

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TRİFLOROTİMİN BİYO-AJANININ MOLEKÜLER YAPISININ  
VE TİTREŞİM FREKANSLARININ İNCELENMESİ**

**Nurettin KOÇ**

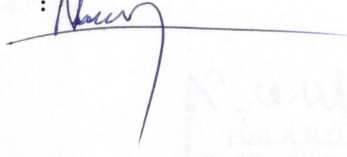
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN  
2016**

**Her Hakkı Saklıdır**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

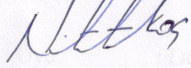
**Adı-Soyadı:** Nurettin KOÇ  
**İmza** :



Prof. Dr. Ali Bican EKİNCİ

Triflorotimin Biyo-Ajanının Moleküler Yapısının ve Titreşim Frekanslarının İncelenmesi adlı Yüksek Lisans, Erzincan Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

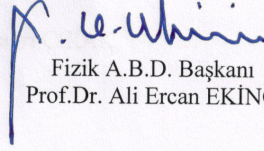
Tezi Hazırlayan  
Nurettin KÖÇ



Danışman  
Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK



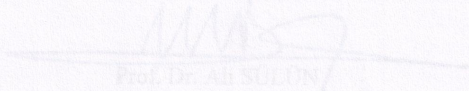
Fizik A.B.D. Başkanı  
Prof.Dr. Ali Ercan EKİNCİ



Yukarıdaki sözcük onaylanmıştır.

2016

Prof. Dr. Ali SÜLÜN  
Enstitü Müdürü



Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK danışmanlığında, Nurettin KOÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 26/09/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Doç.Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza:

Danışman : Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

18/08/2016

Prof. Dr. Ali SÜLÜN  
Enstitü Müdürü

2016, 49 sayfa

Anahat Kelimeler: Antiferromer yapı,  $\text{C}_{60}$ , FTIR, Raman, Poole-Frenkel, hidrojen bağı, triflorotinin,  $\mu$ -Raman

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**TRİFLOROTİMİN BİYO-AJANININ MOLEKÜLER YAPISININ VE TİTREŞİM  
FREKANSLARININ İNCELENMESİ**

Nurettin KOÇ

Erzincan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK

Bu tez çalışmasında, triflorotimin molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumu araştırılmıştır. Katı fazdaki triflorotimin molekülünün FT-IR ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $\mu$ -Raman ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) spektrumları kaydedilmiştir. Taban durum enerjisine sahip triflorotimin molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve titreşim frekansları 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setli Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak Gaussian 03 programı ilk kez hesaplanmıştır. Optimize edilmiş geometrik parametreler ve hesaplanmış titreşim frekanslarının, ilgili deneysel verilerle ve literatür ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Titreşim frekansları VEDA 4 programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımına göre atanmıştır. Moleküller arası hidrojen bağının titreşim frekanslarına etkisini incelemek için Triflorotimin molekülü dimerik formda modellenmiştir. Bunun sonucunda, N-H...O hidrojen bağları yüzünden, düzlem içi ve düzlem dışı bükülme modları yüksek frekanslara kayarken, gerilme modlarının düşük frekanslara kaydığı görülmüştür.

**2016, 49 sayfa****Anahtar Kelimeler:** Antitümör ajanı, DFT, FT-IR, Hartree-Fock, hidrojen bağı, triflorotimin,  $\mu$ -Raman

**ABSTRACT**

Master Thesis

**INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL  
FREQUENCIES OF TRIFLUOROTHYMININE BIO-AGENT**

Nurettin KOÇ

Erzincan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor : Assoc.Prof.Dr. Çağrı ÇIRAK

In the present work, the experimental and the theoretical vibrational spectra of trifluorothymine were investigated. The FT-IR ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\mu$ -Raman spectra ( $100-4000\text{ cm}^{-1}$ ) of trifluorothymine in the solid phase were recorded. The geometric parameters (bond lengths and bond angles) and vibrational frequencies of the title molecule in the ground state were calculated using ab initio Hartree-Fock (HF) method and density functional theory (B3LYP) method with the 6-31++G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets for the first time. The optimized geometric parameters and the theoretical vibrational frequencies were found to be in good agreement with the corresponding experimental data and with results found in the literature. Vibrational frequencies were assigned based on the potential energy distribution using the VEDA 4 program. The dimeric form of trifluorothymine was also simulated to evaluate the effect of intermolecular hydrogen bonding on the vibrational frequencies. It was observed that the stretching modes shifted to lower frequencies, while the in-plane and out-of-plane bending modes shifted to higher frequencies due to the intermolecular N-H $\cdots$ O hydrogen bonds.

**2016, 49 pages****Keywords:** Antitumor agent, DFT, trifluorothymine, FT-IR, Hartree-Fock, hydrogen bonding,  $\mu$ -Raman

**TEŞEKKÜR**

Bu tez çalışması boyuca, benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanabilmesi için uygun şartları sağlayan, çok değerli danışman hocam Doç.Dr. Çağrı ÇIRAK'a teşekkürlerimi sunarım. 2011BAP-10.01.15 no'lu proje ile finansal desteklerinden dolayı Erzincan Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz. 10812009 no'lu proje ile hesaplama kaynağı sağlayan İstanbul Üniversitesi, Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'ne (UHeM) teşekkür ederiz.

Nurettin KOÇ

Temmuz, 2016

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	3
2.1. Spektroskopi .....	3
2.1.1. Elektromanyetik spektrum.....	3
2.1.1.1 Radyo dalgaları .....	5
2.1.1.2. Mikrodalgalar.....	5
2.1.1.3. Kızılötesi dalgalar .....	6
2.1.1.4. Görünür ışık dalgaları .....	6
2.1.1.5. X-ışınları.....	6
2.1.1.6. Gamma-ışınları .....	7
2.2. IR Spektroskopisi.....	8
2.3. Raman Spektroskopisi .....	11
2.4. Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopisinde Molekül Titreşim Türleri .....	13
2.4.1. Gerilme titreşimi .....	13
2.4.2. Açık bükülme titreşimleri .....	14
2.4.2.1. Dalgalanma titreşimi.....	14
2.4.2.2. Kıvrırma titreşimi.....	15
2.4.2.3. Makaslama titreşimi.....	15
2.4.2.4. Sallanma titreşimi .....	16
2.4.3 Burulma titreşimi .....	16
2.4.4. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	17
2.5. Molekül Simetrisi ve Grup Kuramı .....	17
2.6. Simetri İşlemleri.....	18



2.6.1. Özdeşlik işlemi.....	18
2.6.2. Terslenme merkezi .....	19
2.6.3. Yansıma işlemi.....	19
2.6.4. Dönme işlemi.....	19
2.6.5. Dönme-yansıma işlemi.....	19
2.7. Nokta Grupları .....	19
2.8. Çok Elektronlu Sistemler için Yaklaşım Yöntemleri .....	20
2.8.1. Ab initio yöntemleri.....	20
2.8.2. Hartree-Fock yöntemi .....	21
2.8.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) .....	22
2.8.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu .....	23
2.9. Baz takımları.....	24
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>25</b>
3.1. Deneysel Detaylar.....	25
3.2. Hesaplama Yöntemleri.....	25
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>27</b>
4.1. Geometrik Analiz.....	28
4.2. Titreşimsel Analiz.....	33
4.2.1. N-H titreşimleri.....	41
4.2.2. C-H titreşimleri .....	42
4.2.3. C=O titreşimleri .....	42
4.2.4. $CF_3/C-CF_3$ titreşimleri .....	43
<b>5. SONUÇ</b> .....	<b>44</b>
KAYNAKLAR .....	45
ÖZGEÇMİŞ .....	49

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$A'$	Düzlem içi titreşim
$A''$	Düzlem dışı titreşim
$\tilde{a}$	Kutuplanma yatkinlığı
$B$	Magnetik alan
$D_e$	Molekülün ayrışma enerjisi
$E$	Özdeşlik elemanı
$E$	Enerji
$E_{B3LYP}$	B3LYP enerjisi
$E_{LYP}^C$	LYP ilgi enerjisi
$E_j$	Coulomb enerjisi
$E_T$	Kinetik enerji
$E_{B88}^x$	Becke88 değiş-tokuş enerjisi
$E_{LDA}^x$	Yerel değiş-tokuş enerjisi
$E_{B3LYP}^{xc}$	B3LYP değiş-tokuş ilgi enerjisi
$F_i$	Fock operatörü
$H$	Hamiltoniyen
$h$	Planck sabiti
$I$	Terslenme
$IR$	Kırmızıaltı ya da Infrared
$J_{ij}$	Coulomb integrali
$K_{ij}$	Değiş-tokuş integrali
$R$	Raman
$r, R$	Konum vektörü
$T$	Kıvırma, zaman, titreşim kuantum sayısı
$U$	Potansiyel enerji
$V_{as}$	Antisimetrik gerilme
$V_s$	Simetrik gerilme
$w$	Dalgalanma
$\Gamma$	Titreşim kip sayısı
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülmesi
$\delta s$	Makaslama
$\mathcal{E}_i$	Tek elektron yörünge enerjisi
$\mathcal{E}_t$	Titreşim Enerji
$\lambda$	Dalga boyu

$\mu$	Elektrik dipol momenti, indirgenmiş kütle
$\rho$	Elektron yoğunluk matrisi
$\rho_r$	Sallanma
$\Sigma$	Yansıma
$\tau$	Burulma
$\phi$	Dalga fonksiyonu
$X_e$	Anharmoniklik sabiti
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\omega_e$	Osilasyon frekansı

### Kısaltmalar

B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
DFT	Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı
HF	Hartre-Fock
SCF	Öz Uyumlu Alan
TFT	Triflorotimin

**TABLolar LİSTESİ**

	<b>Sayfa</b>
Tablo 4.1. TFT için hesaplanmış toplam enerjiler ve enerji farkları. ....	28
Tablo 4.2. TFT molekülünün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri. ....	31
Tablo 4.3. TFT'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları. ....	37
Tablo 4.4. B3LYP/6-311++G(d,p) de dimerik TFT'nin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları ve kayma miktarları. ....	40

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Elektromanyetik dalga.....	4
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Şekil 2.3. IR cihazının blok diyagramı .....	9
Şekil 2.4. Raman Spektrometresinin Blok Diyagramı.....	12
Şekil 2.5. Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diagramı ile açıklanması .....	12
Şekil 2.6. Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının spektrumu.....	13
Şekil 2.7. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim .....	14
Şekil 2.8. Açık bükülme titreşimi .....	14
Şekil 2.9. Dalgalanma titreşimi.....	15
Şekil 2.10. Kıvrılma titreşimi.....	15
Şekil 2.11. Makaslama titreşimi.....	16
Şekil 2.12. Sallama titreşimi .....	16
Şekil 2.13. Burulma titreşimi.....	17
Şekil 2.14. Düzlem dışı açık bükülmesi.....	17
Şekil 4.1. TFT'nin optimize molekül yapısı .....	27
Şekil 4.2. Hesaplanan bağ uzunluklarının karşılaştırmalı grafiği .....	29
Şekil 4.3. Hesaplanan bağ açılarının karşılaştırmalı grafiği .....	29
Şekil 4.4. Taban durumundaki TFT'nin triflorometil grup orientasyonu ve F1-C1-C2-C3 iki düzlemlilik açı fonksiyonları için enerji eğrisi.....	33
Şekil 4.5. Katı fazdaki TFT'nin deneysel FT-IR spektrumu .....	34
Şekil 4.6. Katı fazdaki TFT'nin deneysel mikro-Raman spektrumu .....	34

Şekil 4.7. Hesaplanan IR spektrumlarının karşılaştırmalı grafiği.....	35
Şekil 4.8. Hesaplanan Raman spektrumlarının karşılaştırmalı grafiği .....	35
Şekil 4.9. Hesaplanan titreşimsel frekansların karşılaştırmalı grafiği. ....	36
Şekil 4.10. Dimerik TFT'nin optimize molekül yapısı.....	39



## 1. GİRİŞ

Spektrum önceleri ışığın renklerinin dalga boylarına göre dizilişi anlamında kullanılmıştır. 1686 yılında Newton'un bir prizmadan geçen güneş ışığının renklere ayrıldığını gözlemlemesi ile geniş bir bilim dalı doğmuştur. Spektrumu, en genel manada, parçacık ve fotonların enerjilerine, frekanslarına, dalga boylarına veya saçılma açılarına göre şiddet dağılımlarının oluşturduğu desenler olarak tanımlayabiliriz. Spektroskopi ise madde ile ışığın etkileşimini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanabilir.

Spektroskopik yöntemlerde ürün üzerine ışın gönderilir. Örneğin bu uyarıcı taneciğe veya ışığa gösterdiği tepki ölçülür. Bu yöntemlerle yapılan çalışmalarda maddenin elektromanyetik dalga yayması, saçması, saptırması genel anlamda maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi araştırılmıştır. Işımaya maruz kalan molekül içinde titreşimsel geçiş meydana gelir. Molekül içinde kimyasal bağlar, çekirdeğin düzeni gibi kimyasal özellikleri yansıttığı için molekül hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Moleküller çok sayıda atom ve elektron içerdiğinden moleküller hakkında bilgi sahibi olmamız zorlaşır. Bunu giderebilmek için kuantum kimyasal hesaplama tekniklerine dayanan bazı bilgisayar paket programları geliştirilmiştir. Bu programlardan elde edilen teorik sonuçlar, deneysel yolla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak molekül hakkında bilgi sahibi olunur.

Modifiye edilmiş nükleobazlar biyoaktivite özellik göstermelerinden dolayı ilaç tasarımı ve birçok medikal amaçlı çalışmalarda biyo-ajan olarak kullanılmaktadır. Bio-molekül türevi piridin, biyolojik aktivitelerinde dolayı klinik, ilaç ve endüstriyel araştırmalara konu olmuştur. Trifluorothymine (5-trifluoromethyluracil, 5-trifluoromethyl-1Hpyrimidine-2,4-dione)  $C_5H_3F_3N_2O_2$  kimyasal formülüne sahip, halojen katkılanmış modifiye nükleobazdır. Trifluorothymine (TFT) ve onun türevleri antitümör ve antiviral ajan çalışmalarında yaygın olarak kullanılmıştır (Srivastav *et al.*, 2010; Tandon *et al.*, 1999; Benci *et al.*, 2010). Bu yüzden son yıllarda kimyasal ve biyomedikal çalışmalar biyo-ajanlar üzerinde yoğunlaşmış olması ve literatürde

trifluorotimin molekülü üzerinde teorik çalışmaların bulunmaması bu tez çalışmasının çıkış noktasını oluşturmuştur.

Daha önceki çalışmalarda (Shanker *et al.*, 1994), 5-trifluoromethyluracil, deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları incelenmiştir. Ayrıca, deneysel tek kristal XRD çalışmaları detaylı bir şekilde ortaya konmuştur (Twamley *et al.*, 2002; Rajeswaran, 2008).

