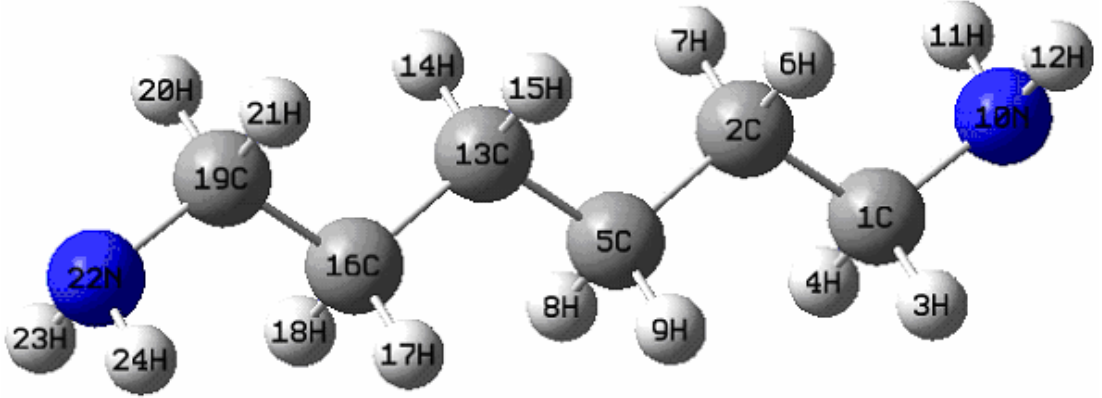
 ι

Burulma

1. GİRİŞ

1,6-diaminohekzan molekülü temel karbon zincir yapısına sahip bir moleküldür. Bu yapısından ötürü sentez molekülü olarak kullanılır. Hofmann tipi konak–konuk bileşiklerinin oluşturulması bu tür ligand moleküller için en güzel örnektir. Hofmann tipi konak–konuk bileşikler kafesli kristal bir örgüden oluşan iki bileşenli moleküler bir yapıdır. Böyle bileşiklerde bileşenlerden biri konuk molekül, diğer bileşen ise ana örgüyü oluşturan ve konuk molekülü çevreleyen konak moleküldür [1].

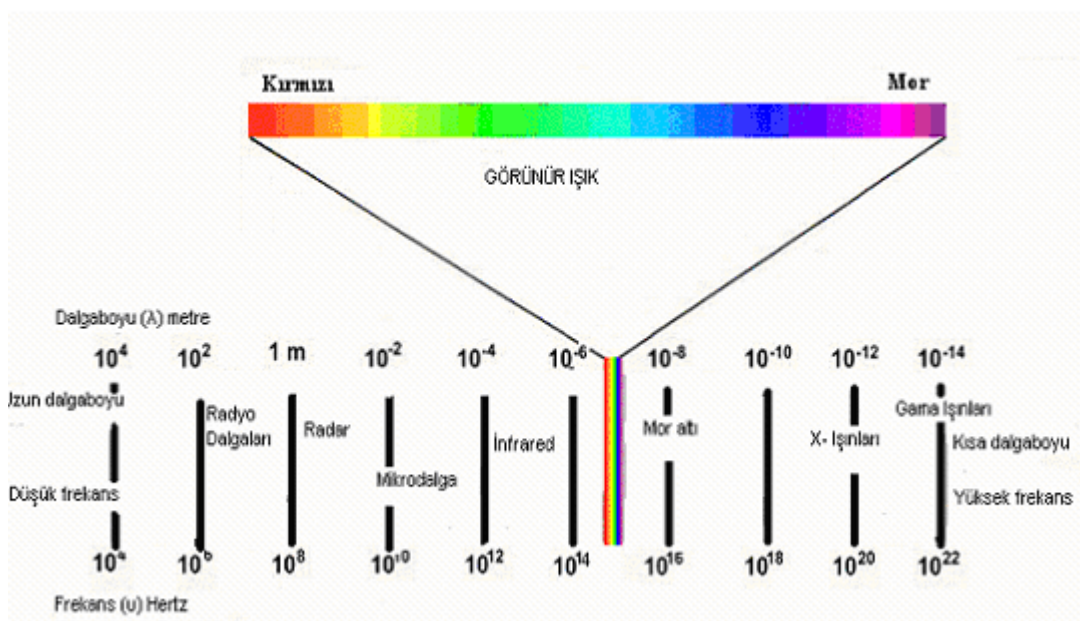
Bu tür bileşikler ilaçların mikrokapsülasyonu, izomerlerin ayrılması, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun arıtılması gibi teknolojinin birçok alanında kullanılır [2].



Şekil 1.1. 1,6-diaminohekzan molekülü (C: Karbon, H: Hidrojen, N: Azot)

2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi madde ile elektromagnetik dalganın karşılıklı etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır [3]. Molekülün yapısı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilir. Elektromagnetik ışınım demeti madde içinden geçirildiğinde, geçen ışınım elektromagnetik dalganın frekansına ve moleküllerin yapısına bağlı olarak madde tarafından soğurulur veya saçılır. Madde ile etkileşme, gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır. (Şekil 2.1.)



Şekil 2.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri

Madde üzerine gönderilen elektromagnetik dalga soğurulduğu zaman madde ile elektromagnetik dalga arasında enerji alışverişi olur. Ne kadar enerji değiştiği ise soğurulan ışınının frekansına bağlıdır. Bu durumda enerji değişimi ΔE ile gösterilir.

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

olur. Burada, ΔE = Enerji değişimi, h = Planck sabiti ve ν = Işınının frekansını ifade eder.

Soğurulan ışınının moleküller üzerine etkisi ile molekölün dönü titeşim ve elektronik spektrumu hakkında bilgi elde edilir [4].

2.1. Moleküllerin Toplam Enerjisi

Molekül, iki ya da daha fazla atomun iyonik, kovalent, Van-derwalls, metalik bağlardan biri veya birkaçı ile birbirine bağlanmasıyla oluşur. Molekül veya atom üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde moleköl elektromagnetik dalğanın etkisinde kalarak Bohr kuranıma göre;

$$\Delta E = h \nu \quad (2.2)$$

enerjisini soğurabilir ya da salabilir. Burada;

$$\Delta E = E_s - E_i \text{ (Molekölün iki kuantize durumu arasındaki enerji farkı)}$$

h = Planck sabiti

ν = Elektromagnetik dalğanın frekansıdır [4].

Serbest bir molekölün toplam enerjisi; $E_{\text{öteleme}} + E_{\text{nükleer dönme}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{titeşim}} + E_{\text{elektronik}}$ şeklindedir. Öteleme enerjisi sürekli bir enerjidir ve spektroskopide göz önüne alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerle karşılaştırıldığında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [5]. Born-Oppenheimer yaklaşımı (Titeşim hareketi sırasında dönü hareketinin yapıldığı varsayılır, ama titeşim dönüden etkilenmez) uygulanırsa serbest bir molekölün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titeşim}} + E_{\text{dönme}} \text{ şeklinde yazılır.}$$

$$\Delta E_{\text{elektronik}} = 10^3 \Delta E_{\text{titreşim}} = 10^6 \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.3)$$

olarak yazılır [6].

Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler dönme spektrumunu verir. Dönü enerji seviyelerinin titreşim ve elektronik enerji düzeylerine göre birbirine çok yakın olması nedeniyle bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekansta olur. Moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga spektroskopisinde incelenir.

Gaz fazındaki örneklerde, titreşim enerji geçişleri sırasında dönü enerjisi de değişebileceğinden, titreşim bantlarının üzerine binmiş dönü yapısında incelenir. Sıvı veya katı fazda molekülün serbest dönü hareketleri kısmen veya tamamen engellendiğinden titreşim spektrumunda dönü ince yapısı gözlenmez. Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya ötesi spektroskopisiyle incelenir. Eğer aletin ayırma gücü iyiyse elektronik spektrum üstüne binmiş titreşim ve dönü yapısı incelenebilir.

2.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi, moleküler titreşimleri analize eden spektroskopik bir tekniktir. Katılar, sıvılar, gazlar, tozlar, polimerler bu yöntemle çalışılabilirler. Bu spektroskopi dalında, örnek infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır, geçen veya soğrulan ışınımı incelenir.

Işımanın soğrulma miktarı

$$A = \log (I_0/I) \quad (2.4)$$

ile geçme miktarı da

$$T = I/I_0 \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada I_0 gelen infrared ışının şiddeti, I ise örnekten geçen infrared ışınının şiddetidir.

İnfrared spektrokopisi dalgaboyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Uygulama bölgesi $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (2.5 ile $25\mu\text{m}$) arasındadır.

2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler (normal modlar) denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve dönme serbestlik derecelerini çıkartırsak, molekülün $3N-6$ (doğrusal molekülün $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [7]. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [8].

Bir molekülün infrared spektrumunda;

- a)Temel titreşim frekansları
- b)Üst ton titreşim frekansı
- c)Fermi rezonansı
- d)Sıcak band titreşim
- e)Kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

2.4.Grup Frekansları

Bazı gruplar molekülün gerisi ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterirler. Deneysel verilere göre; $-\text{NH}_2-\text{C}=\text{N}-$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ gibi bazı grupların, Infrared ve Raman spektrumlarında, molekül grubu çevreye bağlı olmaksızın yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterebilirler. Bu guruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket edebilirler [9].

2.5. Moleküler Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından üçe ayrılır [10].

2.5.1. Gerilme titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) yada bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri v ile gösterilir. Şekil 2.2. a. ve b.

2.5.2. Açık bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir (Şekil 2.2.c.).

Açık bükülmesinin özel şekilleri ise;

Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir (Şekil 2.2.d.).

Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir (Şekil 2.2.e.).

Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda

düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir (Şekil 2.2.f.).

Kıvrırma (twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.2.g.).

Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir (Şekil 2.2.h.).

