

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN
GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Aslı PEKPARLAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Ocak 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MELAMİN İÇEREN BAZI MOLEKÜLLERİN
GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Aslı PEKPARLAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 19/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Kadir ESMER
Jüri Başkanı



Doç. Dr. Yusuf ATALAY
Üye



Prof. Dr. Saâih Zeki YILDIZ
Üye



Doç. Dr. Erdoğan TARCAN
Üye



Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunda belirlenmesinden tamamlanmasına kadar, her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Yusuf ATALAY' a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmasının izlemelerinde değerli katkılarından dolayı üniversitemiz Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. S. Zeki YILDIZ'a ve bölümümüz üyesi Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR'e teőekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamda bugüne kadar maddi ve manevi her konuda destek veren özellikle eşime, babama, anneme ve diğer aile fertlerine çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SPEKTROSKOPİNİN TEMELİ	5
2.1. Temel Bilgiler.....	5
2.2. Moleküler Yapı.....	8
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	8
2.4. Varyasyon Teorisi.....	14
2.5 Atomik Yörüngelerin Lineer Birleşimi.....	17
2.6. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri	19
2.7. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı.....	22
BÖLÜM 3.	
MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI.....	24
3.1. Giriş.....	24
3.2. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu.....	25
3.2.1. Yaklaşımın formülleştirilmesi.....	25

3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	27
3.4. Sınırlı ve Sınırsız Hartree-Fock Hesaplamaları.....	30
3.5. Roothaan Eşitlikleri.....	31
3.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)..	36
3.7. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	40
3.8. Temel Setlerin Seçimi.....	42
3.9 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	49
3.9.1. Spektroskopi olarak magnetik rezonans.....	49
3.9.2. Nükleer magnetik rezonansın temel ilkeleri	51
3.9.3. Boltzmann dağılımı	55
3.9.4. Kimyasal kayma	56
3.9.5. Spin-Spin çiftlenimi	58
BÖLÜM 4.	
MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	63
4.1. Infrared Spektroskopisi	63
4.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	63
4.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	64
4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri	67
4.2.1. Harmonik titreşici modeli.....	67
4.2.2. Anharmonik titreşici modeli	69
4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri.....	71
4.3.1. Gerilme titreşimleri.....	71
4.3.1.1. Simetrik gerilme.....	72
4.3.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme.....	72
4.3.2. Açık bükülme (bending) titreşimleri.....	72
4.3.2.1. Makaslama.....	72
4.3.2.2. Sallanma.....	72
4.3.2.3. Dalgalanma.....	73
4.3.2.4. Kıvrırma.....	73
4.3.2.5 Burulma.....	73

4.3.3. Düzlem dışı açılı bükülmesi.....	73
4.4. Grup Frekansları.....	75
4.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler.....	76
4.4.1.1. Molekül içi etkiler.....	76
4.4.1.2. Molekül dışı etkiler	77
4.5. Raman Spektroskopisi	78
4.5.1 Raman spektroskopisinin teorisi.....	80
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	82
5.1. Giriş.....	82
5.2. Melaminium Asetat Asetik Asit Solvate Monohidrat	
Molekülünün Moleküler Yapısı ve Titreşim Spektrumunun	
Teorik Olarak İncelenmesi.....	85
5.2.1. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat	
molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri.....	85
5.2.2. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat	
molekülünün titreşim modları.....	90
5.2.3. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat	
molekülünün kimyasal kayma değerlerinin tanımlanması..	96
5.3. Melamin Tuzları: 1,3,5-Triazine-1,3-yum Tartarat	
Monohidrat'ın Moleküler Yapısı Ve Titreşim Spektrumunun	
Teorik Çalışması.....	98
5.3.1. Melamin tuzları: 1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat	
molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri.....	98
5.3.2. Melamin tuzları: 1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat	
molekülünün titreşim modlarının tanımlanması.....	104
5.3.3. Melamin tuzları: 1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat	
molekülünün kimyasal kayma değerlerinin tanımlanması...	110
5.4. p-Nitroanilinyum perklorat kristalinin moleküler yapısı ve	
titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi.....	112
5.4.1. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin geometrisi ve	
yapısal parametreleri	112

5.4.2. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin titreşim modlarının tanımlanması.....	119
5.4.3. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin kimyasal kayma değerlerinin tanımlanması.....	123
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	125
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	136

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

E	:Molekülün toplam enerjisi
E_t	:Molekülün titreşim enerjisi
E_e	: Molekülün elektronik enerjisi
E_d	:Molekülün dönme enerjisi
h	:Planck sabiti
$\hbar = h/2\pi$:Planck sabitinin π sayısının iki katına oranı
c	:Işık hızı
ν	:Titreşim kuantum sayısı
ω_e	:Dalga sayısı
χ	:Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$:Titreşim dalga sayısı
F_{ij}	:Harmonik kuvvet sabiti
H	:Hamiltoniyen
ψ	:Dalga fonksiyonu
U	:Atom içimdeki itmeleri içeren elektronik enerjidir
V_{NN}	:Atom itmesi
R	:İç atom uzaklığı
D_e	:Denge ayrılma enerjisi
ϕ	:Deneme fonksiyonu
LCAO	:Atomik yörüngelerin lineer birleşimi
S_{ij}	:Çakışma integrali
H_{ij}	:Coulomb integrali
$E_s(R)$:Molekülün bağ düzeyi için elektronik enerjisi
Θ, Φ	:R vektörünün kutupsal açıları

$E_{s,v,J}$:Molekülün toplam enerjisi
$V(R)$:P. M. Morse potansiyeli
HF	:Hartree-Fock
ε	:Rayleigh oranı
μ	:Dipol Moment
f_1	:Fock operatörü
J_u	:Coulomb operatör
K_u	:Değiş-tokuş operatör
SCF	:Öz-uyumlu alan
F	:Fock matrisi
RHF	:Sınırlı Hartree-Fock
$\phi_a(i)$:i elektronunun spinorbitali
UHF	:Sınırsız Hartree-Fock
J_u	:Coulomb operatörü
K_u	:Değiş-tokuş operatörü
S	:Örtüşme matrisi
DFT	:Yoğunluk fonksiyonu teorisi
V_{xc}	:Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyel
E_{xc}	:Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
KS	:Kohn-Sham
LDA	:Yerel yoğunluk yaklaşımında
B3LYP	:Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
E_{XC}	:Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{XC}^{karma}	:Karma değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_X^{HF}	:HF değiş-tokuş enerjisi
E_{XC}^{DFT}	:DFT değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	:Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_J	:Elektron-elektron itme terimi

E_v	:Çekirdek-elektron çekimi ya da çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi
STO	:Slater tipi orbitaller
GTO	:Gaussian tipi orbitaller
DZ	:Double-zeta temel set
TZ	:Triple-zeta temel set
SV	:Split-valans temel set
DZP	:Dauble-zeta plus polarizasyon temel set
STO-NG	:N ilkel Gaussian biçiminde bir slater tipi orbitalleri genişlemesi
6-31G	:Temel set
NMR	:Nükleer magnetik rezonans
(I)	:Spin
$(\vec{\mu})$:Magnetik moment
(\vec{l})	:Açısal momentum
\vec{B}_0	:Magnetik alan
I	:Spin kuantum sayısı
γ	:Jiromagnetik oran
ΔE	:Enerji farkı
Ω_I	: I spini için Larmor frekansı
k	:($k=1.38.10^{-23}$ J.K ⁻¹) Boltzmann sabiti
T	:Sıcaklık
σ	: \vec{B}' ve \vec{B}_0 arasındaki orantı sabiti (perdeleme sabiti)
ν	:Frekans
$\vec{\mu}$:Elektriksel dipole momentü
$d\tau$:Hacim elemanı
λ	:Dalga boyu
$\bar{\nu}$:Dalga sayısı
D_e	:Spektroskopik ayrışma (dissociation) enerjisi
ν	:Gerilme titreşimi
δ	:Açı bükülme titreşimi
ρ_s	:Makaslama titreşimi

ρ_w	:Dalgalanma titreşimi
ρ_τ	:Burulma titreşimi
ρ_t	:Kıvrılma titreşimi
γ	:Düzlem dışı açI bükülme titreşimi
P	:Dipol momenti
\AA	:Angstrom
$^\circ$:Derece
CSF	:Konfigurasyon durum fonksiyonu
ppm	:Milyonda bir kısım
TMS	:Tetrametilsilan
GIAO	Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	6
Şekil 2.2.	Atom itmesini içeren elektronik enerji grafiği.....	12
Şekil 2.3.	İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin($E_s(R)$) en genel şekli.....	20
Şekil 3.1.	Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için tekrarlama işleminin özeti.....	35
Şekil 3.2.	(a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile d-tipi Gaussian'lar için kapalı eğrileri gösterir, (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri.....	44
Şekil 3.3.	İki Gaussian'ın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpım sunucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır.....	45
Şekil 3.4.	Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyonudur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussian'ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur.....	44
Şekil 3.5.	Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısallığı bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen).....	48
Şekil 3.6.	a) Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetik alandaki davranışı.....	51
Şekil 3.7.	Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması.....	53
Şekil 3.8.	Hidrojen çekirdeğinin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri.....	54

Şekil 3.9.	Uygulanan \vec{B}_0 magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir \vec{B}' alan oluşturur.....	57
Şekil 3.10.	1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri.....	57
Şekil 3.11.	Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi AX molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir.....	60
Şekil 3.12.	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ skaler çiftleniminin $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılmaları $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ spin çiftlenim bilgisini verir...	60
Şekil 4.1.	İki atomlu bir molekülün şekli.....	67
Şekil 4.2.	Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....	69
Şekil 4.3.	Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri.....	71
Şekil 4.4.	Molekül titreşim türleri	74
Şekil 4.5.	Infrared Soğurma ve Raman saçılması'nın mekanizması.....	79
Şekil 5.1.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı.....	82
Şekil 5.2.	Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı.....	83
Şekil 5.3.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel geometrik yapısı.	83
Şekil 5.4.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün teorik geometrik yapısı.....	87
Şekil 5.5.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	89
Şekil 5.6.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün bağ açılarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	89
Şekil 5.7.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün frekanslarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	91

Şekil 5.8.	(a) Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat deneysel IR grafiği (b) Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün teorik IR grafiği.....	95
Şekil 5.9.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik geometrik yapısı.....	100
Şekil 5.10.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	103
Şekil 5.11.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün bağ açılarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	103
Şekil 5.12.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün frekanslarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	106
Şekil 5.13.	(a) Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel IR grafiği	108
Şekil 5.13.	(b) Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik (6-31G(d) temel seti ile hesaplanmış) IR grafiği (c) Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik(6-31G++(d,p) temel seti ile hesaplanmış) IR grafiği.....	109
Şekil 5.14.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin teorik geometrik yapısı.....	114
Şekil 5.15.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin bağ uzunluklarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	118
Şekil 5.16.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin bağ açılarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	118
Şekil 5.17.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin frekanslarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	121
Şekil 5.18.	(a) p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel IR grafiği (b) p-nitroanilinyum perklorat kristalinin teorik IR grafiği.....	122

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Tablo 3.1.	Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi mol başına M-L bağlarının enerjileri kJ mol ⁻¹).....	40
Tablo 4.1.	Infrared spektral bölge.....	66
Tablo 4.2.	Bazı grup frekansları.....	76
Tablo 5.1.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	86
Tablo 5.2.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları	88
Tablo 5.3.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları.....	92
Tablo 5.4.	Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik ¹³ C ve ¹ H kimyasal kayma değerleri.....	97
Tablo 5.5.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	101
Tablo 5.6.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	102
Tablo 5.7.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat Monohidrat molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları..	107
Tablo 5.8.	Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik ¹³ C ve ¹ H kimyasal kayma değerleri	111
Tablo 5.9.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	115

Tablo 5.10.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel ve teorik hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	117
Tablo 5.11.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel ve teorik titreşim frekansları.....	120
Tablo 5.12.	p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel ve teorik ¹³ C ve ¹ H kimyasal kayma değerleri	124

ÖZET

Anahtar kelimeler: Melamin asetik asit solvate monohidrat, Melamin tuzları:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat, p-nitroanilinyum perklorat kristali, HF, DFT, B3LYP, ^1H , ^{13}C , NMR, IR spektrumları, Uyum faktörleri.

Bu tezin amacı melamin içeren 2,4,6-triamino -1,3,5-triazin-1-ium acetate acetic acid solvate monohydrate, melaminium salt: 2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin-1,3-ium tartrate monohydrate, p-nitroanilinium perklorat kristallerinin taban durumunda spektroskopik özelliklerini Hartree-Fock (HF) ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) yöntemleri ile uygun temel setlerle incelemektir. Bu moleküllerin seçilme nedeni, bunların birçok endüstriyel alanda kullanılan etkin endüstriyel materyaller olmalarıdır. Bu tür moleküller için literatürde birçok çalışma mevcuttur.

Bu çalışmada melamin içeren farklı üç molekül için kararlı yapılar ve yapısal parametreler elde edildikten sonra, moleküllerin IR ve NMR spektrumları incelenmiştir. Hesaplanan değerlerle deneysel değerler arasındaki uyum tartışılmış ve sonuçların doğruluğu hakkında yorumlar yapılmıştır. Böylece kullanılan hesaplama modellerinin güvenilirliği deneysel verilerle desteklenmiştir.

THEORETICAL INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME MOLECULES CONTAINING MELAMINE

SUMMARY

Key Words: 2,4,6-triamino -1,3,5-triazin-1-ium acetate acetic acid solvate monohydrate, melaminium salt: 2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin-1,3-ium tartrate monohydrate, p-nitroanilinium perchlorate crystal, HF, DFT, B3LYP, ^1H , ^{13}C , NMR, IR spectra, Scaling-factors.

The aim of this thesis is to investigate spectroscopic properties of 2,4,6-triamino - 1,3,5-triazin-1-ium acetate acetic acid solvate monohydrate, melaminium salt: 2,4,6-triamino- 1,3,5-triazin-1,3-ium tartrate monohydrate and p-nitroanilinium perchlorate crystal containing melamine in their ground state using Hartree-Fock (HF) and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) methods with proper basis set. The reason for choosing these molecules is that they are using efficient materials in industry. Due to these industry applications, a number of studies have been performed on different molecules containing melamine in the literature.

In this work, having obtained optimized structures and structural parameters, for three molecules containing melaminium, IR and NMR spectra have been investigated. Agreement between the experimental values calculated values is discussed and comments were made about the accuracy of the result. So, the accuracy of computational models has been supported with experimental data.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Melamin, bir Alman bilim adamı tarafından 1830'lu yıllarda ayrıştırılan, beyaz toz halinde bulunan, zatk ve plastik yapımında kullanılan kimyasal bir maddedir. Melamin, yapısı itibari ile zor kırılan ve yıllarca kullanılabilen, uzun ömürlü, kimyasal ve sadece suda çözülebilen organik kökenli bir maddedir ve yüzde 66'sını oluşturan azot sayesinde alev almayı geciktiricidir [1]. Isıya dayanıklı olan melamin, zehirli ve yanıcı bir kimyasal bileşim olan Formaldehit ile birleştirildiği zaman, suda çözülmeyen, sert ve zor kırılan bir madde halini alır. Melamin denince akla ilk olarak, 1980'li yıllarda sofraları süsleyen, her renk ve desenden oluşan tabaklar gelir. Ancak kullanım yeri değişse de hep var olan melamin, değişen şartlara rağmen yıllardır çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Melamin Formaldehit ile birleştirildiğinde melamin reçinesi (Melamin reçinesi Zieba-Palus tarafından incelenmiştir [3]) ve özellikle temizlik malzemesi olarak kullanılan melamin köpük oluşur. Kimyasal reaksiyondan ortaya çıkan bu iki ürün, mutfak dolap ve tezgahları, ses izolasyon ürünleri, sofraya ve mutfak malzemeleri, çeşitli kumaşlar, alev almayı geciktiren kimyasallar, temizlik malzemeleri, yazı tahtaları, yer döşemesi, gübre ve hayvan yemi gibi pek çok malzemenin ya hammaddesi olarak ya da çeşitli maddelerle kimyasal reaksiyonlara sokularak çok daha farklı ürünlerin imal edilmesinde kullanılır. Sıcakken şekil verilebilen bir yapıya sahip olduğu için ağırlıklı olarak plastik ürünlerin endüstriyel üretiminde kullanılan melamin, ısıya normal plastikten üretilen malzemelerden çok daha uzun süre dayanabiliyor. Günlük hayatta sık kullanılan ürünlerin üretiminde melaminin tercih edilmesi, sıradan plastik malzemelerin sahip olduğu 'çok dayanıklı olmayan, kolay aşınan ürünler' tanımını sonsuza dek değiştirerek, melaminle imal edilen plastik ürünlerin ısıya dayanıklı, uzun ömürlü ve güvenilen malzemeler olarak tanınmasını sağlamıştır. Ürünün en büyük özelliği ise ekonomik maliyetidir. Atmosferde gaz halinde de bulunan melamin'in geçirdiği kimyasal reaksiyonların

maliyeti, kullanım alanları dikkate alındığında oldukça hesaplı olması maddeyi, plastik mamul üreticilerinin tercih sebebi kılıyor [2].

Melamin'in maddesel özellikleri...[2]

1. Kolay biçimlendirilebilir ve hafif bir yapıya sahiptir
2. Isı ve elektriğe karşı yalıtıcıdır
3. Çekme ve basınca dayanıklıdır
4. Kimyasal etkilere, asit ve bazlara dayanıklıdır
5. Suya dayanıklı bir yapıya sahiptir
6. 80°C'den yüksek sıcaklıklardan zarar görür.

Melamin, mürekkep ve plastiğin boyar maddesi olan sarı 150 pigmentinin (boyarmadde) en önemli bileşenidir. Melamin ayrıca yüksek dirençli beton yapımında süper plastikleştirici olarak kullanılan melamin çoklu sülfonat'ın üretiminde kullanılır. Melamin, kristal mühendisliği veya molekül kimyası için ilginç bir maddedir. 4-hidroksibenzensülfonik asidin organik tuzu önemlidir. Çünkü bunların bazıları ikinci harmonik üretimi gibi doğrusal olmayan optik özellikler gösterirler. İçeriğindeki yüksek azottan dolayı melaminin gübre olarak kullanımı denenmişti [4]. Bununla birlikte ure gibi diğer bilinen azot gübrelere göre melamin gübrelere çok daha fazla pahalıdır. Arsenikli ilaçların melamin türevleri Afrika ateşli hastalığının tedavisinde çok önemlidir [5]. Melamin bazen görünen protein içeriğini yükseltmek için yiyeceklerin içine yasal olmayan bir şekilde katılır. Standart testler azot içeriğini ölçerek protein seviyesini tahmin eder, bu yüzden melamin gibi azotça zengin bileşenler katılarak testler istenen seviyede sonuçlandırılır [6,7].

Bazı melamin ürünleri şunlardır:

Bütül melamin reçenesi: Melamin formaldehit tepkimesine bütül alkol katılarak yapılan bütül melamin reçenesi boya ve cilaların içinde kullanılan akışkandır.

Melamin tartarat: Melamin tartarat merkezi olmayan simetri yapısı nedeniyle doğrusal olmayan optik için kullanışlı bir malzeme olduğundan teorik çalışmalarda kullanılır.

Melamin fiber: Melamin fiber beyazdır. Sıcaklık direnci ve düşük sıcaklık iletkenliği vardır. Yüksek sıcaklık boyutsal kararlılığı vardır. Standart dokuma araçlarında işlenebilir özelliktedir. İtfaiyeci kıyafetleri, sıcaklık izolasyon astarları gibi koruyucu kıyafetlerde; yüksek kapasiteli, yüksek performanslı filtre yapımında melamin fiber kullanılır.

Hidrojen bağ etkileşimine dayanan merkezi olmayan simetri yapısının bazı yeni doğrusal olmayan optik kristaller son zamanlarda keşfedildi. Ferro elektrik özelliğinden dolayı $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ (Pentakis (metil amonyum) undecabromodibismuthate) molekülü dünya çapında bahsi geçen bir malzemedir [8]. Ferroelektrik özellik gösteren $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ [9] molekülü de üzerinde çalışılmaya değerdir. Birçok çalışma melamin ve onun organik ve inorganik bileşiklerinin veya tuzlarının kullanışlı olduğunu kristal mühendisliğinde kanıtladı [10-15]. Melamin günlük hayatta çok kullanılan ve maliyetlerinin düşük olması nedeniyle de tercih sebebi olan bir malzemedir. Melamin -4,4'-bipyridyl bileşiminde melamin ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağında supra moleküler yapı gözlemlenmiştir [16]. Melamin heterosiklik bileşiklerle farklı ürünler oluşturur ve melamin türevleri teknolojide önemli uygulamalara sahiptir [17]. Bazı melamin türevlerinde lineer olmayan optik özelliklerin var olduğu ile ilgili çalışma S. Debrus ve çalışma arkadaşları tarafından sunulmuştur [18]. Lineer olmayan optik özellikler başka melamin türevlerinde de bulunmakta ve gözlemlenilebilmektedir [19]. Hidrojen bağ etkileşimine dayanarak merkezi olmayan simetrik yapı bazı yeni lineer olmayan optik kristaller son zamanlarda keşfedildi [20-23]. Çevreyle dost bazı melamin türevleri bazı tekniklerle X-ışını verilerinin elde edilmesi ve incelenmesi günümüzde kullanılan ve önemli bir yere sahip olan alev almayı geciktirici melamin ürünlerinin anlaşılması ve kullanılabilmesi için önemlidir [24]. Günlük hayata da kullanılan çevre uyumlu alev almayı geciktirici olarak kullanılan polimerleştirilmiş melamin fosfatın sentezinde ilk orta dereceli atık ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [25]. Melamin türevlerinin bazı önemli frekansları bazı yöntemlerle hesaplanıp tanımlanabilmektedir. Bu tanımlamalar melamin türevleri için iyi grup frekansları

sağlayan bantların temellerini anlamakta önemlidir [26]. Tünel tarama mikroskopisini kullanarak altın yüzeylerindeki melamin çalışmalarında şimdiye kadar hiç çalışılmamış iki farklı tekli tabakaların olduğu bulunmuştur [27]. Melamin tuzlarının kristali son zamanlarda gözlemlenen tetrakis (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-yum) bis (selenat) trihidrat [28] ve 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat [29] molekülleri için kaydedilen düşük sıcaklık faz geçişlerinde olduğu gibi ikinci harmonik üretimine benzer ilginç özellikler gösterir. Melamin türevlerinin moleküler yapılarını, titreşim frekanslarını, titreşim türlerini bazı teorik yöntemlerle tanımlayan çalışmalar yapılmıştır ve literatürle karşılaştırılmıştır [30-32].

Bu tez çalışmamda farklı birkaç melamin türevinin moleküler yapılarını, titreşim frekanslarını, titreşim türlerini bazı teorik yöntemlerle tanımlayan çalışmalar yapıp literatür bilgileri ile karşılaştırılmıştır [17,29,80].

BÖLÜM 2. SPEKTROSKOPİNİN TEMELİ

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Günümüz şartlarında spektroskopi çok geniş bir yelpazede kendine uygulama alanı bulmaktadır. Tıptan tarıma kadar birçok konuda tanı, teşhis ve bazı maddelerin içyapısının anlaşılmasında spektroskopi kullanılır. Spektroskopinin çalışma bölgesi oldukça geniştir ve enerji aralıklarına göre spektroskopi farklı isimler alır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Tablo 2.1'deki gibi belli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

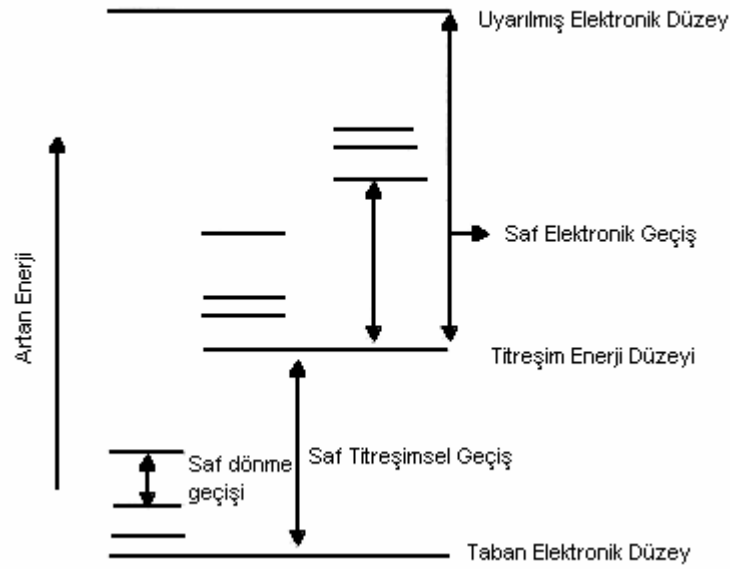
Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300m-3m	NMR
Mikro Dalgalar	30m- 0,3m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	300 μm -1 μm	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor Ötesi	1 μm -30nm	Elektronik Geçişler (Dış e^-)
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik Geçişler (İç e^-)
Gama (γ) Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer Geçişler

2.1. Temel Bilgiler

Bir molekülün toplam enerjisi, elektronik enerji (elektron hareketinden kaynaklanır), titreşim enerjisi (atomların titreşiminden kaynaklanır) ve dönme enerjisinin (molekülün dönmesinden kaynaklanır) toplamıdır. Dolayısıyla bir molekülün toplam enerjisi,

$$E = E_e + E_t + E_d \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada E_e elektronların enerji geçişleriyle molekül boyunca dağılması temsil eder. E_t titreşim enerjisi, kimyasal bağların ortalama merkezinin soğurduğu daha yüksek enerjili bir terimdir. E_d mikrodalga bölgesinde emilen enerji olup, molekülde dönme hareketi olarak gözlemlenir. İki atomlu bir molekülün 2.1 numaralı ifade ile verilen enerjisinin diyagramı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Gerçekte elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark çok daha büyük, dönme enerji düzeyleri arasındaki fark ise çok daha küçüktür.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı [33]

Bir molekülün toplam enerji formülündeki her bir enerji ifadesi farklı deneysel ve teorik yöntemlerle açıklanabilmektedir. Bizim molekülde ilgilendiğimiz kısım titreşim enerjisidir. Molekülün titreşim enerjisi,

$$E_t = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\chi\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. 2.2'nin sağındaki ilk ifade harmonik, ikinci ifade ise anharmonik katkıya karşılık gelir ve v titreşimsel kuantum sayısı, ω_e dalga sayısı, χ anharmoniklik sabitini göstermektedir. $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji

düzeyine; $\nu \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelir. $0 \rightarrow 1$ geçişi temel geçiş, $0 \rightarrow 2,3,4,..$ geçişine üst ton geçişleri denir. Titreşim ifadesi düzenlenirse

$$(E_i - E_o)/hc = \nu\omega_e - \chi\omega_e(\nu^2 + \nu) + \dots \quad (2.3)$$

yazılabilir. Bu eşitlikten çıkışla temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşirler, bu enerjiye sıfır nokta enerjisi denir ve

$$E_o = \frac{1}{2} h\bar{\nu} \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir moleküldeki atomlar arasındaki etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilmektedir.

Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor seri açılımı yapılırsa,

$$V = V(q_0) + \sum \frac{\partial V_i}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_i}{\partial_i \partial_j} q_i q_j + \dots$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + \dots \quad (2.6)$$

olur. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (2.7)$$

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (2.8)$$

şeklindeir. 2.6 ifadesindeki 2. terim ve diğere üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.

2.2. Moleküler Yapı

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarınkinden çok daha karmaşıktır. Molekülde elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetlerin karşılaştırılabilir olmasına karşın, elektronların kütesinin çekirdeklerin kütlelerinden çok daha küçük olması bu problemi kolaylaştırır [34]. Çekirdeklerin hareketi kütle farkından dolayı elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu sebeple çekirdekler molekül içinde neredeyse sabit konumda bulunurlar. Açıklanan bu durum moleküller tarafından saçılan nötronların kırınım deseninin incelenmesi ile görülebilir.

X-ışınları kırınımı ve moleküler spektrumlardan elde edilen bilgiler, atomların molekül oluşturmak üzere birleştiklerinde, sıkıca bağlı olan iç yörüngedeki elektronların bu birleşimden neredeyse hiç etkilenmediklerini ancak dış elektronların ise molekülün her yanına dağıldıklarını ve bu değerlik elektronların yük dağılımının bağlayıcı kuvveti sağladıkları görülür [34].

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Eğer çekirdek ve elektronlar sabit kabul edilirse spin-orbital ve diğere relativistik etkileşimler ihmal edilirse, moleküler hamiltonyen

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. 2.9'da α ve β çekirdekleri i ve j tındisleride elektronları temsil eder. Birinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisinin operatörüdür. Üçüncü terim atom numarası Z_{α} ve Z_{β} , çekirdekleri arasındaki uzaklık $r_{\alpha\beta}$ olan α ve β çekirdeklerinin birbirlerini itme potansiyel enerjisidir. Dördüncü terim aralarındaki uzaklık $r_{i\alpha}$ olan i elektronu ve α çekirdeği arasındaki çekim potansiyel enerjisidir. Son terim ise aralarındaki uzaklık r_{ij} olan i ve j elektronları arasındaki itme potansiyel enerjisidir. 2.9 eşitliği taban elektronik durumlar için çok güvenilirdir.

Born- Oppenheimer yaklaşımı H_2 molekül-iyonu için uygulanırsa α ve β iki proton, 1 ve 2 iki elektron ve m_p protonun kütlesi olarak alalım. H_2 'nin hamiltonyeni

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} + \frac{e'^2}{r_{12}} \quad (2.10)$$

şeklindedir.

Molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger eşitliğinden bulunur:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (2.11)$$

Burada q_i ve q_{α} sırasıyla elektronik ve nükleer koordinatları temsil eder. 2.9 hamiltonyeninin çözümü oldukça zordur. Burada bir yaklaşıklık kullanılır. Buna göre çekirdek elektrondan çok daha ağırdır. Bu yüzden elektron çekirdekten çok daha hızlıdır. Yani bu yaklaşıklıkta çekirdek hemen hemen durgun kabul edilirken

elektronlar hareketlidir. Bu açıklamalardan yola çıkarak 2.9 eşitliği elektronik hareket için şöyle yazılır:

$$\left(\hat{H}_{el} + V_{nn}\right)\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (2.12)$$

2.12'deki saf elektronik hamiltonyen \hat{H}_{el}

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

şekindedir. Çekirdekler arası itmeyi içeren elektronik hamiltonyen $\hat{H}_{el} + V_{NN}$ dir.

V_{NN} atom itme terimi

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.14)$$

dir. 2.12 eşitliğindeki U enerjisi atom içindeki itmeleri içeren elektronik enerjidir. 2.12 içindeki $r_{\alpha\beta}$ uzaklıkları değişken değildir, sabittir. Tabii ki burada sonsuz sayıda mümkün atom düzenlenişleri ve her biri için elektronik Schrödinger eşitliğinin bir çözümü vardır. Atomik düzene bağlı elektronik dalga fonksiyonu ve enerjisi;

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i, q_\alpha) \quad \text{ve} \quad U = U_n(q_\alpha)$$

dır ve n elektronik kuantum sayısını temsil eder.

2.12 elektronik Schrödinger eşitliğindeki değişkenler elektronik koordinatlardır. V_{NN} niceliği bu koordinatlardan bağımsızdır ve verilen atom düzenlenişi için sabittir. Şu andan itibaren 2.12 eşitliğinden V_{NN} değerini çıkarırsak

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (2.15)$$

elde ederiz. Burada saf elektronik enerji E_{el} (nükleer koordinatlar q_α 'ya bağlı olan) çekirdekler arası itmeyi kapsayan elektronik enerjiye

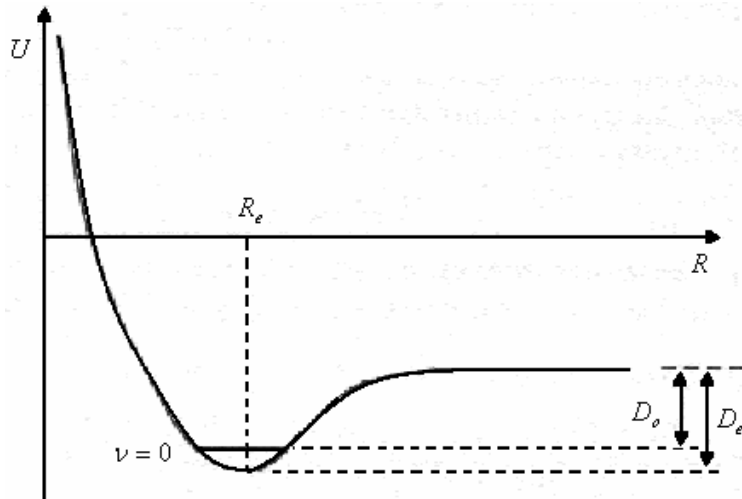
$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (2.16)$$

şeklinde bağlıdır.

Bu yüzden biz elektronik Schrödinger eşitliğinden iç atom itmelerini çıkarabiliriz. 2.15 eşitliğini çözerek çekirdeğin belli bir düzenlenişi için E_{el} enerjisini bulduktan sonra 2.16'yı kullanarak U değerini hesaplayabiliriz.

İki protonlu $r_{\alpha\beta} = R$ sabit uzaklığındaki hidrojen molekülü için saf elektronik hamiltonyen birinci, ikinci ve beşinci terimleri ihmal edilerek 2.10 eşitliği ile verilir. V_{NN} atom itmesi e'^2/R ifadesine eşittir. Saf elektronik hamiltonyen $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ olmak üzere altı elektronik koordinat ve parametre olarak çekirdek koordinatları içerir.

Eğer iç atom uzaklığı R 'ye karşı atomik olmayan molekülün sıçrama durumu için atom itmesini içeren elektronik enerjinin grafiğini çizersek Şekil 2.2'deki gibi bir eğri buluruz.



Şekil 2.2. Atom itmesini içeren elektronik enerji grafiği [35]

$R = 0$ 'da iç atom itmeleri U enerjisini sonsuza götürür. Bu eğride minimum değerde iç atom ayrılmasına R_e denge iç atom uzaklığı denir. Sonsuz iç atom ayrılmasında U 'nun ve onun R_e 'deki değeri arasındaki fark D_e denge ayrılma enerjisi olarak isimlendirilir ve

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (2.17)$$

ile bulunur. Atom hareketi düşünüldüğünde, denge ayrılma enerjisi D_e temel titreşim durumdaki D_0 enerjisinden farklıdır. Atom hareketinin düşük durumda dönme enerjisi yoktur fakat titreşim enerjisine sahiptir. Eğer biz çift atomlu molekülün titreşimi için harmonik osilatör yaklaşımını kullanırsak taban durum enerjisi $\frac{1}{2}h\nu$ dür. Bu sıfır nokta enerjisi $U(R)$ eğrisinin minimum değeri altındaki $\frac{1}{2}h\nu$ olan atom enerjisinin temel durum enerjisine yükselir böylece D_0 enerjisi D_e enerjisinden daha azdır ve $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$ olur. Aynı molekülün farklı elektronik durumu farklı $U(R)$ eğimine ve farklı R_e , D_e , D_0 ve ν değerine sahiptir.

Bazı çift moleküllü elektronik durumlar için Schrödinger eşitliğinin elektronik çözümü $U(R)$ eğrisini minimumda vermez. Bazı durumlar çiftlenmiş değildir ve molekül ayrılır.