Bu tezde modifiye edilmiş urasil türevi bir nükleobaz olan trifluorotimin (5-Trifluorometilurasil,  $C_5H_3F_3N_2O_2$ ) biyo-ajanın moleküler yapısının ve titreşim frekanslarının tüm detaylarıyla deneysel ve teorik olarak ortaya konması amaçlanmıştır. Ayrıca, moleküller arası hidrojen bağlarının titreşim frekanslarına etkilerini araştırmak için TFT molekülü dimerik halde modellenmiştir. Modifiye edilmiş nükleobazlar biyoaktivite özellik göstermelerinden dolayı ilaç tasarımı ve birçok medikal amaçlı çalışmalarda biyo-ajan olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden son yıllarda kimyasal ve biyomedikal çalışmalar biyo-ajanlar üzerinde yoğunlaşmış olması ve literatürde TFT molekülü üzerine teorik çalışmaların bulunmaması bu tez çalışmasının çıkış noktasını oluşturmuştur.



## **2. KURAMSAL TEMELLER**

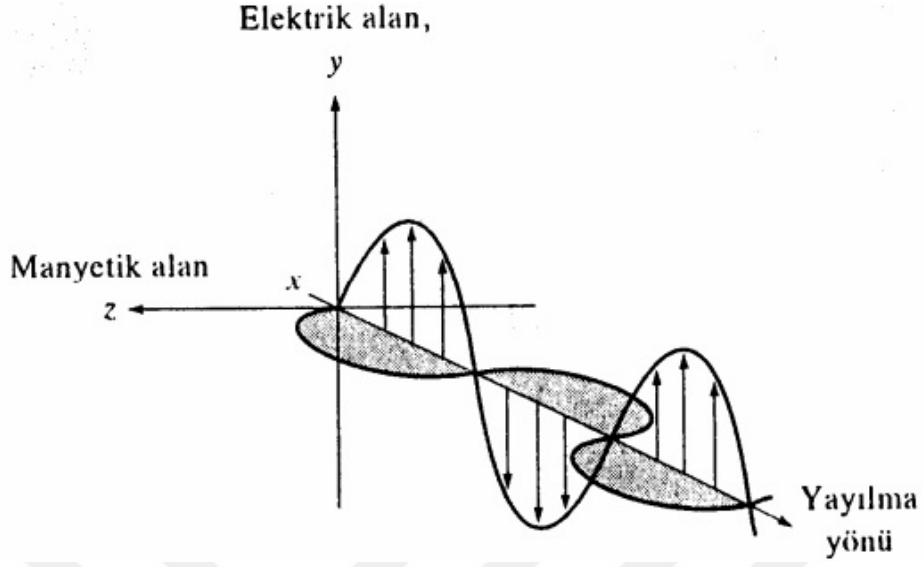
### **2.1. Spektroskopi**

Spektroskopi bilimi; canlı-cansız bütün uzayın yapıtaşı olan atomlar ile iki veya daha fazla atomun itme ve çekme kuvvetlerinin dengelendiği bir uzaklıkta bir araya gelerek oluşturdukları daha kararlı yapı olan moleküller üzerinde bilimsel inceleme yapmaktadır. Spektroskopide, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışına ölçülmekte ve yorumlanmaktadır. Bu nedenle spektroskopik çalışmalar temelde absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi olarak adlandırılmaktadır. Spektroskopik yöntemler; Atomik spektroskopi ve moleküler spektroskopi olmak üzere temelde iki gruba ayrılır.

Spektroskopik yöntemlerde ürün üzerine ışın gönderilmektedir. Işımaya maruz kalan molekül içinde titreşimsel geçiş meydana gelmektedir. Molekül içinde kimyasal bağlar, çekirdeğin düzeni gibi kimyasal özellikleri yansıttığı için molekül hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamakta ve örneğin bu uyarıcı taneciğe veya ışığa gösterdiği tepki ölçülmektedir. Bu yöntemlerle yapılan çalışmalarda maddenin elektromanyetik dalga yayması, saçması, saptırması genel anlamda maddenin elektro manyetik radyasyonla etkileşimi araştırılmaktadır (Sert, 2008; Küçük, 2009).

#### **2.1.1. Elektromanyetik spektrum**

Dalga bir ortamda yapılan bir uyarının ortam boyunca ilerlemesidir. Uyarı ne olursa olsun cisim uyarıyı alır ve ona göre tepki verir. Ortam ihtiyacına göre dalgalar “mekanik dalga” ve “maddesel dalga” olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa mekanik dalga, ortama ihtiyaç duymuyor ise elektromanyetik dalga denilmektedir.

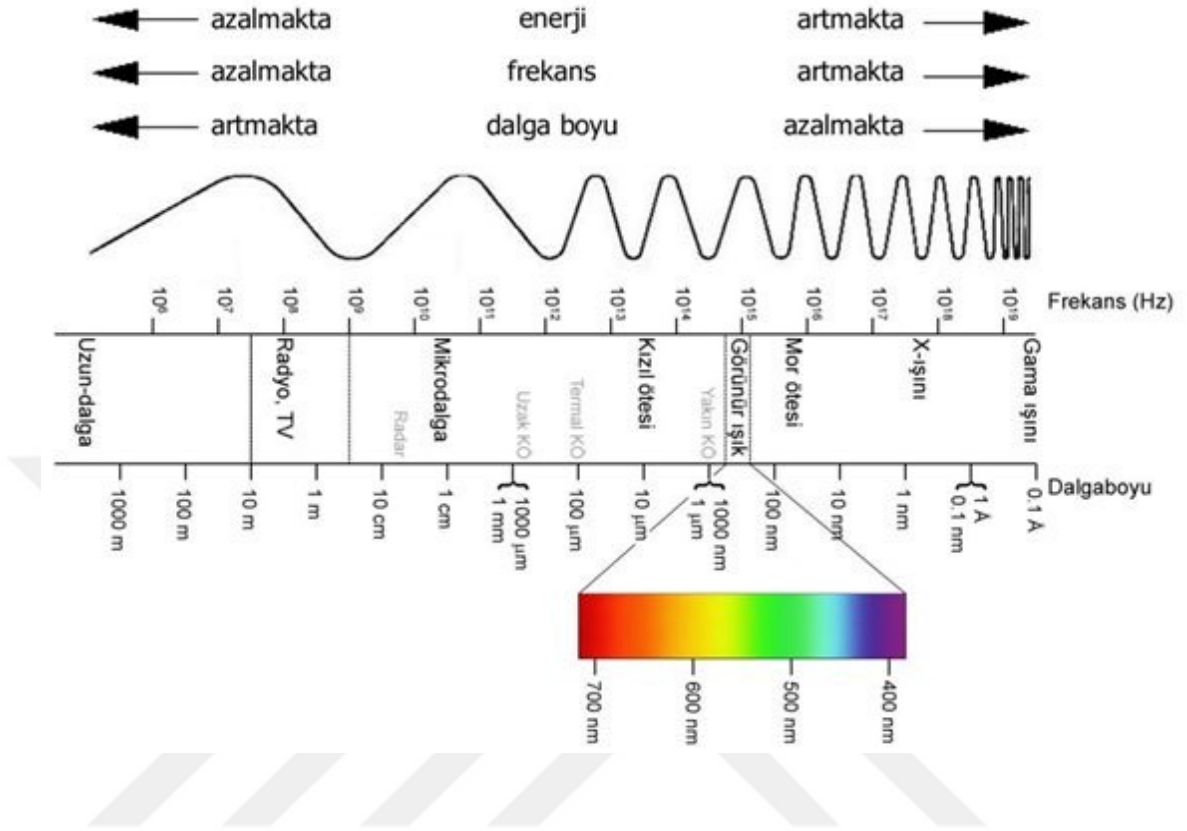


**Şekil 2.1.** Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalga, bir kaynaktan çıkan herhangi bir yansıma ya da kırılma olmadığı zaman doğru yollar boyunca yayılan basit harmonik dalgalardır. Bunlarda ilerleyen, elektrik ve manyetik alanlardır. Hep birbirine dik olarak titreşen elektrik ve manyetik alanlardan oluşur.

Madde elektromanyetik dalganın alanlarından biriyle etkileşerek spektrum verir. Eğer elektrik alanı ile etkileşiyorsa elektrik dipol geçişi, manyetik alanı ile etkileşiyorsa manyetik dipol geçişi meydana gelir Elektromanyetik dalganın yayılma doğrultusu, titreşim doğrultusuna dik olduğundan enine dalgalardır. Enine dalgaların yayılması için bir ortam gerekmez ve ışık hızıyla yayılırlar (Sert, 2008; Küçük, 2009).

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesinde bulunduğu frekans bölgesine göre çeşitli spektrum seviyelerinde incelenir. Bir elektromanyetik spektrumundaki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sıralanırsa; radyo dalgaları, mikrodalga, kırmızıaltı, görünür bölge, morötesi, x-ışınları ve gamma-ışınları olarak sıralanmaktadır.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

### 2.1.1.1 Radyo dalgaları

$3 \times 10^6$  -  $3 \times 10^{10}$  Hz; 10 m - 1 cm dalga boyu bölgesidir. Çekirdek magnetik rezonans (*QMR*) ve elektron spin rezonans (*ESR*) spektroskopileri olarak bilinir. İçerilen enerji değişimi bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesinden dolayı olur ve 0,001 - 10 joule/mol mertebesindedir. İletken tellerden geçen ivmeli yüklerin sonucudur. TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilmektedir (Sert, 2008; Küçük, 2009).

### 2.1.1.2. Mikrodalgalar

Mikrodalga bölgesi UHF (ultra high frequency) adı ile de bilinmektedir. 0,3 m'den  $10^{-3}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $10^{-9}$  Hz'den  $3 \times 10^{11}$  Hz'e kadar frekanslara

sahiptirler. Bu dalgalar, atomik ve moleküler yapının ayrıntılarının çözümlenmesinde olduğu kadar, radarlar ve diğer iletişim sistemlerinde de kullanılmaktadır. Bu dalgalar da elektronik aygıtlar tarafından üretilmektedir. Kısa dalga boylarından dolayı, havacılıkta kullanılan radar sistemleri ve maddenin atomik ve moleküler parametrelerinin incelenmesi için çok uygundur. Mikrodalga fırınlar, bu dalgaların evlerimizdeki ilginç uygulamasını temsil eder.

### 2.1.1.3. Kızılötesi dalgalar

$10^{-3}$  m'den  $7,8 \times 10^{-7}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $3 \times 10^{11}$  Hz'den  $4 \times 10^{14}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Bu bölge üçe ayrılır:  $10^{-3}$  m'den  $3 \times 10^{-5}$  m'ye uzak kızılötesi,  $3 \times 10^{-5}$  m'den  $3 \times 10^{-6}$  m'ye orta kızılötesi,  $3 \times 10^{-6}$  m'den  $7,8 \times 10^{-7}$  m'ye yakın kızılötesi adı verilmektedir. Bu dalgalar, moleküller ve sıcak cisimler tarafından üretilmektedir. Endüstri, tıp, astronomi v.b., alanlarda çoklukla kullanılırlar. Spektrumun bu bölgesi "İnfrared ışınları" olarak da isimlendirilmektedir. Uzak infrared dalgaları ısısal özelliğe sahiptirler (Sert, 2008; Küçük, 2009).

### 2.1.1.4. Görünür ışık dalgaları

Gözün retinasının duyarlı olduğu dalga boylarıyla sınırlanan oldukça dar aralıkta bulunurlar. Elektromanyetik dalganın sadece çıplak gözle görülebilen kısmına karşılık gelen bu dalgalar  $7,8 \times 10^{-7}$  m'den  $3,8 \times 10^{-7}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $4 \times 10^{14}$  Hz'den  $8 \times 10^{14}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Işık; elektronların, atom ve moleküllerin içindeki hareketleri sonucu üretilir. Işığın gözde oluşturduğu renk adı verilen çeşitli duyular, elektromanyetik dalganın frekans ve dalga boyuna bağlıdır.

### 2.1.1.5. X-ışınları

$10^{-9}$  m'den  $6 \times 10^{-12}$  m'ye kadar dalga boylarına ve  $3 \times 10^{17}$  Hz'den  $5 \times 10^{19}$  Hz'e kadar frekanslara sahiptirler. Dalga boylarından daha ziyade enerjileri ile temsil edilmektedirler. Işımlar, bir dalga etkisinden daha çok parçacık etkisi göstermektedir.

X ışınları yaygın olarak x ışını tüplerinde ve son zamanlarda büyük hızlandırıcılarda üretilmektedirler. Bunlar, özellikle madde içine girme özellikleri bakımından kullanılırlar. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılmaktadırlar. Çünkü x ışınlarının dalga boyları kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ( $1\text{\AA}$ ) boyutundadır. Bir X ışınları demeti saydam olmayan bir cisimden geçerken, yavaş yavaş enerjisini bırakır. Soğurulan enerji geçilen kalınlıkla artar; enerji kaybı, ışınların dalga uzunluğunun (dalga boyu kısa ışınlar daha çok nüfuz edebilir) ve geçilen elemanın atom numarasının küpü ile (ağır elementler daha çok enerji yutar) doğru orantılıdır. Eğer söz konusu elementin soğurma tayfi incelenirse, dalga boyunun bazı değerleri için ani değişimlere uğradığı görülmektedir. Bu özel değerler, atom çekirdeğini çevreleyen farklı elektronların enerji seviyeleri ile ilgilidir. Bu sebeple X ışınlarının tayfları incelenerek atomların yapısı kesinlikle tespit edilebilmektedir (Sert, 2008; Küçük, 2009).

#### **2.1.1.6. Gamma-ışınları**

Gamma-ışınları, elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalga boyuna sahip olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar. Bu dalgalar, radyoaktif atomlar veya nükleer patlamalar sonucu oluşmaktadır.  $10^{-10}\text{ m}$ 'den  $10^{-14}\text{ m}$ 'ye kadar dalga boylarına ve  $3 \times 10^{18}\text{ Hz}$ 'den  $3 \times 10^{22}\text{ Hz}$ 'e kadar frekanslara sahiptirler. Işığın en enerjik biçimine sahip olup evrenin en sıcak bölgeleri tarafından üretilmektedir. Süpernova patlamaları, nötron yıldızları, pulsalar ve kara delikler gökyüzünde oluşan gamma-ışık kaynaklarını oluşturmaktadırlar. Görünür ışık ve x-ışınımından farklı olarak gamma-ışınları, aynalar tarafından yakalanamaz ve yansıtılamazlar. Gamma-ışınları, evrenin çok uzak noktalarından bizlere kadar gelebilmektedir. Bunlar sadece Dünya atmosferi tarafından soğurulmaktadır. Atmosferimiz zararlı gamma ışınlarına göre bizi koruma görevi yapmaktadır. Gama-ışınları canlı hücreleri öldürebilmektedir. Bu özelliği tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için tedavi amaçlı kullanılmaktadır.

