



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

3-BROM VE 3-KLOR-2,6-DİMETİL-4-NİTROPİRİDİN N-OKSİT
MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM
MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

NESRİN AYDIN

ARALIK 2016

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

3-BROM VE 3-KLOR-2,6-DİMETİL-4-NİTROPİRİDİN N-OKSİT
MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM
MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

NESRİN AYDIN

ARALIK 2016

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

(Unvan – İsim)

...../...../.....

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

(Unvan – İsim)

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

(Unvan – İsim)

Danışman

Jüri Üyeleri

.....

.....

.....

.....

ÖZET

3-BROM VE 3-KLOR-2,6-DİMETİL-4-NİTROPİRİDİN N-OKSİT
MOLEKÜLLERİN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM
MEKANİKSEL YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ

AYDIN, Nesrin

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

Aralık 2016, 83 sayfa

Bu çalışmada, daha önce Hanuza ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve yapıları X-ışınları ve IR spektroskopileri yardımı ile incelenen, 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit ve 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit moleküllerinin Gaussian 03W paket programı yardımıyla elektronik yapı yöntemleri kullanılarak geometri optimizasyonları yapılmıştır. Moleküllerin monomerik ve dimerik yapıları incelenmiştir. Ayrıca her iki molekülün titreşim frekansları ve moleküler elektrostatik potansiyelleri de hesaplama yoluyla elde edilmiştir. Bu hesaplamalar DFT/B3LYP ve HF metodları ile yapılmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla desteklenmiş ve ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit ve 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin, HF, DFT, IR ve MEP.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 3-BROM AND 3- CHLORIDE-2,6-DIMETHYL-4-NITROPYRIDINE N-OXIDE MOLECULES BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

AYDIN, Nesrin

Giresun University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. M. Serkan SOYLU

December 2016, 83 pages

In this thesis, the geometry optimization of 3-chloro- and 3-bromo-2,6-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide molecules, which has been synthesized by Hanuza et al. and examined by XRD and IR methods, was made by using Gaussian 03W software with electronic structure methods. Monomeric and dimeric structures of the molecules were examined. In addition, Molecular Electrostatic Potential (MEP) 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 in detail.

Keywords: 3-chloro- and 3-bromo-2,6-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide, HF, DFT, IR and MEP

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın bütn aőamalarında her trl yardımı ve desteği esirgemeyen bilgi ve tecrbelerinden yararlandığım çok değerli hocam Sn. Prof. Dr. M. Serkan SOYLU ‘ya, sonsuz sayęı ve teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalıőmam süresince gerekli olan tüm imknları sağlayan Fizik Anabilim Dalı Başkanı Sn. Prof. Dr. Birol ERTUğRAL’ a; lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, sahip olduğum bilgi donanımında emeği geçen Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümündeki çok değerli hocalarıma da sayęı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmam boyunca her türlü bilgi paylaőımından ve desteklerinden dolayı arkadaőlarım, Zeynep GENÇAY ve Tuğba SARI’ya çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim çok değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
TABLolar DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	3
2.1. Moleküler Spektroskopi	3
2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	4
2.2.1. X-Işınları Spektroskopisi	5
2.2.2. Morötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi	6
2.3. Kızılötesi (Infrared, IR) Spektroskopisi	6
2.4. Moleküler Titreşim Türleri.....	12
2.4.1. Gerilme Titreşimi.....	12
2.4.2. Açık Bükülme Titreşimleri	13
2.4.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri.....	13
2.4.2.1.1. Makaslama (δ_s)	13
2.4.2.1.2. Sallanma (Rocking) (ρ)	14
2.4.2.1.3. Burulma (Torsiyon) (τ).....	15
2.4.2.2. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi	15
2.4.2.2.1. Simetrik Dalgalanma (w)	15
2.4.2.2.2. Asimetrik Dalgalanma-Kıvrılma (Twisting γ)	16
2.5. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	17
2.5.1. Moleküler Mekanik Yöntem.....	17
2.5.2. Kuantum Mekanik Yöntem	17
2.5.2.1. Schrödinger Dalga Denklemi	18
2.5.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	19
2.5.2.3. Ab-Initio Yöntemleri.....	20

2.5.2.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)	21
2.5.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	23
2.5.2.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	25
2.5.2.7. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler	26
2.5.2.8. Temel Setler	27
2.6. Gaussian 03W Programı.....	30
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	32
3.1. 3-Klor ve 3-Brom-2,6-Dimetil-4-Nitropiridin N-Oksit Moleküllerinin Monomerik ve Dimerik Yapılarına Ait Geometrik Parametreler	32
3.2. 3-Klor ve 3-Brom-2,6-Dimetil-4-Nitropiridin N-Oksit Moleküllerinin Titreşim Frekansları	51
3.3. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi.....	59
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	69

TABLolar DİZİNİ

TABLO

3. 1 CIDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması	38
3. 2 BrDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması	41
3. 3 CIDMNPNO molekülünün dimerik yapısı için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması	44
3. 4 BrDMNPNO molekülünün dimerik yapısı için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması	47
3. 5 CIDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması	55
3. 6 BrDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel [4] değerlerle karşılaştırılması	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

2. 1 Elektromanyetik dalga	4
2. 2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	5
2. 3 Elektromanyetik Spektrumun Kızılötesi Bölgeleri [21]	8
2. 4 İki atomlu molekülün titreşim hareketi	10
2. 5 Harmonik titreşici için potansiyel enerji eğrisi ve titreşim enerjileri [21]	11
2. 6 Simetrik Gerilme (v_s)	12
2. 7 Asimetrik gerilme (v_{as})	13
2. 8 Makaslama (δ_s)	14
2. 9 Sallanma (ρ)	14
2. 10 Burulma (τ)	15
2. 11 Simetrik Dalgalanma (w)	16
2. 12 Asimetrik Dalgalanma (γ)	16
2. 13 GTO ve STO tipi fonksiyonların yaklaşık gösterimleri [43]	28
2. 14 Temel setlerin adlandırılması [29]	30
3. 1 (a) 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin moleküler yapısı (b) 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin moleküler yapısı	32
3. 2 (a) 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (b) 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin teorik olarak elde edilen moleküler yapısı	33
3. 3 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının geometrik gösterimi	33
3. 4 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının teorik olarak elde edilen moleküler yapısı	34
3. 5 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının moleküler gösterimi	34
3. 6 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının teorik olarak elde edilen moleküler yapısı	35
3. 7 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü	60

3. 8 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü.....	61
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
a.u.	Atomik birim
BrDMNPNO	3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N oksit
B3LYP	Lee-Yang-Parr Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke Karma Metodu
\vec{B}	Manyetik alan vektörü
CIDMNPNO	3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N oksit
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
E	Enerji, Hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeri
$E_{\text{dönü}}$	Dönü Enerjisi
$E_{\text{elekt.}}$	Elektronik enerji
$E_{\text{tit.}}$	Titreşim Enerjisi
$E_{\text{top.}}$	Toplam enerji
\vec{E}	Elektrik alan vektörü
EMD	Elektromanyetik dalga
E_c	Korelasyon enerjisi
E_{xc}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
HF	Hartree-Fock
H	Hamiltoniyen işlemcisi
\hat{H}	Hamiltoniyen operatörü
h	Planck sabiti

\hbar	h Planck sabitinin 2π ' ye bölümü
GTO	Gaussian tipi orbital
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
IR	Infrared
k	Kuvvet sabiti
MEP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SCF	Öz Uyumlu Alan Teorisi
STO	Staler tipi orbital
T_e	Elektronların kinetik enerjisi
T_ζ	Çekirdeğin kinetik enerjisi
UV	Ultraviyole
V	Potansiyel enerji işlemcisi
$V_{\zeta\zeta}$	Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\zeta e}$	Çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisi
V_{ee}	Elektron-elektron arasındaki itme enerjisi
W	Simetrik dalgalanma
ϵ_x, ϵ_c	Tanecik başına düşen enerji
γ	Asimetrik dalgalanma
δ	Düzlem içi açılı bükülme titreşimi
λ	Dalga boyu
μ	İndirgenmiş kütle

ν	Frekans
v	Gerilme titreşimi
v_s	Simetrik gerilme titreşimi
v_{as}	Asimetrik gerilme titreşimi
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ_e	Elektronik dalga fonksiyonu
Ψ_i	Kohn-Sham tek elektron orbitalleri
Ψ_N	Nükleer dalga fonksiyonu
δ_s	Makaslama
ρ	Sallanma
$\rho(r)$	r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğu
τ	Burulma
∇^2	Laplace işlemcisi

1. GİRİŞ

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi hetero atomlardan biri veya birkaçı halkadaki karbon (C) atomu ile yer değiştirmiş olarak bulunur. En önemli heterosiklik bileşiklerden biri de piridinlerdir. Bir benzen halkasındaki bir karbonla azot atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekül piridin olarak adlandırılmıştır [1].

Piridin, donma noktası $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve yoğunluğu $0,98\text{ g/cm}^3$ olan kötü kokulu bir bileşiktir. İlk olarak kemik yağından izole edilmiştir [2,3].

Piridin; reaktif, bazik katalizör, asit bağlayıcı, organik ve inorganik bileşikler için çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yeni bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi ya da ara ürün olarak kullanılması bakımından da önemlidir. Piridin ve türevlerinin geniş biyolojik aktiviteye sahip olmaları bilim insanlarını bu tür bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesine itmiştir. Çeşitli reaksiyonlarla, piridin halkası üzerine yerleşebilen gruplar bağlanarak türevlendirilebilmekte ve bu sayede sayısız yeni bileşiklerin oluşumuna imkan sağlanabilmektedir [1].

Piridin türevlerinden olan 4-nitropiridin N-oksitin türevleri de biyolojik ve fiziksel özellikleri sebebiyle çok çalışılan bileşikler sınıfına aittir [4]. 4-nitropiridin N-oksit türevlerinin önemli bir özelliği, C-H...O tipi hidrojen bağları yaparak kristal yapıda çok önemli supramoleküler desen görülmesine imkân sağlamasıdır. Piridin halkasında halojen atomunun olması durumu, moleküller arasında klasik olmayan hidrojen bağlarının oluşumuna [C-H...X (X halojen)] imkân vermektedir ve bu durumda da katihâlde moleküller arasındaki etkileşimin sağlanmasında ve kristal paketlenmenin oluşumunda bu tip hidrojen bağları önemli bir rol oynamaktadır [5].

4-nitropiridin ve türevlerinin anti bakteriyel, anti tüberküloz, anti astım, anti depresan, herbisit, mantar öldürücü aktivitesi ve anti tümör etkinliği gösterdikleri literatürde rapor edilmiştir. Bu nedenle ileride yapılacak çalışmalar için molekülün karakteristiğini analiz etmek, sentezlenen maddeleri spektroskopik olarak incelemek önemlidir [6].

Spektroskopi, ışık ile maddenin etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı ışık (EMD) ya da tanecik (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) gönderilir ve örneğin bu uyarıcıya karşı davranışı ölçülür. Bu yöntemlerle yapılan çalışmalarda maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorblaması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi araştırılır.

Belli bir enerjide (Kızılötesi: IR) elektromanyetik ışımaya maruz kalan molekül içinde titreşimsel geçiş meydana gelir. Moleküler titreşimler, molekül içindeki kimyasal bağlar, çekirdeğin düzeni gibi kimyasal özellikleri yansıttığı için, molekülü tanımlamaya ve molekül üzerinde çalışmalar yapmaya olanak sağlar [7].

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir [8]. Molekülün yapısının incelenmesi atomun yapısının incelenmesinden çok daha karmaşık ve zordur. Bu yüzden moleküllerin bilgisayar ortamında incelenebilmesini sağlayan bilgisayar benzetim programları geliştirilmiştir. Bu bilgisayar programları molekülün yapısı hakkında geniş teorik bilgiler vermektedir ve bu bilgiler molekül için elde edilmiş deneysel [4] bilgilerle karşılaştırılarak molekülün yapısı hakkında daha fazla veriye ulaşılmaktadır [9].

Bu çalışmada, Gaussian 03W [10] paket programı kullanılarak 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit ve 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit moleküllerinin monomerik ve dimerik yapılarının geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları, Hartree-Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'nin B3LYP uygulaması yardımı ile teorik olarak hesaplanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Moleküler Spektroskopi

Moleküler spektroskopi, elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşmesinin ve etkileşme sonuçlarının ayrıntılı olarak incelenmesi olarak tanımlanır. Spektroskopi çalışmalarında molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve açıları, elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili sonuçlar elde edilebilir [11].

Spektroskopide bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışığa ölçülür ve yorumlanır. Bu nedenle spektroskopik çalışmalar temelde soğurulma ve yayılma spektroskopisi olarak adlandırılır.

Spektroskopik yöntemler, atomik spektroskopi ve moleküler spektroskopi olmak üzere iki gruba ayrılır. Atomik spektroskopi, sadece elektronun bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçişini (elektronik geçiş) incelerken, moleküler spektroskopi elektronik geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişi de incelemektedir.

Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve 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 olan madde üzerine gelen elektromanyetik dalganın türüne göre, spektroskopi çeşitleri de değişir. Örnek verecek olursak; maddenin kızılötesi ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı *Kızılötesi (IR) Spektroskopisi*, maddenin X-ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı *X-ışınları Spektroskopisi* olarak adlandırılır. Genel olarak moleküllerin saf dönme geçişleri mikrodalga bölgesinde yer

alırken, titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler kızılötesi bölgesinde yer alır. Elektronik enerji düzeyleri görünür bölge ile morötesi bölge sınırları içinde yer almaktadır [12].

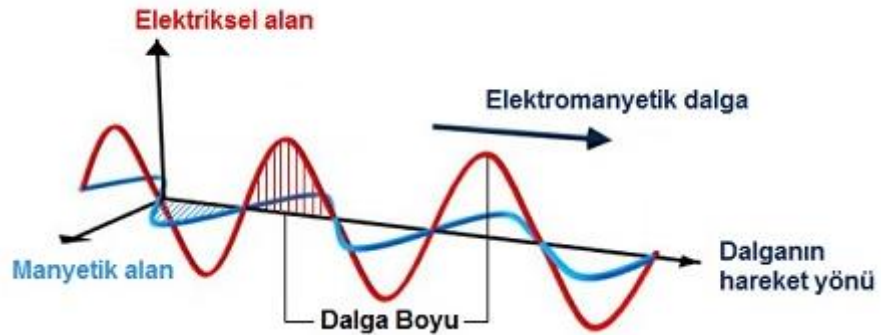
2.2. Elektromanyetik Spektrum

Spektrumu, parçacık ve fotonların enerjilerine, frekanslarına, dalga boylarına veya saçılma açılara göre şiddet dağılımlarının oluşturduğu desenler olarak tanımlayabiliriz. Spektroskopik bir olay genelde,

uyarıcı + numune → gözlemlenen tanecikler veya elektromanyetik ışınım

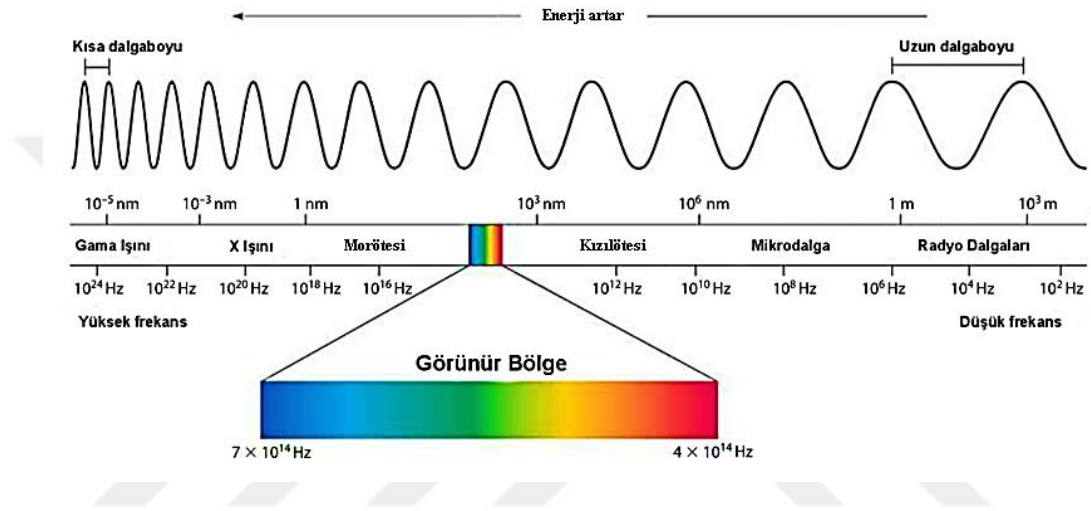
şeklinde ifade edilebilir. Uyarıcı olarak belirli bir enerjiye sahip olan iyon, atom, molekül, elektron, nötron, proton, foton, fonon vs. kullanılmaktadır. Uyarıcı, madde ile etkileştiği zaman ya kendi enerjisi değişmekte ya da yine adı geçen taneciklerden biri veya elektromanyetik ışınım yayımlanmaktadır [13].

