



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE N-AMİNO-N'-  
METİLPİRİDİNYUM İZOFİTALAT TUZLARININ MOLEKÜLER  
YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ZEKERİYA IŞIK**

**KASIM 2016**

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE N-AMİNO-N'-  
METİLPİRİDİNYUM İZOFİTALAT TUZLARININ MOLEKÜLER  
YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ZEKERİYA IŞIK

KASIM 2016

## ÖZET

### KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE N-AMİNO-N'- METİLPİRİDİNYUM İZOFİTALAT TUZLARININ MOLEKÜLER YAPILARININ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

IŞIK, Zekeriya

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

KASIM 2016, 47 sayfa

Bu çalışmamızda, daha önce Thanigaimani ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve yapısı IR spektroskopisi yardımı ile incelenen, 2-amino-4-metil piridinyum izofitalat dihidrat ve 2-amino-5-metilpiridinyum hidrojen izofitalat moleküllerinin Gaussian 03W[9] paket programı yardımıyla elektronik yapı yöntemleri kullanılarak geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Ayrıca DFT/B3LYP ve HF metodları yardımıyla her iki molekülün titreşim frekansları ve moleküler elektrostatik potansiyelleri de elde edilmiştir. Elde edilen teorik hesaplama sonuçlarının, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmaları verilmiş ve tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate, 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate, IR, HF, DFT,ab-initio.

## ABSTRACT

# COMPARATIVE INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF N-AMINO-N'- METHYLPYRIDINIUM IZOFITALATE SALTS BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

IŞIK, Zekeriya

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

NOVEMBER 2016, 47 pages

In this thesis, the geometry optimization of 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate and 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate molecules, which has been synthesized by Thanigaimani et al. and examined by IR methods, was made by using Gaussian 03W[9] software with electronic structure methods. In addition, Molecular Electrostatic Potential and the IR frequencies of both molecules were obtained by calculation methods. All of the calculations were made by the DFT/B3LYP and HF methods. The theoretical results were supported by the experimental results and were discussed.

**Keywords:** 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate, 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate, IR, HF, DFT, ab-initio.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince ve bu tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle hiçbir zaman yardımını esirgemeyen değerli hocam Sn. Prof. Dr. M. Serkan SOYLU 'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün değerli hocalarına da eğitimim süresince katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen eşime ve yardımlarını esirgemeyen beraber yüksek lisans eğitimi aldığım arkadaşlarıma da çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
TABLolar DİZİNİ.....	VI
TABLO.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	3
2.1. Elektromanyetik Spektrum.....	3
2.2. Spektrokopi Nedir?.....	4
2.2.1. X-Işınları Bölgesi.....	4
2.2.2. Mor-Ötesi (Ultra Viole).....	5
2.2.3. Kızılötesi (IR) Bölge.....	5
2.3. Moleküler Spektroskopi.....	5
2.4. Kızılötesi Spektroskopisi.....	6
2.5. İki atomlu moleküllerin titreşimi.....	9
2.6. Harmonik Titreşici.....	10
2.7. Anharmonik Titreşici.....	11
2.8. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	12
2.9. Moleküler Titreşim Türleri.....	13
2.9.1. Gerilme Titreşimi.....	14
2.9.2. Burulma Titreşimleri.....	15
2.9.3. Düzlem İçi Burulma.....	15
2.9.4. Düzlem Dışı Burulma.....	17
2.10. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	17
2.10.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....	18
2.10.2. Kuantum Mekanik Yöntem.....	18

2.10.3. Schrödinger Dalga Denklemi.....	19
2.10.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	20
2.10.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	21
2.10.7. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu (SCF).....	22
2.10.8. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	23
2.10.9. Temel Setler.....	23
2.11. Yarı Ampirik Yöntemler.....	25
2.12. Gaussian 03W Programı.....	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	24
3.1. 2-Amino-4-metilpiridinyum Isofitalat Dihidrat ve 2-Amino-5-metilpiridinyum Hidrojen Isofitalat Moleküllerinin Yapılarına Ait Geometrik Parametreler.....	27
3.2. Titreşim Frekansları.....	38
3.3. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi.....	40
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

## TABLULAR DİZİNİ

### TABLO

2.1. Serbestlik Dereceleri.....	13
3.1. (1) Molekölü için bağ uzunlukları.....	30
3.2. (1) Molekölü için bağ açıları.....	32
3.3. (1) Molekölü için torsiyon açıları .....	32
3.4. (2) Molekölü için bağ uzunlukları.....	34
3.5. (2) Molekölü için bağ açıları.....	35
3.6. (2) Molekölü için torsiyon açıları .....	35
3.7. (1) (4AMPIP) Molekölünün titreşim frekansları .....	37
3.8. (2) (5AMPHIP) Molekölünün titreşim frekansları .....	38



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

1.1. Pyridine molekülü.....	2
2.1. Elektromanyetik dalga.....	3
2.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	4
2.3. % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum.....	8
2.4. Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.....	8
2.5. İki Atomlu Molekülde Titreşim Hareketi.....	10
2.6. Titreşim Türleri.....	14
2.7. (a) Simetrik Gerilme ( $v_s$ ).....	14
2.7. (b) Asimetrik Gerilme ( $v_{as}$ ).....	14
2.8. Açık Bükülme Titreşimleri ( $\delta$ ).....	15
2.9. Makaslama ( $\delta_s$ ).....	15
2.10. Sallanma ( $\rho_r$ ).....	16
2.11. Burulma ( $\tau$ ).....	16
2.12. Düzlem Dışı Simetrik Sallanma (wagging).....	17
2.13. Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma (t).....	17
3.1. 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate (1) molekülünün yapısı..	28
3.2. (a) (1) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (DFT/B3LYP)..	29
3.2. (b) (1) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (HF).....	29
3.3. 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate molekülünün yapısı.....	29
3.4.(a) (2) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (DFT/B3LYP)..	29
3.4.(b) (2) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (HF).....	29
3.5. (1) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve DFT B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ ).....	33
3.6. (1) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ ).....	33
3.7. (2) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve DFT B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ ).....	36

3.8. (2) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ ).....	36
3.9. (1) molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü.....	40
3.10. (2) molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü.....	41



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

4AMPIP	2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate
5AMPHIP	2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate
B3LYP	Lee-Yang-Parr Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke Karma Metodu
a.u.	Atomik birim
Å	Angstrom
$\vec{B}$	Manyetik alan vektörü
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
$E_{XC}$	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_C$	Korelasyon enerjisi
$E_{top.}$	Toplam enerji
$E_{dönü}$	Dönü Enerjisi
$E_{elekt.}$	Elektronik enerji
$E_{tit.}$	Titreşim Enerjisi
$E$	Enerji, Hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeri
EMD	Elektromanyetik dalga
$\vec{E}$	Elektrik alan vektörü
GTO	Gaussian tipi orbital
HF	Hartree-Fock
$h$	Planck sabiti
$\hbar$	$h$ Planck sabitinin $2\pi$ ' ye bölümü
$\vec{H}$	Hamiltoniyen operatörü

h	Planck sabiti
IR	Infrared
k	Kuvvet sabiti
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
STO	Staler tipi orbital
SCF	Öz Uyumlu Alan Teorisi
$T_{\text{ç}}$	Çekirdeğin kinetik enerjisi
$T_e$	Elektronların kinetik enerjisi
UV	Ultraviyole
$V_{\text{çe}}$	Çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisi
$V_{ee}$	Elektron-elektron arasındaki itme enerjisi
V	Potansiyel enerji işlemcisi
$V_{\text{çç}}$	Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
W	Simetrik dalgalanma
$\epsilon_x, \epsilon_c$	Tanecik başına düşen enerji
$\mu$	İndirgenmiş kütle
$\nu$	Frekans
$\nu$	Gerilme titreşimi
$\gamma$	Asimetrik dalgalanma
$\delta$	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
$\lambda$	Dalga boyu
$\nu_s$	Simetrik gerilme titreşimi
$\nu_{as}$	Asimetrik gerilme titreşimi

$\delta s$	Makaslama
$\rho$	Sallanma
$\tau$	Burulma
$\nabla^2$	Laplace işlemcisi
$\rho(r)$	r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğu
$\bar{v}$	Dalga sayısı
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\Psi_e$	Elektronik dalga fonksiyonu
$\Psi_N$	Nükleer dalga fonksiyonu
$\Psi_i$	Kohn-Sham tek elektron orbitalleri

## 1. GİRİŞ

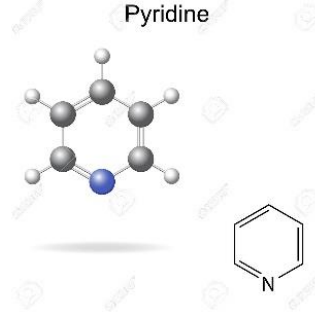
Bir molekülün yapısı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu bilgiler deneysel veya teorik yolla elde edilebilir. Deneysel ve teorik yöntemler arasında farklar vardır. Teorik yöntemlerle hem gerçek hem de hipotetik sistemler incelenebilirken, deneysel yöntemlerle sadece gerçek olan sistemler incelenebilmektedir. Bu nedenle bir sistem hakkında bilgi edinebilmek için teorik hesaplamalar da tercih edilebilmektedir. Ancak hesaplama yaklaşımlarının sonuçları ile deneysel sonuçların uyumlu olması gerektiği de unutulmamalıdır [1].

Deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum kimyasal hesaplamalar moleküllerin toplam enerji, optimize geometri ve titreşim dalga sayıları gibi özelliklerin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Kuantum mekaniğinde moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için Schrödinger denkleminin çözümünü elde etmek gerekir. Schrödinger denkleminin çözümü çok elektronlu sistemler için tam olarak yapılamadığından dolayı bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak denklemin çözümüne gidilir. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır. Varyasyon yaklaşımı olarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemleri verilebilir. Hartree-Fock yönteminde elektronlar diğer elektronların oluşturduğu durgun bir yük dağılımında hareket ediyormuş gibi kabul edilerek elektronların birbirine göre hareketinin bu yük dağılımını etkilemediği düşünülerek işlemler yapılır. Bu ise elektron korelasyonunu göz ardı etmek demektir. Bu sebeple bu etkiyi göz önüne alan yeni metotlara ihtiyaç vardır. Bunlardan en önemlisi DFT yöntemidir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yönteminin en önemli farkı ise Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonu yerine yoğunluk fonksiyonu kullanılmasıdır [2].

Bu tez çalışmasında yapısında N-Amino-N'-methylpyridinium molekülü içeren 2 tuzun moleküler özellikleri DFT ve HF yöntemleri kullanılarak hesaplanmış, yapısal özellikleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen spektroskopik sonuçların teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Doğal bileşikler ve ilaçların birçoğu heterosiklik halkalar içerir. Heterosiklik bileşiklerde oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi hetero atomlardan biri veya

birkaçı halkadaki karbon (C) atomu ile yer değiştirir. Piridinler de önemli heterosiklik bileşiklerdendir. Piridin molekülü bir benzen halkasındaki bir karbonla azot atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bir azot ve beş karbondan meydana gelmiş organik heterosiklik bir bileşiktir [1].



**Şekil 1.1** Pyridine molekülü

Kaynama noktası 115°C, yoğunluğu 0,98 g/cm<sup>3</sup> ve donma noktası -42 °C'dir [3,4]. Piridin organik çözücüler ve su ile karışır. Isıya, baz ve aside karşı kararlıdır. Piridin, bir reaksiyon ortamı, bir bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve anorganik bileşikler için de çözücü olarak kullanılır.

Endüstride ve kimya laboratuvarlarında kullanışlı bir çözücüdür. Piridin birçok maddenin başlangıç maddesi olması bakımından önemlidir. Piridin türevlerinin birçoğu ilaç sanayiinde de kullanılır [1].

Yumuşak çeliğin asitli ortamda korozyonuna karşı 2-Amino 4-Metil Piridin'in inhibisyon etkisi görülmektedir [5].