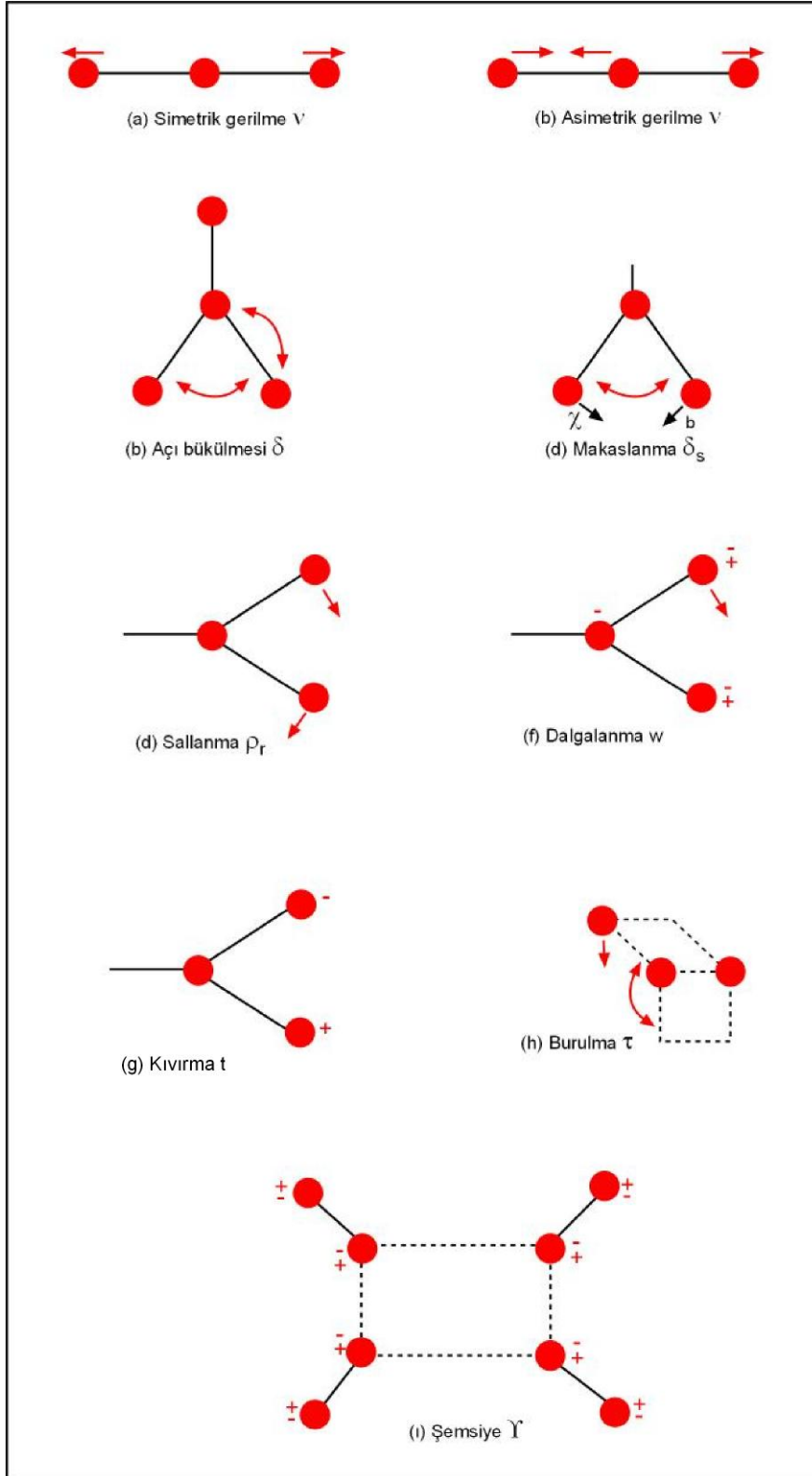
2. 5. 3. Düzlem dışı açı bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir ve γ ile gösterilir (Şekil 2.2.1.).

2.6. Molekül Titreşimleri ve Mod Analizi

Çok atomlu (kompleks) yapıların aydınlatılması Schrödinger denklemi ile mümkün değildir. Bu nedenle çok atomlu yapıların çözümleri için çeşitli yaklaşım metodları uygulanır. Bu yaklaşım metodlarından biride “ Grup Teorisi ” dir. Grup teorisinde, simetri fonksiyonlarından, spektroskopik verilerden ve özel matematiksel terimlerden faydalanarak kimyasal sistemin yapısı için tahminlerde bulunulur.

Karakter tablolarına bakılarak, bir molekülün temel titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı bulunabilir. Bunun için indirgeme formülünden yararlanılır. Molekül atomlarının uzaydaki dizilişi molekülün simetrisi olarak tanımlanır. Simetri işlemleri (terslenme, dönü, yansıma gibi) moleküle uygulandığında molekülün simetrisi değişmez. Molekül bu simetri işlemleri ile bir grup oluşturur. Bu gruba nokta grubu denir. Herhangi bir simetri türündeki titreşim modu sayısı;



Şekil 2.2. Moleküler titreşim türleri

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_s M_s X_i(R) X(R) \quad (2.6)$$

Eşitliği ile bulunur. Burada;

a_i = i simetri türündeki normal koordinat sayısı,

h = Grup derecesi,

M_s = Bir sınıftaki simetri işlem sayısı,

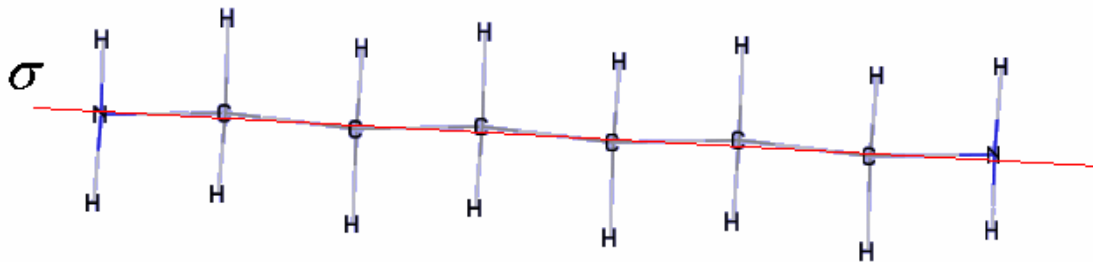
$X_i(R)$ = i simetri türündeki indirgenemeyen gösterim,

$X(R)$ = İndirgenebilen gösterimdir.

Bir molekülde, N moleküldeki toplam atom sayısı olmak üzere, 3N tane temel titreşim belirlenir. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartılır. Molekül doğrusal ise 3N-5, doğrusal değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunmaktadır. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

2.7. Diaminohekzan Molekülünün Mod Analizi

1,6 - diaminohekzan molekülü $[H_2N(CH_2)_6NH_2]$ Şekil (1.2) de gösterildiği gibi 24 atomlu olup C ve N atomları düzlemsel, H atomları düzlem dışıdır. Molekülün nokta grubu C_{2h} ' dir. Bu molekülün $3N-6 = 66$ tane titreşim modu vardır.



Şekil 2.3. Diaminohekzan molekülünün σ yansıma düzlemi

Çizelge 2.1. C_{2h} nokta grubu karakter tablosu

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	σ_h	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	
Γ_{3n}	72	0	0	24		

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

$$a_{A_g} = \frac{1}{4} (72 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 24) = 24$$

$$a_{B_g} = \frac{1}{4} (72 + 0 + 0 - 24) = 12$$

$$a_{A_u} = \frac{1}{4} (72 + 0 + 0 - 24) = 12$$

$$a_{B_u} = \frac{1}{4} (72 \cdot 1 \cdot 1 + 0 + 0 + 24) = 24$$

$$\Gamma_{\text{top}} = 24 A_g + 12 B_g + 12 A_u + 24 B_u$$

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

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

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

$$\Gamma_{\text{tit}} = 24A_g + 12B_g + 12A_u + 24B_u - A_g - 2B_g - A_u - 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = 23 A_g + 10B_g + 11A_u + 22B_u$$

[11]

Çizelge 2.2. Diaminoheksan molekülünün titreşim modlarının simetri türlerine dağılımı

Simetri Türü	Titreşim Sayısı
A_g	23
B_g	10
A_u	11
B_u	22

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, fizik yasalarını esas alarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Teorik hesaplamalar diye adlandırdığımız bu metod moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her iki metod da benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar kısaca;

Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, enerjinin atomik koordinatlara göre 1. ve 2. türevi hesaplanarak bulunur.

Geometrik optimizasyon; en düşük enerjili yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevinden yani gradyentinden hesaplanır.

Frekans hesabı; atomların hareketinden kaynaklanır ve enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metodlarında molekülün özelliklerini inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde *yarıdeneyysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri* ve *ab initio* yöntemleri yer alır. Her iki metod da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Her ikisinde kolaylıkları yanında dezavantajları da vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [12]. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak moleküler mekanik metodların verdiği kolaylıkların yanı sıra dezavantajları da vardır. En önemli dezavantajlarından birisi

moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğeri bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

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

Ab-Initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça uzundur. Hesaplama süresini azaltmada bazı kolay yöntemler uygulanabilir fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Yarı deneysel (Semiempirical) metodlar: Yarı deneysel metodların moleküler mekanik ve *Ab-Initio* metodlarına göre avantajları ve dezavantajları söz konusudur. Örneğin hesaplama süresi *Ab-Initio* hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı-deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metodlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarıdeneysel (semiempirical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metodlar ve *ab-initio* metodları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [13,14].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (14) 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında yaklaşık sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. *Ab initio* metotlardan Hartree- Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [15,16]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kullanılan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 3.1. de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir [16].

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı [14,16]

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

3. 1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak çözümünü Schrödinger dalga denklemi ile bulabileceğimizden daha önce bahsetmiştik.

Schrödinger denklemi;

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

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

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

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

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir. E^J elektron elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Ne atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz.

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri ,

$$E = -129,4$$

$$E^T = 129$$

$$E^V = -312$$

$$E^J = 66$$

$$E^X = -12$$

$$E^C = -0,4 \text{ atomik birim (hartree) dir. (1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur) [23,26].}$$

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

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlar;

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

elektron yoğunluğunun $\rho = n / V$ (n ; mol sayısı, V ; hacim) ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT’de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ ’ e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [14,17].

3.2 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model de bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.3)$$

Burada c ’ ler sabitlerdir. Becke’nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP’ dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.4)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.5)$$

olarak elde edilir [14,18].

3. 3 Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ de atomik orbitali göstermek üzere aralarında

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.6)$$

bağıntısı vardır.

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları; ϕ_μ atomik orbitalleri ise temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.7)$$

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

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (3.10)$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir.

Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

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

ifadesi ile verilmekte olup $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir.

Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.12)$$

ile verilmektedir. Burada $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için tekrar hesaplanması bizim için önemli bir sorun yaratır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan 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 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 setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G* (6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [14,19].

Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G(d) temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili sabitlerde çizelgede verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

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

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

$$\phi'_{1s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \bar{r}), \quad \phi'_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{2k}, \bar{r}) \quad (3.14)$$

$$\phi'_{2p_x}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{p_x}(a'_{2k}, \bar{r}) \quad (3.15)$$

$$\phi''_{2s}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \bar{r}), \quad \phi''_{2p_x}(\bar{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{p_x}(a''_{2k}, \bar{r}), \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

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

Karbon ve azot atomları için d orbitali virtuel bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani $\phi_d = g_d(a_d)$ ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [14,20,21].