Elektromanyetik ışınım ya da elektromanyetik dalga, boşlukta ışık hızıyla hareket eden bir enerji türüdür. İvmeli hareket eden bir q yükü, kendisinden r kadar uzakta bir elektrik alan (\vec{E}) ve manyetik (\vec{B}) alan oluşturur. Birbirlerine dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alan bileşenleri bir elektromanyetik dalga oluştururlar. Şekil 2.1’de elektromanyetik dalganın hareket doğrultusu gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesi sonucu, madde tarafından soğurulan ya da yayımlanan ışınımın sahip olduğu enerjiye, frekansa, dalga boyuna ve dalga sayısına göre elektromanyetik spektrum bölgeleri tanımlanmıştır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri farklı spektroskopi dalları için çalışma alanları sağlamıştır. Bu bölgelerin isimleri ve her bölge için ortak atomik ya da moleküler geçişlere olanak sağlayan frekans ve dalga boyu değerleri Şekil 2,2’de verilmiştir [9].



Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bir ışığın rengi onun frekansına veya dalga boyuna bağlıdır; uzun dalga boyuna sahip ışın, kısa dalga boyuna sahip olandan daha düşük frekansa sahiptir [14]. Elektromanyetik dalgaların frekansları farklılık gösterdiği için enerjileri de farklıdır. Enerji ile frekans arasındaki ilişki;

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

eşitliği ile verilir. Burada E enerjiyi, h Planck sabiti, ν frekansı ifade etmektedir.

2.2.1. X-Işınları Spektroskopisi

X-ışınlarının dalga boyu $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$ aralığındadır ve γ -ışınları ile ultraviyole (morötesi) bölge arasında kalırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga

boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir [15,16].

X-ışınları kristal düzlemleri tarafından kırınımına uğrayarak kristal yapı hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Atomik yapı düzeninin analizi için X-ışınlarının fazlaca kullanılması dalgaların, kullanılan ışının dalga boyu mertebesindeki mesafelere yerleşmiş sistemlerle etkileştiği zaman, kırınım olarak adlandırılan olaya maruz kalmaları temeline dayanır. Kristal katılarda X-ışını kırınımı gerçekleşir, çünkü atomik yerleşim, X- ışınlarının dalga boyu olan 1Å mertebindedir [17].

2.2.2. Morötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi

Morötesi ışınması, dalga boyu 10–400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10–200 nm bölgesine *uzak morötesi* ve 200–400 nm bölgesine *morötesi (veya yakın morötesi)* denir. 400–800 nm arasındaki dalga boylarına sahip spektrum bölgesi görünür bölgedir. Morötesi ve görünür bölge spektroskopisi, bu bölgede bir atomun ya da molekülün son yörüngesinde bulunan valans elektronlarının uyarılmasıyla oluşan enerji değişimleri inceler ve bundan dolayı elektronik spektroskopi olarak da adlandırılır [18].

Morötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kızılötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır [19]. Temelde molekülün elektronik geçişleri hakkında bilgi verir.

2.3. Kızılötesi (Infrared, IR) Spektroskopisi

Infrared spektrum bölgesinde molekülün temel titreşim frekanslarındaki değişimler gözlenir. Infrared spektroskopisi atom ve molekülün titreşim frekanslarındaki değişimlerin ölçümüne dayanan bir titreşim spektroskopisi dalıdır. Molekül üzerine bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, molekül bu elektromanyetik dalganın bir kısmını enerji olarak soğurur. Molekül tarafından soğurulan bu enerji soğurma spektrumu olarak görülür ve bu spektrum molekülün belirli bir kısmının bir titreşim frekansına karşılık gelir. Infrared spektroskopisi moleküllerin kimyasal yapısının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir [9]. IR spektroskopisinin temel amacı, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel

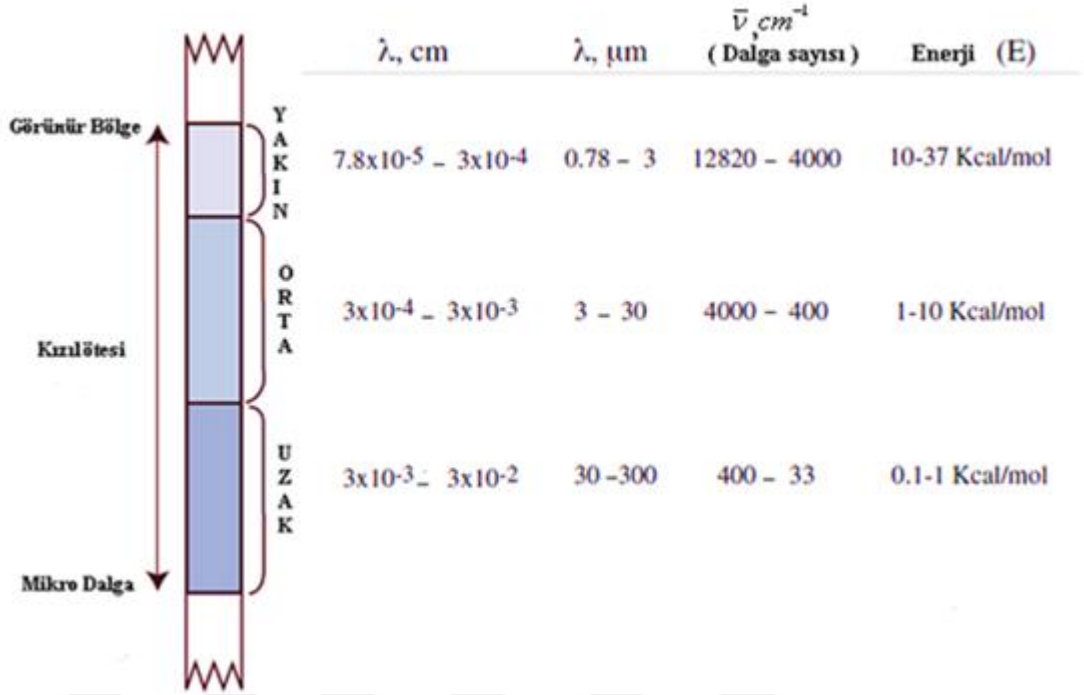
grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR radyasyonu altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir [20].

IR radyasyonları, elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 13000-10 \text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78-1000 \text{ }\mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla, yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı $\bar{\nu}$ ya da dalga boyu λ ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta ilerleyen dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içindedir. Modern spektroskopi cihazlarının da birim olarak dalga sayısını tercih etmesi sebebi ile çalışmamızda birim olarak dalga sayısının kullanılması tercih edilmiştir. Dalga boyu ile dalga sayısı arasındaki ilişki;

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (2.3)$$

şeklindedir.

Infrared bölge, elektromanyetik spektrumda uzak infrared bölge, orta infrared bölge ve yakın infrared bölge olarak tanımlanan üç bölgeden oluşmaktadır. Bu durum aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2. 3 Elektromanyetik Spektrumun Kızılötesi Bölgeleri [21]

Titreşimsel geçişlerin çoğu elektromanyetik spektrumun $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan orta infrared bölgede meydana gelmektedir [22]. Tüm moleküllerin temel titreşim bantları bu aralığa düştüğü için bu bölgeye sadece kızılötesi (IR) de denilir [17]. Bu bölgede gerçekleşen infrared absorpsiyonu sonucu oluşan titreşim bantları birçok molekülün nicel ya da nitel analizinde kullanılır [22-24].

Çok atomlu moleküllerin titreşim sayıları sahip oldukları atom sayılarına ve moleküler yapılarına göre değişiklik gösterir. Üç boyutlu uzayda N atomlu bir moleküldeki her atomun konumunu belirleyebilmek için (x, y, z) koordinatlarının bilinmesi gerekir. N atomlu bir moleküldeki her atomun konumunu belirlemek için üç koordinata ihtiyaç duyulduğundan, bütün atomların konumu 3N tane koordinatın bilinmesiyle belirlenir ve her atomun koordinatı diğer atomların koordinatlarından bağımsız olarak belirlendiğinden molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır diyebiliriz.

Molekülün sahip olduğu serbestlik derecesinden yola çıkarak öteleme, dönme ve titreşim hareketi sayıları belirlenir. Molekülün bir bütün olarak üç boyutlu uzaydaki öteleme hareketini belirlemek için ağırlık merkezi referans alınarak üç koordinat

değerinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle ötelenme hareketi belirlenirken 3 serbestlik derecesi kullanılır ve geriye $3N-3$ serbestlik derecesi kalır. Lineer olmayan moleküllerin dönme hareketleri birbirine dik üç eksen etrafında bileşenlere sahiptir ve bu eksenlerdeki bileşenlerin bilinmesi için 3 koordinatın bilinmesi gerekir bundan dolayı molekülün dönme hareketinin belirlenmesinde 3 serbestlik derecesi kullanılır ve geriye $3N-6$ serbestlik derecesi kalır. En son olarak geriye kalan $3N-6$ serbestlik derecesi lineer olmayan bir molekülde iç titreşim hareketi sayısını verir. Lineer moleküllerde ise bağ eksenini etrafında dönme hareketi olmadığından bu tür moleküllerin üç boyutlu uzaydaki dönme hareketleri 2 serbestlik derecesiyle belirlenir ve $3N-5$ tane farklı iç titreşime sahip olurlar. Her iki durumda N atomlu bir moleküldeki atomlar arasında toplamda $N-1$ bağ olduğundan iç titreşimlerin $N-1$ tanesini bağ gerilme hareketi oluşturur. Lineer olmayan moleküller için geriye kalan $2N-5$ titreşim sayısı açılı bükülme hareketidir. Bu durum lineer moleküller için $2N-4$ açılı bükülme titreşim hareketi olarak görülür. Titreşim hareketlerinin her biri normal mod olarak adlandırılır [9].

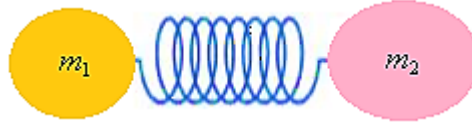
Molekül	Serbestlik derecesi
Doğrusal	$3N-5$
Doğrusal olmayan	$3N-6$

Bir molekülün infrared ışığını absorblayabilmesi için titreşim esnasında dipol momentinde değişim meydana gelmesi gerekmektedir. Titreşim bantları, titreşim esnasında bağın boyunda ya da açısında meydana gelen değişimlerle oluşmaktadır ve bu değişimler gerilme ve bükülme titreşimleri olarak iki şekilde açıklanmaktadır.

Titreşim sırasında bağın boyunda meydana gelen değişimlerle gerilme titreşimleri oluşmaktadır. Simetrik gerilme ve asimetrik gerilme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Titreşim sırasında bağın açısında meydana gelen değişimler sonucunda bükülme titreşimleri oluşmaktadır [25,26]. Lineer olmayan moleküller $3N-6$ tane farklı iç titreşime sahiptir. Ancak IR spektrumlarında bu titreşimlerin hepsi görülmeyebilir. Örneğin; CO_2 molekülünün simetrik gerilme titreşimi IR inaktiftir. Çünkü bu titreşim molekülün dipol momentini değiştirmez. Yani bir molekülün IR aktif olabilmesi için dipol momentinin değişmesi gerekir. Dipol

moment değişimi ne kadar büyükse IR şiddeti de o kadar büyüktür. Bu nedenle H₂, N₂ ve Cl₂ gibi moleküller IR de titreşim vermezler [21].

Infrared spektroskopide her bağın kendine özgü bir titreşim frekansı bulunmaktadır.



şekil 2. 4 İki atomlu molekülün titreşim hareketi

Titreşim frekansı bağın kuvveti ve bağın iki ucundaki atomların kütleleriyle ilgili bir büyüklüktür ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

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

İfadedeki k kuvvet sabitini μ ise indirgenmiş kütleyi ifade etmektedir. Bu ifadenin ışık hızına bölünmesiyle de dalga sayısı olarak kullanılan ifadeye geçilmektedir;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

Basit Harmonik Titreşicinin titreşim enerjileri ise Schrödinger Dalga Denkleminin czmnden;

Burada; indirgenmiş kütle;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ alınarak,} \quad (2.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.7)$$

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

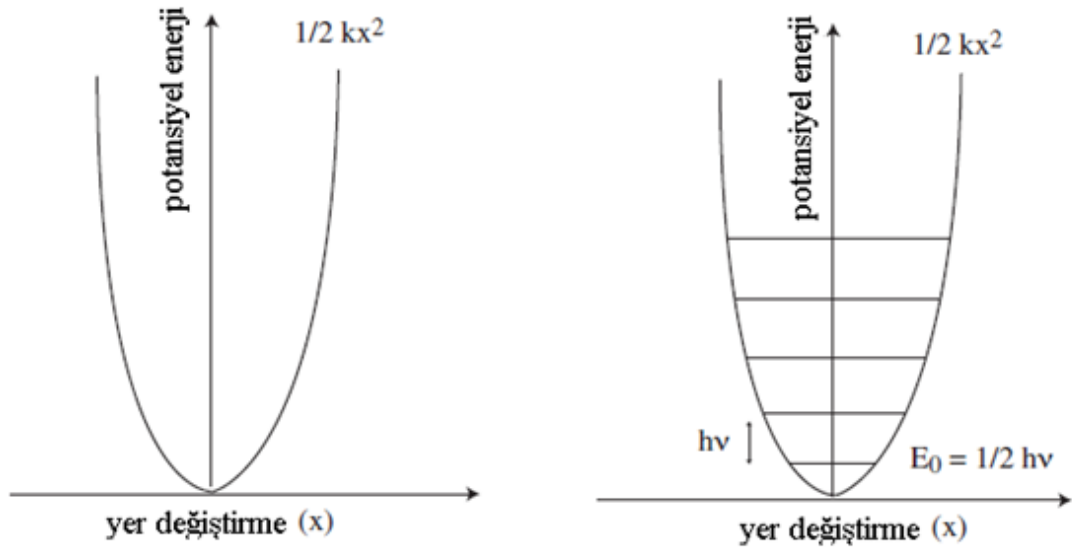
$$E_{it} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.8)$$

şeklinde yazılır. Burada ν , titreşim modunun frekansdır.

$\nu=0$ durumunda,

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.9)$$

olup, bu ifade taban durum enerjisi (sıfır nokta enerjisi)dir. Dönme enerjisinin en küçük değeri sıfırdır. Fakat en küçük titreşim enerjisi olup, mutlak sıfır sıcaklığına yaklaşırsa bile sıfır değildir. Bunun sebebi, atomların birbirine bağlı oldukları için tamamen durgun olamamalarıdır. Bu Heisenberg Belirsizlik İlkesi 'ne de uygundur. Molekül tam olarak durdurulup Δp ve Δx 'i aynı anda belirlenemez.



Şekil 2. 5 Harmonik titreşici için potansiyel enerji eğrisi ve titreşim enerjileri [21]

İki farklı madde aynı bağı içerse dahi spektrum, bağıın konfigürasyonu ve yeri gibi birçok bilgi taşıdığı için bu iki maddenin aynı infrared spektrumuna sahip olmaları mümkün olmamaktadır. Böylece maddelerin infrared spektrumları onlar için bir parmak izi niteliği taşımaktadır. Bunun yanı sıra, yapının sahip olduğu her bir bağ

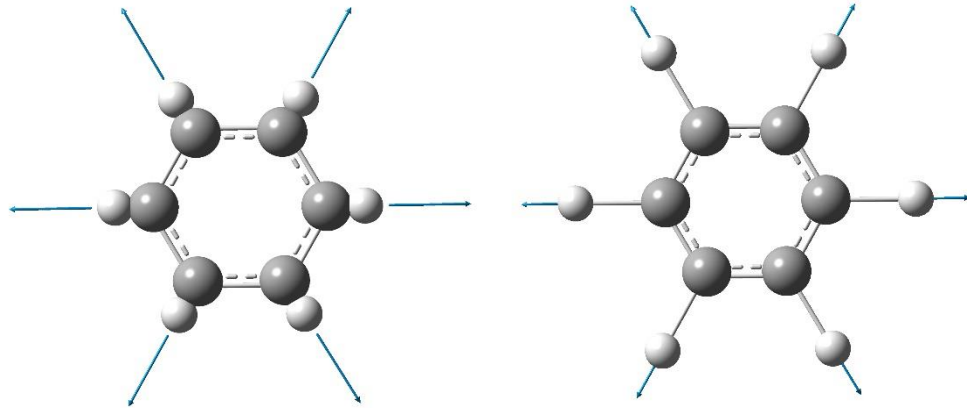
spektrum üzerinde absorpsiyon piki verdiği için infrared spektroskopi kimyasal yapının aydınlatılmasına da yardımcı olmaktadır. Örneğin $3000\text{ cm}^{-1} \pm 150\text{ cm}^{-1}$ de bulunan bir pik yapıda C-H bağının bulunduğu göstergesidir [25,27].