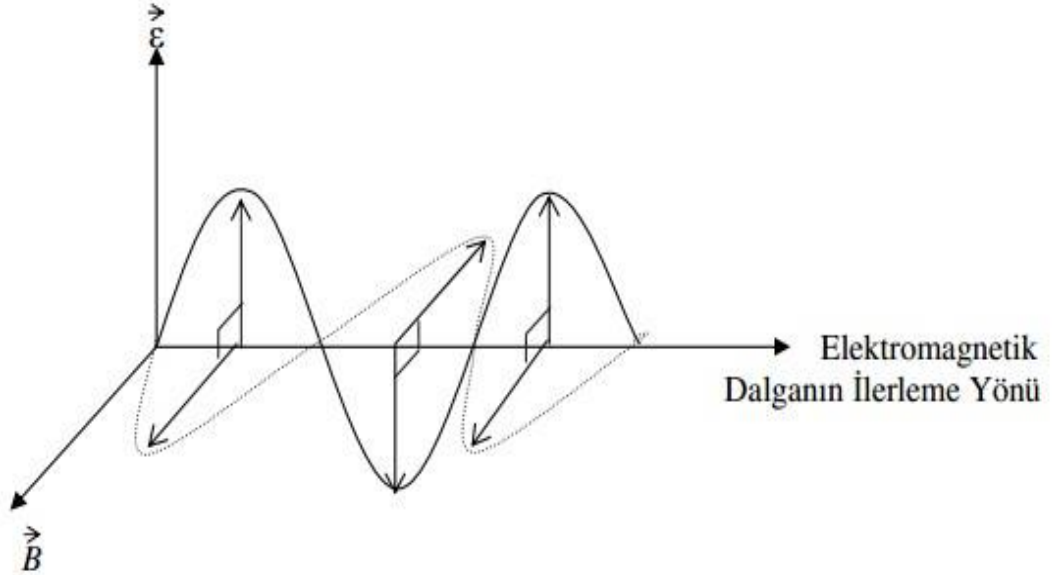
2-Aminopiridin ve türevleri boya sanayiinde sıklıkla kullanılır. Piridinyum katyonu türevleri ise genellikle antibakteriyel ve antifungal aktivitelere sahiptir. Bazı aminopyridinler farmakolojik aktivite de göstermektedir [6].

Yukarıdada bahsedildiği gibi çalışmamızda literatürde daha önce sentezi ve spektroskopik yöntemler ile deneysel çalışmaları yapılmış olan 2-Amino-4-metilpiridinyum İzofitalat Dihidrat (4AMPIP) (1) ve 2-Amino-5-metilpiridinyum Hidrojen İzofitalat (5AMPHIP) (2) moleküllerinin Gaussian 09W programı kullanılarak, moleküllere ait geometrik optimizasyonları ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'nin B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) uygulaması, 6311G(d-p) temel seti yardımı ile teorik olarak hesaplanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalga, boşlukta ışık hızıyla yayılan bir enerji çeşididir. İvmeli hareket eden bir  $q$  yükü, kendisinden  $r$  kadar uzakta bir elektrik alan ( $\vec{E}$ ) bir de manyetik ( $\vec{B}$ ) alan oluşturur. Bu elektrik ve manyetik alan bileşenleri birbirlerine dik olarak hareket eder ve bir elektromanyetik dalga oluşturur. Elektromanyetik dalganın hareket doğrultusu Şekil 2.1’de görülmektedir [7].

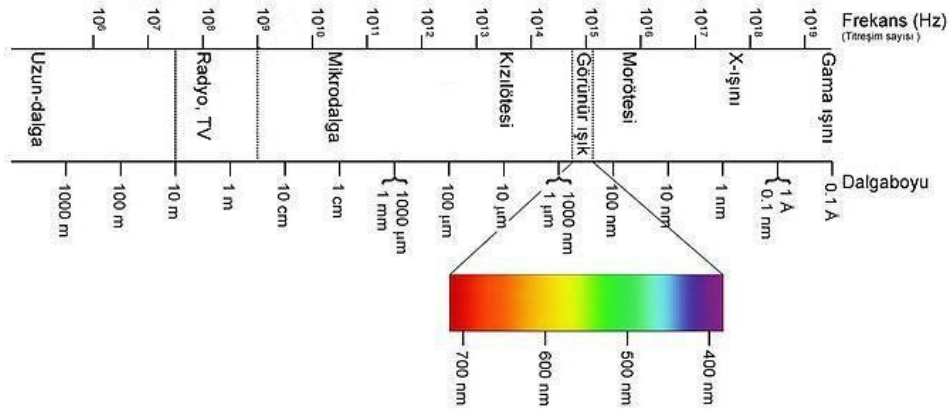


Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalgaların frekansına ve dalga boyuna göre sınıflandırılmasıyla elektromanyetik spektrum elde edilir. Bir elektromanyetik spektrumdaki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge, morötesi, x-ışınları ve gamma ışınları olarak sıralanır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri aşağıdaki Şekil 2.2'deki gibidir [8].

Elektromagnetik dalganın farklı bölgelerinin madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı ise spektroskopi adını alır.





**Şekil 2.2** Elektromanyetik spektrum bölgeleri

## 2.2. Spektrokopi

Spektroskopi ışın ile madde arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalıdır. Bir örnekteki atom, molekül yada iyonların bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeylerine geçişleri sırasında yayılan veya soğurulan elektromanyetik ışınların ölçülmesidir. Atom, molekül veya iyonların elektromanyetik ışına ile etkileşimi sonucu enerji seviyelerindeki değişimler spektroskopinin temelini oluşturur [8].

### 2.2.1. X-Işınları Bölgesi

X-ışınlarının dalga boyu  $0,1 \text{ \AA}$  ile  $100 \text{ \AA}$  aralığındadır.  $\gamma$ -ışınları ile morötesi bölge arasında yer alırlar [10,11]. X ışınları kristal yapı incelemelerinde de kullanılır. Çünkü X ışınlarının dalga boyları, kristal yapıdaki atomlar arası uzaklık ( $1 \text{ \AA}$ ) boyutundadır [12].

Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları, atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır [8].

### 2.2.2. Mor-Ötesi (Ultra Viole)

Ultraviyole ışınlar, görünen ışınlar ile X-ışınları arasında kalan bölgedeki elektromanyetik ışımalarıdır. Ultraviyole (mor ötesi) ışınların dalga boyları, X-ışınlarından uzun, görünen ışınlarından ise kısadır. Dalga boylarının kısalığı sebebiyle insan gözüyle görülemezler [13].

Bu bölgede, atom ya da moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bu yüzden bu bölgedeki spektroskopi türü elektron spektroskopisi adını alır. Mor-ötesi spektroskopi, molekül ya da atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasında olan geçişlere dayanır[8].

### 2.2.3. Kızılötesi (IR) Bölge

Sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu ışınlar, çoğu madde tarafından kolayca soğurulur. Bir maddenin soğurduğu kızılötesi enerji ısı şeklinde kendini gösterir. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji aracılığıyla, cismin atomları yerinden oynadığı için onların titreşim ve ötelenme hareketleri artar ve dolayısıyla maddede bir sıcaklık artışı meydana gelir.

Kızılötesi ışınlar, eşyaları kurutmakta ya da ısıtmakta kullanılır. Örneğin, endüstride boya kurutulmasında ya da bir restorandaki pişmiş yemeklerin sıcak tutulmasında kullanılır. Sıcak cisimler kızılötesi ışınlar yayarlar. Bu sebeple askeri amaçla, ısı kaynağı arayan füzeler geliştirilmiştir. Bu füzeler, hedeflerini onların yaydıkları kızılötesi ışınlarını aramak suretiyle vururlar. Kızılötesi ışınlar aynı zamanda tümörlerin aranmasında da kullanılır. Kızılötesi ışınlar da görünmezdir ve görünür ışıktan daha büyük bir dalga boyuna sahiptir. Elektromanyetik spektrumda, görünür ışık bandının kırmızı ucundan sonra yer alır [14].

### 2.3. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopide molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek molekül ve elektromanyetik dalga arasındaki etkileşim incelenir. Bu etkileşim ile moleküllerin bağ uzunlukları, molekülün simetrisi, yapısı gibi birçok bilgiye ulaşılabilir. Moleküler spektroskopide bir örnekteki atom, molekül ya da

iyonların enerji düzeyleri arasındaki geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışına ölçülerek yorumlanır. Bu yüzden spektroskopik çalışmalar temelde soğurulma ve yayılma spektroskopisi olarak ikiye ayrılır.

Bu geçişler sırasında molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır. Bu enerjilerden öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi de diğer enerjilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [20]. Geriye kalan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin de birbirinden farklı olduğunu Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğu için, elektronik enerji geçişleri, titreşim ile dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{tit} + E_{elek} + E_{dönü} \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir.

İncelenecek maddenin üzerine gelen elektromanyetik dalganın türüne göre, spektroskopi çeşitleri de değişir. Örneğin; maddenin kızılötesi ışınlar ile etkileşimini inceleyen spektroskopi dalı “Kızılötesi (IR) Spektroskopisi” adını alırken, maddenin X-ışınlarıyla etkileşimini inceleyen spektroskopi dalı “X-ışınları Spektroskopisi” olarak adlandırılır. Genel olarak moleküllerin saf dönme geçişleri mikrodalga bölgesinde yer almaktayken, titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler kızılötesi bölgesinde yer almaktadır. Elektronik enerji düzeyleri görünür bölge ve mor ötesi bölge sınırları içinde yer alır [8].

#### **2.4. Kızılötesi Spektroskopisi**

Kızılötesi spektrum bölgesinde molekülün temel titreşim frekanslarındaki değişimler gözlenir. Kızılötesi spektroskopisi atom ve molekülün titreşim frekanslarındaki değişimlerin ölçümüne dayanan bir spektroskopi türüdür. Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın bir kısmı molekül tarafından enerji olarak soğurulur. Molekülün soğurduğu bu enerji soğurma spektrumu olarak görülür. Bu spektrum molekülün belirli bir kısmının bir titreşim frekansına karşılık gelmektedir. Moleküllerin kimyasal yapısının incelenmesinde kullanılan en önemli

tekniklerden biri de kızılötesi spektroskopisidir. En önemli avantajlarından biri de molekülün her faz durumu için çalışılmasına imkân sağlamasıdır.

Kızılötesi spektrum bölgesi kendi içerisinde yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgeye ayrılır.

Yakın kızılötesi bölge: 780 - 2500 nm aralığında dalga boyu ve 12820 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı elektromanyetik ışınların bulunduğu bölgedir. Molekül titreşim frekanslarının üst tonları bu bölgede incelenir.

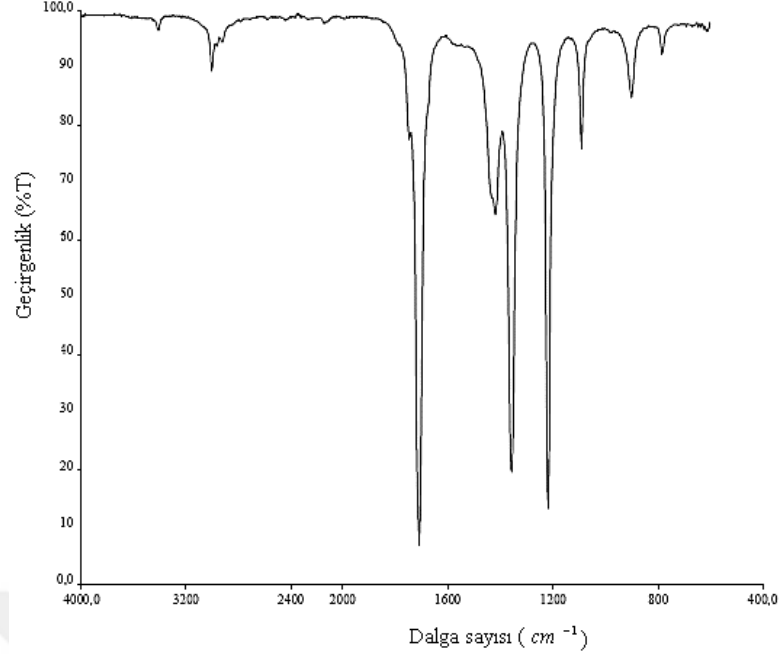
Orta kızılötesi bölge: 2,5 - 25  $\mu\text{m}$  dalga boylu ve 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı elektromanyetik ışınların bulunduğu bölgedir. Başta organik moleküller olmak üzere birçok molekülün titreşimleri bu bölgede meydana gelir.

Uzak kızılötesi bölge: 25 - 500  $\mu\text{m}$  dalga boylu ve 400 - 20  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılı elektromanyetik ışınları kapsar. Uzak kızılötesi bölgede temel açılı bükülme modlarına ait temel bantlar, ağır atomların titreşimleri ile kristal yapılarıdaki örgü titreşimleri incelenir [7].