Çizelge 3.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri [14,20,21].

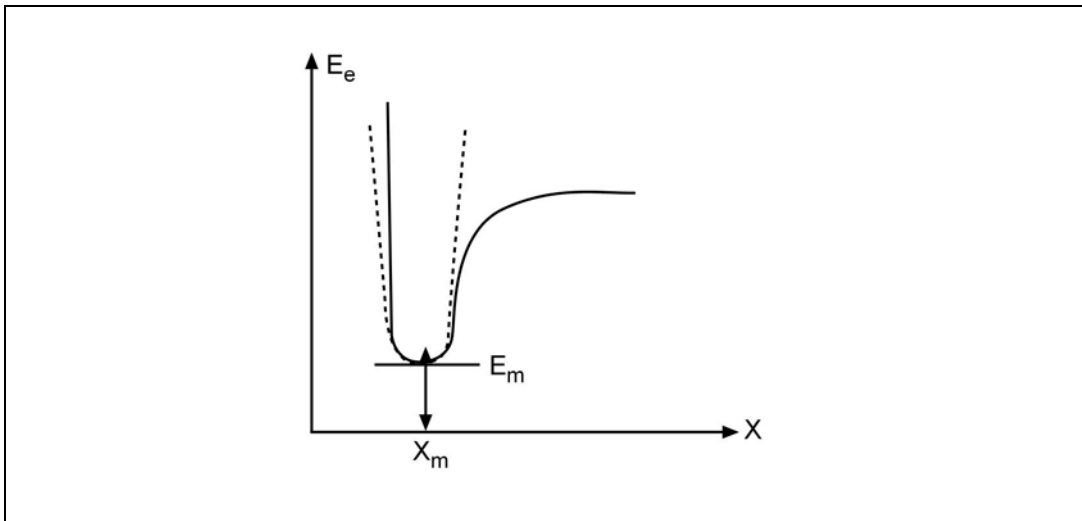
Hidrojen atomu için;						
α'	d		α''			
1,300773	3,349460		1,219492			
1,962079	2,347270					
4,445290	8,137573					
Karbon atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2'	d_{2s}'	d_{2p}'	α''	α_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					
Azot atomu için;						
α_1	d_{1s}	α_2'	d_{2s}'	d_{2p}'	α''	α_d
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

3. 4. Geometrik Optimizasyon

Kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını bu kısımda inceleyeceğiz.

Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1 de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.



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

Gradyent vektörü

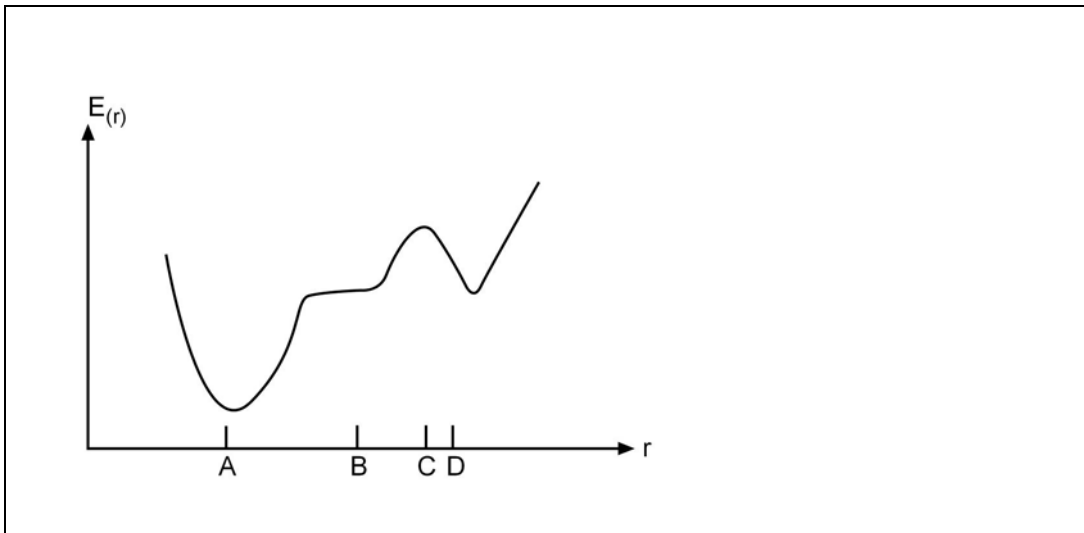
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right)$$

ile verilir. Burada; E = Enerji, x_1, x_2 = Konumu ifade etmektedir.

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

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

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

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

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [14,22].

3. 5. Hesaplama yöntemi

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

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

I. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31 G (d) ve 6-311 G (d) temel seti kullanılır.

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

III. Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.

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

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.17)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^1|} \phi_{\lambda}(\vec{r}^1)\phi_{\sigma}(\vec{r}^1) d\vec{r} d\vec{r}^1 \quad (3.18)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.19)$$

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

VI. Hesaplanan C_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

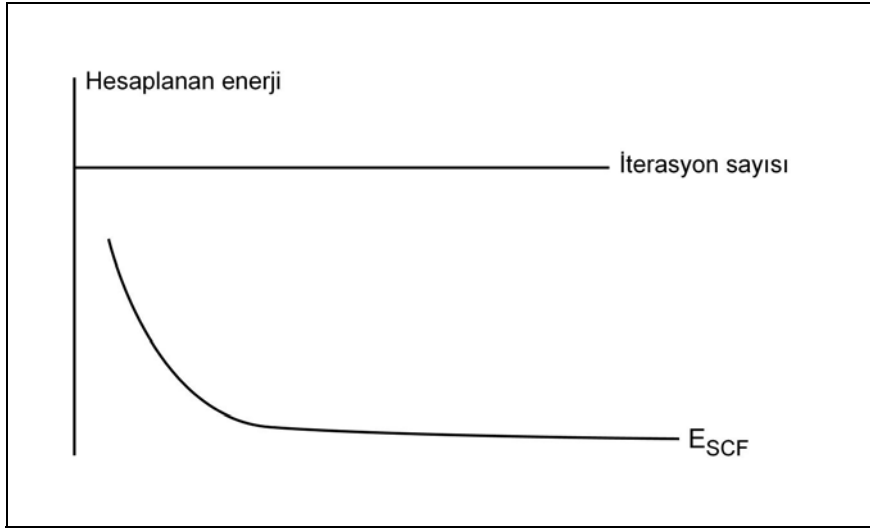
Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, c_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım ; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki şekil 3. 3 de verilmiştir [14,22].

3. 5. 2. SQM metodu

Pulayın [15] kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişmedir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay [15] tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar [21] hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer [24] tarafından 1974 te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [14,25,26].



Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

Sistemik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları [24] tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistemik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

B3LYP / 6-31 G (d) modeli için SQM metodu P.Pulay ve G. Rauhut [26] tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon B3LYP / 6-31 G (d) metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine B3LYP / 6-31 G (d) kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

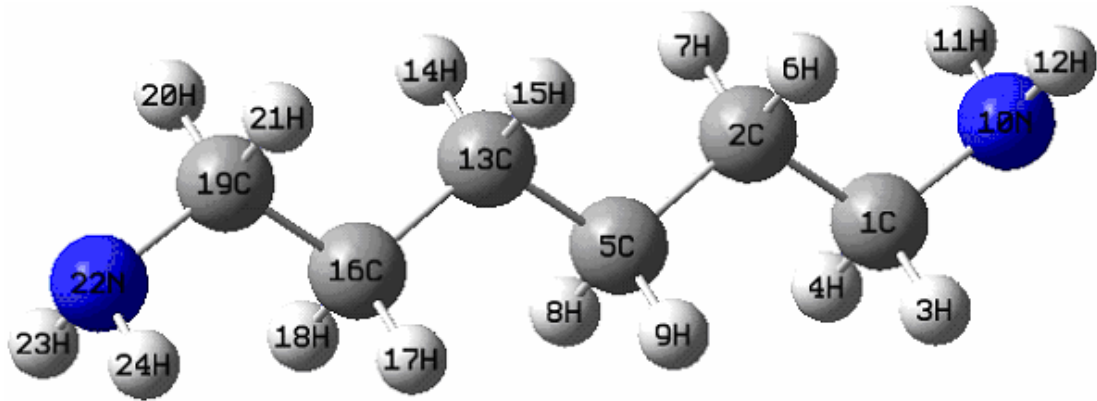
Genellikle B3LYP / 6-31G (d) düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplamaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedeni ise ; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir [27].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
2. Geometri optimizasyonunun yapılması; Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g yi verir. g nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir [28].

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada 1,6-diaminoheksan molekülü, Gauss Wiew yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimde 1,6 molekülünün en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 98 W paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi [29]. Daha sonra bu parametreler 6-31 G(d) baz setinde; HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri ve 6-311 G(d) baz setinde B3LYP yöntemi kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen titreşim frekansları ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile uyarlanmıştır. 1,6-diaminoheksan molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 4.1. de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 1,6-diaminoheksan molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması

4.1. 1,6-diaminoheksan Molekülünün Geometrik Parametreleri

X.G. Meng and Z.D. Lin 1,6-diaminoheksan molekülünün geometrik parametrelerini deneysel olarak hesaplamışlardır [30]. Bizde bu molekülün teorik çalışmasını 6-31 G(d) baz setinde HF, BLYP, B3LYP yöntemleri ile ve 6-311 G(d) baz setinde B3LYP metodu ile hesapladık. Hesaplanan geometrik parametreler ve deneysel değerler Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1,6-diaminohekzan molekülünün deneysel ve teorik geometrik 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	1,00	1,02
C-H	0,97	1,09	1,1	1,08	1,09
N-C	1,48	1,46	1,47	1,45	1,46
C-C	1,52	1,53	1,55	1,53	1,53
Bağ açıları (⁰)					
H-C-H	107,59	106,08	106,21	106,27	105,84
H-N-H	107,69	105,60	104,81	106,85	106,31
N-C-C	114,71	116,26	116,52	115,66	116,33
C-C-C	112,01	113,46	113,61	113,15	113,57

* X. G. Meng and Z. D. Lin tarafından elde edilen değerler [30].

