

T.C İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

AMİNOPRİMİDİN MOLEKÜLLERİNİN DİMERİK YAPILARININ
AB INITIO DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENEREK TİTREŞİM
FREKANSLARININ HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve Akgün

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevim Akyüz

Eylül 2013

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana en iyi şekilde yol gösteren, bilgi ve desteğini esirgemeyen öğrencisi olduğum, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Sevim Akyüz' e teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü yardımını ve desteğini gördüğüm Arş. Gör. Berna Atak' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan ve desteğini esirgemeyen biricik canım aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SİMGE LİSTESİ	vii
KISA ÖZET	viii
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. MALZEME VE YÖNTEM	3
2.1. Moleküler Spektroskopi	3
2.1.1. Elektromanyetik Dalgalar	3
2.1.1.1. Gamma Işınları	4
2.1.1.2. X Işınları	4
2.1.1.3. Mor-üstü Işınlr	4
2.1.1.4. Görünür Bölge	5
2.1.1.5. Kırmızı-altı (IR) Dalgalar	5
2.1.1.6. Mikrodalga Bölgesi	5
2.1.1.7. Radyo Frekans Bölgesi	6
2.1.2. Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi	6
2.2. Kırmızı-altı (IR) Spektrometreleri	9
2.2.1. Dispersif Kırmızı-altı Spektrometre	9
2.2.2. Fourier Transform Kırmızı-altı Spektrometre	11
2.3. Born - Oppenheimer Yaklaşıklığı	12
2.4. Simetri Elemanları ve İşlemleri	13

2.5. Simetri Nokta Grupları	16
2.6. Atomik Orbitaller	17
2.7. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri	19
2.7.1. Harmonik Titreşici Modeli	19
2.7.2. Anharmonik Titreşici Modeli	20
2.8. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri	21
2.8.1. Moleküler Mekanik Metodlar	21
2.8.2. Kuantum Mekanik Metodlar	21
2.8.2.1. Ab-Initio Metodu	21
2.8.2.2. Hartree Fock Self Consistent Alan Metodu (SCF)	22
2.8.2.3. Density Functial Theory (DFT)	25
2.8.3. Yarı Ampirik Yöntemler	26
2.9. Gaussian 05 Programı	26
2.10. Moleküllerin Titreşim Frekanslarının Saptanması	27
2.10.1. Deneysel Yöntemler	27
2.10.1.1. Grup Frekansları	27
2.10.1.2. İzotopik Yerdeğiştirme	28
2.10.2. Teorik Yöntemler	29
2.10.2.1. Normal Koordinat Analizi ve Normal Titreşimler	29
3. BULGULAR	31
3.1. 2-Aminoprimdin Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun Belirlenmesi	31
4. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Elektromanyetik Dalgalar, Dalga Boyları ve Frekans Aralığı.....	3
Tablo 3.1: Aminoprimidin Molekülünün Karakter Tablosu 1.....	32
Tablo 3.2: Aminoprimidin Molekülünün Karakter Tablosu 2.....	33
Tablo 3.3: 2-Aminoprimidin Molekülünün Monomerik Yapısı İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	34
Tablo 3.4: 2-Aminoprimidin Molekülünün Dimerik Yapısı İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri.....	36
Tablo 3.5: 2-Aminoprimidin Molekülü İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Titreşim Dalga Sayıları ve Titreşim Kipleri.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Dispersif Kırmızı-altı Spektrometrenin Blog Diyagramı.....	9
Şekil 2.2: Fourier Transform Kırmızı-altı Spektrometresinin Blog Diyagramı.11	
Şekil 2.3: Özdeşlik İşlemi.....	14
Şekil 2.4: C_n n-katlı Dönü Eksenini.....	14
Şekil 2.5: S_n n-katlı Dönü Yansıma İşlemi.....	15
Şekil 2.6 : σ Yansıma Düzlemi.....	15
Şekil 2.7 : i Terslenme Merkezi.....	16
Şekil 2.8 : Simetri Nokta Gruplarının Bulunması.....	17
Şekil 2.9 : İki Atomlu Bir Molekülde Titreşim Hareketi.....	19
Şekil 3.1: 2-Aminoprimidin Molekülünün Monomerik Yapısı.....	31
Şekil 3.2: 2-Aminoprimidin Molekülünün Dimerik Yapısı.....	31
Şekil 3.3: Monomerik Yapıdaki 2-Aminoprimidin Molekülünün Teorik IR Spektrumu.....	42
Şekil 3.4: Dimerik Yapıdaki 2-Aminoprimidin Molekülünün Teorik IR Spektrumu.....	42
Şekil 3.5: 2-Aminoprimidin Molekülünün Deneysel IR Spektrumu.....	43

SİMGE LİSTESİ

Hz	: Hertz (sn^{-1})
ν	: Frekans
IR	: Kırmızı-Altı
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NQR	: Nükleer Kuadropol Rezonans
q	: Denge Noktasında Ayırma Miktarı
FT	: Fourier Transform
GTO	: Gaussian Tipi Orbitaller
STO	: Slater Tipi Orbitaller
V	: Potansiyel Enerji
μ	: İndirgenmiş Kütle
ν	: Titreşim Kuantum Sayısı
HF	: Hartree-Fock (Öz Uyumlu Alan Teorisi)
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)
ρ	: Elektron Olasılık Yoğunluğu
SCF	: Hartree-Fock Self Consistent Alan Metodu (Öz Uyumlu Alan)
T	: Kinetik Enerji

Enstitüsü : FenBilimleri
Dalı : Fizik
Programı : Fizik
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevim Akyüz
Tez Türü ve Tarihi : Yüksek Lisans – Eylül 2013

KISA ÖZET

AMİNOPRİMİDİN MOLEKÜLLERİNİN DİMERİK YAPILARININ AB-INITIO DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENEREK TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMASI

Merve Akgün

Primidin, genellikle nükleik asitlerde, vitaminlerin bir çoğunda ayrıca koenzim ve antibiyotiklerde bulunan azotlu aromatik bazların genel ismidir. Primidinler, özellikle kondanse türevleri halinde, doğada canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Primidin türevleri, hipertansiyon, kalp ritim bozukluğu ve boğaz iltihabı rahatsızlıklarının tedavisinde, antiviral olarak kullanılan anti metabolitlerde, anti kanser ilacı olarak geliştirilen Zidovudin'de, kozmetik sektöründe, kırışıklıkların tedavisinde, saç diplerinin güçlendirilmesinde, gri saç oluşumunu engellemek için epidermis tabakasının güçlendirilmesinde kullanılır.

Bu çalışmada, pek çok biyolojik işlevi olan 2-Aminoprimidin molekülünün monomerik ve dimerik yapılarının en düşük enerjili geometrisi, titreşim frekans ve kipleri Gaussian 05 programı kullanılarak, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yöntemi, 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır.

2-Aminoprimidin molekülünün nokta grubu NH_2 ' nin yönelimine göre değişir, en düşük enerjili durumda NH_2 halka düzlemiyle aynı düzlemde olmadığı ve nokta grubunun C_s olduğu saptanmıştır.

Dimerik yapıda, iki molekülden birinin amino grubu ile diğerinin primidin azotu arasındaki karşılıklı H bağlarından birisinin daha kuvvetli olduğu, NH_2 ...N hidrojen bağının oluşumu nedeniyle, NH_2 bağ gerilme titreşimlerinin, monomerik yapıdaki frekanslara göre düşük frekansa kaymış olduğu saptanmıştır.

2-Aminoprimidin molekülünün monomerik ve dimerik formlarının hesaplanan spektrumları, katı fazda deneysel spektrum ile karşılaştırıldığında, dimerik formunun hesaplanan spektrumunun deneysel spektruma daha yakın olduğu saptanmıştır.

Institute : Graduate School of Natural and Applied Sciences
Programme : Physics
Department : Physics
Supervisor : Prof. Dr. Sevim Akyüz
Degree Awarded and Date : MSc – September 2013

ABSTRACT

STRUCTURAL INVESTIGATION AND VIBRATIONAL FREQUENCY CALCULATIONS OF DIMERIC FORMS OF AMINOPYRIMIDINE MOLECULES BY AB-INITIO DFT METHOD

Merve Akgün

Pyrimidine is the general name for all nitrogenous aromatic bases found as a parent compound generally in nucleic acids, many vitamins, as well as in coenzymes and antibiotics. Pyrimidines have wide occurrence in living organisms in nature as especially condensed derivative forms. Pyrimidine derivatives are used for treatment of illnesses such as hypertension, heart rhythm disorder and throat inflammation (angina). They are also used as antiviral compound in anti metabolites, in Zidovudine developed as an anticancer drug, in cosmetic sector, for treatment of wrinkles, tonifying hair roots, and strengthening epidermis layer to avoid formation of gray hair.

In this thesis, the lowest energy geometry and vibrational frequencies and of both monomeric and dimeric forms of 2-Aminopyrimidine molecule which has many biological functions, were calculated by using Gaussian 05 software with Density Function Theory (DFT) method, and 6-311++G(d,p) base set.

The symmetry point group of 2-Aminopyrimidine molecule varies depending on the angle between the ring and NH_2 planes. It was found that in the lowest energy conformation NH_2 group is not in the same plane with that of

aminopyrimidine ring, thus has C_S point group. It was found that in dimeric structure, one of the mutual H bonds, between the amino group of one molecule and the nitrogen of the other molecule appears to be stronger than the other. Moreover, in dimeric structure, due to $NH_2\dots N$ hydrogen bond formation, the NH_2 stretching vibrations are found to shift to lower frequency in comparison to those of monomeric structure.

The calculated IR spectra of dimeric form of 2-Aminopyrimidine molecules are found to be more close to the experimental IR spectrum of 2-Aminopyrimidine in solid phase in comparison to that of monomeric form.

1. GİRİŞ

Primidin, hayati önem taşıyan bileşikler oluşturur. Primidin türevleri, genellikle hipertansiyon, kalp ritim bozukluğu ve boğaz iltihabı rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır [1]. Bunun yanı sıra bazı primidin türevleri antiviral ve antibakterial özellikler göstermektedir. Kozmetik sektöründe, kırışıklıkların tedavi edilmesinde, ayrıca saç diplerinin güçlendirilerek daha sağlıklı uzamasını sağlamak ve gri saç oluşumunu engellemek için epidermis tabakasının güçlendirilmesinde de kullanılmaktadır [1].

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir. Moleküller genelde, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı ya da ortak kullanılması sonucunda meydana gelirler. Atomlar arasındaki bağlantıyı sağlayan kuvvete de bağ denir. Bir molekül en az iki atomdan oluşmaktadır. Her molekül, maddenin kimyasal ve karakteristik özelliklerini tanımlar. Katıdaki moleküller kristal yapıda düzenli olarak sıralandığında başka yöne doğru hareket etmeden denge noktası etrafında titreşirler [2].

