

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**L-METİYONİNYUM NİTRAT BİLEŞİĞİNİN GEOMETRİK  
VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT  
METOTLARIYLA İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çağla ARIOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU**

**Haziran 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

L-METİYONİNYUM NİTRAT BİLEŞİĞİNİN GEOMETRİK VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DFT  
METOTLARIYLA İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla ARIOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

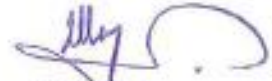
Bu tez 10/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.  
Adil BAŞOĞLU  
Jüri Başkanı



Doç. Dr.  
Erdoğan TARCAN  
Üye



Doç. Dr.  
İlkay ŞİŞMAN  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Çağla ARIOĞLU

15.05.2015

## ÖNSÖZ

Fizikte ilerlemem konusunda beni destekleyen ve her zaman yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Erdoğan TARCAN'a, çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, bilgi ve deneyimleriyle beni aydınlatan saygı değer hocam Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca yardımlarını ve desteğini gördüğüm danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU'na, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Davut AVCI, Uzm. Ömer TAMER ve çalışma arkadaşım Nazmiye ÖNER'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Beni alanımda yükselmem için cesaretlendiren ve her zaman yanımda hissettiğim rahmetli dedem Kenan SATIR'a, kanatlarını üzerimde hissettiğim anneannem Fikriye SATIR'a, en zor anlarımda bile her şeyin üstesinden gelebileceğime inanan bana daima güvenen ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen annem Hülya ARIOĞLU'na, maddi ve manevi her zaman yanımda olan babam Bedri ARIOĞLU'na, kardeşim Sena'ya, teyzem Süreyya AKTAŞ'a, eniştem Naim AKTAŞ'a, kuzenim Seda'ya, yakınlarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

Bu tezi rahmetli dedem Kenan SATIR'a ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
L-METİYONİNYUM NİTRAT BİLEŞİĞİ.....	3
BÖLÜM 3.	
NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ.....	5
3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans .....	5
3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri .....	6
3.2.1. Kimyasal kayma .....	10
3.2.2. Spin-spin çiftlenimi .....	12
BÖLÜM 4.	
UV-VİS VE IR SPEKTROSKOPİSİ.....	14
4.1. Ultraviyole (UV) Işınları.....	14
4.2. Infrared Spektroskopisi .....	15
4.2.1. Yakın infrared bölge.....	15
4.2.2. Orta infrared bölge .....	16

4.2.3. Uzak infrared bölge.....	16
4.3. Klasik Kuram .....	16
4.4. Kuantum Kuramı.....	17
4.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	18
4.5.1. Moleküllerde titreşim türleri .....	19
4.5.1.1. Gerilme titreşimi .....	19
4.5.1.2. Açık bükülme titreşimleri .....	19
4.5.1.3. Düzlem dışı açı bükülmesi .....	21
4.6. Grup Frekansları.....	22
4.6.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler .....	23
4.6.1.1. Molekül içi etkiler .....	23
4.6.1.2. Molekül dışı etkiler .....	24

## BÖLÜM 5.

HESAPLAMA METODLARI.....	26
5.1. Kuantum Mekaniğinde Kuramsal Hesaplamalar .....	26
5.1.1. Schrödinger denklemi .....	26
5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı .....	28
5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	29
5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri .....	29
5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF).....	30
5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory).....	34
5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....	38
5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler.....	39
5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması.....	40
5.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı.....	42
5.5. Gaussian 09W Programı.....	44
5.6. GaussView 5.....	45
5.7. Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO) .....	45

## BÖLÜM 6.

L-METİYONİNYUM NİTRAT' IN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	47
--	----

6.1. L-Metiyoninyum Nitrat'ın Geometrisi.....	47
6.2. Yapısal Parametreleri .....	48
6.3. Infrared Spektrumu .....	50
6.4. UV-Vis Analizi .....	69
6.5. Kimyasal Kayma Değerleri.....	68
6.6. Elektronik Özellikler .....	74
6.7. Lineer olmayan Optik Analiz .....	75
6.8. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi.. .....	77
6.9. NBO (Natural Bond Orbital) Analizi .....	78
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	101