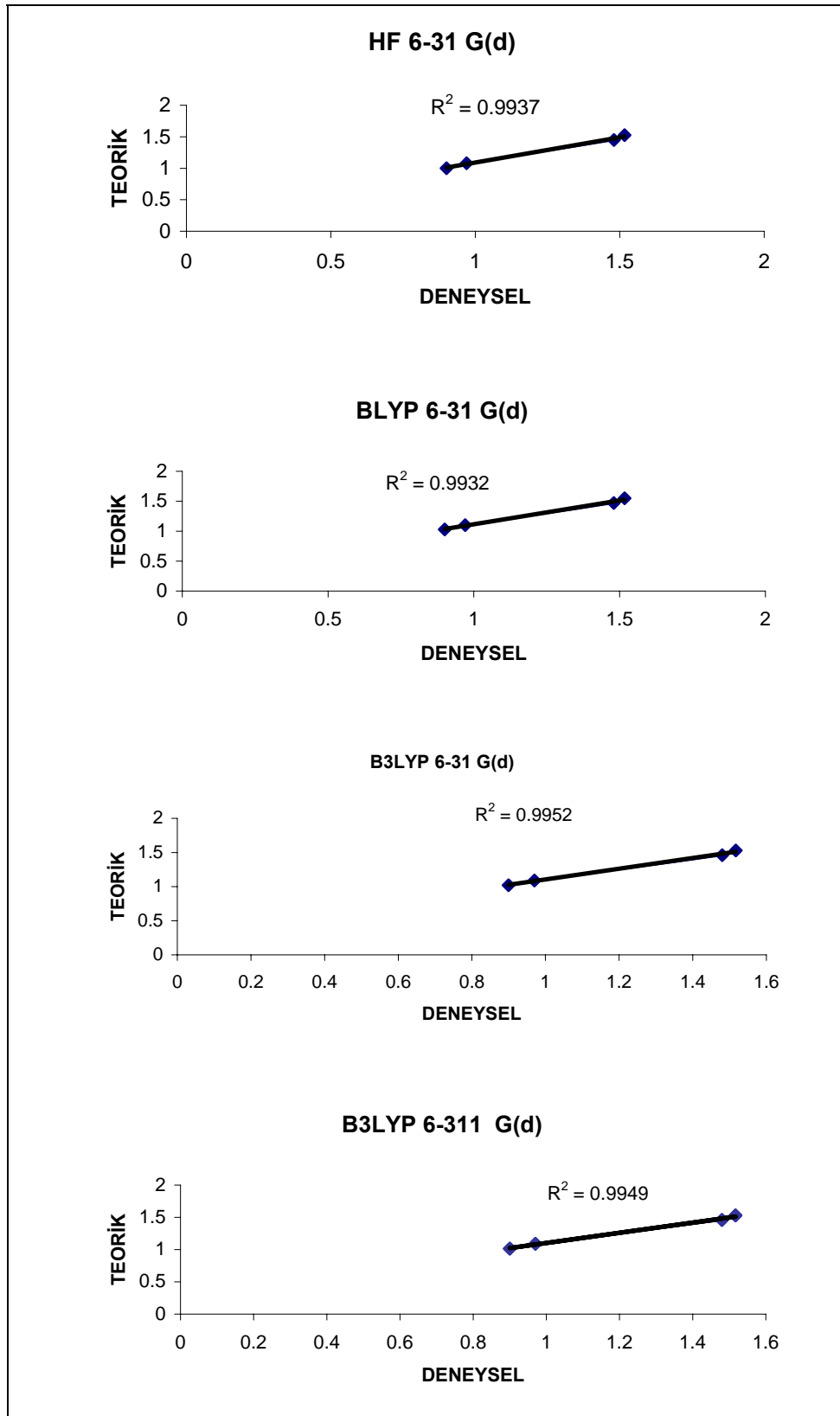
B3LYP / 6-311 G(d) hesaplama metodunda N-C-C (116.33⁰) bağ açısı, C-C-C (113.57⁰) , H-N-H (106.31⁰) ve H-C-H (105.84⁰) bağ açılarından daha büyüktür. Aynı durum BLYP / 6-31 G(d), B3LYP / 6-31 G(d) ve HF / 6-31 G(d) hesaplama metodları içinde geçerlidir. Genel olarak N-C-C bağ açıları C-C-C, H-C-H ya da H-N-H bağ açılarından büyüktür. Bu durum deneysel sonuçla uyumludur.

B3LYP / 6-311 G(d) hesaplama metodunda 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 içinde geçerlidir. Genel olarak; C-C bağ uzunluğu N-C, C-H ve N-H bağ uzunluğundan daha büyüktür. Bu durum deneysel sonuçla uyumludur.

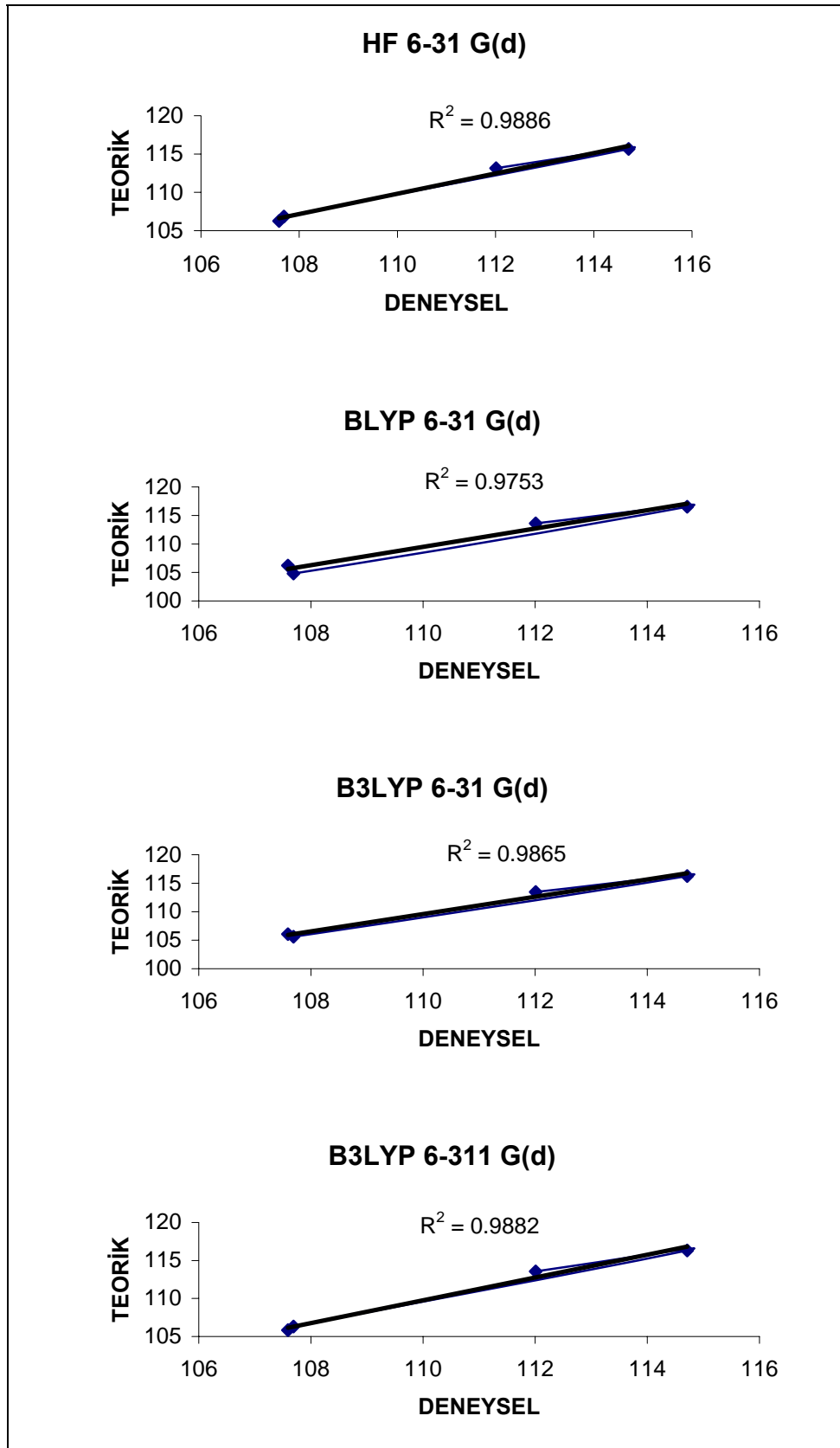
HF metodu ile yapılan hesaplamalarda bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden daha kısa hesaplanmıştır. N-C bağ uzunluğu, deneysel olarak 1.48Å iken HF metodunda 1.45Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında en büyük fark BLYP / 6-31 G(d) metodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak 0,13Å civarındadır. Bağ açılarında en büyük fark BLYP / 6-31 G(d) hesaplama yönteminde olmuştur. Bu değer 2.88⁰ olarak gözlenmiştir.

Çizelgedeki deneysel değerler ile hesaplanan geometrik parametre değerleri karşılaştırıldı. 1,6-diaminohekzan molekülünün bağ uzunlukları, teorik değerlerle 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.