Molekülü oluşturan atomlar durağan olmayıp hareket halindedir. Buna bağlı olarak diatomik moleküllerin spektrumları elektronik enerjiler, titreşim durumları ve dönü durumlarından ibarettir. Bu hareketler bize molekül hakkında bilgi vermektedir. Molekülün dönme hareketi incelendiği zaman molekülün dönme enerjisinin kesikli olduğu ve eylemsizlik momentine bağlı olduğu görülür. Nasıl ki bazı enerji çeşitleri her bölgede görülmeyip sadece belirli bölgelerde görülüyor ise bunun gibi dönme enerjisi de uzak kırmızı-altı ve mikrodalga bölgesinde görülmektedir. Molekülü uyarmanın diğer bir yolu da molekülün titreşimsel hareketidir. Bu uyarılma durumunda molekülün titreşim enerjisi değişir ve titreşime bağlı olarak enerji kazanabilir. Bu titreşim hareketi ve buna karşılık gelen titreşim enerjisi, molekül belirli frekansta ışın salar ise değişebilir. Titreşim enerjisi kırmızı-altı bölgede yer alır. Elektronik enerji ise çok sayıda yüklü parçacık arasındaki etkileşmeyi içerdiği

için çok karmaşıktır. Bu karmaşıklığı önlemek için atomlar arası uzaklık ya sıfır ya da sonsuz alınır [2,3].

Molekül hakkında bize bilgi veren bu titreşim enerjilerini deneysel olarak IR ve Raman spektrometrelerinde ve teorik olarak da kuantum mekanik yöntem olan *Ab-Initio* gibi yöntemlerle inceleyebiliriz.

IR spektroskopisi yöntemi ile moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenmektedir. Bu spektrometrede ışınlar dalga sayısı ile verilir. Yani $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1})' dir. Bu spektrometrenin temelinde maddenin ısıtılıp akkor hale getirilmesi ve ışınla yaptırılması sağlanır. Her maddenin kendine özgü bir IR spektrumu vardır. Molekül içindeki atomlar arasındaki uzaklık titreşim esnasında büyüyüp küçülmektedir. Dolayısıyla iki atom arasında titreşim esnasında değişen bir elektriksel alan meydana gelebilir ve bu titreşim ile kırmızı-altı ışınlarının elektriksel alan titreşimi birbirine uyduğu zaman ışın absorplanır. Bu sayede IR spektroskopisi incelenerek, şiddet, band vs... değişimlerine bakılarak moleküler yapı hakkında bilgi ediniriz. Bir molekülün IR spektrumu parmak izidir [2,3].

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Moleküler Spektroskopisi [3,4]

Moleküler spektroskopide, molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek molekül ile elektromanyetik dalga arasındaki etkileşim incelenir. Bu etkileşim ile moleküllerin bağ uzunlukları, molekülün simetrisi, molekülün yapısı gibi birçok bilgiye ulaşılır.

Moleküler spektrumlar incelendiğinde üç çeşit olduğu görülür. Bunlar:

- 1) Elektronik Spektrumlar
- 2) Titreşim Spektrumlar
- 3) Dönü Spektrumlar

Bu spektrumlar farklı bölgelerde görülürler. Titreşim spektrumları kırmızı-altı bölgede iken elektronik spektrum görünür bölgede ve mor-üstü bölgededir.

2.1.1 Elektromanyetik Dalgalar

Tablo 2.1: Elektromanyetik Dalgalar, Dalga Boyları ve Frekans Aralığı

Elektromanyetik Dalga Bölgeleri	Frekans Aralığı	Dalga Boyu Aralığı
Radyo Frekansı	10 kHz – 300000 MHz	30000 m – 0.1 cm
Mikrodalga Frekansı	300000 – 10^6 MHz	0.1 – 0.03 cm
Kırmızı-altı	10^6 – 3.9×10^8 MHz	0.03 – 7.6×10^{-5} cm
Görünür Bölge	3.9×10^8 – 7.9×10^8 MHz	7.6×10^{-5} – 3.8×10^{-5} cm
Mor-üstü	7.9×10^8 – 2.3×10^{10} MHz	3.8×10^{-5} – 1.3×10^{-6} cm
X Işınları	2.0×10^9 – 3.0×10^{13} MHz	1.5×10^{-5} – 1.0×10^{-9} cm
Gamma Işınları	2.3×10^{12} – 3.0×10^{14} MHz	1.3×10^{-8} – 1.0×10^{-10} cm

Elektromanyetik dalgaların gamma ve X ışınları bölgelerinde birim olarak dalga boyu (Å) veya enerji (MeV veya keV), mor-üstü ve görünür bölgelerde dalgaboyu,

kırmızı-altı ve mikrodalgalar bölgesinde (dönü spektrumlarında) dalga sayısı (cm^{-1}) kullanılır. Mikrodalgalar bölgesinde (elektron spin rezonans spektroskopisinde) ve radyo frekans bölgesinde ise birim olarak frekans (MHz) kullanılır.

2.1.1.1 Gamma Işınları

Radyoaktif çekirdekler tarafından belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalardır. Canlı dokular tarafından soğurulduğunda metabolizmaya zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar, kurşun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar.

2.1.1.2 X Işınları

Bu ışınlarda yüksek enerji taşıdıklarından canlı dokulara zarar verirler, öldürücü etki yaparlar. X ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde kullanılır. Canlı dokulara zarar verdiği için, X ışınlarına gereksiz yere hedef olmamak gerekir. Ayrıca X ışınları kristal yapı incelemelerinde kullanılır. Çünkü X ışınlarının dalga boyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık (1 \AA) boyutundadır.

2.1.1.3 Mor-üstü (Ultraviyole) Işımlar

Güneş mor-üstü ışınlarının en önemli kaynağıdır. Güneşten gelen mor-üstü ışınının çoğu atmosferin bir katmanı olan stratosferdeki atomlar tarafından yutulur. Stratosferin önemli bir bileşeni mor-üstü radyasyonun oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan ozon (O_3)'dur. Bu ozon tabakası öldürücü yüksek enerjili mor-üstü radyasyonu ısıya dönüştürür ve sonuçta atmosfer tabakası ısınır. Güneş ışığı vücudumuza çarptığında, mor-üstü ışınları, derimizde D vitamini üretir. D vitamini sağlıklı kemikler ve dişler için gereklidir. Bazı yiyecekler, mor-üstü ışınlarına maruz bırakılırsa D vitamini içeriği artışı gösterir. Örneğin, süt içerisindeki D vitamini arttırmak için mor-üstü lambasından çıkan ışınlarla tutulur.

Mor-üstü ışınları mikropları öldürür. Bu sebeple, hastanelerin ameliyat odalarında mikropları yok etmek için mor-üstü lambaları kullanılır. Mor-üstü ışınları görünmez olup, dalga boyu görünür ışığından daha azdır.

2.1.1.4 Görünür Bölge

İnsan gözünün görebildiği kısımdır. Işık, atom ve moleküllerdeki elektronların yeniden düzenlenmeleri ile oluşur. Her renk farklı dalga boyuna sahiptir ve bütün bu dalgalar birlikte iken beyaz ışık elde edilir. Mordan kırmızıya gökkuşağı renklerini içerir.

2.1.1.5 Kırmızı-altı (IR) Dalgalar

Sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolaylıkla soğurulurlar. Bir maddenin soğurduğu kırmızı-altı enerji ısı şeklinde kendini gösterir. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji aracılığıyla, cismin atomları yerinden oynadığından, onların titreşim ve ötelenme hareketleri artar, dolayısıyla maddede bir sıcaklık artması meydana gelir.

Kırmızı-altı, eşyaları kurutmakta veya ısıtmakta kullanılır. Örneğin, endüstride boya kurutulmasında kırmızı-altı lambaları kullanılır. Bir restorandaki pişmiş yemekler kırmızı-altı lambası ile sıcak tutulabilir. Sıcak cisimler kırmızı-altı ışınları yayarlar. Bu sebeple askeri amaçla, ısı kaynağı arayan füzeler geliştirilmiştir. Bu füzeler, hedeflerini onların yaydıkları kırmızı-altı ışınlarını aramak suretiyle vururlar. Kırmızı-altı ışınları aynı zamanda tümörlerin aranmasında da kullanılır. Kırmızı-altı ışınları da görünmez olup, görünür ışıktan daha büyük bir dalga boyuna sahiptir. Elektromanyetik tayfta, görünür ışık bandının kırmızı ucundan sonra yer alır. Kırmızı-altı ışınları soğurulduğunda ısı yayar. Aşırı ısı ile doku yanmasına sebep olabilir.

Kırmızı-altı ışınları endüstride bilinmeyen maddelerin tayininde kullanılır. Bir madde kırmızı-altı ışınlarına maruz bırakılırsa, madde içindeki atomlar titreşmeye başlar. Maddedeki her bir bileşiğin titreşimleri bir makine tarafından kaydedilen bir spektrum meydana getirir. Her bir bileşiğin kendine has parmak izi gibi bir IR tayfi vardır.

2.1.1.6 Mikrodalga Bölgesi

Mikrodalga, kısa dalga boylarından dolayı, hava yolculuklarında kullanılan radar sistemleri ve maddenin atomik ve moleküler parametrelerinin incelenmesi için çok uygundur. Mikrodalga ışınları yağmur, sis ve kirli hava içinden geçebilirler. Bunlar,

bu yüzden iletişimde kullanılırlar. Örneğin, telefon tesislerinin çok zor olarak kurulabileceği dağlık arazilerde haberleşme (telsiz telefon) mikrodalgalarla sağlanır. Bir mikrodalga fırınında çok kuvvetli bir mikrodalga ışın demeti yayan bir elektronik tüp vardır. Soğurulduğu takdirde, ışına yiyecek içerisindeki su moleküllerinin dönmesine bu yolla maddenin ısınmasına yol açar. Yiyeceğin kinetik enerjisi ve sıcaklığı artar böylece pişmesi sağlanır. Mikrodalgalar doğrudan doğruya yiyecek tarafından soğurulur. Mikrodalgalar yiyeceğin kabına nüfuz edemez. Cam veya kağıt pişirme kapları kullanılır, çünkü bunlar mikrodalgaları doğrudan geçirirler. Metal kaplar ise kullanılmaz çünkü bunlar mikrodalgaları yansıtırlar.

Mikrodalga fırını ile pişirmek gaz veya elektrikle pişirmekten çok daha süratlidir. Mikrodalga fırını, insanları ışımadan korumak için bir kalkan içine alınmıştır. Mikrodalga ışınları zararlı olup, insanları hasta edebilir. Moleküllerin dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanırlar. Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) olayları bu bölgede gerçekleşir.

2.1.1.7 Radyo Frekans Bölgesi

Televizyon ve radyo yayın sistemlerinde kullanılan bu dalgalar, titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir.

2.1.2 Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi [3,2]

IR spektroskopisi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri incelenir, moleküllerin titreşim frekansları saptanır. Moleküllerin titreşim frekansları, moleküle ve moleküler yapıya bağlı olarak ve ayrıca molekül içi ve moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak değiştiği için, IR ve Raman spektrumlarında, bandların şiddeti, yarı genişliği ve frekans değişiminin incelenmesi ile moleküler yapı, moleküler bağlar ve moleküler etkileşimler saptanır ve madde analizi yapılır.

IR spektroskopisi bir soğurma spektroskopisidir. Bu spektroskopi dalında kullanılan birim, dalga sayısı ve (cm^{-1})' dir. Dalga sayısı, birim uzunluk başına düşen dalga

sayısı ile açıklanır. Dalga sayıları ve dalga boyları aşağıdaki denklemle birbirlerine dönüştürülebilir,

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad (2.1)$$

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan IR spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı, dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansı kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilir.