## 2.2. IR Spektroskopisi

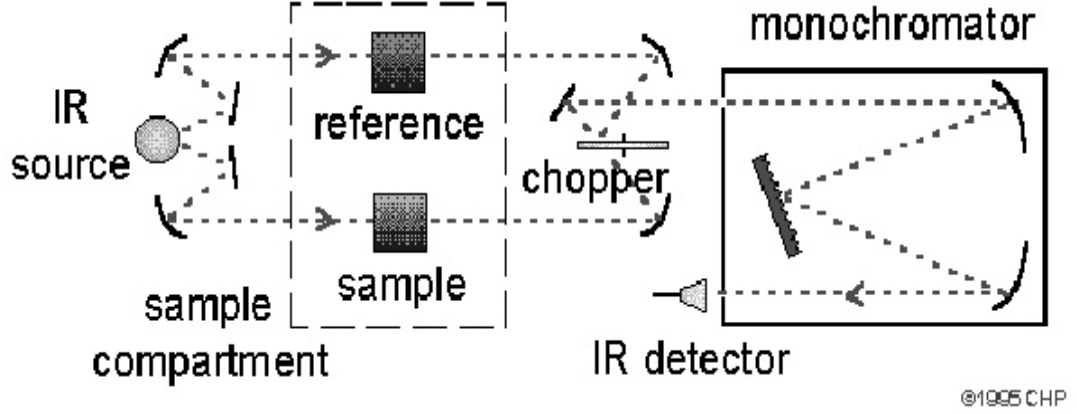
Moleküllerin titreşim enerji ve dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemlerden biridir. Kırmızı-Altı bölgedeki tüm frekanslarda ışın gönderilmiş bir örneğin soğurduğu frekansların ölçülmesi esasına dayalı bir tekniktir. Elektromanyetik dalgalar moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere neden olmaktadır.

Çalışma İlkesi: Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000  $\mu\text{m}$  dalga boylu veya 12800 – 10  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayamaktadır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilmektedir.

İnfrared bölgesi üçe ayrılır:

- 1- Yakın (0.78  $\mu\text{m}$ -2.5  $\mu\text{m}$ )
- 2- Orta (2.5  $\mu\text{m}$ —25  $\mu\text{m}$ )
- 3- Uzak infrared (25  $\mu\text{m}$ —1000  $\mu\text{m}$ )

Genellikle  $4000\text{cm}^{-1}$  ile  $400\text{cm}^{-1}$  arasında kalan orta IR bölgesi kullanılmaktadır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemli olmaktadır. Cihazın blok diagramı çift ışın yollu tip için aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.3. IR cihazının blok diyagramı

Işın Kaynağı: Infrared ışın kaynağı olarak 1700-2000 °C'ye kadar ısıtılmış iyi bir siyah cisim özelliği taşıyan maddeler kullanılmaktadır. Nernst ve glober çubukları bu özelliktedir. Nernst çubuğu toryum oksit, seryum oksit, zirkonyum oksit gibi nadir toprak oksitlerinin iyi bir bağlayıcı ile pişirilmeleri sonucu elde edilmektedir. Globar çubuğu ise, silisyum karbürden yapılır nernst çubuğundan daha iyi sonuç vermektedir (Sert, 2008; Küçük, 2009).

Işın Şiddet Ayarı: Infrared cihazında referans maddesinden geçen ışın şiddeti ile örnekten geçen ışın demetinin şiddeti ayarlanmaktadır.

Analiz Örneği: Infrared spektroskopisinde spektrumu alınacak numune katı, sıvı, çözelti ve gaz haline getirilerek alınmaktadır. Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle Nujol (sıvı parafin) veya hegzaklorobütadien ya da potasyum bromür içinde alınmaktadır. Bu maksatla madde iyice toz haline getirilmektedir. Işının yansımaları veya dağılmasını önlemek amacıyla maddenin parçacıklarının boyutları kullanılan ışınların dalga boyundan daha küçük olması gerekmektedir.

Katı maddelerin IR spektrumları alınmadan önce bir yardımcı madde ile (potasyum bromür gibi) disk haline getirme tekniği uygulanabilir veya bir havan da iyice ezilen spektrumu alınacak katı numune üzerine Nujol denilen saf parafinden bir iki damla damlatılır, iyice karıştırıldıktan sonra sodyum klorür veya potasyum bromür diskinin

üzerine akıtılmaktadır. Bir çözeltinin spektrumunu almak için en iyi yol onu uygun bir çözücüde çözelti haline getirmektir. Bunun için maddenin oldukça derişik bir çözeltisi olması gerekmektedir. (%0,1 ile 10 gibi) çözeltileri koymak için kullanılan numune kaplarının ışın demetini geçiren pencereler sodyum klorür, lityum florür gibi suda çözünen maddelerden yapıldığından kullanılan çözücü numune kaplarını çözmemelidir. Bu yüzden IR’de çözücü olarak su kullanılmaz ve spektrumu alınacak maddelerin de nem içermemesi gerekir. Sıvıların IR spektrumları sıvı halde veya uygun bir çözücüde çözelti haline getirilerek alınabilmektedir. Eğer uygun bir çözücü yoksa potasyum bromürden yapılan bir disk üzerine küçük bir damla alınarak spektrumu çekilebilmektedir. Gazların IR spektrumları ve düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin spektrumları özel olarak vakuma dayanıklı numune kaplarında alınmalıdır (Sert, 2008; Küçük, 2009).

Monokromatör: Monokromatör olarak hem prizma hem de optik ağ kullanılabilir. Cam ve kuartz IR bölgesinde ışığı iyi geçirmediğinden prizma ve mercek gibi optik yapımında cam ve kuartzdan yapılan prizma ve şebekelerin yerine bu bölgede geçirgen olan bazı kristal tuzlar kullanılır, örneğin NaCl gibi. Monokromatör yapımında kullanılan kristal tuzlarının geçirgen oldukları dalga boyu aralıkları birbirinden farklıdır. IR bölgesinde monokromatör olarak kullanılan şebeke daha üstündür. Çünkü şebekelerin genel olarak yüksek frekanslarda ayırma güçleri daha iyidir. NaCl nem çekici olduğundan optik kısımların nemden korunmaları gerekir. IR bölgede mercek yapımı için az madde bulunduğundan, IR-spektrometrelerinde mercek yerine iç bükey ayna kullanılır.

Dedektör: IR bölgesinde ışının ısı etkisine dayalı termal dedektörler veya yarı iletken kristallerden yapılan ve foto iletkenliğe dayalı dedektörler kullanılmaktadır. En çok kullanılan termal dedektörler; ısı (termo) çift (thermocouple), bolometreler ve Golay hücreleridir. Golay dedektör aslında duyarlı bir gaz termometresidir. Dedektör içine hapsedilmiş gazın, üzerine düşen ışınların etkisi ile gazın ısınması sonucu oluşan basınçtaki artışın elektrik sinyaline çevrilmesi ile ölçüm yapılmaktadır.



### 2.3. Raman Spektroskopisi

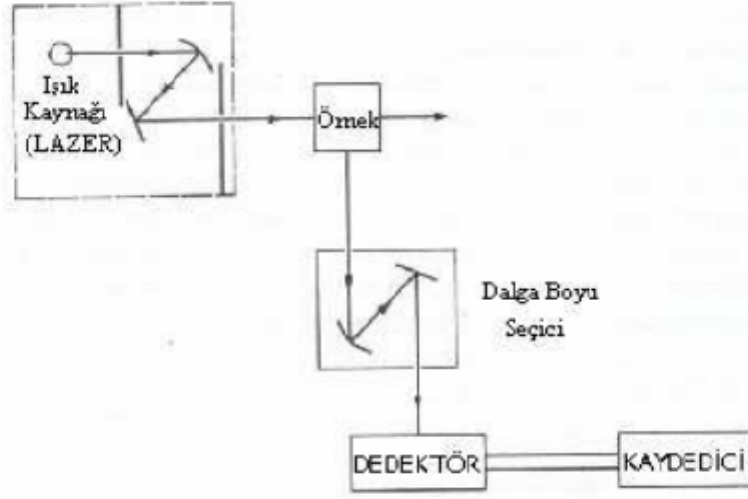
Moleküllerin titreşim enerji ve dalga sayılarının belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Moleküllerin görünür ve yakın kırmızı-altı bölgesinde, soğurma bandlarından birine denk gelmeyen tek frekanslı bir elektromanyetik dalga ile ışınlanması ve saçılan elektromanyetik dalganın incelenmesi esasına dayanan bir tekniktir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisindeki değişim molekülün titreşim veya dönü enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Bu nedenle Raman saçılması bize moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntemde madde ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar, yani Raman kaymaları ölçülerek moleküllerin titreşim frekansları belirlenmektedir. Bir Raman saçılma spektrumunda gözlenen bandlar şunlardır: Spektrumda şiddetli band veren ve gelen ışınım ile aynı frekansa sahip olan saçılan ışınların oluşturduğu Rayleigh çizgisi, gelen ışınım frekansından daha küçük frekansa sahip saçılan ışınların oluşturduğu Stokes çizgileri, gelen ışınım frekansından daha büyük frekansla saçılan ışınımına ait antistokes çizgileri

$$\nu_{\text{gözlenen}} = \nu_{\text{gelen ışınım}} \pm \nu_{\text{molekül}} \quad (2.1)$$

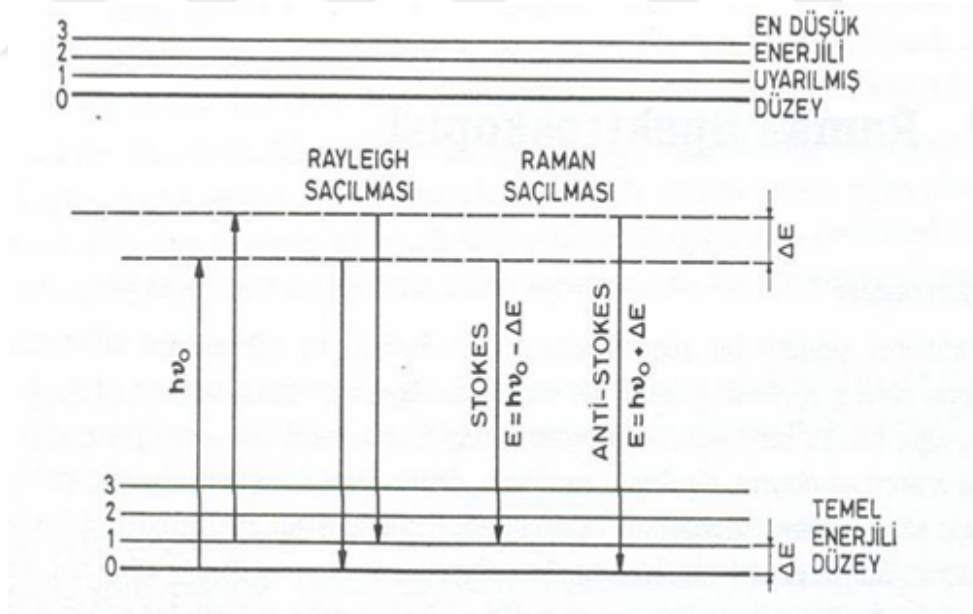
$\nu_{\text{gözlenen}}$  : saçılan ışınımın frekansı,

$\nu_{\text{gelen}}$  : ışınım saçılma olayında kullanılan monokromatik ışınım frekansını

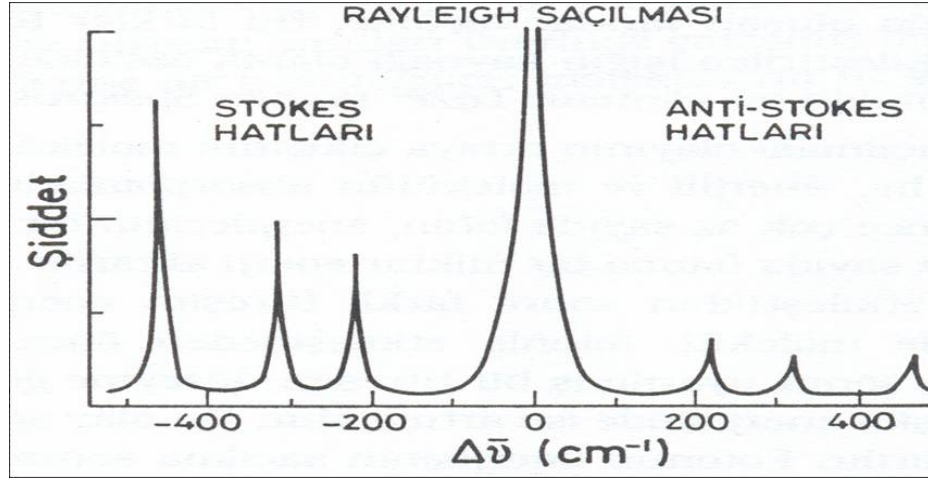
$\nu_{\text{molekül}}$  : kuantize elektronik titreşim veya dönüş enerjilerinden herhangi birisini veya ikisini temsil etmektedir (Sert, 2008; Küçük, 2009).



Şekil 2.4. Raman Spektrometresinin Blok Diyagramı (Gören, 2009)



Şekil 2.5. Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diagramı ile açıklanması (Kahraman, 2007)



**Şekil 2.6.** Stokes ve anti-stokes türü Raman saçılması olaylarının spekturumu (Kahraman, 2007)

#### 2.4. Kırmızıaltı ve Raman Spektroskopisinde Molekül Titreşim Türleri

Çok sayıda atomdan oluşan bir molekülün titreşim hareketi aşağıdaki başlıklar altında inceleyebiliriz.

##### 2.4.1. Gerilme titreşimi

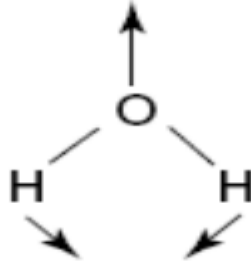
Gerilme titreşiminde moleküldeki bağlarda uzama ya da kısılma hareketi görülmektedir. Bu titreşim simetrik gerilme titreşimi ve asimetrik gerilme titreşimi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Simetrik gerilmede moleküldeki tüm bağlar aynı anda uzar veya aynı anda kısılar. Asimetrik gerilmede ise moleküldeki bağlardan bir veya birkaçı uzarken, diğerleri kısılar. Simetrik gerilme hareketi  $\nu_s$ , asimetrik gerilme hareketi  $\nu_{as}$  ile gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Simetrik ve asimetric gerilme titreşim

#### 2.4.2. Açık bükülme titreşimleri

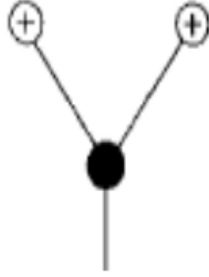
Çok atomlu moleküllerde gerilme titreşimine ek olarak bağ açılarının da değişebileceği (bükülme titreşimi) durumlar söz konusudur. Açık bükülme titreşimleri  $\delta$  ile gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Açık bükülme titreşimi

##### 2.4.2.1. Dalgalanma titreşimi

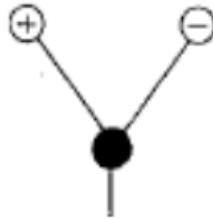
Herhangi bir düzlemde denge konumunda bulunan atomların bu düzleme dik hareket ederek molekülü dalgalandırmasıdır. Dalgalanma hareketi,  $w$  ile gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Dalgalanma titreşimi

#### 2.4.2.2. Kıvrma titreşimi

Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde atomların bağ doğrultusuna dik hareket ederek bağların bükülmesi hareketidir. Burada bağlarda herhangi bir deformasyon olmamaktadır. Kıvrma hareketi,  $t$  ile gösterilir.