Elektronik Schrödinger eşitliğini çözdüğümüzü varsayarsak sonraki düşüneceğimiz durum atom hareketleridir. Bizim kabullendiğimize göre elektronların hareketi çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Çekirdek düzenini çok az değiştirdiğinde; mesela q'_α 'den q''_α 'ne elektronlar derhal değişime ayak uydururlar ve elektronik enerji $U(q'_\alpha)$ 'den $U(q''_\alpha)$ 'ye ve dalga fonksiyonu $\psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ 'dan $\psi_{el}(q_i; q''_\alpha)$ 'ne değişir. Böylece atom hareketinde olduğu gibi elektronik enerji atom düzeninin belirlediği parametrelerin fonksiyonuna göre yavaşça değişir ve $U(q_\alpha)$ atom hareketi için potansiyel enerji olur. Bu elektronlar çekirdeğe yayla bağlıymış gibi davranır iç atom uzaklığı değiştiği gibi depolanmış enerji de değişir. Böylece Schrödinger eşitliği çekirdek hareketi için

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (2.18)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (2.19)$$

olur. Schrödinger eşitliğindeki değişkenler q_{α} ile sembolleşen nükleer koordinatlardır. 2.18'deki E enerji özdeğeri, molekülün toplam enerjisidir çünkü 2.19 Hamiltonyeni hem nükleer hem de elektronik enerji operatörlerini içerir. E herhangi bir koordinata bağlı olmayan basit bir sayıdır.

Çift atomlu bir molekülün yaklaşık toplam enerjisi E ; elektronik, titreşim, dönme ve değişme enerjilerinin toplamıdır: $E \approx E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} + E_{değ}$. Burada $E_{elek} = U(R_e)$ ile verilir.

Elektronik ve çekirdek hareketlerinin ayrılması yaklaşımına Born-Oppenheimer yaklaşımı denir ve kuantum kimyasında temel bir yaklaşımdır [35].

2.3. Varyasyon teorisi

Burada Schrödinger eşitliğini çözmeksizin temel durum enerjisini yaklaşık olarak çözmeye izin veren varyasyon teorisi ile ilgileneceğiz.

Hamilton operatörü \hat{H} zamandan bağımsız ve en düşük enerji öz değeri E_1 olan bir sistem düşünüldüğünde; ϕ 'nin normalize hali için, sınır şartları problemini sağlayan sistem parçacıkları koordinatlarının en iyi fonksiyonu

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1, \quad \phi \text{ normalize} \quad (2.20)$$

şeklinde verilir.

Varyasyon teoremi sistemin temel durum enerjisine giden bir üst durumu hesaplamaya izin verir.

2.20 eşitliğini kanıtlamak için ϕ 'yi genişletiriz, ortonormal öz fonksiyon \hat{H} , sabit durum öz fonksiyonu ψ_k :

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \quad (2.21)$$

Burada

$$\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad (2.22)$$

dır. Şimdi 2.21 eşitliğinin genişletilmesi için ψ_k 'de olduğu gibi aynı sınır şartlarına ϕ 'de uydurulmalıdır. 2.20'nin sol tarafında 2.21 yerine koyulursa

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\tau$$

elde edilir. Öz değer eşitliği 2.22 kullanılarak ve sonsuz toplamlarla integrasyon değişiminin geçerli olduğu varsayılarak

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj}$$

ifadesini elde ederiz. Burada ψ_k özfonksiyon ortanormalliği kullanıldı. j üzerinden toplam alıp genelde yapıldığı gibi Kronecker deltasının tüm terimleri $j = k$ hariç sıfır kabul edilirse

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (2.23)$$

eşitliği elde edilir. E_1 , \hat{H} 'nin en düşük enerji özdeğeri olduğu için, $E_k \geq E_1$ elde ederiz. $|a_k|^2$ hiçbir zaman negatif olmadığından eşitsizlik ifadesinin yönünü değiştirmeksizin $|a_k|^2$ ile $E_k \geq E_1$ eşitsizliğini çarpabiliriz ve $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$ ifadesini buluruz.

Bundan dolayı, $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1$ 'dir ve 2.23 ifadesi

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (2.24)$$

ifadesini verir. Çünkü ϕ normalize olmuştur ve $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ dir. Normalizasyon şartında 2.21 yerine koyulursa

$$1 = \int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj}$$

$$1 = \sum_k |a_k|^2 \quad (2.25)$$

elde edilir. 2.24'te $\sum_k |a_k|^2 = 1$ kullanılırsa

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1, \quad \phi \text{ normalize} \quad (2.26)$$

2.20 varyasyon teoremi elde edilir.

ϕ fonksiyonunun normalize olmadığı kabul edilirse varyasyon teoremine uygulamak için $N\phi$ normalize olsun diye ϕ fonksiyonunu N sabiti ile çarpılır. 2.26'da ϕ 'yi $N\phi$ ile yer değiştirirsek

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (2.27)$$

elde ederiz. N , $\int (N\phi)^* N\phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1$; bu yüzden $|N|^2 = 1 / \int \phi^* \phi d\tau$ şeklinde belirlenirse 2.27 eşitliği

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (2.28)$$

olur. Burada ϕ problemin sınır koşullarını belirleyen normalize olması şart olmayan herhangi bir fonksiyondur.

ϕ fonksiyonuna deneme varyasyon fonksiyonu adı verilir ve 2.20'deki integrale de varyasyon integrali adı verilir. Temel durum enerjisi E_1 'de iyi bir yaklaşıma ulaşmak için biz birçok deneme fonksiyonu denemeli ve varyasyon integralinin en düşük değerini verenini araştırmalıyız. 2.20'den varyasyon integralinin daha düşük değerini veren fonksiyon daha yaklaşık E_1 sonucuna ulaştırır.

Şimdi ψ_1 doğru temel durum dalga fonksiyonu olsun.

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (2.29)$$

Eğer yeterince şanslıysak ψ_1 eşit olan varyasyon fonksiyonuna isabet ettirirsek 2.29 ve 2.20 eşitliklerini kullanarak varyasyon integralinin E_1 eşit olacağını buluruz. Böylece temel durum dalga fonksiyonu varyasyon integralinin minimum değerini verir. Bundan dolayı varyasyon integralinin daha düşük değerini umarak, daha yakın bu deneme fonksiyonunu doğru taban durum dalga fonksiyonuna yaklaşabiliriz. Bununla birlikte varyasyonel integral yaklaşımı E_1 , deneme varyasyon fonksiyon yaklaşımı ψ_1 'den çok daha hızlıdır ve oldukça zayıf olan ϕ 'yi kullanarak E_1 'e çok daha iyi yakınsama elde etmek mümkündür [35].

2.5. Atomik Orbitalerin Linear Birleşimi (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında LCAO yöntemi kullanılmıştır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise kovalent bağı meydana getiren elektronların atomik orbitalleri daha iyi tanımlanabilir. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır [36]:

$$y = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_nX_n \quad (2.30)$$

Burada y moleküler orbital dalga fonksiyonu, X_1, X_2, \dots, X_n atomik orbital dalga fonksiyonları ve C_1, C_2, \dots, C_n ise katsayılarıdır. Bu eşitlikle, gerçek dalga fonksiyonuna en yakın değeri bulabilmek için C değerlerini uygun olarak belirlemek gerekir. Normal halde molekülün enerjisi minimum değere sahiptir. Bu yüzden katsayılar enerjisi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi 2.9 Schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır. 2.9 denklemini sadeleştirirsek

$$H\psi = E\psi \quad (2.31)$$

olur. Bu eşitliğin her iki tarafı ψ ile çarpılıp E değeri çözümlerse,

$$E = \frac{\int \phi H \phi \partial \tau}{\int \phi^2 \partial \tau} \quad (2.32)$$

olarak bulunur. 2.24 denklemini yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılırsa, elde edilen denklemler homojen, bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılarından oluşan determinant sıfıra eşitlenirse E değeri bulunabilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{nl} - ES_{nl} & \dots & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.33)$$

Seküler determinant olarak adlandırılan bu determinatta, H_{mn} , S_{mn} şeklinde ifade edilen integrallerden biri 2.27 denklemini ile

$$S_{ij} = \int X_i X_j \partial \tau \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu ifade çakışma integrali olarak isimlendirilir. Hückel yaklaşımı ile saptanır. Elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir.

$i = j$ ise bir değerini alır. $i \neq j$ ise sıfır değerini alır [34].

$$H_{ij} = \int X_i H X_j \partial \tau \quad (2.35)$$

şeklindeki integrallere ise Coulomb integralleri denir. Bu integraller, elektronların i ve j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların i ve j atomları etkisindeki enerjisini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yok ise, Coulomb integrali sıfır kabul edilir [37].

2.6. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0, \quad s=1,2,.. \text{ denklemi, } E_s(R) \text{ potansiyel kutusu içinde}$$

bulunan μ kütleli bir parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Elektronlar eğer yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu düzeyde ise, $E_s(R)$ yalnız radyal değişken R 'nin fonksiyonu olacaktır. Bu bölümde bu durum göz önüne alınır. Hidrojen atomunda olduğu gibi $F_s(R)$ dalga fonksiyonu, radyal değişken R 'ye bağlı radyal fonksiyon ile R vektörünün Θ ve Φ kutupsal açılarına bağlı açısal fonksiyonun çarpımıdır. Bu açısal fonksiyon J^2 ve J_z 'nin öz fonksiyonu olmalıdır. Burada J açısal momentum işlemcisi ve Z kuantumlama doğrultusudur. Küresel harmonikler $Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$, J^2 ve J_z 'nin öz fonksiyonudur. Bunların öz değerleri sırası ile $J(J+1)\hbar^2$ ve $M_J\hbar$ 'dir. Elektronların açısal momentumunun sıfır olduğu özel hal için, sistem enerjisi M_J değerine bağlı olmaz. Dolayısı ile her düzey $(2J + 1)$ kez dejeneredir. Bununla birlikte enerji dönme kuantum sayısı J ile radyal (veya baş) kuantum sayısı rolü oynayan ve çekirdeklerin titreşim hareketleri ile ilgili olan bir ek kuantum sayısı olan ν 'ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, dönme kuantum sayısı J ve titreşim kuantum sayısı ν ile belirlenen düzeylere dönme-titreşim düzeyleri denir. Böylece verilen bir s elektronik kuantum sayısı için,

$$F_s(R) = R^{-1} F_{\nu}^s(R) Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi) \quad (2.36)$$

yazılır.

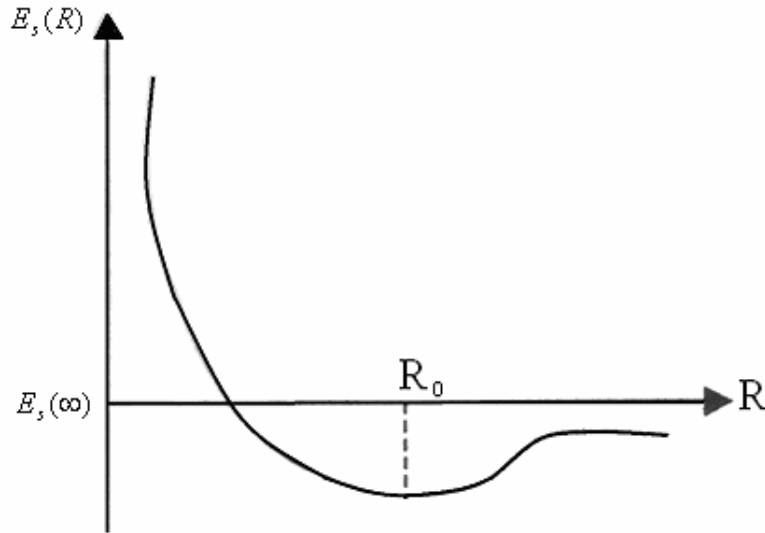
Bir bağlı düzey için $E_s(R)$ potansiyel kuyusunun genel biçimi Şekil 2.3'de gösterilmiştir. $R \rightarrow 0$ için $E_s(R)$ 'de A ve B çekirdeklerinin Coulomb itmesi hakimdir. $R \rightarrow \infty$ için $E_s(R)$, sabit bir $E_s(\infty)$ enerji değerine gider. $E_s(\infty)$, molekülü oluşturan atomların yalıtılmış haldeki enerjilerinin toplamıdır. 2.36 denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0$$

denkleminde yerine konulursa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s,v,j} \right] F_{v,j}^s(R) = 0 \quad (1.37)$$

eşitliğini sağladığı görülür. Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ yaklaşık olarak bir parabolle Şekil 2.3'deki gibi temsil edilebilir.



Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, $E_s(R)$, en genel şekli

$$E_s(R) \cong E_s(R_0) + \frac{1}{2} k(R - R_0)^2 \quad (1.38)$$

Buradaki k değeri,

$$k = \left. \frac{d^2 E_s}{dR^2} \right|_{R=R_0}$$

olarak tanımlanır. R_0 denge uzaklığı için E_r dönme enerjisi yaklaşık olarak,

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I_0} J(J+1), J = 0,1,2,\dots \quad (2.39)$$

ile tanımlanır. Burada $I_0 = \mu R_0^2$; μ indirgenmiş kütleinin R_0 denge uzaklığındaki, eylemsizlik momentidir. $B = \hbar^2 / 2I_0$ ise molekülün dönme sabitini ifade eder.

$E_s(R_0)$ elektronik enerjisi, E_r dönme enerjisi ve E_v titreşim enerjisinin toplamı $E_{s,v,J}$ toplam enerjisini verir. Toplam enerji,

$$E_{s,v,J} = E_{s,v,r} = E_s(R) + E_0 + E_r \quad (1.40)$$

ile tanımlanır. E_v 'nin öz değerleri,

$$E_v = \frac{\hbar}{2\pi} \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar v_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0,1,2 \quad (2.41)$$

olur. Burada $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ ve $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ 'dir. Bu öz değerlere karşılık gelen ψ_v öz fonksiyonları, harmonik titreşici dalga fonksiyonlarıdır.

Gerçek sistemlerde $E_s(R)$ fonksiyonu, sadece $(R - R_0)$ küçük değerleri için 2.38 parabolik yaklaşıklığı ile doğru olarak temsil edilir. Bu nedenle E_v titreşim enerjisi, v kuantum sayılarının ancak küçük değerleri için 2.41 eşitliği ile iyi biçimde verilir. Genel olarak v 'nin büyük değerlerinde düzeyler birbirine daha çok yaklaşır. Enerji, kuyu derinliğinden daha fazla olduğunda molekül atomlarına ayrışır. Dolayısı ile her elektronik düzeyde sadece sonlu sayıda titreşim düzeyi vardır.

Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ için, 2.38 parabolik yaklaşıklığından daha iyi bir gösterim $E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$ biçiminde olur. Burada $V(R)$, P. M. Morse tarafından tanımlanmış olan deneysel potansiyeldir:

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right] \quad (2.42)$$

Burada R_0 , D_e ve α verilen bir molekül için sabitlerdir. Morse potansiyeli, denge konumundan büyük uzaklıklar için çekici potansiyeldir. Denge konumu R_0 için, D_e 'ye eşit olan en küçük değerini alır. O halde D_e ,

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0) \quad (2.43)$$

şiddetli olmalıdır. Çekirdeklerin birbirine yaklaştığı R_0 'dan daha küçük uzaklıklarda 2.43 Morse potansiyeli itme gösterir [34].

2.7. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok atomlu moleküllere de uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık olarak incelenebilir. Eğer moleküller n tane katlı simetri eksenine sahip ve $3 \leq n$ ise o zaman cismin eylemsizlik momentinin üç esas bileşeninin ikisi eşittir. Bu molekül simetrik topaç olarak adlandırılır. Örneğin, NH_3 amonyak molekülü üç katlı simetri eksenine sahip simetrik bir topaçtır. Simetrik topaçların enerji düzeylerini elde etmek kolaydır. Eğer eylemsiz momentinin üç esas bileşeninin üçü de eşitse, molekül küresel topaç olarak adlandırılır. Metan molekülü küresel topaçtır. Eylemsizlik momentlerinin esas bileşenleri birbirinden farklı moleküllere, simetrisi bozuk topaç molekülleri denir. Su (H_2O) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [34]. Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketi, çekirdeklerin denge konumları etrafında küçük titreşimler yaptıkları varsayılarak incelenebilir. Titreşimin normal kipleri, karakteristik ν_i frekansı ile ilgilidir. Buna karşılık gelen kuantumlu normal kip enerjisi;

$$E_{\nu_i} = h\nu \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\omega}{2\pi} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.44)$$

ile verilir. Burada $v_i = 0,1,2,\dots$ ve $\omega_i = 2\pi\nu_i$ 'dir. Toplam titreşim enerjisi her normal kiple ilgili bireysel titreşim enerjilerinin toplamıdır:

$$E = \sum_i \hbar\omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.45)$$

Çok serbestlik derecesi olan bir molekülün titreşim spektrumu son derece karmaşıktır. Moleküler yörüngemsi yaklaşımı ile çözüm aranır.

Moleküler yörüngemsi yaklaşımının genel ilkeleri çok atomlu moleküllerin elektronik yapısına uygulanabilir. Moleküler yörüngemsi, her merkeze karşılık gelen atomik yörüngemsiyle oluşturulur. Birkaç merkez ve birkaç elektron bulunduran çok basit moleküller dışında moleküller yörüngemsi kuramı, yarı deneysel temel üzerine kurulur. Basit durumlarda gelişmiş bilgisayarlar kullanılarak enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları ab başlangıç yöntemi (ab initio metodu) ile bulunur [38].

BÖLÜM 3. MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI

3.1. Giriş

Moleküler kuantum mekaniğinde çok küçük sistemlerde herhangi bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Bilindiği gibi Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Sonuç olarak sistemlerin çözümü için yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı çözüm yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemleri olmak üzere iki bölüme ayrılır. Yarı deneysel yöntemlerde çok fazla deneysel veriye ihtiyaç duyulur. Ab initio yöntemlerinde ise temel fiziksel büyüklükler olan elektronun kütlesi, ışık hızı ve Plank sabiti gibi bilgiler moleküler hesaplamalar için yeterlidir [39].

Ab initio yöntemleri olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) moleküllerin yapı tayinleri, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri incelemede ideal yöntemlerdir. Bu tekniklerin uygulanabilmesi için yoğun bir şekilde bilgisayar kullanımına gereklidir. Günümüzde bilgisayar sistemlerindeki gelişmeyle birlikte bu yöntemlerin kullanımı ve önemi iyice artmıştır. Ayrıca bu yöntemlerin uygulamalarında hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duyulmaması son yıllardaki popülerliklerinin başka bir nedenidir.

Bu kısımda hesaplamaların tümü Born-Oppenheimer yaklaşımı düşünülerek yapılır ve elektronik Schrödinger denkleminin çözümüne odaklanılır:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1a)$$

Bu eşitlik çekirdeklerin R konumlarının sabit bir setidir. Hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.1b)$$

dir. Genelde moleküler yapı hesaplamalarında hamiltonyenin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz, fakat eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir. Bu eşitliğin çözümü için iki temel yaklaşım vardır. Ab initio hesaplamalarda, elektronik dalga fonksiyonu için model seçilir ve eşitlik 3.1'de sadece çekirdeklerin atomik numaraları ve temel setlerin değerleri girilerek hesaplama yapılır. Bu yaklaşımın doğruluğu, genellikle dalga fonksiyonları için seçilen modele bağlıdır. Ab initio hesaplamalarının doğruluğunu büyük moleküller için kanıtlamak zordur. Bu nedenle daha geniş sayıdaki kimyasal türlere uygulanması için yarı-deneysel metotlar geliştirilmiştir. Yarı-deneysel metotlarda hamiltoniyenin basitleştirilmiş şekli kullanılır ve deneysel verilerde elde edilen parametrelerin değerleri ayarlanabilir. Her iki durumda “kimyasal olarak kesin” enerjileri hesaplamak güç ama ilginç bir iştir, yani enerjiler, kesin değerlerinin yaklaşık 0,01 eV'u içinde (yaklaşık 1 kJmol⁻¹) hesaplanır.

Bu kısımda, elektronik enerji $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonun hesaplanmasına odaklanılmıştır. Elektronik enerji $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonu bilinirse önemli fiziksel ve kimyasal özellikler geniş ölçüde belirlenebilir. Örneğin, kararlı bir molekülün potansiyel enerjisinin minimumunu bularak molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları vasıtasıyla türlerin denge yapısını karakterize etmek mümkündür. Modern eğilim, bir reaktif sistem yüzeyini durgun tanımlayan noktaların yerini içerecek şekilde hesaplanan özelliklerin kapsamının genişletilmesidir ve böylece geçiş durumları ve aktive edilmiş kompleksleri karakterize eder.

3.2. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Yöntemi

3.2.1. Yaklaşımın formülleştirilmesi

Tüm elektronik yapı hesaplamalarındaki temel zorluk 3.1b eşitliğindeki üçüncü terim ile verilen r_{ij} elektron-elektron ayrıklığına bağlı olan elektron-elektron potansiyel

enerjisinin var oluşudur. İlk adım olarak, doğru elektronik dalga fonksiyonu, karmaşık özellikler ihmal edildiğinde elde edilecek dalga fonksiyonu ψ^o 'a benzer olduğu kabul edilir. Yani,

$$H^o \psi^o = E^o \psi^o \quad H^o = \sum_{i=1}^n h_i \quad (3.2)$$

ψ^o , bu denklemin bir çözümüdür. 3.2 eşitliğinde h_i elektron için kor hamiltoniyendir. Yani h_i , elektronun kinetik işlemcisini ve çekirdek çekiminden doğan potansiyel enerjiyi içerir. Bu n elektronlu eşitlik, n tane tek-elektronlu eşitliklere ayrılabilir. Böylece $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ formunun n tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitaleri) bir çarpımı olarak ψ^o yazılabilir. İfadeyi basitleştirmek için $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ yerine $\psi_a^o(i)$ yazılabilir. $\psi_a^o(i)$ tek-elektron dalga fonksiyonun çözümü,

$$h_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (3.3)$$

olur. 3.3 eşitliğinde E_a^o ; elektron modelinden bağımsız a orbitalindeki bir elektronun enerjisidir. Tüm dalga fonksiyonu ψ^o tek-elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$\psi^o = \psi_a^o(1) \psi_b^o(2) \dots \psi_z^o(n) \quad (3.4)$$

ψ^o dalga fonksiyonu bütün elektron koordinatlarına ve parametrik olarak çekirdeklerin yerlerine bağlıdır.

Bu kısımda, ne bir elektron spinini ne de Pauli ilkesine uygun olması gereken elektronun dalga fonksiyonunu hesaba katarız. Böyle yapabilmek için, spin-orbital, $\phi_a(i)$, kavramına giriş yaparız. Bir spin-orbital, bir spin fonksiyonu ve bir orbital fonksiyonunun çarpımıdır. Daha karmaşık bir gösterimde $\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$ belirtilebilir.

$\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$ gösteriminde \vec{x}_i , i elektronun spin koordinatları ve uzay grubunu temsil eder. Tüm dalga fonksiyonu Slater determinantı açılımı olarak yazılabilir:

$$\psi^0(\vec{x}_i; \vec{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (3.5)$$

ϕ_u , $u = a, b, \dots, z$ ile ortonormaldir ve u işareti hem spin durumlarını hem de konuma bağlı durumları birleştirir.

3.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

En yaygın ab initio hesabı, temel yaklaşımın merkezi alan yaklaşımı olduğu Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Merkezi alan yaklaşımında, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği düşünülür. Bu yaklaşım nedeniyle HF'de hesaplanan değerler, gerçek değerlerden her zaman daha fazla çıkar. Yöntemin avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini çok daha basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Hesaplamalarda elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock yönteminde (HF), elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme tabi tutularak eşitlik 3.5 deki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her bir elektronun çekirdeğin alanında ve diğer $n-1$ elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. “en iyi” n -elektron determinant dalga fonksiyonlarıyla spinorbitaller varyasyon teorisinin kullanılmasıyla bulunur, spinorbitallerin ortonormal olması sınırlamasına maruz kalan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) H \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}}{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}} \quad (3.6)$$

ε 'nin en düşük değeri, seçilmiş nükleer yapılandırma için elektronik enerji ile tanımlanır.

Bu yöntemin uygulaması, her bir spinorbitalleri için Hartree-Fock eşitliklerine götürür. $\phi_a(1)$ spin-orbitali için, rastgele olarak spinorbital ϕ_a 'ya atadığımız elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi,

$$f_1\phi_a(1) = \varepsilon_a\phi_a(1) \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada ε_a spin-orbital enerjisidir ve f_1 Fock operatörüdür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.8)$$

3.8 denklemindeki h_1 tek-elektron hamiltoniyenidir. Toplam $u = a, b, \dots, z$ spinorbitallerin tümü üzerindedir. Coulomb operatör J_u ve değiş-tokuş operatör K_u aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\bar{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (3.9)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\bar{x}_2 \right\} \phi_u(1) \quad (3.10)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri, boyutsal dalga fonksiyonlar şeklinden ziyade spin-orbitaller cinsinden tanımlanır; fakat onların anlamı özellikle benzerdir. Coulomb operatörü elektronlar arasındaki Coulomb itmesini hesaba katar ve değiş-tokuş operatörü spine bağlılığın etkilerine atfedilebilen bu enerjinin düzenlenmesini temsil eder. 3.8 eşitliğindeki toplam, elektron-1'in ortalama potansiyel enerjisinin diğer n-1 elektronun bulunuşuna göre temsil edilmesini takip eder.

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1)$$

olduğu için 3.8 eşitliğinde toplam, hesaplanan ϕ_a dışında bütün spinorbitaller ϕ_u 'daki katkıları içerdiğine dikkat edilmelidir.

Her bir spin-orbital f_i Fock operatörüne karşılık gelen eşitlik 3.7 şeklinde çözülmesiyle elde edilmelidir. Bununla birlikte, açıkça görülür ki HF eşitliklerini kurmak için f_i diğer $n-1$ elektronun tamamının spin-orbitallerine bağlıdır. Dolayısıyla çözümlerin daha önceden bilinmesi gerekir. Bu elektronik yapı hesaplamalarında yaygın bir ikilemdir. Bu ikilem, birbirini izleyen çözümler uygulanması ve çözümler öz-uyumlu olduğunda işlemin durdurulması şeklindeki bu yaklaşım öz-uyumlu alan (SCF) diye adlandırıldı ve pek çok eleştiriye maruz kaldı. Öz-uyum yönteminde, spin-orbitallerin deneme seti formüle edilir ve Fock operatörünü formüle etmek için kullanılır, sonra HF eşitlikleri Fock operatörü ve benzerlerinin gözden geçirilmesiyle kullanılan spin-orbitallerin yeni bir setini elde etmek için çözümlenir. Hesaplamanın döngüsü ve yeniden formüle edilmesi bir yakınsaklık ölçütü sağlanana kadar tekrarlanır [40, 41].

Fock operatör 3.8 eşitliğinde paylaştırılmış n spin-orbitallere bağlı olarak tanımlanır. Bununla beraber, spinorbitaller belirlenince Fock operatör iyi tanımlanmış hermityen operatör gibi işleme tabi tutulabilir. Diğer hermityen operatörler için (örneğin hamiltoniyen operatörü), Fock operatörünün sonsuz sayıda öz fonksiyonları vardır. Başka bir deyişle, her biri ε_u enerjisine sahip olan sonsuz sayıda ϕ_u spinorbitalleri vardır. Uygulamada, tabi ki, sonlu bir çözüm için spinorbitallerinin m sayısı $m \geq n$ ile ilgilenmek zorundayız. Hartree-Fock SCF işleminin tamamlanmasında elde edilen m optimize edilmiş spinorbitallerin orbital enerjisi artma sırasına göre düzenlenir ve n tane en düşük enerji spinorbitaller doldurulmuş orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan doldurulmuş $m - n$ spin-orbitalleri de hayali orbitaller diye adlandırılır. Spinorbitallerinin doldurulmasıyla oluşturulan Slater determinantı (eşitlik 3.5'te verilen şekli), molekül için Hartree-Fock taban durumu fonksiyonudur ϕ_0 ile gösterilir. Spinorbitallerinin uzaysal kısımlarının radyal ve açısal nodal (düğüm) şekillerinin analiz edilmesi ve orbital enerjilerinin düzenlenmesiyle bir $1s$ -spinorbitali, $2s$ -spinorbitali ve benzerleri tanımlanabilir.

3.4. Sınırlı ve Sınırsız Hartree-Fock Hesaplamaları

HF yönteminde orbitallerdeki elektronlar çiftleşmiş veya çiftleşmemiş olabilir. Eğer molekül tekli spine sahipse (elektronların hepsi eşleşmişse) her çiftteki α ve β spinli elektronlar için aynı orbital fonksiyonu kullanılabilir. $\psi_a(\vec{r}_1)$ biçiminde $1/2 n$ tane konumsal orbitalleri vardır ve HF dalga fonksiyonu,

$$\phi_0 = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)..\psi_z^\beta(n)| \quad (3.11)$$

şeklinde verilir. Böyle bir fonksiyona sınırlı Hartree-Fock (RHF) dalga fonksiyonu denir. Spinorbitalleri için HF eşitlikleri α ve β 'nin ortonormalleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınarak;

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (3.12)$$

(elektron-1 tarafından oluşturulan bir uzay orbital ψ_s için Hartree-Fock eşitliği) ile

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (3.13)$$

(spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değiş-tokuş operatörü ifadesi) verilen boyut öz değer eşitlikleri setine dönüştürülür [42].

Eşlenmemiş elektron barındıran moleküllerde HF dalga fonksiyonunu yazmak için α ve β elektronları için birbirinden tamamen farklı iki orbital dizisi kullanılabilir. Buna da sınırlanmamış HF dalga fonksiyonu denir (UHF). İki yöntem, atomların açık kabuk durumları için yaygın bir şekilde kullanılır. Sınırlı açık kabuk formalizminde, açık kabuk orbitallerin oluşumunun dışındaki bütün elektronlar iki kez boyutsal orbitallerin oluşmasına zorlar. Örneğin Lityum atomu için sınırlı açık kabuk fonksiyonu,

$$\phi_0 = (6!)^{-1/2} \det|\psi_{1s}^\alpha(1)\psi_{1s}^\beta(2)\psi_{2s}^\alpha(3)|$$

biçiminde olacaktır. Burada Slater determinantındaki ilk iki spinorbitalleri (1s spinorbitalleri olarak tanımlamış) benzer boyutsal dalga fonksiyonuna sahiptir. Bununla beraber sınırlanmış dalga fonksiyonu çözüm üzerine keskin zorlamalar yapar. 1s α elektronu, 2s α elektronu ile değiş-tokuş etkileşmesine- sahip olmasına karşın 1s β elektronu bu duruma sahip değildir. İki 1s-elektronları sınırsız Hartree-Fock (UHF) formalizminde boyutsal dalga fonksiyonuna sınırlandırılmaz. Örneğin, Li için UHF dalga fonksiyonu,

$$\phi_0 = (6!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_b^\beta(2)\psi_c^\alpha(3)|$$

biçiminde olacaktır. Burada üç uzaysal orbitallerin tamamı farklıdır. Çiftlerde oluşan orbitallerin sınırlarının düzeltilmesi ile açık-kabuk UHF formalizmi, açık-kabuk RHF formalizminden daha düşük varyasyon enerjisiyle verilir, UHF yaklaşımının dezavantajlarından biri, RHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu olmasına karşın UHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu değildir; yani, toplam spin açısız momentum UHF dalga fonksiyonu için iyi tanımlanmış bir nicelik değildir.

Uygulamada, sınırsız dalga fonksiyonu için S^2 'nin beklenen değeri hesaplanır ve temel durum için $S(S+1)\hbar^2$ gerçek değeri ile karşılaştırılır. Eğer farklılık önemli değilse UHF yöntemi uygun bir moleküler dalga fonksiyonu verir. UHF dalga fonksiyonu önemli bir farklılık olsa bile gerçek dalga fonksiyonu için ilk yaklaşım olarak sık sık kullanılır.

3.5. Roothaan Eşitlikleri

HF yöntemi atomlara uygulamak nispeten daha kolaydır. Onların küresel simetri anlamları için olan HF eşitlikleri, spinorbitalleri için sayısal olarak çözümlenebilir. Bununla birlikte, böyle sayısal çözüm, moleküller için gerçekleştirilebilir hesaplamalarda hala mümkün değildir ve tekniğin bir değişiği kullanılmalıdır. 1951 öncesine kadar, C. C. J. Roothaan ve G. G. Hall bağımsız olarak spinorbitalleri

genişletmek için temel fonksiyonların bir bilinen setinin kullanılmasını önerdi (veya daha uygun olarak, spin orbitallerin boyutsal kısımları). Sınırlanmış kapalı-kabuk Hartree Fock formalizminin tasviriyile sınırlı olan bu kısımda, bu öneri çiftlenmiş HF eşitliklerinin matris ayarlamalarının kullanılmasyla çözülebilecek olan matris problemine nasıl dönüşeceği gösterilecektir.

Elektron 1 ile oluşturulan $\psi_a(1)$ uzaysal fonksiyonu için 3.12 eşitliğiyle başlanır ve

$$f_1 \psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \quad (3.14)$$

şeklinde elektron 1 durumunda Hartree-Fock denklemi verilir. Burada f_1 uzaysal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen operatördür.

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (3.15)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri;

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_r(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (3.16)$$

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1)$$

eşitlikleri ile sadece uzaysal koordinatlar şeklinde tanımlanır.

Sonraki adım olarak, M temel fonksiyonların seti θ_j tanımlanmalıdır ve her bir boyutsal dalga fonksiyonu ψ_i 'yi bu fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak belirtilir.

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (3.17)$$

3.17'de c_{ji} henüz bilinmeyen katsayılardır. M temel fonksiyon setinden, M lineer bağımsız konum dalga fonksiyonları elde edilebilir ve hesaplanan dalga fonksiyonların problemi hesaplanan c_{ji} katsayılarından birine dönüştürülür.

3.17 eşitliğindeki açılım, eşitlik 3.14 de yerine yazıldığında,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (3.18)$$

eşitliği elde edilir Bu eşitliğin her iki tarafı $\theta_i^*(1)$ temel fonksiyon ile çarpılır ve $d\vec{r}_1$ üzerinden integral,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.19)$$

ifadesini verir. Kuantum kimyasında sık sık görüldüğü gibi, eğer daha derli toplu gösterim tanımlanırsa bir eşitlikler setinin yapısı açık hal alır. Bu durumda, örtüşme matrisi S 'yi tanımlamanın anlamlı olduğu görülür:

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.20)$$

(örtüşme matrisi genelde birim matris değildir, çünkü temel fonksiyonların ortogonal olması gerekmez) ve Fock matrisi F ,

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (3.21)$$

olur. Sonra eşitlik 3.19,

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (3.22)$$

olur. Bu anlatım Roothaan eşitlikleri olarak bilinen eşzamanlı denklemler M 'nin (i nin her bir değeri için) setlerinden biridir. Eşitlik setlerin tamamı tek matris eşitliği olarak yazılabilir:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (3.23)$$

Burada c , c_{ja} elemanların birleşimi bir $M \times M$ matrisidir ve $\varepsilon, \varepsilon_a$ orbital enerjilerinin bir $M \times M$ diyagonal matrisidir. Burada, matris eşitliklerin özelliklerinin bazılarının üzeri çizilerek ilerleme yapılır. Roothaan eşitlikleri sıradan olmayan çözüme sahiptir, sadece seküler eşitlik sağlanır:

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (3.24)$$

Bu eşitlik direkt olarak çözülemeyebilir, çünkü matris elemanları F_{ij} matris elemanları uzaysal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini içerir. Bu yüzden, önceki gibi bir öz-uyumlu alan yaklaşımını kabul etmeliyiz. Her bir tekrarlama ile yeni bir c_{ja} katsayıları seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar devam eder (Şekil 3.1).