Kırmızı-altı bölgeyi üçe ayırabiliriz:

1. Yakın Kırmızı-altı
2. Orta Kırmızı-altı
3. Uzak Kırmızı-altı

Bu spektral bölgelere ait dalga sayısı ve dalga boyu aralıkları [2]:

	Yakın Kırmızı-altı	Orta Kırmızı-altı	Uzak Kırmızı-altı
Dalga Sayısı	10.000 - 4.000 cm^{-1}	4.000 – 400 cm^{-1}	400 – 10 cm^{-1}
Dalga Boyu	0.78 - 2.5 μm	2.5 – 50 μm	50 – 1.000 μm

Uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve çoğu kez örgü titreşimleri yer alır. Kristal yapılar için önemlidir [4].

Yakın kırmızı-altı bölgede, üst tonlar ve kombinasyon bandları bu bölgeye düşer [4].

Tüm moleküllerin temel titreşim bandları orta kırmızı-altı bölgeye düşer. Bu nedenle bu bölgeye sadece kırmızı-altı (IR) da denilir [4].

Kırmızı-altı ışınını absorblayabilmesi için bir molekülün titreşim hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki titreşim kiplerinin birinin enerjisinde genliğinde bir değişmeye neden olur.

Geçişin izinli olabilmesi için gerekli olan elektriksel dipol momentin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu durum şu şekilde açıklanır,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.2)$$

μ_{nm} , m' den n' ye elektriksel geçiş dipol momentini

ψ_n^* , üst titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonu

ψ_m , alt titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonu

Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılı olduğu için; $\mu_{nm} = 0$ ise geçiş yasaktır. Dipol moment eğer denge noktasında seriye açılırsa,

$$\mu(r) = \underbrace{\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q}_{\text{Harmonik}} + \underbrace{\left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_0 q^2 + \dots}_{\text{Anharmonik}} \quad (2.3)$$

μ_0 , molekülün başlangıç yani denge noktasındaki dipol momentini

$q(q = r - r_d)$, denge noktasında ayırma miktarı. r_d , denge noktası; r, herhangi bir andaki bağ uzunluğu.

$\mu(r)$ ifadesinin ilk iki terimi alınır μ_{nm} ' de yerine konulur,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \right] \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.4)$$

integral açılırsa,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu_0 \psi_m d\tau + \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.5)$$

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 \int \psi_n^* q \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.6)$$

İlk integral diklik nedeniyle sıfırdır. İkinci integral ise $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0$ sabit olduğu için,

$$\mu_{mm} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

şeklindedir.

Bu denklemde de görüldüğü gibi molekülün titreşimi süresince değişen bir dipol moment yoksa geçiş gerçekleşmez.

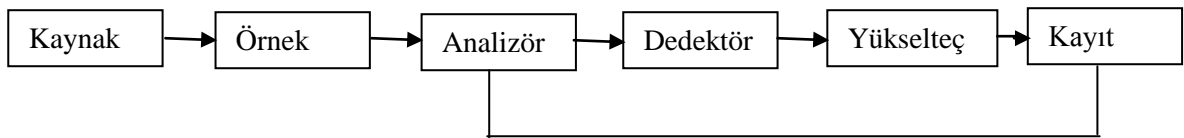
$\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 = 0$ ise geçiş yasaktır.

2.2 Kırmızı-altı (IR) Spektrometreleri [3,4]

Kırmızı-altı spektrometreler ikiye ayrılır:

1. Dispersif Kırmızı-altı Spektrometre
2. Fourier Transform Kırmızı-altı Spektrometre

2.2.1. Dispersif Kırmızı-altı Spektrometre



Şekil 2.1: Dispersif Kırmızı-altı Spektrometrenin Blok Diyagramı

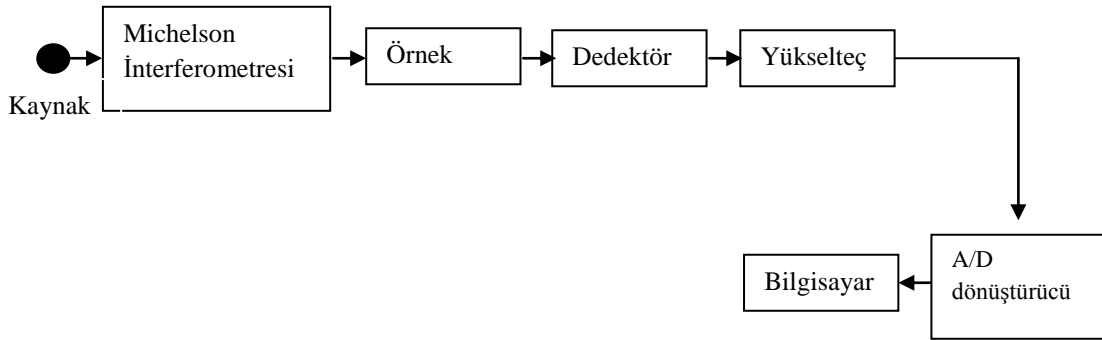
Kırmızı-altı kaynak, siyah cisim ışıması esasına dayanır. Özel maddelerden yapılır ve akkor haline gelince kırmızı-altı bölgede tüm frekanslarda ışımaya yapar. Genellikle iki tür kaynak kullanılmaktadır. 1) Nerst Glower nadir toprak elementleri oksitlerinden oluşmuştur. 1200 – 2200 K arasında akkor haline gelerek ışımaya yapar. 2) Glober, silikon karbür çubuktur. 1300 – 1500 K civarında akkor haline gelip kırmızı-altı bölgede ışımaya yapar.

Dispersif kırmızı-altı spektrometresinde, kırmızı-altı bölgede tüm ışınlar madde molekülleri üzerine yollanır, madde molekülleri kendi öz titreşim frekanslarındaki fotonları soğuracağından, örnekten geçen ışınların bazı frekanslardaki şiddeti azalır. Geçen ışınlar bir analizöre yollanır. Analizör bir optik ağıdır ve dönen bir tabla üzerine konulmuştur. Analizörün dönmesi ile her seferinde farklı bir frekans dedektör üzerine düşer ve dedekte edilir. Dedektör, elektromanyetik dalga sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren bir düzendir. Kırmızı-altı dedektörler termociftin çalışma esasına dayanır. Dispersif spektrometrelerde kullanılan dedektörler termopillerdir. Dispersif spektrometrede her an farklı bir frekans dedekte edildiğinde kayıt sistemi ile analizör paralel çalışır (hangi frekansın kayıt edildiği bilinmesi için). Bu spektrometrelerde ne kadar yavaş spektrum çekilirse o kadar iyi ayırma gücü elde edilir. Dispersif spektrometreler, çift ışın demetli spektrometrelerdir. Örnekten geçen ışın demeti (örnek demet) kaynaktan gelen ışın demeti (frekans demet) ile karşılaştırılarak ölçüm yapılır. Dolayısıyla örnekten geçen her bir frekansın mutlak şiddeti değil gelen dalgaya göre değişimi kaydedilir. Çok hassas spektrum kaydedilebilir fakat spektrumun hassas olarak kaydedilmesi çok uzun zaman alır. Günümüzde artık FT – IR spektrometresi kullanılmaktadır.

Kırmızı-altı bölgede tüm ışınlar madde üzerine yollanır ve örnekten geçen ışınlar incelenir. Bu nedenle örnek maddesinin çok kalın olmaması (madde miktarının az olması) gerekir. Katı maddelerin spektrumunu çekmek için 1mg örnek 100 mg KBr ile karıştırılarak öğütülür ve örnek kabı içerisine konularak 10 tonluk bir hidrolik press yardımı ile 13 mm' lik pelet haline getirilir. KBr tekniği denilen bu teknik, IR spektrumlarının kaydedilmesinde genelde kullanılan bir yoldur.

KBr maddesi, potasyum (K) ve brom (Br) atomlarından oluşmuş iki atomlu bir moleküldür ve spektrumun kaydedildiği 4000 – 400 cm^{-1} aralığında bir IR soğurma bandı vermez yani bu aralıkta şeffaftır. 1 mg madde, 100 mg katık maddesi dediğimiz bu KBr maddesi ile karıştırılarak çoğaltılmaktadır.

2.2.2. Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektrometre [3]



Şekil 2.2: Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektrometresinin Blok Diyagramı

FT – IR spektrometrelerinde Michelson İnterferometresi frekans modülatörü olarak kullanılır. FT spektrometreler hız ve hassaslıklarından dolayı çok sayıda uygulamalarda son yıllarda dispersif cihazlarla yer değiştirmiştir. FT spektrometreler, IR spektroskopinin kullanım alanlarını genişletip çok zor veya dispersif cihazlarla analizi hemen hemen imkansız çok sayıda alanlarda uygulanır. Tüm frekans FT – IR spektroskopide eş zamanlı olarak araştırılır.

IR spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti olması gerekir. O halde molekülün titreşimi sırasında değişen elektriksel dipol momenti yoksa o titreşim IR spektrumunda gözlenmez. (IR inaktif).

Eşit iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenemez. Bu moleküller IR inaktiftir. Farklı iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenir. Bu moleküllerin bağ doğrultusunda dipol momenti mevcuttur ve titreşim sırasında değişir. Bu nedenle farklı iki atomlu moleküller IR aktiftir.

Çok atomlu moleküllerde atom sayısı N ise $3N-6$ veya $3N-5$ (lineer molekül ise) titreşim frekansı vardır.

2.3 Born – Oppenheimer Yaklaşıklığı [3,5]

En basit moleküllerde bile Schrödinger denklemi analitik olarak çözülememektedir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Born - Oppenheimer yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşımın temelinde, elektron ile çekirdeğin kütlelerinin arasındaki büyük fark rol oynamaktadır. Bir çekirdeğin kütlesi, bir elektronun kütlesinden yaklaşık bin kat daha büyük olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek, elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de, çekirdeklerin konumuna bağlıdır.

Moleküler sistem için Hamiltonyen,

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) + V_{çek-çek}(\vec{R}) \quad (2.8)$$

İlk olarak $T_{çek}$, T_{elek} ' den küçük olduğu için $T_{çek}(\vec{R})$ ihmal edilebilir. Dolayısıyla elektronik Hamiltonyen,

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) + V_{çek-çek}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Temel fiziksel sabitler, atomik birimleri kullandığımız için yok olmuştur. R bir parametre olduğu için $V_{çek-çek}(\vec{R})$ sabittir bundan dolayı yukarıdaki denklemde $V_{çek-çek}(\vec{R})$ ihmal edilir.

$$H_{elek} = T_{elek}(\vec{r}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek-elek}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

$$H_e \Phi_e(r; R) = E_e \Phi_e(r; R) \quad (2.11)$$

Born – Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E = E_E + E_C \quad (2.12)$$

Molekülün toplam enerjisini yukarıdaki denklemde de görüldüğü üzere elektronik enerji ve çekirdek enerjileri toplamı şeklinde yazılabilir. Molekülün çekirdek

enerjiside öteleme, dönü ve titreşim olarak yazılabilir. Öteleme enerjisi kuantize değil yani herhangi bir değerde olabilir bundan dolayı ihmal edilir.

$$E_C = E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.13)$$

Böylece Born – Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi,

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_E \quad (2.14)$$

şeklinde yazılır.