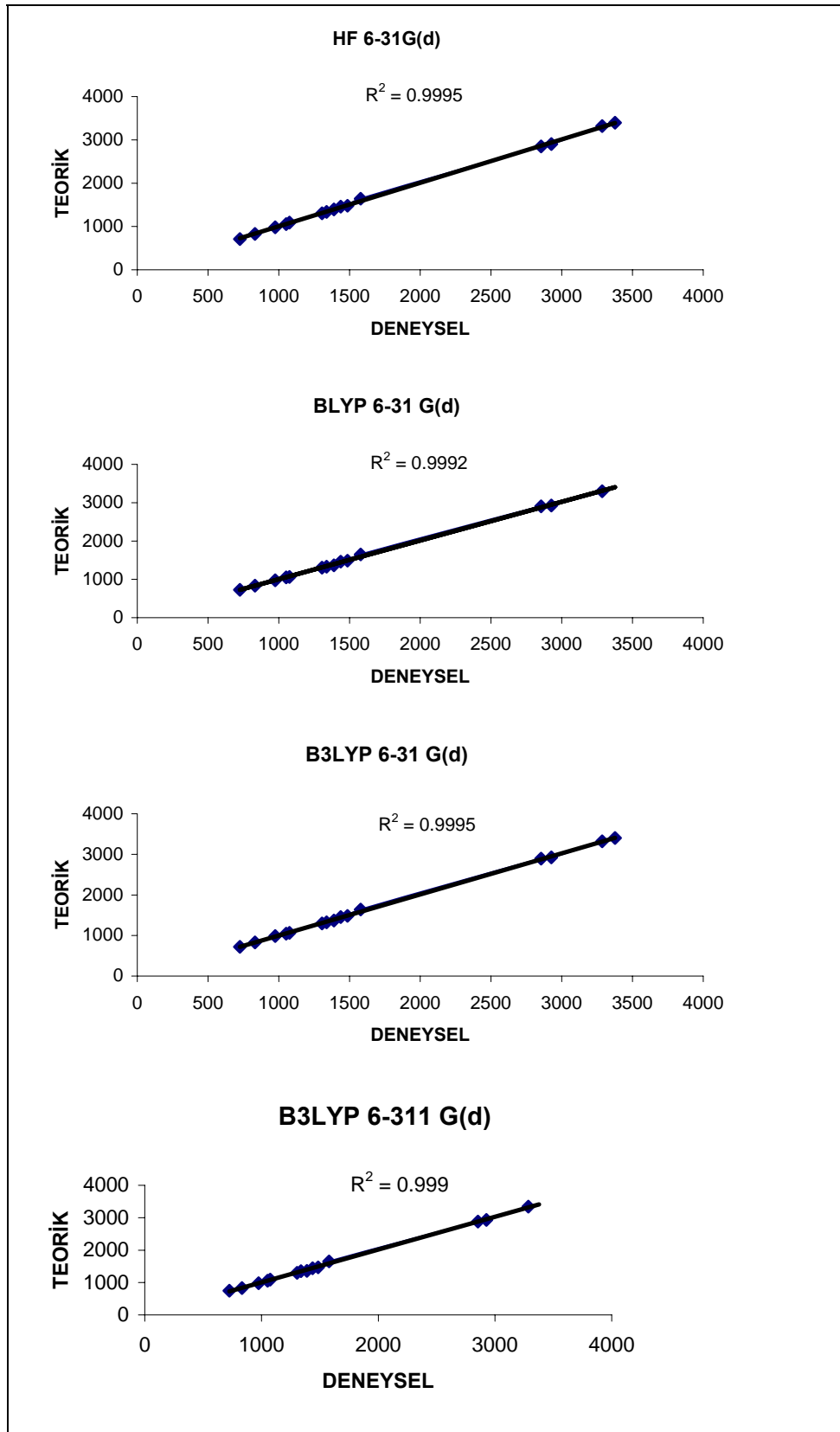
Frekanslar sırasıyla HF, BLYP, B3LYP / 6-31 G(d) ve B3LYP / 6-311 G(d) metotları ile hesaplanmıştır. Deneysel frekans değerleri ile hesaplanan teorik frekans değerlerini karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden görüldüğü gibi genelde bütün metotlar deneyle uyumlu sonuç vermiştir. (Şekil 4.4.)



Şekil 4.2. 1,6-diaminoheksan molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafikleri



Şekil 4.3. 1,6-diaminohekzan molekülünün bağ açıları korelasyon grafikleri



Şekil 4.4. 1,6-diaminohekzan molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri

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	IR	Ra			
V ₁	43,3	2	0	% 34 Ring Torsion		NC bur.+CC bur.
V ₂	59,7	7	0	% 25 Ring Torsion		NC bur.+CC bur.
V ₃	75,1	3	0	% 16 Bend (C16-C5-C13+C13-C2-C5), % 9 Bend (C5-C1-C2+C19-C13-C16)		
V ₄	109,8	0	0	% 26 Ring Torsion		
V ₅	130,0	0	0	% 24 Ring Torsion		
V ₆	165,6	0	0	% 29 Ring Torsion		CH ₂ sal.+NH ₂ sal.
V ₇	192,6	0	1	% 18 Bend (C5-C1-C2+C19-H17-C16), % 9 Bend (N22-C16-C19+N10-C2-C1), % 9 Str(C5-C13)		CCC mak.
V ₈	258,1	0	8	% 15 Str (C5-C13), %14 Str (C13-C16+C2-C5), % 8 (C1-C2+C16-C19), % 6Bend (C13-C2-C5+C16-C5-C13)		CCC mak
V ₉	287,9	106	0	% 38 Ring Torsion		NH ₂ sal.
V ₁₀	288,9	0	5	% 37 Ring Torsion		NH ₂ kıv.
V ₁₁	347,6	12	0	% 11Bend (N10-C2-C1+N22-C16-C19), % 8 Str (C16-C19+C1-C2), %7Bend (C13-C2-C5+C16-C5-C13), % 6 Str (C1-N10+C19-N22), % 5Bend (C19-C13-C16+C5-C1-C2), % 5 Str(C13-C16+C2-C5)		NH ₂ dalg.+CH ₂ dalg.
V ₁₂	453,6	9	0	% 12 Str (C1-C2+C16-C19), %9 Str (C1-N10+C19-N22), %8 Bend (N10-C2-C1+N22-C16-C19), % 7 Str(C2-C5+C13-C16), %7 Bend (C19-C13-C16+C5-C1-C2)		NH ₂ dalg .+ CH ₂ dalg + CCC mak.
V ₁₃	480,5	0	2	% 14 Str(C19-N22+C1-N10), %10 Str(C5-C13),%10 Bend(N22-C16-C19+N10-C2-C1), % 7 Bend(C16-C5-C13+C13-C2-C5)		NH ₂ dalg .+ CH ₂ dalg + CCC mak
V ₁₄	709,7	4	0	% 54 Ring Torsion		CH ₂ sal.
V ₁₅	720,3	0	0	% 22 Ring Torsion		CH ₂ sal.

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

V_{16}	751,1	0	0	% 19 Ring Torsion, % 3 Bend (H21-C16-C19+H4-C2-C1+H20-C16-C19+H3-C2-C1),%2 Bend(H12-C1-N10+H23-C19-N22+H11-C1-N10+H24-C19-N22+H14-C5-C13+C13-H9-C5+H15-C5-C13+C13-H8-C5+C19-H18-C16+H6-C1-C2+C19-H17-C16+H7-C1-C2+N22-H20-C19+N10-H3-C1+N22-H21-C19+N10-H4-C1), % 2 Str(C16-H17+C2-H7+C16-H18+C2-H6+N10-H12+N22-H23+N10-H11+N22-H24)		CH ₂ sal.
V_{17}	829,1	0	0	%4 Bend(H4-C2-C1+H21-C16-C19+H3-C2-C1+H20-C16-C19),%4 Str(C2-H7+C16-H17+C2-H6+C16-H18),%2 Bend(H6-C5-C2+H18-C13-C16+H7-C5-C2+H17-C13-C16+C16-H14-C13+H9-C2-C5+H8-C2-C5+C16-H15-C13+N10-H3-C1+N22-H20-C19+N22-H21-C19+N10-H4-C1+H23-C19-N22+H12-C1-N10+H24-C19-N22+H11-C1-N10),%2 Str(C13-H14+C5-H9+C5-H8+C13-H15+N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11),% 6 Ring Torsion		CH ₂ sal.+NH ₂ kıv.
V_{18}	855,1	380	0	%11 Bend(H12-C1-N10+H23-C19-N22+H11-C1-N10+H24-C19-N22), % 6 Bend(H12-H11-N10+H24-H23-N22)		NH ₂ dalg
V_{19}	861,9	0	10	% 11 Bend(H23-C19-N22+H12-C1-N10+H24-C19-N22+H11-C1-N10),% 6 Bend (H24-H23-N22+H12-H11-N10)		NH ₂ dalg. +CC ger.+CN ger.
V_{20}	925,4	1	0	% 4 Bend(H21-C16-C19+H4-C2-C1+H20-C16-C19+H3-C2-C1+H18-C13-C16+H6-C5-C2+H17-C13-C16+H7-C5-C2),% 2 Bend(N22-H20-C19+N10-H3-C1+N22-H21-C19+N10-H4-C1+H6-C1-C2+C19-H18-C16+H7-C1-C2+C19-H17-C16+H11-C1-N10+H24-C19-N22+H12-C1-N10+H24-C19-N22+H15-C5-C13+C13-H8-C5+H14-C5-C13+C13-H9-C5),% 2 Str(C16-H17+C2-H7+C16-H18+C2-H6+C1-H3+C19-H20+C1-H4+C19-H21+N10-H12+N22-H23+N10-H11)		CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv
V_{21}	963,0	0	1	%8 Str(C19-N22+C1-N10+C1-C2+C16-C19+C5-C13)		CC ger. +NH ₂ dalg.
V_{22}	986,1	57	0	% 14 Str (C13-C16+C2-C5), % 11 Str (C1-N10+C19-N22)		CC ger. +NH ₂ dalg.
V_{23}	1006,3	0	1	%5 Str (C5-H9+C13-H14+C13-H15+C5-H8),% 4 Ring Torsion, %4 Bend (H11-C1-N10+H23-C19-N22+H12-C1-N10), %3 Str (N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11), %3 Bend(C13-H8-C5+H15-C5-C13+H14-C5-C13+C13-H9-C5),%2 Bend (C16-H15-C13+H8-C2-C5+C16-H14-C13+H9-C2-C5+H7-C1-C2+C19-H17-C16+H6-C1-C2+C19-H18-C16),%2 Str(C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3+C16-H17+C2-H7+C16-H18+C2-H6),%1 Ring Torsion		CH ₂ kıv. +NH ₂ kıv.
V_{24}	1011,2	73	0	%12 Str (C16-C19+C2-C5), % 9 Str (C13-C16+C2-C5+C1-N10+C19-N22)		CCC asim. +NH ₂ dalg.
V_{25}	1028,5	0	16	%34 Str(C5-C13), %23 Str (C2-C5+C5-C16), %5 Str(C1-C2+C16-C19)		CH ₂ dalg. +CCC asim.
V_{26}	1042,9	0	0	% 6 Ring Torsion		CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.
V_{27}	1042,9	0	12	% 16 Str (C1-C2+C16-C19), %11 Str (C1-N10+C19-N22), %10 Str (C5-C13)		NCC asim. +CCC mak.
V_{28}	1064,1	7	0	%9 Str (C13-C16+C2-C5), %8 Str (C1-N10+C19-N22+C16-N19+C1-C2)	1052	CN ger. +CCC mak.
V_{29}	1096,9	0	16	% 9 Bend (C16-C5-C13+C13-C2-C5), %6 Bend (C19-C13-C16+C5-C1-C2)	1075	CCC mak.+NH ₂ dalg.+NC ger