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma Metodu
$\vec{B}_0$	: Dış manyetik alan vektörü
$c_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory)
E	: Elektron yükü ( $1e=1.6 \times 10^{-19}C$ )
$\Delta E$	: Enerji farkı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
FT-NMR	: Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GIAO	: Ayar içeren atomik orbital (Gauge Including Atomic Orbital)
Hartree	: Hartree birimi (27.192 eV)
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (Hartree-Fock Self Consistent Field)
HSEH1PBE	: Tüm Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu
$\vec{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
$H_0$	: Manyetik alan şiddeti
$h$	: Planck sabiti
$\hbar$	: $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü
IR	: Infrared
I	: Çekirdek spini
$\vec{I}$	: Açısal momentum
J	: Spin yarıllma sabiti



LMN	: L-metiyoninyum nitrat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	: Milyonda bir kısım (parts per million)
TMS	: Tetrametilsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )
t	: Kıvrılma
UV	: Ultraviyole
$V_{\text{çç}}$	: Çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi
$V_{\text{çe}}$	: Çekirdek-elektron arasındaki çekim enerjisi
$V_{\text{ee}}$	: Elektron-elektron arasındaki itme enerjisi
$\delta$	: Açık bükülme titreşimi
$\zeta$	: Relative spin polarizasyonu
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\mu$	: Etkin kütle
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment vektörü
$\nu$	: Frekans, gerilme titreşimi
$\Omega$	: Larmor frekansı
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
$\Gamma$	: Jiomanyetik oran, Düzlem dışı açı bükülmesi
$\delta_s$	: Makaslama
$\rho_r$	: Sallanma
$\sigma$	: Perdeleme sabiti
$\tau$	: Burulma

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. L-metiyoninyum nitrat bileşiği formülü .....	3
Şekil 3.1. (a) Manyetik alanın olmadığı bir durumdaki bir numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip bir numunenin dış manyetik alandaki davranışı. ....	7
Şekil 3.2. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurması .....	8
Şekil 3.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) alandaki enerji seviyeleri .....	10
Şekil 4.1. (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimetrik gerilme titreşimleri .....	19
Şekil 4.2. Açık bükülme titreşimi .....	20
Şekil 4.3. Makaslanma Titreşimi .....	20
Şekil 4.4. Sallanma Titreşimi .....	20
Şekil 4.5. Dalgalanma Titreşimi.....	21
Şekil 4.6. Kıvrılma Titreşimi .....	21
Şekil 4.7. Burulma Titreşimi .....	21
Şekil 4.8. Düzlemdışı açı bükülmesi.....	22
Şekil 5.1. Temel setlerin adlandırılması.....	40
Şekil 5.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi.....	42
Şekil 6.1. L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 6.2. (a) L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin teorik olarak B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı (b) L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin teorik olarak HSEH1PBE ile elde edilen moleküler yapısı .....	47
Şekil 6.3. Teorik IR spektrumu .....	50
Şekil 6.4. Deneysel IR Spektrumu .....	51
Şekil 6.5. FT-NMR ile LMN'a ait <sup>1</sup> H NMR .....	72
Şekil 6.6. FT-NMR ile LMN'a ait <sup>13</sup> C NMR.....	72
Şekil 6.7. LMN'a ait HOMO ve LUMO orbitalleri .....	74