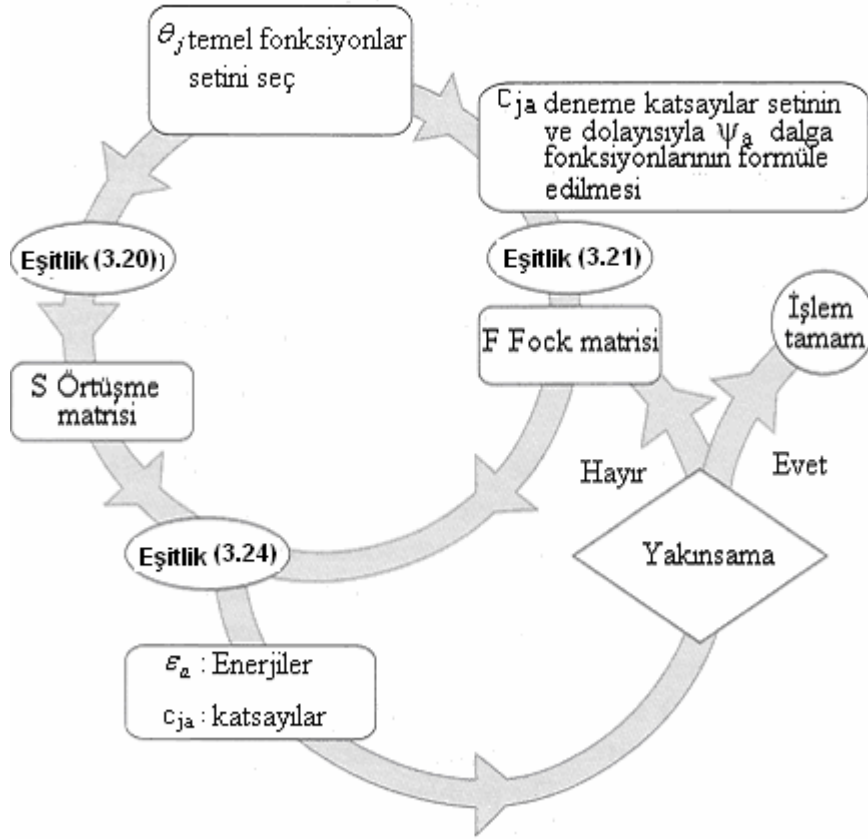
Fock operatörünün matris elemanlarının incelenmesi için bilgi vericidir. Bu doğrultuda F_{ij} matris elemanı açık olarak eşitlik 3.15, 3.16 ve 3.13'den elde edilir ve

$$\begin{aligned} F_{ij} = & \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ & - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (3.25)$$

olur. Sağdaki birinci terim h_{ij} ile gösterdiğimiz bir-elektron integralidir. F_{ij} için aşağıdaki sonuçlar eşitlik 3.17'de ekleme ile genişlemesi sadece bilinen temel fonksiyonlar üzerinden integrallerin terimleridir.

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2$$

$$- \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2$$
(3.26)



Şekil 3.1. Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için tekrarlama işleminin özeti [43]

Bunun ortaya çıkması yukarıdaki zor ifadeden ziyade temel fonksiyonlar üzerinden iki-elektron integralleri için aşağıda önerilen notasyon ile büyük oranda basitleştirilebilir:

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2$$
(3.27)

Bu ifadeyle 3.26,

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\}$$
(3.28)

şeklini alır. Bu ifade, genellikle

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\} \quad (3.29)$$

olarak yazılır. Burada P_{lm} aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (3.30)$$

P_{lm} yoğunluk matris elemanlarıdır, θ_l ve θ_m 'nin örtüşme bölgesinde toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Tek-elektron matris elemanları h_{ij} 'nin değerlendirilmesi gerekir. Çünkü onlar her bir iterasyon sırasında değişmeden kalırlar. Bununla beraber c_{lu} ve c_{mu} katsayılarının açılımına bağlı olan P_{lm} 'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekmez. İki elektronlu integralleri değerlendirmek amacıyla böyle çift küçük temel setler oldukça büyük moleküller için M^4 'ün düzeni vardır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında M^4 üstelik etkin hesaplama pozisyonlarının hızlı bir şekilde milyonlara yaklaşımına sebep olur. Problem integrallerin bir kısmının simetriye göre sifıra özdeşleştirilmesiyle biraz azaltılabilir, sıfır olmayan bazı integraller simetri ile eşitlenebilir ve integrallerin bazıları önemsiz olacak küçüklükte olabilir. Çünkü temel fonksiyonlar geniş uzaklıklara yayılabilen atomik çekirdeklerin merkezinde olabilir. Yinede, genellikle, bilgisayarın öz hafızasında depo edilebilen pek çok iki-elektron integralleri olabilecek ve çalışmanın büyük bir bölümü iki-elektron integrallerinin hesaplanması için etkin yaklaşımlar geliştirilmesidir [44].

3.6. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Yukarıda açıklanan ab-initio yaklaşımı tamamıyla daha sonra konfigürasyon durum fonksiyonlarını yapılandırırken kullanılacak olan spinorbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin ilk kez çözüldüğü Hartree-Fock yaklaşımı ile başlar. Bu yöntemler, bugün kuantum kimyagerleri tarafından yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte, HF yöntemleri özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

HF yönteminin alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir. Yukarıda tanımlanan konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) [45] kullanan bu yöntemlere zıt olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin CI (konfigürasyon etkileşimi) ve MP2 [45] (ikinci mertebeden Moller-Plesset pertürbasyon teorisi)'den daha az hesaplama yapılmasının gerektirmesidir. DFT, bu HF yöntemlerinden önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia, ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir olmasıdır [46]. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski, fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya Ca metod ve Thomas-Fermi metod (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas tarafından çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda esastı. Bununla birlikte, 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [47]. Ne yazık ki, Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığının formunu bize söylemez, sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama, ρ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden 1-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [48].

Benzer boyutsal bir-elektron orbitallerine (sınırlı Hartree-Fock teoremindeki gibi) sahip sadece çiftlenmiş elektronlu sistemlere odaklanılır. Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi, bir n -elektron sistemin E tam taban-durum elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_1^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.31)$$

olarak yazılabilir. Burada bir-elektron boyutsal orbitalleri $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ Kohn-Sham orbitalleridir.

Bir r konumunda tam taban-durumun yük yoğunluğu ρ ,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada toplam ifadesi, işgal edilmiş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu orbitaller bir kere hesaplandığında bilinir. 3.31 eşitliğindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder, ikinci terim atom numarası Z_I ve I indeksiyle N tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü terim r_1 ve r_2 'de toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini temsil eder; son terim sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir, aynı zamanda sistemin fonksiyonel bir yoğunluğudur ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tamamını hesaba katar. Dördüncü terim E_{xc} 'nin tam olarak nasıl elde edildiğini bilmiyoruz. Hohenberg-Kohn teoreminin E , E_{xc} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini söylemesine rağmen daha sonrakilerin tam analitik formunu bilmiyoruz ve böylece onlar için yaklaşım formları kullanmak zorundayız. Kohn-Sham (KS) orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur. Bu eşitlikler 3.32 tarafından verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji $E[\rho]$ 'ye bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilebilir. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.33)$$

formuna sahiptir. Burada ε_i , KS orbital enerjisidir ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli V_{XC} , değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel türevidir:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.34)$$

Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} kolayca elde edilir. KS orbitallerinin önemi, 3.32'den hesaplanan ρ yoğunluğunu hesaba katmaktır.

KS eşitlikleri bir öz-uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu ρ 'yu tahmin ederiz (yapılanlara göre, moleküler sistemler için atomik yoğunluklarının bir süper pozisyonu sık sık kullanılır), E_{XC} yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için bazı yaklaşım formlarını (bütün tekrarlamalar esnasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{XC} 'yi hesaplarız. KS orbitallerinin başlangıç setinin elde edilmesi için KS eşitlikleri seti çözümlenir. Eşitlik (3.32)'den geliştirilmiş bir yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır. Süreç yoğunluk ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayıncaya kadar tekrarlanır. Sonra elektronik enerji eşitlik 3.31'den hesaplanır. KS orbitallerin her bir tekrarlama nümerik olarak hesaplanabilir veya temel fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler; sonraki durumlarda, çözümlenmiş KS eşitlikleri temel set genişlemesinde bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF yöntemlerindeki gibi temel set fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir ve HF hesaplamalarında kazanılan deneyimlerin çokluğu, DFT temel setlerin seçiminde yararlı olduğu kanıtlanabilir. Hesaplama zamanı, bir DFT hesaplaması için gerekli zaman temel fonksiyonlarının tamamının üçüncü kuvveti mertebesindedir.

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisinin fonksiyoneli için yaklaşık bir form elde etmek için pek çok değişik gösterimler geliştirildi. DFT'de hatanın ana kaynağı genellikle E_{XC} 'nin yaklaşık doğasından kaynaklanır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) E_{XC} ,

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.35)$$

dir. 3.35 eşitliğinde $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronlar bir sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaşırlar ki orada elektrik nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin varlığı kabul edilir [49].

Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi için bu ifade, açık bir şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük ne de elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre, ρ 'nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti sık sık 3.35'in değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar (LDA-NL), DFT içinde d-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar. Tablo 3.1'de birkaç d-bloğu metalleri için M-CO bağ uzunluklarının deneysel ve hesaplanan değerleri karşılaştırıldı. Hesaplanan metal-ligand bağ enerjileri ifadesi hemen hemen kimyasal doğruluktadır ($\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tablo 3.1. Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi mol başına M-L bağlarının enerjileri kJ mol⁻¹'dir [43]

	Hesaplanan(Bağ Enerjisi)	Gözlenen(Bağ Enerjisi)
Cr(CO ₆)	107	110
Mo(CO ₆)	126	151
W(CO ₆)	156	179

3.7. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonlaşma enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [39,50,51].

Kinetik enerji fonksiyoneli; H28, TF27

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli; LYP, VWN,...

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \quad (3.36)$$

3.36 enerji eşitiğinde c 'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerinden en iyi sonuç verenlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir Bu modelde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^2 - E_{LDA}^X) + c_1 \nabla E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (3.37)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_v + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.38)$$

olarak elde edilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E_v ; çekirdek-elektron çekimi ya da çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E_J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [52].

3.8. Temel Setlerin Seçimi

Temel setler molekülde temel fonksiyonları atomların orbitallerine yaklaştırır. Esas itibariyle, bir tam temel fonksiyonlar setinin tamamı tam olarak spin orbitallerin tamamını temsil etmesi için kullanılmalıdır ve fonksiyonların sonsuz sayıda kullanımı, 3.6 varyasyonel ifadesinde verilen Hartree-Fock enerji eşitliğiyle sonuçlanır. Bu sınırlanan enerjiye Hartree-Fock sınırı denir. Hartree-Fock metodunda elektron etkileşmesi ihmal edildiğinden HF sınırı molekülün kesin taban durum enerjisi değildir. Sonsuz temel set hesaplaması mümkün olmadığından her zaman sonlu temel set kullanılır ve temel set eksikliğine göre hata, temel set kesme hata diye adlandırılır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, hesaplanan en düşük enerji ve Hartree-Fock sınırı arasındaki fark temel set kesme hatasının bir ölçüsüdür. Bu sebeple sayısal çözümlemede önemli olan noktalar, temel fonksiyonların sayısını az tutmak, (değerleri belirlenecek olan iki-elektron integrallerinin sayısını en aza indirmek için) her bir integralin değerlendirilmesi için hesaplama çabasını en aza indirmek amacıyla onları akıllı bir şekilde seçmek, fakat yine de hesaplamayı küçük bir temel set kesme hatayla başarmaktır.

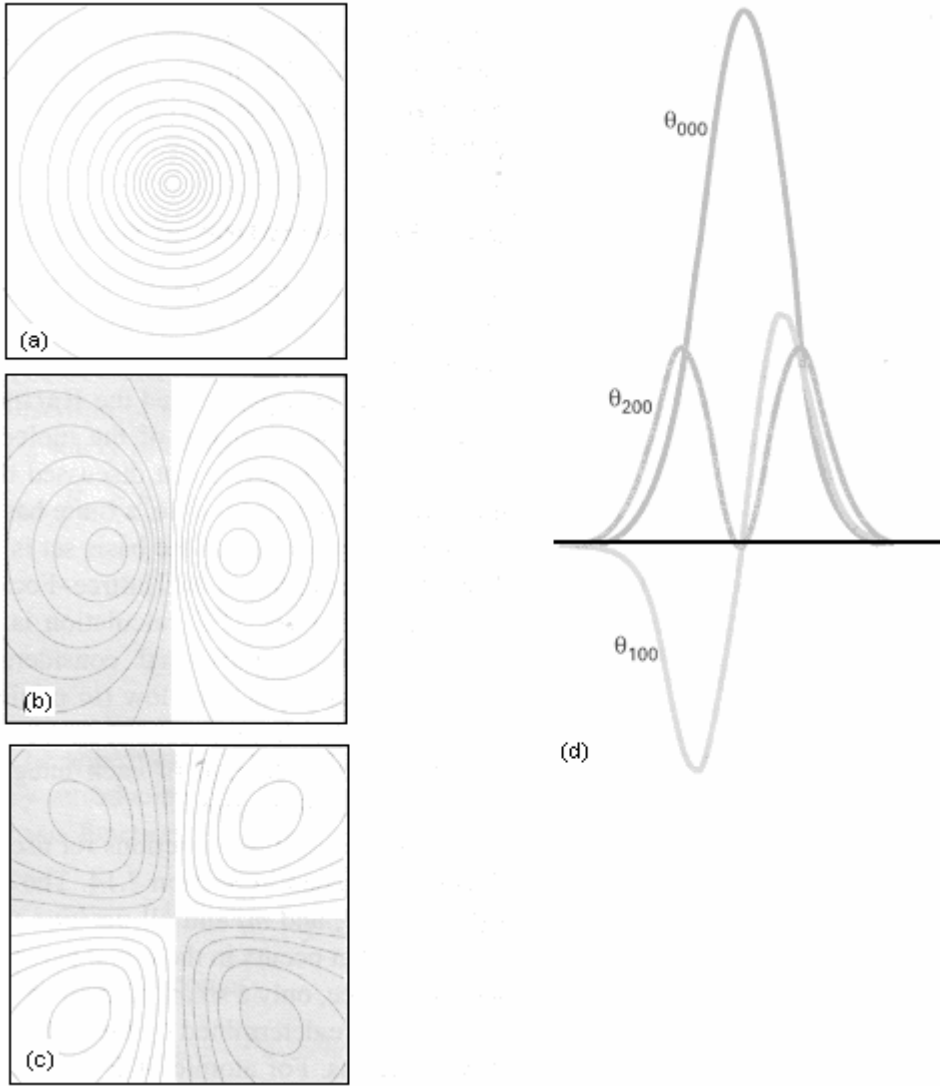
Slater tipi orbitaller (STO) eşitlik 3.17'de kullanılabilecek temel fonksiyonlar olarak seçilebilir. n, l, m_l 'nin izin verilmiş tüm integral değerlerine sahip STO'larının seti STO, $(\psi \propto e^{-\xi, r})$ 'nin radyal kısmında bulunan orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerleri tam bir set oluştururlar. Uygulamada, mümkün olan az sayıda fonksiyon kullanılır, x 'nin en iyi değerleri STO'lar sayısal olarak hesaplanan atomik dalga fonksiyonlarına uydurarak hesaplanır. STO'lar hidrojen atomu için tam sonuç verirler. STO'lar değerlik alan bölgesinde ve ötesinde elektron yoğunluğunu iyi verirler. STO temel fonksiyonları atomik SCF hesaplamaları için atom çekirdeğinin merkezine konur. İki ve çok atomlu örnekler için STO'lar her bir atomun merkezine konur. Bununla birlikte, çok sayıda iki elektron integralinin (ab|cd) hesaplanması için üç veya daha fazla atomlu moleküllerin Hartree-Fock SCF hesaplamaları pratik0 değildir.

S. F. Boys'un [53] Gaussian tipi orbitallerinin (GTO) kullanılmaya başlanması, ab initio hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynadı. Kartezyen Gaussianlar aşağıdaki fonksiyonlar şeklindedir:

$$\theta_{ijk} = (\vec{r}_l - \vec{r}_c) = (\chi_l - \chi_c)^i (y_l - y_c)^j (z_l - z_c)^k e^{-\alpha|\vec{r}_l - \vec{r}_c|^2} \quad (3.39)$$

Burada (χ_c, y_c, z_c) , \vec{r}_c 'deki Gaussianın merkezinin kartezyen koordinatlarıdır; (χ_l, y_l, z_l) , \vec{r}_l 'deki bir elektronun kartezyen koordinatlarıdır; i, j, k negatif olmayan tamsayılar ve α pozitif üsteldir, $i = j = k = 0$ olduğunda Kartezyen Gaussian bir s-tipi Gaussiandır; $i + j + k = 1$ olduğunda p-tipi Gaussiandır, $i + j + k = 2$ olduğunda d-tipi Gaussiandır ve böyle devam eder (Şekil 3.2). Altı tane d-tipi Gaussian vardır. Eğer istenirse bu Gaussianların altı lineer kombinasyonu da kullanılabilir. Bunların beş tanesi gerçek 3d-hidrojenik beş orbitalin açılal tavrına sahiptir ve altıncısı bir s-fonksiyonu gibi küresel simetriktir. Altıncı çizgisel kombinasyon bazen temel setten elenir, fakat bu eleme, temeli dik kabul etmediğimiz için tekrar işleme koyulacağından zorunlu değildir, $x_l - x_c$ faktörlerinin yerine küresel harmonikler gibi küresel Gaussianlar da kullanılmaktadırlar.

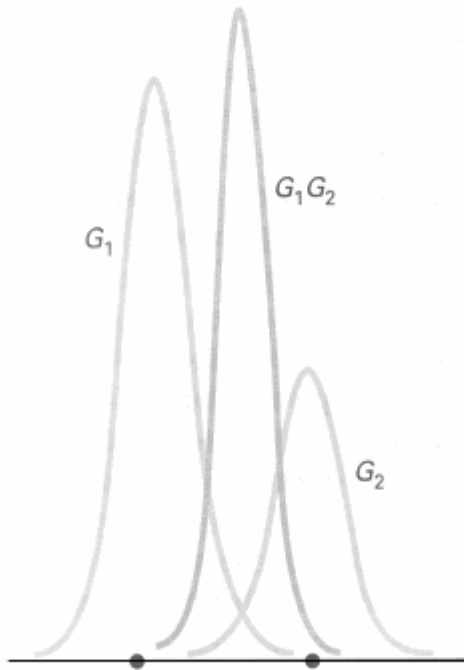
Farklı merkezli iki Gaussianın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı, iki merkez arasında bir noktadan merkezlenmiş tekli Gaussian fonksiyonuna eşdeğer olmalıdır (Şekil 3.3). Bu nedenle, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden iki-elektron integralleri, çok daha kolay hesaplanan iki farklı merkez üzerinden integrallere indirgenir. Fakat GTO'ların kullanımlarında olumlu yanlarının yanında hesaplama kolaylığını azaltmak gibi olumsuz yanı da vardır. 1s hidrojenik atomik orbital, atomik çekirdekte bir zirveye sahiptir; $n = 1$; STO'da bir zirveye sahiptir, fakat GTO sahip değildir (Şekil 3.4). Bir GTO, atomik çekirdekte orbitalleri daha zayıf temsil ettiğinden STO'lar dan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmaktadır.



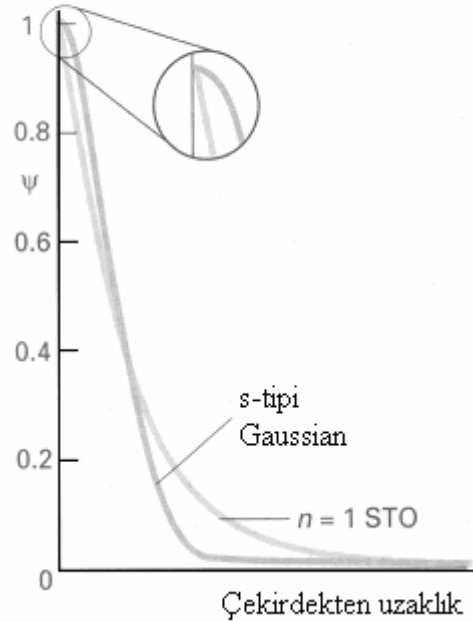
Şekil 3.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile d-tipi Gaussian'lar için kapalı eğrileri gösterir, (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri [43]

Bazı GTO'lar sonraki problemi hafifletmek için Gaussian fonksiyonlarının kısılması olarak, bilinen formu oluşturmak için sık sık birbiriyle gruplaşırlar. Özellikle, her bir kısalmış Gaussian χ , aynı atom merkezinin çekirdeğine yerleştirilmiş orjinal veya ilkel Gaussian fonksiyonların, g , sabitlenmiş lineer kombinasyonu olarak alınır.

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (3.40)$$



Şekil 3.3. İki Gaussian'ın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpım sunucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır [43]



Şekil 3.4. Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyonudur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussian'ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur [43]

3.40 ifadesinde d_{ij} kısalma katsayıları ve g 'yi karakterize eden parametreler hesaplamalar sırasında sabit tutulmuştur. Konumsal orbitaller kısalmış Gaussian'lar biçiminde açılırlar:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (3.41)$$

Basit ilkel Gaussian'lardan ziyade kısalmış Gaussianların kullanımı HF hesaplamasında tanımlanan c_{ji} bilinmeyen katsayıların sayısını azaltır. Örneğin, eğer her bir kısalmış Gaussian, 30 ilkel temel fonksiyonların setinden üç ilkel bileşeni ise, açılım eşitlik 3.14'te açıklananın tersine 30 tane bilinmeyen katsayı içerir, eşitlik 3.17'ye karşılık gelen 3.41 ise sadece 10 tane bilinmeyen katsayıya sahiptir. Kısalmış Gaussian'lar iyi çözülürse, bu katsayıların tamamındaki azalma doğruluktan az bir taviz vererek bilgisayar hesaplamasında geniş bir zaman kazanımı sağlar.

Şimdi ilkel ve kısaltılmış Gaussian'ların nasıl yapıldığını görmemiz gerekmektedir. Çoğu uygulamalarda, temel fonksiyonların seti seçilir ve bir atomik SCF hesaplaması gerçekleştirilir. Temel setin en basit tipi başlangıç (elementary) valans teorisinin orbitallerinin her birini temsil etmek için bir fonksiyonun kullanıldığı minimal temel settir. Minimal sette atomdaki her bir atomik orbital için tek temel fonksiyon (STO veya GTO) içerir. En küçük temel set, H ve He'nin (1s orbitali için) bir fonksiyon, Li'den Ne'ye her biri için beş temel fonksiyon (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali), Na'dan Ar'ye her bir atom için dokuz fonksiyon içerir ve bu böyle devam eder. Örneğin, H₂O için minimal temel set yedi fonksiyondan oluşur, iki H1s orbitalini temsil eden iki temel fonksiyon ve oksijen'in 1s, 2s, 2p_x, 2p_y ve 2p_z orbitallerinin her biri için bir temel fonksiyon içerir. Böyle en küçük bir temel set'in dalga fonksiyonları ve enerjiler ile kurulması Hartree-Fock sınırlarına çok yakın değildir. Doğru hesaplamalar daha geniş ölçüde temel setler gerektirir.

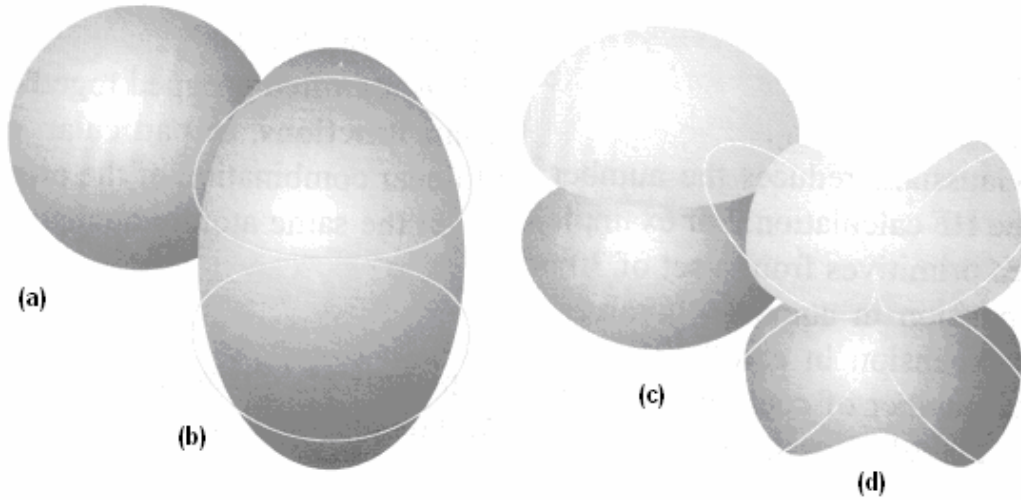
Önemli gelişme bir ikili-zeta temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır, burada en küçük temel setteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. İkili-zeta temel seti atomdaki her bir atomik orbital için iki temel fonksiyon içerir. En küçük temel set'e göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları c_{ji} ikiye katlanmıştır. H₂O için bir DZ temel seti 14 fonksiyon içerir. Üçlü-zeta temel sette (TZ) 3 temel fonksiyon, temel valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-valans (yarılma-değerlik) temel set (SV), bir en küçük temel setin yetersizliği ve DZ ve TZ temel setlerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Her bir iç-kabuk atomik orbital tekli temel fonksiyon ile temsil edilirken, her bir valans atomik orbital iki temel fonksiyonla temsil edilir. Örneğin, C üzerine kısaltılmış Gaussianların kullanımı ile atomik SCF hesaplaması için, 1s-orbitali ile temsil edilen bir 2s-orbitaliyle temsil edilen iki ve üç 2p-orbitallerinin her biri için ikişer kısaltılmış fonksiyon vardır.

Tanımladığımız temel setler fonksiyonlardan gelen başlangıç valans teorisinde hesaba katılan maksimum değerlerden büyük l kuantum sayılarına sahip orbitalleri temsil eden mümkün katkıları göz ardı etmiştir. Bununla birlikte, moleküllerdeki

bağlarda, atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur (veya polarize olur). Bu bozulma l 'nin yüksek değerleriyle temsil edilen orbitallerin temel fonksiyonlar içermesiyle hesaba katılabilir. Örneğin, p-tipi temel fonksiyonları içermesi 1s orbitalinin bozulmasına makul bir model olabilir ve d-tipi fonksiyonları p orbitallerin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 3.5). DZ temel setine bu polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda ikili-zeta artı polarizasyon temel set (DZP) diye adlandırılan set oluşur. Örneğin; Metan için DZP temel setinde her bir hidrojen atomuna üç 2p fonksiyonlarının seti eklenir ve karbon atomuna altı 3d fonksiyonlarının seti eklenir.

Kısalılmış Gaussian setinin yapısına bir yaklaşım, atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan STO'ların bir setinde N ilkel Gaussian en az kareler fitlemesi yapmaktır. Örneğin, atomik SCF hesaplaması, en iyi temsili 1s, 2s ve 2p STO'ların kısalma Gaussianlarını bulmak için STO'ların kullanımı ile karbon üzerine yapılır ve sonra bu kısalılmış Gaussianlar daha sonraki metan üzerine SCF hesaplamasında kullanılır. N ilkel Gaussian biçiminde bir STO'nun genişlemesi, STO-NG ile gösterilir. Yaygın bir seçim ST0-3G olarak refere edilen kısalılmış Gaussian'ın bir setini veren $N = 3$ 'tür. Alternatif olarak, atomik SCF hesaplamasında, Gaussian ilkelerin geniş temel setine bağlı olarak kullanımı gerçekleştirilebilir. Bu işlem, her bir konumsal ψ_i orbitallerinin ilkeleri için olduğu kadar varyasyon ile elde edilmiş SCF katsayılarının c_{ji} setini verdiği kadar optimize edilmiş Gaussian bileşenlerinin de (α) bir setini verir. Optimize edilen ilkel Gaussian'ın katsayıları ve üsleri, moleküler hesaplamalarda kullanmak için kısalılmış Gaussian temel setlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. $(4s)/[2s]$ kısalma gösteriminde [54], dört ilkel s-tipi Gaussian, hidrojen atomu için 2 temel set fonksiyonu oluşturmak üzere kullanılır. Kısaltma gösterimlerinin çoğundaki gibi, en işlek ilkel Gaussian fonksiyon (üs α 'nın en küçük değeriyle olan) kısalma olmadan bırakılır ve geri kalan ilkel Gaussian fonksiyonların her biri sadece kısalılmış Gaussian'da görülür. Yani, $(4s)/[2s]$ gösterimde, ilkel Gaussianların üçü kısalılmış bir Gaussian temel set oluşturmak için kullanılır.



Şekil 3.5. Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısal bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen) [43]

$(9s5p)/[3s2p]$ kısaltma-gösteriminde [55] dokuz s-tipi ve beş p-tipi ilkel Gaussian sırayla iki ve üç temel fonksiyonlarına kısaltılır. Bu kısaltma gösterimi genellikle iç-kabuk 1s orbitalini temsil eden bir temel fonksiyon içeren split-valans temel set, valans 2s-orbitali için 2 temel fonksiyon ve üç 2p-orbitallerinin her biri için iki fonksiyonla sonuçlanır. Bu yüzden temel fonksiyonlarının toplamı yirmi dörtten ($2p_x, 2p_y$ ve $2p_z$ 'nin her biri için beş p-tipi ilkel Gaussian ve dokuz s-tipi ilkel Gaussian) dokuz'a indirgenir. Bu indirgeme bilgisayarın hesaplama süresini büyük ölçüde azaltır. Çünkü değerlendirilen iki-elektron integrallerinin tamamı temel fonksiyonlarının sayısının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır ve kısaltma yüksek dereceli terimlerin sayısını azaltmıştır.

Diğer kısaltma-gösterimleri değerli tasarruflar sağlar. 3-21G temel setinde [56] üç ilkel Gaussian'dan oluşmuş kısaltmış Gaussian'ların her biri iç kabuk atomik orbitalini temsil etmek için kullanılır. Her bir valans kabuk orbitali iki fonksiyon tarafından temsil edilir, biri iki primitivden kısaltmış Gaussian'ı ve diğeri tekli (ve genellikle işlek) ilk olarak atomlar üzerine önceden tasarlanmış SCF hesaplamasında optimize edildi. Kısaltmış setler daha sonra moleküler hesaplamada kullanıldı. 6-31G* temel seti split-valans 6-31G temel setine hidrojen'den başka her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda polarizasyon fonksiyonu ekler. Ek polarizasyon fonksiyonu, 6-31G**deki diğer yıldız her bir hidrojen atomu için üç p-tipi polarizasyon

fonksiyonlarının setinin 6-31G*’a eklenmesini gösterir. Sınırlı temel setin kullanımından kaynaklanmış olan hesaplamaların eksikliğine ek katkı, zayıfça bağlı iki sistemin etkileşim enerjisinin hesaplamasında belirtilebilen temel set süper pozisyon hatasıdır. Örneğin, hidrojen florür’ün ikili oluşturmasını karakterize eden enerjileriyle ilgilendiğimizi ve etkileşme enerjisini dimerlerin etkileşme enerjisi ile birbirinden sonsuz uzaklığa ayrılmış monomerlerin enerjileri arasındaki fark olarak aldığımızı farz edelim. Biri, örneğin hidrojen flouride içindeki her bir hidrojen atomu için 6-31G temel seti kullanılırsa, dimerin dört atomunun her biri üzerine 6-31G temel setinin uygulanması gerektiği açıkça görülür. Bununla beraber, hayali bir hidrojen flouride molekülünün her birinin enerjisi hesaplandığında ψ ’yi her bir elektronik konumsal orbital tanımlamak için sadece iki atomlu temel set fonksiyonu kullanılır. Diğer taraftan, dimerdeki elektronlar dört atomun tamamını temel set fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuş orbitalleri ile bağlantılıdır. Başka bir deyişle, ikili molekül (dimer) için temel set, monomer için olandan daha geniştir ve temel setlerin bu genişletilmesi, ayrılmış monomerlere oranla bağlantısız ikili moleküllerin ayırma enerjisini de fiziksel olmayan bir düşme sonucunu verir. Temel set süper pozisyon hatayı düzeltmek için kullanılan yaygın bir metot denkleştirme düzeltmesidir [57]. Bu işlemde monomer sistemlerin enerjileri ikili moleküller için kullanılan tam temel set kullanılarak hesaplanır. Örneğin, hidrojen flouride ikili molekül durumunda, tek bir molekülün enerjisi hesaplanacağı zaman, birileri dimerdeki diğer iki çekirdeğin denge durumu pozisyonlarına karşılık gelecek olan uzaydaki iki noktaya merkezlenmiş aynı temel set fonksiyonlar olduğu kadar monomerin her bir çekirdeği için temel fonksiyonları da kullanabilecektir.

3.9. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

3.9.1. Spektroskopi olarak magnetik rezonans

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Magnetik Rezonans spektroskopik olarak, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer.

Spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlmeye götürür. Bu nedenle, magnetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Magnetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur.

Nükleer Magnetik Rezonans Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye ki başarısı onu, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

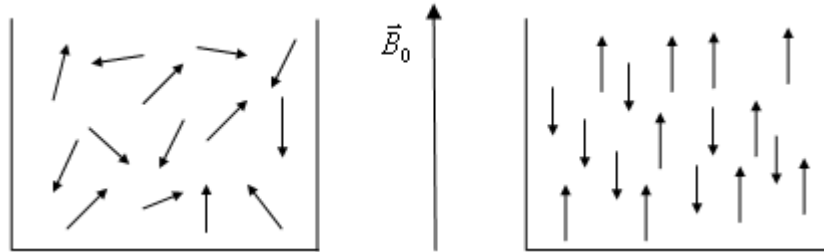
Başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan, magnetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç olmuştur. Gerçekte, magnetik rezonansın diğer spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

NMR'ın tıpta bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış magnetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR Görüntüleme ya da NMR Tomografi Tekniği olarak tanımlanmaktadır. Bu teknik bugün, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanan bir tekniktir [58].

3.9.2. Nükleer magnetik rezonansın temel ilkeleri

Magnetik rezonans, magnetik momentleri ve açısal momentumu olan magnetik sistemlerde bulunan bir olaydır. Magnetik rezonansın fizikle kaynaşmasının nedenlerinden biri atomik düzeyde süreçler üzerine bilgi verme yeteneğidir. Çoğu çekirdek spine (I) sahiptir ve bunun sonucu olarak da açısal momentuma (\vec{I}) ve magnetik momente ($\vec{\mu}$) sahip olur.

Magnetik çekirdek denilen ve kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi magnetik alanını yaratan (proton, ^1H vb.) özelliklere sahip bu çekirdeklere dışarıdan bir \vec{B}_0 magnetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Magnetik bir çekirdek bir dış magnetik alana konulduğunda çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönetime sahip olur. Şekil 3.6'da belirtilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.



Şekil 3.6. a) Magnetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri, (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış magnetik alandaki davranışı.

Çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni (çekirdek spin kuantum sayısı I ile gösterilmek üzere)

$$I_z = m_I(\max)\hbar \quad (3.42)$$

şeklinde yazılabilir. Spinlerine göre, çekirdekler sınıflandırılabilir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur ($I=0$). Bu çekirdeklere magnetik rezonans gözlenmez.