2.4 Simetri Elemanları ve İşlemleri [4]

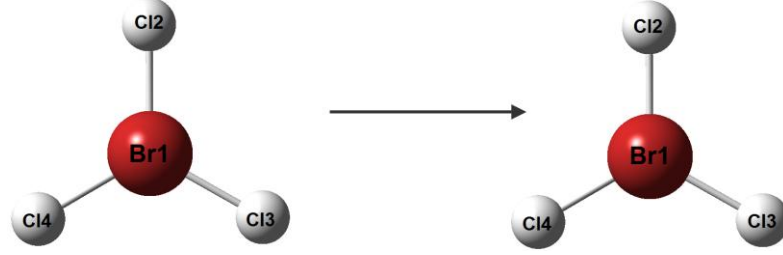
Grup teori temel parçacıkların sınıflandırılmasında, dalga fonksiyonları ve enerjilerinin elde edilmesinde kullanılır. Öncelikle moleküllerin simetrilerinin nitel görünüşleri önemlidir. Bu onların simetrilerine göre moleküllerin sınıflandırılmasında yarar.

Her molekül en az bir simetri işlemine sahiptir bu da özdeşliktir. Simetri işlemi simetri elemanına uygulanır. Simetri işlemi sonunda molekül hareket etmez yani kütle merkezi yer değiştirmez. Bu işlem sonunda molekül ilk durumundan ayırt edilemeyecek (yani ilk durumuna eşit veya özdeş) bir duruma gelir. Simetri elemanı, nokta, doğru, düzlem gibi geometrik niceliklerdir. Simetri işlemi, yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar. Simetri elemanına birden fazla işlem uygulanabilir.

Simetri İşlemleri

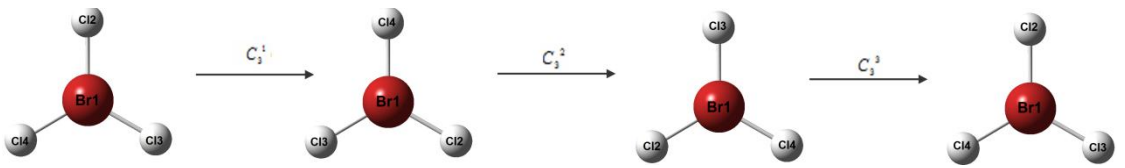
- E özdeşlik elemanı (360° dönü)
- C_n n-katlı dönü eksenini (2π/n radyan dönü işlemi)
- S_n (eksen etrafında 2π/n radyan dönü + eksene dik düzlemden yansıma)
- σ (yansıma düzlemi)
- i (terslenme işlemi)

E (özdeşlik elemanı) : Özdeşlik işlemine karşılık gelen simetri elemanı, molekülün kendisidir. Başka bir deyişle, bir molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 360° döndürdüğümüzde molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişiklik meydana gelmez. Yani ilk durumuna özdeş duruma gelir. Bu eleman özdeşlik elemanıdır.



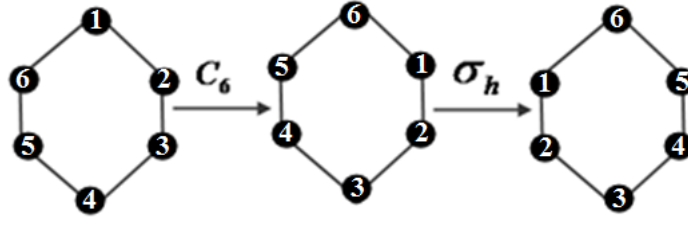
Şekil 2.3: Özdeşlik İşlemi

C_n (n-katlı dönü eksenini) : Molekülü kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan kadar döndürdüğümüzde molekülün şeklinde herhangi bir değişiklik olmuyorsa bu eksen molekülün n-katlı dönü eksenidir ve molekül n-katlı dönü eksenine sahiptir denir. C_n simetri işlemi molekül üzerine n-1 kez uygulanır, n kez uygulanırsa molekül ilk durumuna özdeş duruma gelir.



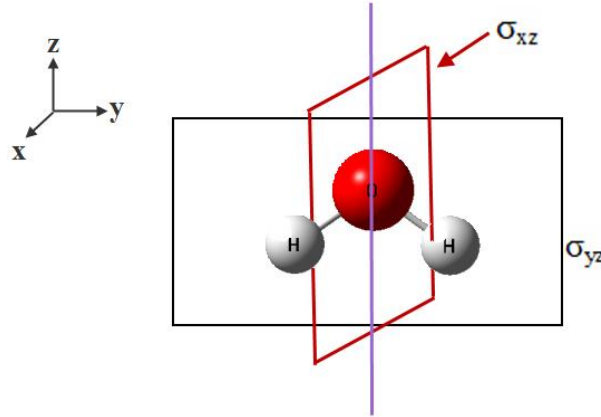
Şekil 2.4: C_n n-katlı Dönü Eksenini

S_n (n-katlı dönü eksenini + yansıma düzlemi) : Molekülü n-katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ radyan kadar döndürüp, bu eksene dik düzlemden yansıttığımızda molekül şeklini değiştirmiyorsa molekül S_n simetri elemanına sahiptir.



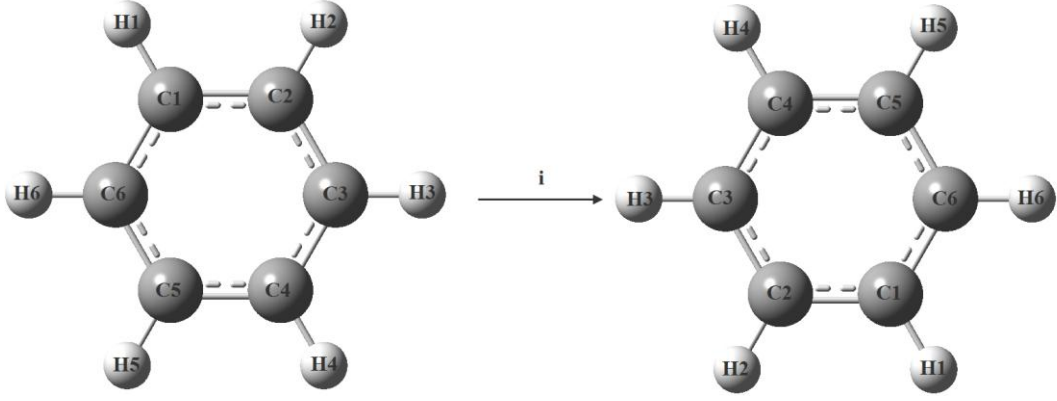
Şekil 2.5 : S_n n-katlı Dönü Yansıma İşlemi

σ (yansıma düzlemi) : Molekölü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda moleköl değişmeden kalıyorsa moleköl yansıma işlemine sahiptir. Yansıma düzlemi temel simetri eksenini içerdiği zaman dikey düzlem olarak adlandırılır ve σ_v ile gösterilir. Eğer temel eksen yansıma düzlemine dik ise bu durumda simetri elemanı bir yatay düzlem olarak adlandırılır ve σ_h ile gösterilir.



Şekil 2.6 : σ Yansıma Düzlemi

i (terslenme işlemi) : Simetri merkezi olarak da adlandırılan kütle merkezine göre, koordinatları (x, y, z) olan atomun koordinatları $(-x, -y, -z)$ olacak şekilde terslendiğinde molekölde herhangi bir değişiklik söz konusu değil ise moleköl terslenme elemanına sahiptir.



Şekil 2.7 : i Terslenme Merkezi

2.5 Simetri Nokta Grupları [3,4]

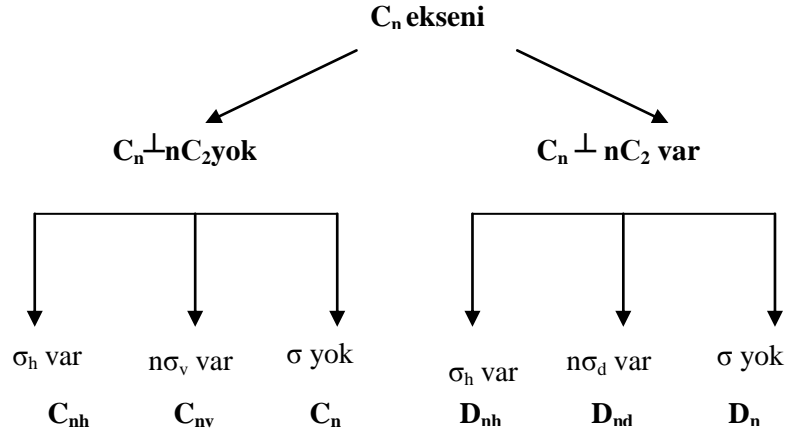
Molekülün tüm simetri elemanlarından oluşan gruba simetri nokta grubu denir. Her nokta grubu için ayrı ayrı karakter tabloları vardır. Karakter tabloları sayesinde nokta grubunu tayin edebilir, molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Örneğin bu tablolar yardımı ile titreşimlerin hangilerinin Raman aktif ve hangilerinin IR aktif olduğu bulunabilir. Simetriye göre bir molekülün sınıflandırılması için tüm simetri işlemlerinin listelenmesi gerekir.

Simetri nokta grupları ve özellikleri:

- 1- **C_1 , C_s ve C_i grupları:** C_1 grubu sadece özdeşlik elemanı, C_s özdeşlik elemanı ve bir yansıma, C_i ise özdeşlik elemanı ve bir terslenme içerir.
- 2- **C_n grupları:** Bu gruplar özdeşlik elemanı ve bir n katlı dönü içerir.
- 3- **C_{nv} grupları:** C_n grubunun işlemlerine ek olarak bu grup ayrıca n dikey yansımaları içerir. Önemli bir örnek $C_{\infty v}$ grubudur. Bu grupta molekül çizgisel ise terslenme merkezine bakılır. Eğer terslenme merkezine sahip değilse $C_{\infty v}$ nokta grubudur.
- 4- **C_{nh} grupları:** C_n grubunun işlemlerine ek olarak bu grup bir yatay yansıma içerir.
- 5- **D_n grupları:** C_n grubunun işlemlerine ek olarak bu grup n-katlı eksene dik n 2 katlı dönüye sahiptir.
- 6- **D_{nh} grupları:** Bu gruplar bir yatay yansıma ile birlikte D_n de gösterilen işlemleri içerir. Önemli bir örnek $D_{\infty h}$ dır. Bu grupta molekül çizgisel ise

terslenme merkezine bakılır. Eğer terslenme merkezine sahip ise $D_{\infty h}$ nokta grubudur.

- 7- **D_{nd} grupları:** Bu gruplar n dihedral yansıma ve D_n grubunun işlemlerini içerir.
- 8- **S_n grupları (n çift sayı):** Bu gruplar özdeşlik ve bir n -katlı dönü içerir. Sadece n ' in çift değerlerine ihtiyacımız vardır çünkü n ' in tek değerli olduğu gruplar C_{nh} grubuyla özdeştir. Ayrıca dikkat etmemiz gereken S_2 grubu C_i grubuna eşdeğerdir.
- 9- Diğer özel nokta grupları ise tetrahedral ve oktahedraldir. Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse, tetragonal; düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse, oktahedral bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.8 : Simetri Nokta Gruplarının Bulunması

2.6 Atomik Orbitaler

Moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu oluşturulmuştur. Atomik orbitalerin bir diğer adı da baz fonksiyonlarıdır. Bir baz seti moleküler orbitaller yaratmakta kullanılan bir fonksiyonlar sistemidir.