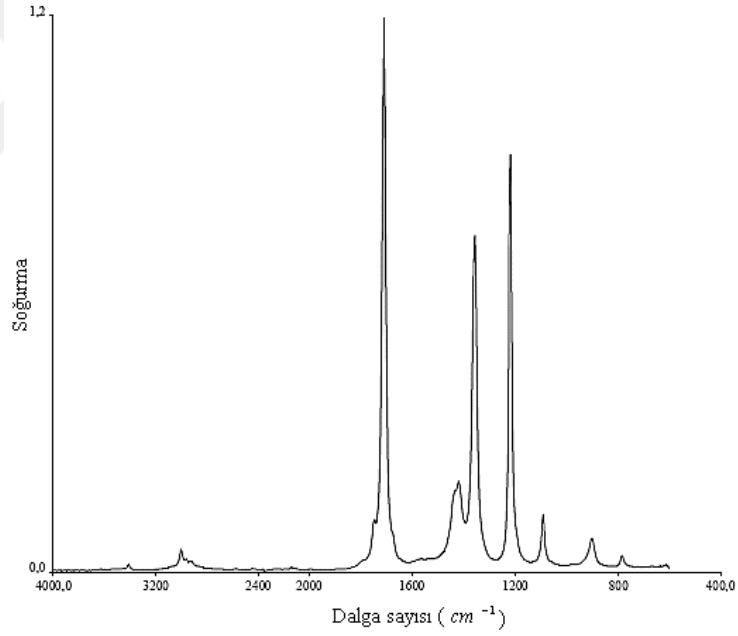
Tüm moleküllerin temel titreşim bantları orta kızılötesi bölgeye düştüğü için bu bölgeye sadece kızılötesi (IR) de denilir [12].

Kızılötesi spektrumunun soğurma verileri, x eksenini dalga boyu, y eksenini % geçirgenlik (transmittance) veya soğurma yoğunluğu (absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 'de tanımlara uygun örnek bir IR spektrumu, hem geçirgenlik hem de soğurma türüne göre görülmektedir. % geçirgenlik T, örneğe gelen ışığın şiddetinin ( $I_0$ ) örnekten geçen ışık şiddetine (I) oranıdır. Soğurma (A) ise % geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır [18].

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.2)$$



**Şekil 2.3** % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum [18]



**Şekil 2.4** Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum [18]

Bir molekülün kızılötesi ışığı soğurabilmesi için titreşim esnasında dipol momentinde değişim meydana gelmesi gerekir. Titreşim bantları titreşim sırasında bağın boyunda veya açısında meydana gelen değişimlerle oluşur. Bu değişimler gerilme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki şekilde açıklanmaktadır.

Titreşim esnasında bağın boyunda meydana gelen değişimler gerilme titreşimleridir. Gerilme titreşimleri, simetrik gerilme titreşimleri ile asimetrik gerilme

titreşimleri olarak ikiye ayrılır. Titreşim esnasında bağın açısında meydana gelen değişimler bükülme titreşimleridir [15-19].

Lineer olmayan moleküller 3N-6 tane farklı iç titreşime sahiptir. Fakat IR spektrumlarında bu titreşimlerin hepsi görülmeyebilir. Örneğin; CO<sub>2</sub> molekülünün simetrik gerilme titreşimi IR inaktiftir. Çünkü bu titreşim molekülün dipol momentini değiştirmez. Yani bir molekülün IR aktif olabilmesi için dipol momentinin değişmesi gerekmektedir. Dipol momentindeki değişim ne kadar büyükse IR şiddeti de o kadar büyük olur [21].

Kızılötesi spektroskopisinde her bağın kendine özgü bir titreşim frekansı vardır. Bu frekans bağın kuvveti ve bağın iki ucundaki atomların kütleleriyle ilgili bir büyüklüktür ve aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Bu ifadede  $\mu$  indirgenmiş kütle ve k kuvvet sabitini ifade etmektedir. Bu ifadenin ışık hızına bölünmesiyle dalga sayısı elde edilir;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4)$$

İki farklı madde aynı bağı içerse bile spektrum, bağın konfigürasyonu ve yeri gibi birçok bilgi taşıdığı için bu iki maddenin aynı IR spektrumuna sahip olmaları mümkün değildir. Yani bir maddenin IR spektrumu o madde için bir parmak izi niteliği taşır. Bunun yanında, yapının sahip olduğu her bir bağ spektrum üzerinde absorpsiyon piki verdiği için IR spektroskopi kimyasal yapının aydınlatılmasına da yardımcı olur. Örneğin 3000 cm<sup>-1</sup>± -150 cm<sup>-1</sup> de bulunan bir pik yapıda C-H bağının bulunduğu bir göstergesidir [15,22].

## 2.5. İki atomlu moleküllerin titreşimi

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektroskopisini anlayabilmek için öncelikle iki atomlu moleküllerin titreşimlerinden bahsetmek gerekir. İki atom, valans elektronları olarak tanımlanan son yörüngelerindeki elektronlar aracılığı ile kararlı bağlar yaparlar. İki atomun bağ oluşturması, o atomların sahip olduğu çekirdekler ve elektronlar arasındaki kuvvetler dengesine dayanır. Bağ yapacak atomların pozitif yüklü çekirdekleri arasında bir itme kuvveti vardır. Aynı durum

sahip oldukları negatif yüklü elektronlar içinde geçerlidir. Diğer yandan bir atomun pozitif yüklü çekirdeği ile diğer atomun negatif yüklü elektronları arasında bir çekme kuvveti oluşur. İki atom arasındaki bu kuvvetlerin dengede olduğu ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu durumdaki çekirdekler arası mesafede iki atom yerleşir. Ardışık atomlar arasındaki itme kuvveti atomlar birbirine yaklaştığında artarken atomların birbirinden uzaklaşması aralarındaki çekim kuvveti tarafından dengelenir. İki atom arasındaki bağ uzunluğunun bozulması için dışarıdan sisteme bir enerjinin girmesi gerekir [7].

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



**Şekil 2.5** İki Atomlu Molekülde Titreşim Hareketi

## 2.6. Harmonik Titreşici

Bir molekül bağının sıkışma veya gerilme hareketi bir yay hareketine benzetilebilir. Yani herhangi bir molekülün bir bağı için; kütle-yay sistemi olarak bilinen ve Hooke kanununa uyan bir modelleme önerilebilir. Bu model, temel olarak kimyasal bağ boyunca atomların titreşim hareketinin tanımlanmasında kullanılır. Kütle-yay sisteminde yay kuvveti; aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$F = -kx \quad (2.5)$$

Burada; k kuvvet sabiti ve x denge konumundan uzaklıktır.

Bu sistemin potansiyel enerjisi;

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Titreşim frekansı;

$$\nu_{it} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.7)$$

Basit Harmonik Titreşicinin titreşim enerjileri ise Schrödinger Dalga Denkleminin çözümünden;

Burada; indirgenmiş kütle;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ alınarak,} \quad (2.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.9)$$

$\nu=0,1,2,\dots$  titreşim kuantum sayıları olmak üzere enerji denklemi;

$$E_{\nu} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. Burada  $\nu$ , titreşim modunun frekansdır.

$\nu = 0$  durumunda,

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.11)$$

olup, bu ifade taban durum enerjisi (sıfır nokta enerjisi)dir. Dönme enerjisinin en küçük değeri sıfırdır. Fakat en küçük titreşim enerjisi mutlak sıfır sıcaklığına yaklaşırsa bile sıfır değildir. Bunun nedeni, atomlar birbirine bağlı olduğundan dolayı tamamen durgun olamamalarıdır. Bu durum Heisenberg Belirsizlik İlkesi'ne de uygundur. Molekül tam olarak durdurulup  $\Delta p$  ve  $\Delta x$  aynı anda belirlenemez.

## 2.7. Anharmonik Titreşici

Gerçek bir molekülün hareketi tamamıyla basit harmonik hareket kurallarıyla tanımlanamaz. Çünkü gerçek molekül bağları Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildir. Gerçek bir molekülün yüksek enerji değerlerinde, titreşim seviyelerinde süreklilik ortaya çıkmaktadır. Küçük titreşimler için basit harmonik titreşici modeli kullanılabilir. Fakat büyük sıkışma ve gerilmeler için hareket ifadeleri çok karışıktır. Bu durumda gerçek bir sistem Morse potansiyeli ile açıklanır. Morse potansiyeli;

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;  $a$  özel bir elektronik durumda verilen molekül için sabit,  $D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisidir.  $D_e$  ile  $D_0$  ( $D_0$  : kimyasal ayrışma enerjisi) arasındaki fark sıfır nokta enerjisidir. Denklem (2.12)' den



$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty & \quad V_{\infty} = D_e \\ r = r_e & \quad V(r_e) = 0 \end{aligned}$$

olur. Dönü enerji seviyeleri arasındaki aralık, titreşimsel seviyeler arasındaki aralıktan daha da küçüldükçe, saf dönü spektrumunu almak mümkün olur. Ancak gerçekte saf dönü spektrumunu almak mümkün değildir. Herhangi iki titreşimsel seviye arasında, dönü seviyeleri de anında değişebileceğinden, titreşim spektrumunun üstüne binmiş dönü yapısı gözlenir. Yani dönü ile titreşim bağımsız hareketlermiş gibi düşünülemez.

Anharmonik olmayan titreşici için enerji;

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu + \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e h\nu \quad (2.13)$$

denklemleri ile verilir. Burada;  $\chi_e$  anharmoniklik titreşim sabitidir ve birimsizdir.

Geçiş kuralları;

$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  ile verilir.

$\Delta \nu = \pm 1$ , yani  $\nu = 0 \rightarrow 2$ ,  $0 \rightarrow 3$  geçişlerinde bantlar üst harmonikler olarak adlandırılırlar. Harmonik olmayan osilasyon titreşicide üst harmonikler gerçek moleküllerde gözlenen bantlardır. Temel bant en şiddetli banttır. Bir de sıcak bantlar vardır. Çoğu molekül oda sıcaklığında  $\nu = 0$  enerji seviyesindedir. Bu nedenle  $\nu = 0 \rightarrow 1$  geçişi en şiddetli geçiş ve temel banttır. Çünkü Boltzmann dağılım fonksiyonuna göre, bütün atom ve moleküller enerjilerinin en küçük olduğu taban durumunda bulunmayı tercih ederler. Uyarılmış titreşim seviyelerinden başlayan geçişler ise;  $\nu = 1 \rightarrow 2$  ve  $\nu = 2 \rightarrow 3$  sıcak bant olarak bilinir. Sıcaklık arttıkça uyarılmış enerji seviyeleri artar.

## 2.8. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Atom sayısı fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir. Bu moleküllerde birçok titreşim söz konusu olur. Çok atomlu moleküllerde bu titreşimler genelde karmaşıktır. Bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler adı verilir. Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısının hesaplanması şu şekilde olur: Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekmektedir. N tane noktayı belirlemek için ise her

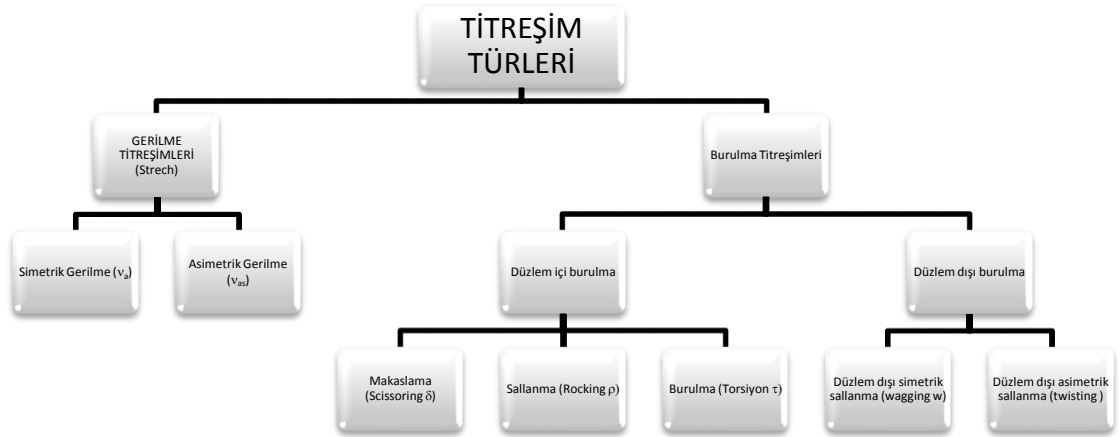
biri için üç koordinatlı toplam  $3N$  tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Bu sebeple  $N$  atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınmaktadır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gereklidir. Yani bu öteleme hareketini tanımlayabilmek için 3 serbestlik derecesi gerekir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için de üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan  $3N - 6$  serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu da molekül içindeki olası titreşim sayısını göstermektedir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade etmektedir. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün olmamaktadır. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu nedenle doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N - 5$ 'dir.  $3N - 6$  veya  $3N - 5$  titreşimlerinin her biri normal mod olarak isimlendirilir [13].