2.4. Moleküler Titreşim Türleri

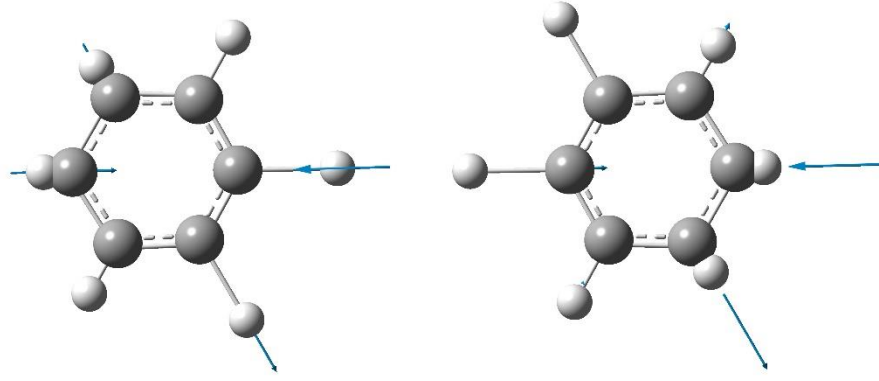
Moleküler titreşimler gerilme ve bükülme olmak üzere iki çeşittir.

2.4.1. Gerilme Titreşimi

Gerilme, moleküldeki atom ya da atomların bağ eksenini boyunca periyodik olarak tüm bağlarının kısılma ve uzama hareketidir. Yer değiştirme vektörü, bağ uzunluğundaki değişimi verir. Gerilme titreşimleri simetrik ve asimetric diye ikiye ayrılır. Molekülde bulunan tüm bağların uzaması ya da kısılması simetrik gerilme hareketi (ν_s), biri ya da bir kaç uzarken diğerlerinin kısılması ya da tam tersi olan biri ya da bir kaçının kısılıp diğerlerinin uzaması durumuna asimetric gerilme hareketi (ν_{as}) denir [18,28,29].



Şekil 2. 6 Simetrik Gerilme (ν_s)



Şekil 2. 7 Asimetrik gerilme (v_{as})

2.4.2. Açık Bükülme Titreşimleri

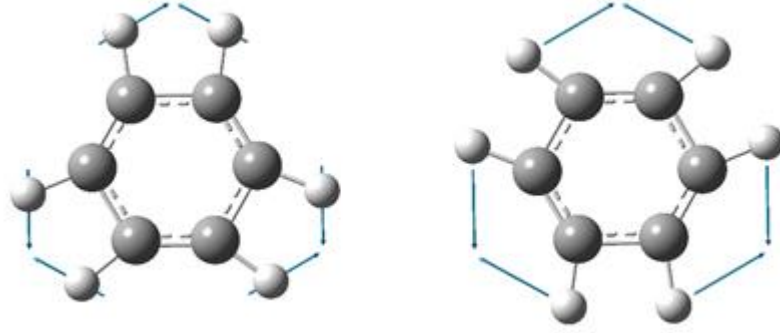
Açık bükülme titreşimleri düzlem içi (in plane bending) ve düzlem dışı (out of plane bending) olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

2.4.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri

Düzlem içi açık bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik bir şekilde değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ eksenine diktir. Kendi içerisinde makaslama (scissoring δ), sallanma (rocking ρ) ve burulma (torsion τ) olmak üzere üç kısma ayrılır [18,28,29].

2.4.2.1.1. Makaslama (δ_s)

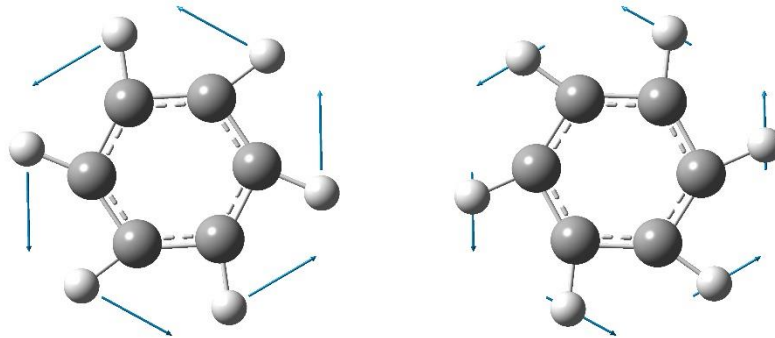
Molekülün bulunmuş olduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden iki bağ arasındaki açının periyodik olarak artıp azaldığı titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve birbirine zıttır. Makaslama hareketi, δ_s ile gösterilir [18,28,29].



Şekil 2. 8 Makaslama (δ_s)

2.4.2.1.2. Sallanma (Rocking) (ρ)

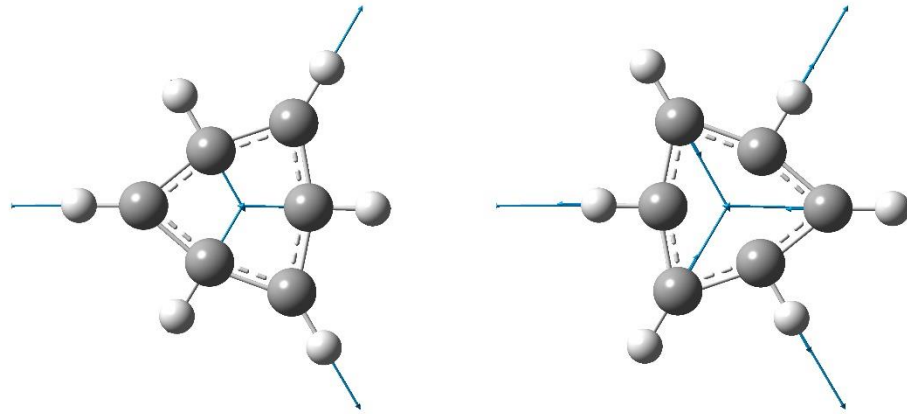
Molekülün bulunduğu düzlemde atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açısı değişmeden, iki bağ arasındaki ya da bir bağ ile bir atom grubu arasındaki açının yer değiştirmesi ile oluşan titreşim hareketidir. Açılı bükülme hareketinin özel bir durumudur. Yer değiştirme vektörü, birbirini izleyen yöndedir. Sallanma hareketi ρ ile gösterilir [18,28,29].



Şekil 2. 9 Sallanma (ρ)

2.4.2.1.3. Burulma (Torsiyon) (τ)

İki bağ arasındaki açının, bir bağ ya da açının bozulmasına neden olacak şekilde periyodik olarak değişmesiyle oluşan titreşim hareketidir. Burulma hareketi τ ile gösterilir [18,28,29].



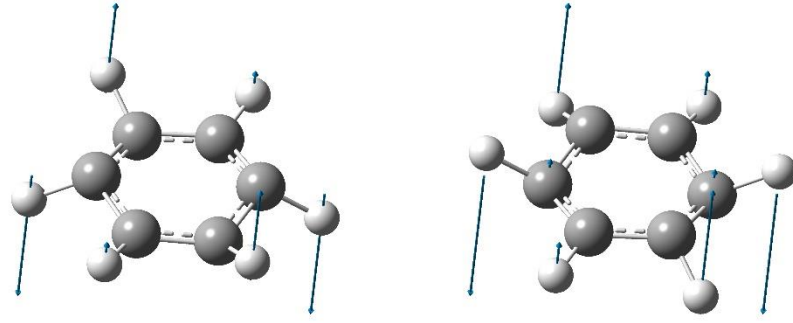
şekil 2. 10 Burulma (τ)

2.4.2.2. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi

Atomların düzleme dik bir şekilde birbirine zıt ya da aynı yönde hareketi ile oluşan ve düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok olmasına veya bozulmasına neden olan titreşim hareketidir. Kendi içerisinde simetrik dalgalanma (wagging w) ve asimetrik dalgalanma (twisting γ) olmak üzere iki kısımda incelenir [18,28,29].

2.4.2.2.1. Simetrik Dalgalanma (w)

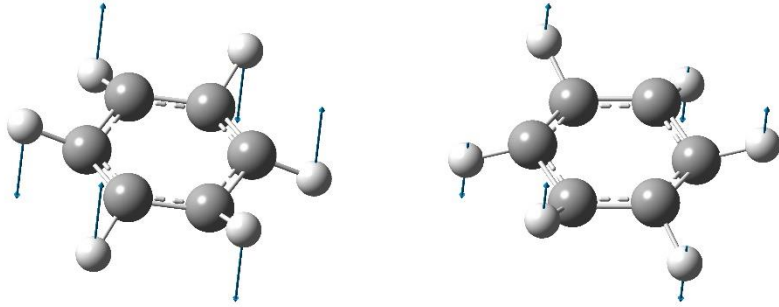
Molekül düzlemi ile bir bağa bağlı atom ya da atom grubu arasındaki açının değişimi olarak tanımlanır. Denge konumunda molekülün tüm atomları düzlemsel iken, bir atom ya da atom grubunun düzleme dik bir şekilde yer değiştirmesiyle ile oluşan titreşim hareketidir. Dalgalanma hareketi, w ile gösterilir [18,28,29].



Şekil 2. 11 Simetrik Dalgalanma (w)

2.4.2.2.2. Asimetrik Dalgalanma-Kıvrılma (Twisting γ)

Moleküldeki buldukları düzlem sabit kalmak üzere, üç atomu birbirine bağlayan iki bağın düzlem dışına doğru ve birbirlerine göre zıt yönde hareket etmeleri sonucu oluşan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Kıvrılma hareketi, γ ile gösterilir [18,28,29].



Şekil 2. 12 Asimetrik Dalgalanma (γ)

2.5. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

Moleküler enerji hesaplama yöntemleri moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplamayı kolaylaştırır. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler *Moleküler Mekanik ve Kuantum Mekanik* olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır [11].

Geometrik optimizasyon; en kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanır [30].

2.5.1. Moleküler Mekanik Yöntem

Moleküler mekanik metot, bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir [11,31]. Bu metotta, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar yani bu metotla elektronik yapıya bağlı özellikler elde edilemez. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder [11].

2.5.2. Kuantum Mekanik Yöntem

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

yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır [25].

2.5.2.1. Schrödinger Dalga Denklemi

Schrödinger dalga denklemi, bir kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi veren ve ikinci dereceden uzaya, birinci dereceden zamana bağlı değişimi gösteren bir denklemdir. Schrödinger dalga denkleminin çözümü ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger dalga denkleminin en genel hali;

$$H\psi = E\psi \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada, ψ 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 nedenle Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Hamiltoniyen işlemcisi;

$$H = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.11)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.12)$$

olarak yazılır. Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltoniyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır [25]. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir;

$$E_{Top} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta e} + V_{ee} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.13)$$

Burada E_{Top} sistemin toplam enerjisini gösterir. T_{ζ} çekirdeğin kinetik enerjisini, T_e elektronların kinetik enerjisini, $V_{\zeta e}$ çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisini, V_{ee} elektron-elektron arasındaki itme enerjisini ve $V_{\zeta\zeta}$ çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini göstermektedir [29]. Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verdiği için çok elektronlu atomlar için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi, yoğunluk fonksiyonu teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak çözüme ulaşılmaktadır [25].

2.5.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında *Born-Oppenheimer Yaklaşımı* kullanılır [32].

Hidrojen atomu için Schrödinger eşitliği tam olarak çözülebilir fakat bunun dışındaki atom ve moleküler sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü yoktur. Kuantum mekaniğinde moleküler sistemlerin Schrödinger eşitliği çözümü için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır [33,34]. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karışık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözümede kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımın ana fikri, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden oldukça fazla olması nedeniyle çekirdeğin hareketinin elektrona göre çok yavaş olmasıdır [35,36]. Bu yaklaşıma göre elektronik ve nükleer hareketler birbirinden ayrılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözümü kolaylaştırır [33,37]. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit

noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir.

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (2.14)$$

yazılabilir. Burada Ψ_N , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve Ψ_e , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu olarak Ψ_e kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi;

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (2.15)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte; ψ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu, ψ^* dalga fonksiyonunun eşleniği; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir [32].

2.5.2.3. Ab-Initio Yöntemleri

Latince başlangıçtan itibaren anlamına gelen Ab-initio yöntemleri ile yapılan hesaplamalar deneysel verileri içermeyen doğrudan teorik çalışmalardan ortaya çıkan hesaplamalar için kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerdir [38].

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [30,39].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab-initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [30,40]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur [30].

2.5.2.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF)

Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken, molekülün dalga fonksiyonu, molekülün temel fonksiyonlarından faydalanarak oluşturulmaktadır. Bu hesaplamalarda Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji öz değeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilmektedir ve en uygun enerji öz değerleri ile frekansları saptanmaktadır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı *Öz Uyumlu Alan Teorisi*'dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım: Herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğinin kabul edilmesidir [29,41].

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiştir ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş olan dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunmaktadır. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu buluna yani en kararlı hale gelene kadar devam eder [29].

Çok elektronlu atomlar için açıklanırsa; tek elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edilip bunların hal fonksiyonlarından çok elektronlu atomların dalga fonksiyonları oluşturulur. Oluşturulan bu fonksiyonların yardımı ile her elektrona etkileyen potansiyel hesaplanır. Bulunan bu potansiyel bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Bulunan bu dalga fonksiyonlarının yardımıyla düzeltilmiş yeni potansiyel bulunur. Bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bunlara karşılık gelen yeni dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler art arda devam ettirilir. Hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır. Hal fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçük olana kadar devam ettirilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel enerjisi birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulur. Döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisinin alacağı değer Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için *öz uyumlu sözcüğü* buradan gelmektedir [12].

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en büyük dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu nedenle Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalır. Bu eksiklik çeşitli ab-initio metotlarda *Elektron Korelasyon Etkisi* şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesiyle çözülmeye çalışılmaktadır [29,41].

2.5.2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) üzerine kurulmuş metotlar çok yaygın olarak kullanılmaya başlandı. DFT'nin dayandığı temel fikir, elektronik bir sistemde enerjinin elektron yoğunluğu ρ cinsinden yazılabileceğidir. N elektronlu bir sistem için $\rho(r)$ uzayda belirli bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğunu ifade etmektedir.

DFT metodu hesaplamalarında elektron korelasyon etkisini içermesi nedeniyle iyi sonuçlar vermektedir. Bu metotla hesaplanan enerji; kinetik enerji, elektron çekirdek etkileşimi, coulomb etkileşmesi, değiş-tokuş ve korelasyon teriminin toplamıdır.

$$E_{(\rho)} = E_{KE(\rho)} + E_{V(\rho)} + E_{J(\rho)} + E_{XC(\rho)} \quad (2.16)$$

Gerçekte elektronlar kuantum mekaniksel spin parçacıklarıdır. Yoğunluk fonksiyonel teori bize $\rho(r)$ elektron yoğunluğu tarafından sistemin tüm özelliklerini hesaplamaya izin verir. Dalga fonksiyonunun karesi elektron yoğunluğunun direkt ölçümüdür.

Yoğunluk fonksiyonel teori, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek için yapılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım 1964 yılında ilk olarak Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülen bir teoriye dayanır. Bu teoriye göre bir sistemin temel halinin tüm özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece Hohenberg ve Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazma imkânı verir.

Kohn ve Sham daha sonra N elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisinin $E_{(\rho)}$ 'nin aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermişlerdir.

$$E_{(\rho)} = 2 \sum \int \psi_i \left(\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\tau + \int V_{\text{Çekirdek}} \rho(r) d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.17)$$

ψ_i : Kohn-Sham tek elektron orbitalleri ($i=0,1,2,3,\dots,n$ olmak üzere)

$\rho(r)$: r noktasındaki temel seviye yük yoğunluğudur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\rho(r) = \sum_i^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.18)$$

(2.17) eşitliğindeki son terim $E_{XC(\rho)}$ sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir.

Bu terim iki bileşenden oluşur ve açık ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E_{XC(\rho)} = E_{X(\rho)} + E_{C(\rho)} = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] dr \quad (2.19)$$

Yukarıdaki ε_X ve ε_C terimleri tanecik başına düşen enerjidir. Son yıllarda $E_{XC(\rho)}$ 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri türetilmiştir. Bu yaklaşımlardan birincisi, uniform elektron gazı teorisi olarak bilinen bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşım lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak bilinir ve kapalı kabuğa sahip sistemler için geçerlidir. Uniform elektron gazı teorisinde, elektron yoğunluğu sabittir ve yük yoğunluğunun bir molekülde çok yavaş değiştii kabul edilir. Açık kabuğa sahip sistemler için LDA yaklaşımı yerine lokal spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) geliştirilmiştir. Bu yaklaşım spin yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak da ifade edilir. LSDA yaklaşımında spin yönelmelerine (α, β) bağlı olarak $\phi_{i\alpha}^{KS}, \phi_{i\beta}^{KS}$ şeklinde farklı iki tane Kohn-Sham orbitali tanımlanır. Bu orbitaller için ayrı ayrı Kohn-Sham eşitlikleri kullanılır. LSDA yaklaşımında LDA yaklaşımından farklı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi $E_{XC(\rho)}$, α ve β spinli elektronlar için ayrı ayrı elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak (ρ_α, ρ_β) ifade edilir. Kapalı kabuğa sahip sistemlerde $\rho_\alpha = \rho_\beta$ iken, açık kabuğa sahip sistemlerde $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$ 'dir.