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

V_{30}	1199,9	0	0	% 4Bend(H24-C19-N22+H11-C1-N10+H23-C19-N22+H12-C1-N10), %3 Str (C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3),% 3 Bend (C19-H17-C16+H7-C1-C2+C19-H18-C16+H6-C1-C2), %2 Bend (C16-H14-C13+H9-C2-C5+C16-H15-C13+H8-C2-C5+H21-C16-C19+H4-C2-C1+H20-C16-C19+H3-C2-C1+H15-C5-C13+C13-H8-C5+H14-C5-C13+C13-H9-C5), %4 Ring Torsion, % 2 Str (C13-H15+C5-H8+C5-H9+C13-H14+N22-H24+N10-H11+N22-H23+N10-H12+C16-H17)		CH ₂ sal. +CCC sal.
V_{31}	1206,6	14	0	% 7 Bend (C16-H15-C13+H8-C2-C5+C16-H14-C13+H9-C2-C5), %6 Bend (H15-C5-C13+C13-H8-C5+H14-C5-C13+C13-H9-C5)		CH ₂ dalg.
V_{32}	1250,9	0	0	% 5 Bend (H11-C1-N10+H24-C19-N22+H12-C1-N10+H23-C19-N22)		CH ₂ kıv.+ NH ₂ kıv.
V_{33}	1264,4	0	1	% 7 Bend (H7-C5-C2+H17-C13-C16+H6-C5-C2+H18-C13-C16+H6-C1-C2+C19-H18-C16)		CH ₂ dalg. +NH ₂ dalg.
V_{34}	1282,7	0	21	% 4 Bend (H24-C19-N22+H11-C1-N10+H23-C19-N22+H12-C1-N10), % 3 Str (C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3+C16-H17+C2-H7+C16-H18+C2-H6), % 2 Str (N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11+C5-H9+C13-H14+C5-H8), % 2 Bend (H9-C2-C5+C16-H14-C13+H8-c2-c5+C16-H15-C13+H21-C16-C19+H4-C2-C1+H20-C16-C19+H3-C2-C1+C19-H17-C16+H7-C1-C2+C19-H18-C16+H6-C1-C2+C13-H8-C5+H15-C5-C13+H14-C5-C13+C13-H9-C5)	1305	CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.
V_{35}	1292,3	0	27	% 5 Bend (H9-C2-C5+C16-H14-C13+H8-C2-C5+C16-H15-C13), % 4 Str (C5-H9+C13-H14+C5-H8+C13-H15), % 3 Bend (C13-H9-C5+H14-C5-C13+C13-H8-C5+H15-C5-C13+H6-C5-C2+H18-C13-C16+H7-C5-C2+H17-C13-C16), % 3 Str (C2-H7+C16-H17+C2-H6+C16-H18)+ %2 Bend (N10-H3-C1+N22-H20-C19+N10-H4-C1+N22-H21-C19)+, %1 Bend (H6-C1-C2+C19-H18-C16+H7-C1-C2+C19-H17-C16+H23-C19-N22), % 1 Str (N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11), % 2 Ring Torsion		CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.
V_{36}	1296,2	0	0	%4 Str(C1-H3+C19-H20+C1-H4+C19-H21), %3 Bend (H11-C1-N10+H24-C19-N22+H12-C1-N10+H23-C19-N22+H18-C13-C16+H6-C5-C2+H17-C13-C16+H7-C5-C2+N22-H20-C19+H7-C5-C2), % 3 Str (N10-H12+N22-H23+N10-H11+N22-H24), %2 Bend (N22-H20-C19+N10-H3-C1+N22-H21-C19+N10-H4-C1+H6-C1-C2+C19-H18-C16+H7-C1-C2+C19-H17-C16+H4-C2-C1+H21-C16-C19+H3-C2-C1+H20-C16-C19), %2 Str (C13-H15+C5-H8C13-H14+C5-H9), %3 Ring Torsion	1305	CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.
V_{37}	1323,2	14	0	% 6 Bend (N10-H3-C1+N22-H20-C19++N10-H4-C1+N22-H21-C19)	1338	CH ₂ dalg.+ NH ₂ dalg.
V_{38}	1354,9	0	0	%5 Bend (H24-C19-N22+H11-C1-N10+H23-C19-N22+H12-C1-N10), %4 Str(N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11), %3Str (C16-H17+C2-H7+C2-H6+C16-H18), %3 Bend (N10-H4-C1+N22-H21-C19+N10-H3-C1+N22-H20-C19), %2 Bend (H21-C16-C19+H4-C2-C1+H9-C2-C5+H20-C16-C19+H3-C2-C1+C16-H14-C13+H8-C2-C5+C16-H15-C13), %2 Str (C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3), %1 Bend (C13-H8-C5+H15-C5-C13+C13-H9-C5+H14-C5-C13), % 3 Ring Torsion		CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.
V_{39}	1355,9	0	15	%6 Bend (H11-C1-N10+H24-C19-N22+H12-C1-N10+H23-C19-N22)		CH ₂ kıv.+NH ₂ kıv.

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

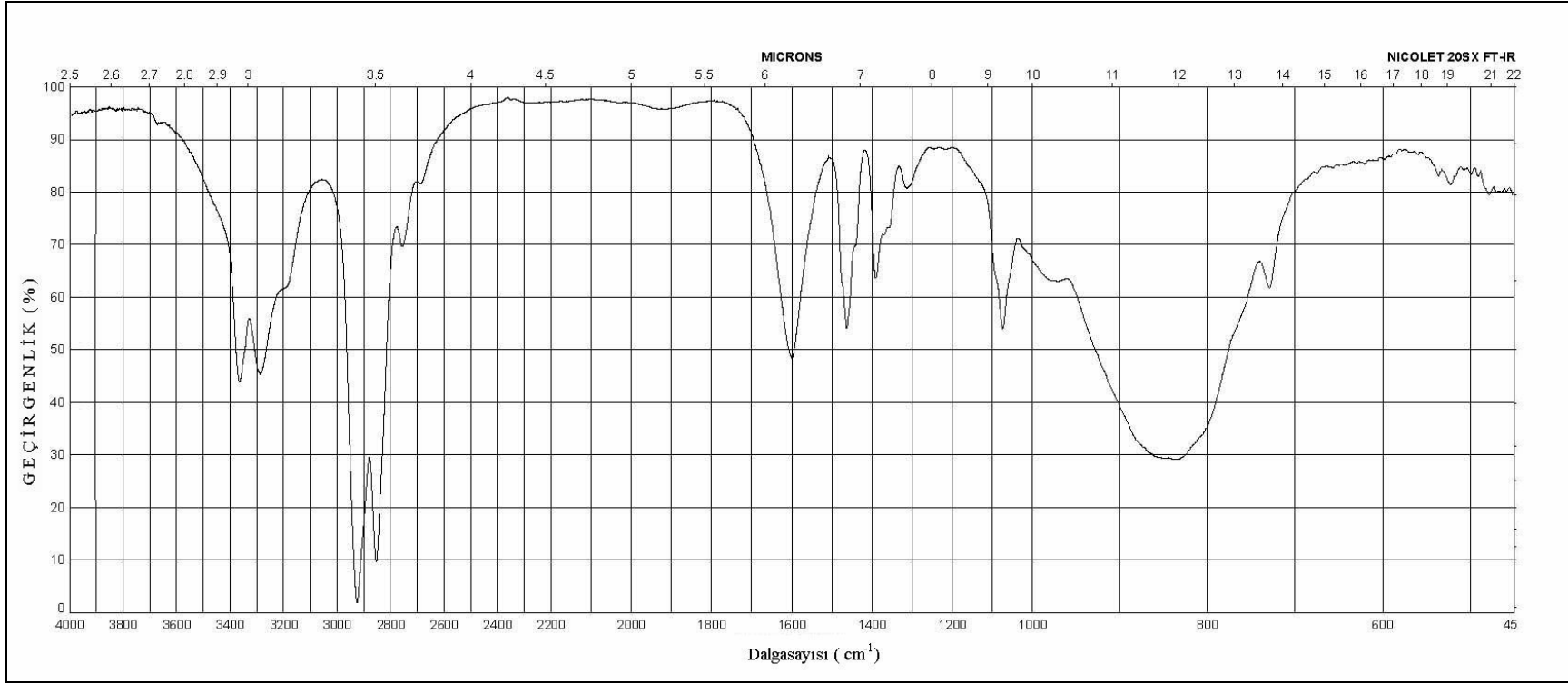
V_{40}	1358,8	0	1	%5Bend (N22-H20-C19+N10-H3-C1+N22-H21-C19+N10-H4-C1), %4 Bend (H20-C16-C19+H3-C2-C1+H21-C16-C19+H4-C2-C1), %3 Bend (C13-H8-C5+H15-C5-C13+C13-H9-C5+H14-C5-C13+H9-C2-C5+C16-H14-C13+H8-C2-C5+C16-H15-C13), %2 Bend (H23-C19-N22+H12-C1-N10+H24-C19-N22+H11-C1-N10), %2 Str (N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11), %1 Str (C16-H17+C2-H7+C2-H6+C16-H18+C19-H21+C1-H4+C19-H20), %1 Bend (H7-C1-C2+C19-H17-C16+H6-C1-C2+C19-H18-C16)		CH ₂ dalg.+CCC asim
V_{41}	1367,5	17	0	% 6 Bend (C19-H17-C16+H7-C1-C2+C19-H18-C16+H6-C1-C2+N10-H3-C1+N22-H20-C19+N10-H4-C1+N22-H21-C19), %5 Bend (H3-C2-C1+H20-C16-C19+H4-C2-C1+H21-C16-C19)	1389	CH ₂ dalg.+CCC asim.
V_{42}	1368,4	0	0	% 6 Bend (C13-H8-C5+H15-C5-C13+C13-H9-C5+H14-C5-C13+H9-C2-C5+C16-H14-C13+H8-C2-C5+C16-H15-C13)	1389	CH ₂ dalg.+CCC asim
V_{43}	1453,2	1	0	%24 Bend (H4-H3-C1+H21-H20-C19), %12 Bend (H7-H6-C2+H18-H17-C16)	1437	CH ₂ mak.
V_{44}	1456,1	0	5	%17 Bend (H21-H20-C19+H4-H3-C1), %11 Bend (H18-H17-C16+H7-H6-C2+H9-H8-C5+H15-H14-C13)	1437	CH ₂ mak.
V_{45}	1458,0	0	57	% 21 Bend (H9-H8-C5+H15-H14-C13), %15 Bend (H4-H3-C1+H21-H20-C19)	1437	CH ₂ mak.
V_{46}	1464,7	0	0	%14 Bend (H18-H17-C16+H7-H6-C2), %13 Bend (H4-H3-C1+H21-H20-C19), %12 Bend (H15-H14-C13+H9-H8-C5)	1485	CH ₂ mak.
V_{47}	1475,3	0	6	%24 Bend (H7-H6-C2+H18-H17-C16), %7 Bend (H15-H14-C13+H9-H8-C5+H21-H20-C19+H4-H3-C1)	1485	CH ₂ mak.
V_{48}	1484,0	2	0	%23 Bend (H15-H14-C13+H9-H8-C5), %13 Bend (H7-H6-C2+H18-H17-C16)	1485	CH ₂ mak.
V_{49}	1639,0	41	0	% 38 Bend (H12-H11-N10+H24-H23-N22)	1578	NH ₂ mak.
V_{50}	1639,0	0	13	%38 Bend (H24-H23-N22+H12-H11-N10)	1578	NH ₂ mak.
V_{51}	2893,8	17	0	% 8 Str (C5-H8+C2-H7+C16-H18+C2-H6), %7 Str (C1-H4+C19-H21)		CH ₂ sim
V_{52}	2896,7	0	58	%12 Str (C2-H6+C16-H18+C2-H7+C16-H17), % 6 Str (C5-H9+C13-H14)		CH ₂ sim
V_{53}	2900,6	0	171	%9 Str (C5-H8+C13-H15+C5-H9+C13-H14), %7 Str (C19-H20+C1-H3)		CH ₂ sim
V_{54}	2909,2	54	0	% 14 Str (C13-H14+C5-H9+C13-H15+C5-H8), % 6 Str (C16-H18+C2-H6)		CH ₂ sim.
V_{55}	2917,9	0	237	%9 Str (C13-H15+C5-H8+C5-H9+C13-H14)	2854	CH ₂ asim.
V_{56}	2919,8	5	0	%10 Str (C6-H17+C2-H7+C16-H18+C2-H6)	2854	CH ₂ asim.