Moleküler hesaplamalar yapılacağı zaman atomik orbitallerin bir sonlu değeri kadar bir baz karışımı kullanılır. Atomik orbitaller tipik olarak Slater orbitallerdir ve çekirdekten uzaklığı eksponensiyel olarak azalan bir fonksiyonlar takımına karşılık

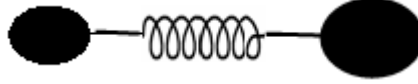
gelir. Gaussian orbitallerin lineer kombinasyonları gibi yaklaşım yapılarak dönüştürülebilir.

Slater tipi orbitaller (STO) genelde iki atomlu moleküllerde yani küresel simetriye sahip orbitalleri ifade etmede kullanılır. Gaussian tipi orbitaller (GTO) ise ekstenel simetride ki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılır. Gaussian baz fonksiyonları ile integrallerin hesabı kolaylaşır, bu da bizi büyük hesaplamalardan kurtarır. Gaussian tipi orbitallerin karışımında çok sayıda baz seti vardır. Bunlardan en küçüğü minimal baz setleri olarak bilinir ve bu baz setleri her atomdaki tüm elektronların gösterimi için gerekli olan baz fonksiyonlarının minimum sayısının karışımıdır. Bunlardan en büyüğü her atomda yüzlerce baz fonksiyonlarını içerir. Polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesiyle baz kümelerindeki çeşitlilik daha da artmaktadır. Minimal baz setlerine polarizasyon fonksiyonlarını eklemek mümkündür. * ve ** ile gösterilir. Bunlar ek yardımcı fonksiyonlardır. Örneğin bir minimal baz setinde bir hidrojen atomu üzerine yerleşmiş baz fonksiyonu 1s atomik orbitali için yaklaşık bir fonksiyon olacaktır. Polarizasyon bu baz setine eklendiği zaman baz setine bir 'p' fonksiyonu ayrıca eklenir. Bu eklemeler molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması için gerekir. Ayrıca d tipi fonksiyonlar p valans orbitalli bir baz setine ve f fonksiyonu da d tipi orbitalli bir baz setine eklenebilir. Çok sayıda fonksiyonlar baz setine eklenebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar.

Elektronları çekirdekten çok uzakta yer alan moleküllerde atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerinin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde, uyarılmış durumdaki sistemlerde bu yetersizlik daha da ön plana çıkmaktadır. Bunun için ayrıca baz setine diffuse fonksiyonlar eklenir ve '+' işareti ile gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+', hem ağır hem de hidrojen atomları için '++' ile gösterilir.

2.7 İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar.



Şekil 2.9 : İki Atomlu Molekülde Titreşim Hareketi

2.7.1 Harmonik Titreşici Modeli

Titreşim hareketinde r_0 (atomlar arası denge uzaklığı) denge durumdaki uzaklık, r herhangi bir anda iki molekül arasındaki uzaklık olmak üzere $(r - r_0)$ ' da r_0 'a göre yer değiştirme olur. Buna göre molekül içindeki atomlardan her biri diğerinin oluşturduğu bir potansiyel enerji çukuru içinde olur. Bu enerji, harmonik titreşici potansiyel enerjisi olup,

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.15)$$

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.16)$$

alınarak Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.17)$$

$v = 0, 1, 2, 3, \dots$ titreşim kuantum sayısı olmak üzere enerji,

$$E_{vii} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.18)$$

formülü elde edilir.

Sıfır nokta enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (2.19)$$

şeklinde bulunur.

Molekül titreşimlerinin basit harmonik hareket gibi incelenmesi bir yaklaşıklıkla doğrudur. Harmonik yaklaşıklıkla enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri $h\nu$ kadardır. Buna bağlı olarak da molekülün sonsuz uzunluklu bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür.

2.7.2 Anharmonik Titreşici Modeli

Moleküler potansiyel enerji Taylor serisine açıldığında kuadratik terim ihmal edilir, bu sadece bir yaklaşımdır ve gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gittikçe azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta kullanılan Morse potansiyeli enerjisi,

$$V_{(x)} = h c D_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad (2.20)$$

Schrödinger denklemi Morse potansiyel enerjisi ile çözülür ve kuantize enerji seviyeleri,

$$\omega \chi_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu}, \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ ile} \quad (2.21)$$

$$E_{vii} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega \chi_e \quad (2.22)$$

şeklinde bulunur.

χ_e anharmoniklik sabiti olarak bilinir. Kuantum sayısı (v), büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür, enerji düzeyleri sınırlıdır.

Sıfır nokta enerjisi,

$$E = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (2.23)$$

Kimyasal ayrışma enerjisi de,

$$D_0 = D_e - E_0/h c \quad (2.24)$$

elde edilir.

2.8 Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri [6]

- 1) Moleküler Mekanik Metodlar
- 2) Kuantum Mekanik Metodlar

2.8.1 Moleküler Mekanik Metodlar

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Enzimler gibi büyük yapıları sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak, bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez.

2.8.2 Kuantum Mekanik Metodlar

Kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün yapısı, kuantum mekanik kuralları kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir. Çözüm için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bunlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır. Kuantum mekanik metodlar ikiye ayrılır.

2.8.2.1 *Ab-Initio* Metodu

Kuantum mekaniğine dayanır, bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir, bir tepkime mekanizması tam olarak modellenir. Hesaplama süreci moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır.

GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE vs... *Ab-Initio* yöntemlerinin kullanıldığı bazı paket programlardır.

Ab-Initio latince ‘başlangıçtan itibaren’ anlamına gelir. Bu yöntem MM ve yarıdenel yöntemlerden farklıdır, deneysel parametre kullanılmaz. *Ab-Initio* hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT).

HF modelinde, elektron elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur.

DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

Ab-Initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür.

Ab-Initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları, pahalı bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza ve hard disk kaplar.

2.8.2.2 Hartree Fock Self Consistent Alan Metodu (SCF)

Hartree Fock ya da öz uyumlu alan yöntemi karmaşık atomlar (iyonlar) için ele alınan bir yaklaşıklık yöntemidir [3].

1928’ de Hartree tarafından formüle edilen bu yöntemin temeli zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, sabit bir çekirdek potansiyelinde ve birbirleriyle etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu durumda, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmıştır. HartreeFock denklemleri sayısal çözülebilir. Bu durumda

çözümlerin orbitallere bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bundan dolayı bazı ilk orbitallerin tahmin edilmesi gerekir sonra tahminler düzenlenir. Bu sebepten dolayı Hartree Fock bir öz uyumlu alan yaklaşımı olarak bilinir. Ancak atom için Hartree toplam dalga fonksiyonu, iki elektronun yer değiştirme işlemine göre antisimetrik değildir. Bu düzeltmeyi Fock yapmıştır.

Antisimetri gereği Pauli dışarlama ilkesinden ileri gelmektedir. Hartree yönteminin geliştirilmesi 1930' da Fock ve Slater tarafından yapılmıştır. Bu Hartree Fock yöntemi olarak bilinen Hartree kuramının genellemesidir.

Başlangıçta da belirtildiği gibi bu yöntemin temelinde bağımsız parçacık modeli bulunmakta ve Pauli dışarlama ilkesini esas almaktadır. O halde bunlara uygun olarak Hartree Fock yaklaşımında N elektronlu dalga fonksiyonunun bir Φ Slater determinanı ya da bireysel elektron spin yörüngesilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır.

Sonra en iyi bireysel elektron spin yörüngesilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimini varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bundan dolayı Hartree Fock yöntemi varyasyonel yönteminin özel bir halidir ve burada N elektronlu atom için deneme fonksiyonu, bireysel spin yörüngesileri en iyi yapılmış bir Slater determinantıdır. Hartree Fock yöntemini atomlarla sınırlandıramayız bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere uygulayabiliriz.

Hartree ve Hartree Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliğini çözmeliyiz. k indisli R_k konumundaki elektron için Schrödinger denklemi,

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.25)$$

$V_k^{(0)}$, diğer bütün elektronları içerecek şekildeki coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi(R)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.26)$$

$\Psi^{(0)}$ dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla $V_k^{(0)}$ potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur. $V_k^{(0)}$ potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu $\Psi^{(1)}$ elde edilir. Bu dalga fonksiyonunu kullanarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu $\Psi^{(2)}$ elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir.

Bu teoriyi daha kapsamlı olarak şu şekilde açıklamamız mümkündür. Bu teori ilk başlarda çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra da moleküle uygulanmıştır. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfıncı yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir dalga fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfıncı yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra rastgele i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan i. elektronun içinde hareket ettiği V_i potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek i. elektron için 1. merteye geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu işlem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron içinde 1. merteye geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur.

Önceki basamaklarda bulunan tüm 1. merteye geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1.

meretebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. meretebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur. Ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani i. elektronun n. meretebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun (n+1). meretebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana kadar devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekölün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekölün temel seviye elektronik enerjisi Hartree Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için Öz Uyumlu sözcüğü de buradan gelmektedir. Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree Fock SCF teorisi anlık elektron elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *Ab-Initio* metodlarda Elektron Korelasyon Etkisi biçiminde, anlık elektron elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

2.8.2.3 Density Functional Theory (DFT)

DFT metodu, HF metoduna göre daha çok kullanılmakta ve deneysel verilere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. DFT yönteminde elektron korelasyonu hesaba katılmaktadır. DFT sonuçları, deneysel sonuçlara göre HF hesaplamalardan daha yakın çıkar.

DFT metodunun arkasındaki ana düşünce elektronik sistemin enerjisinin ρ elektron olasılık yoğunluğu cinsinden yazılmasına dayanır. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada tüm elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerji E, elektron yoğunluğuna bağlıdır ve E (ρ) ile gösterilir.

DFT teorisi, 1920' lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950' lerdeki Slater' ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metodlara dayanır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Saf DFT metodları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşmesiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee,

Yang ve Parr' in gradient corrected corelasyon fonksiyonu ile Becke' nin gradient corrected exchange fonksiyon çifti ile oluşur. DFT metodları daha etkilidir. Çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metodlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree Fock sonuçlarından daha yakındır.

2.8.3 Yarı Ampirik Yöntemler

Ab-Initio ve MM yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *Ab-Initio* yöntemlerden çok daha kısadır.

2.9 Gaussian 05 Programı [7]

Gaussian paket programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturularak, moleküllerin geometrisi ve enerjisi (geometri optimizasyonu ile), moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, teorik IR, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, HOMO-LUMO enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerji hesabı (MEP), molekülün tek ve iki boyutlu konformasyon analizi hesabı ve ligant bir atoma sahip complex bir molekülün de optimize hesabı, NBO (naturel bağ analizi) hesaplanabilir.

Gaussian 05 paket programı, bir molekül ile ilgili olan geometri, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir programdır. Programda, *Ab-Initio* metodlar, ampirik ve yarı ampirik metodlar vardır ve bu metodlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Gaussian 05 programı ile Gaussian View programını da kullanırız. Bu program bize incelenen molekülü 3 boyutlu olarak görmemizi sağlar.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 05 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kısaltmaları ile birlikte aşağıda verilmektedir.

Kısaltma	Metod
HF	Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigurasyon Etkileşmesi

2.10 Moleküllerin Titreşim Frekanslarının Saptanması [4,6]

2.10.1 Deneysel Yöntemler

Çok atomlu moleküllerin her temel titreşimi bir normal mod olarak bilinir. Bir normal mod moleküldeki bütün atomların aynı fazda ve frekansta titreşmesidir. Lineer olmayan N atomlu bir molekül $3N-6$ temel ya da normal titreşim moduna sahiptir. N atomlu lineer bir molekül ise $3N-5$ normal titreşim moduna sahiptir.