Şekil 2.10. Kıvrılma titreşimi

#### 2.4.2.3. Makaslama titreşimi

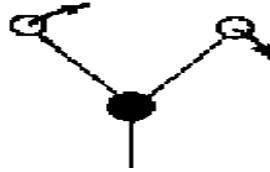
İki bağ arasındaki açının birbirine zıt hareket eden bağlarla daralıp genişlemesi hareketidir. Makaslama hareketi  $\delta_s$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri, birbirine zıt konumda hareket ederler. Makaslama hareketi, açı bükülmenin değişik bir biçimi olduğundan,  $\delta_s$  ile gösterilir.



**Şekil 2.11.** Makaslama titreşimi

#### 2.4.2.4. Sallanma titreşimi

Açı bükülme hareketinin özel bir durumudur. Yer değiştirme vektörü, birbirini izleyen yöndedir. İki bağ arasındaki ya da, bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açısının değeri değişmez kalır. Sallanma hareketi,  $\rho_r$  ile gösterilir.



**Şekil 2.12.** Sallama titreşimi

#### 2.4.3 Burulma titreşimi

İki düzlem arasındaki açının, bir bağ ya da açığı bozarak, periyodik değişim gösteren titreşim hareketidir. Burulma hareketi  $\tau$  ile gösterilir.

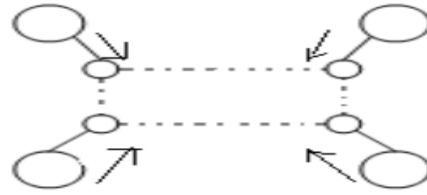


Şekil 2.13. Burulma titreşimi

#### 2.4.4. Düzlem dışı açılı bükülmesi

Düzlem dışı açılı bükülmesi, açılıp kapanan bir şemsiye gibi, atomların içe ve dışa doğru hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir.

Genellikle kapalı halka oluşturan moleküllerde görüldüğünden hareketin biçimsel özelliğinden dolayı bu titreşime şemsiye titreşimi de denir. Düzlem dışı açılı bükülme hareketi  $\gamma$  gösterilir (Gans, 1971; Willock, 2009; Bishop, 1973; Gündüz, 2002).



Şekil 2.14. Düzlem dışı açılı bükülmesi

#### 2.5. Molekül Simetrisi ve Grup Kuramı

Harmonik ve anharmonik yaklaşım atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını inceleyerek, dalga fonksiyonlarına ve enerjilerine ulaşır. Schrödinger denkleminin çözülmediği durumlarda ise, molekül simetrisi kullanılır. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak birbirleri arasındaki ortak özellikleri bulunabilir.

Bir molekülün geometrisi, kararlı haldeki atomlarının uzaydaki yerleşimlerini yani molekülün uzay yapısını ifade eder. Her atomun elektron bulutu, çekirdeğine bağlı olduğundan; moleküllerin içerdiği çekirdeklerin uzayda birbirlerine göre konumları belirlenerek, molekül içindeki elektron bulutu hakkında bilgi edinilir. Çekirdek neredeyse elektron bulutu oradadır ve bu yaklaşımdan yola çıkarak molekül, atom çekirdeklerinin yer aldığı maddesel noktalar grupları olarak tasvir edilir (Şahin, 2008). Böylece moleküllerdeki çekirdeklerin yerleşimini yani konfigürasyonunu belirten özel gruplar oluşturulmuştur.

Her grubun kendine özgü bir takım simetri özellikleri vardır. Diğer bir deyişle, her gruba belli simetri işlemleri uygulanabilir. Simetri işlemi sonunda, molekülün kütle merkezi yer değiştirmez ve molekülün son durumu, ilk durumundan ayırt edilemeyecek bir duruma gelir.

Simetri işlemleri, yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar. Simetri işlemleri herhangi bir noktaya göre, herhangi bir eksen etrafında veya herhangi bir düzleme göre uygulanabilir. Bunlara simetri elemanları denir. Yani, simetri elemanları noktasal, çizgisel ve düzlemsel olmak üzere üçe ayrılır.

## **2.6. Simetri İşlemleri**

### **2.6.1. Özdeşlik işlemi**

Özdeşlik işlemi, her molekülün sahip olduğu bir simetri işlemidir. Bir molekülü, kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında,  $360^\circ$  döndürürsek molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişme olmaz.



### 2.6.2. Terslenme merkezi

Bir molekülde başlangıç olarak kütle merkezi alındığında, atomların  $x,y,z$  olan koordinatları  $-x-y-z$  olacak biçimde değiştiğinde, molekül başlangıç durumuyla aynı hale geliyorsa molekül terslenme işlemine sahiptir.

### 2.6.3. Yansıma işlemi

Bu işlemde yansıma elemanı olarak molekülün kütle merkezinden geçen bir düzlem kullanılır. İşlem sonunda molekül aynı kalır. Molekülün kendi düzlemi ile üst üste gelen simetri düzlemi yatay düzlem ( $a_h$ ), kendi düzlemine dik olan simetri düzlemi dikey düzlem yani ( $u_v$ ) olarak isimlendirilir. Asal ekseni içeren, açığırtaylardan geçen yansıma düzlemi ise ( $u_d$ ) ayna düzlemi olarak isimlendirilir.

### 2.6.4. Dönme işlemi

Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında saat yönünde  $360 / n$  derece döndüren ve sonata molekülü değiştirmeyen işlemdir. Bu eksen molekülün  $n$ -katlı dönme eksenidir. En yüksek katlı dönme olduğu eksen esas eksenidir.

### 2.6.5. Dönme-yansıma işlemi

Molekülü belli bir eksen etrafında hem döndüren, hem de belli bir düzlemden yansıtan ve sonuçta molekülü aynı konumuna getiren simetri işlemidir.

## 2.7. Nokta Grupları

Birçok molekül simetri özelliği sergilemektedir ve her molekülün kendine ait simetri özelliklerini tamamlayan bir grup simetri işlemi vardır. Bu simetri işlemleri, iki işlemin çarpımı bir grup çizelgesiyle verildiği nokta gruplarını oluşturur. Gruba ait özelliklerin

matematiksel ifadesi olan grup kuramı, molekül yörüngeleri, titreşimleri ve moleküllerin başka özelliklerinin bulunmasında kullanılır. Her nokta grubu için özel karakter çizelgeleri vardır. Bu çizelgeler yardımıyla molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinilir. Örneğin, karakter çizelgeleri yardımıyla kırmızıaltı ve Raman titreşimlerinin hangilerinin aktif olduğu bulunabilir. Eğer normal modun simetri türleri  $x, y, z$  formlarından herhangi biriyle aynı ise bu modda İnfrared aktiftir. Normal modun simetri türleri  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$  formlarından biriyle aynı ise, Raman aktiftir. Yani, karakter çizelgeleri ile moleküllerin titreşim türlerinin hangi indirgenemez gösterimleri içerdiği bulunarak aktiflikleri belirlenir (Willock, 2009; Bishop, 1973).

## 2.8. Çok Elektronlu Sistemler için Yaklaşım Yöntemleri

Teorik fizik, fiziğin matematiksel yöntemleriyle tanımlar. Hesaplamalı fizik ise teorik fizikçiler tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar, böylece deneysel ile teorik arasında bir köprü kurar. Bu bağlantı sayesinde çok elektronlu atom ve molekül sistemleri hakkında bilgi sahibi olabilmemiz mümkündür. Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için farklı yöntemler vardır. Bunlardan biride *ab-initio* yöntemidir.

### 2.8.1. Ab initio yöntemleri

Ab-initio, Latince'de "başlangıçtan itibaren" anlamına gelmektedir. GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO, CACHE vs. gibi programlar ab-initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı programlardır.

Hiçbir deneysel veri kullanmaksızın atomik ve moleküler sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak hesaplanmasında Ab-initio hesaplama teknikleri kullanılır. Hesaplamalarda deneysel verilere ihtiyaç duyulmaması ve tamamıyla teorik olması deneyçilerin çalışmalarını mukayese etme olanağı sağlamaktadır. Kuantum

mekaniğine dayanan bu yöntemlerde molekülün yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Ab-initio yöntemlerinde deneysel parametler kullanılmaz Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya ondan büyüktür. Geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır. Deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Ama pahalı bir yöntem olup bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza kaplar. Ab-initio hesaplamalarında en çok kullanılan fonksiyonlar Slater tipi yörüngeler (STO) ya da Gaussian tipi yörüngeler (GTO)'nin çizgisel birleşimleridir. Dalga fonksiyonu, atom yörüngelerinin çizgisel birleşimlerinden ya da daha fazla olarak kullanılan bazı fonksiyonlarının çizgisel birleşmesinden oluşur (Atkins, 1996; Foresman and Frish, 1996; Sert, 2008; Küçük, 2009)

Bütün Ab-initio hesaplamaları temelde zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerini yaklaşık yöntemlerle çözmeyi amaçlamaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamakta karşılaşılan zorluklar nedeniyle Schrödinger denkleminin çözümü imkansız hale gelmektedir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemleri kuantum mekaniksel olarak incelerken bir dizi yaklaşık metodlar kullanılmaktadır.

Ab-initio yöntemlerinde kullanılan iki farklı matematiksel yaklaşıklık Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu kuramı (DFT) yöntemleri bu çalışmada kuramsal hesaplamaların yapılması için kullanılmıştır.

### **2.8.2. Hartree-Fock yöntemi**

Hartree modelinde, yapılan çalışmalar molekül içindeki elektronun diğer elektronların oluşturduğu potansiyel altında hareket ettiği varsayılmaktadır.

Bu yöntem öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak bilinmektedir. Elektronların yer değişimi dikkate alınmadan Hartree tarafından ortaya atılmış, Fock tarafından ise bu

eksiklik dikkate alınıp yöntem geliştirilmiş olup ab-initio metotlarına temel oluşturmuştur. Bu teori çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Bu yöntemde molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içerisinde hareket edeceği kabul edilmektedir. Molekülün dalga fonksiyonu bazı fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Schödinger dalga denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir. En uygun enerji öz değerleri ve frekansları hesaplanır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortak potansiyel enerji bulunur. Bu işlem atomdaki elektronlar için tekrarlanır ve geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunur. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama potansiyel hesabı için kullanılır ve hesaplamalar tekrar yapılır. Bu döngü, minimum enerji verene kadar devam eder (Sert, 2008; Küçük, 2009).

### 2.8.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

Ab-initio yöntemleri, Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ile başlar. Böyle hesaplamaların sonuçları güvenilirdir. Fakat en büyük eksikliği yapılacak olan hesaplamaları büyük moleküllerde kolaylıkla uygulanamaz olmasıdır. Yoğunluk fonksiyonu metodu (DFT) alternatif bir yol sağlar. DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisiyi elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür. DFT hesaplamaları 100 veya daha fazla ağır atomlu moleküllerde yapılabilir. Yaygın olarak kullanımına başlanan ve Yoğunluk Fonksiyonu Kuramı (DFT) denilen bir yöntem daha çekici olmuştur. DFT modelinin en büyük üstünlüğü, hesaplamalarda çok fazla atomun kullanılabilir olmasıdır. DFT modelinde temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu  $\rho$  ya bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji  $E(\rho)$  ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir.

1964'te Pierre Hohenberg ve Walter Kohn, taban durumda katmerli (dejenere) olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektron özelliklerini taban durumda elektron olasılık yoğunluğuna  $p(x,y,z)$  bağlı olarak hesaplamayı başardılar (Hohenberg, 1964).

DFT modelinde, elektron ilgisi (korelasyonu) yani bir molekül sistemindeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki verme ve birbirlerinin yönünden uzak durmaya eğilimli olması etkisini kapsar. HF modelini incelerken bir sistemin toplam enerjisini,

$$E^{HF} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E^{değ.-tokuş} \quad (2.2)$$

olarak ifade etmiştik. Burada,

$E^{iç}$  çekirdekle tek elektronun etkileşme enerjisi,

$E^{çekirdek}$  çekirdeğin konumu için çekirdekler arası itici enerji,

$E^{Coulomb}$  elektronlar arasındaki itme enerjisi ve son olarak

$E^{değ.-tokuş}$ , spin ilgilerini (korelasyonlarını) hesaba katan enerjidir.

DFT modelinde,  $E^{iç}$ ,  $E^{çekirdek}$ ,  $E^{Coulomb}$  enerjileri aynen yer alırken,  $E^{değ.-tokuş}$  yerine elektronun yoğunluk matrisi  $E^{değ.-tokuş}$  'nin fonksiyonu olarak hesaba katılan  $E_{XC}$  'nin ilgi enerjisi kullanılır (Mueller, 2001).

Buna göre DFT modelinde enerji ifadesi,

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{XC}[\rho] \quad (2.3)$$

olmaktadır. Değiş-tokuş ve ilgi enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur. Buna yerel yoğunluk fonksiyonu kuramı yaklaşımı denir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994).

#### 2.8.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu

Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock teorisi, değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için

uygun bir ifade verir. Sadece Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, moleküllerin değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için yalnız Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır (Sert, 2008; Küçük, 2009).

## 2.9. Baz Takımları

Gaussian 03 paket programı içerisinde yer alan baz takımlarını açıklayabilmek için yeniden bir molekülün yörüngelerinin matematik gösterimi olarak baz takımlarını ele almak yararlı olacaktır. Bilindiği üzere her elektron uzayda belirli bir bölgede bulunur. Ancak baz takımlarının genişlemesi elektron üzerindeki kısıtlamayı azaltır ve molekül yörüngeleri gerçek değerlerine yaklaşırlar. Baz fonksiyonları, Gaussiyen fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden oluşurlar. Bu çizgisel birleşimlere, sıkıştırılmış baz fonksiyonları denir ve bunları oluşturan Gaussiyen fonksiyonları da ilkel fonksiyonlar adı verilir. Tek bir Gaussiyen fonksiyondan oluşmuş baz fonksiyonuna, sıkıştırılmış baz fonksiyonu denir (Sert, 2008; Küçük, 2009).