$E_{XC(\rho)}$ 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen ikinci yaklaşım, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)'dir. GGA yaklaşımında, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi fonksiyonelleri hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine

bağlı olarak tanımlanmıştır. Ayrıca bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak da bilinir. Genellikle GGA fonksiyonelleri, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır.

$E_{XC(\rho)}$ 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen üçüncü yaklaşım, hibrit yoğunluk fonksiyonelleri içeren yaklaşımdır. Bu yaklaşım hibrit yöntemleri olarak da bilinir. Hibrit yöntemleri elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerine (E_{XC}^{DFT}) ek olarak elektronların kendi aralarındaki coulomb etkileşmelerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisini de (E_X^{HF}) hesaba katar. Hibrit yöntemlerinde değiş-tokuş enerjisi tam olarak ifade edilmiştir. Hibrit yoğunluk fonksiyonelleri, E_{XC}^{DFT} fonksiyonelleri ile E_X^{HF} enerjisinin lineer birleşiminden oluşur ve E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} (E_{XC}^{DFT} + E_X^{HF}) \quad (2.20)$$

DFT metotlarının birbirinden ayrıldığı nokta E_{XC} enerji teriminin hesaplanmasında kullanılan ifadelerdedir [35].

2.5.2.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde, kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27..., değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30, B88..., korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN... gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (2.21)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir [31,36]. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + c_1 \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + c_2 (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (2.22)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. E_C^{VWN} sistemin Vosko-Wilk-Nusair (VWN) korelasyon enerjisi ifadesidir. E_C^{LYP} ifadesi Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjisini gösterir. Ayrıca E_X^{B88} ifadesi ise Becke'nin 88 değişim fonksiyoneli gösterir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{XC} + E_{KE} \quad (2.23)$$

olarak elde edilir. Bu modeller incelendiğinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen sonuçlar tam değildir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak ele alınmaktadır [35].

2.5.2.7. Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler

Yarı deneysel metotların hesaplama süresi Ab-initio hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları

kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler, yarı deneysel (semi-emprical) yöntemlerde kullanılmaktadır. Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

Yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir [30].

2.5.2.8. Temel Setler

Elektronun bulunma ihtimalinin fazla olduğu yerlere atomik orbital denir. Temel setler, molekül orbitallerinin oluşumunda kullanılan atomik orbitallerden oluşmuş fonksiyonlar setidir. Bir molekül orbital atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşur. Bir molekül için genellikle Slater tipi orbital (STO) veya Gaussian tipi orbital (GTO) kullanılır [11].

Slater tipi orbitaller genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Yani Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanılarak bu orbitaller oluşturulmuştur. Slater Tipi Orbitaller (STO), aşağıda verilen fonksiyonel formdadır;

$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi \cdot r} \quad (2.24)$$

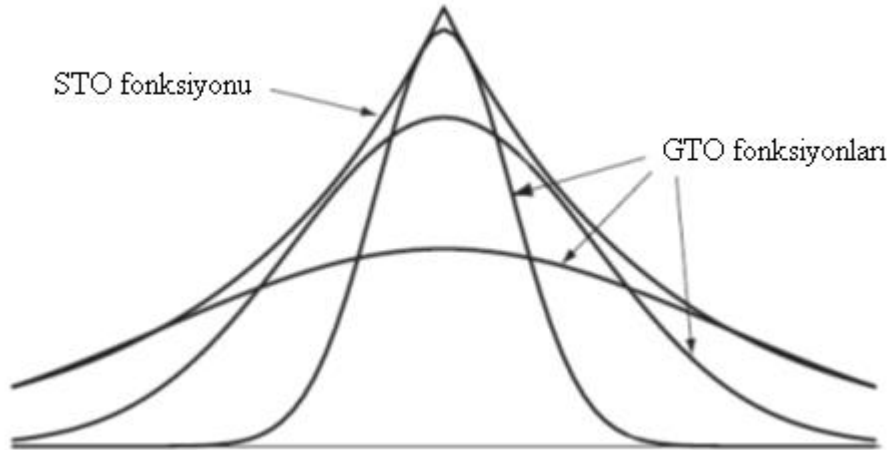
Burada N normalizasyon sabiti, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği, ξ terimi, verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir sabiti, r ise elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığı göstermektedir. l, m terimleri kuantum sayılarıdır. Bu atomik orbital hidrojen atomunun orbitaline benzer bir yapıdadır. STO'lar atomik dalga fonksiyonları için iyi bir yaklaşıktır ancak çözümleri zor ve zaman alıcı olan bu fonksiyonların moleküler hesaplamalar için kullanılması uygun değildir. Bu nedenle atomik dalga

fonksiyonlarını tanımlamak için Gaussian dağılımı olarak bilinen Gaussian Tipi Orbitaler (GTO) oluşturulmuştur [42].

Gaussian tipi orbitaler aksel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitalerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. *Ab-initio* metodların kullanıldığı hesaplamalarda bu atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian tipi orbitaler (GTO);

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-2-l}e^{-\alpha.r^2} \quad (2.25)$$

şeklinde olup, α bir sabittir. GTO'lar hesaplamalarda avantaj sağlamakla birlikte üstel olarak r^2 ye bağlı olması STO'lardan daha hızlı sifıra gitmesine neden olur. Bu durumda dalga fonksiyonu r 'nin büyük olduğu durumlarda iyi temsil edilemez.



Şekil 2.13 GTO ve STO tipi fonksiyonların yaklaşık gösterimleri [43]

Günümüzde moleküler özelliklerin belirlenmesinde başarıyla kullanılan elektronik yapı hesaplamalarında (ab-initio moleküler orbital hesaplamalarında) atom orbitalerini tanımlamak için birçok baz seti ileri sürülmüştür. Bunlar, minimal baz setleri, bölünmüş-değerlik (split-valans) baz setleri, polarize baz setleri ve difüze baz setleridir.

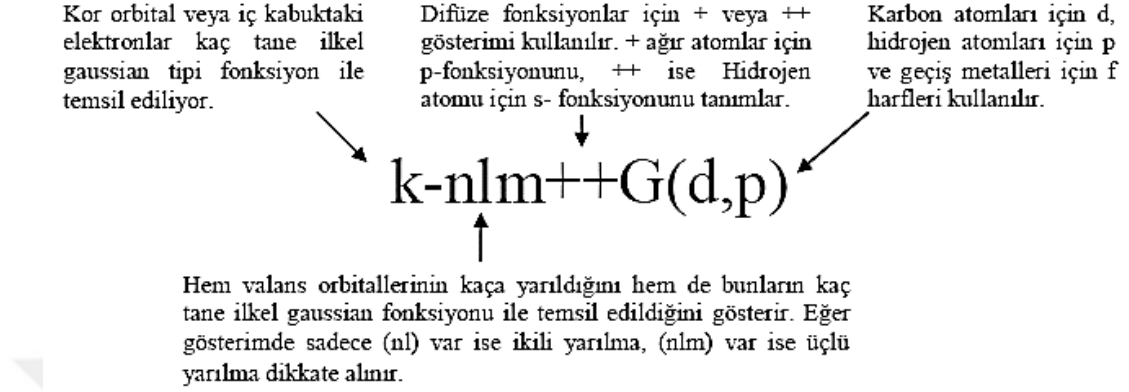
Minimal baz seti, atomik orbitaller için önerilen baz setlerinden biridir. Bu baz seti herhangi bir atom için iç kabuk ve değerlik kabuğundaki orbitallerden en az sayıda temel fonksiyon içerir. Minimal baz seti STO-XG şeklinde tanımlanmaktadır. "X" değeri tamsayıdır ve bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan ilkel Gauss sayısıdır. Bazı minimal temel setler STO-2G, STO-3G, STO-6G şeklindedir.

Split-valans baz setleri, orbitallerin boyut değişimine izin veren setlerdir. Her değerlik atomik orbitaline iki STO karşılık gelirken, her iç-kabuk atomik orbitaline yalnızca bir STO karşılık gelmektedir. 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 oluşurken değerlik orbitallerinin iç kısmı üç tane ilkel Gauss fonksiyonundan, dış kısmı ise tek ilkel Gauss baz fonksiyonundan oluşur.

Moleküllerde bir atomdaki elektronlar, diğer atom ve elektronların yük dağılımlarından etkilenir, elektron bulutu kutuplanır (polarize olur) ve orbital şekli bozular. Polarizasyonu hesaba katmak için s ve p orbitallerine sahip olan ikinci periyot elementlerine p orbitallerinden daha polarize elektron dağılımı veren d orbitalleri eklenir. Yaygın olarak kullanılan 6-31G bölünmüş değerlik baz setine polarizasyon eklendiğinde, baz seti $6-31G^*$ şeklinde gösterilen polarize olmuş bölünmüş değerlik baz seti olacaktır. $6-31G^*$ baz seti $6-31G(d)$ olarak da sembolize edilebilir. Yalnızca 1s orbitali olan Hidrojen ve Helyum için s orbitalinden daha polarize bir elektron dağılımı veren p orbitalini de eklersek $6-31G^{**}$ ($6-31G(d,p)$) polarize olmuş bölünmüş değerlik baz fonksiyonları elde edilir. Moleküler yapı hesapları için bu baz fonksiyonları ile daha doğru sonuçlar elde edilir [44].

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 diffuze fonksiyonlar eklenir ve '+' işareti ile

gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+', hem ağır hem de hidrojen atomları için '++' ile gösterilir [17,42].



Şekil 2. 14 Temel setlerin adlandırılması [29]

2.6. Gaussian 03W Programı

Gaussian 03W [10], moleküler mekanik, yarı deneysel ve ab initio yöntemlerini içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Her üç yöntem için de çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 03W [10] 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 güzergâhını tarayabilmektedir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanımaktadır. Tüm bu özellikler gaz fazında ve çözelti içinde hesaplanabilmektedir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

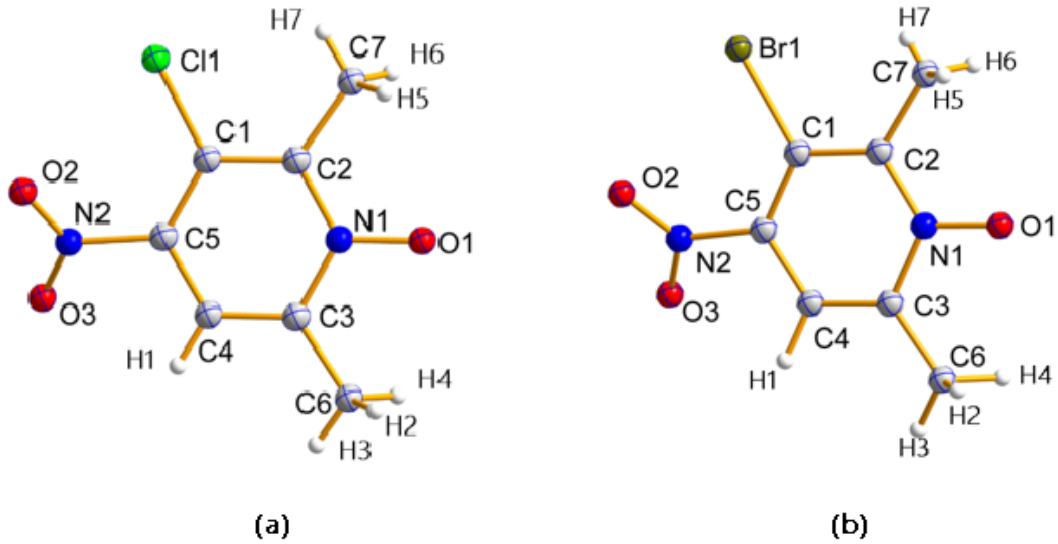
Gauss View programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturularak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür. Gauss View molekülleri görsel hale getirir; onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlamaktadır. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlamaktadır. Bu sonuçlar; optimize edilmiş molekül yapıları, molekül orbitalleri, elektrostatik potansiyel yüzeyleri, atomik yükler, IR, Raman, NMR spektrumları gibi sıralanabilir [29].



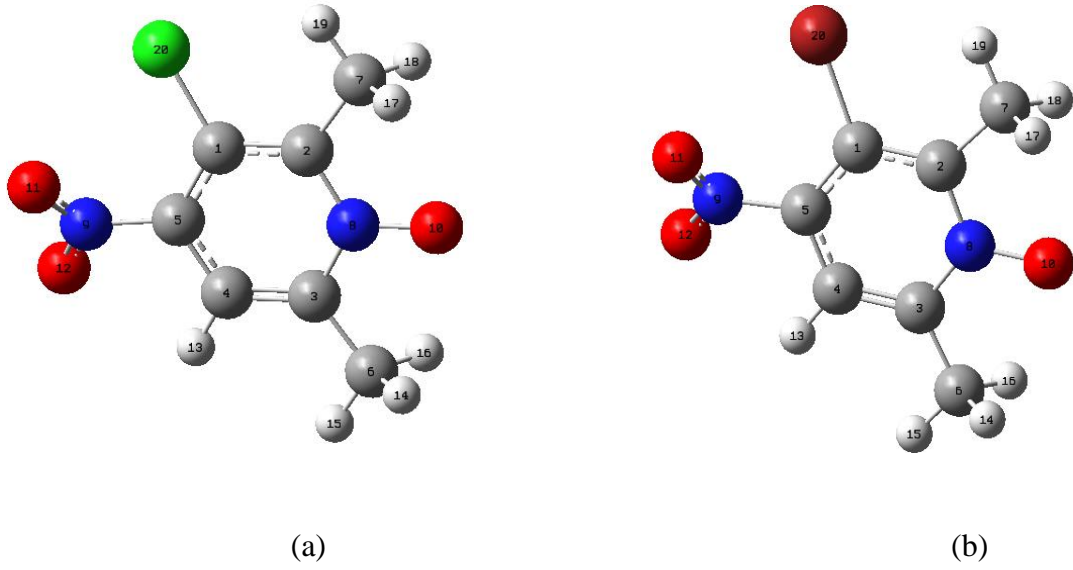
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. 3-Klor ve 3-Brom-2,6-Dimetil-4-Nitropiridin N-Oksit Moleküllerinin Monomerik ve Dimerik Yapılarına Ait Geometrik Parametreler

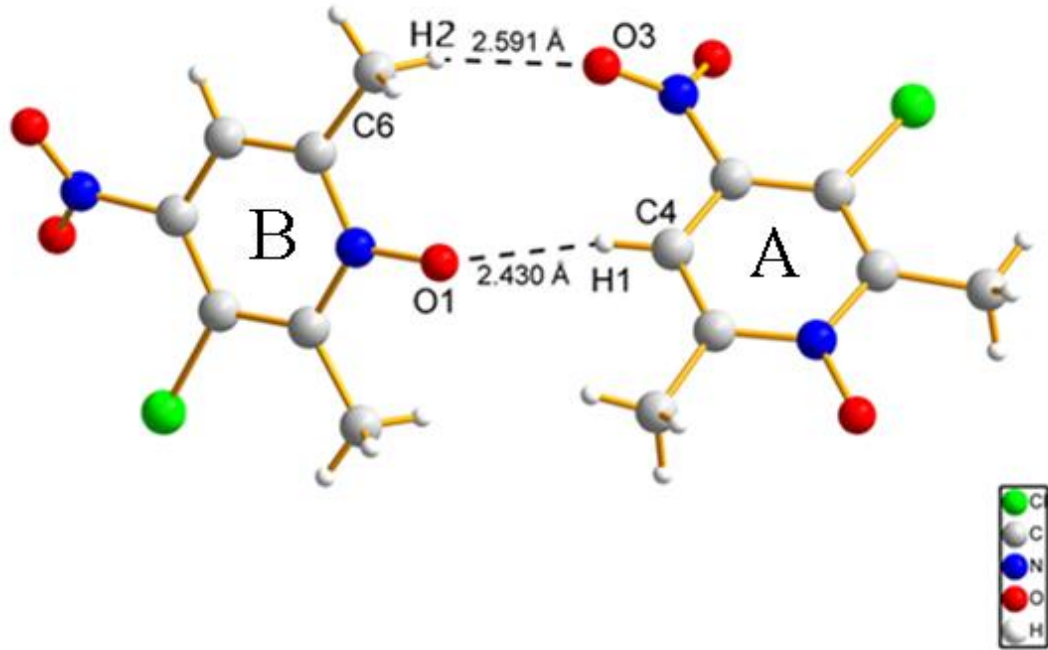
3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit (CIDMNPNO) ve 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit (BrDMNPNO) molekülleri 20 atomdan oluşmaktadır. 3-klor ve 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristallerinin moleküler yapısı şekil 3.1-3.6'da verilmiştir.