**Tablo 2.1** Serbestlik Dereceleri

Molekül	Serbestlik derecesi
Doğrusal	$3N-5$
Doğrusal olmayan	$3N-6$

## 2.9. Moleküler Titreşim Türleri

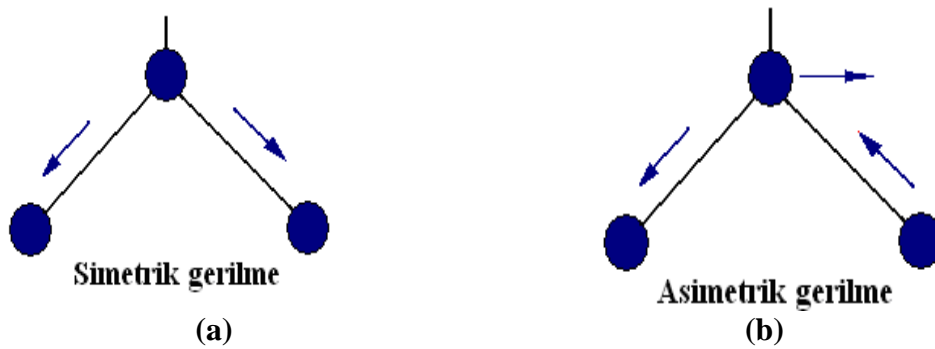
Moleküler titreşimler gerilme ve burulma olmak üzere iki çeşittir.



Şekil 2.6 Titreşim Türleri

### 2.9.1. Gerilme Titreşimi

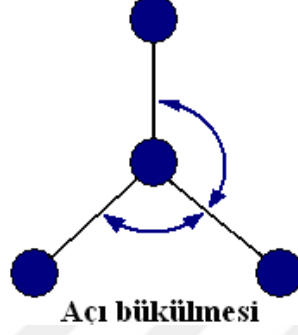
Gerilme, bağ eksenı boyunca atomlar arasındaki bağların uzayıp kısalma hareketidir. Gerilme titreşimleri simetrik ve asimetrik olmak üzere ikiye ayrılır. Moleküldeki tüm bağların uzaması veya kısalması simetrik gerilme hareketi ( $V_s$ ), biri veya bir kaç kısalırken diğerlerinin uzaması asimetrik gerilme hareketi ( $V_{as}$ ) olarak adlandırılır [13].



Şekil 2.7 (a) Simetrik Gerilme ( $v_s$ ) (b) Asimetrik Gerilme ( $v_{as}$ ) [7]

## 2.9.2. Burulma Titreşimleri

Açı bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik bir şekilde değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ eksenine diktir. Açı bükülme titreşimleri  $\delta$  ile gösterilir [13].

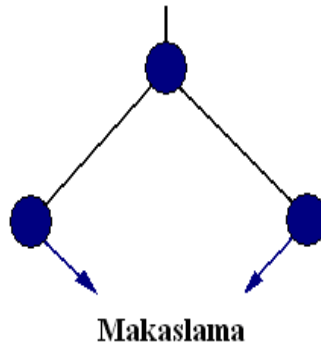


Şekil 2.8 Açı Bükülme Titreşimleri ( $\delta$ ) [7]

## 2.9.3 Düzlem İçi Burulma

### 2.9.3.1. Makaslama

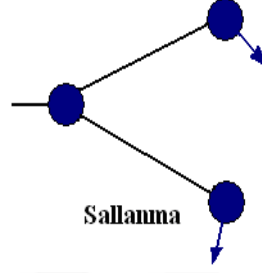
İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda olup birbirine zıttır. Bu hareket,  $\delta_s$  ile gösterilir[13].



Şekil 2.9 Makaslama ( $\delta_s$ ) [7]

### 2.9.3.2. Sallanma

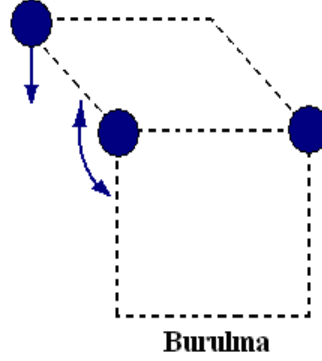
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesi olarak bilinmektedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmeden kalır.  $\rho_r$  ile gösterilmektedir[13].



Şekil 2.10 Sallanma ( $\rho_r$ ) [7]

### 2.9.3.3 Burulma (Torsiyon)

İki düzlem arasındaki açının, bir bağ veya açının bozulmasına neden olacak şekilde periyodik olarak değişmesiyle oluşan titreşim hareketidir. Burulma hareketi  $\tau$  ile gösterilir [7].

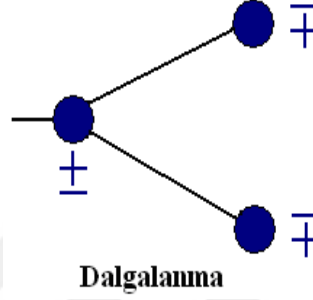


Şekil 2.11 Burulma ( $\tau$ )

## 2.9.4. Düzlem Dışı Burulma

### 2.9.4.1. Düzlem Dışı Simetrik Sallanma

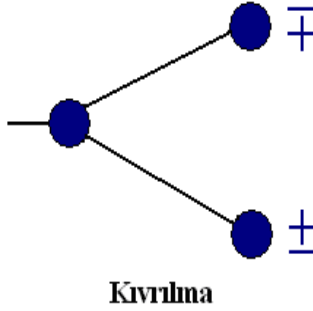
Bir bağ ve iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişmesi hareketi olarak bilinir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $w$  ile gösterilir[13].



Şekil 2.12 Düzlem Dışı Simetrik Sallanma (wagging) [7]

### 2.9.4.2. Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma

Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi olarak bilinmektedir[13]. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Kıvrılma hareketi,  $t$  ile gösterilir[7].



Şekil 2.13 Düzlem Dışı Asimetrik Sallanma (t)

## 2.10. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

Bu yöntemler, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonlar ile spektroskopik büyüklükleri hesaplamayı kolaylaştırmaktadır. Bu hesaplamalarda kullanılan

yöntemler moleküler mekanik yöntemler ve kuantum mekanik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki yöntem de moleküler yapının enerjisi, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması gibi hesaplamalar yapar [20]. Geometrik optimizasyon, en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır [26].

### **2.10.1. Moleküler Mekanik Yöntemler**

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşimler klasik mekanik kuralları ile tanımlanır. AMBER, CHARM ve HYPERCHEM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır. Moleküler mekanik yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilir [27].

Moleküler mekanik yöntemde, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Bu hesaplamalarda elektronlar dikkate alınmaz. Dolayısıyla bu yöntemle elektronik yapıya bağlı özellikler elde edilemez. Molekülü yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer şekilde harmonik kuvvetlerle birbiriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alır. Burada kütleler atom çekirdeklerini, yaylar da atomlar arası kimyasal bağları temsil etmektedir [20].

### **2.10.2. Kuantum Mekanik Yöntem**

Kuantum mekanişel olarak ifade edilen bir dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistemi tanımlamak için gereken bütün verileri içerir. Bir atom veya molekül için sistemin dalga fonksiyonu elde edilip, Schrödinger denklemi kesin olarak çözümlerse sistemin izinli enerji durumlarının tamamı elde edilebilir. Sistemin toplam enerjisinin bulunabilmesi için çekirdeklerin uzaydaki konumlarının bilinmesi gerekmektedir. Çekirdeklerin bulunduğu konumlardan yararlanarak sistemin toplam enerjisi, konumlara bağlı bir fonksiyon olarak yazılır. Sistemdeki çekirdeklerin bulunabileceği tüm konumlar göz önüne alınır ve sistemin toplam enerjisinin en düşük olduğu durum elde edilir. Molekülün en kararlı olduğu bu enerji değeri elde edildiğinde, molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi geometrik parametreler tanımlanabilir.

Çekirdeklerin bulunduğu konumlara göre enerjinin birinci türevi alınır, çekirdeklere etkiyen kuvvetler elde edilir. Bu kuvvetler sistemde bulunan atomların zamanla ne kadar yer değiştirdiğinin anlaşılmasını sağlar. Bu sayede sistemdeki atomların bağlar aracılığıyla yaptığı titreşim hareketleri için titreşim frekansları hesaplanabilir.

Çözümleme yapılması gereken sistemdeki atom sayısı arttığında, Schrödinger denklemini çözmek neredeyse imkânsız hale gelir. Bu tür çok atomlu sistemleri çözümleyebilmek için geliştirilen yaklaşım yöntemleri; moleküler mekanik, yarı-deneysel (ampirik) ve ab-initio yöntemleridir. Teorik olarak ölçüm yapmamızı sağlayan Gaussian-03 paket programının çalışma prensibi ab-initio yöntemlere dayandığı için bu üç yöntem içerisinde ab-initio yöntemleri ele alacağız[7].

### 2.10.3. Schrödinger Dalga Denklemi

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve buna bağlı diğer fiziksel özelliklerini tayin etmek için Schrödinger eşitliğini çözmek gerekmektedir. Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunu vermektedir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (2.14)$$

Burada,  $\psi$  dalga fonksiyonu, H Hamiltoniyen işlemcisi, E Hamiltoniyen işlemcisinin öz değeridir. Buradaki H, çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu yüzden Schrödinger eşitliği birden fazla elektrona sahip olan bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Hamiltoniyen işlemcisi;

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.15)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\hbar$ , h Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümü; m, elektronun kütlesi;  $\nabla^2$ , Laplace işlemcisi ve V, potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır.  $\psi$  dalga fonksiyonuyla ifade edilen ve V potansiyelinde bulunan bir parçacığın Schrödinger dalga denklemi,



$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_{Top} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.17)$$

Burada  $E_{Top}$  sistemin toplam enerjisini gösterir.  $T_{\zeta}$  çekirdeğin kinetik enerjisini,  $T_e$  elektronların kinetik enerjisini,  $V_{\zeta e}$  çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisini,  $V_{ee}$  elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisini gösterir ve  $V_{\zeta\zeta}$  çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini göstermektedir [13].

#### 2.10.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımı bir ya da iki elektronlu sistemlerden daha karışık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımın ana fikri, çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden oldukça fazla olması sebebiyle çekirdeğin hareketinin elektrona göre çok yavaş olmasıdır [2]. Bu yaklaşıma göre Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, yalnızca çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir [28].

Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi . d\tau \quad (2.18)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte;  $\psi$ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket eden elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir [28].

#### 2.10.5. Ab-initio Yöntemleri

Elektronlar arasında karşılıklı etkileşmeyi de içeren bir dış potansiyel içindeki çok elektronlu bir sistemin enerjisi ve taban durum yoğunluğunu anlayabilmek

fizikçiler için önemli bir problemdir. Bu kuantum mekaniksel problem çözüldüğünde elektronlar ve çekirdekten yararlanarak atomlar, moleküller, katılar ve nano-yapılar için önemli bilgilere ulaşılabilir. Buradaki temel problem çok elektronlu Schrödinger denklemini çözmek için sistemin en düşük enerjili durumunda Hamiltonien için öz fonksiyonu elde edebilmektir. Bu tür problemlerin çözümünde ab-initio yöntemleri etkin bir şekilde kullanılmaktadır [7,34].

Ab-initio hesaplamalar, deneysel verileri içermeyen doğrudan teorik prensiplerden ortaya çıkan hesaplamalar için kullanılan kuantum mekaniksel yaklaşımlardır. Bu yaklaşımlar kullanılarak molekül yapısı ve buna bağlı olarak değişim gösteren parametreler hakkında önemli bilgiler elde edilir. Kullanılan molekül küçüldükçe elde edilen bilgilerin doğruluk oranı artar. Ab-initio hesaplamalarda en sık kullanılan yaklaşımlar, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)'dir [7,32].

DFT yaklaşımında, elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır. HF yaklaşımından ise molekül frekanslarının hesaplanmasında ve molekülün geometrisinin incelenmesinde yararlanır [8].

Ab-initio hesaplamalar ile çözümlene yapılıırken sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerini içeren bir Hamiltonien işlemcisi yazılır. Schrödinger denkleminin çözümü için elde edilen Hamiltonien işlemcisi sistemi tanımlamak için bütün verileri içerisinde barındıran bir dalga fonksiyonuna uygulanır. Ab-initio yöntemlerinde dalga fonksiyonu olarak Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Daha sonra varyasyon yöntemi kullanılarak sistemin enerjisinin minimum olduğu durum elde edilir. Bu sayede üzerinde hiçbir deneysel çalışma yapmadan bir molekülün geometrik yapısı ve titreşim frekansları gibi parametreler hakkında bilgi elde edilebilir.

Ab-initio yöntemleri ile geniş kapsamlı teorik hesaplamalar yapmak için GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, HONDO ve CACHE gibi bilgisayar programları geliştirilmiştir[7].