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Deneysel Detaylar

TFT molekülü FT-IR ve Raman spektrumlarının deneysel olarak elde edilmesi amacıyla Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. KBr diskinin FT-IR spektrumları ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) oda sıcaklığında  $4\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir çözünürlükle Pelkin-Elmer marka FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. TFT molekülünün ( $100-4000\text{ cm}^{-1}$ )  $\mu$ -Raman spektrumları oda sıcaklığında Jasco NRS-3100 marka Lazer Raman spektrometresiyle kaydedilmiştir.  $785\text{ nm}$  dalgaboylu çizgisel yeşil lazer uyarma için kullanılarak 25 taramanın toplamı ile spektrum elde edilmiştir.

#### 3.2. Hesaplama Yöntemleri

Gaussian 03 paket programı bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, titreşim spektrumları, IR ve Raman şiddetleri gibi değerleri hesaplamaya yarayan bir paket programıdır. Bu paket programda hesaplamalar ab-initio ve semi-empirik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir ve programda pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. En çok kullanılanları: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke Tipi 3-Parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) olup Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır (Sert, 2008; Küçük, 2009).

Bu paket programına GaussView programı da dahil edilmiştir. GaussView programı, Gaussian programında hesaplanmış olan sonuçların azalizi ve diğer görselleştirmeler için kullanılmaktadır. Bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini ve giriş verilerini oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan verir.

Bu tez çalışmasında, TFT'nin optimize yapı parametreleri ve harmonik titreşim frekansları  $6-311++G(d,p)$  ve  $6-31++G(d,p)$  temel setli yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP) ve ab initio Hartree-Fock (HF) metotları kullanılarak hesaplandı.

Hesaplamalarda Gaussian 03 paket programı kullanıldı. Hesaplanan harmonik frekanslar sırasıyla 6-31++G(d,p) temel setindeki HF ve B3LYP seviyeleri için 0,8900 ve 0,9600, 6- 311++G(d,p) temel setindeki HF ve B3LYP seviyeleri için 0,9050 ve 0,9614 skala faktörleri ile çarpıldı (Pekparlak, 2010; Young, 2001). Ayrıca, VEDA 4 programı kullanılarak, hesaplanan frekansların temel titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımı (PED) açıklanmıştır (Jamróz, 2004).

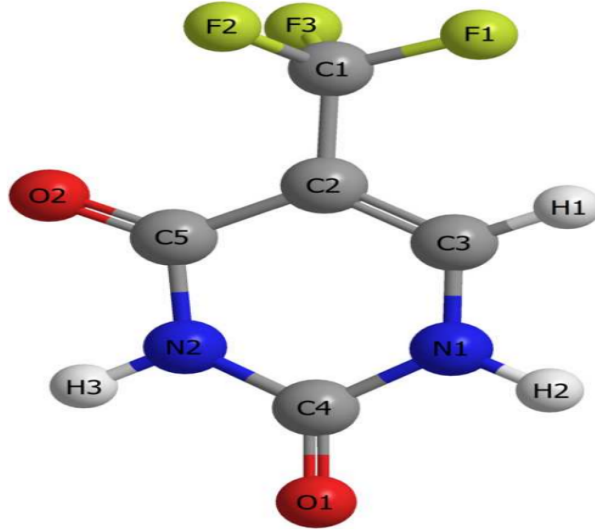




#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, modifiye edilmiş urasil türevi bir nükleobaz olan triflorotimin (5-Triflorometilurasil,  $C_5H_3F_3N_2O_2$ ) biyo-ajanının moleküler yapısının ve titreşim frekanslarının tüm detaylarıyla deneysel ve teorik olarak ortaya konması için çalışmalar yapılmıştır. Modifiye edilmiş nükleobazlar biyoaktivite özellik göstermelerinden dolayı ilaç tasarımı ve birçok medikal amaçlı çalışmalarda kullanılmaktadır.

TFT optimize molekül yapısı atom sayı planı ile birlikte Şekil 4.1. gösterilmiştir. Şekil 4.1. görüldüğü 15 atoma sahip bir moleküldür. 15 atomun üç kartezyan kaymaları, 45 iç ve 39 normal titreşim modu sağlar.



Şekil 4.1. TFT'nin optimize molekül yapısı

TFT molekülü için 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setli HF ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplanan toplam enerjiler ve enerji farkları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den açıkça görüldüğü gibi 6-311G(d,p) temel setli B3LYP

metodu ile optimize edilen geometrik yapı en düşük enerjiye sahiptir. Bu da bahsi geçen geometrik yapının en kararlı hal olduğunu göstermektedir.

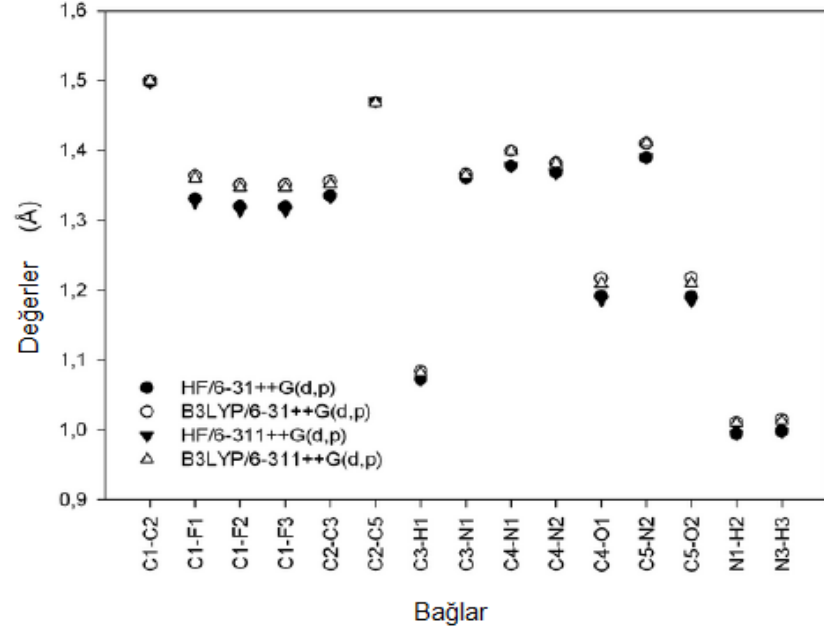
**Tablo 4.1.** TFT için hesaplanmış toplam enerjiler ve enerji farkları

	HF		B3LYP	
	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)
Top. Enerji (Hartree)	-748.019738	-748.194899	-751.808680	-751.99.85.27
Enerji farkı (kcal/mol)	109.9	0.00	119.1	0.0

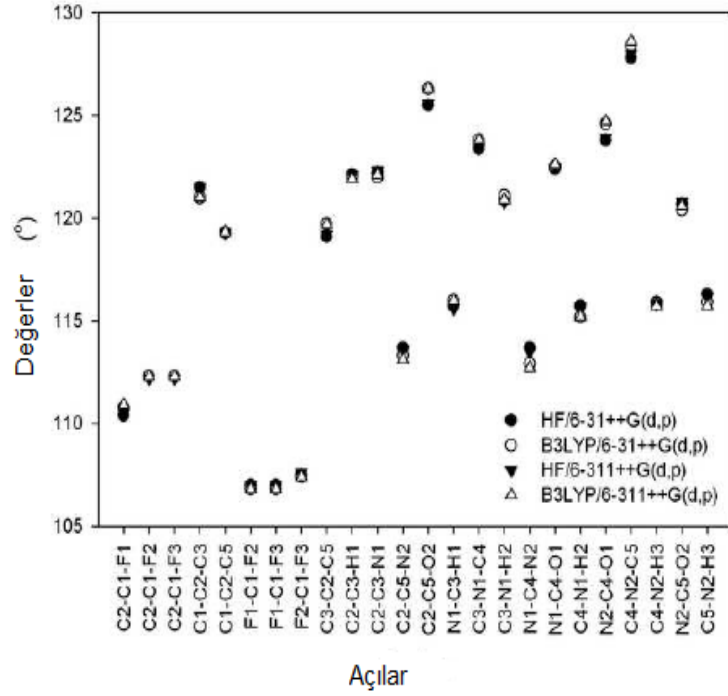
#### 4.1. Geometrik Analiz

TFT molekülü, metil grubu hidrojen atomlarının flor atomları ile katkılanarak modifiye edilmiş bir timin molekülüdür. Timin molekül ailesinin kristal yapısı iyi karakterize edilmiştir (Ozeki *et al.*, 1969; Portalone *et al.*, 1999). TFT'nin kristal yapısı üzerine iki ayrıntılı deneysel çalışmalar yapılmıştır (Twamley *et al.*, 2002; Rajeswaran, 2008). TFT molekülün optimize molekül yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setli HF ve B3LYP seviyeleri kullanılarak optimize geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Tablo 4.2.'de sunulmuştur.

Optimize bağ uzunlukları ve açıları için karşılaştırmalı grafikleri Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. verilmiştir.



Şekil 4.2. Hesaplanan bağ uzunluklarının karşılaştırmalı grafiği



Şekil 4.3. Hesaplanan bağ açılarının karşılaştırmalı grafiği

Ayrıca deneysel geometrik parametreler, karşılaştırmak amacıyla Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu karşılaştırmada görüldüğü gibi TFT’nin optimize geometrik parametreleri deneysel değerlerle oldukça uyumludur. Teoriksel hesaplamalardan elde edilen deneysel ve hesaplanmış değerler arasındaki küçük farklılıklar, hesaplama işlerinde izole TFT’nin gaz fazında kullanılırken, deneysel sonuçlar TFT’nin katı fazından elde edilmiş olmasındandır (Sundaraganesan *et al.*, 2008).

(B3LYP/6-311++G(d,p) ve deneysel geometrik parametreler arasındaki en büyük farklılıklar C-H bağları için yaklaşık 0,140 Å, C-F bağları için 0,028 Å, C-C bağları 0,026 Å, C-N Å, bağları için 0,030 Å, C=O bağları 0,022 Å, C-N-H açıları için 3,4°, C-F-C açıları için 1,5°, C-C-F açıları için 1,3°, C-C-C açıları için 0,9° ve N-C-C açıları için 0,5° olduğu görülmüştür. Ayrıca CF<sub>3</sub> grubunun hesaplanan bağ uzunlukları ve açıları literatürler ile oldukça uyumludur (Twamley *et al.*, 2002; Rajeswaran, 2008; Balcı *et al.*, 2010; Álvarez *et al.*, 1999; Sert *et al.*, 2008).

**Tablo 4.2.** TFT molekülünün deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreleri

Geometrik parametreler	Hesaplanmış değerler		Deneysel değerler			
	HF/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p)	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	Ref-A*	Ref-B**
<b>Bağ uzunlukları (Å)</b>						
C1-C2	1,498	1,500	1,498	1,499	1,481	
C1-F1	1,331	1,364	1,326	1,360	1,332	1,331
C1-F2	1,320	1,351	1,314	1,347	1,331	1,329
C1-F3	1,319	1,351	1,314	1,347	1,350	1,328
C2-C3	1,335	1,356	1,333	1,352	1,346	
C2-C5	1,469	1,469	1,470	1,468	1,442	
C3-H1	1,073	1,084	1,073	1,082	0,940	
C3-N1	1,361	1,366	1,361	1,364	1,353	1,359
C4-N1	1,378	1,399	1,378	1,399	1,369	1,355
C4-N2	1,368	1,382	1,368	1,382	1,370	
C4-O1	1,192	1,217	1,186	1,209	1,228	1,232
C5-N2	1,389	1,410	1,390	1,411	1,380	
C5-O2	1,191	1,218	1,185	1,210	1,232	1,213
N1-H2	0,995	1,011	0,994	1,010	0,870	
N2-H3	0,998	1,015	0,998	1,013	0,870	
<b>Bağ açıları (°)</b>						
C2-C1-F1	110,4	110,8	110,5	110,9	112,2	111,7
C2-C1-F2	112,3	112,3	112,2	112,3	112,7	113,3
C2-C1-F3	112,3	112,3	112,2	112,3	111,8	112,6
C1-C2-C3	121,5	121,0	121,5	121,0	121,9	121,1

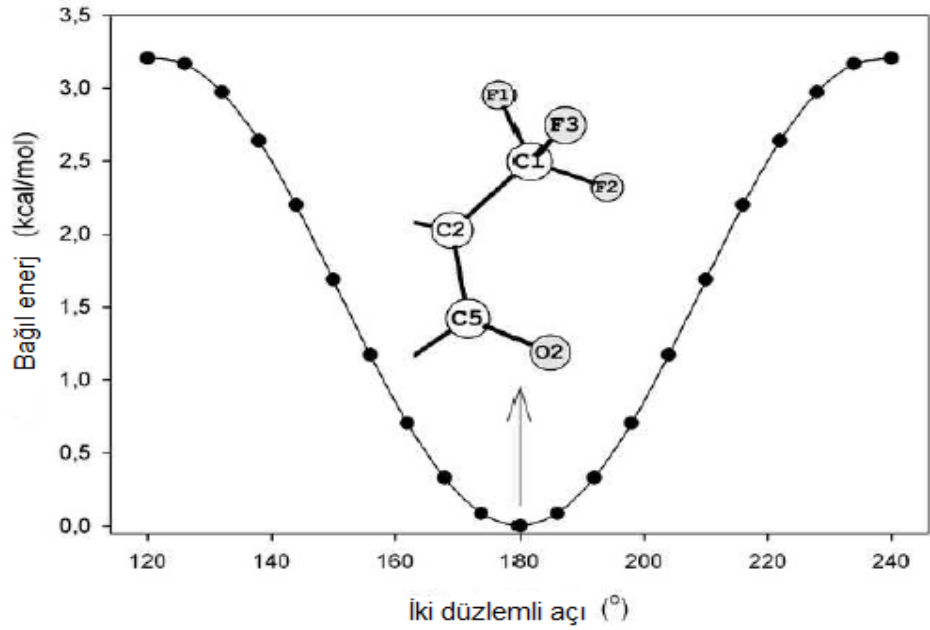
C1-C2-C5	119,3	119,3	119,3	119,3	119,2	119,4
F1-C1-F2	107,0	106,8	107,0	106,8	107,5	107,1
F1-C1-F3	107,0	106,8	107,0	106,8	106,4	105,8
F2-C1-F3	107,5	107,4	107,6	107,4	105,9	105,8
C3-C2-C5	119,1	119,7	119,2	119,7	118,8	119,5
C2-C3-H1	122,1	122,0	122,1	121,9	118,8	
C2-C3-N1	122,2	122,0	122,3	122,1	122,4	121,7
C2-C5-N2	113,7	113,3	113,6	113,1	114,6	113,6
C2-C5-O2	125,5	126,3	125,6	126,3	125,3	126,3
N1-C3-H1	115,7	116,0	115,6	116,0	118,8	
C3-N1-C4	123,4	123,8	123,4	123,8	122,7	122,7
C3-N1-H2	120,9	121,1	120,8	120,9	118,7	
N1-C4-N2	113,7	112,9	113,5	112,7	114,3	115,5
N1-C4-O1	122,4	122,5	122,5	122,6	122,9	122,6
C4-N1-H2	115,7	115,2	115,7	115,2	118,6	
N2-C4-O1	123,8	124,6	123,9	124,7	122,8	121,9
C4-N2-C5	127,8	128,4	128,0	128,6	127,0	127,0
C4-N2-H3	115,9	115,8	115,8	115,7	116,5	120,1
N2-C5-O2	120,7	120,4	120,8	120,6	120,1	
C5-N2-H3	116,3	115,9	116,2	115,7	116,4	

---

\* (Twamley *et al.*, 2002)

\*\* (Rajeswaran, 2008)

Buna ek olarak, CF<sub>3</sub> grubunun tam yönünü tespit etmek için, 6-311++G(d,p) temel setli B3LYP seviyeleri kullanılarak F1-C1-C2-C5 dihedralini 120-240° aralığında 10°'lik adımlarla TFT molekülünün toplam enerjisi hesaplandı (Şekil 4.4.) Şekilden görüleceği gibi F1-C1-C2-C5 dihedral açısı 180° değerinde, TFT molekülü en düşük enerji seviyesine sahiptir. TFT'nin en kararlı formunda CF<sub>3</sub> grubunun yönü Şekil 4.4. gösterilmiştir.