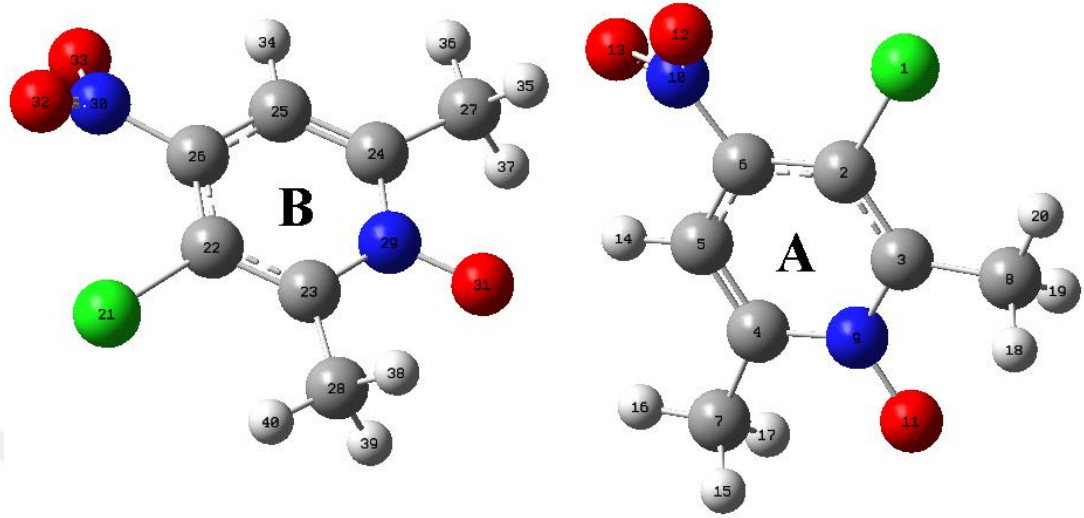
Şekil 3. 1 (a) 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin moleküler yapısı
(b) 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin moleküler yapısı [4]



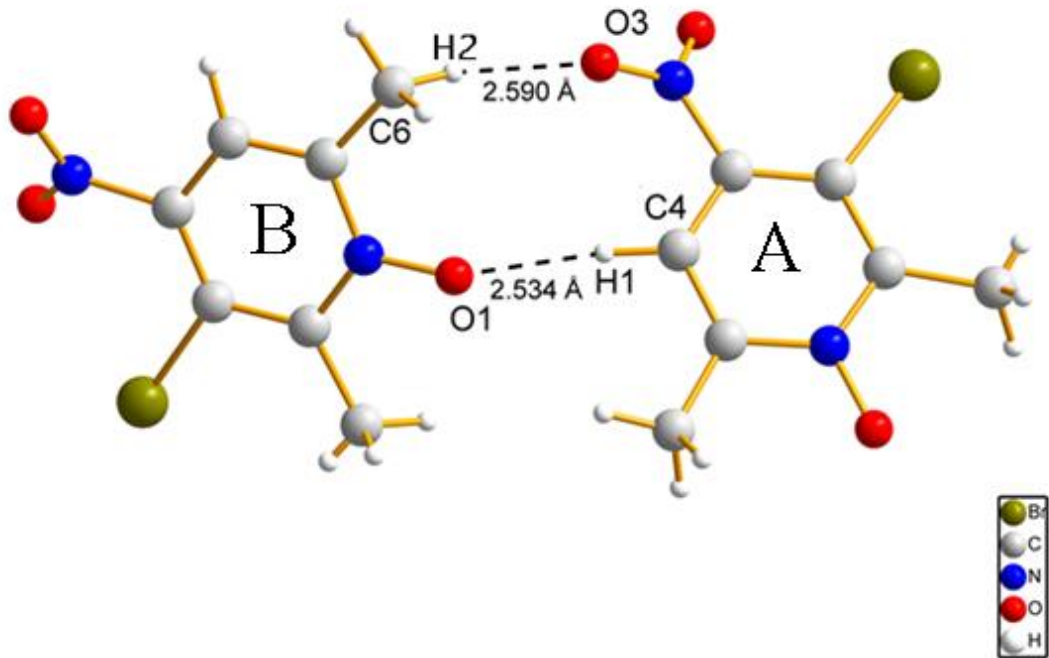
Şekil 3. 2 (a) 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin teorik olarak elde edilen moleküler yapısı (b) 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin teorik olarak elde edilen moleküler yapısı



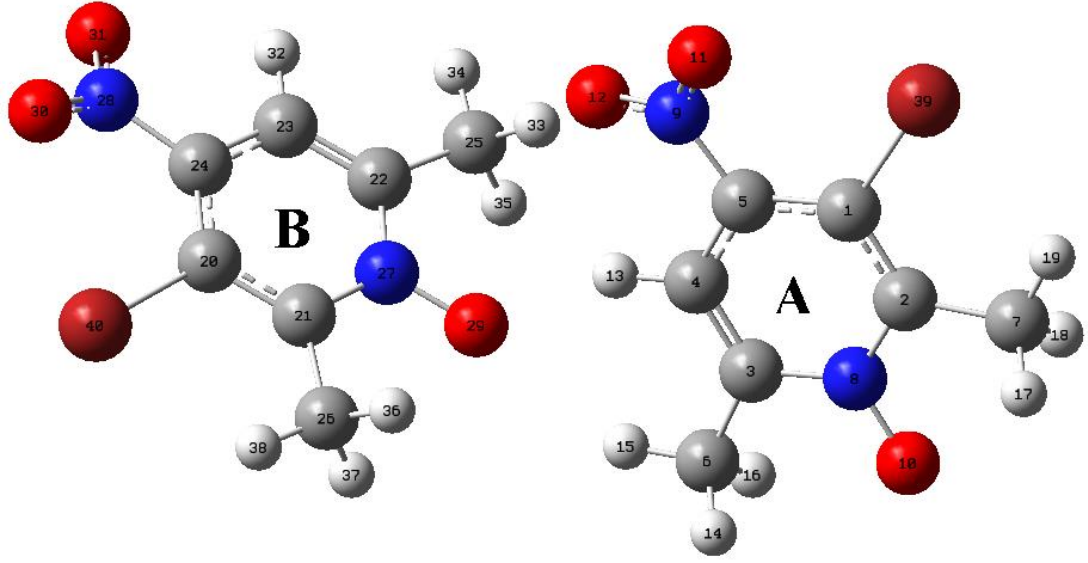
Şekil 3. 3 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının geometrik gösterimi [4]



Şekil 3. 4 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının teorik olarak elde edilen moleküler yapısı



Şekil 3. 5 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının moleküler gösterimi [4]



Şekil 3. 6 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit kristalinin dimerik yapısının teorik olarak elde edilen moleküler yapısı

Her iki molekül de Hanuza ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup kristal yapısı ve deneysel yöntemler ile spektroskopik sonuçları incelenmiştir [4]. Moleküller tuz formunda ve $P2_1/c$ uzay grubunda, monoklinik kristal sınıfında kristallenmişlerdir. Her iki yapının asimetric biriminde ilgili molekülden bir adet bulunmaktadır [4]. Çalışmamızda, sentezlenen moleküllerin geometri optimizasyonları DFT/B3LYP ve HF metodlarında 6-31G(++) taban seti kullanılarak hesaplanmış ve X-ışınları kırınımı ile elde edilen deneysel yöntemler [4] ile bağ uzunluk ve açıların karşılaştırmalı sonuçları tablo 3.1 ve 3.2’de verilmiştir. Ayrıca, CIDMNPNO kristalinin dimerik yapısı için DFT/B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-31G(++) taban seti kullanılarak, BrDMNPNO kristalinin dimerik yapısı için ise bu metodların 6-31G taban seti kullanılarak optimize yapılmıştır.

Hesaplanan geometrik parametreler, tablo 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de bu kristaller için literatürde verilen deneysel değerler [4] ile karşılaştırıldı. Tablo 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de sırasıyla CIDMNPNO ve BrDMNPNO kristallerinin monomerik ve dimerik yapılarının bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiştir. Hesaplanan optimize yapı parametreleri tablolara şekil 3.1 de verilen atom numaralarına göre

yazılmıştır. Torsiyon açılarında yalnızca halojen atomun çevresindeki açılar verilmiştir.

CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin kristal yapıları incelendiğinde, piridin halkasında C-C bağ mesafelerinin kısa-uzun-kısa dizilişinde olmadığı ve literatür değerlerinden [45-48] farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durum π -elektronlarının delokalizasyonundan kaynaklanır, halkadaki tüm mesafeler birbirine hemen hemen eşittir ve C=C-C=C bağ uzunlukları arasında değişim yoktur. CIDMNPNO molekülü deneysel C-C mesafeleri C(1)-C(2)=1.384(3), C(1)-C(5)=1.386(3), C(3)-C(4)=1.364(3) ve C(4)-C(5)=1.377(3) Å'dur [4]. CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan C-C mesafeleri sırasıyla 1,396-1,402-1,383-1,398 Å ve HF yöntemiyle hesaplanan C-C mesafeleri sırasıyla 1,388-1,380-1,380-1,377 Å'dur. BrDMNPNO molekülü deneysel C-C mesafeleri C(1)-C(2)=1.392(5), C(1)-C(5)=1.387(5), C(3)-C(4)=1.381(5) ve C(4)-C(5)=1.371(5) Å'dur [4]. BrDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplanan C-C mesafeleri sırasıyla 1,396-1,402-1,382-1,397 Å ve HF yöntemiyle hesaplanan C-C mesafeleri sırasıyla 1,389-1,380-1,380-1,376 Å'dur. Görüldüğü gibi deneysel değerlerle [4] teorik değerler uyum içindedir. Aynı durum iki molekülün dimerik yapıları için de söz konusudur.

Çok sayıda molekül içeren yapılar hidrojen bağı etkileşmesiyle veya zayıf van der Waals etkileşmesi ile birbirine bağlanır. Hidrojen ve oksijen atomları arasındaki van der Waals mesafesi 2,5 Å'dur. Bu iki atom arasındaki mesafe 2,5 Å'un altına düştüğünde hidrojen bağı oluşur. Atomlar arası mesafe hidrojen bağının gücünü de gösterir [49]. CIDMNPNO molekülü için verilen H(1)...Oⁱ (*i*: $x, -(1/2+y), 1/2+z$) mesafesi 2.43(3) Å, C(4)-H(1)...Oⁱ mesafesi 3.254(3) Å'dur [4]. Teorik olarak elde edilen değerler ise DFT/B3LYP metodunda sırasıyla D...A: 2.123 ve 3.162 Å, HF metodunda ise sırasıyla D...A: 2.158 ve 3.106 Å olarak hesaplanmıştır. BrDMNPNO molekülü için verilen H(1)...Oⁱ mesafesi 2.43(5) Å, C(4)-H(1)...Oⁱ mesafesi 3.300(5) Å'dur [4]. Teorik olarak elde edilen değerler ise DFT/B3LYP metodunda sırasıyla D...A: 2.127 ve 3.144 Å, HF metodunda sırasıyla D...A: 2.072 ve 3.136 Å olarak ölçülmüştür. Buradan deneysel [4] ve teorik değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Br atomunun Cl atomuna kıyasla daha büyük etki alanına sahip olması piridin halkasındaki C(2)-C(1)-C(5) arasındaki açıyı önemli ölçüde etkilememektedir. Her iki molekülde de bu açı için tipik değer 120° civarındadır [4]. Halojen grubuna ait teorik olarak hesaplanan değerler ise ClDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP'de; monomerik yapıda $120,0^\circ$, dimer A'da $120,0^\circ$, dimer B'de $119,8^\circ$, HF'da; monomerik yapıda $118,8^\circ$, dimer A'da $119,9^\circ$, dimer B'de $118,8^\circ$ dir. BrDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP'de; monomerik yapıda $119,5^\circ$, dimer A'da $119,8^\circ$, dimer B'de $119,5^\circ$, HF'da; monomerik yapıda $118,4^\circ$, dimer A'da $118,6^\circ$, dimer B'de $118,4^\circ$ dir.

Teorik ve deneysel [4] parametreler arasındaki korelasyon (R^2) değerleri H atomlarının yaptığı bağ uzunlukları ihmal edilerek hesaplanmıştır ve bu değerler bağ uzunlukları tablolarının alt satırına yazılmıştır. Korelasyon değerlerinden yola çıkarak teorik ve deneysel [4] sonuçlar arasında iyi bir uyuma olduğu ve aynı zamanda bağ uzunlukları için DFT/B3LYP'nin HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz.

Tablo 3. 1 CIDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması

PARAMETRELER	DENEYSEL [4]	DFT-B3LYP	HF
<hr/>			
Bağ Uzunlukları (Å)			
<hr/>			
C(1)-Cl	1,726(2)	1,805	1,786
C(1)-C(2)	1,384(3)	1,396	1,388
C(1)-C(5)	1,386(3)	1,402	1,380
C(2)-N(1)	1,379(3)	1,391	1,349
N(1)-C(3)	1,371(3)	1,386	1,344
C(3)-C(4)	1,364(3)	1,383	1,380
C(4)-C(5)	1,377(3)	1,398	1,377
C(2)-C(7)	1,489(4)	1,492	1,493
N(1)-O(1)	1,291(3)	1,326	1,356
C(3)-C(6)	1,484(4)	1,492	1,491
C(5)-N(2)	1,472(3)	1,459	1,453
N(2)-O(2)	1,214(3)	1,262	1,219
N(2)-O(3)	1,208(4)	1,270	1,227
C(4)-H(1)	0,92(3)	1,081	1,069
C(6)-H(2)	0,92(3)	1,096	1,082
C(6)-H(3)	0,91(3)	1,092	1,080
C(6)-H(4)	0,98(3)	1,096	1,082
<hr/>			

Tablo 3.1 (devam)

C(7)-H(5)	0,86(4)	1,096	1,081
C(7)-H(6)	0,88(3)	1,096	1,082
C(7)-H(7)	0,88(4)	1,087	1,074
R ²		0,9652	0,9606
<hr/>			
Bağ Açılıarı (°)			
<hr/>			
C(2)-C(1)-Cl	117,6(2)	118,1	119,7
C(2)-C(1)-C(5)	119,4(2)	120,0	118,9
C(5)- C(1)-Cl	123,0(2)	121,6	121,2
C(1)-C(2)-N(1)	118,9(2)	118,6	118,4
C(1)-C(2)-C(7)	125,1(2)	126,5	125,7
C(7)-C(2)-N(1)	116,0(2)	114,8	115,7
C(2)-N(1)-C(3)	121,8(2)	122,3	123,8
C(2)- N(1)-O(1)	119,1(2)	118,7	118,1
C(3)-N(1)-O(1)	119,1(2)	118,8	118,0
C(4)-C(3)-N(1)	118,8(2)	118,3	118,5
C(6)-C(3)-N(1)	116,9(2)	116,6	117,5
C(4)-C(3)-C(6)	124,3(2)	124,9	123,8
C(3)-C(4)-C(5)	121,0(2)	121,0	119,4
C(1)-C(5)-C(4)	120,0(2)	119,4	120,7

Tablo 3.1 (devam)

C(4)-C(5)-N(2)	116,6(2)	116,4	116,5
C(1)-C(5)-N(2)	123,5(2)	124,0	122,7
C(5)-N(2)-O(2)	118,8(2)	119,1	118,4
C(5)-N(2)-O(3)	117,4(2)	117,0	116,9
O(2)-N(2)-O(3)	123,8(2)	123,7	124,5
C(3)-C(4)-H(1)	121(2)	119,8	120,3
C(5)-C(4)-H(1)	118(2)	119,0	120,2
C(3)-C(6)-H(2)	114(2)	110,6	110,2
C(3)-C(6)-H(3)	110(2)	110,3	110,2
C(3)-C(6)-H(4)	113(2)	110,6	110,2
H(2)-C(6)-H(3)	110(3)	109,4	109,7
H(2)-C(6)-H(4)	105(2)	106,0	106,5
H(3)-C(6)-H(4)	105(3)	109,4	109,7
C(2)-C(7)-H(5)	107(2)	109,8	109,3
C(2)-C(7)-H(6)	114(2)	110,0	109,5
C(2)-C(7)-H(7)	113(3)	111,5	111,6
H(5)-C(7)-H(6)	100(3)	105,8	106,3
H(5)-C(7)-H(7)	122(4)	109,7	109,9
H(6)-C(7)-H(7)	99(3)	109,6	109,8
Torsiyon Açılımları (°)			

Tablo 3.1 (devam)

Cl-C(1)-C(2)-C(7)	-0,4(3)	2,5	2,3
Cl-C(1)-C(2)-N(1)	179,5(2)	-177,1	-177,4
Cl-C(1)-C(5)-C(4)	179,9(2)	175,4	176,1
Cl-C(1)-C(5)-N(2)	0,0(3)	-4,5	-3,9