#### **2.10.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)**

DFT yöntemi, HF yöntemine 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 metodu elektronik sistemin enerjisinin  $\rho$  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  $E(\rho)$  ile gösterilir.

DFT teorisi, 1920' lerdeki Thomas Fermi Dirac ve Slater'ın 1950' lerdeki 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 korelasyon fonksiyonu ile Becke' nin gradient corrected exchange fonksiyon çifti ile oluşur. DFT metodları elektron korelasyon etkilerini içerdiği için daha etkilidir [27].

### **2.10.7. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu (SCF)**

Bu teori çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllere de uygulanmıştır. Bu metotta molekül içindeki her bir elektronun kendi dışındaki diğer elektronların ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içersinde hareket edeceği kabul edilir.

Molekülün dalga fonksiyonu baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir. En uygun enerji özdeğerleri ve frekansları hesaplanır.

Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortak potansiyel enerji bulunur. Bu işlem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanarak geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunur. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama potansiyel hesabı için kullanılarak hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, minimum enerji verene kadar devam eder. “öz uyumlu sözcüğü” döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonlarının birbirini düzenlemesinden gelmektedir.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmesini göz

ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan teorisi anlık elektron- elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *Ab-Initio* metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron- elektron etkileşmelerinin SCF hesaplarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılmıştır[8].

### 2.10.8. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verirken değişim enerjisi için iyi sonuç vermemektedir. Bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. DFT modelleri ise değişim ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplamaktadır. Bu yüzden tam enerji ifadesi için sadece HF ya da saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Karma modelde enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değişim ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya atmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte c’ler sabitlerdir. Becke’nin önerdiği karma modeller BLYP ile B3LYP’ dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP’dir. Bu çalışmamızda Becke tarafından önerilen B3LYP modeli kullanılmıştır[13].

### 2.10.9. Temel Setler

Elektronun bulunma ihtimalinin fazla olduğu yerlere atomik orbital denir. Temel setler modelleme veya teorik hesaplama yaklaşıklığı için kullanılan bir sistemin orbitallerinin matematiksel tanımlanmasıdır. Bir molekül için genellikle Gaussian tipi orbital (GTO) ya da Slater tipi orbital (STO) kullanılmaktadır[2,20].

Slater tipi orbitaller genellikle iki atomlu moleküllerde kullanılmaktadır. Küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Slater Tipi Orbitaller (STO), aşağıdaki gibidir;

$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi.r} \quad (2.20)$$

STO'lar atomik dalga fonksiyonları için iyi bir yaklaşıktır. Fakat çözümleri zor ve zaman alıcı olduğu için bu fonksiyonların çok sayıda atom içeren moleküller için kullanılması uygun değildir. Bu zorluğu aşmak için Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) geliştirilmiştir [2,35].

Gaussian tipi orbitaller aksel simetrideki elektron dağılımına sahip olan moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. “ab-initio” metodların kullanıldığı hesaplamalarda bu atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian tipi orbitaller (GTO);

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-2-l}e^{-\alpha.r^2} \quad (2.21)$$

şeklinde ve  $\alpha$  bir sabittir. GTO'ların üstel olarak  $r^2$  ye bağlı olması STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine sebep olur. Bu yüzden dalga fonksiyonu,  $r$ 'nin büyük olduğu durumlarda iyi temsil edilemez. Moleküler özelliklerin belirlenmesinde başarıyla kullanılan elektronik yapı hesaplamalarında (ab-initio moleküler orbital hesaplamalarında) atom orbitallerini tanımlamak için birçok baz seti ileri sürülmüştür.

Minimal baz setinin en yaygın hali John Pople ve onun grubu tarafından bulunan STO-nG baz setidir. Bu baz seti n tane birbirinden bağımsız Gaussian fonksiyonunun lineer birleşimi ile elde edilir[2].

Split-valans baz setleri ise orbitallerin boyut değişimine izin veren setlerdir. Her değerlik atomik orbitaline iki STO karşılık gelirken, her iç-kabuk atomik orbitaline yalnızca bir STO karşılık gelir. Bu baz seti k-nlmG genel yapısına sahiptir. Burada  $k$  iç orbitalleri temsilen kaç tane ilkel Gauss kullanıldığını belirtir, nlm değerlik orbitallerinin kaç tane temel fonksiyona bölündüğünü ve bunları temsilen kaç tane ilkel Gauss' un kullanıldığını gösterir. nl bölünmüş değerlik, nlm ise üçlü bölünmüş değerlik olarak adlandırılır. Bölünmüş değerlik baz setlerinin en yaygın olanı 6-31G baz setidir. 6-31G baz seti, iç kabuk orbitalleri altı tane ilkel Gauss fonksiyonundan oluşmaktayken değerlik orbitallerinin iç kısmı üç tane ilkel Gauss fonksiyonundan, dış kısmı da bir ilkel Gauss baz fonksiyonundan oluşur.

Polarize baz setleri atomun elektronik taban seviyesi için gerekli olan büyük açıl momentum kuantum sayısına sahip fonksiyonları baz setine ekleyerek bu durumu dalga fonksiyonuna yansıtır. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “ p ” ve geçiş metalleri için “f ” olarak isimlendirilir. 6-31G(d) baz seti polarize baz setine örnek olarak verilebilir. Bu baz seti 6-31G baz setinde ağır atoma “d” fonksiyonu eklenmesiyle elde edilir ve 6-31G\* şeklinde gösterilir. 6-31G(d,p) baz seti 6-31G baz setinde H atomlarına “p” tipi fonksiyon, ağır atomlara da “d” tipi fonksiyon kümesi eklenmesiyle elde edilir ve 6-31G\*\* şeklinde gösterilir [2,36].

Elektronları çekirdekten çok uzakta yer alan moleküllerde atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacakları için, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerinin kullanılması bunlar için yetersiz kalır. Bu durumda baz setine diffüze fonksiyonlar eklenir ve ‘+’ işareti ile gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için ‘+’, hem ağır hem de hidrojen atomları için ‘++’ ile gösterilir [12,13,35].

## 2.11. Yarı Ampirik Yöntemler

*Ab-Initio* ve Moleküler Mekanik yöntemleri arasında yer alır ve kuantum mekaniğini kullanır. Bu yöntemlerde, molekül özelliklerinin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semi-empirical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi *Ab-Initio* yöntemlerden çok daha kısadır[26,27].

## 2.12. Gaussian 03W Programı

Bu çalışmamızda moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip, oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W[9] paket programı kullanılmıştır.

Programda öncelikle teori düzeyi belirlenir. Gaussian 03W[9] programında en çok kullanılan teori düzeyleri: DFT(Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi),HF (Öz Uyumlu

Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ,Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır). Daha sonra temel set belirlenir.

Gaussian 03W[9] programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir[13].



### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. 2-Amino-4-metilpiridinyum İsofitalat Dihidrat ve 2-Amino-5-metilpiridinyum Hidrojen İsofitalat Moleküllerinin Yapılarına Ait Geometrik Parametreler

2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate (4AMPIP) (1) ve 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate (5AMPHIP) (2) moleküllerinin geometrik yapısı şekil 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. her iki molekül de K. Thanigaimani ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup kristal yapıları ve spektroskopik olarak IR sonuçları ilgili makalede verilmiştir [6]. 4AMPIP molekülünün kristal yapısı asimetrik biriminde iki 2-Amino-4-metil piridinyum katyonu, bir İzofitalat anyonu ve iki su molekülü bulundurmaktadır. Teorik hesaplamalar ise bu molekül için bir mol 2-Amino-4-methylpyridinium katyonu ve bir mol Isophthalate anyonu üzerinden susuz ortamda gaz fazında yapılmıştır. 5AMPHIP molekülü ise kristal yapısının asimetrik biriminde bir mol 2-Amino-5-methylpyridinium katyonu ve bir mol Isophthalate anyonu bulundurmaktadır. Her iki yapıda 2-Amino-4 ve 5-methylpyridinium grubuna isophtalate grubundan proton transferi sonucunda oluşmuştur ve organik tuz formundadır.

(1) molekülünün ve (2) molekülünün yapısı için DFT/B3LYP ve HF metodlarında 6-311G(d-p) taban seti kullanılarak optimize yapıldı. Hesaplanan geometrik parametreler bu moleküller için literatürde verilen deneysel değerler ile karşılaştırıldı [makale]. Tablo 3.1 ve 3.2’de sırasıyla (1) ve (2) moleküllerinin yapılarının bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları deneysel veriler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

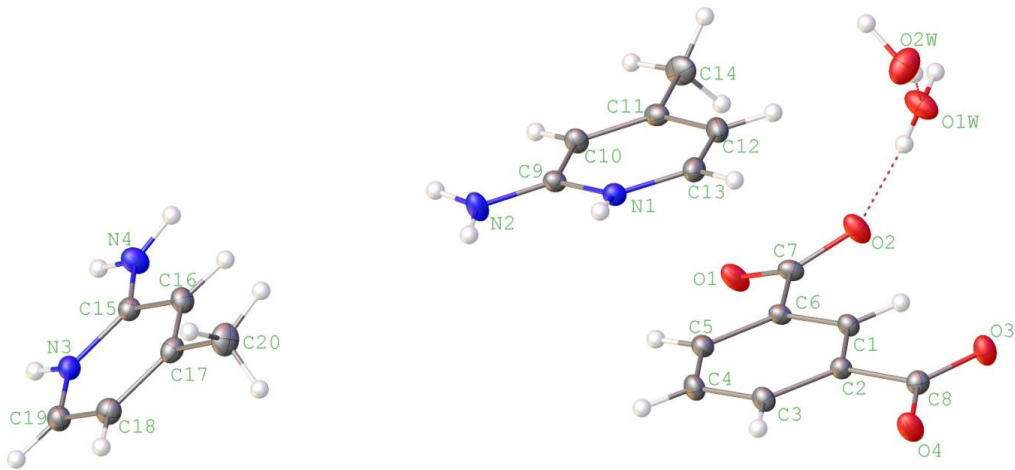
4AMPIP molekülünde karboksilik asit grubuna ait deneysel C-O bağ uzunlukları 1,2547 (16) Å ve 1,2688 (16)Å aralığında değişmektedir. Bu molekül için aynı gruba ait bağ uzunlukları DFT/B3LYP için 1.2226Å-1.3165Å aralığında, HF için ise 1.1816Å-1.3312Å aralığındadır. 5AMPHIP molekülü için aynı gruba ait deneysel C-O bağ uzunluğu 1.222(14)Å - 1.3263(15)Å aralığındadır.



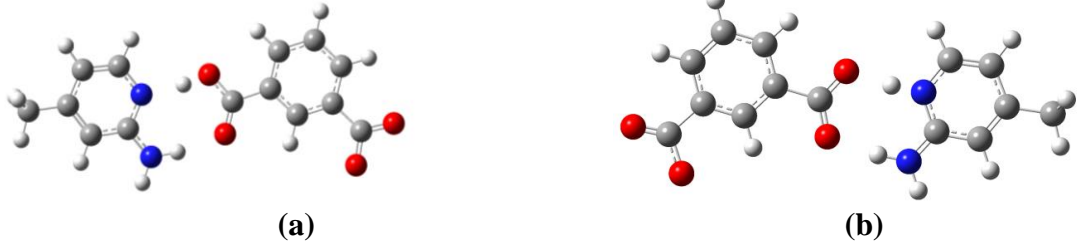
Hesaplama sonuçları ise DFT/B3LYP için 1.2080Å-1.3546Å aralığında, HF için ise 1.2283Å -1.3289Å aralığındadır.

4AMPIP molekülünde kristal yapıda bulunan piridin ve Isophthalate halka düzlemleri birbirlerine göre 14.01°(5) ile yönelmişlerdir ve molekül düzlemsellikten bir miktar sapmıştır. Bu molekülde anyon ve katyon düzlemleri arasındaki yönelim açıları teorik yöntemler yardımı ile sırasıyla DFT/B3LYP için 7.993° ve HF için 0.006° olarak elde edilmişlerdir. 5AMPHIP molekülünde ise kristal yapıda bulunan halka düzlemlerinin birbirlerine göre yönelim açısı 27.63°(11) ve bu molekülünde düzlemsellikten bir miktar saptığı söylenebilir. Bu moleküle ait hesaplanan yönelim açıları ise DFT/B3LYP için 9.219° ve HF için 0.030° dir. Her iki moleküüldede DFT ve HF yöntemleri ile hesaplanan yönelim açıları hemen hemen düzlemseldir. Deneysel sonuçlar ile oluşan bu farklılığın sebebi hesaplamaların gaz fazında ve moleküller arasındaki etkileşimlerin ihmal edildiği durum için yapılmış olmasından kaynaklanmaktadır.