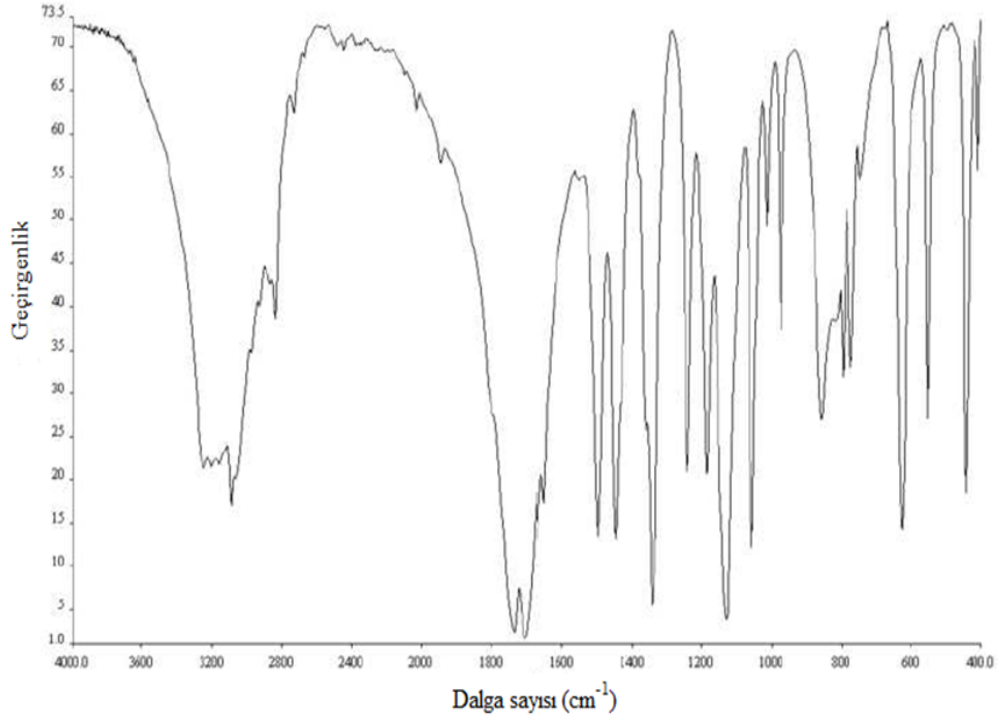


Şekil 4.4. Taban durumundaki TFT'nin triflorometil grup orientasyonu ve F1-C1-C2-C3 iki düzlemlilik açısı fonksiyonları için enerji eğrisi

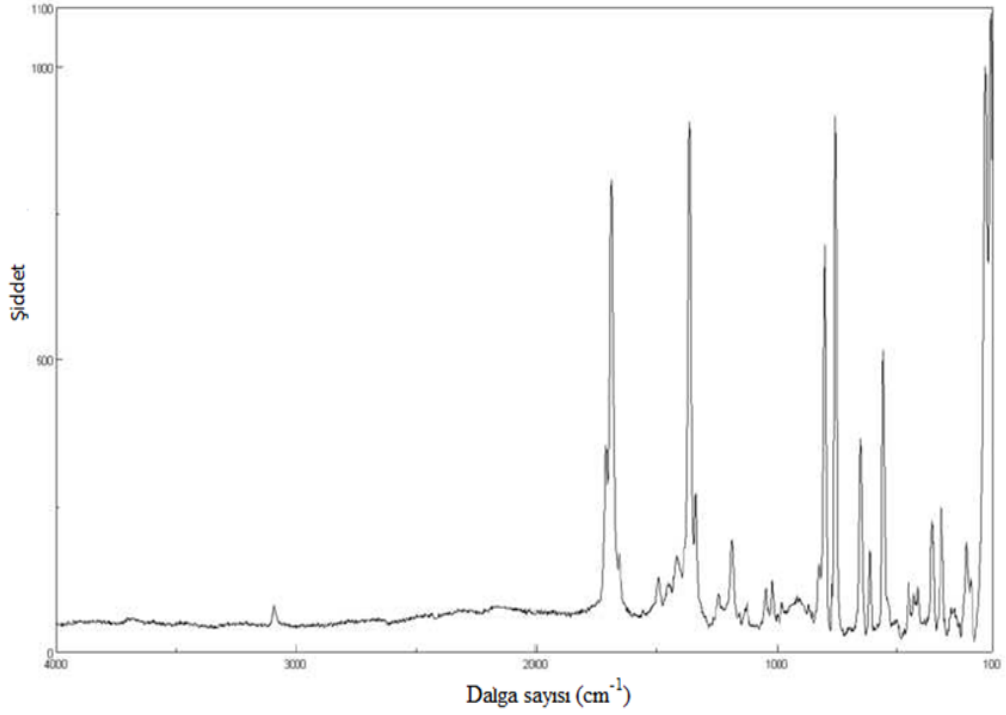
#### 4.2. Titreşimsel Analiz

Bilindiği üzere literatürde TFT molekülünün titreşim atamaları üzerine teorik çalışmalar yoktur. Bu yüzden TFT'nin ayrıntılı titreşim atamalarını tanımlamak için ilk kez hesaplama yöntemlerini kullandık. Titreşim modlarının atamaları, PED analizleri ve titreşim modlarının görselleştirilmesi ile yapılmıştır.

Deneysel FT-IR ve  $\mu$ -Raman spektrumları sırasıyla Şekil 4.5. ve 4.6.'de gösterilmiştir.



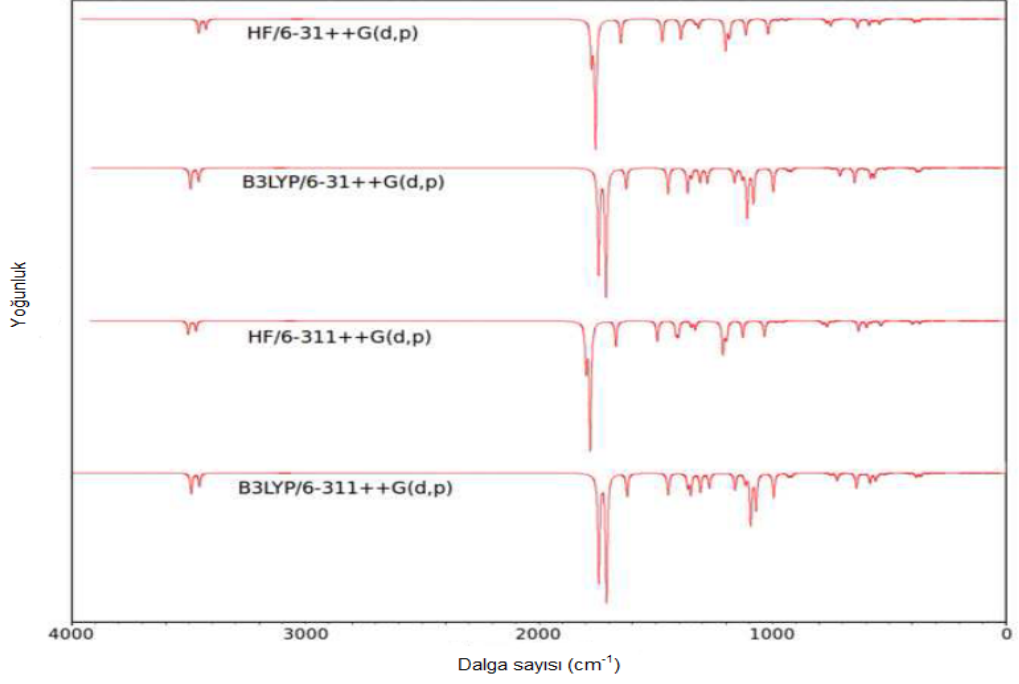
Şekil 4.5. Katı fazdaki TFT'nin deneysel FT-IR spektrumu



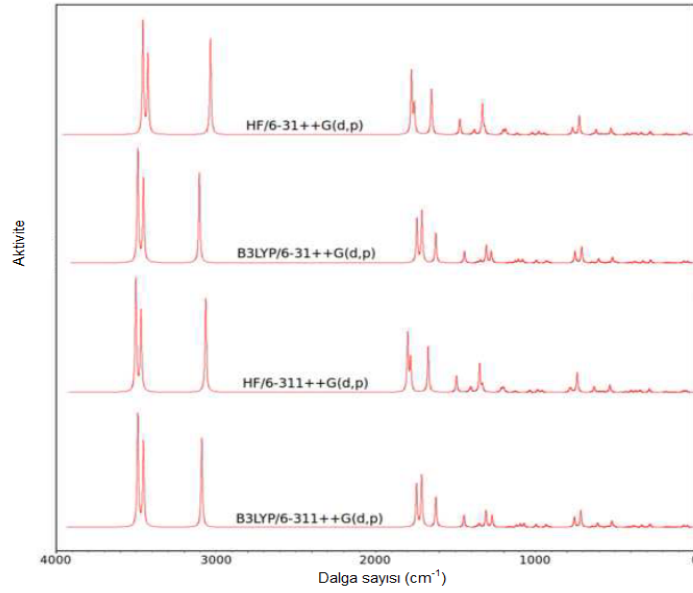
Şekil 4.6. Katı fazdaki TFT'nin deneysel mikro-Raman spektrumu



Hesaplanmış IR ve Raman spektrumları, karşılaştırmak amacıyla sırasıyla Şekil 4.7. ve 4.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Hesaplanan IR spektrumlarının karşılaştırmalı grafiği

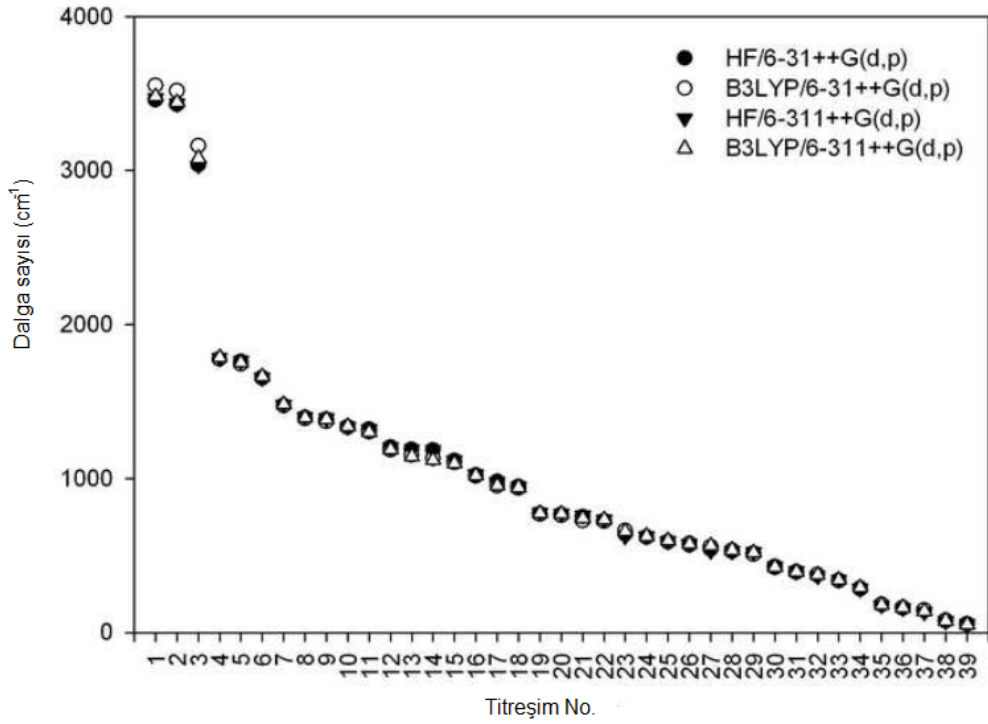


Şekil 4.8. Hesaplanan Raman spektrumlarının karşılaştırmalı grafiği

HF ve B3LYP metotları ile hesaplanarak skala faktörleri ile çarpılmış ve deneysel olarak elde edilen titreşim modlarının frekansları Tablo 3’de verilmiştir. Tablo 3 ayrıca, titreşim modlarının detaylı PED atamalarını, IR şiddetlerini ve Raman aktivitelerini de içermektedir.

Tablo 4.3.’de görüldüğü gibi bazı titreşim modları, aynı bölgedeki daha şiddetli pikler yüzünden deneysel spektrumda gözlenememiştir.

Skala faktörü ile çarpılmış teorik titreşim frekanslarının karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.9.’de verilmiştir.