Tablo 3. 2 BrDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması

PARAMETRELER	DENEYSEL [4]	DFT-B3LYP	HF
Bağ Uzunlukları (Å)			
C(1)-Br	1,888(4)	1,933	1,916
C(1)-C(2)	1,392(5)	1,396	1,389
C(1)-C(5)	1,387(5)	1,402	1,380
C(2)-N(1)	1,365(5)	1,391	1,349
N(1)-C(3)	1,385(5)	1,384	1,343
C(3)-C(4)	1,381(5)	1,382	1,380
C(4)-C(5)	1,371(5)	1,397	1,376
C(2)-C(7)	1,493(7)	1,492	1,493
N(1)-O(1)	1,294(3)	1,326	1,357
C(3)-C(6)	1,471(6)	1,491	1,491
C(5)-N(2)	1,460(5)	1,460	1,455

Tablo 3.2 (devam)

N(2)-O(2)	1,208(5)	1,262	1,220
N(2)-O(3)	1,218(6)	1,270	1,226
C(4)-H(1)	0,99(4)	1,081	1,069
C(6)-H(2)	0,91(7)	1,096	1,081
C(6)-H(3)	0,99(7)	1,092	1,080
C(6)-H(4)	1,01(4)	1,096	1,082
C(7)-H(5)	1,00(6)	1,096	1,082
C(7)-H(6)	0,91(5)	1,096	1,081
C(7)-H(7)	0,67(6)	1,086	1,074
R ²		0,9854	0,9800
<hr/>			
Bağ Açılımları (°)			
<hr/>			
C(2)-C(1)-Br	117,3(3)	118,5	120,2
C(2)-C(1)-C(5)	119,4(3)	119,5	118,4
C(5)-C(1)-Br	123,3(3)	121,8	121,2
C(1)-C(2)-N(1)	119,2(3)	118,7	118,6
C(1)-C(2)-C(7)	125,7(4)	126,9	126,1
C(7)-C(2)-N(1)	115,1(4)	114,2	115,2
C(2)-N(1)-C(3)	122,2(3)	122,4	123,8
C(2)-N(1)-O(1)	120,0(3)	118,8	118,2
C(3)-N(1)-O(1)	117,8(3)	118,7	117,9

Tablo 3.2 (devam)

C(4)-C(3)-N(1)	117,7(3)	118,3	118,5
C(6)-C(3)-N(1)	117,7(3)	116,7	117,5
C(4)-C(3)-C(6)	124,7(3)	124,9	123,8
C(3)-C(4)-C(5)	121,4(3)	120,9	119,2
C(1)-C(5)-C(4)	120,0(3)	119,8	121,1
C(4)-C(5)-N(2)	116,2(3)	115,8	115,8
C(1)-C(5)-N(2)	123,8(3)	124,2	122,9
C(5)-N(2)-O(2)	120,0(3)	119,0	118,3
C(5)-N(2)-O(3)	117,0(3)	117,0	116,9
O(2)-N(2)-O(3)	122,9(4)	123,7	124,5
C(3)-C(4)-H(1)	115(2)	119,8	120,3
C(5)-C(4)-H(1)	123(2)	119,1	120,3
C(3)-C(6)-H(2)	116(4)	110,7	110,2
C(3)-C(6)-H(3)	111(4)	110,3	110,3
C(3)-C(6)-H(4)	115(3)	110,6	110,1
H(2)-C(6)-H(3)	115(5)	109,4	109,7
H(2)-C(6)-H(4)	96(5)	106,0	106,5
H(3)-C(6)-H(4)	101(4)	109,4	109,7
C(2)-C(7)-H(5)	115(3)	109,9	109,4
C(2)-C(7)-H(6)	110(4)	110,0	109,5

Tablo 3.2 (devam)

C(4)-C(3)-N(1)	117,7(3)	118,3	118,5
H(5)-C(7)-H(6)	108(5)	105,8	106,3
H(5)-C(7)-H(7)	119(6)	109,6	109,8
H(6)-C(7)-H(7)	91(6)	109,7	109,9
Torsiyon Açılımları (°)			
Br-C(1)-C(2)-C(7)	-0,2(6)	1,1	1,2
Br-C(1)-C(2)-N(1)	179,3(3)	-178,3	-178,5
Br-C(1)-C(5)-C(4)	-179,9(3)	176,8	177,4
Br-C(1)-C(5)-N(2)	-0,2(5)	-4,4	-3,8

Tablo 3. 3 CIDMNPNO molekülünün dimerik yapısı için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması

PARAMETRELER	DİMER A			DİMER B	
	DENEYSEL [4]	DFT/B3LYP	HF	DFT/B3LYP	HF
Bağ Uzunlukları (Å)					
C(1)-Cl	1.726(2)	1.807	1.788	1.804	1.785
C(1)-C(2)	1.384(3)	1.394	1.385	1.397	1.388
C(1)-C(5)	1.386(3)	1.403	1.379	1.400	1.379
C(2)-N(1)	1.379(3)	1.392	1.349	1.388	1.349
N(1)-C(3)	1.371(3)	1.385	1.343	1.384	1.343
C(3)-C(4)	1.364(3)	1.385	1.383	1.385	1.381

Tablo 3.3 (devam)

C(4)-C(5)	1.377(3)	1.398	1.374	1.396	1.375
C(2)-C(7)	1.489(4)	1.492	1.493	1.492	1.494
N(1)-O(1)	1.291(3)	1.326	1.360	1.335	1.362
C(3)-C(6)	1.484(4)	1.491	1.491	1.491	1.491
C(5)-N(2)	1.472(3)	1.456	1.457	1.462	1.454
N(2)-O(2)	1.214(3)	1.261	1.221	1.261	1.218
N(2)-O(3)	1.208(4)	1.272	1.223	1.268	1.228
C(4)-H(1)	0.92(3)	1.085	1.070	1.081	1.068
C(6)-H(2)	0.92(3)	1.096	1.082	1.095	1.081
C(6)-H(3)	0.91(3)	1.091	1.080	1.092	1.080
C(6)-H(4)	0.98(3)	1.096	1.082	1.095	1.080
C(7)-H(5)	0.86(4)	1.095	1.081	1.096	1.080
C(7)-H(6)	0.88(3)	1.096	1.082	1.095	1.081
C(7)-H(7)	0.88(4)	1.087	1.075	1.087	1.075
R ²		0,9626	0,9587	0,9654	0,9571
<hr/> Bağ Açılımları (°)					
C(2)-C(1)-Cl	117.6(2)	118.3	120.6	118.4	119.8
C(2)-C(1)-C(5)	119.4(2)	120.0	119.9	119.8	118.8
C(5)- C(1)-Cl	123.0(2)	121.5	120.2	121.6	121.1
C(1)-C(2)-N(1)	118.9(2)	118.5	118.1	118.5	118.3
C(1)-C(2)-C(7)	125.1(2)	126.5	125.7	126.2	125.3

Tablo 3.3 (devam)

C(7)-C(2)-N(1)	116.0(2)	114.9	116.0	115.2	116.3
C(2)-N(1)-C(3)	121.8(2)	122.3	123.8	122.7	124.0
C(2)- N(1)-O(1)	119.1(2)	118.6	117.9	118.3	117.9
C(3)-N(1)-O(1)	119.1(2)	118.9	118.1	118.8	118.0
C(4)-C(3)-N(1)	118.8(2)	118.6	118.9	118.1	118.4
C(6)-C(3)-N(1)	116.9(2)	116.9	117.5	117.3	118.2
C(4)-C(3)-C(6)	124.3(2)	124.4	123.4	124.5	123.2
C(3)-C(4)-C(5)	121.0(2)	120.6	118.6	121.0	119.3
C(1)-C(5)-C(4)	120.0(2)	119.7	121.3	119.6	120.8
C(4)-C(5)-N(2)	116.6(2)	116.7	117.5	116.5	116.4
C(1)-C(5)-N(2)	123.5(2)	123.5	121.1	123.8	122.6
C(5)-N(2)-O(2)	118.8(2)	119.2	118.1	118.9	118.4
C(5)-N(2)-O(3)	117.4(2)	117.2	117.3	116.9	116.7
O(2)-N(2)-O(3)	123.8(2)	123.4	124.4	124.0	124.6
C(3)-C(4)-H(1)	121(2)	119.0	121.4	119.7	120.3
C(5)-C(4)-H(1)	118(2)	120.2	119.9	119.1	120.2
C(3)-C(6)-H(2)	114(2)	110.5	110.2	110.6	110.2
C(3)-C(6)-H(3)	110(2)	110.0	110.1	110.1	110.0
C(3)-C(6)-H(4)	113(2)	110.6	110.2	110.6	110.0
H(2)-C(6)-H(3)	110(3)	109.8	109.7	109.3	109.5
H(2)-C(6)-H(4)	105(2)	105.9	106.5	106.9	107.5

Tablo 3.3 (devam)

H(3)-C(6)-H(4)	105(3)	109.7	109.8	109.0	109.3
C(2)-C(7)-H(5)	107(2)	109.8	109.4	110.0	109.4
C(2)-C(7)-H(6)	114(2)	110.1	109.5	109.8	109.4
C(2)-C(7)-H(7)	113(3)	111.5	111.5	111.4	111.3
H(5)-C(7)-H(6)	100(3)	105.8	106.3	106.1	107.1
H(5)-C(7)-H(7)	122(4)	109.7	109.8	109.5	109.9
H(6)-C(7)-H(7)	99(3)	109.6	109.8	109.5	109.3
Torsiyon Açılımları (°)					
Cl-C(1)-C(2)-C(7)	-0.4(3)	2.5	1.1	-2.4	-1.5
Cl-C(1)-C(2)-N(1)	179.5(2)	-177.0	-178.6	177.2	178.1
Cl-C(1)-C(5)-C(4)	179.9(2)	175.6	178.1	-175.6	-176.2
Cl-C(1)-C(5)-N(2)	0.0(3)	-4.6	-1.5	4.2	3.4

Tablo 3. 4 BrDMNPNO molekülünün dimerik yapısı için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan optimize geometrik parametrelerin deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması

PARAMETRELER	DİMER A		DİMER B		
	DENEYSEL [4]	DFT/B3LYP	HF	DFT/B3LYP	HF
Bağ Uzunlukları (Å)					
C(1)-Br	1,888(4)	1,934	1,915	1,931	1,913
C(1)-C(2)	1,392(5)	1,394	1,385	1,397	1,388

Tablo 3.4 (devam)

C(1)-C(5)	1,387(5)	1,405	1,385	1,402	1,383
C(2)-N(1)	1,365(5)	1,394	1,354	1,388	1,349
N(1)-C(3)	1,385(5)	1,387	1,344	1,384	1,342
C(3)-C(4)	1,381(5)	1,381	1,381	1,381	1,379
C(4)-C(5)	1,371(5)	1,399	1,376	1,397	1,376
C(2)-C(7)	1,493(7)	1,492	1,493	1,492	1,494
N(1)-O(1)	1,294(3)	1,316	1,345	1,326	1,358
C(3)-C(6)	1,471(6)	1,491	1,491	1,491	1,490
C(5)-N(2)	1,460(5)	1,455	1,451	1,463	1,453
N(2)-O(2)	1,208(5)	1,260	1,216	1,259	1,217
N(2)-O(3)	1,218(6)	1,273	1,231	1,268	1,227
C(4)-H(1)	0,99(4)	1,084	1,074	1,080	1,067
C(6)-H(2)	0,91(7)	1,096	1,082	1,095	1,080
C(6)-H(3)	0,99(7)	1,090	1,079	1,091	1,079
C(6)-H(4)	1,01(4)	1,096	1,082	1,095	1,081
C(7)-H(5)	1,00(6)	1,095	1,081	1,095	1,080
C(7)-H(6)	0,91(5)	1,095	1,081	1,095	1,081
C(7)-H(7)	0,67(6)	1,086	1,073	1,085	1,073
R ²		0,9847	0,9842	0,9870	0,9797
Bağ Açılırları (°)					
C(2)-C(1)-Br	117.3(3)	117.2	119.1	117.3	119.2

Tablo 3.4 (devam)

C(2)-C(1)-C(5)	119.4(3)	119.8	118.6	119.5	118.4
C(5)- C(1)-Br	123.3(3)	122.8	122.1	123.0	122.3
C(1)-C(2)-N(1)	119.2(3)	119.0	118.7	119.0	118.8
C(1)-C(2)-C(7)	125.7(4)	126.9	126.2	126.5	125.7
C(7)-C(2)-N(1)	115.1(4)	114.0	114.9	114.4	115.4
C(2)-N(1)-C(3)	122.2(3)	121.9	123.4	122.3	123.8
C(2)- N(1)-O(1)	120.0(3)	118.9	118.1	118.6	118.0
C(3)-N(1)-O(1)	117.8(3)	119.1	118.3	119.0	118.1
C(4)-C(3)-N(1)	117.7(3)	118.5	118.8	118.0	118.3
C(6)-C(3)-N(1)	117.7(3)	116.4	117.5	116.9	117.9
C(4)-C(3)-C(6)	124.7(3)	124.9	123.6	124.9	123.6
C(3)-C(4)-C(5)	121.4(3)	121.1	119.1	121.4	119.6
C(1)-C(5)-C(4)	120.0(3)	119.4	121.0	119.4	120.8
C(4)-C(5)-N(2)	116.2(3)	116.1	115.9	115.8	115.8
C(1)-C(5)-N(2)	123.8(3)	124.3	122.9	124.7	123.2
C(5)-N(2)-O(2)	120.0(3)	119.4	118.8	119.1	118.6
C(5)-N(2)-O(3)	117.0(3)	117.3	117.1	116.8	116.6
O(2)-N(2)-O(3)	122.9(4)	123.2	123.9	123.9	124.6
C(3)-C(4)-H(1)	115(2)	118.7	119.5	119.8	120.2
C(5)-C(4)-H(1)	123(2)	120.1	121.2	118.7	120.0
C(3)-C(6)-H(2)	116(4)	110.4	110.1	110.5	110.2

Tablo 3.4 (devam)

C(3)-C(6)-H(3)	111(4)	110.2	110.1	110.2	110.2
C(3)-C(6)-H(4)	115(3)	110.4	110.0	110.2	109.7
H(2)-C(6)-H(3)	115(5)	109.8	109.9	109.5	109.7
H(2)-C(6)-H(4)	96(5)	105.9	106.4	107.1	107.5
H(3)-C(6)-H(4)	101(4)	109.7	109.9	109.0	109.1
C(2)-C(7)-H(5)	115(3)	109.9	109.4	110.0	109.5
C(2)-C(7)-H(6)	110(4)	110.1	109.6	109.9	109.6
C(2)-C(7)-H(7)	111(5)	110.8	111.1	110.7	111.0
H(5)-C(7)-H(6)	108(5)	105.9	106.4	106.1	106.7
H(5)-C(7)-H(7)	119(6)	110.0	110.0	109.9	110.1
H(6)-C(7)-H(7)	91(6)	109.9	110.0	109.8	109.5
Torsiyon Açılımları (°)					
Br-C(1)-C(2)-C(7)	-0.2(6)	1.9	1.9	-1.5	-1.6
Br-C(1)-C(2)-N(1)	179.3(3)	-178.0	-177.8	178.4	178.1
Br-C(1)-C(5)-C(4)	-179.9(3)	176.9	176.6	-177.2	-176.6
Br-C(1)-C(5)-N(2)	-0.2(5)	-3.7	-4.1	2.9	3.5

3.2. 3-Klor ve 3-Brom-2,6-Dimetil-4-Nitropiridin N-Oksit Moleküllerinin Titreşim Frekansları

CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin titreşim spektrumu daha önce deneysel [4] olarak incelenmiş olmasına rağmen bu moleküller için literatürde teorik olarak elde edilmiş titreşim frekans değerlerine rastlanmamıştır. Çalışmamızın bu bölümünde CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin DFT/B3LYP ve HF metodunda 6-31G(++) baz seti kullanılarak elde edilen titreşim frekansları ve bunların [4] nolu referans makalede verilen deneysel frekans değerleriyle [4] karşılaştırılması yer almaktadır. Hesaplanan titreşim frekanslarına karşılık gelen titreşim modlarının tanımlamaları VEDA 4 [50] programından yararlanarak yapılmıştır.

Tablo 3.5 ve 3.6’da 3-klor ve 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit moleküllerine ait DFT ve HF metotlarıyla hesaplanan frekans değerleri ve IR şiddetleri verilmiştir. Elde edilen frekans değerleri deneysel [4] olarak bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır (Tablo 3.5 ve 3.6). Teorik olarak elde edilen frekans değerleri hesaplamalar gaz fazında yapıldığından yüksek olma eğilimi gösterdiği için DFT metodunda $4000\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$, HF metodunda ise $4000\text{ cm}^{-1} - 200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki frekans değerleri ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak deneysel değerlere [4] yaklaştırılmıştır. Elde edilen frekans değerleri tablolarda yer almaktadır. Korelasyon değerlerine bakıldığında teorik sonuçlar ile deneysel veriler [4] arasında iyi bir uyum olduğu, ayrıca CIDMNPNO ve BrDMNPNO molekülleri için DFT/B3LYP metodunun daha iyi sonuçlar verdiği görüldü.