$I = 1/2$ spinine sahip olan çekirdekler için ^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ; $I = 1$ spinine sahip olan çekirdekler için ^2H , ^{14}N ; $I > 1$ olan çekirdeklere de ^{10}B , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{35}C örnek olarak verilebilir.

Magnetik moment açısal momentumla doğru orantılıdır ve aralarında

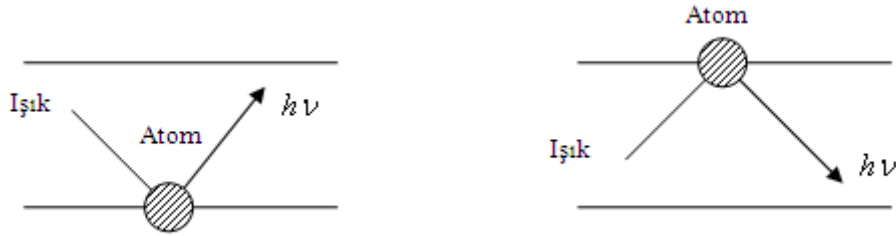
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3.43)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada γ jromagnetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir (H için $26753 \text{ s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler magnetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, magnetik alan içinde iki izinli yönelime sahiptir. Bu enerji seviyeleri arasındaki ΔE enerji farkı, bu farkı oluşturan ν frekanslı ışınının $\Delta E = h\nu$ eşitliğini sağlamasıyla oluşur. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik magnetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturur.

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelmektedir. Basit bir örnekle rezonans olayı şöyle açıklanabilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi öteki tarafından tekrarlanır. Yani, sarkaçlardan birisi durgun ve öteki hareketli ise hareketli tarafından durgun olana enerji aktarılır ve durgun olan da harekete koyulur. Sonra enerjisinin bir kesimini yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı sürer gider. Sarkaçların doğal frekansları birbirine eşit oldukları zaman, aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans denir.

Kuantum mekaniğinde, ışık ile maddenin etkileşmesi rezonansa örnek olarak verilebilir. Bu durumda atom ile elektromagnetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülür. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilir. O halde elektromagnetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman, bu kuantum mekanişel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromagnetik

alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromagnetik alana enerji aktarılır. Bunlardan ilkinde enerji soğurulması ve ikincisine de enerji salınması denir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurulması

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisinde ν rezonans frekansının değeri rf (radyo frekans) bölgesine karşılık gelmektedir.

Magnetik moment $\vec{\mu}$ 'nin uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi Hamiltoniyen (\hat{H}) işlemcisi olarak karşımıza çıkar ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.44)$$

şeklinde yazılır. Denklemde μ yerine eşiti 3.42 ve 3.43 denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (3.45)$$

elde edilir. Burada \vec{I} , kuantum mekaniksel bir işlemci olarak yorumlanmaktadır. \vec{I} 'in büyüklüğü $|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ şeklindedir.

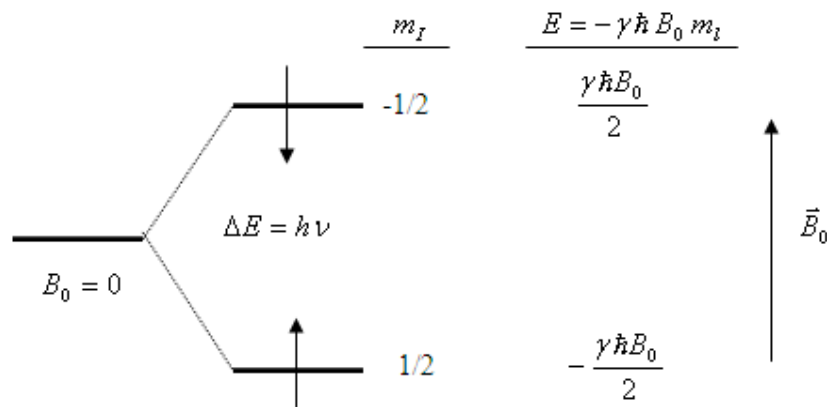
Uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanı z eksenindedir ve çekirdek spininin z bileşeni $I_z = m_I \hbar$ şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_l \quad (3.46)$$

hamiltoniyene karşılık gelen enerjili özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı ($E = h\nu$) rezonans şartı ile birleştirilirse $\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B$ 'den

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.47)$$

elde edilir. Magnetik spin kuantum sayısı olan m_l , toplam $2I + 1$ tanedir. O halde spin kuantum sayısı I olan çekirdek, magnetik alan içinde $2I + 1$ tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 3.8'deki çekirdek spin kuantum sayısı $1/2$ olan proton için iki enerji seviyesi vardır.



Şekil 3.8. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) magnetik alandaki enerji seviyeleri

NMR' da etkileşme hamiltoniyeni, sıvı ve katı maddeler için birçok terimden oluşur. Hareketli sıvılarda bu hamiltoniyen iki terimden ibarettir.

$$H = \Omega_1 I_z + 2\pi J_{1s} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3.48)$$

3.48 eşitliğinde birinci terim kimyasal kayma, ikinci terimde spin spin çiftlenim hamiltoniyenleridir. Zayıf çiftlenimli spin sistemleri için hamiltoniyen

$$H = \Omega_1 I_z + 2\pi J_{1s} \vec{I}_z \cdot \vec{S}_z \quad (3.49)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada, Ω_1 , I spini için Larmor frekansdır [58,59].

3.9.3. Boltzmann dağılımı

Magnetik alan içine yerleştirilen bir numunenin çekirdek nüfuslarının enerji seviyelerine göre dağılımı Boltzmann eşitliği ile öngörülmüştür. Basitlik açısından $I = 1/2$ olan çekirdeği göz önüne alarak; $m = +1/2$ 'ye karşılık gelen enerji seviyesi (α), $m = -1/2$ karşılık gelen enerji seviyesi ise (β) olarak kabul edilirse söz konusu sistem için Boltzmann eşitliği

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (3.50)$$

şeklinde dir. Burada n_α ve n_β ; α ve β enerji seviyelerindeki çekirdek sayısı, T sıcaklık, k ise ($k=1.38.10^{-23}$ J.K⁻¹) Boltzmann sabitidir. 3.42, 3.43 ve 3.46 eşitlikleri kullanılarak 3.47 eşitliğinden

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = e^{-\hbar B_0/kT} = e^{-2\mu B_0/kT} \quad (3.53)$$

elde edilir. NMR için en geniş magnetik alan aralıkları elverişli olsa bile enerji seviyeleri sadece milikaloriler mertebesinde ayrılmaktadır. Bu nedenle üstel ifade son derece düşük sıcaklıklar haricinde çok düşük değerler almaktadır. Böylece yüksek sıcaklık yaklaşıklığı olarak $e^{-x} \approx 1 - x$ alınırsa Boltzmann dağılımı

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \frac{2\mu B_0}{kT} \quad (3.54)$$

şeklinde olur. Son belirtilen durum için termal dengede alçak seviye enerjili çekirdeklerin sayısı sadece az bir miktar yukarı seviyedekilerden fazladır. Örneğin

oda sıcaklığında 1.4'lük magnetik alandaki protonun ΔE değeri 0.021 J.mol^{-1} 'dir ve alçak seviye enerjili çekirdek sayısının yukarı seviyedekilerin sayısını bir miktar aşması geçiş halini belirler [60].

3.9.4. Kimyasal kayma

Yalıtılmış çekirdekler için (3.47)'ye göre rezonans frekansı $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$ şeklindedir; ancak çekirdekler yalıtılmayacağından rezonans frekansında bir kayma meydana gelecektir. Bu kayma NMR spektroskopisinde “kimyasal kayma” olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma elektronlarca oluşturulan magnetik perdelemeye (Dış magnetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalması) doğar. Bir sistem üzerine uygulanan \vec{B}_0 dış magnetik alanı, küresel yapıdaki elektron dağılımında kutuplanma oluşturur. Bu da molekül içinde bir akım doğmasına ve Lenz kanunu gereği Şekil 3.9'daki gibi \vec{B}_0 'ın doğrultusuna zıt küçük bir \vec{B}' magnetik alan oluşmasına neden olur.

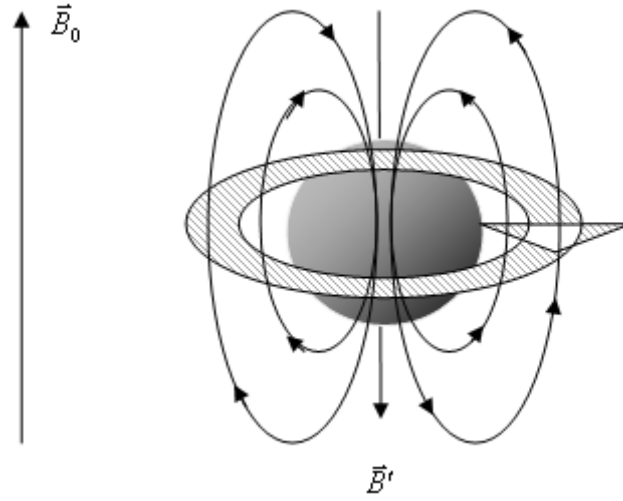
Böylece çekirdeğin göreceği magnetik alanın büyüklüğü $\vec{B}_{\text{çek}} = \vec{B}_0 - \vec{B}'$ şeklinde olacaktır. Bu eşitlik;

$$\vec{B}_{\text{çek}} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \quad (3.55)$$

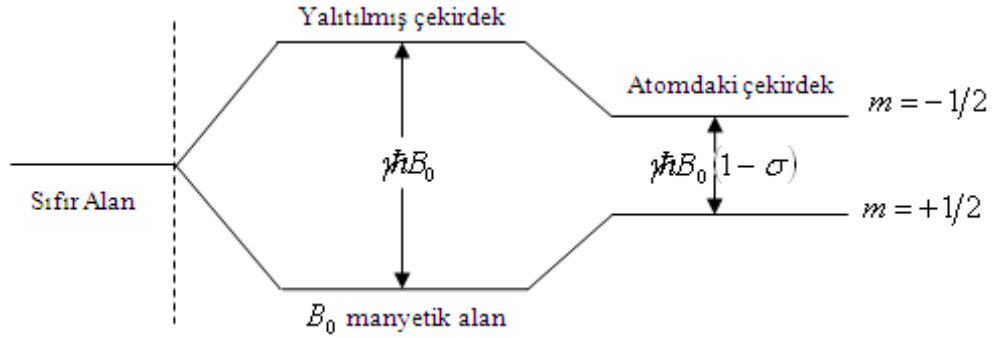
biçiminde verilebilir. 3.55'te σ , \vec{B}' ve \vec{B}_0 arasındaki orantı sabitidir ve perdeleme sabiti olarak isimlendirilir. Bu sonuca göre 3.54'deki rezonans şartı;

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (3.56)$$

şeklinde yazılır. Bu sonuca göre Şekil 3.10'dan da anlaşılacağı gibi atomdaki çekirdeğin rezonans frekansı saf çekirdeğinkinden farklıdır.



Şekil 3.9. Uygulanan \vec{B}_0 magnetik alan sonucu elektronlar bu alana zıt yönde bir \vec{B}' alan oluşturur [61]



Şekil 3.10. 1/2 spinli bir çekirdeğin yalıtılmış ve yalıtılmamış durumlardaki enerji seviyeleri [61]

σ perdeleme sabiti kimyasal kaymanın elverişli olmayan bir ölçüsüdür. Bu nedenle kimyasal kaymayı, ilgili çekirdek (ν) ile seçilecek bir referans çekirdek (ν_{ref}) arasındaki rezonans frekansının farkı olarak ifade etmek daha uygundur. Bu fark NMR cihazının alan şiddeti ile orantılı olarak değişecektir. Tüm cihazlar için geçerli olan sabit kimyasal kayma ifadesi $\nu - \nu_{ref}$ 'ın cihazın çalıştığı sabit frekansa bölünüp, 10^6 sayısı ile çarpılmasıyla elde edilir. Böylece kimyasal kayma (ν_{cihaz}), cihazın çalıştığı frekans olmak üzere

$$\delta = \frac{v - v_{ref}}{v_{cihaz}} \cdot 10^6 \quad (3.57)$$

olarak yazılmaktadır.

Bir magnetik alan molekülde iki çeşit elektrik akımına (diamagnetik ve paramagnetik akımlar) neden olabilir. Diamagnetik bir maddede bir dış alan tarafından meydana gelen mıknatıslanma bu alana zıt yönde oluşur. Paramagnetik maddede ise bu alan aynı yönde oluşur. Yani, diamagnetik ve paramagnetik akımlar zıt doğrultuludurlar ve sırayla perdeleme yapar ve perdelemenin kalkmasını sağlarlar. Bu nedenle perdeleme sabiti diamagnetik ve paramagnetik katkılarla

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (3.58)$$

şeklinde verilebilir. Burada σ_d pozitif, σ_p negatiftir. Çekirdek perdelemesine şu terimlerden katkı gelir: σ = Yerel diamagnetik perdeleme + yerel paramagnetik perdeleme + uzak akımlardan kaynaklanan perdeleme + diğer perdeleme kaynakları

Buradaki ilk iki terim, çekirdeğe çok yakın elektronlardan kaynaklanır. Üçüncü terim diğer komşu çekirdeklerin etrafında dönen elektronlardan kaynaklanır. Son terim ise elektrik alan kaymaları, hidrojen bağı, çözeltili kaymaları, çiftlenmemiş elektronlar gibi etkilerden kaynaklanır.

Kimyasal kayma yerel diamagnetik akımlardan gelen katkılar ve çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar yüksek katkılı olursa perdeleme de o kadar etkili olur [61].

3.9.5. Spin-Spin çiftlenimi

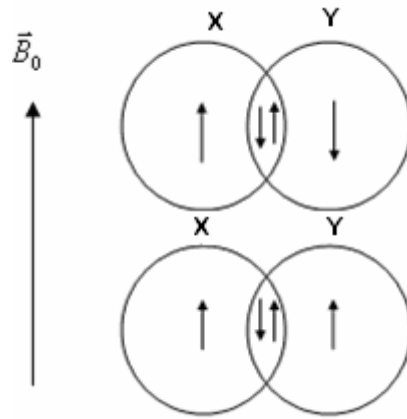
NMR spektroskopisinde kimyasal kaymanın yanı sıra spin-spin etkileşmesinde belirleyici rol oynadığı gözlemlenmektedir. Uygulanan dış magnetik alan B_0 'dan

bağımsız olan çekirdekler arasındaki bu magnetik etkileşmeler, skaler çiftlenim, J çiftlenimi yada spin-spin çiftlenimi olarak bilinmektedir.

Herhangi iki çekirdek arasındaki etkileşim şiddeti, çiftlenim sabiti J ile tanımlanır. J her zaman frekans birimlerinde verilir. Genelde spin çiftlenim bilgisi uzaydan değil elektronlarla kimyasal bağlar üzerinden aktarılır. Örnek olarak $I = 1/2$ çekirdek spinine sahip X ve Y gibi kimyasal bağ ile bağlı iki çekirdek göz önüne alınabilir. X çekirdeğinin spin durumunun dış magnetik alana paralel, Y çekirdeğinin ise paralel veya anti-paralel durumda olduğu düşünölsün (Şekil 3.11). X ve Y arasındaki bağın elektron çifti göz önüne alındığında Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spin durumları birbirleriyle anti-paralel olmalıdır. Elektronlar konumu sabit tanecikler olmasa bile yüksek olasılıkla bir elektronun X, diğer elektronun ise Y çekirdeği civarında olduğu kabul edilebilir.

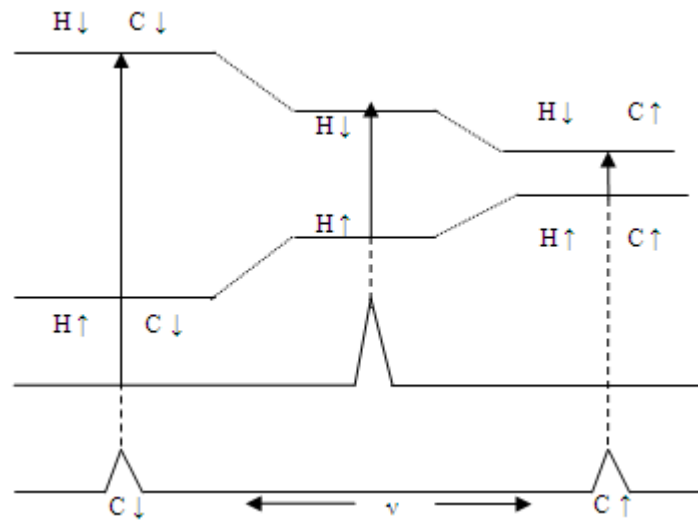
X ve Y çekirdek spinlerinin anti paralel olduğu bir molekülde X çekirdeği ve yanındaki elektronun ve Y çekirdeği ve onun yanındaki elektronun kararlı etkileşimi söz konusudur. Bu da X ve Y çekirdeklerinden oluşan sistemin enerjisinin çiftlenmiş elektronlarca düşüröldüğü anlamına gelmektedir. X ve Y çekirdek spinlerinin paralel olduğu durumda ise X çekirdeği ve yanındaki elektron enerji bakımından kararlı, diğer elektron ve çekirdek daha kararsızdır ve sistemin enerjisi etkileşim olmadığı duruma göre daha fazladır.

X çekirdeği rezonansa geldiğinde spin yönelimini \vec{B}_0 'a göre tersine çevirir ve geçiş enerjisi Y çekirdeğinin ilk yönelimine bağlı olduğundan iki spektral çizgi doğar. Bunlar arasındaki frekans farkı X ve Y arasındaki etkileşimle orantılıdır. Çiftlenim etkileşim enerjisi küçüktür ve iki çizgi birbirine yakındır. Bu da moleküllerin NMR spektrumlarının ikililerden veya daha fazla çekirdek sistemleri için çoklu yarılmalardan oluştuğu sonucunu vermektedir.



Şekil 3.11. Spin-spin çiftleniminin bağ yapan elektronlar üzerinden şematik gösterimi XY molekülü anti-paralel (üstte) ve paralel (altta) çekirdek spin durumunda. Kalın oklar çekirdek, ince oklar elektron spin yönelimlerini temsil etmektedir

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ molekülünde spin spin çiftlenimi NMR çizgilerinin yarılmasına neden olmaktadır. Bu çizgilerin şiddetleri ve alanları farklıdır. Örneğin etanolde CH_2 , CH_3 çevresinden dolayı 4'e, CH_3 'de CH_2 çevresinden dolayı 3'e yarılr. Bu yarıma sayısı komşu çekirdek sayısı ve çekirdeğin spin kuantum sayısı ile bulunur ve $2nI + 1$ değerindedir. Burada n, aynı kimyasal çevreye sahip etkileşilen çekirdek sayısı ve I ise etkileşilen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır. CH_2 'nin 4'e yarılan spektrumunun şiddet oranı 1:3:3:1, CH_3 'ün 3'e yarıma spektrumunun şiddet oranı ise 1:2:1 şeklindedir. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için içinde ^{13}C bulunan format iyonu (HCO_2^-)'ye bakılabilir.



Şekil 3.12. $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ skaler çiftleniminin $\text{H}^{13}\text{CO}_2^-$ nin enerji seviyeleri üzerindeki etkisi Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. İkili yarılmaları $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ spin çiftlenim bilgisini verir

$H^{13}CO_2^-$ biri 1H ve diğeri ^{13}C olmak üzere iki tane magnetik çekirdek vardır ve bunların her birinin spini $1/2$ dir. Proton ve karbon NMR spektrumlarında iki çizgi vardır. Dublet yarılması $^1H-^{13}C$ spin-spin çiftlenim şiddetini verir ve hem proton hem de karbon NMR spektrumunda aynıdır. 1H ikiye yarılr; Şekil 3.12’de görüldüğü gibi ^{13}C çekirdeği $m = +1/2 (C \uparrow)$ durumunda olursa 1H ’in konumundaki magnetik alan dış alan ile zıt yönlüdür ve 1H rezonansını daha düşük bir frekansa kaydırır, $m = -1/2 (C \downarrow)$ durumunda ise yerel alan protondaki alanla aynı yönlüdür ve rezonansı daha yüksek bir frekansa kayar. Kısaca bir $C \uparrow$ karbonu protonu perdeler ve $C \downarrow$ karbonu perdelemeyi kaldırır. Böylece 1H ikilisinin iki bileşeni iki çeşit $H^{13}CO_2^-$ molekülüne karşılık gelir. $C \uparrow$ ve $C \downarrow$ karbon çekirdeğinin iki yönelimi arasındaki enerji farkı kT sıcaklık enerjisine karşın küçük olduğundan iki çeşit $H^{13}CO_2^-$ özdeşdir ve 1H ikilisinin iki bileşeni aynı şiddetlidir.

Spin-spin çiftlenimleri kuvvetli ve zayıf çiftlenim olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Kuvvetli çiftlenimde spin-spin çiftlenim hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_X \vec{I}_Y \quad (3.59)$$

şeklindedir. X çekirdeği ile Y çekirdeğinin kimyasal kayma farkı spin-spin çiftlenimiyle karşılaştırıldığında çok küçükse zayıf çiftlenim mevcuttur. Zayıf çiftlenimler çekirdeğin z bileşenleri arasında oluşur. Bu durumda da spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni,

$$\hat{H}_J = 2\pi J \vec{I}_z(X) \vec{I}_z(Y) \quad (3.60)$$

şeklindedir. Öte yandan

$$E = hJ_{XY} m_X m_Y \quad (3.61)$$

şeklindedir ve 3.61 denkleminde m_X ve m_Y iki çekirdeğin magnetik kuantum sayıları, J_{XY} ise spin-spin çiftlenim sabitidir.

Eğer anti-paralel çekirdek spinlerinin enerjileri baskın ise $J_{XY} > 0$, paralel spinlerin enerjileri baskın ise $J_{XY} < 0$ 'dır. NMR için seçim şartı $\Delta m = \pm 1$ şeklindedir ve bu 3.61 ile birleştirilirse XY etkileşiminde, X spininin NMR frekansı $-J_{XY}m_Y$ kadar yer değiştirir. Denklem 3.56 dikkate alınarak X spini için rezonans şartı

$$\nu_X = \frac{\gamma_X B_0 (1 - \sigma_A)}{2\pi} - \sum_{Y=X} J_{XY} m_Y \quad (3.62)$$

olur. Burada X ile etkileşen tüm Y spinleri üzerinden toplam alınır [62-64].

BÖLÜM 4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

4.1. Infrared Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir. N₂, O₂, Cl₂ gibi homonükleer ve CCl₄ gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını soğurur ve infrared spektrumu verirler. Homonükleer ve CCl₄ gibi simetrik moleküller infrared ışınını soğuramazlar, çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. Infrared ışınlarını soğuran maddelere infrared aktif maddeler denir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir [65, 66].

4.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik

Klasik teoriye göre; bir molekül, ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini $\bar{\mu}$ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde $(\bar{\mu}_x, \bar{\mu}_y, \bar{\mu}_z)$ üç bileşenli bir vektördür. Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentinin titreşim genliği bütün ϕ titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu yakınında $\bar{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial \phi_k^2} \phi_k^2 \right] + \dots \quad (4.1)$$

4.1'de k ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla ϕ_k 'nin birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda $\bar{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left[\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right]_0 \phi_k \quad (4.2)$$

Klasik teoride bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için şart, o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olmasıdır. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

olmalıdır [67].

4.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik

Kuantum mekaniğine göre $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ve dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş dipol momenti

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (4.4)$$

şeklinde tanımlanır. 4.4 ifadesinde $\bar{\mu}_{nm}$; n . ile m . titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışınımın soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bileşene sahiptir. $\psi^{(n)}$; üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\bar{\mu}$; elektriksel dipol moment vektörü (operatörü), $d\tau$; ise hacim elemanıdır. Eşitlik 4.2'deki μ değeri eşitlik 4.4'de yerine konursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left[\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} d\tau \right] \quad (4.5)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve 4.5 denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir, çünkü m . düzeyinden n . düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılı olduğu için elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlemlenebilir.

Genel olarak m . ve n . düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1) \psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (4.6)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1) \psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (4.7)$$

4.6 ve 4.7, 4.5 deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\int \left(\prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left(\prod_k \psi_k^{(m)} \right) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} d\phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} d\phi_2 \dots \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} d\phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} d\phi_{k+1} \quad (4.8)$$

şeklinde olacaktır. 4.8 eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ 'in ortogonal olabilmesi için k 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. m . düzeyinden n . düzeyine geçiş durumu ancak $n - m = 1$ ($n = \text{tek}$, $m = \text{çift}$) olması durumunda mümkündür. Yani ν_k frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece k modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrisinden yararlanılabilir. İntegral ifadesine, herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Taban titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu $\psi^{(m)}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tüm simetriktir. Üst uyarılmış titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga $\psi^{(n)}$ ise ϕ_k ile aynı simetri türünde olduğunda infrared aktiflik söz konusu olur. Sonuç olarak;

$$\bar{\mu}_{nm} = (\delta\bar{\mu}/\delta\phi_k)_0 \int \psi^{(n)} \phi \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (4.9)$$

elde edilir. 4.9'da $\bar{\mu}_{nm} \neq 0$ olması durumunda geçiş vardır. Infrared de bir ışınımın soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir.

Infrared spektroskopisi; dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Infrared spektral bölge

Bölge	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	Enerji (E)
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \cdot 10^{14}$ - $1.2 \cdot 10^{14}$	10-37 Kcal/mol
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1.2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1-10 Kcal/mol
Uzak IR	50-1000	200-10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0.1-1 Kcal/mol

12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı yakın infrared bölge (near infrared) denir. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki bölgeye orta infrared bölge (infrared) denir. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki bölgeye uzak infrared bölge (far infrared) denir. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir [68-70].

4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yayla bağlı olduğu varsayılır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. İki atomlu bir molekülün şekli

4.2.1. Harmonik titreşici modeli

Harmonik titreşici modelinde bu yay esnek olarak hareket eder. Atomlar denge noktasından (R_c) kadar uzaklaştığında iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar. Denge noktası civarındaki $x = R - R_c$ küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 + \dots \quad (4.10)$$

4.10 eşitliğindeki 0 alt indisi $x=0$ denge noktasındaki türevleri göstermektedir. $V(0) = 0$ alınabilir. Moleküler potansiyel eğrisi minimuma gittiği için denge noktasında birinci türev de sıfırdır. Denge noktası civarındaki küçük yer değiştirmeler için üçüncü türev ihmal edilebilir. Yalnızca x^2 'ye bağlı terim kalmıştır. Böylece potansiyel enerjiyi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (4.11)$$

k sabitinin değerini böyle gösterebiliriz.

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right)_0 \quad (4.12)$$

m_1 ve m_2 kütleli iki atomlu molekülün hamiltoniyenini aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.13)$$

Buradaki hamiltoniyeni bir toplam şeklinde yazabiliriz. İlk terim kütle merkezi sisteminin hareketini, ikinci terim de bağıl hareketi gösterir. Böylece μ etkin kütle olmak üzere hamiltoniyeni aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (4.14)$$

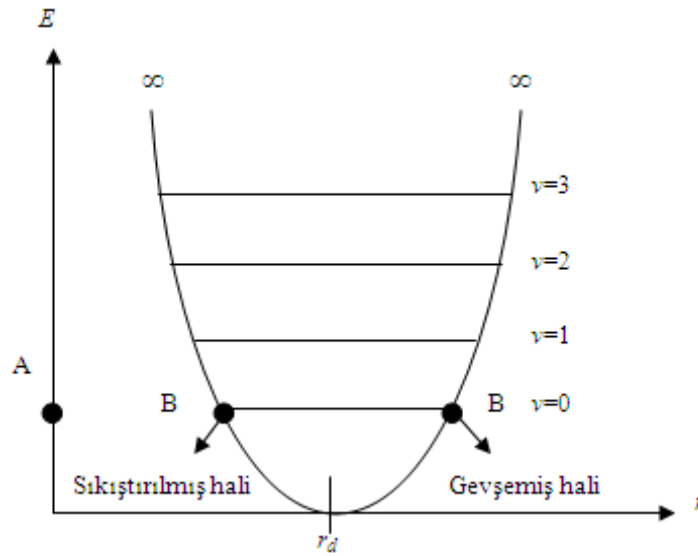
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (4.15)$$

Hareketin daha hafif atom tarafından daha kuvvetli hissedildiğini varsayıldığında; $m_1 \gg m_2$ olduğunda $\mu \approx m_2$ 'dir. Bu yüzden μ daha hafif olan parçacığın kütlesine eşittir. Parabolik potansiyel enerjili bir hamiltoniyen harmonik osilatör karakterinde olduğundan harmonik osilatör için olan çözümlerden yararlanarak enerji düzeyleri bulunabilir:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (4.16)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ değerlerini alabilen titreşim kuantum sayıdır. Şekil 4.2’de gösterildiği gibi harmonik yaklaşıklıkta enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve $h\nu$ değer kadardır. Harmonik yaklaşıklıkta molekülün sonsuz uzunluktaki bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür. Buna göre molekül hiçbir zaman atomlarına ayrılamaz. Bunun için harmonik yaklaşıklık molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermez [43].



Şekil 4.2. Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri

4.2.2. Anharmonik titreşici modeli

Harmonik titreşici modelinde moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtığımızda kuadratik terimleri ihmal etmiştik, bu yalnızca bir yaklaşımdır. Aslında gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından itibaren olan büyük uzaklıklarda önemlidir ve bu sebeple harmonik yaklaşıklık gerçek molekülün enerji seviyelerini bize vermez. Anharmonik yaklaşıklık bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanılır.

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\} \quad a = \left(\frac{k}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle bağlı bir sabittir. Hamiltoniyen işlemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titreşim enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \chi_e \quad (4.19)$$

$$\omega \chi_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu} \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.20)$$

4.20 ifadesinde χ_e anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ($n = 0, 1, \dots, n_{\max}$) (Şekil 4.3).

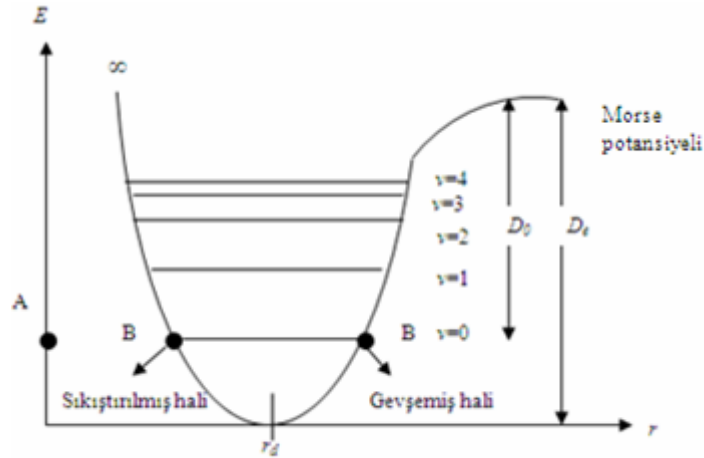
$$n_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar \omega / 2} - \frac{1}{2} \quad (4.21)$$

bulunur. Sıfır nokta enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (4.22)$$

elde edilir. Ayrışma enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$D_0 = D_e - E_0 / hc \quad (4.23)$$



Şekil 4.3. Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri

4.3. Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir; fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N - 6$ tane (molekül lineer ise $3N - 5$) temel titreşim elde edilir [71]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N - 1$ bağ gerilmesi, $2N - 5$ açılı bükülme (lineer ise $2N - 4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi $3N - 6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [66].

4.3.1. Gerilme titreşimleri (Stretching): ν

Bağın kendi eksenine doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu

tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ ν ” ile gösterilir. Simetrik ve asimetric (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

4.3.1.1. Simetrik gerilme: ν_s

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısılması hareketidir (Şekil 4.4(a)). “ ν_s ” ile gösterilir.

4.3.1.2. Asimetrik (anti-simetrik) gerilme: ν_a

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır (Şekil 4.4(b)). “ ν_a ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksek enerjilidir.

4.3.2. Açık bükülme (bending) titreşimleri: δ

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğraması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ δ ” ile gösterilir (Şekil 4.4(c)). Molekül grupları için açık bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

4.3.2.1. Makaslama (scissoring): ρ_s

Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (Şekil 4.4(d)). “ ρ_s ” ile gösterilir.

4.3.2.2. Sallanma (rocking): ρ_r

Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ ya da iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (Şekil 4.4(e)). “ ρ_r ” ile gösterilir.

4.3.2.3. Dalgalanma (wagging): ρ_w

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (Şekil 4.4(f)). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ ρ_w ” ile gösterilir.

4.3.2.4. Kıvrırma (twisting): ρ_t

Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ ρ_t ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (Şekil 4.4(g)).

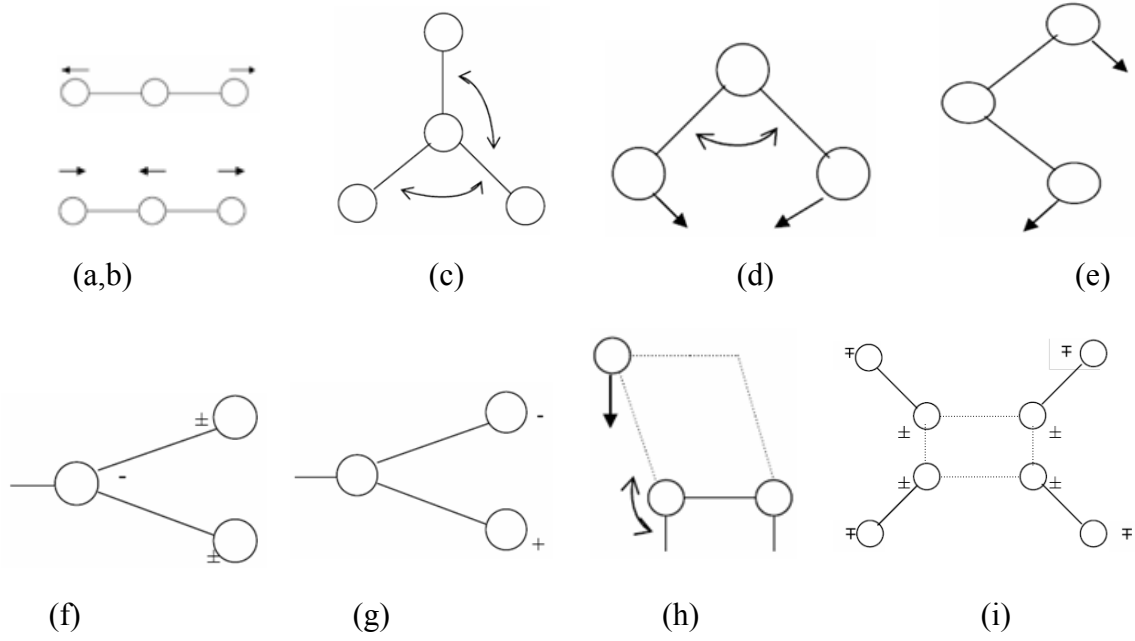
4.3.2.5. Burulma (torsion): ρ_τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (Şekil 4.4(h)). “ τ ” ile gösterilir.

4.3.3. Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): γ

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ γ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir. Şekildeki (+) ve (-), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 4.4(i)).

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküllerin çoğu oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu sebeple bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bantları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları da bulunur.



Şekil 4.4. Molekül titreşim türleri [72]

(a) Simetrik gerilme (b) Asimetrik gerilme (c) Açık bükülmesi (d) Makaslama (e) Sallanma (f) Dalgalanma (g) Kıvrırma (h) Burulma (i) Düzlem dışı açı bükülmesi

Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2\nu, 3\nu$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır.

Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanılan grup frekanslarıdır. İzotropik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

4.4. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu farklı moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir. Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [73]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-CH_3$, $C=O$) veya ağır atomlar ($\equiv C-Br$, $\equiv C-F$) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar.

Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) titreşim hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu sebeple gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir. Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu farklı moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişmeler söz konusudur. Tablo 4.2'de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Moleküllerin normal titreşimlerini, iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

Tablo 4.2. Bazı grup frekansları [74]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm^{-1})
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962 \pm 10 ve 2872 \pm 5
-CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926 \pm 10 ve 2853 \pm 10
-C \equiv C gerilme	ν (CC)	2260-2100
-C \equiv N gerilme	ν (CN)	2200-2000
-C \equiv O gerilme	ν (CO)	1800-1600
-NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	ρ_r (CH ₃)	1150-850
-S=O gerilme	ν (SO)	1080-1000
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	650-800

4.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [75].

4.4.1.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel çiftlenim (coupling) bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Bu etkiye örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO₂'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO₂ molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} 'de bir

pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki $\text{C}=\text{O}$ bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu bağ etkisinde önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Mesela, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik etki bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağı elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [76].

4.4.1.2. Molekül dışı etkiler

Madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Bu nedenle bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Madde sıvı halde ise molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Sıvı haldeki etkilenmeler dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin; aseton molekülünün $((\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{O})$ gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm^{-1} , aynı titreşimin sıvı haldeki frekansı 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [75]. Bunun sebebi sıvı haldeyken dipol olan iki $\text{C}=\text{O}$ grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır.

Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [77].

Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Hidrojen bağı ile etkilenme bir molekülün A–H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A–H...B). A; hidrojenenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm^{-1} 'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bu asitler polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O–H bağının titreşim dalga sayısını, $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'den $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'e yaklaşık 1000 cm^{-1} kadar düşürür. Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O–H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir.

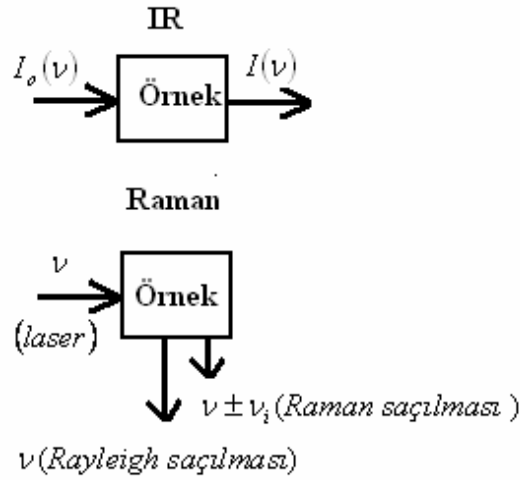
Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A–H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A–H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A–H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde ($\text{R-NH}_2\text{C=O}$) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm^{-1} 'e düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm^{-1} 'de, parafin KBr içinde ise 1650 cm^{-1} gözlenmektedir, çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde $1620\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen N–H gerilme titreşimleri $1650\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ 'e yükselbilmektedir [75].

4.5. Raman Spektroskopisi

Bir ışımaya şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman ışımının bir kısmı, ortamdaki moleküller veya molekül yığınları tarafından, demet doğrultusundan, tüm açılara doğru

saçılırlar. Ortamdaki tanecikler moleküler boyutta ise demetin saçılan kısmı gözle fark edilmez. Bu tip saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Eğer ortam ışımının dalga boyu mertebesinde tanecik yığınları içeriyorsa, o zaman saçılma Tyndall olayı veya çözeltili turbiditesi şeklinde kendini belli eder.

1928'de Hintli Fizikçi C.V. Raman belli moleküller tarafından saçılan ışımının küçük bir kısmının dalga boyunun gelen demetinkinden farklı olduğunu, ayrıca dalga boyundaki bu farkın saçılmaya yol açan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu keşfetmiştir. Infrared spektroskopisi ve raman saçılmasının mekanizması Şekil 4.5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.5. Infrared Soğurma ve Raman saçılması'nın mekanizması [78]

Raman saçılmasının teorisi olayın infrared absorpsiyonda sözü geçen kuantlaşmış titreşimsel değişmeler tipinde olduğunu göstermiştir. Gelen ve saçılan ışımaların dalga boyları arasındaki fark orta infrared bölgedeki dalga boylarına karşılık gelmektedir. Çoğu kez belirli bir maddenin Raman saçılma spektrumu ile Infrared soğurma spektrumu birbirine benzer. Fakat bu iki spektrumun fiziksel temeli birbirinden farklıdır. Infrared bölgedeki fotonların infrared spektrumu elektronik temel durumdaki molekülün iki titreşim seviyesi arasındaki geçişi soğurmasıdır. Diğer taraftan Raman spektrumu ultraviyole, görünür ve yakın-IR ışığının sebep olduğu elektronik polarizasyonu içerir [78]. Bu sebeple Raman spektroskopisi ile

infrared spektroskopisi birbirinin tamamlayıcısıdır. Raman spektroskopisinin infrarede göre önemli bir üstünlüğü suyun interferense yol açmamasıdır. Gerçekten sulu çözeltilerin Raman spektrumları alınabilir [79].

4.5.1 Raman spektroskopisinin teorisi

Raman spektrumları, numune güçlü monokromatik ve görünür bölgede ışık veren bir kaynakla aydınlatılarak elde edilir. Aydınlatma sırasında saçılan ışımının spektrumu, uygun bir görünür bölge spektrofotometresi ile bazı açılarda (genellikle 90°) ölçülür. Pek çoğunda Raman çizgilerinin şiddetleri, kaynağınınin %0,01'i kadardır. Dolayısıyla bunların saptanması ve ölçülmesi bazı deneysel sorunlar yaratmaktadır [79].

Raman spektrumununun temeli temel klasik teori ile açıklanabilir. Frekansı ν elektrik alan şiddeti E olan bir ışık dalgası düşünelim. ν frekansında E değiştiği için biz

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (4.24)$$

yazabiliriz. Burada E_0 genliği ve t zamanı belirtir. Eğer bir çift atomlu molekül bu ışıkla uyarılırsa P dipol momentini

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (4.25)$$

indirgenir. Burada α bir düzeltme sabitidir. Eğer molekül ν frekansı ile titreştirilirse atom yer değiştirmesi q

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (4.26)$$

şeklindedir ve q_0 titreşimin genliğidir. Titreşimin küçük genlikleri için α , q 'nun bir lineer fonksiyonudur. Böylece,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (4.27)$$

yazılabilir ve α_0 denge pozisyonundaki polarizasyon ve $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ q 'daki değişime göre α 'nın değişim oranı denge durumunda hesaplanabilir. Eşitlik 4.25 ve 4.27 birleştirilirse

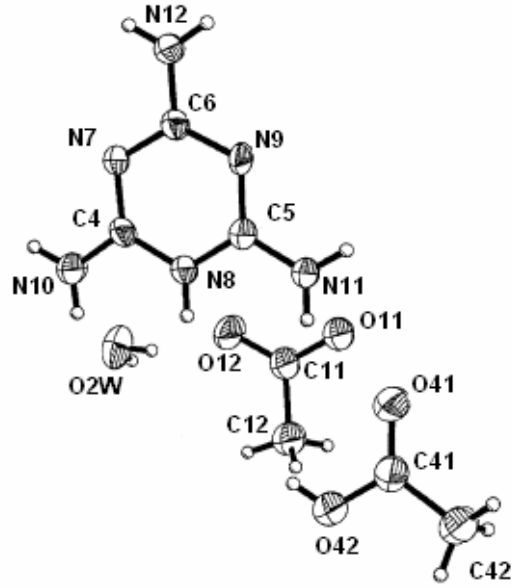
$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_i t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_i)]t + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)]t \} \end{aligned} \quad (4.28)$$

elde ederiz. Klasik teoriye göre, ilk terim ν (rayleigh saçılması) frekanslı ışık yayan bir titreşim dipolü tanımlar. İkinci terim $\nu + \nu_i$ (anti-Stokes) ve $\nu - \nu_i$ (Stokes) frekanslı Raman saçılmasını verir. Eğer $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ sıfırsa ikinci terim yok sayılır. Böylece titreşim boyunca polarizasyon değişmedikçe titreşim Raman aktif olmaz [78].

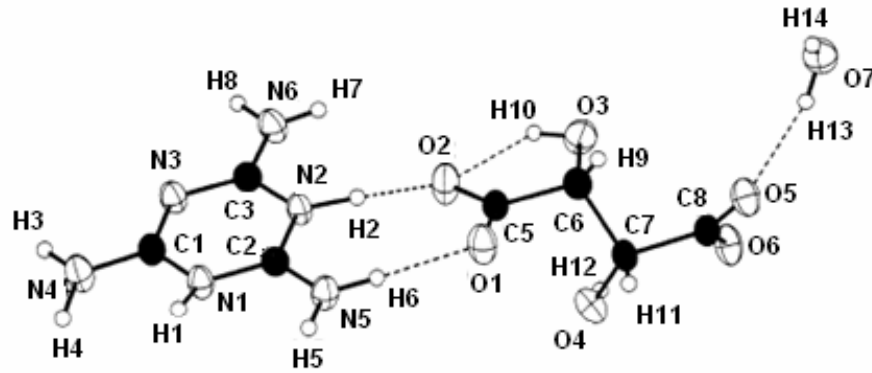
BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Giriş

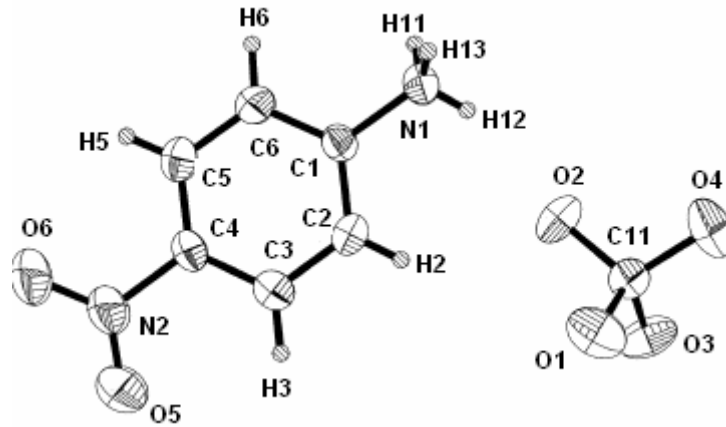
Bu tezde, melamin içeren üç farklı molekülün geometrik yapıları ve titreşim spektrumları teorik olarak incelendi. Tezde çalışılan moleküller sırasıyla 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat, Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat, p-nitroanilinyum perklorat kristali'dir. (Şekil 5.1, 5.2, 5.3)



Şekil 5.1. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı [17]



Şekil 5.2. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı [29]



Şekil 5.3. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel geometrik yapısı [80]

Bu moleküller taban durumunda şu aşamalardan geçirildiler:

(i) Moleküller sırasıyla 6-31++G(d), 6-31G(d) - 6-31++G(d,p) ve 6-31++G(d) temel setleri ile Hartree-Fock (HF) yöntemi ve yoğunluk fonksiyon teorisi DFT yöntemi olan B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) yöntemi kullanılarak molekülün kararlı yapıları bulundu ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$)) hesaplandı.

(ii) Bulunan yapısal parametreler deneysel parametrelerle simülasyon yapılarak karşılaştırıldı ve karşılaştırma grafikleri çizildi. Bu grafikler deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle ne kadar uyum içinde olduğunu gösterdi. Uyum grafiklerinde deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkın bir nedeninde deneysel sonuçların katı

fazda ve teorik sonuçların ise gaz fazında hesaplanmasından kaynaklandığı belirtilmelidir.

(iii) Tüm moleküllerin titreşim spektrumları Hartree-Fock (HF) yöntemi ve yoğunluk fonksiyon teorisi DFT yöntemi olan B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) yöntemi kullanılarak sırasıyla 6-31++G(d), 6-31G(d) - 6-31++G(d,p) ve 6-31++G(d) temel setleri kullanılarak hesaplandı.

(iv) Titreşim spektrumları yardımıyla moleküllerin temel titreşim tipleri tanımlandı ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel ve teorik spektrumların karşılaştırılması doğru tanımlama yapmakta oldukça önemli olduğundan yorumlara büyük katkıda bulundu.

(v) Bütün moleküllerin ^1H ve ^{13}C kimyasal kayma değerleri Hartree-Fock (HF) yöntemi ve yoğunluk fonksiyon teorisi DFT yöntemi olan B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) yöntemi kullanılarak uygun setlerle hesaplandı. Hesaplamalarda tüm değerler TMS (Tetrametilsilan) biriminde ppm (Milyonda bir kısım) değerinde verildi.

Çalışmamızda tüm moleküller önce uygun setlerle optimize edildi. Bu tezde tüm çalışmalar için yoğunluk fonksiyonu

$$E_{XC} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + a_cE_C^{LYP} + (1 - a_c)E_C^{VWN} \quad (5.1)$$

şeklinde elde edilir. Burada enerji terimleri Slater değiş-tokuşu, Hartree-Fock değiş-tokuşu, Becke'in değiş-tokuş fonksiyon ilişkisi, Lee, Yang ve Parr'ın doğrulanmış ilişki fonksiyonu gradyan ve Vosko'nun genel ilişki fonksiyonlarıdır [81].

Çalışmalarımızda titreşim frekansları hesaplamaları HF ve B3LYP yöntemleri ile hesaplandıktan sonra HF yöntemi için 0,89 ve B3LYP yöntemi için 0,96 uyum faktörleri ile çarpılarak titreşim frekansları tanımlandı. Bu tezde bütün hesaplamalar Gauss-View moleküler görüntüleme programı [82] ve Gaussian 03 paket programı [83] ile yapıldı.

5.2. Melaminium Asetat Asetik Asit Solvate Monohidrat Molekülünün Moleküler Yapısı ve Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi

Melamin asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel parametreleri daha önce çalışılmıştır [17]. Farklı hidrojen bağ sisteminden oluştuğu için çalışmamız da melamin asetik asit solvate monohidrat molekülünün yapısal parametreleri, titreşim frekansları, NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır.

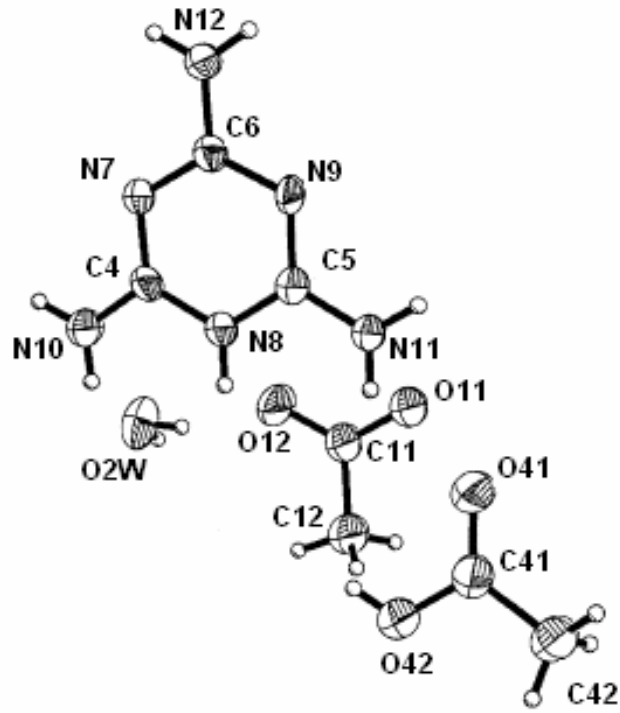
5.2.1. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri

Bu çalışmada ele alınan Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülü M. K. Marchewka tarafından sentezlendi ve yük analizi, IR ve X-Işını kırınımı yöntemleriyle tanımlandı [17]. Bu molekülün deneysel ve teorik geometrik yapısı Şekil 5.1 ve 5.4'te verilmiştir. Bu çalışmada molekül önce optimize edildi ve geometrik parametreleri ve titreşim frekansları HF ve DFT (B3LYP) yöntemlerinde 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün geometrik yapısı üç eksenli dik olmayan açılarla kesişen ve hücre boyutları $a = 6.858(\text{Å})$, $b = 12.427(\text{Å})$, $c = 15.307(\text{Å})$ ve yoğunluğu $V = 1260(\text{Å}^3)$ olan P_1 uzay grubundadır [13]. Molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları HF ve B3LYP metotları 6-31++G(d) temel seti ile hesaplanıp Tablo 5.1'de listelenmektedir. Aynı zamanda hidrojen bağ parametreleri Tablo 5.2'de verilmektedir. Molekül için bu hesaplanmış veriler deneysel verilerle karşılaştırılmaktadır. Gözlemlenen bazı bağ uzunlukları O11–C11(1.264(Å)), O12–C11(1.250 (Å)), C12–C11(1.478 (Å)), O41–C41(1.209 (Å)), O42–C41(1.320 (Å)), C41–C42(1.481 (Å)) ve bu uzunluklar HF yöntemi ile 1.2999(Å), 1.2086(Å), 1.5016(Å), 1.1856(Å), 1.3299(Å), 1.5103(Å); B3LYP yöntemi ile 1.2758(Å), 1.2668(Å), 1.5174(Å), 1.2133(Å), 1.3434(Å), 1.5216(Å) 6-31++G(d) temel seti kullanılarak hesaplandı. Bazı bağ açıları C4–N7–C6 (116.1 °), N7–C4–N8 (121.3 °), C5–N8–C4 (119.8 °), N9–C5–N8 (121.7 °), C5–N9–C6 (115.3 °), N9–C6–N7 (125.8 °) [13]. Bu bağ açılarını HF ve B3LYP yöntemleri ile 6-31++G(d) temel setini kullanarak 155.20°, 121.80°, 120.78°, 117.71°, 127.25° HF yöntemiyle; 115.65°, 121.68°, 118.59°, 121.86°, 115.44°, 126.72° B3LYP yöntemiyle hesaplandı. Diğer bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 5.1'de

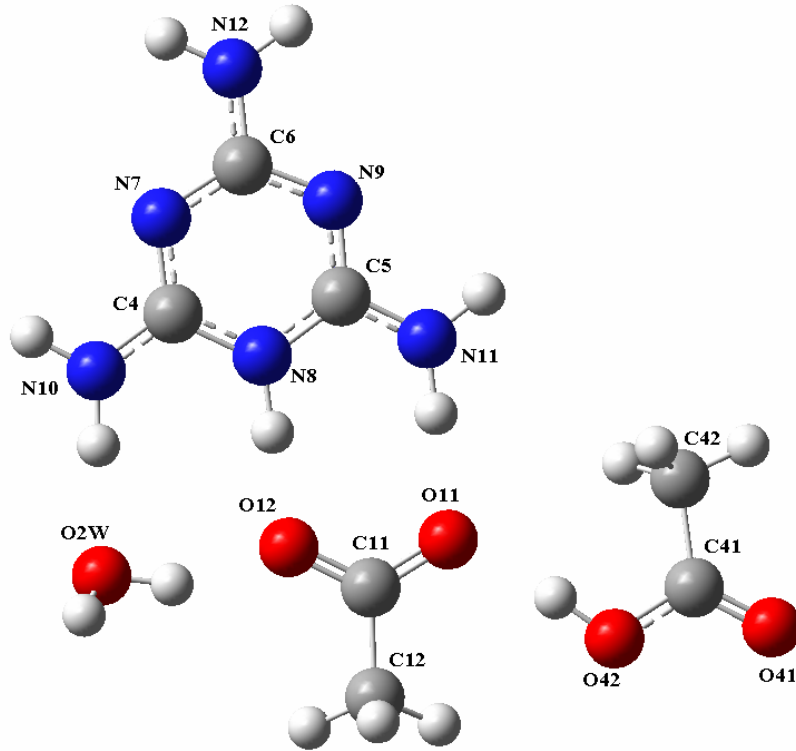
gösterilmektedir. Deneysel ve geometrik parametreler arasındaki ilişkiler bazı yöntemlerle elde edilmekte ve Şekil 5.5 ve 5.6'de verilmektedir. Şekil 5.5 ve 5.6'teki eşleştirme sonuçlarına göre B3LYP yöntemi bağ uzunlukları ve bağ açıları için deneysel sonuçlara daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Perpetu ve Janczak tarafından O-H...O, N-H...O ve N-H...N tipinde 20 hidrojen bağı bulunmuştur [13]. Bu hidrojen bağları Tablo 5.2'de gösterilmektedir. Çalışmamızda N-H...O ve O-H...O tipinde 5 hidrojen bağı hesaplandı. Bunlar N10-H...O2, N11-H...O11, O2-H...O12, N8-H...O12, O11-H...O42 olarak elde edildi. Fakat molekülün iki hidrojen bağının deneysel sonuçları literatürde verilmişti [13].

Tablo 5.1. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları

Parametreler	Deney[17]	Teori	
		HF	B3LYP 6-31++G (d,p)
Bağ uzunlukları(Å)			
O11-C11	1.264(2)	1.2999	1.2668
O12-C11	1.250(2)	1.2086	1.2758
C12-C11	1.478(3)	1.5016	1.5174
O41-C41	1.209(2)	1.1856	1.2133
O42-C41	1.320(3)	1.3299	1.3434
C41-C42	1.481(3)	1.5103	1.5216
Bağ Açıları (°)			
C4-N7-C6	116.1(2)	115.2013	115.6559
N7-C4-N8	121.3(2)	121.8035	121.6895
C5-N8-C4	119.8(2)	120.7853	118.5932
N9-C5-N8	121.7(2)	117.7103	121.8639
C5-N9-C6	115.3(2)	117.2423	115.4445
N9-C6-N7	125.8(2)	127.2551	126.7525



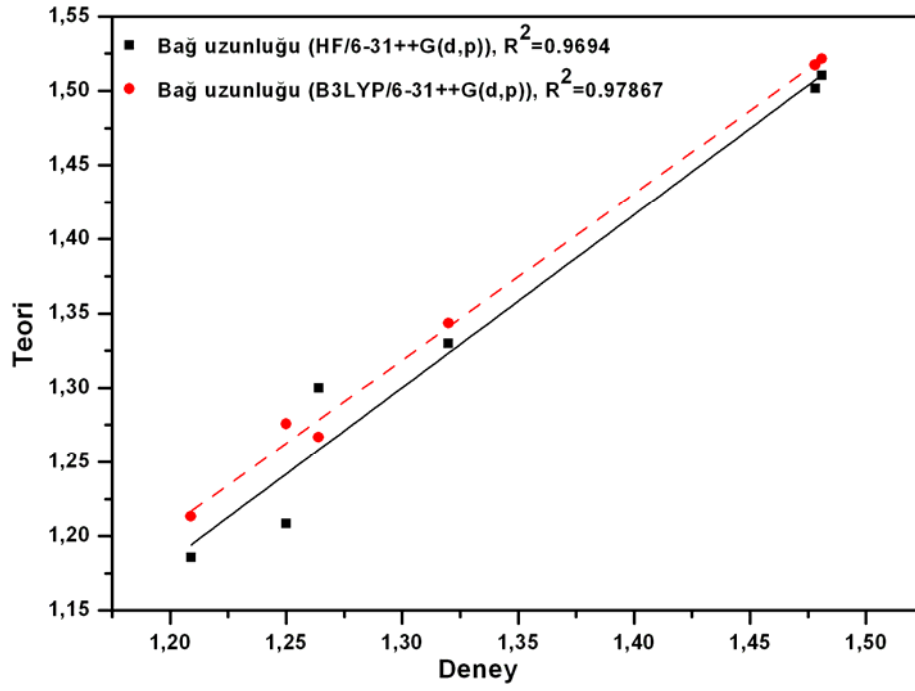
Şekil 5.1. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı [17]



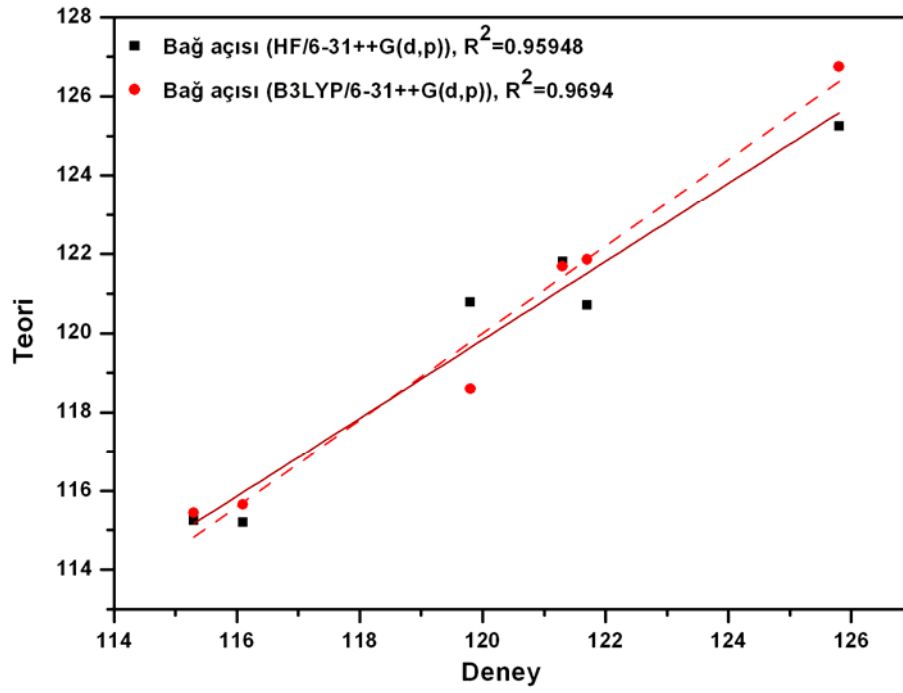
Şekil 5.4. Melaminium +asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün teorik geometrik yapısı

Tablo 5.2. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik hidrojen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Parametreler	Deney [17]				Teori							
					HF				B3LYP			
	6-31++G (d,p)											
D-H	H...A	D...A	<D-H...A	D-H	H...A	D...A	<D-H...A	D-H	H...A	D...A	<D-H...A	
N11-H...O41	0.86	2.08	2.746(2)	134	-	-	-	-	-	-	-	-
N10-H...O2	-	-	-	-	1.0006	1.9985	2.9980	176.8177	1.031	1.7987	2.8294	179.9921
N11-H...O11	0.86	2.13	2.982	175	1.0112	1.8541	2.9663	174.7405	1.0397	1.8745	2.9785	177.4484
O2-H...O12	-	-	-	-	0.9505	1.9566	2.8392	153.5202	0.9897	1.7115	2.6452	155.7214
N8-H...O12	0.86	2.15	3.008	176	1.0025	2.0366	3.0208	176.6113	1.0665	1.6026	2.6691	178.6349
O11-H...O42	-	-	-	-	0.9498	1.9801	2.9097	165.6301	0.9958	1.6945	2.6865	173.7238



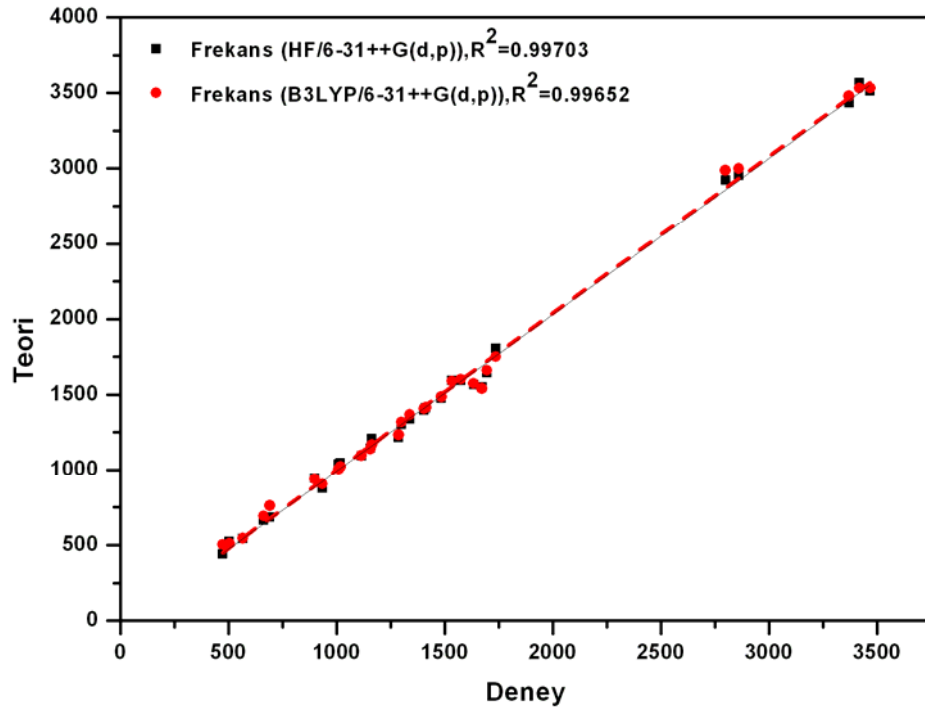
Şekil 5.5. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması



Şekil 5.6. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün bağ açılarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

5.2.2. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün titreşim modları

Molekülün teorik titreşim spektrumları HF ve B3LYP yöntemleriyle 6-31++G(d) temel seti kullanılarak hesaplandı. Teorik ve deneysel titreşim tanımlamaları Tablo 6.3'te gösterilmektedir. Titreşimlerin C-H gerilme tipine uyan bantlar 2861 cm^{-1} ve 2799 cm^{-1} gözlenmişti [17]. Bu bantlar çalışmada HF yöntemi için 2956 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} 'de; B3LYP yöntemi için 2999 cm^{-1} ve 2988 cm^{-1} olarak hesaplandı. NH_2 simetrik ve asimetrik bantları 3469 cm^{-1} ve 3346 cm^{-1} de gözlemlenirken [17], HF yöntemi için $3568\text{-}3347\text{ cm}^{-1}$; B3LYP yöntemi için $3532\text{-}3134\text{ cm}^{-1}$ değerinde hesaplandı. Melamin türevleri için yaptığımız daha önceki diğer çalışmalarda NH_2 simetrik ve asimetrik gerilme modları $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ değerinde elde edilmişti [31,32,84]. Bu sonuçlar kabul gören diğer melamin türevleri ile benzerdir. Gözlemlenen bazı diğer modlar C-O ve C-C gerilmeleridir. Deneysel çalışmada bu modlar 1737 cm^{-1} , 1711 cm^{-1} ve 934 cm^{-1} , 924 cm^{-1} değerlerinde elde edilmiştir [17]. Teorik olarak hesaplanan C-O ve C-C modları sırasıyla 1806 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} HF yöntemi için, 1709 cm^{-1} B3LYP yöntemi için ve 878 cm^{-1} , 848 cm^{-1} HF yöntemi için, 905 cm^{-1} B3LYP metodu için hesaplandı. Deneysel ve teorik titreşim sonuçlarının uyumları Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Titreşim modları için HF yöntemi diğerinden daha iyi sonuç vermiştir. Benzetilmiş IR spektrumu ile deneysel IR spektrumu Şekil 5.8 (a) ve (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün frekanslarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Tablo 5.3. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting); γ , düzlem dışı açı bükülmesi (out-of-plane bending) modlarını temsil eder.