Şekil 4.9. Hesaplanan titreşimsel frekansların karşılaştırmalı grafiği

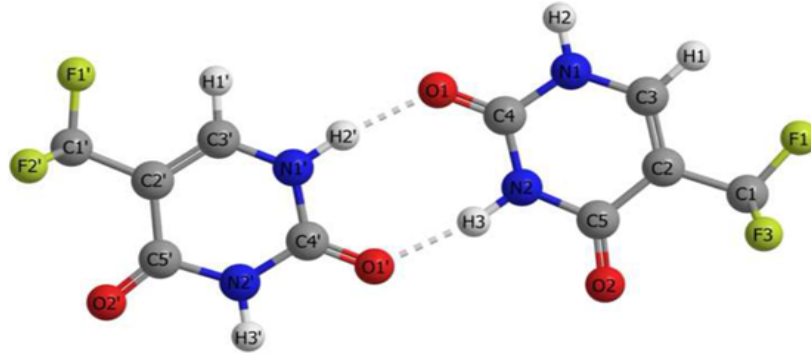
**Tablo 4.3.** TFT'nin deneysel ve hesaplanmış titreşim frekansları

Titreşim No.	Hesaplanmış Titreşim Frekansları (cm <sup>-1</sup> ) (IR şiddetleri-Raman Aktiviteleri)				Deneysel Frekanslar		Atamalar (%PED)*
	HF/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p)	HF/6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(d,p)	FT-IR	μ-Raman	
v 1	3459 (154,7-78,4)	3495 (125,2-102,8)	3504 (149,3-77,7)	3491 (123,6-100,4)			vNH(100)
v 2	3428 (113,4-55,0)	3459 (81,2-76,0)	3471 (108,6-55,8)	3456 (79,9-75,6)			vNH(100)
v 3	3036 (0,8-66,5)	3109 (0,9-82,4)	3066 (0,7-64,6)	3090 (1,0-79,2)	3092g	3090z	vCH(99)
v 4	1777 (456,3-43,9)	1747 (630,6-40,0)	1801 (500,8-40,1)	1746 (650,6-38,1)	1734çg	1714g	vOC(80)
v 5	1760 (1406,8-20,1)	1715 (766,1-47,2)	1783 (1396,4-22,4)	1713 (769,5-46,0)	1701çg	1692çg	vOC(79)
v 6	1652 (264,4-31,6)	1629 (125,1-27,3)	1673 (270,9-31,2)	1625 (137,3-26,8)	1655g	1655o	vCC(63)+δHCC(13)
v 7	1474 (249,9-10,9)	1449 (153,5-10,3)	1495 (225,9-11,3)	1449 (132,4-10,6)	1448g	1454o	δCCN(56)+ vNC(22)
v 8	1395 (216,2-0,9)	1366 (147,6-0,9)	1415 (138,9-1,2)	1365 (81,5-1,1)	1362om	1362çg	δHNC(41)+ v OC(13)+ δHCC(10)
v 9	1383 (45,0-3,3)	1348 (50,1-2,5)	1405 (153,8-3,4)	1352 (124,0-3,2)	1342çg	1338o	δHNC(38)+ vNC(23)+ δOCN(12)
v 10	1333 (47,8-21,3)	1312 (86,1-16,1)	1350 (62,2-19,6)	1311 (112,7-14,7)	1342çg	1338o	δHCC(44)+ v CC(17)+ v NC(12)
v 11	1319 (98,0-3,6)	1281 (91,6-10,3)	1333 (95,2-4,7)	1273 (88,3-10,5)	1242g	1239z	vCC(33)+ v NC(16)+ δFCF(13)+ v FC(12)
v 12	1203 (332,3-3,2)	1165 (87,7-0,7)	1215 (351,0-2,9)	1162 (100,0-0,6)	1186g	1186o	vNC(25)+ δHCC(19)+ δHNC(18)
v 13	1189 (121,0-3,1)	1132 (56,3-1,7)	1203 (97,8-2,3)	1119 (57,9-1,8)	1131çg	1122z	vNC(51)+ v FC(10)
v 14	1185 (94,2-0,9)	1111 (293,2-3,3)	1197 (138,9-1,8)	1095 (308,3-2,9)	1058g	1045z	vFC(77)+γFCFC(12)
v 15	1116 (180,5-0,9)	1084 (206,5-3,1)	1129 (177,2-0,9)	1072 (216,6- 3,3)	1058g	1045z	vFC(54)+ v NC(12)
v 16	1021 (168,6-1,5)	999 (144,4-2,6)	1036 (174,0-1,4)	997 (145,9-2,5)	1013o	1021o	vFC(29)+ δCCN(20)
v 17	980 (16,8-2,3)	935 (18,0-0,2)	986 (15,8-1,9)	934 (23,3-2,2)		917o	δCNC(28)+ vNC(27)+ δOCN(10)
v 18	946 (16,4-1,1)	921 (20,7-0,9)	959 (17,7-1,2)	921 (21,1-0,6)		917o	γHCCC(83)
v 19	770 (39,6-1,9)	757 (0,5-10,2)	787 (32,9-1,9)	756 (0,4-8,8)	748o	758çg	vNC(33)+ δCNC(17)+ vFC(12)+ δNCN( 11)
v 20	767 (1,3-3,2)	746 (5,6-0,6)	780 (0,6-2,2)	752 (10,9-0,6)	748o	758çg	vOC(79)+γONNC(78)
v 21	752 (74,2-0,4)	715 (1,3-14,7)	769 (62,9-0,5)	725 (45,4-0,1)			γONNC(87)
v 22	726 (6,6-13,5)	713 (48,5-0,1)	739 (8,2-13,5)	717 (1,4-14,8)			vFC(34)+δFCF(18)+ vNC(13)+ δNCN( 11)
v 23	638 (97,5-0,6)	650 (89,5-0,8)	634 (105,4-0,5)	643 (89,2-0,7)	630g	651g	γHNCC(89)
v 24	620 (4,2-3,4)	608 (4,6-3,9)	633 (4,4-3,4)	611 (5,2-3,9)		613o	δOCN(42)+ vFC(12)+ δCCC(12)
v 25	589 (71,3-0,5)	582 (58,0-0,4)	599 (72,0-0,6)	585 (58,8-0,4)			δNCN(37)+ δFCF(28)+ δCNC(13)
v 26	568 (23,1-0,4)	567 (56,2-0,1)	580 (18,8-0,6)	561 (44,4-0,1)	554g	555g	γHNCC(66)+γFCFC(16)
v 27	544 (55,3-0,1)	547 (0,4-0,7)	539 (49,5-0,1)	549 (7,7-0,8)		537om	γHNCC(32)+γFCFC(24)+ vFC(11)+ δFC( 10)
v 28	527 (11,3-4,5)	522 (8,6-5,4)	535 (10,6-4,7)	523 (8,7-5,5)		537om	δCNC(43)+ v NC(26)
v 29	515 (0,2-0,4)	501 (0,5-0,7)	529 (1,0-0,4)	507 (0,7-0,8)	497z	498z	δFCF(45)+ δOCN(18)+ γFCFC(15)+ vFC(11)
v 30	426 (1,9-0,6)	414 (3,0-0,6)	435 (1,4-0,5)	416 (2,5-0,5)		429z	δFCF(55)+γCCCC(16)
v 31	393 (36,1-1,2)	383 (24,8-1,5)	402 (35,5-1,1)	386 (24,3-1,5)	410o	411o	δOCN(49)+ δCNC(20)
v 32	374 (27,3-0,9)	370 (18,7-0,4)	372 (31,7-0,1)	368 (20,8-0,4)		354o	τ CCNC(35)+ τ CCNC(13)
v 33	338 (4,7-1,5)	332 (3,4-1,8)	346 (4,4-1,5)	334 (3,3-1,8)		314o	δFCF(32)+ γFCFC(21)

v 34	283	(0,5-2,1)	283	(0,3-2,7)	288	(0,5-2,2)	284	(0,3-2,8)	271z	$\tau_{CC}(28) + \delta_{CCN}(13) + \delta_{FCF}(13)$
v 35	179	(0,1-0,5)	179	(0,2-0,5)	178	(0,1-0,6)	176	(0,1-0,6)	193o	$\gamma_{CCCC}(35) + \tau_{CNCN}(22) + \gamma_{FCFC}(14)$
v 36	157	(1,3-0,1)	158	(1,2-0,1)	160	(1,4-0,1)	159	(1,2-0,1)	129çg	$\delta_{CCC}(58) + \delta_{CCN}(11) + \gamma_{FCFC}(11)$
v 37	145	(1,1-0,1)	142	(1,2-0,1)	136	(0,7-0,1)	134	(1,1-0,1)		$\tau_{CNCN}(85)$
v 38	75	(2,9-1,1)	75	(2,9-1,8)	75	(2,8-1,1)	74	(2,8-1,7)		$\tau_{CNCN}(49) + \tau_{CCNC}(26)$
v 39	56	(0,5-1,2)	50	(0,4-1,5)	57	(0,5-1,2)	50	(0,4-1,5)		$\tau_{FCCC}(75) + \gamma_{CCCC}(15)$

v: gerilme,  $\delta$ : düzlem içi bükülme,  $\gamma$ : düzlem dışı bükülme,  $\tau$ : torsiyon, çg: çok güçlü, g: güçlü, o: orta, z: zayıf, om: omuz  
 \* %10'dan daha küçük PED değerleri tabloda verilmemiştir.

Hesaplanan harmonik frekans değerleri, hesaplamalarda anharmonik ihmal edilmesinden dolayı diğer gözlemlerden daha büyüktür. Ölçeklendirme prosedürü, harmonik ve gözlemlenen titreşim frekansları arasında bir uyum sağlamak amacıyla kullanılmıştır (Ramalingam *et al.*, 2010). Ayrıca, harmonik frekanslar izole TFT'nin gaz fazında hesaplanırken, deneysel spektrumlar TFT'nin katı fazında elde edilmiştir. TFT molekülleri, katı fazdaki dimerik N-H...O hidrojen bağları tarafından birbirine bağlanmıştır (Rajeswaran, 2008). Bu yüzden, bazı modlarda gözlemlenen ve hesaplanan frekanslar arasında uyumsuzluk oluşmuştur. Fakat monomerik TFT'nin hesaplanan frekansları ve matris izole timin titreşim spektrumları ile urasil ve 1-metilurasil arasında iyi bir uyum vardır (Ten *et al.*, 2010a; Ten *et al.*, 2010b; Nowak *et al.*, 1997). Bu yüzden moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan normal titreşim modlarındaki kaymaları belirlemek için dimerik formdaki TFT molekülünün modellemesini gerçekleştirdik. Bu dimerik TFT molekülünün titreşim modları 6-311++G(d,p) temel setli B3LYP metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.10'da dimerik TFT'nin optimize olmuş geometrisini gösterilmektedir.



**Şekil 4.10.** Dimerik TFT'nin optimize molekül yapısı

Moleküller arası hidrojen bağından en çok etkilenen modlar Tablo 4.4.'deki monomerik TFT'nin hesaplanan frekansları ve gözlemlenen frekansları karşılaştırılmıştır. Tablo 4.4.'de yer almayan frekanslar için kayma miktarı daha yüksek ya da daha düşük frekanslara doğru ortalama  $5 \text{ cm}^{-1}$  olduğu görülmüştür. Dimerik TFT'nin hesaplanan frekansları ve kayma değerleri, adenin-timin ve adenin urasil çiftlerinin teoriksel ve deneysel frekansları oldukça uyumludur (Ten *et al.*, 2010a; Ten *et al.*, 2010b).

**Tablo 4.4.** B3LYP/6-311++G(d,p) de dimerik TFT'nin gözlenen ve hesaplanan titreşim frekansları ve kayma miktarları

Tit. No	Hesaplanmış frekanslar (cm <sup>-1</sup> ) (IR Int.-R Act.)			Deneysel frekanslar		Atamalar (%PED)
	Monomeric	Dimeric	Kayma miktarı (cm <sup>-1</sup> )	FT-IR	μ-Raman	
v1	3491 (123.6-100.4)	3189 (2553.2-18.3)	302	3205g		ν(N1'-H2')
v2	3456 (79.9-75.6)	3155 (0.9-725.5)	301	3163g		ν(N2-H3)
v4	1746 (650.6-38.1)	1692 (734.3-36.1)	54	1701çg	1692çg	ν(C4=O2)
v7	1449 (132.4-10.6)	1497 (95.6-45.3)	-48	1498g	1492o	δ(N1'-H2')
v8	1365 (81.5-1.1)	1419 (13.3-24.7)	-54		1419o	δ(N2-H3)
v9	1352 (124.0-3.1)	1383 (235.7-4.4)	-32	1390om	1385om	δ(N1'-H2')+ ν(C-N)asym
v12	1162 (100.0-0.6)	1198 (140.4-1.9)	-36	1186o	1186o	δ(N1'-H2')+ δ(C4-N1-C3)
v17	934 (23.3-2.2)	959 (13.5-2.2)	-25	975o	978z	Açı def. (C4-N1-C3)
v23	643 (89.2-0.7)	863 (148.9-1.3)	-220	857o	869z	γ(N2-H3)
v25	561 (44.4-0.1)	812 (16.9-0.4)	-251	818om	821o	γ(N1'-H2')
v31	386 (24.3-1.5)	411 (87.2-2.7)	-25	410o	411z	δ(C4=O1)
		113 (0.3-0.5)				Örgü titreşimi
		54 (0.5-0.1)				Örgü titreşimi
		42 (1.3-0.4)				Örgü titreşimi

v: gerilme, δ: düzlem içi bükülme, γ: düzlem dışı bükülme, τ: torsiyon, çg: çok güçlü, g: güçlü, o: orta, z: zayıf, om: omuz

\* %10'dan daha küçük PED değerleri tabloda verilmemiştir.

#### 4.2.1. N-H titreşimleri

Heterosiklik molekülerde, N-H gerilim titreşimleri 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgede gözlemlenir (Mohan *et al.*, 1991). Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi iki N-H gerilim modu 3491  $\text{cm}^{-1}$  ve 3456  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu frekanslar deneysel spektrumlarda açık bir şekilde görülmemektedir. Fakat Ten *et al.*, izole Timin için 3479  $\text{cm}^{-1}$  ve 3432  $\text{cm}^{-1}$  bu modlar gözlemleyebilmiştir (Ten *et al.*, 2010a). Tablo 4.4. gösterildiği gibi, hesaplanan N1-H2 ve N2-H3 gerilim modları dimerik TFT'de sırasıyla 300  $\text{cm}^{-1}$ 'lik bir kayma ile 3189  $\text{cm}^{-1}$  ve 3155  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Literatürde, dimerik 5-aminurasil için N-H gerilim modları 3184  $\text{cm}^{-1}$  ve 3151  $\text{cm}^{-1}$  de hesaplanmıştır (Palafox *et al.*, 2007). Bu kaymış N-H gerilim modları, deneysel spektrumda sırasıyla 3205  $\text{cm}^{-1}$  (IR) ve 3163  $\text{cm}^{-1}$  (IR) atanmışlardır (Mohan *et al.*, 1991; Singh *et al.*, 2008). N-H gerilim modları için Raman pikleri deneysel spektrumda gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.3.'deki PED analizinde görüldüğü gibi N-H düzlem dışı bükülme titreşimleri ( $\delta\text{HNC}$ ) için hesaplanan 4 frekans değerleri: 1449  $\text{cm}^{-1}$ , 1365  $\text{cm}^{-1}$ , 1352  $\text{cm}^{-1}$  ve 1162  $\text{cm}^{-1}$ 'dir. Bu frekanslar Şekil 4.5. ve 4.6.'da verilen deneysel FT-IR ve  $\mu$ Raman spektrumlarında sırasıyla 1448 (IR)-1454 (Ra)  $\text{cm}^{-1}$ , 1362 (IR)-1362 (Ra)  $\text{cm}^{-1}$ , 1342 (IR)-1338 (Ra)  $\text{cm}^{-1}$  ve 1160 (Ra) $\text{cm}^{-1}$  atanmışlardır. Tablo 4.4'de görüldüğü gibi, düzlem içi N-H bükülme modları, dimerik TFT'de hidrojen bağının etkisinden dolayı 30-50  $\text{cm}^{-1}$  daha yüksek frekanslara kaymışlardır. Bu kaymış frekanslar, 1497  $\text{cm}^{-1}$ , 1419  $\text{cm}^{-1}$ , 1383  $\text{cm}^{-1}$  ve 1198  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve deneysel FT-IR ve  $\mu$  Raman spektrumlarında sırasıyla 1498 (IR)-1492(Ra), 1419(Ra), 1390 (IR)-1385(Ra) ve 1186(IR)-1186(Ra)  $\text{cm}^{-1}$  olarak atanmıştır. Tablo 4.3. ve 4.4.'de listelenmiş hesaplanan düzlem içi N-H bükülme titreşimleri, deneysel spektrum ve literatür ile mükemmel uyum göstermiştir (Shanker *et al.*, 1994; Ten *et al.*, 2010a; Ten *et al.*, 2010b; Palafox *et al.*, 2007).