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

V_{57}	2925,6	0	15	%8 Str(N22-H24+N10-H11+N22-H23+N10-H12), %7 Str (C19-H20+C1-H3+C19-H21+C1-H4), %5 Str (C5-H8+C13-H15+C13-H14+C5-H9)		CH ₂ asim.
V_{58}	2925,6	150	196	%8 Str (C1-H4+C19-H21+C1-H3+C19-H20+N10-H11+N22-H24+N10-H12+N22-H23), %5 Str (C2-H7+C16-H17+C2-H6+C16-H18)		CH ₂ sim.
V_{59}	2931,4	0	0	% 6 Str (C2-H7+C16-H17+C2-H6+C16-H18+C5-H9+C13-H14+C5-H8+C13-H15)		CH ₂ sim.
V_{60}	2949,7	16	0	%7 Str (C13-H15+C5-H8+C5-H9+C13-H14), % 6 Str (C1-H3+C19-H20+C1-H4+C19-H21+N10-H12+N22-H23+N10-H11+N22-H24)		CH ₂ asim.
V_{61}	2965,1	0	78	% 9 Str (C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3), % 8 Str (N22-H24+N10-H11+N22-H23+N10-H12)	2927	CH ₂ asim.
V_{62}	2968,0	197	0	% 8 Str (C5-H9+C13-H14+C13-H15+C5-H8), % 6 Str (C2-H6+C16-H18+C16-H17+C2-H7)	2927	CH ₂ asim.
V_{63}	3322,4	5	0	% 10 Str (N10-H11+N22-H24+N10-H12+N22-H23), % 7 Str (C1-H4+C19-H21)	3286	NH ₂ sim.
V_{64}	3322,4	0	167	% 11 Str (N22-H23+N10-H12+N22-H24+N10-H11), % 7 Str (C19-H20+C19-H21+C1-H4)	3286	NH ₂ sim.
V_{65}	3402,3	0	0	% 8 Str (C19-H21+C1-H4+C19-H20+C1-H3+N22-H24+N10-H11+N22-H23+N10-H12)	3377	NH ₂ asim.
V_{66}	3403,2	3	112	% 6 Str (N10-H12+N22-H23+N10-H11+N22-H24), % 5 Str (C1-H3+C19-H20+C1-H4+C19-H21+C13-H15+C5-H8+C5-H9+C13-H14)	3377	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.(31).



Şekil 4.5. 1,6-diaminoheksan molekülünün IR Spektrumu

4.3. Hesaplama Sonuçları

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

Diaminohekzan molekülünün HF metodunda ve BLYP / 6-31 G (d), B3LYP / 6-31 G (d), B3LYP / 6-311 G (d) modellerinde optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir. Fakat en uygun değerler B3LYP / 6-31G(d) modelinde gözlenmiştir. Bağ açıları da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu HF metodu vermiştir. (Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.)

Her iki molekülün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir.

Bu grafikler yardımıyla hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda HF ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının çok uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. (Şekil4.4.)

Bu molekül için genel olarak bütün değerlerin B3LYP metodu ile yapılan hesaplama sonuçlarıyla deneysel verilerin çok uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ancak metotlar arasında birini diğerine tercih edecek kadar çok büyük farklılıklar yoktur. Bu durum moleküllerin yapılarına ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişebilir.

KAYNAKLAR

1. Hagan, S.M. "Clatrate Inclusion Compounds", *Reinhold Pub. Carp.*, New York, 112-143 (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", Vol. 2, *Academic Press*, New York, 22-85 (1984).
3. Woodward, L.A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", *Oxford.*, 252-270 (1972).
4. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", *4th Ed. Wiley*, New York, 1-82 (1986).
5. Akyüz, S., "An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Copper (II) Tetracyanonickelate Complexes of α ,- β -and γ -picoline", *J. Incl. Phenom.*, 4:219-223 (1986).
6. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy 1th Edition" *Mc Gray Hill*, London, 32-103 (1971).
7. Barrow, G. M., "Molecular Spectroscopy", *Mc Graw Hill*, London, 153-190 (1962).
8. Kasap. E., "Bazı Td - tipi Konak - Konuk bileşiklerin Infrared ve Raman spektrometresi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8 (1992).
9. Mc. Cullough, R.L., Jones, L.H. and Grosby, G.A., *Spectrochim Acta*, 16: 929-935 (1960).
10. Gans, P., "Vibrating Molecules", *Chapman and Hall*, London, 132-156 (1971).
11. Kasap, E., Özbay, A., Özçelik, S., "Infrared spectroscopic study of the hofmann-doan-type clatrates M(1-8, diaminoctane)", 28: 335-347 (1997)
12. Cook, D. B., "Ab-initio Valence Calculations in Chemistry", *John Wiley and Sons Inc.*, New York, 56-211 (1974).
13. Jensen F., "Introduction to Computational Chemistry", *John-Wiley and Sons Inc.* New York, 88-92 (1999).
14. Bahat. M., Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Biimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-55 (2000).

15. Pulay P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", *Mol. Phys.*, 17:197 (1969).
16. Pulay P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11", Ed. By K. P. Lawley, *John Wiley and Sons Inc.* New York, 1-125 (1987).
17. Gill P. M. W., "DFT, HF and self consistent field, Enc. of Computational Chemistry", *John-Wiley and Sons Inc.*, New York, 214-260 (2003).
18. Becke A.D., "Density functional thermochemistry III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, 98: 5648 (1993).
19. Levine I. N., "Quantum Chemistry", *Prentice-Hall*, USA, 201-217 (1991).
20. Ditchfield R., Hehre W. J. Pople J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 54(2):724 (1971).
21. Hariharan P. C., Pople J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", *Theoret. Chim. Acta*, 28:213 (1973).
22. Csizmadia G. L., "Computational Adv. in Inorganic Chem. Molecular Str. and Reactivity", Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, USA, 33-64 (2000).
23. Pulay, P., An efficient ab initio gradient program, *Theoret. Chim. Acta*, 50:299 (1979).
24. Pulay P., Meyer W., "Comparison of the *ab initio* force constants of ethane, ethylene and acetylene", *Mol, Phys.*, 27:473 (1974).
25. Botschvina P., Bleicher W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals II. Ground state of the fluoroformyl radical", *Mol, Phys.*, 30:1029 (1975).
26. Blom C. E., Altona C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", *Mol, Phys.*, 31:1377 (1976).
27. Rauhut G. and Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields ", *J. Phys. Chem.*, 99(10): 3094 (1995).
28. Kurt M., "Bazı metal (II) Benzimidazol bileşiklerinin yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-Bis(4-Pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi", Doktora Tezi *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 51-65 (2003).

29. Gaussian 98W, Revision A.9, Frisch, M. J., et al. , *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (1998).
30. Meng, X.G. and Lin, Z.D., “*catena*-Poly[[tetraaquacadmium(II)- μ -hexane-1,6-diamine- μ^2 N:N] terephthalate dihydrate]”, *Acta Cryst.*, E61: m263-m264 (2005).
31. Martin, J. M. L., Van Alsenoy C., “GAR2PED Program”, *University of Antwerp*, (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.	44.95	1.94 69(10.) 68(7.) 70(7.) 66(5.) 71(5.)
2.	62.27	6.97 69(9.) 70(8.) 68(8.)
3.	77.72	2.51 48(16.) 39(16.) 30(9.) 54(9.)
4.	114.49	0.00 72(7.) 67(7.) 70(6.) 68(6.)
5.	134.96	0.00 71(7.) 66(7.) 70(5.) 68(5.)
6.	172.13	0.00 69(9.) 66(5.) 71(5.) 67(5.) 72(5.)
7.	200.25	0.00 30(18.) 54(18.) 60(9.) 27(9.) 10(9.)
8.	268.43	0.00 10(15.) 15(14.) 5(14.) 1(8.) 18(8.) 39(6.) 48(6.)
9.	298.53	106.20 69(10.) 67(9.) 72(9.) 66(5.) 71(5.)
10.	299.60	0.00 72(9.) 67(9.) 70(8.) 68(8.)
11.	361.12	12.18 27(11.) 60(11.) 18(8.) 1(8.) 39(7.) 48(7.) 4(6.) 21(6.) 54(5.) 30(5.) 15(5.) 5(5.)
12.	471.08	0.90 1(12.) 18(12.) 4(9.) 21(9.) 27(8.) 60(8.) 5(7.) 15(7.) 54(7.) 30(7.)
13.	499.43	0.00 21(14.) 4(14.) 10(10.) 60(10.) 27(10.) 48(7.) 39(7.)
14.	737.38	4.38 69(14.) 68(12.) 70(12.) 66(8.) 71(8.)
15.	747.62	0.00 72(6.) 67(6.) 71(5.) 66(5.)
16.	779.92	0.06 69(5.) 67(4.) 72(4.) 58(3.) 25(3.) 57(3.) 24(3.) 43(2.) 63(2.) 42(2.) 64(2.) 45(2.) 41(2.) 46(2.) 40(2.) 66(2.) 71(2.) 16(2.) 7(2.) 17(2.) 6(2.) 56(2.) 31(2.) 55(2.) 33(2.) 61(2.) 28(2.) 62(2.) 29(2.) 12(2.) 22(2.) 11(2.) 23(2.) 68(1.) 70(1.)
17.	860.94	0.00 25(4.) 58(4.) 24(4.) 57(4.) 7(4.) 16(4.) 6(4.) 17(4.) 32(2.) 52(2.) 34(2.) 51(2.) 49(2.) 37(2.) 36(2.) 50(2.) 28(2.) 61(2.) 62(2.) 29(2.) 13(2.) 9(2.) 8(2.) 14(2.) 63(2.) 43(2.) 64(2.) 42(2.) 22(2.) 12(2.) 23(2.) 11(2.) 70(2.) 68(2.) 66(2.)
18.	887.81	379.52 43(11.) 63(11.) 42(11.) 64(11.) 44(6.) 65(6.)
19.	894.91	0.00 63(11.) 43(11.) 64(11.) 42(11.) 65(6.) 44(6.)
20.	961.46	1.02 58(4.) 25(4.) 57(4.) 24(4.) 52(4.) 32(4.) 51(4.) 34(4.) 61(2.) 28(2.) 62(2.) 29(2.) 31(2.) 56(2.) 33(2.) 55(2.) 42(2.) 64(2.) 43(2.) 63(2.) 16(2.) 7(2.) 17(2.) 6(2.) 46(2.) 40(2.) 45(2.) 41(2.) 2(2.) 19(2.) 3(2.) 20(2.) 12(2.) 22(2.) 11(2.)
21.	999.88	0.00 21(8.) 4(8.) 1(8.) 18(8.) 10(7.)