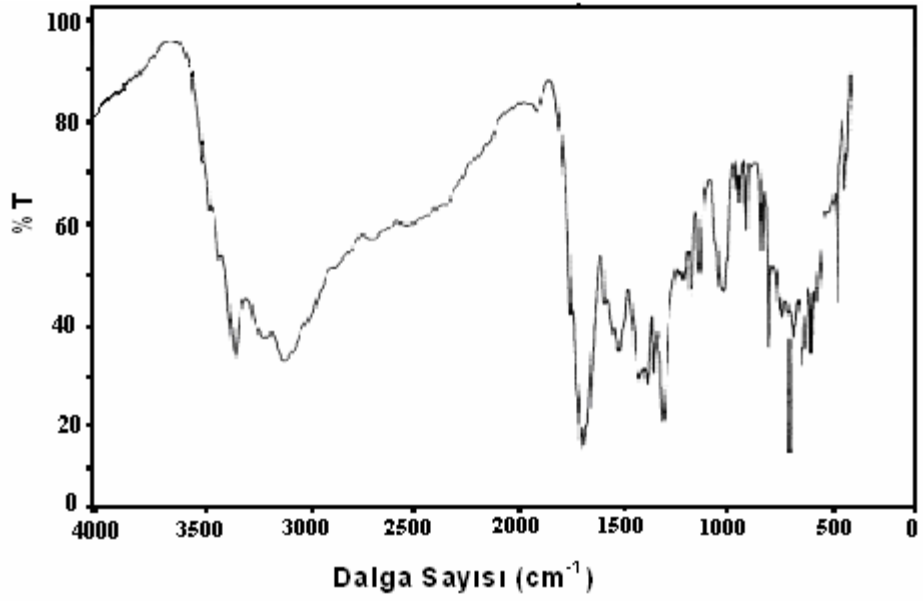
Titreşimler	Deney (cm^{-1}) [17]		Teori	
	IR	Raman	6-31G++(d,p) HF	B3LYP
ν_a OH ₂ asimetrik gerilme	-		3768	3732
ν_s OH ₂ simetrik gerilme + ν O-H gerilme	-		3622	-
ν_a NH ₂ asimetrik gerilme	-		-	3616
ν_a OH ₂ asimetrik gerilme	-		3610	-
ν_a NH ₂ asimetrik gerilme	3469	3449	3512	3533
ν_a NH ₂ asimetrik gerilme	3419		3568	3532
ν_s NH ₂ simetrik gerilme	3371		3436	3479
ν O-H gerilme + ν N-H gerilme	-		-	3260
ν N-H gerilme	-		3386	-
ν O-H...O gerilme + ν N-H gerilme	-		-	3134
ν_s NH ₂ simetrik gerilme + ν N-H gerilme	3346		3347	-
ν O-H gerilme + ν N-H gerilme	-		-	3113
ν_a CH ₃ asimetrik gerilme			3328	3041
ν_a CH ₃ asimetrik gerilme			2957	3037
ν_s C-H simetrik gerilme		2940		
ν_a CH ₃ asimetrik gerilme	2861	2875	2956	2999
ν_a CH ₃ asimetrik gerilme	2799		2921	2988
ν_a CH ₂ asimetrik gerilme	-		2900	-
ν O-H gerilme + ν N-H gerilme	-		-	2963
ν_s CH ₃ simetrik gerilme	-		2859	2931
ν_s CH ₃ simetrik gerilme	-		2844	2925
ν O-H gerilme	-		2455	-
ν N-H gerilme	-		-	2546
ν C=O gerilme	1737		1806	1751
ν C=O gerilme	1711	1714	1709	-
ρ_s NH ₂ makaslama. + ρ_r N-H sallanma	-		-	1672
ρ_s NH ₂ makaslama + ν N-C gerilme	1696		1644	1661
ν COO asimetrik gerilme	1659	1665		
δ H ₂ O düzlem içi açı bükülmesi	1634	1613		
ρ_s NH ₂ makaslama + ρ_r N-H sallanma + ν N-C gerilme	1500	1510	1621	-
ρ_s NH ₂ makaslama + ρ_r N-H sallanma	-		-	1640
ν Halka C -N asimetrik gerilme	1575	1566	1595	1601
ν Halka C -N asimetrik gerilme	1534		1592	1589
ρ_s OH ₂ makaslama	1634		1567	1574
δ Halka bükülmesi.+ ν CO ₂ asimetrik gerilme	1673		1552	1541
ρ_s NH ₂ makaslama.	1659		-	-
ρ_r O-H sallanma.	-		1510	-
ν Halka yarım halka gerilmesi	-		-	1504
ν Halka yarım halka gerilmesi	1485	1494	1477	1486
ρ_s CH ₃ makaslama. (düzlem içi bükülme)	-		1430	1440
ρ_s CH ₃ makaslama.	-		1425	1429
ρ_s CH ₃ makaslama.	-		1420	-
δ Halka bükülmesi.	-		-	1427
ρ_s CH ₃ makaslama.			1418	1421
ρ_s CH ₃ makaslama.	1414	1416	1414	1415
ρ_s CH ₃ makaslama.+ δ Halka bükülmesi.	1405		1395	1407
ρ_s CH ₃ makaslama.	-		1376	-
ρ_s CH ₃ makaslama. + ν C-C gerilme	-		-	1404
ρ_s CH ₃ makaslama.+ ρ_r N-H sallanma	1339	1344	1337	1367

Tablo 5.3. (devam)

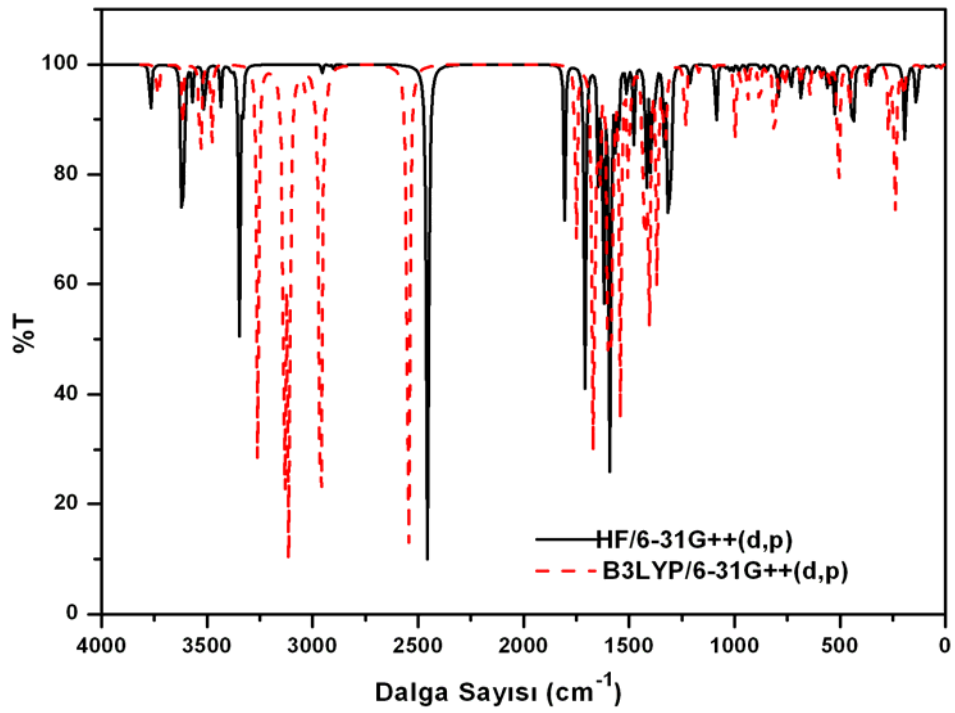
ρ_s CH ₃ makaslama.+ ρ_r N-H sallanma+ ρ_r O-H sallanma	-		1318	-
ρ_s CH ₃ makaslama.+ ρ_r O-H sallanma	-		-	1343
ρ_s CH ₃ makaslama.+ ρ_r N-H sallanma+ ρ_r O-H sallanma	-		1308	-
ρ_s CH ₃ makaslama.+ ρ_r O-H sallanma	-		-	1330
ν Yarım halka gerilmesi	1300		1302	1318
ν C=O gerilme + δ O-H düzlem içi bükülme	1287	1291	1216	1234
δ C-H düzlem içi bükülme	1212	1210		
ν Yarım halka gerilmesi + ρ_r NH ₂ sallanma	1164	1164	1209	1169
ν Yarım halka gerilmesi + ρ_r NH ₂ sallanma	1156		1144	1138
ν C-N gerilme + ρ_r NH ₂ sallanma	1115		1094	1096
ρ_r O-H sallanma	1192		1087	-
ρ_r Düzlem dışı CH ₃ sallanma	-		-	1027
ρ_r Düzlem dışı CH ₃ sallanma	1018		1046	1021
ρ_r Düzlem dışı CH ₃ sallanma	1010	1010	1038	1005
ρ_r NH ₂ sallanma + ρ_r N-H sallanma	-		1021	-
ρ_r Düzlem dışı N sallanma	-		-	997
ρ_r Düzlem içi CH ₃ sallanma	-		1005	-
ρ_r NH ₂ sallanma + ρ_r N-H sallanma	-		-	992
δ Düzlem içi bükülme ρ_r CH ₃ sallanma + ρ_r O-H sallanma	-		980	-
ρ_r NH ₂ sallanma	-		-	974
ν Yarım halka gerilmesi + ρ_r NH ₂ sallanma	-		975	-
ρ_r düzlem içi CH ₃ sallanma + ρ_r O-H sallanma	-		-	971
Triazine halka N defomasyonu	984	980		
Triazine halka halka nefes alması	899	899	944	939
ν C-C gerilme	934	932	878	905
ν C-C gerilme	924	924	848	-
ρ_r O-H sallanma	-		-	881
Triazine halka halka nefes alması	894		794	-
ν C-C gerilme	-		-	846
ρ_r Düzlem dışı N sallanma	-		763	844
ρ_w Triazine halka dalgalanma	-		733	-
ρ_r O-H sallanma	-		-	812
ρ_w Triazine halka dalgalanma	-		711	-
ρ_r N-H sallanma + ρ_r OH ₂ sallanma	-		-	787
ρ_w Triazine halka dalgalanma	691	690	683	761
δ Halka quadrant düzlem içi bükülme	662		666	692
ρ_r O-H sallanma	-		637	-
ρ_w Triazine halka dalgalanma	-		-	687
Triazine halka nefes alması	-		621	664
ρ_r düzlem dışı OCO sallanma	622	628		
ρ_t NH ₂ kıvrırma + ρ_r Düzlem dışı N sallanma	-		597	-
ν C-C gerilme + Triazine halka nefes alması	-		-	645
γ Düzlem dışı C-O-C bükülmesi	-		588	591
δ Halka bükülmesi	592	593		
δ Halka bükülmesi	583	575		
γ Düzlem dışı C-O-C bükülme	-		587	585
δ Halka bükülmesi	-		571	-
ρ_r Düzlem dışı CH ₃ sallanma	-		-	564
δ OCO düzlem içi bükülme	-		562	-
ρ_t NH ₂ kıvrırma	-		-	558
ρ_t NH ₂ kıvrırma	-		553	-
δ Halka bükülmesi	-		-	553
δ Halka bükülmesi	-		548	550

Tablo 5.3. (devam)

δ Düzlem içi C-N bükülme	566	565	545	546
ρ_r OH ₂ sallanma	504		524	510
γ Düzlem dışı NH ₂ bükülme	473		441	503
ρ_r Düzlem içi OCO sallanma + NH ₂ bend	-		438	473
ρ_r Düzlem içi OCO sallanma	411	407	422	-
ρ_r OH ₂ sallanma	-		-	455
ρ_r NH ₂ sallanma	-		393	
Düzlem dışı halka deformasyon	395	394		
ρ_r Düzlem içi OCO sallanma	-		-	432
ρ_r NH ₂ sallanma + ρ_r OH ₂ sallanma	-		354	376
ρ_r NH ₂ sallanma	-		336	347
ρ_w NH ₂ dalgalanma	-		197	-
ρ_w OH ₂ dalgalanma	-		-	269
ρ_w Triazine halka dalgalanma	-		194	-
Örgü titreşimi	-		-	245
Triazine halka dalgalanma	-		188	-
ρ_w Düzlem dışı NH ₂ dalgalanma	-		-	236
δ Halka bükülmesi	-		181	-
Örgü titreşimi	-		-	198
Örgü titreşimi	-	144	145	196
ρ_r OH ₂ sallanma	-		143	-
δ Halka bükülmesi	-		-	184
Örgü titreşimi	-		137	172
Örgü titreşimi	-		133	166
Örgü titreşimi	-		120	158
ρ_t CH ₃ burulma titreşimi	-	120	111	-
Örgü titreşimi	-	106	-	117
ρ_t CH ₃ burulma titreşimi	-		97	114



(a)



(b)

Şekil 5.8. (a) Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel IR grafiği [17]
 (b) Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün teorik IR grafiği

5.2.3. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün kimyasal kayma değerlerinin tanımlanması

DFT ve HF yöntemleri, HF yönteminin elektron karşılıklı etkileşme etkisini içine almaması bakımından birbirlerinden farklıdır. DFT yöntemleri, elektronik enerjiyi tüm elektronların elektron yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak anlık işler ve böylece elektron korelasyon etkisini de içerir. GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları tamamlandığında, çalışılan molekülün sonuç değeri üzerindeki geometri optimizasyonu için kullanılan seviyenin etkisi de araştırılmalıdır. Bu yüzden, GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları, HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) optimize geometriler için teori seviyelerinde elde edilir. Melamin asetik asit solvate monohidrat ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri optimize edilmiş yapı için hesaplandı fakat elimizde deneysel kayma değerleri olmadığı için karşılaştırma yapılamadı. Bu hesaplamaların sonuçları Tablo 5.4'te gösterilmektedir. ^1H kimyasal kayma değerleri HF yöntemiyle 1.6398 –17.8868 ppm B3LYP yöntemiyle 1.2776-16.3419 ppm değeri aralığında hesaplandı. Tablo 5.4'te bu veriler gösterildi. Ayrıca, ^{13}C kimyasal kayma değerleri 171.678-18.67 ppm aralığında HF seviyesinde ve 167.48 – 12.01 ppm değerinde de B3LYP yöntemi için bulundu. Tablodan gözlemlendiği gibi deneysel verilerle karşılaştırma olmamasına rağmen HF ve B3LYP yöntemleriyle bulunan sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4. Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat molekülünün deneysel ve teorik ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre ppm değerinde))

Atom	Deney	Teori	
		HF	B3LYP
		6-31++G(d,p)	
C11	-	171.678	167.48
C12	-	19.04	13.0994
C41	-	158.878	152.737
C42	-	18.67	12.01
C4	-	156.267	142.077
C5	-	157.055	144.543
C6	-	163.291	150.734
H (N11)	-	17.8868	12.1707
H (N8)	-	9.4907	16.3419
H (O42)	-	8.1322	12.6331
H (N10)	-	7.6977	10.4359
H(O2w-N11)	-	5.0714	7.9597
H (N10-N12)	-	4.7446	4.9324
H (N10-N12)	-	4.7225	4.9091
H (N12)	-	4.6271	4.8353
H (C12)	-	2.5851	2.2812
H (C42)	-	2.1947	2.086
H (C42)	-	2.1188	2.0159
H (C42)	-	2.1152	1.8527
H (C12)	-	1.9145	1.9778
H(O2w)	-	1.6398	1.2776

5.3. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum Tartarat Monohidrat'ın Moleküler Yapısı Ve Titreşim Spektrumunun Teorik Çalışması

Melamin tuzları:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel parametreleri daha önce çalışılmıştır [29]. Bu molekül de lineer olmayan kristal yapısından dolayı tezimizde çalışılmış ve molekülün yapısal parametreleri, titreşim frekansları, NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır.

5.3.1. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün geometrisi ve yapısal parametreleri

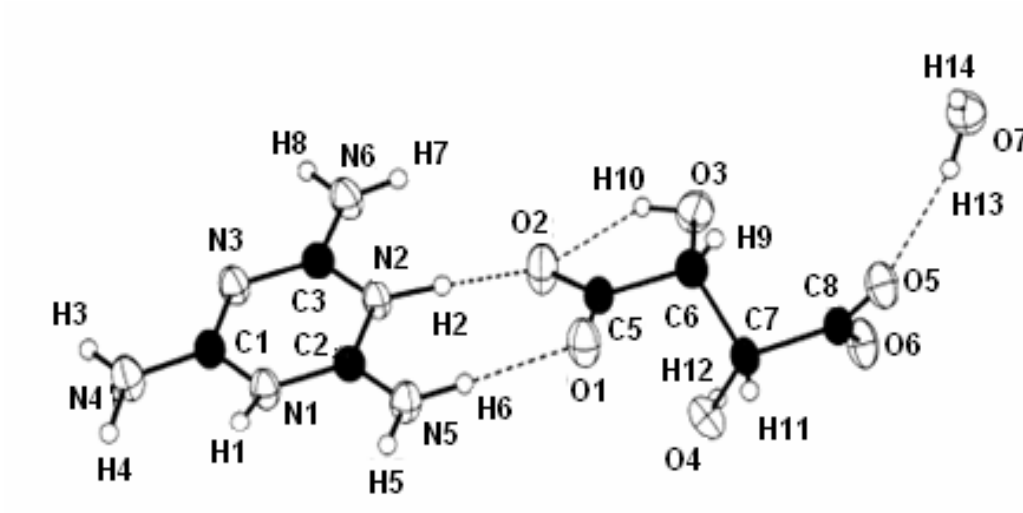
Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün daha önce kızılötesi, X-ışını kırınımı ve yük analizi metotları kullanılarak sentezlendi ve tanımlandı [29]. Bu çalışmada Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün taban durumundaki geometrik yapısı ve titreşim frekansları HF ve DFT (B3LYP) yöntemleriyle 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı ve bu sonuçlar deneysel geometrik parametreler ve titreşim frekansları ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmalar titreşim spektrum tanımlamalarının doğru yapılması ve titreşim frekanslarıyla molekül yapısı ilişkilerini anlayabilmek için oldukça önemlidir. Ayrıca bu hesaplamalar moleküler yapı analizine ışık tutmak için oldukça değerli bilgilerdir.

Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat deneysel kristal yapısı ve teorik geometrik yapısı Şekil 5.2 ve 5.9'de gösterilmektedir. Molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları HF, B3LYP yöntemleri 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) temel setleri ile hesaplanıp Tablo 5.5'te listelendi. Aynı zamanda hidrojen bağ parametreleri Tablo 5.6'da verilmektedir. Molekül için bu hesaplanmış veriler deneysel verilerle karşılaştırıldı. Molekülün Şekil 5.2'deki deneysel yapısına bakıldığında melamin ve tartarik asit arasında dört hidrojen bağı varmış gibi gözükmemektedir [29]. Fakat çalışmada melamin ve tartarik asit arasında Tablo 5.6'da

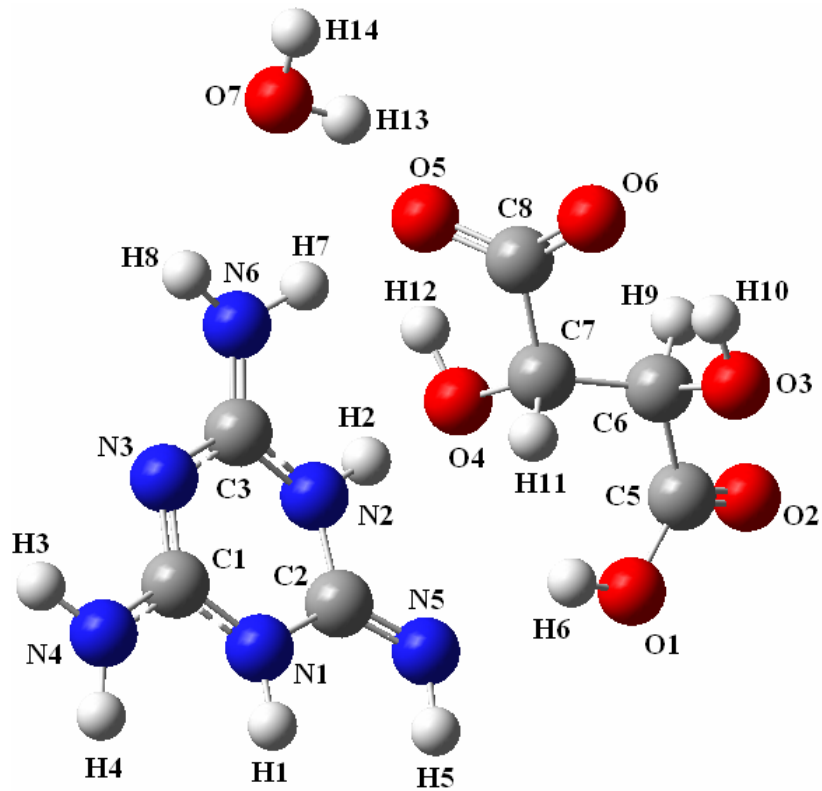
listelendiği gibi beş hidrojen bağı hesaplandı. Deneysel ve teorik yapılar karşılaştırıldığında, önemli bir fark olduğu görülebilir. (Şekil 5.2, 5.9)

Tartarik asit molekülü, COO tipinin iki karboksilik grubu ile iki kat iyonize formu içinde oluşur. COOH gruplarının her iki hidrojen atomu triazine halkasının iki azotuna (N1 ve N2) bağlanarak melamin molekülü protonsız şekilde kalmıştır [29]. Melamin molekülü diğer bazı tuzlar [85-88] için çift protonludur. Melamin halkasında, deneysel ve teorik sonuçlar göstermiştir ki, iki en kısa bağ olan [N3-C1 ve N3-C3] bağları protonlaşmış N atomları halkasından en uzak bağlardır ve iki en uzun bağ olan [N1-C1 ve N2-C3] bağları da en kısa bağlara bağlıdır. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi bu durum, çalışılan kristalde bozulmuş melamin molekülünü [29] ve optimize edilmiş molekül yapısını gösterir.

Farklı organik ve organik olmayan asitli melaminin katı bileşiklerinin, sıklıkla N-H...O ve O-H...O tipindeki zayıf hidrojen bağlarından oluşan bir sistem gibi şekillenmiş hidrojen bağ sistemleri ile ilgili ilginç görünüşleri vardır. Bu olay literatürde genişçe rapor edilen kendi düzenleme işleminin özelliğidir [85,86,89,90,91,30,31,32]. Hidrojen bağları melamin ve tartarik asit arasında görülür. Bu bağlar Tablo 5.6'da verilmiştir. Hidrojen bağlarının bazıları simetri dönüşümü ile tanımlanmıştır [29]. Bu hidrojen bağları HF ve B3LYP yöntemlerinde elde edilemedi. Bunun yanı sıra, O4-H12...O5 ve O3-H10...O5 hidrojen bağları B3LYP'de gözlenirken HF'de bulunamamıştır. Bu durum Tablo 5.6 ve Şekil 5.2, 5.9'da açıkça gösterilmektedir. Hesaplanan hidrojen bağ sonuçları deneysel hidrojen bağları ile uyumludur. Optimize edilmiş geometrik verilere göre kristalin optimize edilmiş geometrik yapısı deneysel yapıyı genel olarak destekler. Kristal yapılar arasındaki farklılıklar Şekil 5.2, 5.9'dan görülebilir. Diğer geometrik değerler Tablo 5.5'te verilmektedir. Hesaplamalarımıza göre HF yöntemi bağ uzunluklarında ve bağ açılarında daha iyi sonuçlar verdi (Şekil 5.10, 5.11).



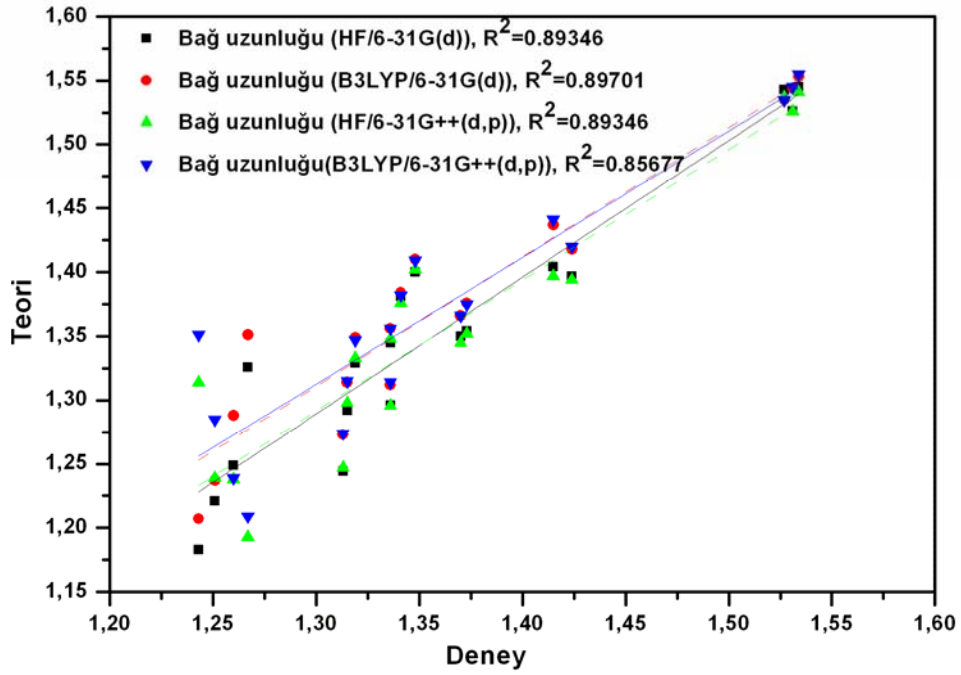
Şekil 5.2. Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel geometrik yapısı [29]



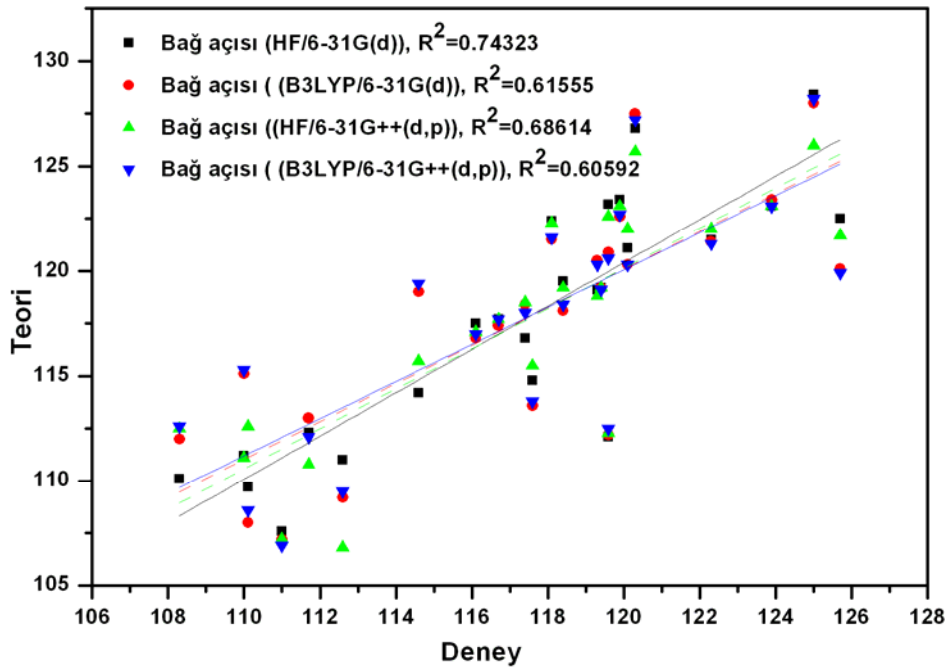
Şekil 5.9. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik geometrik yapısı

Tablo 5.5. Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları

Parametreler	Deneysel [79]	Teori			
		HF	B3LYP	HF	B3LYP
		6-31G(d)		6-31++G(d,p)	
Bağ uzunlukları(Å)					
N(1)-C(2)	1.348(3)	1.400	1.410	1.402	1.409
N(1)-C(1)	1.373(3)	1.354	1.376	1.352	1.375
N(2)-C(2)	1.341(4)	1.381	1.384	1.376	1.382
N(2)-C(3)	1.370(3)	1.350	1.366	1.345	1.366
N(3)-C(3)	1.336(4)	1.345	1.356	1.348	1.356
N(3)-C(1)	1.336(3)	1.296	1.312	1.296	1.314
N(4)-C(1)	1.319(3)	1.329	1.349	1.333	1.347
N(5)-C(2)	1.313(3)	1.244	1.273	1.247	1.274
N(6)-C(3)	1.315(4)	1.292	1.314	1.298	1.315
C(8)-O(5)	1.251(3)	1.221	1.237	1.239	1.285
C(8)-O(6)	1.260(3)	1.249	1.288	1.238	1.239
C(8)-C(7)	1.534(3)	1.545	1.553	1.541	1.555
C(7)-O(4)	1.415(3)	1.404	1.437	1.397	1.441
C(7)-C(6)	1.527(4)	1.543	1.535	1.537	1.535
O(3)-C(6)	1.424(4)	1.397	1.418	1.394	1.420
C(6)-C(5)	1.531(4)	1.526	1.544	1.526	1.545
C(5)-O(1)	1.243(3)	1.183	1.207	1.314	1.351
C(5)-O(2)	1.267(3)	1.326	1.351	1.193	1.209
Bağ Açılımları (°)					
C(2)-N(1)-C(1)	118.1(2)	122.4	121.5	122.3	121.6
C(2)-N(2)-C(3)	119.9(2)	123.4	122.6	123.1	122.7
C(3)-N(3)-C(1)	116.1(2)	117.5	116.8	117.1	117.0
N(4)-C(1)-N(3)	119.4(2)	119.2	119.2	119.2	119.1
N(4)-C(1)-N(1)	116.7(2)	117.7	117.4	117.7	117.7
N(3)-C(1)-N(1)	123.9(2)	123.1	123.4	123.1	123.1
N(5)-C(2)-N(2)	120.1(3)	121.1	120.3	122.0	120.3
N(5)-C(2)-N(1)	120.3(3)	126.8	127.5	125.7	127.2
N(2)-C(2)-N(1)	119.6(2)	112.1	112.2	112.3	112.5
N(6)-C(3)-N(3)	119.3(3)	119.1	120.5	118.8	120.3
N(6)-C(3)-N(2)	118.4(3)	119.5	118.1	119.2	118.4
N(3)-C(3)-N(2)	122.3(2)	121.5	121.4	122.0	121.3
O(5)-C(8)-O(6)	125.0(2)	128.4	128.0	126.0	128.2
O(5)-C(8)-C(7)	117.6(2)	114.8	113.6	115.5	113.8
O(6)-C(8)-C(7)	117.4(2)	116.8	118.4	118.5	118.0
O(4)-C(7)-C(6)	111.7(2)	112.3	113.0	110.8	112.1
O(4)-C(7)-C(8)	112.6(2)	111.0	109.2	106.8	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	108.3(2)	110.1	112.0	112.5	112.6
O(3)-C(6)-C(7)	110.1(2)	109.7	108.0	112.6	108.6
O(3)-C(6)-C(5)	111.0(2)	107.6	107.2	107.2	106.9
C(7)-C(6)-C(5)	110.0(2)	111.2	115.1	111.1	115.3
O(1)-C(5)-O(2)	125.7(3)	122.5	120.1	121.7	119.9
O(1)-C(5)-C(6)	119.6(2)	123.2	120.9	122.6	120.6
O(2)-C(5)-C(6)	114.6(2)	114.2	119.0	115.7	119.4



Şekil 5.10. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün bağ uzunluklarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması



Şekil 5.11. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün bağ açılarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

5.3.2. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün titreşim modlarının tanımlanması

Melamin tuzlu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat'ın titreşim spektrumu M.K. Marchewka ve arkadaşları tarafından deneysel olarak incelendi [29]. Teorik titreşim spektrumu HF ve B3LYP yöntemleriyle 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) temel setlerini kullanarak hesaplandı. 4000 - 400 cm^{-1} bölgesinde hesaplanan bantlar melamin katyonları, tartarik asit anyonları ve su moleküllerinin titreşimleri ve N-H...O ve O-H...O tipi hidrojen bağlarının titreşimlerinden ileri gelmektedir. Çalışmamızda Gauss-View görüntüleme programını [82] titreşimlerin hareketlerini görüntülemek için kullanıldı. Molekülün titreşim spektrumlarının deneysel ve teorik sonuçları Tablo 5.7'de listelenmektedir. C-H gerilmesinin karşılığı olan bantlar deneysel olarak 2958 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} değerinde bulunmuştu [29]. C-H gerilmesinin hesaplanan teorik karşılığı çalışmamızda HF yöntemiyle 2906, 2889, 2844 and 2820 cm^{-1} değerlerinde; B3LYP yöntemiyle 2909, 2895, 2911 ve 2894 cm^{-1} değerinde gözlemlendi. Deneysel verilerde NH_2 asimetric bandı 3398 cm^{-1} [29]'de görülürken bu değer teorik çalışmada HF yönteminde 3542 ve 3543 cm^{-1} değerinde ve B3LYP yönteminde ise 3533 ve 3556 cm^{-1} değerinde hesaplandı. Deneysel ve teorik titreşim sonuçlarının uyum grafiği Şekil 5.12'de verilmektedir.

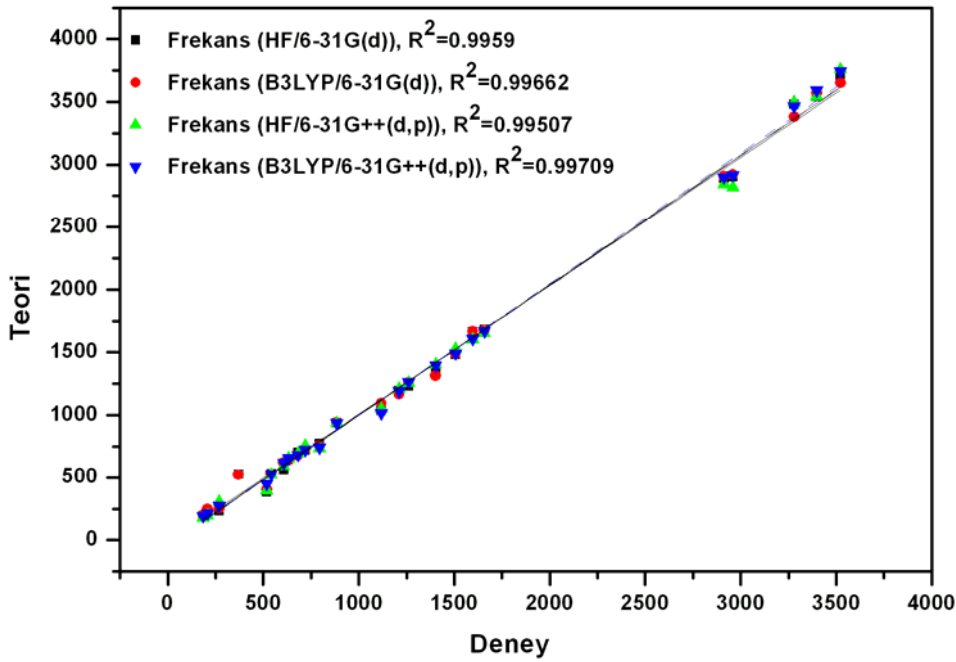
Önceki melamin türevlerinin konu edinildiği çalışmalarımızda, NH_2 simetrik ve asimetric modları $\sim 3600\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında elde edilmişti [30-32]. Bu çalışmada bu sonuçlar $\sim 3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edildi. Bu sonuçlar farklı melamin türevlerine bakıldığında yaklaşık olarak benzerdir. Molekülün kızıl ötesi spektrumunda gözlenen titreşim bantları melamin katyonları, tartarik asit anyonlarına aittir ve sadece bazıları C-N melamin halkasındaki gruba ve C-C ve tartarik asitteki COO^- , C-O ve C-H gerilmelerine atanmış olabilir. Çalışmada bu bant değerleri için hesaplanan değerler HF/6-31++G(d,p) yöntemiyle 1734 ve 1528 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi, 1087 cm^{-1} 'de C-C gerilmesi, 1637 cm^{-1} 'de COO^- gerilmesi, 1778 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilmesi olarak bulundu. Aynı bantlar için sonuçlar B3LYP/6-31++G(d,p) yönteminde 1726 ve 1515 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi, 1106 cm^{-1} 'de C-C gerilmesi, 1671 cm^{-1} 'de COO^- gerilmesi, 1779 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ değerinde de C-H gerilmesi olarak hesaplandı. Deneysel sonuçlara göre C-N ve C-C

gerilmeleri 1506 ve 1152 cm^{-1} değerlerinde, C-H, COO- ve C-O gerilmeleri ~ 2900 , 1683 ve 1403 cm^{-1} değerlerinde gözlenmişti [29]. Molekülün geometrik yapısını gösteren Şekil 5.2-5.9'dan görüleceği gibi Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat'ın molekül yapısı NH_2 grubu (melamin kanyonları) ve COO- grubunu (tartarik asit anyonları) içerir. Açıkçası bu durum N-H \cdots O ve O-H \cdots O tipi hidrojen bağlarının olduğunu gösterir. Bu sonuçlar Tablo 5.6 ve 5.7'de gösterilmektedir.

Farklı iki setteki kızıl ötesi yoğunluk tahminleri Tablo 5.7'de verildi. Yoğunluğa (km/mol) karşı harmonik titreşim frekansı (cm^{-1}) grafiği çizildi. Kızıl ötesi spektrum ve deneysel spektrum Şekil 5.13'de verilmektedir. Deneysel kızıl ötesi spektrumunda harmonik olmayan etkileri içermesine karşı teorik kızıl ötesi spektrumunda bu etkilerin olmadığını da belirtmek gerekir. Literatürde yoğunluk değerlerinde verilen farklılıklar, bazı moleküller için daha yüksek olası hatalar bile önerir. Deneysel ölçümlerin doğruluğu ters evrişim bantları için karmaşık yazılım programlarının geliştirilmesi, ayrılma ve hayali eğim uygunluğu gibi spektroskopi teknolojisindeki son yıllardaki gelişimi ile birlikte artmaktadır [92, 93]. Titreşim modlarının karmaşıklığı sebebiyle tüm bantların yorumlanması zordur. Biz sadece gözlenen piklerin tanımlanmasını kolaylaştıran bazı titreşim frekanslarını analiz ettik. Şekil 5.13 (a, b, c)'de hesaplanan spektrumların zirve şekli ile deneysel spektrumundaki ile birbirine oldukça yakındır. Deneysel verilerle uygunluğa rağmen spektrumlardaki en büyük görülen farklılık yoğunlukta meydana gelmektedir.

Hartree-Fock yönteminde tüm titreşim frekansları, bu yöntem için ispatlanmış ortalama hata seviyesi olan %10-20 ile uyumlu olacak şekilde yüksek öngörülmüştür [92, 94, 95]. Bu çalışmada hata payı % 1-7 arasında titreşim modunun tipinde ve dalga sayısının bölgesine göre değişir. DFT yönteminde dalga sayısı deneysel verilere daha yakındır ve B3LYP bu amaç için en iyisidir. Mevcut gaz fazındaki kızıl ötesi yoğunluklarındaki deneysel hata en az %10 dur ve harmonik olmayan durumları ve bant üst üste gelme etkisini içerir [93]. Buna ek olarak, zayıf bantlar için deneysel şiddetler kuvvetli bantlardan daha zayıf olabilir. Şekil 5.13 (a, b, c)'ten görülebileceği gibi benzetilmiş kızıl ötesi spektrumlar deneysel IR spektrumundaki yüzde geçişine daha yakındır.