Çok atomlu organik bileşiklerin moleküler titreşimlerini bağ gerilmesi ve açılı bükülmesi olarak iki sınıfta inceleyebiliriz. Molekülün normal titreşimleri teorik olarak normal koordinat analizi yöntemi ile hesaplanabilir. Bu hesaplamalar bilgisayar ile yapılır ve hesaplama için molekülün kuvvet alanı oluşturulmalıdır. Molekülün normal titreşim frekans ve kipleri, deneysel IR ve Raman spektrumlarının analizinden, grup frekanslarından ve izotopik yer değiştirme yöntemleri kullanılarak uygun bir biçimde hesaplanır.

2.10.1.1 Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini absorbladıkları saptanmıştır. Bundan dolayı bu frekanslara grup frekansları denir. Örneğin, metil grubunun grup frekansları dalga sayısı biriminde $3000 - 2860$, $1470 - 1400$, $1380 - 1200$ ve $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ dir. Grup frekansı ifadesi, özel bir grubun titreşimlerinin molekülün geri kalan kısmından bağımsız olduğu varsayımına dayanır.

Molekülün tüm çekirdekleri normal bir titreşimde harmonik salınım yaparlar. Yani grup frekansı gibi izole edilmiş titreşimler aslında normal titreşim tanımına aykırı düşmektedir. Ancak eğer bir grup hidrojen hafif atomlar (OH, NH, NH₂, CH, CH₂, ...) veya halojenler (CCl, CBr, Cl, ...) gibi ağır atomlar içeriyorsa izole titreşim fikri pek de yanlış olmaz. Çünkü bu gruplara ait atomların harmonik titreşimlerinin genlikleri molekülün geri kalan atomlarından daha büyük ya da daha küçüktür.

2.10.1.2 İzotopik Yer Değiştirme

İzotopik yer değiştirme yöntemi, molekül içindeki bir ya da daha çok atomun izotopu ile yer değiştirmesi yöntemine dayanır. Titreşim frekansı, molekülün indirgenmiş kütledeki (μ) bir değişiklikten etkilenir. Örneğin HCl molekülünde hidrojen yerine izotopu olan döteryumu koymak kimyasal bağın karakterini etkilemediği için kuvvet sabiti olan k da herhangi bir değişikliğe yol açmayacaktır.

Basit harmonik harekette $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ titreşim kuantum sayısı ve h planck sabiti olmak üzere enerji,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.27)$$

ve

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.28)$$

iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi olmak üzere,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.29)$$

ν (Hz) titreşim frekansıdır. Bu denklemden,

$$\frac{\nu_{DCl}}{\nu_{HCl}} = \left(\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

bulunur.

2.10.2 Teorik Yöntemler

2.10.2.1 Normal Koordinat Analizi ve Normal Titreşimler

İki atomlu moleküllerde çekirdeklerin titreşimi sadece iki çekirdeği birleştiren çizgi üzerinde meydana gelir. Çok atomlu moleküllerde bu durum daha karmaşıktır. Çünkü bütün çekirdekler kendilerinin sahip olduğu harmonik osilasyonla titreşirler.

Normal koordinat analizi polimer sistemlerin yapısı, dinamiği ve fiziksel özelliklerini öğrenmede önemli bir yoldur. Bir normal koordinat analizi hesabı, frekansları ve sistemin titreşim tipine bağlı olan hareketleri verir. Bu frekanslar moleküler yapı ve dinamiğin ayrıntılı spektrumlarının araştırılmasında ve ısı kapasitelerinin ve diğer termodinamik özelliklerinin yaklaşık olarak hesaplamasında kullanılabilir. Titreşim modlarına karşılık gelen (normal koordinatla değiştirilen normal modlar) sistemin doğal hareketinin aydınlanmasına yardımcı olur. Bu anlamda en düşük frekans modları özellikle önemlidir çünkü onlar çok daha etkili bir şekilde bulunur ya da onlar madde özelliklerine ilişkilendirilir. Büyük polimer sistemler için kuantum mekanik hesaplamaları aynen uygulamak imkansızdır, onların dinamik ve yapısal özellikleri üzerine yapılacak çalışmalarda yaklaşık metodlar ya da klasik hesaplamalar yapmak zorundayız.

Molekülün karmaşık olan titreşimlerini normal titreşimlerin süper pozisyonu olarak tarif edebiliriz. N atomlu molekülün kinetik enerjisi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d \Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d \Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d \Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

Eğer genelleştirilmiş koordinatlar,

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \dots \quad (2.32)$$

şeklinde yazılırsa kinetik enerji basitçe,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2.33)$$

yazılır.

Sistemin potansiyel enerjisi ise bütün koordinat içeren kompleks bir fonksiyondur.

Küçük yerdeğişirmeler için Taylor serisine,

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (2.34)$$

gibi açılır.

Denge konumundaki potansiyel enerjii $V_0 = 0$ alabiliriz. Denge konumunda potansiyel minimum olduğu için $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$ aynı zamanda sıfır olmalıdır. Bundan dolayı

V' yi yüksek mertebeli terimlerin ihmal edilmesiyle,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} b_{ij} q_i q_j \quad (2.35)$$

şeklinde gösterilir.

Eğer potansiyel enerjide $q_i q_j$ gibi çarpımlar olmasaydı direkt olarak Newton denklemlerinin kullanılmasıyla çözülebilirdi.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad i=1,2,3, \dots, 3N \quad (2.36)$$

Kinetik ve potansiyel enerjii bu denkleminde yerine yazacak olursak,

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0 \quad i,j=1,2, \dots, 3N \quad (2.37)$$

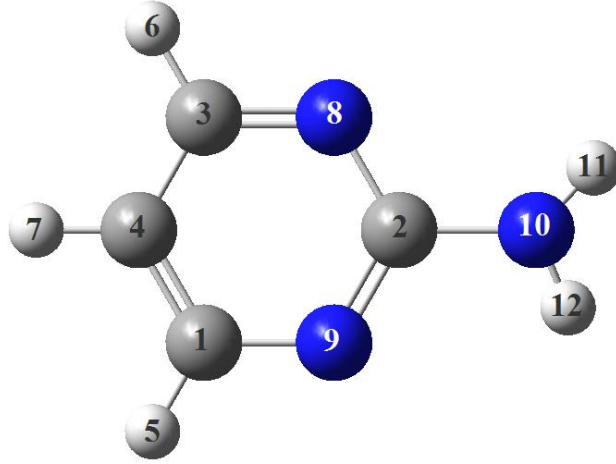
Eğer $i \neq j$ için $b_{ij} = 0$ ise yukarıdaki denklem,

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ii} q_i = 0 \quad \text{olur.} \quad (2.38)$$

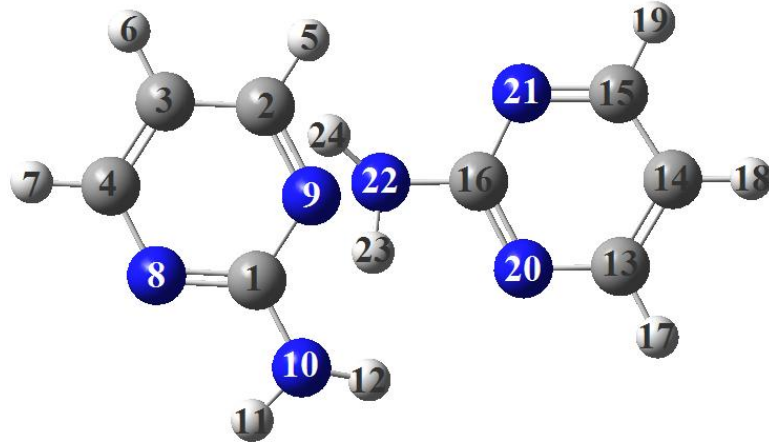
3. BULGULAR

3.1 2-Aminoprimidin Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun Belirlenmesi

2-Aminoprimidin molekülü 12 atomlu bir moleküldür. Nokta grubu NH₂'nin yönelimine bağlıdır. NH₂ düzlemsel ise C_{2v}, NH₂ düzlemsel değil ise C_s nokta grubundadır.



Şekil 3.1: 2-Aminoprimidin Molekülünün Monomerik Yapısı



Şekil 3.2: 2-Aminoprimidin Molekülünün Dimerik Yapısı

NH₂ düzlemsel ise C_{2v} nokta grubundadır:

Tablo 3.1 : Aminoprimidin Molekülünün Karakter Tablosu 1

C _{2v}	E	C ₂	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	IR Aktiflik	Ra Aktiflik
A ₁	1	1	1	1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	Xy
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	Xz
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	Yz
Γ	36	-4	12	4		

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r X(R) X_i(R) \quad (3.1)$$

n_i= i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = Sınıf sayısı

n_r= R sınıfındaki simetri eleman sayısı

X(R)= R simetri elemanına ait indirgenebilir gösterim

X_i(R)= i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez gösterim

$$\Gamma_{A_1} = \frac{1}{4}(36 - 4 + 12 + 4) = 12 A_1$$

$$\Gamma_{A_2} = \frac{1}{4}(36 - 4 - 12 - 4) = 4 A_2$$

$$\Gamma_{B_1} = \frac{1}{4}(36 + 4 + 12 - 4) = 12 B_1$$

$$\Gamma_{B_2} = \frac{1}{4}(36 + 4 - 12 + 4) = 8 B_2$$

$$\Gamma = 12 A_1 + 4 A_2 + 12 B_1 + 8 B_2$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = 11 A_1 + 3 A_2 + 10 B_1 + 6 B_2$$

NH₂ düzlemsel değil ise C_s nokta grubundadır:

Tablo 3.2 : Aminoprimidin Molekülünün Karakter Tablosu 2

C _s	E	σ^{yz}	IR Aktiflik	Ra Aktiflik
A'	1	1	x, y, R _z	x ² , y ² , z ²
A''	1	-1	z, R _x , R _y	yz, xz
Γ	36	4		

$$\Gamma_{A'} = \frac{1}{2}(36 + 4) = 20 A'$$

$$\Gamma_{A''} = \frac{1}{2}(36 - 4) = 16 A''$$

$$\Gamma = 20 A' + 16 A''$$

$$\Gamma_{\text{tit}} = 17 A' + 13 A''$$

Bu simetri türünde 3 öteleme (x, y, z) ve 3 dönü (R_x, R_y, R_z) bulunur. 2-Aminoprimidin molekülünün toplam (3N=3.12=36) serbestlik derecesi vardır. Titreşim serbestlik derecesi ise; toplam serbestlik kipinden (3N), dönü ve ötelemeler çıkarılarak (3N - 6 = 3.12 - 6 = 30) bulunur.