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

22.	1024.12	56.76	15(14.)	5(14.)	4(11.)	21(11.)	
23.	1044.83	0.00	9(5.)	13(5.)	14(5.)	8(5.)	64(4.) 42(4.)
			63(4.)	43(4.)	22(3.)	12(3.)	23(3.) 11(3.)
			40(3.)	46(3.)	45(3.)	41(3.)	50(2.) 36(2.)
			49(2.)	37(2.)	20(2.)	3(2.)	19(2.) 2(2.)
			33(2.)	55(2.)	31(2.)	56(2.)	16(2.) 7(2.)
			17(1.)	6(1.)	71(1.)	66(1.)	68(1.)
24.	1050.07	73.32	18(12.)	1(12.)	15(9.)	5(9.)	4(9.) 21(9.)
25.	1067.66	0.00	10(34.)	5(23.)	15(23.)	1(5.)	18(5.)
26.	1082.81	0.28	69(6.)				
27.	1083.29	0.00	1(16.)	18(16.)	4(11.)	21(11.)	10(10.)
28.	1105.36	7.02	15(9.)	5(9.)	4(8.)	21(8.)	18(8.) 1(8.)
29.	1139.09	0.00	48(9.)	39(9.)	54(6.)	30(6.)	
30.	1246.90	0.00	64(4.)	42(4.)	63(4.)	43(4.)	20(3.) 3(3.)
			19(3.)	2(3.)	55(3.)	33(3.)	56(3.) 31(3.)
			49(2.)	37(2.)	50(2.)	36(2.)	58(2.) 25(2.)
			57(2.)	24(2.)	46(2.)	40(2.)	45(2.) 41(2.)
			71(2.)	66(2.)	14(2.)	8(2.)	9(2.) 13(2.)
			23(2.)	11(2.)	22(2.)	12(2.)	16(2.)
31.	1252.60	13.56	50(7.)	36(7.)	49(7.)	37(7.)	46(6.) 40(6.)
			45(6.)	41(6.)			
32.	1299.22	0.05	42(5.)	64(5.)	43(5.)	63(5.)	
33.	1313.01	0.00	34(7.)	51(7.)	32(7.)	52(7.)	31(7.) 56(7.)
			33(7.)	55(7.)			
34.	1332.21	0.00	64(4.)	42(4.)	63(4.)	43(4.)	20(3.) 3(3.)
			19(3.)	2(3.)	16(3.)	7(3.)	17(3.) 6(3.)
			22(2.)	12(2.)	23(2.)	11(2.)	37(2.) 49(2.)
			36(2.)	50(2.)	58(2.)	25(2.)	57(2.) 24(2.)
			55(2.)	33(2.)	56(2.)	31(2.)	40(2.) 46(2.)
			45(2.)	41(2.)	9(2.)	13(2.)	8(2.)
35.	1341.51	0.00	37(5.)	49(5.)	36(5.)	50(5.)	9(4.) 13(4.)
			8(4.)	14(4.)	41(3.)	45(3.)	40(3.) 46(3.)
			7(3.)	16(3.)	6(3.)	17(3.)	32(3.) 52(3.)
			34(3.)	51(3.)	28(2.)	61(2.)	29(2.) 62(2.)
			31(1.)	56(1.)	33(1.)	55(1.)	22(1.) 12(1.)
			23(1.)	11(1.)	70(1.)	68(1.)	63(1.)
36.	1345.97	0.01	2(4.)	19(4.)	3(4.)	20(4.)	42(3.) 64(3.)
			43(3.)	63(3.)	52(3.)	32(3.)	51(3.) 34(3.)
			12(3.)	22(3.)	11(3.)	23(3.)	61(2.) 28(2.)
			14(2.)	8(2.)	62(2.)	29(2.)	13(2.) 9(2.)
			31(2.)	56(2.)	33(2.)	55(2.)	25(2.) 58(2.)
			24(2.)	57(2.)	69(1.)	67(1.)	72(1.)
37.	1373.60	13.90	28(6.)	61(6.)	29(6.)	62(6.)	
38.	1406.95	0.00	64(5.)	42(5.)	63(5.)	43(5.)	22(4.) 12(4.)
			23(4.)	11(4.)	16(3.)	7(3.)	6(3.) 17(3.)

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

			29(3.)	62(3.)	28(3.)	61(3.)	58(2.)	25(2.)
			57(2.)	24(2.)	20(2.)	3(2.)	19(2.)	2(2.)
			37(2.)	49(2.)	36(2.)	50(2.)	40(1.)	46(1.)
			41(1.)	45(1.)	68(1.)	70(1.)	71(1.)	
39.	1407.68	1.62	42(6.)	64(6.)	43(6.)	63(6.)		
40.	1410.52	0.00	61(5.)	28(5.)	62(5.)	29(5.)	57(4.)	24(4.)
			58(4.)	25(4.)	40(3.)	46(3.)	41(3.)	45(3.)
			37(3.)	49(3.)	36(3.)	50(3.)	63(2.)	43(2.)
			64(2.)	42(2.)	22(2.)	12(2.)	23(2.)	11(2.)
			16(1.)	7(1.)	6(1.)	17(1.)	33(1.)	55(1.)
			31(1.)	56(1.)	20(1.)	3(1.)	19(1.)	
41.	1419.98	17.40	55(6.)	33(6.)	56(6.)	31(6.)	28(6.)	61(6.)
			29(6.)	62(6.)	24(5.)	57(5.)	25(5.)	58(5.)
42.	1420.71	0.00	40(6.)	46(6.)	41(6.)	45(6.)	37(6.)	49(6.)
			36(6.)	50(6.)				
43.	1509.10	1.29	26(24.)	59(24.)	35(12.)	53(12.)		
44.	1512.31	0.00	59(17.)	26(17.)	53(11.)	35(11.)	38(11.)	47(11.)
45.	1513.52	0.00	38(21.)	47(21.)	26(15.)	59(15.)		
46.	1521.27	0.20	53(14.)	35(14.)	26(13.)	59(13.)	47(12.)	38(12.)
47.	1531.51	0.00	35(24.)	53(24.)	47(7.)	38(7.)	59(7.)	26(7.)
48.	1540.55	1.92	47(23.)	38(23.)	35(13.)	53(13.)		
49.	1702.12	40.87	44(38.)	65(38.)				
50.	1702.16	0.00	65(38.)	44(38.)				
51.	3005.22	17.27	16(8.)	7(8.)	17(8.)	6(8.)	3(7.)	20(7.)
			2(7.)	19(7.)				
52.	3007.64	0.00	6(12.)	17(12.)	7(12.)	16(12.)	9(6.)	13(6.)
			8(6.)	14(6.)				
53.	3011.90	0.00	8(9.)	14(9.)	9(9.)	13(9.)	19(7.)	2(7.)
			3(7.)	20(7.)				
54.	3021.09	54.25	13(14.)	9(14.)	14(14.)	8(14.)	17(6.)	6(6.)
			16(6.)	7(6.)				
55.	3029.80	0.00	14(9.)	8(9.)	9(9.)	13(9.)		
56.	3031.70	5.25	16(10.)	7(10.)	17(10.)	6(10.)		
57.	3037.01	0.00	23(8.)	11(8.)	22(8.)	12(8.)	19(7.)	2(7.)
			20(7.)	3(7.)	8(5.)	14(5.)	13(5.)	9(5.)
58.	3037.85	150.42	3(8.)	20(8.)	2(8.)	19(8.)	11(8.)	23(8.)
			12(8.)	22(8.)	7(5.)	16(5.)	6(5.)	17(5.)
59.	3043.93	0.00	7(6.)	16(6.)	6(6.)	17(6.)	9(6.)	13(6.)
			8(6.)	14(6.)				
60.	3063.50	16.18	14(7.)	8(7.)	9(7.)	13(7.)	2(6.)	19(6.)
			3(6.)	20(6.)	12(6.)	22(6.)	11(6.)	23(6.)
61.	3079.03	0.00	20(9.)	3(9.)	19(9.)	2(9.)	23(8.)	11(8.)
			22(8.)	12(8.)				
62.	3082.30	197.48	9(8.)	13(8.)	14(8.)	8(8.)	6(6.)	17(6.)
			16(6.)	7(6.)				

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

63.	3450.04	5.03	11(10.)	23(10.)	12(10.)	22(10.)	3(7.)	20(7.)	2(7.)	19(7.)
64.	3450.04	0.00	22(11.)	12(11.)	23(11.)	11(11.)	19(7.)	2(7.)	20(7.)	3(7.)
65.	3533.70	0.00	20(8.)	3(8.)	19(8.)	2(8.)	23(8.)	11(8.)	22(8.)	12(8.)
66.	3533.70	2.64	12(6.)	22(6.)	11(6.)	23(6.)	2(5.)	19(5.)	3(5.)	20(5.)
			14(5.)	8(5.)	9(5.)	13(5.)				

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TONGUÇ, Emine
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.11.1981, Bandırma
Medeni hali : Bekar
e-mail : 06tonguc@mynet.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003
Lise	Bandırma Ş.M.G. Süper Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2005	Ankara Zafer Dershanesi	Müdür Yardımcısı Fizik öğretmeni(Lise)
2005-2006	İstanbul Avcılar Okyanus Koleji	Fizik öğretmeni(Lise)

Yabancı Dil

İngilizce