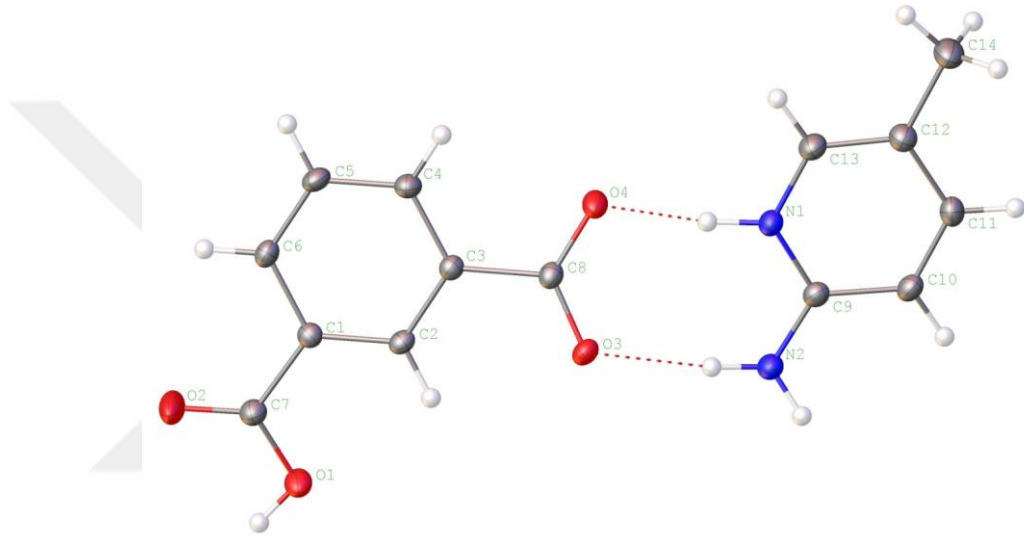
Her iki molekül için, teorik ve deneysel parametreler arasındaki korelasyon ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır ve bu değerler tabloda bağ uzunluklarının altına yazılmıştır. Korelasyon değerlerine bakarak teorik ve deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyuma olduğu ve aynı zamanda bağ uzunlukları için (1) molekülünde DFT/B3LYP metodunun HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz. Bağ uzunlukları için (2) molekülünde HF metodunun DFT/B3LYP metodundan daha iyi sonuçlar verdiğini görülmektedir.



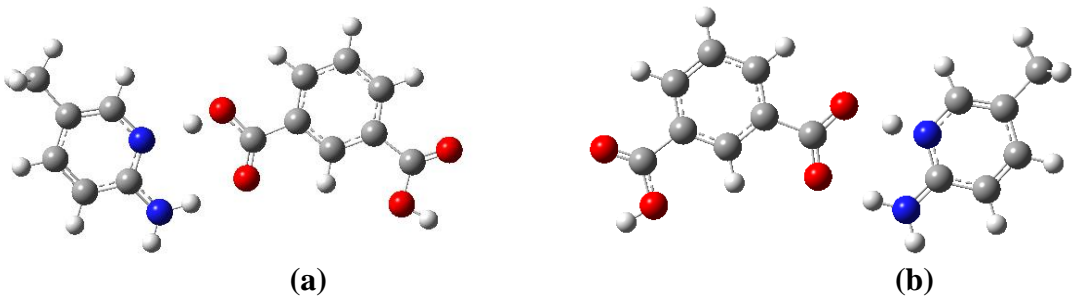
**Şekil 3.1** 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate (1) molekülünün yapısı[6]



**Şekil 3.2 (a)** (1) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (DFT/B3LYP) **(b)** (1) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (HF)



**Şekil 3.3** 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate molekülünün yapısı[6]



**Şekil 3.4 (a)** (2) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (DFT/B3LYP) **(b)** (2) molekülünün teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (HF)

**Tablo 3.1** (1) molekülü için bağ uzunlukları

PARAMETRELER	DENEYSEL[6]	DFT	HF
Bağ			
Uzunlukları(Å)		B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
O1-C7	1.2547 (16)	1.2610	1.3312
O2-C7	1.2666 (16)	1.2597	1.1816
O3-C8	1.2572 (16)	1.3165	1.2446
O4-C8	1.2688 (15)	1.2226	1.2286
C1C6	1.3924 (16)	1.3942	1.3870
C1-C2	1.3955 (16)	1.3940	1.3860
C1-H1A	0.9500	1.0830	1.0730
C2-C3	1.3957 (17)	1.3990	1.3863
C2-C8	1.5120 (17)	1.4986	1.5118
C3-C4	1.3942 (18)	1.3934	1.3871
C3-H3A	0.9500	1.0821	1.0730
C4-C5	1.3960 (18)	1.3897	1.3799
C4-H4A	0.9500	1.0834	1.0749
C5-C6	1.3997 (17)	1.3992	1.3905
C5-H5A	0.9500	1.0838	1.0736
C6-C7	1.5075 (17)	1.4733	1.4848
N1-C9	1.3508 (16)	1.3483	1.3350
N1-C13	1.3569 (17)	1.3436	1.3480
N1-H1-N1	0.8500 (3)	1.0310	1.0614
N2-C9	1.3369 (17)	1.3563	1.3202
N2-H1-N2	0.9500 (2)	1.0049	9.912
N2-H2-N2	0.9100 (3)	1.0189	1.0205
C9-C10	1.4159 (16)	1.4154	1.4189
C10-C11	1.3725 (18)	1.3815	1.3606
C10-H10A	0.9500	1.0846	1.0735
C11-C12	1.4190 (2)	1.3815	1.4223

**Tablo 3.1 (devam)**

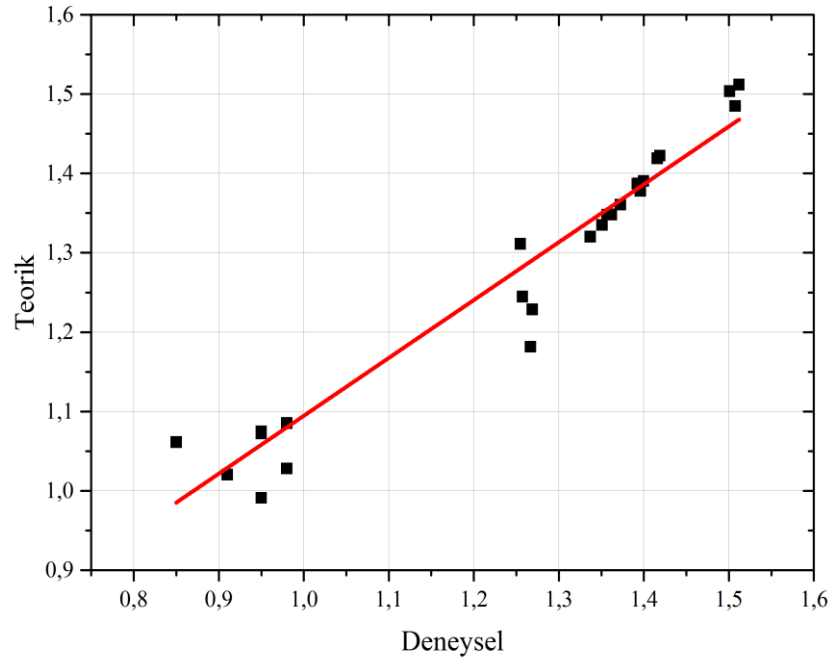
PARAMETRELER	DENEYSEL[6]	DFT	HF
Bağ			
Uzunlukları(Å)		B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
C11-C14	1.5009 (19)	1.5062	1.5036
C12-C13	1.3618 (19)	1.3783	1.3481
C12-H12A	0.9500	1.0829	1.0724
C13-H13A	0.9500	1.0860	1.0731
C14-H14A	0.9800	1.0911	1.02821
C14-H14B	0.9800	1.0940	1.0854
C14-H14C	0.9800	1.0940	1.0854
		$R^2=0.97$	$R^2=0.95$

**Tablo 3.2** (1) molekülü için bağ açıları

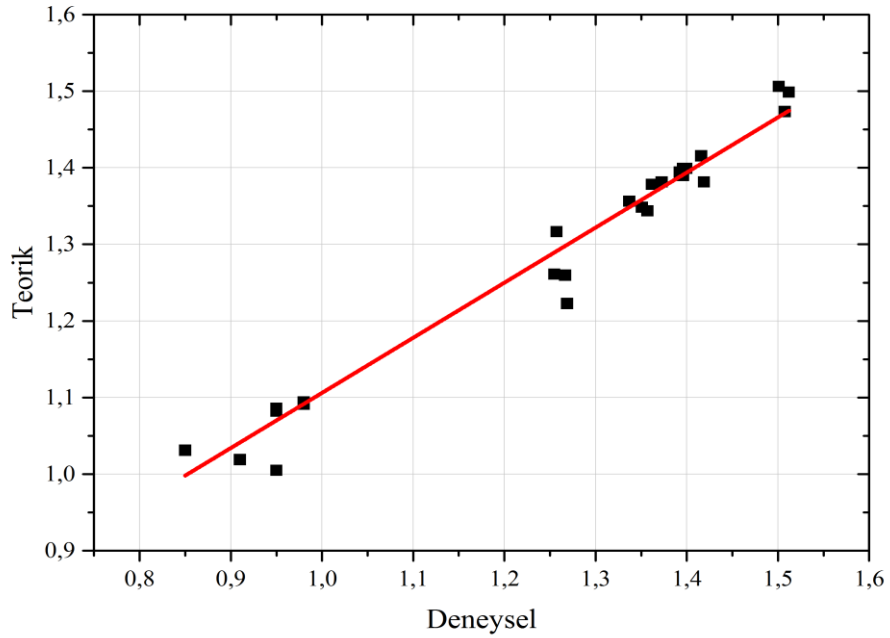
PARAMETRELER				DENEYSEL[6]	DFT	HF
Bağ Açıları (°)					B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
O1-	C7-	O2		124.49(12)	124.71	125.79
O1-	C7-	C6		118.61(11)	113.80	116.69
O2-	C7-	C6		116.90(11)	121.47	117.50
O3-	C8-	O4		124.39(12)	111.22	119.66
O3-	C8-	C2		117.96(11)	124.43	113.84
O4-	C8-	C2		117.65(11)	124.34	126.48
C9-	N1-	C13		121.97(12)	118.44	121.92
N2-	C9-	N1		118.95(11)	117.45	118.66
N2-	C9-	C10		122.47(11)	121.65	123.02
N1-	C9-	C10		118.58(12)	121.65	118.31
N1-	C13-	C12		121.11(12)	123.98	122.06

**Tablo 3.3** (1) molekülü için torsiyon açıları

PARAMETRELER				DENEYSEL[6]	DFT	HF
Torsiyon Açıları (°)					B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
C1-	C6-	C7-	O1	163.88(13)	-179.75	179.998
C5-	C6-	C7-	O1	-15.15(19)	0.277	-0.002
C1-	C6-	C7-	O2	-15.60(18)	0.193	-0.002
C5-	C6-	C7-	O2	165.37(13)	-179.772	179.998
C1-	C2-	C8-	O3	4.28(19)	0.020	-0.037
C3-	C2-	C8-	O3	-177.63(13)	-179.981	179.964
C1-	C2-	C8-	O4	-174.97(12)	-179.977	179.964
C3-	C2-	C8-	O4	3.12(19)	0.022	-0.035
C13-	N1-	C9-	N2	-179.42(13)	178.521	179.996
C9-	N1-	C13-	C12	0.2(2)	0.054	0.002
C11-	C12-	C13-	N1	-0.3(2)	0.087	-0.001



**Şekil 3.5** (1) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve DFT B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Şekil 3.6** (1) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )

**Tablo 3.4** (2) molekül için bağ uzunlukları

PARAMETRELER	DENEYSEL[6]	DFT	HF
Bağ uzunlukları (Å)		B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
O1 - C7	1.3263(15)	1.3546	1.3289
O2 - C7	1.222(14)	1.2080	1.1863
O3 -C8	1.2607(14)	1.2229	1.2283
O4 -C8	1.2635(15)	1.3197	1.2471
C1 -C2	1.3927(18)	1.3951	1.3871
C1 -C6	1.3954(16)	1.3999	1.3908
C1 -C7	1.4864(18)	1.4879	1,4850
C3 -C4	1.3980(16)	1.3984	1.3866
C4 -C5	1.3873(19)	1.3929	1.3867
C5 -C6	1.3837(18)	1.3896	1.3803
N1 -C9	1.3506(15)	1.3458	1.3298
N1 -C13	1.3632(16)	1.3435	1.3518
N2 -C9	1.3420(17)	1.3595	1.3218
C9 -C10	1.4112(19)	1.4150	1.4213
C10 - C11	1.3672(18)	1.3769	1.3543
C11 -C12	1.4174(18)	1.4069	1.4207
C12 -C13	1.3595(19)	1.3851	1.3514
C12 -C14	1.5095(19)	1.5071	1.5072
		$R^2=0.92$	$R^2=0.98$