20 atomdan oluşan ve doğrusal olmayan bu moleküllerin her biri için $3N-6$ ifadesine göre 54 iç titreşim modu olması beklenmektedir. Yapılan teorik hesaplamalarda bu titreşim modlarının tümüne ulaşılmıştır. Ancak tablo 3.5 ve 3.6’da bazı önemli ve [4] nolu referansta verilen deneysel değerler ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

CIDMNPNO molekülü için [4] nolu literatürde verilen 2853 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_3)$, $1450-915\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CCC})$, 1342 cm^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 1179 cm^{-1} $\nu(\text{C-NO}_2)$, 520 cm^{-1} $\tau(\text{CCC})$ titreşim modlarının DFT/B3LYP ve HF metodunda teorik karşılığı tam olarak bulunamamış ve bu nedenle tablo 3.5’te karşılık gelen teorik değer atamaları

yapılamamıştır. Ancak bu titreşim modlarının, DFT metodunda; 1576-660 cm^{-1} aralığında ve tabloda belirtilen değerlerde $\delta(\text{CH}_3)$, 1576-1467-1403-1086 cm^{-1} $\nu(\text{CCC})$, 1268 cm^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 1318-1012-549 cm^{-1} $\nu(\text{C-NO}_2)$ frekanslarında olduğu görülmüştür. HF metodunda ise bu titreşim modlarının 1594-625 cm^{-1} aralığında ve tabloda belirtilen değerlerde $\delta(\text{CH}_3)$, 1594-1435-1384-1046 cm^{-1} $\nu(\text{CCC})$, 1216 cm^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 1355-980-530 cm^{-1} $\nu(\text{C-NO}_2)$ frekanslarında olduğu görülmüştür. Benzer şekilde BrDMNPNO molekülü için de literatürde verilen 1519 cm^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 1318 cm^{-1} $\tau(\text{CCC})$, 1173 cm^{-1} $\nu(\text{C-NO}_2)$, 1031 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_3)$, 910 cm^{-1} $\nu(\text{CCC})$, 517 cm^{-1} $\tau(\text{CCC})$ titreşim modlarının DFT/B3LYP metodunda; bunlara ek olarak 1279 cm^{-1} $\nu(\text{ON})$ ve 947 cm^{-1} $\gamma(\text{CH})$ titreşim modlarının da HF metodunda teorik karşılığı tam olarak bulunamamıştır. Bu titreşim modlarına ait teorik hesaplama sonuçları farklı frekans değerleri ile tablo 3.6'da verilmektedir.

700 cm^{-1} frekans değerinin altındaki titreşim genliklerinin atanması ve hangi moda ait olduğunun bulunması, düşük frekans değerlerinde IR spektrumunun birçok farklı moda karşılık gelen frekans değeri içermesi ve bu nedenle karışık karakterde olmasından dolayı oldukça zordur [4]. Ancak teorik hesaplama yöntemleri, titreşim modlarının frekans değerlerinin bulunmasında oldukça kullanışlıdır. CIDMNPNO molekülü için Cl-C gerilme titreşimi deneysel olarak 395 cm^{-1} değerlerinde [4] rapor edilmiştir. Cl-C gerilme titreşimine ait hesaplanan titreşim frekansları ise DFT/B3LYP metodunda $\nu(\text{CIC})$, 660-399 ve 383 cm^{-1} olarak hesap edilmiş iken, HF metodunda bu moda ait frekans değerleri 625-388 ve 377 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde BrDMNPNO molekülü için halojen grubuna ait Br-C gerilme titreşimleri $\nu(\text{BrC})$, DFT/B3LYP metodunda 367 ve 275 cm^{-1} olarak hesaplanırken, HF metodunda 353 ve 274 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu gerilme titreşimi 277 cm^{-1} değerinde [4] rapor edilmiştir.

C-H gerilme titreşim $\nu(\text{CH})$ değerleri CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP metodunda 3131 ve 3035 cm^{-1} olarak hesaplanırken, HF metodunda 3096 ve 2984 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kristalografik olarak eğer bir yapıda güçlü C-H...O hidrojen bağı var ise =C-H grubuna ait titreşim frekans değerlerinde kırmızıya kayma olduğu bilinmektedir [51,52]. Deneysel olarak bu gerilme titreşimi 3059 ve 3038 cm^{-1} değerlerinde [4] rapor edilmiştir ve hidrojen bağı yapmamış olan C-H gerilme frekans değerlerine göre 30-52 cm^{-1} daha yüksek frekans değerine kayma söz konusudur.

Benzer durum BrDMNPNO molekülü içinde söz konusudur. BrDMNPNO molekülü için C-H gerilme titreşimleri, DFT/B3LYP metodunda 3131 ve 3034 cm^{-1} olarak hesaplanırken; HF metodunda 3094 ve 2984 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır ve diğer molekülde olduğu gibi C-H...O hidrojen bağının olduğu BrDMNPNO molekülünde deneysel olarak bu gerilme titreşimi 3057 ve 3036 cm^{-1} değerlerinde rapor edilmiştir [4]. Deneysel olarak 3059 cm^{-1} deki gerilmenin zayıf olduğu belirtilmiş [4] ancak elde edilen teorik değerlerde bu gerilme güçlü olarak görülmektedir. Benzer şekilde deneysel olarak 3038 cm^{-1} deki gerilmenin orta şiddette olduğu belirtilmiş [4] ancak elde edilen teorik değerlerde bu gerilmenin zayıf olduğu görülmektedir. Gaz fazında ve moleküller arası tüm etkileşmelerin ihmal edildiği teorik hesaplama sonuçları ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar [4] arasındaki 37-74 cm^{-1} frekans farkı bu nedenle ortaya çıkmıştır.

Bu moleküllerdeki metil grupları için elde edilen C-H gerilme titreşim değerleri CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP metodunda 3035-2988 cm^{-1} ν_{as} (CH_3) ve 2941 cm^{-1} ν_{s} (CH_3) değerlerinde, HF metodunda ise, 2984-2968 cm^{-1} ν_{as} (CH_3) ve 2914 cm^{-1} ν_{s} (CH_3) değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel olarak CH_3 gerilme titreşimi 2972 cm^{-1} ν_{as} (CH_3) ve 2930 cm^{-1} ν_{s} (CH_3) değerlerinde rapor edilmiştir [4]. BrDMNPNO molekülü için ise DFT/B3LYP metodunda 3034 cm^{-1} ν_{as} (CH_3) değerinde görülürken, HF metodunda 2984 cm^{-1} ν_{as} (CH_3) değerinde görülmüştür. BrDMNPNO molekülüne ait CH_3 gerilme titreşimi ile ilgili deneysel bir veri bulunmamaktadır.

CH_3 bükülme titreşim $\delta(\text{CH}_3)$ değerleri CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP metodunda, 1576-660 cm^{-1} aralığında ve tabloda belirtilen değerlerde hesaplanmıştır. HF metodunda CH_3 bükülme titreşim değerleri 1594-625 cm^{-1} değer aralığında hesaplanmıştır. Deneysel olarak bu molekül için CH_3 bükülme titreşimi, 1427-1389-1380-1363 ve 1048 cm^{-1} değerlerinde rapor edilmiştir [4]. BrDMNPNO molekülü için ise CH_3 bükülme titreşimine ait $\delta(\text{CH}_3)$ hesaplanan titreşim frekans değerleri DFT/B3LYP ve HF metodunda CIDMNPNO molekülüne yakın aralıklarda hesaplanmış ve tablo 3.6'da belirtilmiştir. Bu molekül için CH_3 bükülme titreşimi tablodan da görülebileceği gibi 1427-1378-1363-1046-1039 ve 1031 cm^{-1} değerlerinde deneysel olarak gözlenmiştir [4].

NO₂ gerilme titreşim $\nu(\text{NO}_2)$ değerleri CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP metodunda, 1533-1516-1480-1460-1426-1403 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ve 1268cm⁻¹ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ değerlerinde görülürken; HF metodunda, 1490-1478-1454-1434-1420-1384 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ve 1216 cm⁻¹ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ değerlerinde görülmüştür. Deneysel olarak bu molekül için NO₂ gerilme titreşimi, 1521 cm⁻¹ değerinde $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1342 cm⁻¹ değerinde $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ titreşimi olarak tanımlanmıştır [4]. BrDMNPNO molekülü için ise DFT/B3LYP metodunda, 1459-1426 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ve 1319-1269 cm⁻¹ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ değerlerinde görülürken; HF metodunda, 1431-1418 cm⁻¹ $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ve 1356-1212 cm⁻¹ $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ değerlerinde görülmüştür. Deneysel olarak bu molekül için NO₂ gerilme titreşimi, 1519 cm⁻¹ değerinde $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1335 cm⁻¹ değerinde $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ titreşimi olarak gözlenmiştir [4].

NO₂ bükülme titreşim $\delta(\text{NO}_2)$ değerleri CIDMNPNO molekülü için DFT/B3LYP metodunda, 834 cm⁻¹ değerinde görülürken; HF metodunda, 786 cm⁻¹ değerinde görülmüştür. Deneysel olarak bu molekül için NO₂ bükülme titreşimi, 849 cm⁻¹ değerinde rapor edilmiştir [4]. BrDMNPNO molekülü için ise DFT/B3LYP metodunda, 845-464 cm⁻¹ değerinde görülürken; HF metodunda, 858-470 cm⁻¹ değerinde görülmüştür. Deneysel olarak bu molekül için NO₂ bükülme titreşimi, 840 cm⁻¹ değerinde rapor edilmiştir [4].

Düzlem içi halka deformasyonuna ait titreşim frekans değerleri CIDMNPNO ve BrDMNPNO molekülleri için sırasıyla 520–414 ve 539–412 cm⁻¹ değerlerinde gözlenmiştir [4]. Düşük frekans bölgesinde bu harekete ait frekans değerinin deneysel olarak tespit edilmesi zordur ve bu durum literatürde de belirtilmiştir [4]. Ancak halka deformasyonuna ait hesaplanan frekans değerleri CIDMNPNO molekülü için 549-399 cm⁻¹ (DFT) ve 530-388 cm⁻¹ (HF) ve BrDMNPNO molekülü için 551-392 cm⁻¹ (DFT) ve 541-378 cm⁻¹ (HF) değerlerindedir.

Tablo 3. 5 CIDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel değerlerle [4] karşılaştırılması

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL [4]	DFT-B3LYP		HF	
		ν^*	IR	ν^*	IR
ν (CH)	3059	3131	4,92	3096	4,46
ν_{as} (CH ₃) ν (CH)	3038	3035	10,37	2984	13,16
ν_{as} (CH ₃)	2972	2988	3,20	2968	1,48
ν_s (CH ₃)	2930	2941	1,62	2914	1,81
δ (CH ₃)	2853	-	-	-	-
ν_{as} (CCC) δ (CH ₃)	1603	1576	6,12	1594	11,17
ν_s (CCC) ν_{as} (NO ₂) δ (CH ₃)	1559	1533	75,04	1490	102,86
ν_{as} (NO ₂) δ (CH) δ (CH ₃)	1521	1516	12,33	1478	23,41
ν_{as} (CCC) ν_{as} (NO ₂) δ (CH ₃)	1466	1480	42,17	1454	125,35
ν (CCC)	1450	-	-	-	-
δ (CH ₃) ν (C-CH ₃)	1427	1468	10,98	1435	73,02
δ (CH ₃) ν_{as} (NO ₂) ν_s (CCC) ν (C-CH ₃)	1389	1460	65,66	1434	146,77
ν_{as} (NO ₂) δ (CH ₃) ν_s (CCC) ν (ON)	1380	1426,24	93,94	1420	82,24
δ (CH ₃) ν_{as} (NO ₂) ν_s (CCC) ν (ON)	1363	1403	14,29	1384	117,05
ν_s (NO ₂)	1342	-	-	-	-
ν (C- NO ₂) τ (CCC)	1325	1318	117,61	1355	152,24
ν_s (NO ₂) ν (ON) δ (CH ₃) δ (CH)	1280	1268	74,93	1216	7,60
δ (CH) δ (CH ₃) ν (ON)	1213	1210	31,73	1128	53,17

Tablo 3.5 (devam)

ν (C-NO ₂)	1179	-	-	-	-
δ (CH ₃) ν_{as} (CCC)	1048	1087	1,81	1046	17,88
τ (CCC) δ (CH ₃) ν (C-CH ₃) ν (C-NO ₂)	1028	1012	3,52	980	20,37
ν (C-CH ₃) γ (CH)	990	962	32,13	970	22,85
γ (CH) δ (CH ₃)	951	948	21,20	925	21,80
ν (CCC)	915	-	-	-	-
δ (NO ₂) ν (ON)	849	834	8,46	786	6,39
γ (NO ₂)	747	773	5,78	752	5,88
τ (CCC) ν (CIC) δ (CH ₃) δ (ON)	663	660	9,20	625	11,88
τ (CCC) ν (C-NO ₂)	540	549	22,27	530	33,15
τ (CCC)	520	-	-	-	-
δ (ON) γ (NCCC)	456	457	2,45	461	1,93
τ (CCC) ν (CIC)	414	399	0,43	388	1,33
ν (CIC) δ (CH ₃)	395	383	16,72	377	27,22
R^2		0,9989		0,9981	
* Ölçeklenmiş dalga sayıları; 4000 cm ⁻¹ – 1700 cm ⁻¹ arasındaki dalga sayısı değeri DFT/B3LYP için 0,961, 4000 cm ⁻¹ – 200 cm ⁻¹ arasındaki dalga sayısı değeri HF için 0,903 [53] skala faktörüyle çarpılmıştır. ν ; gerilme, δ ; açılı bükülme, γ ; asimetrik dalgalanma, τ ; burulma (torsiyon)					

Tablo 3. 6 BrDMNPNO için DFT/B3LYP ve HF metodunda hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel [4] değerlerle karşılaştırılması

TİTREŞİM KİPİ	DENEYSEL [4]	DFT-B3LYP		HF	
		ν^*	IR	ν^*	IR
ν (CH)	3057	3131	4,28	3094	3,64
ν (CH) ν_{as} (CH ₃)	3036	3034	10,68	2984	13,58
ν_{as} (CCC) δ (CH ₃) δ (CH)	1599	1575,36	5,26	1626	5,20
ν_s (CCC) δ (CH ₃) δ (CH)	1556	1533	67,76	1480	77,45
ν_{as} (NO ₂)	1519	-	-	-	-
ν_s (CCC) δ (CH ₃)	1460	1478	44,30	1450	108,60
ν_s (CCC) ν (C- CH ₃) δ (CH ₃) ν_{as} (NO ₂)	1447	1459	65,96	1431	207,76
δ (CH ₃) ν_{as} (NO ₂) ν_s (CCC) δ (CH)	1427	1426	99,24	1418	109,21
δ (CH ₃) ν_s (CCC) δ (CH)	1378	1402	9,41	1384	126,75
δ (CH ₃) ν_s (NO ₂) ν (C-NO ₂)	1363	1319	110,80	1356	128,42
ν_s (NO ₂) δ (CH ₃) δ (CH) ν (C-NO ₂)	1335	1269	75,41	1212	6,69
τ (CCC)	1318	-	-	-	-
ν (ON) ν (C- NO ₂) δ (CH)	1279	1241	414,69	-	-
δ (CH ₃) δ (CH)	1207	1207	38,30	1153	52,36
ν (C- NO ₂)	1173	-	-	-	-
δ (CH ₃) δ (CH)	1046	1086	0,38	1046	14,30
δ (CH ₃) δ (CH) τ (HCCN)	1039	1052	54,55	1029	39,91
δ (CH ₃)	1031	-	-	-	-

Tablo 3.6 (devam)