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Infrared spektral bölgeler .....	15
Tablo 4.2. Bazı grup frekansları.....	23
Tablo 6.1. LMN'nin teorik ve deneysel bağ uzunluğu değerleri .....	48
Tablo 6.2. LMN'nin teorik ve deneysel bağ uzunluğu değerleri .....	49
Tablo 6.3. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları .....	53
Tablo 6.4. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	54
Tablo 6.5. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	55
Tablo 6.6. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	56
Tablo 6.7. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	57
Tablo 6.8. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	58
Tablo 6.9. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	59
Tablo 6.10. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	60
Tablo 6.11. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	61
Tablo 6.12. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	62
Tablo 6.13. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	63
Tablo 6.14. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	64
Tablo 6.15. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	65
Tablo 6.16. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	66
Tablo 6.17. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı).....	67
Tablo 6.18. LMN için teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddetleri.....	69
Tablo 6.19. LMN'a ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri .....	73
Tablo 6.20. L-metiyoninyum nitrat bileşiği için hesaplanan lineer olmayan optik parametreler .....	75
Tablo 6.21. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri .....	79
Tablo 6.22. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı).....	80
Tablo 6.23. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı).....	81

Tablo 6.24. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	82
Tablo 6.25. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	83
Tablo 6.26. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	84
Tablo 6.27. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	85
Tablo 6.28. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	86
Tablo 6.29. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	87
Tablo 6.30. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	88
Tablo 6.31. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	89
Tablo 6.32. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	90
Tablo 6.33. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	91
Tablo 6.34. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici- alıcı etkileşimleri (Devamı) .....	92

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: L-metiyoninyum nitrat, DFT, IR spektrumu,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, NLO ve NBO analizleri, HOMO-LUMO enerjileri, Uv-vis spektrumu, HSEH1PBE, B3LYP.

Tezde yapılan bütün teorik hesaplamalar Gaussian 09W ve GaussianView 5 paket programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin taban durumu geometrik yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) B3LYP ve HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. L-metiyoninyum nitrat bileşiğine ait titreşim spektrumu hesaplanarak koordinat işaretleme ile titreşim modları belirlenmiştir. Aynı yöntemler ve baz seti kullanılarak  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırıldığında aralarında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. L-metiyoninyum nitrat bileşiği için UV-vis spektrumu ve HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ek olarak, doğrusal olmayan optik özellikler ve doğal bağ orbital analizi DFT yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

# THEORETICAL INVESTIGATIONS ON SPECTROSCOPIC AND GEOMETRIC PROPERTIES OF L-METHIONINIUM NITRATE COMPOUND

## SUMMARY

Keywords: L-methioninium nitrate, DFT, IR, NMR and UV-vis spectra, NLO and NBO analyses, HOMO-LUMO energies, HSEH1PBE, B3LYP.

All of the calculations performed in this study were carried out by using Gaussian 09 and GaussView 5 programs. The ground state geometric structure of L-methioninium nitrate compound was calculated by B3LYP and HSEH1PBE levels of Density Functional Theory (DFT) and 6-311++G(d,p) basis set. The vibration spectrum of L-methioninium nitrate compound was calculated, and the vibration modes were assigned by coordinate working. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values were calculated by using the same levels and basis set. When the obtained theoretical results are compared with experimental ones, it is seen that there is a good agreement between theoretical and experimental results. UV-vis spectrum and HOMO-LUMO energies of L-methioninium nitrate compound were calculated. Additionally, nonlinear optical properties and NBO analysis were investigated by using DFT method.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir sistemin işleyişini anlamak için her zaman ilk yapılması gereken, sistemi oluşturan parçalardan mümkün olduğu kadar en küçüğünü ele alıp incelemektir. Her maddede olduğu gibi bir maddenin özelliği onu oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

Bu özellikler hakkındaki bilgiler deneysel ya da teorik olarak elde edilebilir. Deneysel ve teorik yöntemler arasında farklar vardır. Bu farklar moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle hem gerçek hem de hipotetik sistemler incelenebilirken, deneysel sistemler ile sadece gerçek olan sistemler incelenebilir. Bu nedenle bir sistem hakkında bilgi alabilmek için teorik hesaplamalar daha tercih edilebilmektedir. Fakat hesaplama yaklaşımlarının başarısı, deneysel verilerle karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olması gerektiği unutulmamalıdır [1].