Tablo 3.3 : 2-Aminoprimidin Molekülünün Monomerik Yapısı İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri*

Bağ (R), Açı (A), Dihedral (D)	Tanımı	Değeri (Å / °)
R1	R(1,4)	1.3924
R2	R(1,5)	1.087
R3	R(1,9)	1.3307
R4	R(2,8)	1.3461
R5	R(2,9)	1.3461
R6	R(2,10)	1.3629
R7	R(3,4)	1.3925
R8	R(3,6)	1.087
R9	R(3,8)	1.3307
R10	R(4,7)	1.0815
R11	R(10,11)	1.0061
R12	R(10,12)	1.0061
A1	A(4,1,5)	121.0228
A2	A(4,1,9)	122.9664
A3	A(5,1,9)	116.0106
A4	A(8,2,9)	126.2662
A5	A(8,2,10)	116.8602
A6	A(9,2,10)	116.8637
A7	A(4,3,6)	121.0188
A8	A(4,3,8)	122.9676
A9	A(6,3,8)	116.0134
A10	A(1,4,3)	115.8593
A11	A(1,4,7)	122.0718
A12	A(3,4,7)	122.068
A13	A(2,8,3)	115.9672
A14	A(1,9,2)	115.9686
A15	A(2,10,11)	118.0937
A16	A(2,10,12)	118.0923
A17	A(11,10,12)	119.3515
D1	D(5,1,4,3)	-179.4853
D2	D(5,1,4,7)	0.1623
D3	D(9,1,4,3)	0.3554
D4	D(9,1,4,7)	-179.997
D5	D(4,1,9,2)	0.1403
D6	D(5,1,9,2)	179.9884

D7	D(9,2,8,3)	0.7281
D8	D(10,2,8,3)	-178.0873
D9	D(8,2,9,1)	-0.728
D10	D(10,2,9,1)	178.0873
D11	D(8,2,10,11)	-12.4421
D12	D(8,2,10,12)	-168.6146
D13	D(9,2,10,11)	168.6286
D14	D(9,2,10,12)	12.4561
D15	D(6,3,4,1)	179.4816
D16	D(6,3,4,7)	-0.166
D17	D(8,3,4,1)	-0.3554
D18	D(8,3,4,7)	179.997
D19	D(4,3,8,2)	-0.1404
D20	D(6,3,8,2)	-179.9849
*Atom numaraları Şekil 3.1' de verilmiştir.		

Tablo 3.4 : 2-Aminoprimidin Molekülünün Dimerik Yapısı İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Optimize Geometrik Parametreleri*

Bağ (R), Açı (A), Dihedral (D)	Tanımı	Değeri (Å / °)
R1	R(1,8)	1.3472
R2	R(1,9)	1.3504
R3	R(1,10)	1.3585
R4	R(2,3)	1.3902
R5	R(2,5)	1.0867
R6	R(2,9)	1.3322
R7	R(3,4)	1.3937
R8	R(3,6)	1.0813
R9	R(4,7)	1.0871
R10	R(4,8)	1.329
R11	R(9,22)	3.0612
R12	R(9,24)	2.102
R13	R(10,11)	1.0062
R14	R(10,12)	1.0105
R15	R(10,23)	3.7409
R16	R(13,14)	1.3923
R17	R(13,17)	1.0872
R18	R(13,20)	1.3305
R19	R(14,15)	1.3924
R20	R(14,18)	1.0816
R21	R(15,19)	1.0873
R22	R(15,21)	1.3306
R23	R(16,20)	1.3476
R24	R(16,21)	1.3466
R25	R((16,22)	1.367
R26	R(22,23)	1.0086
R27	R(22,24)	1.0198
A1	A(8,1,9)	125.6721
A2	A(8,1,10)	117.0597
A3	A(9,1,10)	117.2581
A4	A(3,2,5)	121.1033
A5	A(3,2,9)	122.8594
A6	A(5,2,9)	116.0371
A7	A(2,3,4)	115.8313

A8	A(2,3,6)	122.0578
A9	A(4,3,6)	122.1102
A10	A(3,4,7)	120.9187
A11	A(3,4,8)	123.0891
A12	A(7,4,8)	115.9919
A13	A(1,8,4)	116.227
A14	A(1,9,2)	116.3196
A15	A(1,9,22)	104.9403
A16	A(1,9,24)	111.9693
A17	A(2,9,22)	138.4289
A18	A(2,9,24)	130.9569
A19	A(1,10,11)	117.5839
A20	A(1,10,12)	118.9079
A21	A(1,10,23)	98.7972
A22	A(11,10,12)	119.5177
A23	A(11,10,23)	143.581
A24	A(12,10,23)	28.0651
A25	A(14,13,17)	121.0139
A26	A(14,13,20)	122.9439
A27	A(17,13,20)	116.0419
A28	A(13,14,15)	115.7935
A29	A(13,14,18)	122.1005
A30	A(15,14,18)	122.1053
A31	A(14,15,19)	120.9678
A32	A(14,15,21)	123.0349
A33	A(19,15,21)	115.9972
A34	A(20,16,21)	125.9569
A35	A(20,16,22)	116.8654
A36	A(21,16,22)	117.1548
A37	A(13,20,16)	116.1723
A38	A(15,21,16)	116.0959
A39	A(9,22,16)	129.2461
A40	A(9,22,23)	113.2168
A41	A(16,22,23)	115.4864
A42	A(16,22,24)	118.919
A43	A(23,22,24)	117.1071
D1	D(9,1,8,4)	-0.3809
D2	D(10,1,8,4)	178.4254
D3	D(8,1,9,2)	0.1503
D4	D(8,1,9,22)	-174.6288
D5	D(8,1,9,24)	-171.0055

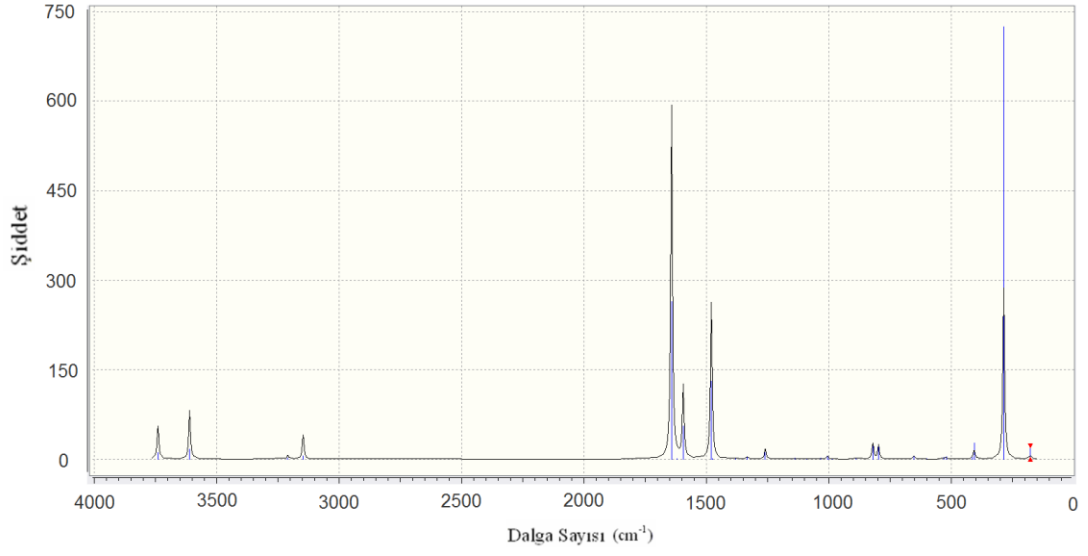
D6	D(10,1,9,2)	-178.6539
D7	D(10,1,9,22)	6.567
D8	D(10,1,9,24)	10.1903
D9	D(8,1,10,11)	11.1011
D10	D(8,1,10,12)	168.5427
D11	D(8,1,10,23)	-170.6137
D12	D(9,1,10,11)	-169.9897
D13	D(9,1,10,12)	-12.5481
D14	D(9,1,10,23)	8.2955
D15	D(5,2,3,4)	179.5104
D16	D(5,2,3,6)	-0.1864
D17	D(9,2,3,4)	-0.3597
D18	D(9,2,3,6)	179.9436
D19	D(3,2,9,1)	0.2394
D20	D(3,2,9,22)	172.6254
D21	D(3,2,9,24)	169.3566
D22	D(5,2,9,1)	-179.6368
D23	D(5,2,9,22)	-7.2508
D24	D(5,2,9,24)	-10.5196
D25	D(2,3,4,7)	-179.6754
D26	D(2,3,4,8)	0.1092
D27	D(6,3,4,7)	0.0212
D28	D(6,3,4,8)	179.8058
D29	D(3,4,8,1)	0.2331
D30	D(7,4,8,1)	-179.9725
D31	D(1,9,22,16)	99.1894
D32	D(1,9,22,23)	-98.0642
D33	D(2,9,22,16)	-73.75
D34	D(2,9,22,23)	88.9964
D35	D(1,10,22,9)	3.4383
D36	D(1,10,22,16)	-108.4011
D37	D(1,10,22,24)	-3.6608
D38	D(11,10,22,9)	158.8547
D39	D(11,10,22,16)	47.0153
D40	D(11,10,22,24)	151.7556
D41	D(12,10,22,9)	169.6166
D42	D(12,10,22,16)	57.7772
D43	D(12,10,22,24)	162.5175
D44	D(17,13,14,15)	-179.5754
D45	D(17,13,14,18)	0.1401
D46	D(20,13,14,15)	0.2168

D47	D(20,13,14,18)	179.9322
D48	D(14,13,20,16)	0.1763
D49	D(17,13,20,16)	179.9781
D50	D(13,14,15,19)	179.5744
D51	D(13,14,15,21)	-0.3004
D52	D(18,14,15,19)	-0.141
D53	D(18,14,15,21)	179.9842
D54	D(14,15,21,16)	-0.0196
D55	D(19,15,21,16)	-179.9002
D56	D(21,16,20,13)	-0.5566
D57	D(22,16,20,13)	177.6453
D58	D(20,16,21,15)	0.4797
D59	D(22,16,21,15)	-177.7176
D60	D(20,16,22,9)	177.8326
D61	D(20,16,22,23)	15.4084
D62	D(20,16,22,24)	162.5522
D63	D(21,16,22,9)	-3.8032
D64	D(21,16,22,23)	-166.2274
D65	D(21,16,22,24)	-19.0835
*Atom numaraları Şekil 3.2' de verilmiştir.		