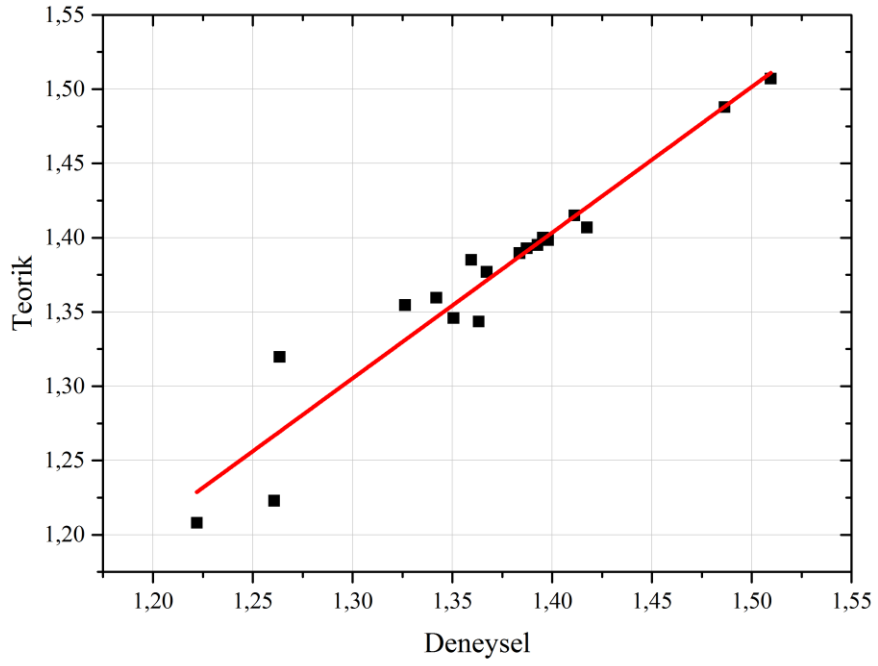
**Tablo 3.5** (2) molekülü için bağ açıları

PARAMETRELER				DENEYSEL[6]	DFT	HF
Bağ açıları (°)					B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
O2-	C7-	O1		122.60(6)	122.19	121.64
O2-	C7-	C1		122.20(6)	124.85	124.71
O1-	C7-	C1		114.63(12)	112.95	113.64
O3-	C8-	O4		124.24(12)	124.316	125.49
O3-	C8-	C3		117.73(11)	121.82	117.81
O4-	C8-	C3		118.00(10)	113,86	116.68
C9-	N1-	C13		122.44(12)	119.17	122.70
N2-	C9-	N1		118.95(12)	117.71	119.13
N2-	C9-	C10		123.54(12)	121.95	123.17
N1-	C9-	C10		117.50(11)	120.30	117.68

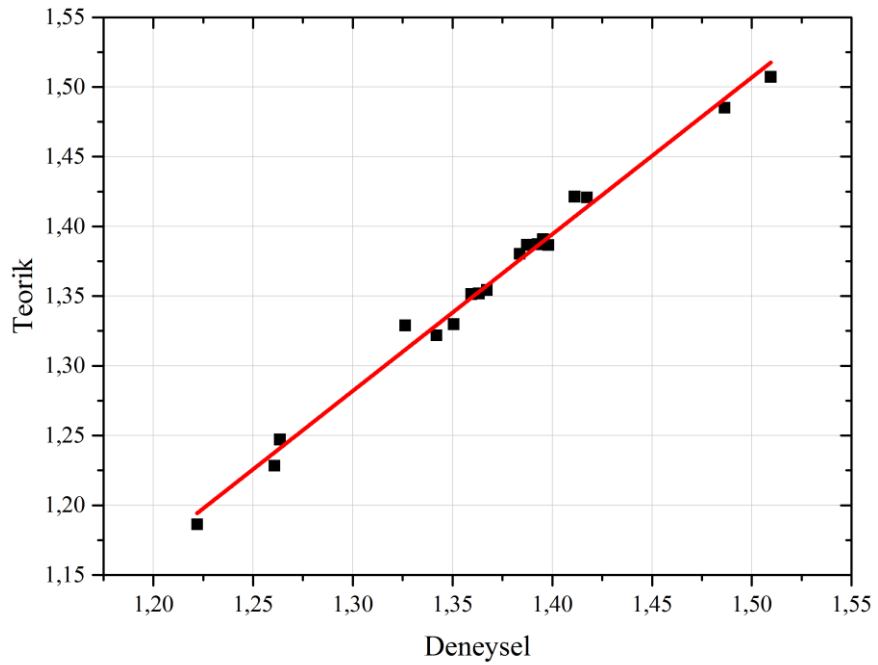
**Tablo 3.6** (2) molekülü için torsiyon açıları

PARAMETRELER				DENEYSEL[6]	DFT	HF
Toriyon Açılıarı (°)					B3LYP 6311G (d-p)	6311G (d-p)
C2-	C1-	C7-	O2	174(2)	-179.95	-179.99
C6-	C1-	C7-	O2	-4(2)	0.04	0.008
C2-	C1-	C7-	O1	-13.60(19)	0.042	0.009
N2-	C9-	C10-	C11	179.50(13)	-178.12	179.99
N1-	C9-	C10-	C11	0.5(2)	0.20	0.000
C11-	C12-	C13-	N1	0.5(2)	0.04	0.002
C14-	C12-	C13-	N1	-179.84(14)	-179.97	179.99
C9-	N1-	C13-	C12	-0.1(2)	0.11	0.000





**Şekil 3.7** (2) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve DFT B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )



**Şekil 3.8** (2) molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve HF B3LYP 6311G(d-p) teorik hesaplanmış korelasyon değeri ( $R^2$ )

**Tablo 3.7 (1) (4AMPIP) Molekülünün Titreşim Frekansları**

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL[6]	DFT-B3LYP		HF	
		$\nu^*$	scl	$\nu^*$	Scl
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3268	3423	3292	3343	3275
$\nu_{as}(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	3033	3178	3057	3375	3003
$\nu_{as}(\text{CH})_{\text{Amino}}$	-	3156	3036	3362	2992
$\nu(\text{NH})$	2575	2565	2467	2589	2304
$\nu_{as}(\text{CO})$	1713	1741	1674	1960	1744
$\delta(\text{NH}_2)$ $\nu_s(\text{CC})_{\text{Amino}}$ $\nu(\text{CN})$	1644	1688	1623	1860	1655
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	1605	1664	1600	-	-
$\nu_{as}(\text{CC})_{\text{Aromatik}}$	1542	1647	1584	1798	1600
$\delta(\text{CH}_3)$	1422	1499	1442	1589	1414
$\delta(\text{CH}_3)$	1372	1414	1360	1537	1367
$\nu(\text{CC})_{\text{Amino}}$ $\nu_{as}(\text{CN})$ $\delta(\text{CH})_{\text{Amino}}$	1291	1373	1320	1492	1327
$\rho(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1224	1311	1261	1433	1275
$\delta(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1157	1188	1142	1320	1174
$\rho(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1069	1089	1065	1194	1062
$\tau_{\text{Aromatik}}$	983	1017	978	1055	938
$\tau_{\text{Amino}}$	761	782	752	817	727
$R^2$		0.997		0.989	
* Ölçeklenmiş dalga sayılarının tamamı DFT/B3LYP için 0,962, HF için 0,89 [37] skala faktörüyle çarpılmıştır. $\nu$ ; gerilme, $\delta$ ; açılı bükülme, $\gamma$ ; düzlem dışı açılı bükülme, $\tau$ ; burulma (torsiyon)					

**Tablo 3.8 (2) (5AMPHIP) molekülünün titreşim frekansları**

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL[6]	DFT-B3LYP		HF	
		$\nu^*$	scl	$\nu^*$	Scl
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3298	3415	3285	3913	3480
$\nu_{as}(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	3062	3178	3057	3367	2996
$\nu_{as}(\text{CH})_{\text{Amino}}$	-	3156	3036	3327	2961
$\nu(\text{NH})$	2691	2588	2467	2461	2190
$\nu_{as}(\text{CO})$	1722	1741	1674	1980	1762
$\delta(\text{NH}_2)$ $\nu_s(\text{CC})_{\text{Amino}}$ $\nu(\text{CN})$	1673	1690	1625	1861	1656
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	1605	1664	1600	-	-
$\nu_{as}(\text{CC})_{\text{Aromatik}}$	1556	1645	1582	1796	1598
$\delta(\text{CH}_3)$	1490	1502	1444	1617	1439
$\delta(\text{CH}_3)$	1372	1421	1367	1543	1373
$\nu(\text{CC})_{\text{Amino}}$ $\nu_{as}(\text{CN})$ $\delta(\text{CH})_{\text{Amino}}$	1285	1365	1313	1446	1286
$\rho(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1216	1311	1261	1420	1263
$\delta(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1153	1186	1140	1262	1120
$\rho(\text{CH})_{\text{Aromatik}}$	1074	1093	1065	1196	1064
$\tau_{\text{Aromatik}}$	983	1018	979	1087	967
$\tau_{\text{Amino}}$	761	778	748	810	720
$R^2$		0.992		0.997	

\* Ölçeklenmiş dalga sayılarının tamamı DFT/B3LYP için 0,962, HF için 0,89 [37] skala faktörüyle çarpılmıştır.  
 $\nu$ ; gerilme,  $\delta$ ; açılı bükülme,  $\gamma$ ; düzlem dışı açılı bükülme,  $\tau$ ; burulma (torsiyon)

### 3.2. Titreşim Frekansları

Bu bölümde (4AMPIP) (1) ve (5AMPHIP) (2) moleküllerinin DFT/B3LYP ve HF metodunda 6311G(d-p) baz seti kullanılarak elde edilen titreşim frekansları ve bunların [6] nolu referans makalede verilen deneysel frekans değerleriyle karşılaştırılması yer almaktadır.

Tablo 3.7’de (4AMPIP) (1) ve (5AMPHIP) (2) moleküllerinin DFT ve HF metodlarıyla hesaplanan frekans değerleri verilmiştir. Elde edilen frekans değerleri deneysel olarak bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. Teorik olarak elde edilen frekans değerleri hesaplamalar gaz fazında yapıldığından yüksek olma eğilimi gösterdiği için tüm frekans değerleri ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak deneysel değerlere yaklaştırılmıştır. Bu şekilde elde edilen frekans değerleri tablolarda yer almaktadır. Korelasyon değerlerine bakıldığında teorik sonuçlar ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu, ayrıca (4AMPIP) (1) ve (5AMPHIP) (2) molekülleri

için her iki metodun da iyi sonuçlar verdiği görüldü. Ancak her iki molekülde de  $\nu(\text{NH})$  gerilmeleri skala edildiğinde deneysel değerlerden uzaklaştığı görülmüştür.