İlk teorik hesaplamalar 1927 yılında Walter Heitler ve Fritz London tarafından yapılmıştır. Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilmektedir. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle de 1940'lı yıllarda karmaşık atomik sistemlerin dalga fonksiyonu çözümü yapılmıştır. 1950'li yıllarda semi-empirik atomik orbital hesaplamaları bilgisayar yardımıyla İngiltere'de yapılmıştır [2].

Günümüzde hem zaman olarak karlı, hem de popülaritesi yüksek olan yöntem, paket programlarla yapılabilen moleküler modelleme olduğu söylenebilir. Bir molekülün atomik pozisyonlarının (atomların kartezyen koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları

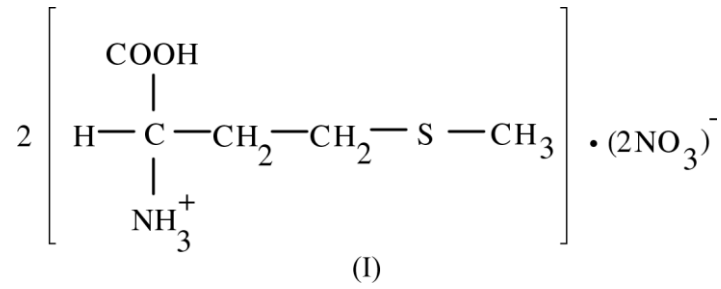
ve dihedral açıları), moleküler yüzeylerinin ve enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilmesine moleküler modelleme adı verilmektedir. Moleküler modelleme ile Moleküler geometri, Moleküllerin geçiş halleri ve enerjileri, Kimyasal reaktivite, IR (infrared), UV (ultraviyole) ve NMR (nükleer manyetik rezonans) spektrumları, Substrate-enzim etkileşimleri, Self-assembly sistemlerin morfolojik özellikleri, fizikokimyasal özellikler hesaplanabilir. Moleküler modellemenin uygulamaları ise termokimyasal hesaplamalar, kinetik hesaplamalar, Host-Guest sistemleri, ilaç tasarımı, malzeme dizaynıdır.

Bu çalışmada, Gaussian 09W [3] ve GaussView 5 [4] paket programları kullanılarak L-metiyonyum nitrat molekülünün geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kaymaları, infrared titreşim frekans değerleri ve elektronik geçişler B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu) [5,6] ve HSEH1PBE (tüm Heyd-scuseria-emzerhof fonksiyonlarının önerilen versiyonu) [7] uygulamaları ile 6-311++G(d,p) [8] temel seti kullanılarak teorik olarak elde edildi. Titreşim modlarının detaylı adlandırılması koordinat işaretleme yöntemi ile yapıldı. Kimyasal kayma değerleri nükleer manyetik hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan GIAO yaklaşımı [9] ile elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel verilerle karşılaştırıldı.



## BÖLÜM 2. L-METİYONİNYUM NİTRAT BİLEŞİĞİ

Metiyonin, normal metabolizma için, büyüme için ve vücut dokularını korumak için gerekli olan bir tür aminoasittir [10]. Aminoasitler, çeşitli proteinleri inşa etmek için ihtiyaç duyulan çok küçük biyomoleküllerdir. 20'si doğal olarak meydana gelen aminoasitlerin 9 tanesi insan vücudu için gereklidir. L-metiyonin eter dizisine ve metilasyon homosistein ürününe sahip olan tek yaygın aminoasittir [11]. L-metiyonin iki sülfür içeren aminoasitten birisidir (diğeri sistein) [10].



Şekil 2.1. L-metiyoninyum nitrat bileşiği formülü

L-metiyoninin, protein ve gerekli bir aminoasit olması rolünün yanı sıra aktif metil gruplarda önemli bir verici olduğu bilinmektedir [12].