Monomerik TFT' de düzlem dışı N-H bükülme titreşimleri 650-530  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde hesaplanmıştır. Üç adet düzlem dışı N-H bükülmesi deneysel spektrumda 630(IR)-651(Ra), 554(IR)-555(Ra) ve 537(Ra)  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarına atanmıştır. Tablo 4.3.'de

görüldüğü gibi bu üç düzlem dışı N-H bükülme titreşimleri ( $\gamma$ HNCC) PED analizi sonucunda sırası ile 653, 561 ve 549  $\text{cm}^{-1}$  teorik frekanslara atanmıştır. Dimerik TFT’de, düzlem dışı N-H bükülme titreşimleri, 230  $\text{cm}^{-1}$  yukarı frekanslara kayarak 812 ve 863  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarına atanmıştır.

#### 4.2.2. C-H titreşimleri

Heterosiklik organik moleküllerde, C-H gerilme modları yaygın olarak 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenir (Ramalingam, 2010). Bir C-H gerilme modu Tablo 4.3.’de görüldüğü gibi 3090  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5. ve 4.6.’daki deneysel FT-IR ve  $\mu$ -Raman spektrumunda bu C-H gerilme titreşimi 3092(IR)-3090(Ra)  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Tablo 4.3.’deki PED analizinde görüldüğü gibi, düzlem içi C-H bükülme titreşimleri ( $\delta$ HCC) 1600-1100  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bazı frekanslarda hesaplanmıştır. Deneysel 1362(IR)  $\text{cm}^{-1}$  ve 1362(Ra) ve 1160(Ra)  $\text{cm}^{-1}$  frekanslar düzlem içi C-H bükülmesi olarak atanmıştır. Tablo 4.3.’de 921  $\text{cm}^{-1}$  de hesaplanmış düzlem dışı C-H bükülmesi ise  $\mu$ -Raman spektrumunda 917  $\text{cm}^{-1}$  de görülmüştür.

#### 4.2.3. C=O titreşimleri

Urasilin ve onun türevlerinin C=O gerilme titreşimlerinin tipik absorpsiyon krakterleri çok karmaşıktır ve çok yayvan ve güçlü IR bandları görülür (Rastogi *et al.*, 2007). İlk bakışta, 1734 (IR)-1714(Ra)  $\text{cm}^{-1}$  ve 1701 (IR)-1692 (Ra)  $\text{cm}^{-1}$ ’da gözlenmiş bandlar, C4=O1 ve C5=O2 kıvrılma modları atanabilir. Fakat, C4=O1 kıvrılma frekansı dimerik TFT’de C5=O2’den daha düşük hesaplanmıştır. Kristal yapıdaki TFT molekülü N1, N2 ve keto oksijenini içeren dimerik N-H..O hidrojen bağları tarafından oluşur (Rajeswaran, 2008). O2, bu dimerik N-H..O hidrojen bağlarının parçası değildir. Tablo 4.4.’de görüldüğü, C4=O1 gerilme modu frekansı hidrojen bağı yüzünden fark edilir derecede değişir.



#### 4.2.4. $CF_3/C-CF_3$ titreşimleri

TFT ve çeşitli moleküllerin florometil grubu titreşimlerinin atamaları daha önce literatürde tartışılmıştır (Shanker *et al.*, 1994; Balcı *et al.*, 2010; Álvarez *et al.*, 1999; Sert *et al.*, 2008). Tablo 4.3.'deki atamaların bu önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 4.3.'deki PED analizinde görüldüğü gibi,  $CF_3$  grup titreşimleri parmak izi bölgesinde birkaç frekansları vermiştir. Orta-IR bölgesinde görülen, 1130 (IR)-1122 (Ra)  $cm^{-1}$ , 1058 (IR)-1045 (Ra)  $cm^{-1}$  ve 1013 (IR)-102 (Ra)  $cm^{-1}$  frekansları C-F gerilme titreşimi olarak atanmıştır.  $CF_3$  grubunda deformasyonu titreşimleri 300-720  $cm^{-1}$  bölgesinde tanımlanır (Shanker *et al.*, 1994; Balcı *et al.*, 2010; Álvarez *et al.*, 1999; Sert *et al.*, 2008). Fakat bazı bandlar aynı bölgeye yerleşen daha şiddetli ve geniş bandlar yüzünden deneysel spektrumda görülemeyebilir. 497 (IR)  $cm^{-1}$ , 429 (Ra)  $cm^{-1}$  ve 314 (Ra)  $cm^{-1}$ 'de gözlenmiş bandlar, FCF açılı deformasyonu olarak atanmıştır. Ayrıca 1242 (IR)  $cm^{-1}$  ve 314 (Ra)  $cm^{-1}$ 'de bandları C- $CF_3$  gerilmesi olarak atanmıştır. 193(Ra)  $cm^{-1}$  ve 130 (Ra)  $cm^{-1}$ , sırası ile düzlem içi ve düzlem dışı C- $CF_3$  bükülme titreşimine atanmıştır.

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, TFT'de molekülünün yapısal geometrisi, deneysel ve teoriksel titreşim analizleri incelendi. Hesaplamalar 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setli HF ve B3LYP metodları kullanılarak Gaussian 03 paket programı ile yapılmıştır. Tüm metodlarda hesaplanan enerjiler karşılaştırıldığında, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize olan geometrik yapının en düşük enerjiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu seviyede optimize edilmiş yapı parametrelerinin literatürdeki deneysel çalışmalarla oldukça uyum içinde olduğu görülmüştür. Skala faktörü ile çarpılan hesaplanmış titreşim frekanslarının deneysel FT-IR ve  $\mu$ -Raman spektrumları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bunun yanında, titreşim frekansları için yapılan PED analizi, literatürdeki çalışmalarla ve teorik altyapı ile uyum göstermiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapılan dimerik TFT'nin titreşim frekanslarının analizi, moleküller arası hidrojen bağlarının titreşim frekanslarına etkisinin anlaşılması ve mod atamalarının daha hassas yapılabilmesine imkan vermiştir. Bunun sonucunda, N-H...O hidrojen bağları yüzünden, düzlem içi ve düzlem dışı bükülme modları yüksek frekanslara kayarken, gerilme modlarının düşük frekanslara kaydığı görülmüştür.

## KAYNAKLAR

Álvarez, R. M. S., Cutin, E. H., Romano, R. M., Védova, C. O. D., “Vibrational spectra and theoretical calculations of N-(trifluoromethyl) iminosulphur dichloride:  $\text{CF}_3\text{N}=\text{SCl}_2$ ”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 55: 2615–2622 (1999).

Atkins, P. W., Friedman R. S., “Molecular Quantum Mechanics 3. Ed.”, *Oxford University Press*, Oxford, 562 (1996).

Balcı, K., Akkaya, Y., Akyüz, S., “An experimental and theoretical vibrational spectroscopic study on niflumic acid, a nonsteroidal anti-inflammatory drug.”, *Vib. Spectrosc.*, 53: 239–247 (2010).

Bransden, B. FL, Joachain, C. J., Çeviri: Köksal, F., Gümüş, H., “Atom ve Molekül Fiziği” *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun, 687 (1999).

Benci, K., Wittine, K., Radan, M., Cetina, M., Sedić, M., Pavelić, S. K., Pavelić, K., Clercq, E., Mintas, M., “The unsaturated acyclic nucleoside analogues bearing a sterically constrained (Z)-4-benzamido-2-butenyl moiety: synthesis, X-ray crystal structure study, cytostatic and antiviral activity evaluations.”, *Bioorg. Med. Chem.* 18: 6249–6257 (2010).

Bishop, D. M., “Group Theory and Chemistry”, *Clarendon Press*, Oxford, 294 (1973).

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr, T. V. Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, J. J. C., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., “Gaussian 03, Revision D.01”, *Gaussian Inc.*, Wallingford (2004).

Foresman J.B., Frish A., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2. Ed.”, *Gaussian, Inc.*, Wallingford (1996).

Gans, P., “Vibrating Molecules”, *Chapman and Hall*, 236, London (1971).

- Gündüz, T., “Enstrümental Analiz” *Gazi Kitapevi*, 1357, Ankara. (2002).
- Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, 136 (3B): B861-B871 (1964).
- Jamróz, M., “Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4”, Warsaw (2004).
- Kahraman, M., “Bakterilerin Yüzeyle Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 60, İstanbul (2007).
- Küçük V., “Kantin ve metil türevleri, pridin ve aldehit türevleri, hidroksi nitropiridin ve hidroksimetil nitropiridin moleküllerinin Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) metotlarıyla titreşim analizleri ve moleküler yapıları”, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, 64 (2008).
- Leeuwen, R., “Kohn-Sham Potentials in Density Functional Theory”, 233 (1994).
- Mohan, S., Sundaraganesan, N., Mink, J., “FTIR and Raman studies on benzimidazole” *Spectrochim. Acta, Part A*, 47:1111–1115 (1991).
- Mueller, M. R., “Fundamentals of Quantum Chemistry-Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations”, *Kluwer Academic Publishers*, Hingham, 265, (2001).
- Nowak, M. J., Lapinski, L., Bienko, D. C., Michalska, D., “Infrared matrix isolation spectra of 1-methyluracil—revised assignment based on the Hartree-Fock and post-Hartree-Fock studies”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 53: 855–865 (1997).
- Ozeki, K., Sakabe, N., Tanaka, J., “The crystal structure of thymine” *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, 25: 1038–1045 (1969).
- Palafox, M. A., Tardajos, G., Guerrero-Martínez, A., Rastogi, V., Mishra, D., Ojha, S., Kiefer, W., “FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computations of the vibrational spectra and molecular geometry of biomolecule 5-aminouracil”, *Chem. Phys.* 340: 17–31 (2007).
- Pekparlak, A., Avcı, D., Cömert, H., Atalay, Y., “Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium acetate acetic acid solvate monohydrate”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 77: 696–702 (2010).
- Portalone, G., Bencivenni, L., Colapietro, M., Pieretti, A., Ramondo, F., “The effect of hydrogen bonding on the structures of uracil and some methyl derivatives studied by experiment and theory”, *Acta Chem. Scand.*, 53: 57–68 (1999).

Rajeswaran, M., Srikrishnan, T., “Crystal and molecular structure of 5-trifluorothymine, a metabolite from human urine: role of fluorine in stacking and hydrogen bonded interactions”, *J. Fluorine Chem.*, 129: 493–497 (2008).

Ramalingam, S., Periandy, S., Mohan, S., “Vibrational spectroscopy (FTIR and FT-Raman) investigation using ab initio (HF) and DFT (B3LYP and B3PW91) analysis on the structure of 2-aminopyridine”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 77: 73–81 (2010).

Rastogi, V., Palafox, M., Mittal, L., Peica, N., Kiefer, W., Lang, K., Ojha, S., “FTIR and FT-Raman spectra and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometry and atomic charges of the biomolecule: 5-bromouracil”, *J. Raman Spectrosc.*, 38: 1227–1241 (2007).

Sert, Y., “Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) metotlarıyla 2-, 3-, ve 4- triflorometilbenzaldehit moleküllerinin titreşimsel analizleri ve moleküler yapıları”, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 106 (2008).

Sert, Y., Uçun, F., Büyükata, M., “Conformational and vibrational analysis of 2-, 3- and 4-trifluoromethylbenzaldehyde by ab initio Hartree–Fock, density functional theory and Moller–Plesset perturbation theory calculations”, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 861: 122–130 (2008).

Shanker, R., Yadav, R. A., Singh, I. S., “Vibrational studies, barrier height and thermodynamic functions for biomolecules: 5-trifluoromethyl uracil”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 50: 1251–1258 (1994).

Singh, J., “FTIR and Raman spectra and fundamental frequencies of biomolecule: 5-methyluracil (thymine)”, *J. Mol. Struct.*, 876: 127–133 (2008).

Srivastav, N., Mak, M., Agrawal, B., Tyrrell, D., Kumar, R., “Antiviral activity of various 1-(2-deoxy- $\beta$ -D-lyxofuranosyl), 1-(2-fluoro- $\beta$ -D-xylofuranosyl), 1-(3-fluoro- $\beta$ -D-arabinofuranosyl), and 2-fluoro-2,3-didehydro-2,3'-dideoxyribose pyrimidine nucleoside analogues against duck hepatitis B virus (DHBV) and human hepatitis B virus (HBV) replication”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 20: 6790–6793 (2010).

Sundaraganesan, N., Kalaichelvan, S., Meganathan, C., Joshua, B. D., Cornard, J., “FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF and DFT calculations of 4-N,N-dimethylamino pyridine”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 71: 898–906 (2008).

Szczesniak, M., Nowak, M., Szczepaniak, K., Person, W., “Effect of intermolecular interactions on the infrared spectrum of 1-methyluracil”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 41: 237–250 (1985).

Tandon, M., Kumar, P., Wiebe, G., Wiebe, L., “Detection of new metabolites of trifluridine (F3TdR) using  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy”, *Biochem. Pharmacol.*, 44: 2223–2228 (1992).

Ten, G., Nechaev, V., Pankratov, A., Berezin, V., Baranov, V., “Effect of hydrogen bonding on the structure and vibrational spectra of the complementary pairs of nucleic acid bases”, *J. Struct. Chem.*, 51: 854–861 (2010a).

Ten, G., Nechaev, V., Pankratov, A., Berezin, V., Baranov, V., “Hydrogen bonding effect on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acid bases. I. Adenine–uracil”, *J. Struct. Chem.*, 51: 453–462 (2010b).

Twamley, B., Gupta, O. D., Shreeve, J. M. “5-(Trifluoromethyl) uracil”, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 58: o1040–o1042 (2002).

Willock, D. J., “Molecular Symmetry”, *John Wiley & Sons, Ltd.*, 426, USA (2009).

Young, D. C., “Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-world Problems”, *John Wiley & Sons Inc.*, New York (2001).



## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Malatya'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya'da tamamladım. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fizik Bölümünden 2006 yılında mezun oldum.