Bu çalışmada HF ve B3LYP yöntemleriyle 6-31G(d) ve 6-31++G(d,p) temel setleri kullanılarak elde edilmiş geometrik parametreler ve titreşim spektrumu HF ve B3LYP yöntemleriyle 6-31G(d) temel seti kullanılarak elde edilmiş farklı melamin türevlerinin geometrik parametreleri ve titreşim spektrumları birbirlerinden farklıdır. Çünkü hem kutuplaşma fonksiyonu hem de dağılma etkisini kontrol etmek için 6-31++G(d,p) temel seti önceki çalışmalarla karşılaştırmada kullanılmıştı. Bununla alakalı olarak birçok durumda elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerinin molekül özelliklerini etkiledikleri iyi bir şekilde bilinir. Temel setin seçimi de molekül özelliklerinin hesaplanmasında kritik bir noktadır. HF yöntemi ile bulunan frekans değerleri genelde B3LYP ile bulunan değerlerden daha büyüktür. HF yönteminde elektron etkileşimi olmadığı için bu sonuç beklenen bir sonuçtur.



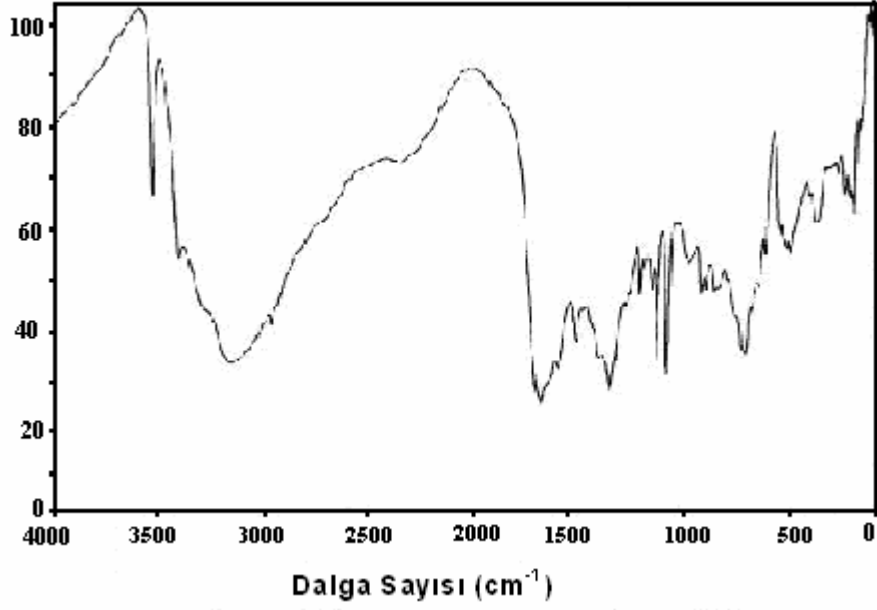
Şekil 5.12. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün frekanslarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Tablo 5.7. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting); γ , düzlem dışı açı bükülmesi (out-of-plane bending) modlarını temsil eder.

Titreşimler	Deneyl [29]	Teori			
		HF	B3LYP	HF	B3LYP
		6-31G(d)		6-31++G(d,p)	
ν_a H ₂ O asimetrik gerilme	3523	3699	3609	3760	3609
ν O-H gerilme	-	3621	3474	3668	3498
ν_a NH ₂ asimetrik gerilme	3398	3542	3533	3543	3556
ν O-H gerilme	-	3528	-	3622	3409
ν O-H gerilme	-	3453	3342	3528	3363
ν N-H gerilme	-	3389	2945	-	3450
ν O-H + NH ₂ gerilme	3280	3482	3351	3496	3436
ν O-H gerilme + ν NH ₂ gerilme	-	3496	3405	3491	3435
ν N-H gerilme	-	3455	3425	3454	-
ν_s NH ₂ simetrik gerilme	-	3425	3436	3419	-
ν N-H gerilme	-	3184	2945	3381	3385
ν N-H gerilme	-	3096	2767	3069	2725
ν C-H gerilme	2958	2906	2909	2844	2911
ν C-H gerilme	2912	2889	2895	2820	2894
ν C-O gerilme + ρ_s COH makaslama	-	1849	1810	1778	1779
ν C-N gerilme + δ NCN açı bükülmesi	-	1767	1743	1734	1726
ν COO ⁻ asimetrik gerilme	1683	-	-	1637	1671
δ düzlem içi NH ₂ açı bükülmesi	1658	1681	1695	1657	1692
ρ_s NH ₂ makaslama	-	1634	1656	1618	1639
H ₂ O + halka düzlem içi bozulması	1596	1663	1686	1602	1629
ρ_r NH sallanma + ν C-N gerilme	1506	1483	1509	1528	1515
C-N nefes alma	1472	-	-	1472	1502
C-H rock.+ ρ_r O-H sallanma	-	1432	1456	1453	1448
ν C-O gerilme + O-H düzlem içi bozulma	1403	1375	1334	1406	1417
ν Yarım halka gerilmesi	1277	-	-	1295	1314
C-H + O-H düzlem içi bozulma	1261	1232	1279	1257	1287
ρ_r C-H sallanma.+ ρ_r O-H sallanma	1211	1195	1186	1211	1214
δ Halka açı bükülmesi	1191	1159	1179	-	1174
ν HC-CH gerilme	1152	1094	1030	1087	1106
ρ_r N-H sallanma	-	1066	1052	1083	1080
ν C-C gerilme	1118	1038	1115	1052	1035
δ Halka açı bükülmesi	-	972	1012	970	1003
Halka nefes alması	885	940	959	938	956
N-H wag.+ ρ_r C-H sallanma	-	873	920	880	919
COO ⁻ düzlem içi bozulma	794	771	775	738	761
δ Halka açı bükülmesi	-	669	687	745	744
δ Halka açı bükülmesi	719	719	742	756	739
Simetrik nefes alma	681	704	697	695	700
ρ_r OH sallanma	-	621	550	615	650
δ Halka açı bükülmesi	607	562	635	596	636
İskelet bozulması	-	456	473	548	573
δ Halka açı bükülmesi	-	528	534	532	548
Düzlem içi C-N bozulması	541	532	540	525	541
δ H ₂ O açı bükülmesi	519	387	413	398	461
İskelet bozulması + ρ_w COO ⁻ dalgalanma + ρ_t	-	384	-	-	-
C-C kıvrılma	370	-	424	385	423
ρ_r NH ₂ sallanma	-	369	393	361	388
ρ_r NH ₂ sallanma	-	360	359	354	350
ρ_r NH ₂ + OH sallanma	-	340	349	341	324
ρ_r OH sallanma	-	314	315	332	309
İskelet bozulması	-	234	261	306	284

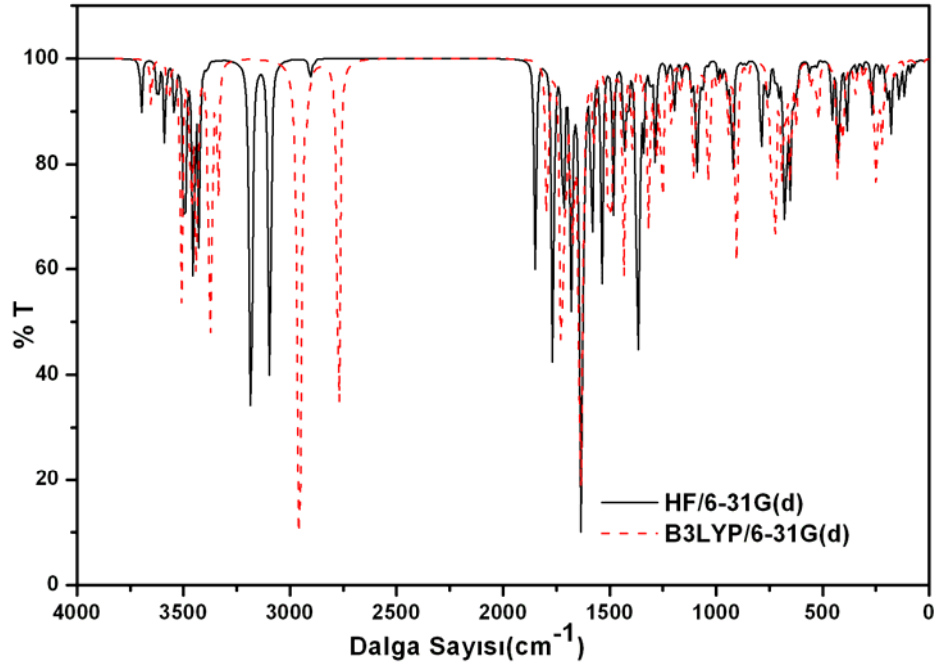
Tablo 5.7. (devam)

İskelet bozulması	270	269	286	276	245
Halka bozulması	-	200	255	199	221
ρ_t COO ⁻ kıvrılma	209	193	205	176	197
ρ_w COO ⁻ dalgalanma	186	179	191	195	187

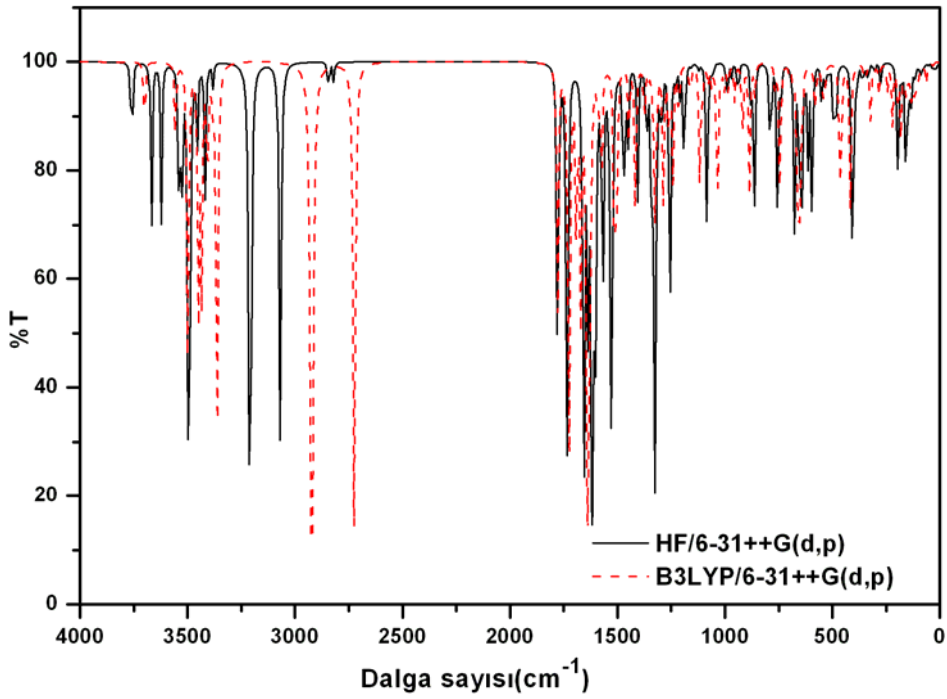


(a)

Şekil 5.13. (a) Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel IR grafiği [29]



(b)



(c)

Şekil 5.13. (b) Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik (6-31G(d) temel seti ile hesaplanmış) IR grafiği (c) Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün teorik (6-31G++(d,p) temel seti ile hesaplanmış) IR grafiği

5.3.3. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün kimyasal kayma değerlerinin tanımlanması

DFT metotları, elektronik enerjiyi tüm elektronların elektron yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak anlık işler ve böylece elektron korelasyon etkisini de içerir. GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları tamamlandığında, çalışılan molekülün sonuç değeri üzerindeki geometri optimizasyonu için kullanılan seviyenin etkisi de araştırılmalıdır. Bu yüzden, GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları, HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) optimize geometriler için teori seviyelerinde elde edilir. Melamin tuzu: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri optimize edilmiş yapı için hesaplandı. ^1H kimyasal kayma değerleri HF yöntemiyle 12.8056 – 0.9875 ppm aralığında B3LYP yöntemiyle 14.3299 - 0.8941 ppm aralığında hesaplandı. Tablo 5.8’de bu veriler listelenmiştir. Ayrıca, ^{13}C kimyasal kayma değerleri 170.849 - 62.2404 ppm aralığında HF seviyesinde ve 159.607 – 61.5324 ppm aralığında da B3LYP yöntemi için bulundu. Hesaplanan değerler deneysel veriler olmadığı için birbirleri ile olan uyumları sorgulanamasa da genel anlamda HF ve B3LYP yöntemleri ile hesaplanan sonuçlar arasında uyum olduğu gözlemlendi.

Tablo 5.8. Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat molekülünün deneysel ve teorik¹³C ve ¹H kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre ppm değerinde)

Atom	Deney	Teori	
		HF	B3LYP
		6-31++G(d,p)	
C8	-	170.849	159.607
C5	-	167.687	152.26
C3	-	156.646	141.34
C1	-	153.076	137.425
C2	-	135.298	127.751
C6	-	62.2404	68.5424
C7	-	62.2404	61.5324
H2 (N2)	-	12.8056	14.3299
H7 (N6)	-	10.7987	11.4163
H6 (O1)	-	8.8576	8.6515
H10 (O3)	-	6.3349	5.0226
H13 (O7)	-	6.1094	5.7524
H8 (N6)	-	6.0529	6.8333
H1 (N1)	-	5.6791	5.9966
H4(N4)	-	5.1096	4.1758
H3(N4)	-	4.1124	5.0226
H9(C6)	-	3,9913	4.5036
H11 (C7)	-	3.8523	3.7311
H12 (O4)	-	3.6562	4.5036
H14 (O7)	-	0.9875	0.8941

5.4. p-nitroanilinyum perklorat Kristalinin Moleküler Yapısı ve Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi

p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel parametreleri daha önce çalışılmıştır [80]. Bu molekülde lineer olmayan kristal mühendisliğinde önemli bir molekül olmasından dolayı tezde çalışılmış ve molekülün yapısal parametreleri, titreşim frekansları, NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplanmıştır.

5.4.1. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin geometrisi ve yapısal parametreleri

Melamin ve onun bileşikleri lineer olmayan optik alanında oldukça büyük bir öneme sahiptir, çünkü onlar merkezi olmayan simetrik yapıya sahiptirler [80]. Melaminium diperchlorate hidrat kristalinde [88] bir perklorat iyonu yedi veya sekiz düzensiz – bozuk su moleküllerinin yönelimlerine bağlı hidrojen bağları içinde kapalı değildir. Bir diğer perklorat anyonu iki farklı melamin çökeltisi ile dört hidrojen bağı oluşturur. Bu çalışmada kristaldeki hidrojen bağı sistemin özelliklerini anlamak için p-nitroanilinyum perklorat'ın titreşim spektrumu incelendi. Perkloratlar, perklorat anyonlarının düzenlenmesi ile ilgili yapısal faz geçişleri yüzünden de ilginçtirler. Katı trimetilamonyum perklorat ve tetrametilamonyum perklorat'ta faz geçişleri Stammer ve arkadaşları tarafından gözlemlendi [96]. Mylrajan [97] titreşim spektroskopisinin yardımıyla dörtgen yapıya sahip tetrametil-amonyum perklorat'ta molekül hareketlerini çalıştı.

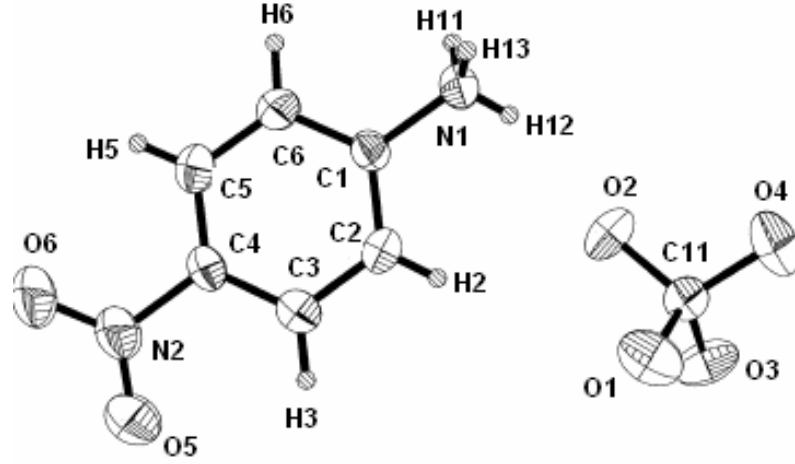
Yoğunluk fonksiyonu teorisi hesaplamaları, elektron ilişkilerinin varlığında bazı temel setleri kullanarak titreşim tanımlamaları oldukça iyi sonuçlar verir [98,99]. Rauhut ve Pulay [100] B3LYP yönteminde 6-31G(d) temel setini kullanarak otuz bir molekülün titreşim spektrumlarını hesapladı. Çalışmalarında deneysel titreşim frekansları tanımlanmış yirmi daha küçük molekülün titreşim frekanslarını hesapladılar ve en küçük kareler metodunu kullanarak dönüşüm çarpım faktörlerini türettiler. Çarpım faktörleri diğer daha büyük on bir moleküle de başarı ile uygulandı. Böylece B3LYP yönteminde 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekansları Kızıl ötesi ve Raman titreşim spektrumunun temel titreşimlerinde belirsiz olanları elemek için kullanılabilir [81].

Çalışmamızın amacı p-nitroanilinyum perklorat kristalinin moleküler yapısı ve titreşim frekansları arasındaki ilişkiyi tanımlamaktır. Moleküler yapı ve titreşim frekansları arasındaki ilişkiler hesaplanmış titreşim frekanslarını tam olarak tanımlamakta yol gösterir. DFT (B3LYP) yöntemi elektron ilişkilerini içine alan özellikle geniş bir şekilde elektron birleşmesi ya da elektron çiftlenimi içeren sistemlerde açıklama yapmak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bununla birlikte moleküllerin büyüklüğü arttıkça hesaplama zamanını kısıtlandırmak DFT seviyesinde daha kolaydır [101].

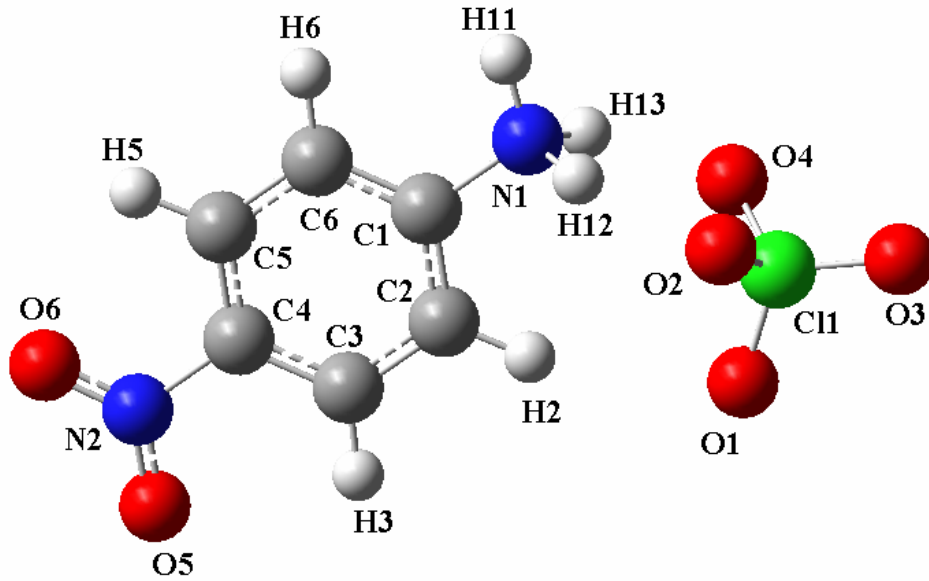
p-nitroanilinyum perklorat kristali kızılötesi, X-Işını kırınımı ve yük analizi kullanılarak sentezlendi ve tanımlandı [80]. Bu çalışmada p-nitroanilinyum perklorat kristali [80] referansındaki açıklanan işlemlerle deneysel olarak elde edildi ve temel durumdaki geometrik verileri, titreşim frekansları ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları HF ve DFT (B3LYP) yöntemlerinde 6-31G++G(d,p) temel setleri kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deney ve teorik sonuçların karşılaştırılması moleküler yapı analizine ışık tutmada oldukça değerli bilgiler verir.

Molekül için atom numaraları planı ve geometrik yapısı Şekil 5.14 (a, b)'de gösterilmektedir. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin geometrik yapısı monoklinik ve hücre boyutları $a = 6.003(\text{Å})$, $b = 10.685(\text{Å})$, $c = 17.914(\text{Å})$ ve yoğunluğu $V = 954.8(\text{Å}^3)$ olan $P_{21/c}$ uzay grubundadır [80]. Molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları HF ve B3LYP metotları ile 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanıp Tablo 5.9'da listelenmektedir. Aynı zamanda hidrojen bağ parametreleri Tablo 5.10'da verilmektedir. Molekül için bu hesaplanmış veriler deneysel verilerle karşılaştırılmaktadır (Şekil 5.15, 5.16). Bu yapıda pozitif yüklü p-nitroanilinyum katyonu ve ClO_4^- anyonu vardır. Cl-O(1), Cl-O(2), Cl-O(3) ve Cl-O(4), 1.4335 Å, 1.4419 Å, 1.4420 Å ve 1.4433 Å değerlerinde deneysel olarak bulundu [80]. Bu bağ uzunlukları teorik olarak HF yöntemi için, 1.4396 Å, 1.4711Å, 1.4237 Å ve 1.4709 Å; B3LYP yöntemi için 1.5197 Å, 1.5798 Å, 1.5013 Å ve 1.5798 Å değerlerinde hesaplandı. Bu hesaplamalarda üç tane hidrojen bağ uzunluğu ve bağ açısını kristalin N-H...O ve C-H...O bağları arasında hesaplandı. Hesaplanan bu hidrojen bağları N1-H13...O4, C2-H2...O1, N1-H12...O2'dur. Fakat kristalin deneysel değerlerinde

bir hidrojen bağı verilmiştir [80] ve bu değer Tablo 5.10'dan görülebilir. p-nitroanilinyum perklorat'ın diğer geometrik verileri Tablo 5.9'da gösterilmiştir.



şekil 5.3. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel geometrik yapısı[80]



şekil 5.14. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin teorik geometrik yapısı

Tablo 5.9. p-nitroanilinium perklorat kristalinin deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları

Parametreler	Deney [80]	Teori	
		HF	B3LYP
		6-31G++(d,p)	
Bağ uzunlukları(Å)			
C11- O1	1.4355(9)	1.4396	1.5197
C11- O2	1.4419(9)	1.4711	1.5798
C11- O3	1.4420(9)	1.4237	1.5013
C11- O4	1.4133(9)	1.4709	1.5798
C1- N1	1.4703(13)	1.4591	1.4689
N2- C4	1.4756(15)	1.4647	1.4704
N2- O5	1.2147(15)	1.1912	1.2616
N2- O6	1.2092(14)	1.1933	1.2631
N1- H11	0.879(16)	1.0054	1.0219
N1- H12	0.793(14)	1.025	1.0733
N1- H13	0.901(15)	1.0249	1.0733
C1- C2	1.3601(17)	1.3836	1.3995
C2- C3	1.3762(18)	1.3849	1.3959
C3- C4	1.3713(18)	1.383	1.3962
C4- C5	1.3588(18)	1.3814	1.3953
C5- C6	1.3812(17)	1.3845	1.3952
C1- C6	1.3661(16)	1.3817	1.3974
C2- H2	0.829(11)	1.0755	1.0867
C3- H3	0.926(14)	1.0715	1.0817
C5- H5	0.867(12)	1.0713	1.0816
C6- H6	0.926(13)	1.0756	1.0855
Bağ Açılıları (°)			
O1- C11- O2	109.70(5)	108.61	107.84
O1- C11- O3	108.77(5)	108.61	107.84
O1- C11- O4	110.18(6)	112.33	114.71
O2- C11- O3	107.42(5)	110.44	110.40
O2- C11- O4	109.99(6)	106.21	105.17
O3- C11- O4	110.72(6)	112.33	114.71
O5- N2- O6	123.49(11)	125.36	124.36
O6- N2- C4	118.43(10)	117.26	117.77
O5- N2- C4	118.05(11)	117.38	117.87
N2- C4- C3	118.68(11)	118.90	119.02
N2- C4- C5	119.16(11)	118.58	118.65
C3- C4- C5	122.14(11)	122.52	122.33
C4- C5- H5	121.2(8)	120.36	119.75
C6- C5- H5	120.1(8)	121.17	121.65
C4- C5- C6	118.72(12)	118.48	118.60
C5- C6- C1	119.37(12)	119.07	119.32
H6- C6-C1	118.8(8)	121.17	120.88
C6- C1- C2	121.56(11)	122.49	121.94
C6- C1- N1	119.53(10)	119.23	119.64
C2- C1- N1	118.88(10)	118.29	118.43
C4- C3- C2	118.71(12)	119.01	119.07
C4- C3- H3	121.8(9)	120.30	119.77
H3- C3- C2	119.4(9)	120.68	121.16
C3- C2- C1	119.47(12)	118.44	118.75
C1- C2- H2	123.3(8)	121.27	121.08
C3- C2- H2	117.2(8)	120.27	120.17
C1- N1- H12	114.7(10)	112.45	113.37
C1- N1- H11	110.0(10)	112.40	112.50
C1- N1- H13	110.8(10)	112.45	113.37

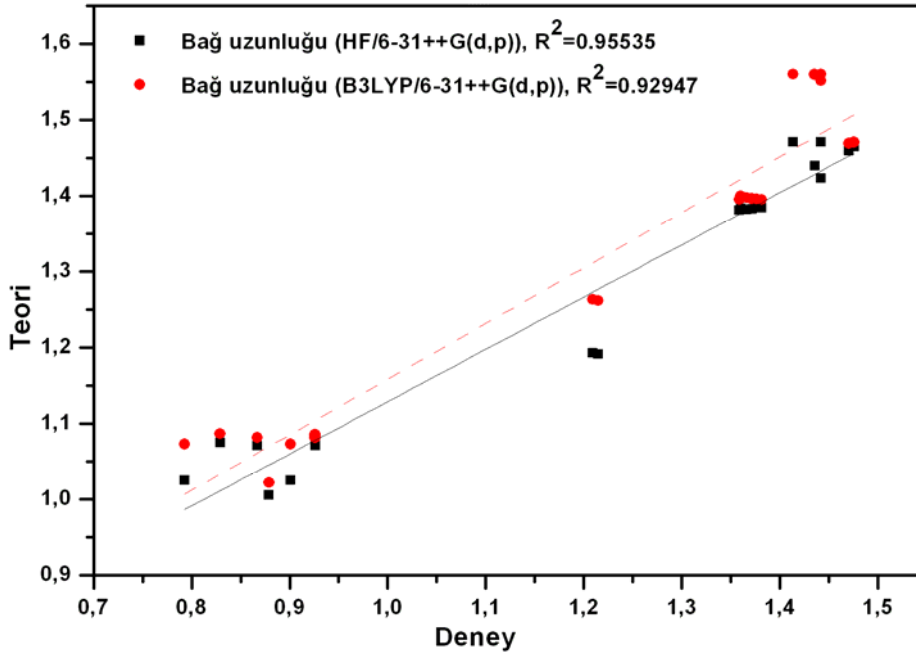
Tablo 5.9.(devam)

C5- C6- H6	121.6(8)	119.76	119.81
H12- N1- H13	109.5(13)	103.62	101.63
H12- N1- H11	106.0(14)	109.13	109.50
H13- N1- H11	105.3(13)	109.13	109.49

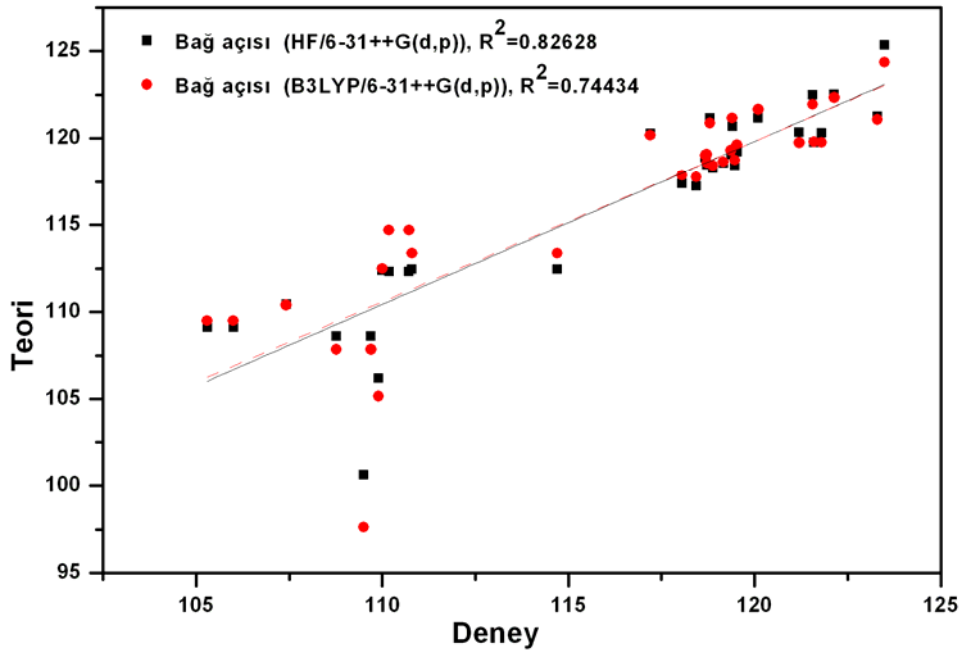
Optimize edilmiş geometrik parametreler için HF yöntemini de içeren çeşitli yöntemler bazı boyutlar için bazı bağ uzunluklarını tahmin eder [31, 32, 102-104]. Deneysel ve hesaplanmış geometrik parametreler arasındaki uyum grafikleri çizildi ve Şekil 5.15,5.16'da gösterilmektedir. Hesaplarımıza göre uyum grafiklerinden de görüleceği gibi HF yöntemi bağ uzunluğu için diğer yöntemlere göre daha iyi sonuçlar verdi (Tablo 5.9, Şekil 5.15, 5.16). Deneysel ve HF ve B3LYP yöntemi ile hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark sırasıyla yaklaşık 0.0335 \AA ve 0.3665 \AA 'dur. Aynı zamanda HF metodu ile bulunan bağ açıları da deneysel değerlere daha yakındır (Tablo 5.9, Şekil 5.16). Deneysel HF ve B3LYP yöntemleriyle deneysel değerler arasındaki en büyük fark ikinci açı değerinde 5.88^0 ve 7.87^0 'dir. Sonuç olarak HF yöntemi hem bağ uzunlukları hem de bağ açıları için Tablo 5.9'da gösterildiği gibi en iyi sonuçları verir.

Tablo 5.10. p-nitroanilinium perklorat kristalinin deneysel ve teorik hidrojen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Parametreler	Deney [80]				Teori							
					HF				B3LYP			
	6-31G(d,p)											
	D-H	H...A	D...A	<D-H...A	D-H	H...A	D...A	<D-H...A	D-H	H...A	D...A	<DH...A
N1-H12...O2	0.793(14)	2.242(14)	2.9992(14)	160.0(13)	1.025	1.85	2.72849	141.5764	1.0733	1.6741	2.6720	152.4114
C2-H2...O1	-	-	-	-	1.0755	2.4774	3.52072	163.176	1.0867	2.4014	3.4680	166.7058
N1-H13...O4	-	-	-	-	1.0249	1.8518	2.72863	141.3853	1.0733	1.6745	2.6722	152.3763



Şekil 5.15. p-nitroanilinium perklorat kristalinin bağ uzunluklarının deney ve hesap sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 5.16. p-nitroanilinium perklorat kristalinin bağ açılarının deney ve hesap sonuçlarının karşılaştırılması

5.4.2. p-nitroanilinyum perklorat kristalinin titreşim modlarının tanımlanması

p-nitroanilinyum perklorat'ın deneysel titreşim spektrumu M.K. Marchhewka ve çalışma arkadaşları tarafından çalışıldı [80]. Çalışmamızda molekülün titreşim spektrumu HF ve B3LYP yöntemleriyle 6-31++G(d,p) temel titreşim setini kullanılarak hesaplandı. Deneysel ve teorik titreşim spektrumları Tablo 5.11'de tanımlanmakta ve Şekil 5.18 (a, b)'de gösterilmektedir. p-nitroanilinyum katyonunun iç titreşimleri için tanımlama Evans [105] ve Gao [106]'nın yayınlanmış makaleleri yardımı ile yapıldı. Kızılötesi ve Raman spektrumunda gözlenen birçok bant benzen halka moduna, bazıları ise NH₃ grubunun titreşimlerine aitti. Deneysel NH₃ simetrik ve asimetrik bantları 1683 cm⁻¹-1539 cm⁻¹'de gözlemlendi [80]. Bu bantlar HF yöntemi ile 1696-1541 cm⁻¹'de; B3LYP yöntemi ile 1664 cm⁻¹-1540 cm⁻¹'de hesaplandı. M.K. Marchhewka'nın makalesinde C-H gerilme titreşimleri 3135 cm⁻¹ - 3029 cm⁻¹ değerinde gözlemlendi [80]. Aynı titreşimler teorik olarak HF yönteminde 3058 cm⁻¹- 3000 cm⁻¹'de; B3LYP yönteminde ise 3071cm⁻¹ -3003 cm⁻¹ değerinde hesaplandı. Oldukça kuvvetli C-H düzlem dışı şekil değiştirme hareketi 739 cm⁻¹ değerinde saptanmıştı [80]. Bu çalışmada bu değeri ne HF yönteminde ne de B3LYP yönteminde hesaplayamadık. Deneysel sonuçlarda benzenin parmak izi titreşimleri 2465-1803 cm⁻¹'de ve N-H...O titreşimleri 2646-2556 cm⁻¹'de gözlemlenirken bu değerler çalışmamızda elde edilemedi.

Dokuz normal moda sahip T_d simetrisine sahip yalıtılmış ClO_4^- grubu titreşim spektrumunda dört bant olarak açıkça gözlemlendi [107]. Referansa göre frekanslar 1119 cm⁻¹ (asimetrik gerilme), 928 cm⁻¹(simetrik gerilme), 625 cm⁻¹ (düzlem içi şekil değiştirme) ve 459 cm⁻¹ (düzlem dışı şekil değiştirme) değerindedir. 890 cm⁻¹ (Cl-O_H gerilmesi) civarlarında bir bant gözlenmemiştir. Bu, perklorat anyonu ile zayıfça bozulmuş dörtlü geometrili ClO_4^- şeklini doğrular ve Cl-O mesafeleri neredeyse eşittir (1.435, 1.442, 1.442 ve 1.413 (Å))[80]. ClO_4^- bozulması Tablo 5.9'dan görebileceği gibi teorik elde edilmiştir. İdeal yerleşim ve kristal alan etkisinden kaynaklanan düşük simetri nedeniyle çifti dejenere olmuş dört mod gözlenebilir [80]. Onların tanımlamaları Tablo 5.11'de verilmiştir.