$3n-6$  ifadesine göre 33 atomdan oluşan (4AMPIP) molekülü için 93 iç titreşim modu, 34 atomdan oluşan (5AMPHIP) molekülü için 96 iç titreşim modu olması beklenmektedir. Yapılan teorik hesaplamalarda bu titreşim modlarının tümüne ulaşılmıştır. Ayrıca tablo 3.7'de bazı önemli ve literatürde [6] verilen deneysel değerler ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

Literatürde [6]  $3268-3298 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimleri deneysel olarak elde edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalarda bu gerilmeler  $3292-3480 \text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunmuştur. Ek olarak literatürde [6]  $1644-1605 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{NH}_2$  makaslama titreşimleri görüldüğü söylenmekte ve buna karşılık teorik hesaplamalarda bu titreşimler  $1623-1656 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

(1) molekülünün aromatik halkasında  $3033 \text{ cm}^{-1}$  'de (2) molekülünde ise  $3062 \text{ cm}^{-1}$  'de C-H gerilme titreşimleri deneysel olarak bulunmuştur [6]. Bu titreşim modlarına karşılık gelen teorik hesaplama sonuçlarına göre C-H gerilme titreşimleri  $3003-3057 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

(1) molekülünde  $1644 \text{ cm}^{-1}$  'de (2) molekülünde  $1605 \text{ cm}^{-1}$  'de C-N gerilmeleri deneysel olarak tespit edilmiş iken [6] bu moda karşılık teorik hesaplama frekans değerleri  $1623-1656 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

Literatürde [6]  $1466-1372 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{CH}_3$  makaslama titreşimleri deneysel olarak elde edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalarda bu gerilmeler  $1444-1367 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

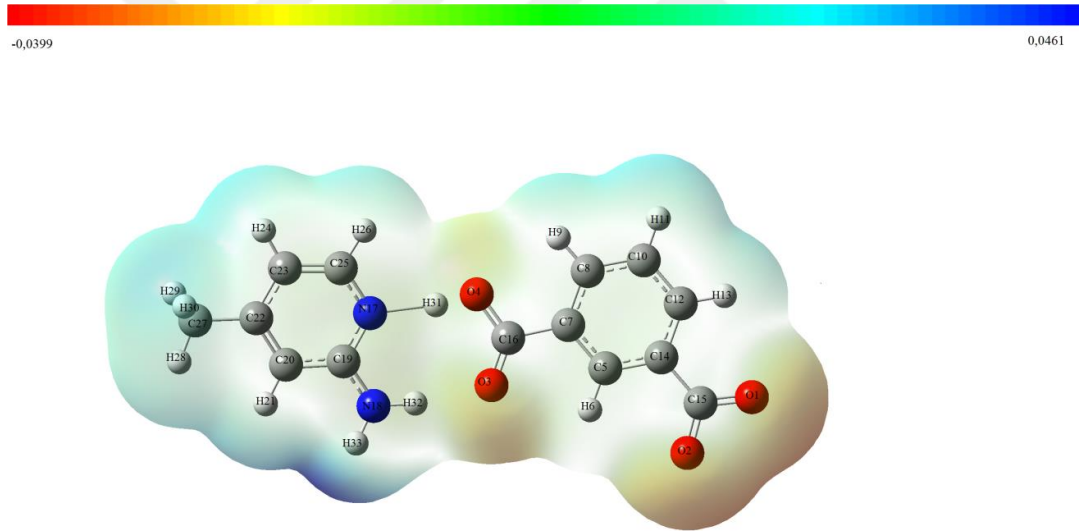
Literatürde [6] aromatik halkada  $1069-1074 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1216-1224 \text{ cm}^{-1}$  aralığında CH sallanma titreşimleri deneysel olarak elde edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalarda bu titreşimler  $1062-1065 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1261-1275 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.

Aromatik halka için C-H makaslama titreşimleri (1) molekülünde  $1157 \text{ cm}^{-1}$  'de (2) molekülünde  $1153 \text{ cm}^{-1}$  'de deneysel IR sonuçlarına göre elde tespit edilmiştir [6]. Bu moda karşılık teorik hesaplama frekans değerleri (1) molekülünde  $1158 \text{ cm}^{-1}$  ve (2) molekülünde  $1140 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

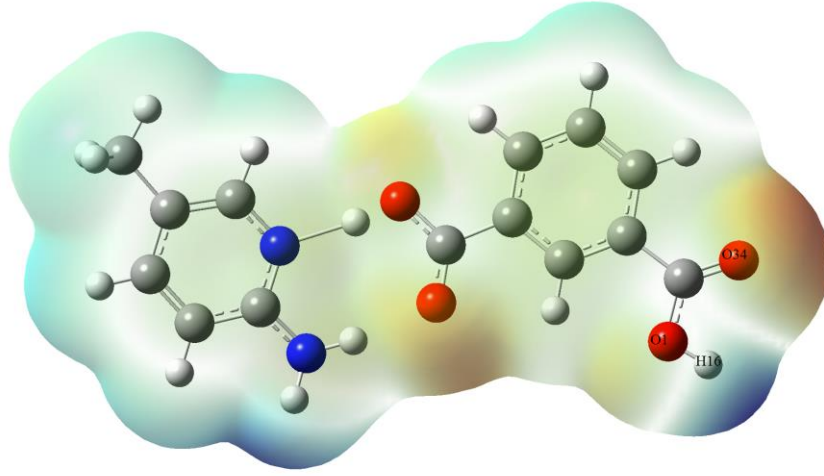
### 3.3. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Dahası, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [25].

Yüzeydeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir. Potansiyellerin renk sıralaması kırmızı<turuncu<sarı<yeşil<mavi şeklindedir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi temsil eder. Mavi ile belirtilen bölgeler pozitif yüklerin olduğu bölgelerdir. Yeşil ile belirtilen bölgeler ise potansiyelin olmadığı nötr olduğu bölgeleri temsil eder [25].



Şekil 3.9 (1) molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü



**Şekil 3.10** (2) molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü

4AMPIP ve 5AMPHIP molekülleri için DFT/B3LYP hesaplamaları sonucu optimize geometri üzerinden elde edilen MEP haritaları şekil 3.9 ve 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.9 incelendiğinde 4AMPIP molekülündeki en negatif bölgenin O2 atomu üzerinde olduğu ve MEP değerinin -0,0399 a.u. olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O2 atomu reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge N18 atomuna bağlı H33 atomu üzerindedir ve MEP değeri 0,0461 a.u. olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.10 incelendiğinde ise 5AMPHIP molekülündeki en negatif bölgenin O34 atomu üzerinde olduğu ve MEP değerinin -0,0429 a.u. olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre (2) molekülünde en negatif bölge olan O34 atomunun reaksiyona girme bakımından en uygun bölge olduğu söylenebilir. Bu moleküldeki en pozitif bölge O1 atomuna bağlı hidrojen atomu üzerindedir ve MEP değeri 0,0498 a.u. olarak hesaplanmıştır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında 4AMPIP ve 5AMPHIP moleküllerinin ve bu moleküllerin dimerik yapılarının Gaussian 03W paket programı yardımıyla geometrik parametreleri hesaplandı. Ayrıca 4AMPIP ve 5AMPHIP moleküllerinin titreşimsel analizi yapıldı ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu hesaplamalarda *ab-initio* kuantum mekaniksel hesaplama tekniklerinden 6311G(d-p) temel setindeki Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP) metodları kullanıldı. Elde edilen teorik sonuçlar, moleküllerin daha önceden deneysel yollarla [6] elde edilmiş XRD ve IR sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Bağ uzunlukları ve titreşim frekansları arasındaki korelasyonlar incelendi. Bağ uzunluklarının korelasyon değerlerine bakıldığında 4AMPIP molekülünde DFT/B3LYP metodunun HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiği, 5AMPHIP molekülünde HF metodunun DFT/B3LYP metodundan daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

4AMPIP ve 5AMPHIP molekülleri için DFT/B3LYP metodunun sonuçları kullanılarak, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları çizildi. (1) molekülünde reaksiyona girme bakımından en uygun bölgenin O2 olduğu, (2) molekülünde ise O34 olduğu belirlendi. (1) molekülünde O2, (2) molekülünde (O34) atomlarının molekülün elektronegatif ve (1) molekülünde H33, (2) molekülünde H16 atomlarının elektropozitif bölgeler olduğu MEP haritası ile de görüldü.

Sonuç olarak bu çalışmamızda 4AMPIP ve 5AMPHIP moleküllerine ait teorik verilerin deneysel verilerle Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de de görüldüğü gibi uyum içerisinde olduğu görülmüş ve bu moleküllere ait geometrik parametreler ile frekans işaretlemelerinin teorik hesaplama yöntemleri ile elde edilen sonuçları literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Erkuş, B. 2010. 4,4'-Azopiridin-1,1'-Dioksitin Aprotik Organik Çözücülerde Çözünebilir Türevlerinin Sentezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 68, Edirne.
- [2] Güler, S. 2012. Bümetanid Molekülünün FT-IR, Mikro Raman DFT Çalışmaları, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 3, İstanbul.
- [3] Yılmaz, B. 2012. 4-Fenil-2-(Tiyofen-3-İl)-6,7-Dihidro-5*H*-Siklopenta[*b*] Piridin Türevlerinin Sentezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 81, Tokat.
- [4] Anderson, T. 1849. Transactions of Royal Society of Edinburg, 16, 123.
- [5] R.Solmaz, G.Kardaş, B.Yazıcı, M.Erbil, 2008. Colloids and Surfaces, 312, 7-17.
- [6] Thanigaimani, K., Che Khalib, N., Farhadikoutenaie, A., Suhana Arshad & Ibrahim Abdul Razak (2015). Synthesis and Structural Characterization of Two New Charge-Assisted Hydrogen-Bonded Supramolecular Networks in 2-Amino-4-methylpyridinium Isophthalate Dihydrate and 2-Amino-5-methylpyridinium Hydrogen Isophthalate, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 606:1, 246-261.
- [7] Kazici, M. 2013. Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3LYP) Metotlarıyla X-Metoksi-3,4-Dihidronaftalin-1(2*H*)-One Moleküllerinin Optimize Moleküler Yapıları, IR Ve NMR Analizleri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 78, Isparta.
- [8] Çağlayan, Ç. 2015. 5-Fluorourasil Molekülünün Su Komplekslerinin Titreşim Frekanslarının Ab-İnito DFT Yöntemi ile Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 59, İstanbul.
- [9] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.



- G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*(Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
- [10] Emirođlu, Ç. 2013. 4 Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı Ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 102, Giresun.
- [11] Kabak, M. 2004. X-ışınları Krsitalografisi. Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
- [12] Akgün, M. 2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının Ab İnitio DFT Yöntemi İle İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 46, İstanbul.
- [13] Arıoğlu, Ç. 2015. L-Metiyoninyum Nitrat Bileşğinin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft Metotlarıyla İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.14, Sakarya.
- [14] Akgün, M. 2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının Ab İnitio DFT Yöntemi İle İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 46, İstanbul.
- [15] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. Chapter 15,157. (2001).
- [16] Özkan, E. 2011. FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Deđerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 55, İstanbul.
- [17] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., 2003. *Handbook of Spectroscopy*, Volume 1, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim.
- [18] Wilson, R.H., 1994. *Spectroscopic Techniques for Food Analysis*, VCH Publishers, Inc., New York.
- [19] Okusal Ertaş, H. 2013. 2-, 3-, Ve 4- Nitrobenzoikasit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 58, Kayseri.

- [20] Ertuğrul, R. 2011. Ab İnitio ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 166, Ankara.
- [21] Bardak, F. 2005. Bazı İzonikotinik Asit N-Oksit Metal Halojen Bileşiklerinin Senzeleşmesi ve Yapılarının IR Spektroskopisi ile Tayin Edilmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.57, Manisa.
- [22] Da-Wen Sun, 2009. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*, Academic Press, USA.
- [23] Stuart, B., 1997. Biological Applications of Infrared Spectroscopy, Eds. Ando, D.J., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [24] Akar, İ. 2011. Teorik Ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8- Hidroksikinolin ve Zn Ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.57 , Kilis.
- [25] Arıoğlu, Ç. 2015. L-Metiyoninyum Nitrat Bileşiğinin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft Metotlarıyla İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.101, Sakarya.
- [26] Kılıç, M. 2004. Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerinin Elektronik Yapıları ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik Ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.154, İstanbul.
- [27] Akgün, M. 2013. Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının Ab İnitio DFT Yöntemi İle İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 46, İstanbul.
- [28] Levine, I. N., 1991. Quantum Chemistry i, Allyn and Bacon, Boston, MA.
- [29] Güler, S. 2012. Bumetanid Molekülünün FT-IR, Mikro Raman ve Dft Çalışmaları, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.58, İstanbul.
- [30] Oppenheimer, J.R., Born, M., 1927, Zur Quantentheorie Der Molekeln, Ann.Phys., 84, 457.
- [31] Roothaan C. C. J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory, 23, 69.

- [32] Young, D.C., 2001. Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics). John Wiley and Sons, 381p, New York.
- [33] Jensen, J.O., 2005. Vibration frequencies and structural determination of cyanogen azide, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 730, 235-239.
- [34] Ruzsinszky, A., Perdew, J.P., 2011. Twelve Outstanding Problems in Ground-State Density Functional Theory: A Bouquet of Puzzles. Computational and Theoretical Chemistry, 963, 2-6.
- [35] J. Almlöf, Å. Kvik and I. Olovsson, Acta Cryst. B 27 (1971) 1201.
- [36] Yılmaz, B. 2012. Siklobütül ve Hidrazon İçeren Kristallerin Yapılarının X-Isını Kırınımı ve Hesaplamalı Yöntemlerle Aydınlatılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.88, Samsun.
- [37] CCCBDB Listing Precalculated Vibrational Scalling Factors <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. Web adresinden 27 Ocak 2016 tarihinde edinilmiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini çeşitli illerde tamamladı. 1994 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. 2013 yılına kadar Giresun'da dersanelerde Fizik Öğretmenliği yaptı. 2011 yılında Giresun Üniversitesi'nde Fizik Anabilimdalı'nda yüksek lisansa başladı. 2012 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Coğrafya Bölümü'nden 2016 yılında mezun oldu. 2013 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'nda Fizik öğretmenliği yapmaya başladı.