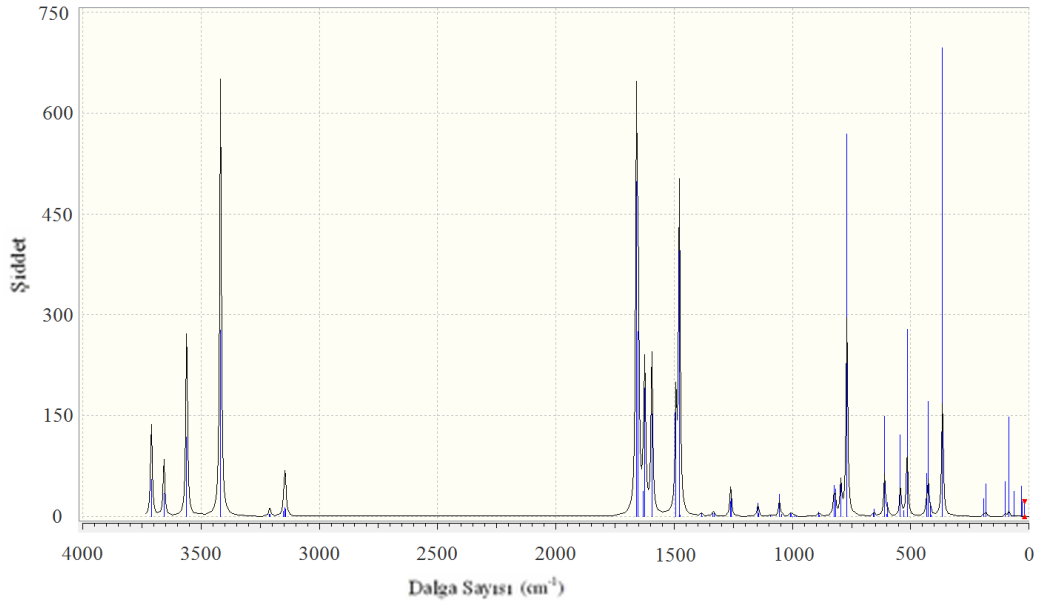
Tablo 3.5 : 2-Aminoprimidin Molekülü İçin DFT/ B3LYP Teori Düzeyinde 6-311 G++ (d,p) Baz Seti Kullanılarak Hesaplanan Titreşim Dalga Sayıları ve Titreşim Kipleri

Hesaplanan Dalga Sayıları (cm ⁻¹)				Deneysel [8] ν_{deneysel}	Titreşim Kipi [8]
Monomer		Dimer			
ν	ν^{**}	ν	ν^{**}		
3740	3609	3710	3580	3348vs	$\nu_a(NH_2)$
		3657	3529	3330vs	
3611	3484	3561	3436	3244m	$\nu_s(NH_2)$
		3417	3297	3168vs	
3210	3097	3212	3099		$\nu(CH)$
		3208	3095		
3148	3037	3151	3040	3050vw	$\nu(CH)$
		3147	3036		
3146	3035	3145	3034	3025w	$\nu(CH)$
		3143	3032		
1643	1618	1660	1635	1648vs	$\delta(NH_2)$
		1652	1627		
1620	1595	1631	1606	1577s	ν_{ring}
		1625	1600		
1595	1571	1595	1571		$\nu(CC)$
		1594	1570		
1481	1458	1493	1470		$\nu(CN)$
		1479	1456		
1476	1453	1477	1454	1479vs	$\nu(C-NH_2)$
		1475	1452		
1382	1361	1386	1365	1444s	$\delta(CH) + \nu_{ring}$
		1381	1360		
1332	1312	1337	1316	1357m	$\delta(CH) + \nu_{ring}$
		1333	1313		
1260	1241	1263	1244	1244m	ν_{ring}
		1261	1242		
1139	1121	1147	1129	1130m	$\delta(CH)$
		1143	1125		
1092	1075	1094	1077	1078w	Ring breath
		1092	1074		
1033	1017	1056	1040	1039m	NH_2 twist
		1046	1030		
1005	989	1009	993	999m	δ_{ring}
		1006	990		
1000	985	1001	985		δ_{ring}
		1000	985		
988	973	989	974		$\nu(CH)$

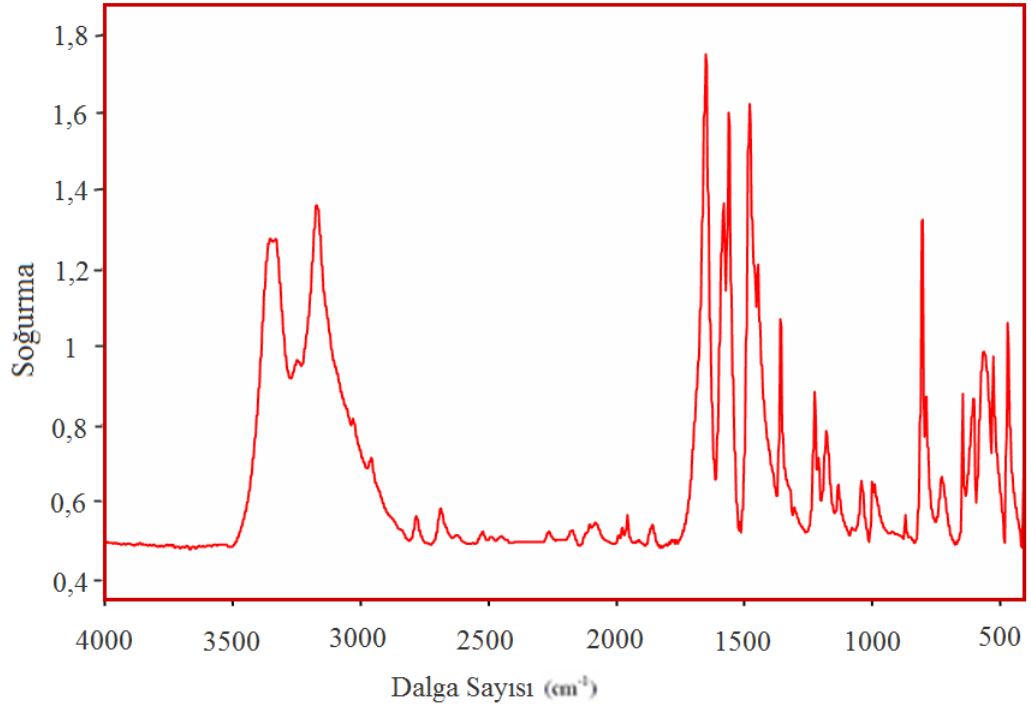
		985	970		
889	875	889	875	869w	δ_{ring}
		887	873		
821	808	825	812	803vs	γ_{ring}
		819	806		
798	786	797	785	788m	$\gamma(CH)$
		795	783		
654	644	770	758	645m	δ_{ring}
		659	649		
600	591	654	644	602m	δ_{ring}
		611	601		
530	522	603	593		$\gamma_{ring} + \gamma(CH)$
		598	589		
519	511	544	535	525s	NH_2 rock
		529	521		
415	408	516	508		γ_{ring}
		434	427		
407	400	426	419		$\delta(NCN)$
		416	409		
287	282	414	407		NH_2 wag
		366	360		
177	174	191	188		$\gamma(CN)$
		181	178		
		101	99		
		86	84		
		63	62		
		32	31		
		28	27		
		18	17		
** Ölçeklenmiş dalga sayıları; $4000\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga sayısı değeri 0,965; 1800 cm^{-1} ve daha küçük dalga sayısı değeri 0,985 skala faktörüyle çarpılmıştır.					



Şekil 3.3: Monomerik Yapıdaki 2-Aminoprimidin Molekülünün Teorik IR Spektrumu



Şekil 3.4 : Dimerik Yapıdaki 2-Aminoprimidin Molekülünün Teorik IR Spektrumu



Şekil 3.5 : 2-Aminoprimidin Molekülünün Deneysel IR Spektrumu

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, 2-Aminoprimidin molekülünün monomerik ve dimerik yapılarının en düşük enerjili geometrisi, titreşim frekans ve kipleri Gaussian 05 programı kullanılarak, 'Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)' yöntemi, 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır.

2-Aminoprimidin molekülünün nokta grubu NH_2 ' nin yönelimine bağlıdır. En düşük enerjili durumda, NH_2 ' nin halka düzlemiyle aynı düzlemde olmadığı saptanmıştır. Bu sebepten dolayı 2-Aminoprimidin molekülü taban elektronik durumda C_s nokta grubundadır.

2-Aminoprimidin molekülü 12 atomlu bir moleküldür. $3N=36$ toplam serbestlik derecesi, $3N-6=30$ tane de titreşim serbestlik derecesi vardır.

C_s nokta grubunda, molekülün toplam serbestlik derecesi $20A' + 16A''$ simetri türlerinden; titreşim serbestlik derecesi $17A' + 13A''$ simetri türlerinden oluşmaktadır. Bu nokta grubunda toplam 16 tane düzlem dışı ($16A''$), 20 tane düzlem içi ($20A'$) titreşim kipi bulunmaktadır.

$20A'$ simetri türü; $3 \delta(CC) + 1 \nu(C-NH_2) + 3 \nu(CC) + 1 \delta(NH_2) + 2 \nu(NH_2) + 2 \delta(C-NH_2) + 3 \delta(CH) + 3 \nu(CH) + 2 \delta(C-NH_2)$ ' den oluşmaktadır.

$16A''$ simetri türü; $1 \tau(CC) + 1 NH_2wag + 1 NH_2twist + 1 NH_2rock + 2 \gamma(C-NH_2) + 1 \nu_{as}(NH_2) + 3 \gamma(CH) + 3 \gamma(CC) + 1 \nu(CH) + 1 \delta(CH) + 1 \delta(NH_2)$ ' den oluşmaktadır.

Çalışmada, NH_2 bağ gerilme titreşimlerinin dimerik yapıdaki hesaplanan frekansların, monomerik yapıdaki hesaplanan frekanslara göre düşük frekansa doğru kaymış olduğu saptanmıştır. Bu kayma, dimerler arasında $NH_2 - N$ hidrojen bağının oluşumu nedeniyle. Ayrıca dimerik yapıda karşılıklı H bağlardan birisinin diğerinden daha kuvvetli olduğu saptanmıştır. Bu durum karşılıklı N ... H bağları arasındaki uzaklığın farklı olması ile de belirgindir:

$$N(9) \dots H(24) = 2,39\text{\AA}$$

$$N(10) \dots H(23) = 2,86\text{\AA}$$

NH₂ asimetrik bağ gerilme titreşiminde en çok 80 (cm⁻¹),

$$\left[\Delta = \nu_a(NH_2)_{monomer} - \nu_a(NH_2)_{dimer} = 80(cm^{-1}) \right]$$

NH₂ simetrik bağ gerilme titreşiminde en çok 195 (cm⁻¹),

$$\left[\Delta = \nu_s(NH_2)_{monomer} - \nu_s(NH_2)_{dimer} = 195(cm^{-1}) \right] \text{ kayma gözlenmiştir.}$$

Açı bükülmesi, titreşim dalga sayısı H bağ nedeniyle daha yükseğe kaymıştır. Dimerik yapıda hesaplanan NH₂ simetrik ve antisimetrik bağ gerilmelerinden iki değerden bir tanesinin daha yüksek değer çıktığı gözlenmiştir. Dimerik yapıdaki hesaplanan frekansların, monomerik yapıdaki hesaplanan frekanslara göre katı hale daha yakın olduğu saptanmıştır. Katı fazda NH₂ bağ gerilme titreşimleri, dimerik yapıda hesaplanan değerlerden daha küçüktür. Katı fazdaki moleküller polimerik yapıda olduklarından H bağ kuvveti daha büyüktür.

KAYNAKLAR

- [1]: Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N ., Goodarzi ,F., Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 179, 507– 512, 2004.
- [2]: Çelik, S., Yüksek Lisans Tezi, “Serbest Yapıdaki 3-,5-,6-,8- Aminokinolin Moleküllerinin Titreşim Frekansı ve Kiplerinin Kuantum Kimyasal Yöntem ve Kırmızı-Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi”, İstanbul Üniversitesi, Haziran 2007.
- [3]: Prof. Dr. Sevim Akyüz ders notları.
- [4]: Chang R., “Basic Principles of Spectroscopy”, McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japan 1971.
- [5]: Davies, M., “Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure”, University Reader in Chemistry, Elsevier Publishing Company, 1963.
- [6]: Atkins, P.W., Friedman, R.S., “Molecular Quantum Mechanics”, Third Edition, Oxford University, 1997.
- [7]: <http://www.gaussian.com/>, Mart 2013.
- [8]: Akyuz, S., Akalın, E., “FT-IR and Raman spectroscopic and DFT theoretical investigations on Zn(II) halide complexes of 2-aminopyrimidine”, Vibrational Spectroscopy, 53 (2010) 140-145.