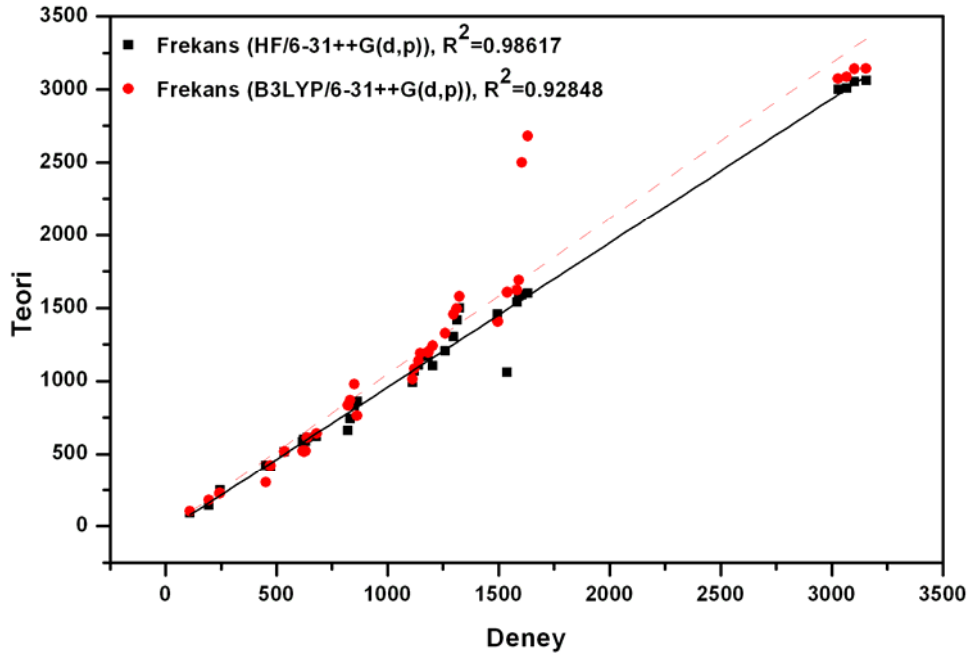
Tablo 5.11. p-nitroanilinium perklorat kristalinin deneysel ve teorik titreşim frekansları Burada, ν , bağ gerilmesi (stretching); δ , açı bükülmesi (bending); ρ_r , sallanma (rocking); ρ_s , makaslama (scissoring); ρ_w , dalgalanma (wagging); ρ_t , kıvrılma (twisting); γ , düzlem dışı açı bükülmesi (out-of-plane bending) modlarını temsil eder.

Titreşimler	Deney (cm^{-1}) [80]		Teori	
	IR	FTRaman	6-31G++(d,p)	
			HF	B3LYP
ν_s NH ₃ simetrik gerilme	3155	-	3063	3142
ν_s NH ₃ simetrik gerilme (n1) ve ν C-H gerilme	3135	-	3058	-
ν_s NH ₃ simetrik gerilme (n1) ve ν C-H gerilme	3103	-	3052	3071
ν_s NH ₃ simetrik gerilme	3089	3090	-	3054
ν_s NH ₃ simetrik gerilme (n1) ve ν C-H gerilme	3068	-	3010	3016
ν_s NH ₃ simetrik gerilme (n1) ve ν C-H gerilme	3029	-	3000	3003
ν_a N-H...O asimetrik gerilme	2712	2703	-	-
ν_a N-H...O asimetrik gerilme	2609	2622	-	-
Benzen halka hareketi	2465	2472	-	-
Benzen halka hareketi	1939	1933	-	-
NH ₃ asimetrik bozulma	1683	-	1696	-
NH ₃ asimetrik bozulma	1632	-	1652	1664
NH ₃ simetrik bozulma	1605	1604	1607	1608
NH ₃ simetrik bozulma	1591	-	1589	1590
NH ₃ simetrik bozulma	1583	-	1559	1570
NH ₃ simetrik bozulma	1539	1538	1541	1540
ν Halka gerilmesi	1510	1509	1515	1512
ν_s NO ₂ simetrik gerilme	1496	-	1460	1468
ν Halka gerilmesi	1457	-	-	1461
ν Halka gerilmesi	1433	1432	-	1434
Anilin halka nefes alması	1365	1360	-	-
Anilin halka nefes alması	1355	1352	-	-
Düzlem içi C-H bozulma	1324	-	1327	1328
Düzlem içi C-H bozulma	1312	1310	1319	1315
Düzlem içi C-H bozulma	1297	1298	1304	1302
Düzlem içi C-H bozulma	1259	-	1254	1255
ν NO ₂ gerilme	1241	1246	-	-
ν C-N gerilme	1203	1204	1205	1204
Düzlem içi C-H bozulma	1183	1183	1179	1186
Düzlem içi C-H bozulma	1147	1148	1155	1149
Düzlem içi C-H bozulma	1139	-	1139	1137
Düzlem içi C-H bozulma	1121	1120	1126	1124
Düzlem içi C-H bozulma	1113	1111	1117	1113
ν_s ClO ₄ simetrik gerilme	1077	-	1080	-
ν_s ClO ₄ simetrik gerilme	1052	1052	1054	-
Benzen halkasının 6(A1) modu	1016	1013	-	-
ν_s ClO ₄ simetrik gerilme	928	928	931	-
ρ_s düzlem içi NO ₂ makaslama	863	864	860	863
Düzlem dışı C-H bozulma	850	-	852	854
Düzlem dışı C-H bozulma	831	-	836	838
Düzlem dışı C-H bozulma	822	-	828	831
Simetrik halka nefes alma	792	793	794	-
ρ_w NO ₂ düzlem dışı dalgalanma	739	741	-	-
Düzlem içi halka bozulması	722	-	-	720
Düzlem içi halka bozulması	680	-	679	680

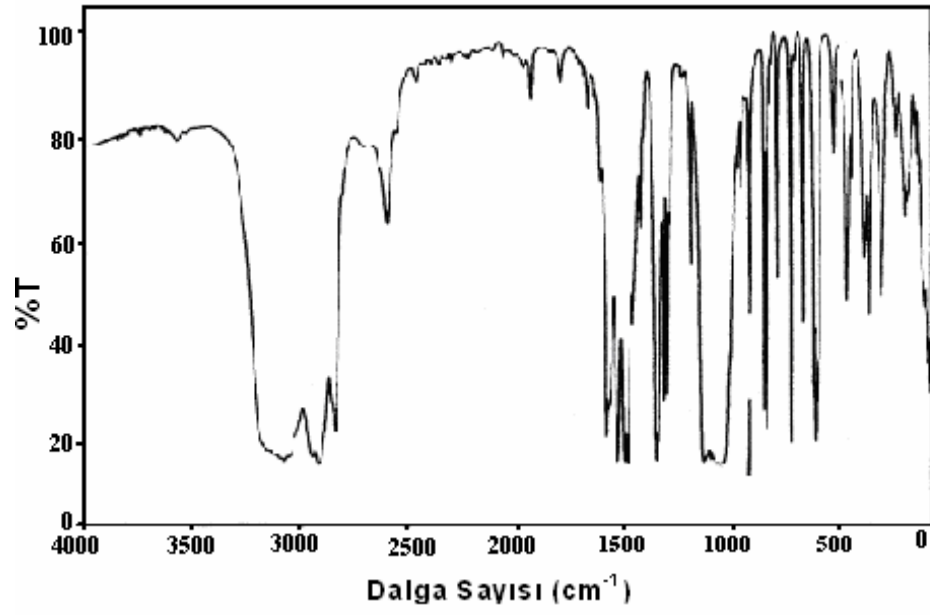
Tablo 5.11. (devam)

Düzlem içi halka bozulması	638	636	632	632
ClO ₄ simetrik bozulma	630	-	632	631
Düzlem içi halka bozulması	624	-	625	626
ClO ₄ simetrik bozulma	618	620	620	621
ρ_r NO ₂ sallanma	536	534	535	536
δ Düzlem dışı halka bükülmesi	472	472	470	474
ClO ₄ simetrik bozulma	452	451	452	453
ν N...O gerilme	245	235	248	247
Örgü titreşimi	195	-	196	197
Örgü titreşimi	110	-	108	111

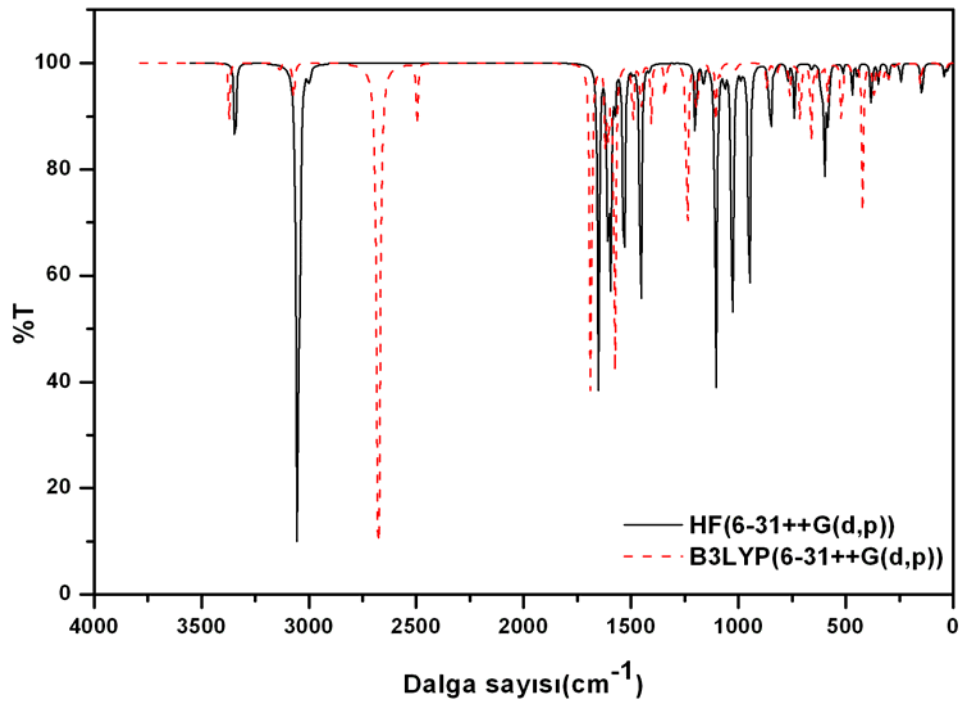
ClO₄ titreşimleri 1077, 1052, 928 ve 452 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenmiştir [80]. Bu titreşimleri HF ve B3LYP yöntemleriyle hesaplandı (Tablo 8.3). Deneysel ve teorik titreşim frekanslarının uyumları Şekil 5.17’de verilmektedir. Hesaplamalarımıza göre titreşim frekanslarında HF yöntemi daha iyi sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.17. p-nitroanilinium perklorat kristalinin frekanslarının deney ve hesap sonuçlarının karşılaştırılması



(a)



(b)

Şekil 5.18. (a) p-nitroanilinium perklorat kristalinin deneysel IR grafiği[80]
 (b) p-nitroanilinium perklorat kristalinin hesaplanan IR grafiği

5.4.3. p-nitroanilinium perklorat Kristalinin Kimyasal Kayma Değerlerinin Tanımlanması

DFT ve HF yöntemleri, HF yönteminin elektron ilişki etkisini içine almaması bakımından birbirlerinden farklıdır. DFT yöntemleri, elektronik enerjiyi tüm elektronların elektron yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak anlık işler ve böylece elektron korelasyon etkisini de içerir. GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları tamamlandığında, çalışılan molekülün sonuç değeri üzerindeki geometri optimizasyonu için kullanılan seviyenin etkisi de araştırılmalıdır. Bu yüzden, GIAO ^{13}C ve ^1H c.s. hesaplamaları, HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) optimize geometriler için teori seviyelerinde elde edilir.

p-nitroanilinyum perklorat'ın ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri optimize edilmiş yapı için hesaplandı ve deneysel kayma değerleri ile karşılaştırıldı. Bu hesaplamaların sonuçları ve deneysel kayma değerleri Tablo 5.12'de gösterilmektedir. ^1H kimyasal kayma değerleri HF yöntemiyle 9.836 – 6.529 ppm B3LYP yöntemiyle 12.191-5.130 ppm değerinde hesaplandı. Bu değişimler deneysel olarak 10.142 ve 5.468 ppm değerleri arasında deneysel olarak gözlemlendi. Tablo 5.12'de bu veriler gösterilmektedir ve sonuç olarak spektroskopik parametrelerin doğruluğunu sağladı. p-nitroanilinyum perklorat'ın elektronegatif özellik gösteren perklorat iyonları ve H_{12} ve H_{13} atomları alçak alan rezonansına katkıda bulunurlar ve deneysel olarak 10.24 ppm değerindeki kimyasal kayma değerine sahiptirler. Bu kimyasal kayma değerleri HF hesaplamaları için 9.743ppm (H_{12} ve H_{13}); B3LYP hesaplamaları için 12.078 ppm (H_{12}) ve 12.191 ppm (H_{13}) değerinde bulundu. Ayrıca, deneysel ^{13}C kimyasal kayma değerleri 140.015 - 112.445 ppm aralığında [80]; teorik kimyasal kayma değerleri 142.00-119.60 ppm aralığında HF seviyesinde ve 137.199 – 109.190 ppm değerinde B3LYP yöntemi için bulundu. ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma sonuçları Tablo 5.12'den görüldüğü gibi genelde deneysel verilere oldukça yakındır.

Tablo 5.12. p-nitroanilinium perklorat kristalinin deneysel ve teorik ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri (TMS'ye göre ppm değerinde)

Atom	Deney [80]	Teori	
		HF	B3LYP
		6-31++G(d,p)	
C1	131.202	134	122.144
C2	117.121	119.2	118.293
C3	115.981	126.4	116.193
C4	140.015	142	137.199
C5	125.534	127.2	114.092
C6	112.445	119.6	109.19
H ₁₁ (N1)	5.468	6.5298	5.13043
H ₁₂ (N1)	10.124	9.74393	12.087
H ₁₃ (N1)	10.124	9.74393	12.1913
H ₂ (C2)	9.026	8.9713	10.6609
H ₃ (C3)	9.801	9.83664	9.30435
H ₅ (C5)	9.801	9.83664	9.09565
H ₆ (C6)	7.897	8.66225	7.70435

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde melamin içeren bazı moleküllerin spektroskopik özellikleri Hartree-Fock ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metotları ile uygun temel setler kullanılarak incelendi. Melamin içeren farklı moleküler yapıların endüstride birçok alanda kullanılması açısından ve maliyeti bakımından büyük önem arz etmektedir. Bu yüzden tezde melamin içeren moleküllerin çalışılması endüstriyel kullanıma olumlu katkılar sağlamıştır.

Çalışmamızda melamin içeren Melaminium asetat asetik asit solvate monohidrat, Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat ve p-nitroanilinyum perklorat kristalinin önce kararlı denge yapıları ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) elde edildi. Bu moleküllerin yapı analizleri daha önce deneysel olarak çalışıldığı için yapısal parametreler olan bağ uzunlukları ve bağ açılarının hesaplanan sonuçlarla karşılaştırmaları yapılabildi.

Çalışılan moleküllerin yapısal parametreleri bulunduktan sonra uygun temel setlerle HF ve B3LYP yöntemleri kullanılarak moleküllerin önce Kızılötesi (IR) spektroskopisine sonra da Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopileri incelendi. IR spektroskopisi moleküllerin titreşim hareketlerini incelemekte oldukça önemli bir inceleme yöntemidir. Tez çalışmamızda IR yöntemi kullanarak moleküllerin deneysel olarak görülemeyen bazı titreşimleri dahil molekül titreşim kiplerini hesapladık ve teorik IR grafiğini çizerek moleküllerin deneysel IR grafikleri ile karşılaştırdık. NMR spektroskopisi spinlerin hem kendi aralarında ve hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar yapar ve incelenen maddenin yapısını çözümlenmeye götürür. Çalışmamızda teorik NMR sonuçları hesaplandı ve tablolarla teorik ^{13}C ve ^1H kimyasal kayma değerleri verildi. Ancak sadece p-nitroanilinyum perklorat kristalinin deneysel kimyasal kayma değerleri olduğundan o molekülün deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri karşılaştırılabildi. Tüm yapılan

çalışmalar sonucunda melamin içeren bazı moleküllerin teorik yapıları hesaplandı ve elimizdeki deneysel verilerle karşılaştırıldı. Sonuçların uyumlu olduğu görüldü.

Tezde kullanılan moleküllerden Melamin tuzu:2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-yum tartarat monohidrat [29] ve p-nitroanilinyum perklorat kristalinin [80] doğrusal olmayan optik konusunda çalışmak için uygun malzemeler olduğu deneysel olarak bilinmektedir. Doğrusal olmayan optik malzemeler günümüzde doğrusal olmayan optiğin uygulama alanları için oldukça önemlidir. Doğrusal olmayan optiğin birçok uygulaması vardır ve bu uygulamalar her geçen gün yaygınlaşmaktadır. bu uygulamalardan bazıları optik anahtarlama, hologram, lazer fiziği, optik iletişim, fotokimya uygulamaları, yüksek çözme güçlü spektroskopi, optik radarlar (LIDAR), atmosferik kirleticilerin tanımlanması ve uzaktan tayini, uzaktan algılama ve görüntüleme sistemleri gösterilebilir. Bu uygulamaların çoğu da günümüz teknolojisinde çok önemli yelere sahiptir. Çalışmamızda doğrusal olmayan optik özellikteki malzemelerin çalışılması endüstrideki kullanım alanlarını belirlemek açısından önemli olması beklenir.

Bu tez çalışmamda melamin içerikli moleküllerin teorik modellemesinin yapılmış bazı deneysel sonuçlarla karşılaştırmaları yapılmıştır. Teorik modelleme ile belirlenen titreşim kipleri, kararlı denge yapıları ve yapısal parametreleri dikkate alındığında düşük maliyeti ve yaygın endüstriyel kullanım alanlarına sahip melamin içerikli moleküllerin kullanım alanlarına olumlu katkılar sağlaması beklenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Melamine>
- [2] <http://melaminci.blogspot.com/2011/06/gundelik-hayatin-vazgecilmezi-melamin.html>
- [3] ZIEBA-PALUS, J., Application of micro-Fourier transform infrared spectroscopy to the examination of paint samples, *J. Mol. Struct.* 511/512, 327–335, 1999.
- [4] HAUCK, R.D., STEPHENSON, H.F., Fertilizer Nitrogen Sources, Nitrification of triazine nitrogen, *J. Agric. Food Chem.*, 12, 147–151, 1964.
- [5] BARRET, M.P., GILBERT, I.H., Targeting of toxic compounds to the trypanosome's interior, *Adv. Parasitol*, 63, 125–83, 2006.
- [6] SNYDER, A., Protein Pretense, *Scientific American Magazine*, August 2008.
- [7] MOORE, J.C., DEVRIES, J.W., LIPP, M., GRIFFITHS, J.C., ABERNETHY, D.R., Total protein methods and their potential utility to reduce the risk of food protein adulteration, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 330–357, 2010.
- [8] MROZ, B., TYLCZYNSKI, Z., JAKUBAS, R., KIEFTE, H., CLOUTER, M.J., Brillion scattering studies of ferroelectric $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$, *Journal of the Korean Physical Society*, 32, 610–612, 1998.
- [9] RATAJCZAK, H., DEBRUS, S., JAKUBAS, R., BARAN, J., Second harmonic generation properties of $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_5\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ ferroelectric crystal, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 48, 193–194, 2000.
- [10] JANCZAK, J., PERPETUO, G.J., Melaminium phthalate, *Acta Cryst. C*, 57, 123–125, 2001.
- [11] JANCZAK, J., PERPETUO, G.J., Melaminium chloride hemihydrate, *Acta Cryst. C*, 57, 1120–1122, 2001.
- [12] JANCZAK, J., PERPETUO, G.J., Bis(melaminium) sulfate dihydrate, *Acta Cryst. C*, 57, 1431–1433, 2001.

- [13] PERPETUO, G.J., JANCZAK, J., Melaminium acetate acetic acid solvate monohydrate, *Acta Cryst. C*, 58, o112–o114, 2002.
- [14] JANCZAK, J., PERPETUO, G.J., Bis (melaminium) dl-malate tetrahydrate, *Acta Cryst. C*, 59, o349–o352, 2003.
- [15] JANCZAK, J., KUBIAK, R., Supramolecular hydrogen-bonded 1D arrangement in the crystals of 2,4-diamino-6-benzyl-1,3,5-triazine and 2,4-diamino-6-(4'-methylbenzyl)-1,3,5-triazine, *J. Mol. Struct.*, 920, 75–81, 2009.
- [16] SIVASHANKAR, K., RANGANATHAN, A., PEDIREDDI, V.R., RAO, C.N.R., Novel supramolecular organizations in melamine complexes with 4,4'-bipyridyl and silver nitrate, *J. Mol. Struct.*, 559, 41–48, 2001.
- [17] MARCHEWKA, M.K., 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-1-ium acetate acetic acid solvate monohydrate infrared and Raman spectra, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25, 466–470, 2004.
- [18] DEBRUS, S., MARCHEWKA, M.K., DROZD, M., RATAJCZAK, H., Vibrational, calorimetric and nonlinear optical studies of melaminium-bis(trichloroacetate) monohydrate molecular-ionic crystal, *Optical Materials*, 29, 1058–1062, 2007.
- [19] MARCHEWKA, M.K., Infrared and Raman spectra of melaminium Bis(4-Hydroxybenzenesulfonate) Dihydrate, *Acta Chim. Slov.*, 50, 239–250, 2003.
- [20] RATAJCZAK, H., BARYCKI, J., PIETRASZKO, A., BARAN, J., DEBRUS, S., MAY, M., VENTURINI, J., Preparation and structural study of a novel nonlinear molecular material: the L-histidinum dihydrogenarsenate orthoarsenic acid crystal, *J. Mol. Struct.*, 526, 269–278, 2000.
- [21] RATAJCZAK, H., DEBRUS, S., MAY, M., BARYCKI, J., BARAN, J., Hydrogen-bonded organic solids with nonlinear optical properties, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 48, 189–192, 2000.
- [22] RATAJCZAK, H., BARAN, J., BARYCKI, J., DEBRUS, S., MAY, M., PIETRASZKO, A., RATAJCZAK, H.M., TRAMER, A., VENTURINI, J., New hydrogen-bonded molecular crystals with nonlinear second-order optical properties, *J. Mol. Struct.*, 555, 149–158, 2000.
- [23] DEBRUS, S., RATAJCZAK, H., VENTURINI, J., PINCHON, N., BARAN, J., BARYCKI, J., GLOWIAK, T., PIETRASZKO, A., Novel nonlinear optical crystals of noncentrosymmetric structure based on hydrogen bonds interactions between organic and inorganic molecules, *Synthetic Metals*, 127, 99–104, 2002.

- [24] BRODSKI, V., PESCHAR, R., SCHENK, H., BRINKMANN, A., BLOEMBERG, T.G., VAN ECK E.R.H., KENTGENS, A.P.M., Structural analysis of a melaminium polyphosphate from X-ray powder diffraction and solid-state NMR data, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13529–13537, 2005.
- [25] BRODSKI, V., PESCHAR, R., SCHENK, H., BRINKMAN, A., VAN ECK, E.R.H., KENTGENS, A.P.M., COUSSENS, B., BRAAM, A., Structure of melaminium dihydrogenpyrophosphate and its formation from melaminium dihydrogenphosphate studied with powder diffraction data, solid-state NMR and theoretical calculations, *J. Phys. Chem. B*, 108, 15069–15076, 2005.
- [26] LARKIN, P.J., MAKOWSKI, M.P., COLTHUP, N.B., FLOOD, L.A., Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes, *Vibrational Spectroscopy*, 17, 53–72, 1998.
- [27] SILLY, F., SHAW, A.Q., CASTELL, M.R., BRIGGS, G.A.D., MURA, M., MARTSINOVICH, N., KANTOROVICH, L., Melamine structures on the Au (111) surface, *J. Phys. Chem. C*, 112, 11476–11480, 2008.
- [28] MARCHEWKA, M.K., JANCZAK, J., DEBRUS, S., BARAN, J., RATAJCZAK, H., Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) bis(selenate) trihydrate crystal, *Solid State Sciences*, 5, 643–652, 2003.
- [29] MARCHEWKA, M.K., BARAN, J., PIETRASKO, A., HAZNAR, A., DEBRUS, S., RATAJCZAK, H., Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of new melaminium salt: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1,3-ium tartrate monohydrate, *Solid State Sciences*, 5, 509–518, 2003.
- [30] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A., OKUR, İ., Molecular structure and vibrational spectra of melamine Diborate by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 713, 21–26, 2005.
- [31] ATALAY, Y., AVCI, D., Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium Citrate, *Spectrochimica Acta Part A* 67, 327–333, 2007.
- [32] TERCAN, E., ALTINDAĞ, Ö., AVCI, D., ATALAY, Y., Molecular Structure and vibrational assignment of melaminium phthalate by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 169–174, 2008.

- [33] FRISCH, A., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J., Gaussview User Manuel, Gaussian Inc. Pittsburg, 2001.
- [34] BRANDSEN, B.H., JOACHAIN, C.J., Atom ve Molekül Fiziği Kitabı, Ed. Köksal, F., Gümüş, H., Bilim yayıncılık, s. 383-426, Samsun, 1999.
- [35] LEVINE, I.N., Quantum Chemistry, s. 208–210, s. 366–370, 1991 by Prentice-Hall Inc., 2000.
- [36] LEVINE, I.N., Quantum Chemistry, Ally and Bacon, Boston, 1983.
- [37] LOWE, J.P., Quantum Chemistry, Academic Press, USA, 1993.
- [38] PILAR, F.L., Elementary Quantum Chemistry, John-Wiley and Sons Inc., New York, 1999.
- [39] JENSEN, F., Introduction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc., New York, 1999.
- [40] SAUNDERS, V.R., HILLIER, I.H., A level-shifting method for converging closed shell Hartree-Fock wave functions, Int. J. Quantum Chem., 7, 699–705, 1973.
- [41] PULAY, P., Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration, Chem. Phys. Lett., 73, 393–398, 1980.
- [42] SZABO, A., OSTLUND, N.S., Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure, Macmillan, New York, 1982.
- [43] ATKINS, P.W., FRIEDMAN, R.S., Molecular quantum mechanics, Third edition, Published in the united states by Oxford University Press inc., New York, 1997.
- [44] HIRST, D.M., A computational approach to chemistry, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1990.
- [45] AVCI, D., Melamin diborat molekülünün molekül yapısının ve titreşim frekanslarının teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2005.
- [46] ZIEGLER, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics, Chem. Rev., 91, 651–667, 1991.
- [47] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 136, 864–871, 1964.
- [48] KOHN, W., SHAM, L.J., Self-consistent equations including exchange and correlations effects, Phys. Rev. A, 140, 1133–1138, 1965.

- [49] PARR, R.G., YANG, W., Density-functional theory of atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [50] FORESMAN, J.B. AND FRISCH, A., Exploring chemistry with electronic structure methods. 2nd. Ed., Gaussian Inc., Pittsburg, 1996.
- [51] CRAMER, J.C., Essential of computational chemistry : theories and models, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd.: 266-267, USA, 2004.
- [52] BECKE, A.D., Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, J. Chem. Phys., 98, 5648–5652, 1993.
- [53] BOYS, S.F., Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, Proc. R. Soc. A (London), 200, 542–554, 1950.
- [54] HUZINAGA, S., Gaussian-type functions for polyatomic systems. I., J. Chem. Phys., 42, 1293–1302, 1965.
- [55] DUNNING, T.H., Gaussian basis functions for use in molecular calculations. I. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms, J. Chem. Phys., 53, 2823–2833, 1970.
- [56] HEHRE, W.J., RADOM, L., SCHLEYER, P.V.R., POPLE, J.A., Ab initio molecular orbital theory, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1986.
- [57] BOYS, S.F., BERNARDI, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, some procedures with reduced errors, Mol. Phys., 19, 553–566, 1970.
- [58] APAYDIN, F., Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3, 6–8, 1991.
- [59] SLICHTER, C.P., Manyetik Rezonans İlkeleri, Ankara Üniversitesi Basımevi, s. 292, 1984.
- [60] GUNTHER, H., NMR Spectroscopy, Basic Principles, Concept and Applications in Chemistry, s. 581, Georg Thieme Verlag, 1995.
- [61] BALCI, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, s. 452, Metu Press, 2000.
- [62] BECKER, E.D., High Resolution NMR, s. 424, Academic Press, USA, 2000.
- [63] KEMP, W., NMR in Chemistry a Multi Nuclear Introduction, Macmillan Education Ltd., New York, 1985.
- [64] HARIS, R.K., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, s. 260, Longman Group (FE) Ltd., 1986.

- [65] GÜNDÜZ, T., *İnstrümental Analiz*, s.749–769, Gazi Kitapevi, 2002.
- [66] GANS, P., *Vibrating Molecules*, s.18–59, Chapman and Hall, 1971.
- [67] BRANDSEN, B.H., JOACHAIN, C.J., *Physics of Atoms Molecules*, Longman, 505, s. 386–387, 1983.
- [68] BANWELL, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill Berkshire, 72, s. 124–128, 1983.
- [69] WOODWARD, L.A., *Introduction to The Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Oxford University Press, 1972.
- [70] COTTON, F.A., *Chemical Application of Group Theory*, Wiley-Interscience, 181, s. 297–332, 1970.
- [71] MOREHAUSE, R.L., AYTAÇ, K., ÜLKÜ, D., *Unit-cell dimensions of Hofmann pyridine complexes*, *Zeitschrift für Kristallographie*, 145, 157–160, 1977.
- [72] ALBERT, N.L., KEISER, W.E., SZYMANSKI, H.A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, s. 379, Plenum Press, 1964.
- [73] HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, s. 190–241, VRN Company, 35, 1945.
- [74] RAO, C., *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, s. 50–85, Academic Press Inc., 1963.
- [75] COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E., *Introduction to Infrared and Raman*, Academic Press Inc., 1964.
- [76] DAVIES, M., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, 1963.
- [77] ALBERT, N.L., KEISER, W.E., SZYMANSKI, H.A., *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Second edition, Plenum Press, New York, 1970.
- [78] NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fifth Edition, John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [79] *Moleküler Spektroskopi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Yaz Okulu-Seminer Bölüm 4, s: 1-9, Trabzon, 1988.

- [80] MARCHEWKA, M.K., DROZD, M., PIETRASZKO, A., Structure, spectra and phase transition in *p*-nitroanilinium perchlorate crystal, *Materials Science Engineering: B*, 100, 225–233, 2003.
- [81] VOSKA, S.H., WILK, L., NUSAIR, M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, 58, 1200–1211, 1980.
- [82] FRISCH, A., DENNINGTON II, R.D., KEITH, T.A., MILLAM, J., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J., HISCOCKS, J., *Gauss View version 4.1 User Manual*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2007.
- [83] FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., MONTGOMERY Jr., J.A., VREVEN, T., KUDIN, K.N., BURANT, J.C., MILLAM, J.M., IYENGAR, S.S., TOMASI, J., BARONE, V., MENNUCCI, B., COSSI, M., SCALMANI, G., REGA, N., PETERSSON, G.A., NAKATSUJI, H., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., KLENE, M., LI, X., KNOX, J.E., HRATCHAIN H.P., CROSS, J.B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J.W., AYALA, P.Y., MOROKUMA, K., VOTH, G.A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., ZAKRZEWSKI, V.G., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., STRAIN, M.C., FARKAS, O., MALICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CUI, Q., BABOUL, A.G., CLIFFORD, S., CIOŚŁOWSKI, J., STEFANOV, B.B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., GONZALES, C., POPLE, J.A., *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [84] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A., OKUR, İ., Molecular structure and vibrational spectra of melamine diborate by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations, *J. Mol. Struct. Theochem*, 713, 21–26, 2005.
- [85] ZERKOWSKI, J.A., MacDONALD, J.C., WHITESIDES, G.M., Investigations into the robustness of secondary and tertiary architecture of hydrogen-bonded crystalline tapes, *Chem. Mater.*, 6, 1250–1257, 1994.
- [86] ZERKOWSKI, J.A., WHITESIDES, G.M., Steric control of secondary, solid-state architecture in 1:1 complexes of melamines and barbiturates that crystallize as crinkled tapes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4298–4304, 1994.

- [87] JANCZAK, J., PERPETUO, G.J., Melaminium bis(4 hydroxybenzenesulfonate) dihydrate, *Acta Cryst. C*, 57, 873–875, 2001.
- [88] MARTIN, A., PINKERTON, A., Melaminium diperchlorate hydrate, *Acta Cryst. C*, 51, 2174–2177, 1995.
- [89] WANG, Y., WIE, B., WANG, Q., Crystal structure of melamine cyanuric acid complex (1:1) trihydrochloride, MCA·3HCl, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 20, 79–84, 1990.
- [90] SCOPONI, M., POLO, E., PRADELLA, F., BERTOLASI, V., CARASSITI, V., GOBERTI, P., Crystal structure and spectroscopic analysis of melamine hydrobromide. Evidence for *iso*-melamine cations and charge–transfer complexes in the solid state, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1127–1132, 1992.
- [91] KAWASAKI, T., KURODA, Y., NISHIKAWA, H., The crystal structure of melamine diborate, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104, 935–938, 1996.
- [92] AVCI, D., ATALAY, Y., Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *Int. J. Quant. Chem.*, 109, 328–341, 2009.
- [93] GALABOV, B., YAMAGUCHI, Y., REMINGTON, R.B., SCHAEFER III, H.F., High level ab initio quantum mechanical predictions of infrared intensities, *J. Phys. Chem. A*, 106, 819–832, 2002.
- [94] SCOTT, A.P., RADOM, L., Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors, *J. Phys. Chem.*, 100, 16502–16513, 1996.
- [95] PALAFOX, M.A., GILL, M., NUNEZ, N.J., RASTOGI, V.K., MITTAL, L., SAHARMA, R., Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. II. The aniline molecule and several derivatives, *Int. J. Quant. Chem.*, 103, 394–421, 2005.
- [96] STAMMLER, M., BRUCNNER, R., SCMIDT, W., ORCUTT, D., *Adv. X-Ray Anal.* 9, 170–189, 1966.
- [97] MYLRAJAN, M., SRINIVASAN, T.K.K., Vibrational studies and molecular motions in tetramethylammonium perchlorate, *J. Raman Spectrosc.* 22, 53–55, 1991.
- [98] HANDY, N.C., MASLEN, P.E., AMOS, R.D., ANDREWS, J.S., MURRAY, C.W., LAMING, G.J., The harmonic frequencies of benzene, *Chem. Phys. Lett.* 197, 506–515, 1992.

- [99] RAUHUT, G., PULAY, P., Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99, 3093–3100, 1995.
- [100] LEE, S.Y., BOO, B.H., Molecular structure and vibrational spectra of 9-fluorenone density functional theory study, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, 760–764, 1996.
- [101] FORSTY, D.A., SEBAG, A.B., Computed ^{13}C nmr chemical shifts via empirically scaled GIAO shieldings and molecular mechanics geometries. conformation and configuration from ^{13}C shifts, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 9483–9494, 1997.
- [102] LEE, S.Y., Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. density functional theory study, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19, 93–98, 1998.
- [103] WHEELESS, C.J.M., ZOU, X., LIU, R., Density functional theory study of vibrational spectra. 2. assignment of fundamental vibrational frequencies of fulvene, *J. Phys. Chem.*, 99, 12488–12492, 1995.
- [104] LEE, S.Y., BOO, B.H., Molecular structures and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional *ab initio* calculations, *J. Phys. Chem.*, 100, 15073–15078, 1996.
- [105] EVANS, J.C., The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂, *Spectrochimica Acta*, 16, 428–442, 1960.
- [106] GAO, X., DEVIES, J.P., WEAVER, M.J., Test of surface selection rules for surface-enhanced Raman scattering: the orientation of adsorbed benzene and monosubstituted benzenes on gold, *J. Phys. Chem.*, 94, 6858–6864, 1990.
- [107] SIEHERT, H., Kraftkonstante und strukturchemie. v. struktur der sauerstoffsäuren, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275, 225–240, 1954.

ÖZGEÇMİŞ

Aslı PEKPARLAK, 17.12.1982’de Adapazarı’nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya’da tamamladı. 2000 yılında Mithatpaşa Süper Lisesi, Matematik-Fen Bölümünden mezun oldu. 2000 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2006 yılında ‘Spiro fosfozen Molekülünün Geometrik Yapısının ve Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak İncelenmesi’ konulu tezi ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2004-2006 yılları arasında özel dersanelerde Fizik öğretmeni olarak görev aldı.