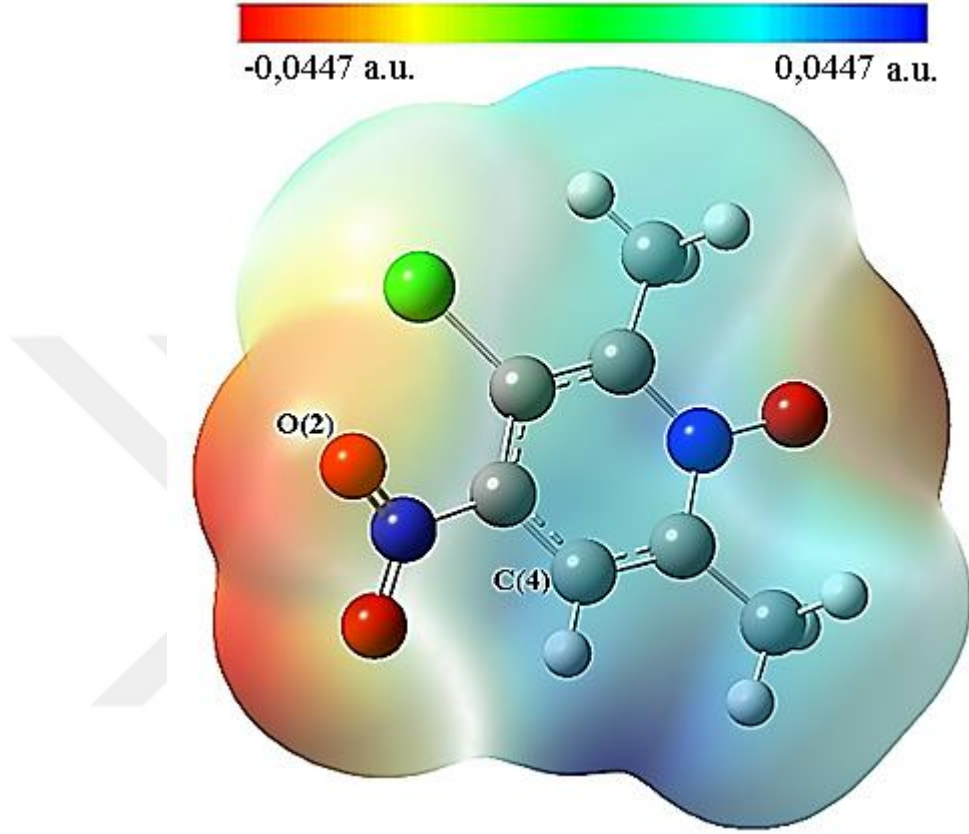
τ (CCC) δ (CH ₃) ν (C-CH ₃)	1009	1010	3,62	984	15,10
ν (C-CH ₃)	982	968	11,74	975	25,49
γ (CH) δ (CH ₃)	947	957	38,14	-	-
ν (CCC)	910	-	-	-	-
δ (NO ₂) δ (CH ₃)	840	845	4,75	858	2,79
γ (NO ₂) δ (CH ₃)	745	738	2,52	757	7,13
τ (CCC) δ (CH ₃)	636	633	3,96	615	7,46
τ (CCC) δ (CH ₃) δ (C-NO ₂)	539	551	16,64	541	0,39
τ (CCC)	517	-	-	-	-
δ (ON) δ (NO ₂)	454	464	2,46	470	1,79
τ (CCC) δ (ON) ν (C-NO ₂) δ (C-CH ₃)	412	392	9,68	378	20,62
τ (CCC) ν (C-NO ₂) ν (BrC)	371	367	3,98	353	3,53
ν (BrC) δ (CH ₃)	277	275	3,68	274	3,02
R^2			0,9985		0,9976
* Ölçeklenmiş dalga sayıları; 4000 cm ⁻¹ – 1700 cm ⁻¹ arasındaki dalga sayısı değeri DFT/B3LYP için 0,961, 4000 cm ⁻¹ – 200 cm ⁻¹ arasındaki dalga sayısı değeri HF için 0,903 [53] skala faktörüyle çarpılmıştır. ν ; gerilme, δ ; açılı bükülme, γ ; asimetrik dalgalanma, τ ; burulma (torsiyon)					

3.3. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi

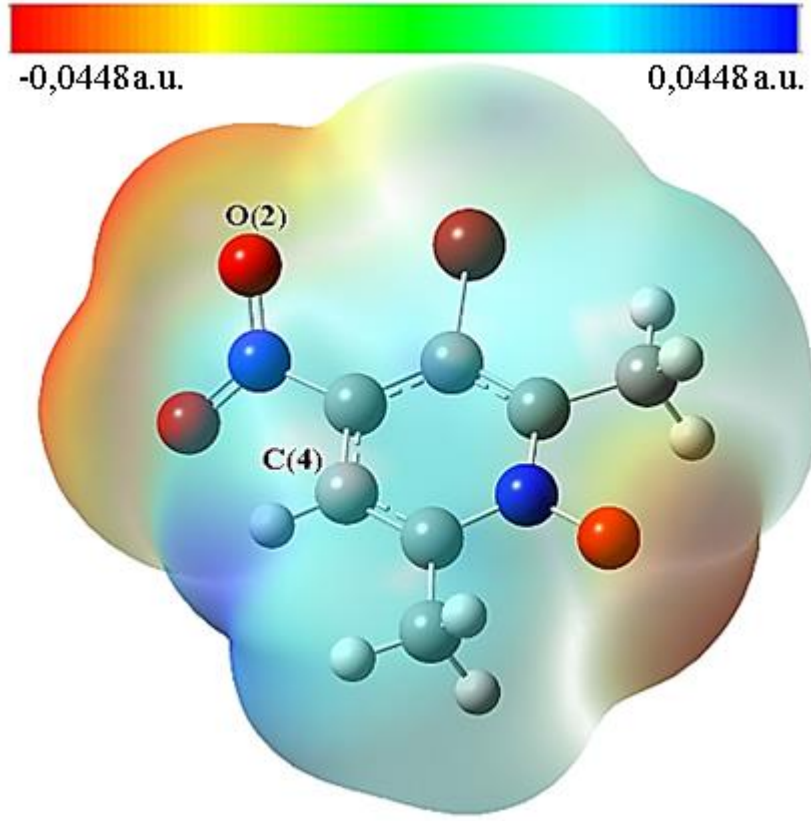
Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP); molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. MEP aynı zamanda, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Bir moleküle ait MEP haritası oluşturulurken molekülün yüzeyindeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir ve moleküle ait MEP haritası, moleküldeki atomlar üzerine dağılmış olan yüklerin, pozitif bir nokta yük ile etkileşimini tanımlamaktadır. Gaussian programı, MEP haritalarını oluştururken hayali bir pozitif yükü, molekül etrafında hareket ettirerek, molekül üzerindeki itme ve çekme durumlarını renklerle tanımlar. Çekme etkisi moleküldeki elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi ve itme etkisi elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeyi tanımlar [15]. 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 yani nötr olduğu bölgeleri temsil eder [29].

CIDMNPNO ve BrDMNPNO molekülleri için DFT/B3LYP hesaplamaları sonucu optimize geometri üzerinden elde edilen MEP haritaları şekil 3.3 ve 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.3 incelendiğinde CIDMNPNO molekülündeki en negatif bölgenin O(2) atomu üzerinde olduğu ve MEP değerinin -0,0445 a.u. olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre en negatif bölge olan O(2) atomu reaksiyona girme bakımından en uygun bölgedir. Diğer taraftan moleküldeki en pozitif bölge C(4) atomuna bağlı hidrojen atomu üzerindedir ve MEP değeri 0,0428 a.u. olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.4 incelendiğinde ise BrDMNPNO molekülündeki en negatif bölgenin O(2) olduğu ve MEP değerinin -0,0435 a.u. olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit molekülünde en negatif bölge olan O(2) atomunun reaksiyona girme bakımından en uygun bölge olduğu söylenebilir. Diğer taraftan bu moleküldeki en pozitif bölge C(4) atomuna bağlı hidrojen atomu üzerindedir ve MEP değeri 0,0418 a.u. olarak hesaplanmıştır. Kristalografik olarak incelendiğinde de, kristal yapı paketlenmesinde

moleküller arasında oluşan C-H...O hidrojen bağlarının, molekülün hesapsal olarak elektronegatif ve pozitif bölgeleri arasında olan N-O...C(4) grupları arasında ve güçlü olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 7 3-klor-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü



Şekil 3. 8 3-brom-2,6-dimetil-4-nitropiridin N-oksit molekülü için DFT hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin ve bu moleküllerin dimerik yapılarının Gaussian 03W [10] paket programı yardımıyla geometrik parametreleri hesaplandı. Ayrıca CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin titreşimsel analizi yapıldı ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu hesaplamalarda *ab-initio* kuantum mekaniksel hesaplama tekniklerinden 6-31G(++) temel setindeki Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT/B3LYP) metotları kullanıldı. Yalnızca BrDMNPNO molekülünün dimerik yapısının hesaplamalarında, HF ve DFT metodları ile birlikte 6-31G baz seti kullanıldı. Elde edilen teorik sonuçlar, moleküllerin daha önceden deneysel yollarla [4] elde edilmiş XRD ve IR sonuçlarıyla karşılaştırıldı (tablo 3.1-3.6). Bağ uzunlukları ve titreşim frekansları arasındaki korelasyonlar incelendi. Bağ uzunluklarının korelasyon değerlerine bakıldığında; CIDMNPNO molekülü için yapılan hesaplama sonucunda elde edilen korelasyon değerleri, DFT/B3LYP’de 0,9652, HF’da 0,9606 (tablo 3.1) ve BrDMNPNO molekülü için yapılan hesaplama sonucunda elde edilen korelasyon değerleri, DFT/B3LYP’de 0,9854, HF’da 0,9800 (tablo 3.2) olarak hesaplandı ve bu sonuçlara bakıldığında bağ uzunlukları için DFT/B3LYP metodunun HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Benzer şekilde titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerlerine bakıldığında da CIDMNPNO molekülü için, DFT/B3LYP metoduyla yapılan hesaplamada korelasyon değeri 0,9989, HF metoduyla yapılan hesaplamada korelasyon değeri 0,9981 (tablo 3.5) ve BrDMNPNO molekülü için, DFT/B3LYP metoduyla yapılan hesaplamada korelasyon değeri 0,9985, HF metoduyla yapılan hesaplamada korelasyon değeri 0,9976 (tablo 3.6) olduğu ve DFT/B3LYP metodunun HF metodundan daha iyi sonuçlar verdiği görüldü.

CIDMNPNO ve BrDMNPNO molekülleri için DFT/B3LYP metodunun sonuçları kullanılarak, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları çizildi. Her iki molekülde de reaksiyona girme bakımından en uygun bölgenin O(2) olduğu belirlendi. Her iki molekülde de kristal paketlenme içerisinde hidrojen bağına katılan O(1)...C(4) atomlarının molekülün elektronegatif ve elektropozitif bölgeleri olduğu MEP haritası ile de gözlendi.

Sonuç olarak yaptığımız bu çalışmada CIDMNPNO ve BrDMNPNO moleküllerinin ve bu moleküllerin dimerik yapılarının moleküllerine ait teorik verilerin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu belirtilmiş ve bu moleküllere ait geometrik parametreler ve frekans işaretlemelelerinin 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] Yılmaz, B. 2012. 4-Fenil-2-(Tiyofen-3-İl)-6,7-Dihidro-5H-Siklopenta[b] Piridin Türevlerinin Sentezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 81, Tokat.
- [3] Anderson, T. 1849. Transactions of Royal Society of Edinburg, 16, 123.
- [4] Hanuza, J., Maczka, M., Waskowska, A., Oganowski, W., Ban-Oganowska, H., Lutz, B., van der Maas, J.H. 1997. Observation of Attractive Intermolecular $=C-H...O$ Interaction in the Crystal Packing of 3-Chloro- and 3-Bromo-2,6-Dimethyl-4-Nitropyridine N-Oxide. Vibrational Spectroscopy, 14 (1997) 49-58.
- [5] Ban-Oganowska, H., Hanuza, J., Maczka, M., Waskowska, A., van der Maas, J.H., Oganowski, W., Talik, Z. 2001. Vibrational Properties and X-Ray Crystal Structure of 3-Iodo-2,6-Dimethyl-4-Nitropyridine N-Oxide, Vibrational Spectroscopy, 83-97.
- [6] Yıldırım, G., Zalaoglu, Y., Kırılmış, C., Koca, M., Terzioğlu, C. 2011. A Characterization Study on 2,6-Dimethyl-4-Nitropyridine N-Oxide by Density Functional Theory Calculations, 104-110.
- [7] Delta, E. 2010. Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metotlarıyla Dihidroksikinin Molekülünün İzomerlerinin Titreşimsel Analizleri ve Temel Hal Konformasyonları, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 120, Isparta.
- [8] Kocaoğlu, T. 2012. Kontrast Maddeler ve Nefrotoksisite, Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Bitirme Tezi, pp. 60, Kayseri.
- [9] Kazici, M. 2013. Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3LYP) Metotlarıyla X-Metoksi-3,4-Dihidronaftalin-1(2H)-One Moleküllerinin Optimize Moleküler Yapıları, IR Ve NMR Analizleri, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 78, Isparta.
- [10] 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).

[11] 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.

[12] Çağlayan, Ç. 2015. 5-Fluorourasil Molekülünün Su Komplekslerinin Titreşim Frekanslarının Ab-İnitio DFT Yöntemi ile Hesaplanması, İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 59, İstanbul.

[13] Kaçal, M. R. 2011. Atomik İç Tabaka Geçişlerinde Manyetik Kuadrupol - Elektrik Dipol (M2/E1) Katkı Oranları ve Açısal Dağılım Parametrelerinin Ölçülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Pp. 108, Erzurum.

[14] Atkins, P. Jones, L. Kılıç, E. Köseoğlu, F. Yılmaz, H. 1997. Temel Kimya. Bilim Yayıncılık, Ankara.

[15] Emiroğlu, Ç. 2013. 4 Metoksifenol Grubu İçeren Bazı Schiff Bazı Bileşiklerinin Kristal Yapı Ve Moleküler Özelliklerinin Belirlenmesi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, pp. 102, Giresun.

[16] Kabak, M. 2004. X-ışınları Krsitalografisi. Bıçaklar Kitabevi, Ankara.

[17] 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.

[18] Talip Yıldız, N. 2011. Mikrospektroskopi Özelliklerin İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp.149, Edirne.

- [19] Ovalıoğlu, H. 2008. Flöorokarbonlarda EPR Spektrumları, Spin-Örgü Durulma Zamanları ve UV Spektrumlarının İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 130, Bursa.
- [20] Bardak, F. 2005. Bazı İzonikotinic Asit N-Oksit Metal Halojen Bileşiklerinin Senzezenmesi ve Yapılarının IR Spektroskopisi ile Tayin Edilmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.57, Manisa.
- [21] Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem. Chapter 15,157. (2001).
- [22] Özkan, E. 2011. FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 55, İstanbul.
- [23] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., 2003. *Handbook of Spectroscopy*, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [24] Wilson, R.H., 1994. *Spectroscopic Techniques for Food Analysis*, VCH Publishers, Inc., New York.
- [25] 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.
- [26] Da-Wen Sun, 2009. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*, Academic Press, USA.
- [27] Stuart, B., 1997. *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, Eds. Ando, D.J., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [28] 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.
- [29] Arıoğlu, Ç. 2015. L-Metiyoninyum Nitrat Bileşiminin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Dft Metotlarıyla İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.101, Sakarya.
- [30] Purtaş, S. 2011. Bazı İmin Bileşiklerinin Teorik ve Deneysel Kristal Yapı ve FT-IR Titreşim Sonuçlarının Ab İnitio Ve Dft Metodları ile Analiz Edilmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp. 73, Kahramanmaraş.

- [31] Cook, D. B., “Ab-initio Valence Calculations in Chemistry”, *John Wiley and Sons Inc.*, New York, 56-211 (1974).
- [32] 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.
- [33] Köksal, Y. 2008. Bazı Organik Bileşiklerin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle Yapısal Karakterizasyonu, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, pp. 128, Samsun.
- [34] Levine, I. N., 1991. Quantum Chemistry i, Allyn and Bacon, Boston, MA.
- [35] Güler, S. 2012. Bumetanid Molekülünün FT-IR, Mikro Raman ve Dft Çalışmaları, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.58, İstanbul.
- [36] Oppenheimer, J.R., Born, M., 1927, Zur Quantentheorie Der Molekeln, Ann.Phys., 84, 457.
- [37] Roothaan C. C. J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory, 23, 69.
- [38] Young, D.C., 2001. Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems (Electronics). John Wiley and Sons, 381p, New York.
- [39] Jensen, J.O., 2005. Vibration frequencies and structural determination of cyanogen azide, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 730, 235-239.
- [40] Pulay, P. 1969. Ab initio calculations of force constant and equilibrium geometries. Mol. Phys. 17, 197.
- [41] Haken, H. and Wolf, H. C. “Atom ve Kuantum Fiziği”, çeviri: Okur, I., Değişim yayınları, 345-350, 2000.
- [42] Chang R., “Basic Principles of Spectroscopy”, McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japan 1971.
- [43] Cramer, J. C., Essentials of Computational Chemistry. 2006. Wiley. England.
- [44] 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.
- [45] J. Almlöf, Å. Kvik and I. Olovsson, Acta Cryst. B 27 (1971) 1201.
- [46] A. Kvik and S.S. Booles, Acta Cryst. B 28 (1972) 3405.
- [47] G. Wheeler and H.L. Ammon, Acta Cryst. B 30 (1974) 680.

- [48] M. Jaskulski, B. Skalski and D.A. Adamiak, Acta Cryst. C 47 (1991) 1009.
- [49] Arıcan, İ. 2015. 1-Metilisatin ve 7-Fluoroisatin'in Karakteristik Özelliklerinin Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, pp.123, Kastamonu.
- [50] Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA) <http://smmg.pl/software/sowtware-veda.html>. Web adresinden 12 Ocak 2016 tarihinde edinilmiştir.
- [51] E. Steinwender, E.T.G. Lutz, J.H. van der Maas and J.A. Kanters, Vib. Spectrosc. 4 (1993) 217.
- [52] B. Lutz, J.H. van der Maas and J.A. Kanters, J. Mol. Struct. 325 (1994) 203.
- [53] CCCBDB Listing Precalculated Vibrational Scalling Factors <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. Web adresinden 27 Ocak 2016 tarihinde edinilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Giresun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Giresun'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2014 yılında Giresun Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitü Yüksek Lisans programına başladı.