Ayrıca, bir tür amino asit olan metiyonin, saçın yapım maddesi olan keratinin ön maddesidir. L-sistinle adlı diğer bir aminoasitle birlikte keratin yapımını sağlar, ikisi çinko aracılığıyla birleşerek keratini meydana getirir. Keratin saçın yapım maddesi ve özellikle dış kılıfının temel yapı taşıdır. Metiyoninin eksikliğinde keratin yapımında azalma olacağından; saç dökülmesi, kırılma, uçlarda çatallanma gibi ciddi saç sorunları ortaya çıkar. Metiyonin keratin yapımı dışında saçın rengini korumasında da etkilidir. Metiyonin alımıyla ilgili yapılan deneysel bilimsel çalışmalarda saç beyazlamasını geciktirdiği görülmüştür [13].

Daha önce deneysel olarak L-metioninyum nitrat bileşiminin, yapısal parametreleri [12], IR ve Raman spektroskopileri [11] S. Pandiarajan ve arkadaşları tarafından incelendi. Kimyasal kayma değerleri [14] P. Vasudevon ve arkadaşları tarafından çalışıldı.

Bu çalışmada ise L-metioninyum nitrat bileşiminin, geometrik parametreleri, IR, NMR, Uv-Vis spektrumları, Homo-Lumo Enerjileri, NLO, MEP ve NBO özellikleri teorik yöntemler kullanarak incelendi ve deneysel verileri olan çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve sadece teorik olarak yaptığımız çalışmaları yorumlamaya çalıştık.

## **BÖLÜM 3. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ**

### **3.1. Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans**

Manyetik Rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman, rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli, durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçmektedir [15].

Spinlerin hem kendi aralarında, hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları incelemiş oldukları maddenin yapısını çözümlenmeye götürmektedir. Bu sebeple, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiştir ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür [15].

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında yapılmıştır. Daha sonraki uygulamaları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte yapılmıştır [15].

Nükleer manyetik rezonans ‘‘Bloch’’ tarafından kuramsal olarak 1946 yılında ileri sürüldü. Daha sonraki yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiştir ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı, onu daha sonraki yıllarda, biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir [15].

Böylelikle başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans günümüzde tıpta klinik amaçlı kullanılan bir araç haline gelmiştir. Gerçekte, manyetik rezonansın diğer spektroskopik yöntemlerde

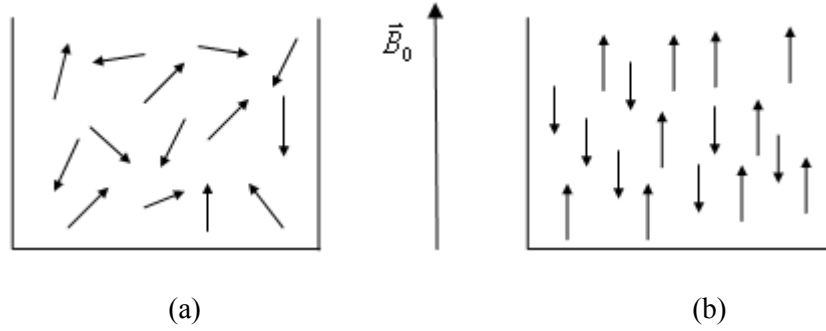
bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması, ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleriyle, normal doku ve kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

1970'li yıllarda manyetik rezonans tomografi aracı olarak düşünülmekteydi [15]. Spin sistemi üzerine dış manyetik alana ek olarak uygulanan alan gradyanlarına göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi NMR görüntüleme yada NMR tomografi tekniği olarak bilinmektedir. Günümüzde bu teknik, kliniklerde tanı ve tedavi amacıyla uygulanmaktadır [15].

### 3.2. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri

Manyetik rezonans, manyetik momentleri ve açısal momentumu olan manyetik sistemlerde bulunan bir olay olarak bilinmektedir. Manyetik 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 manyetik momente ( $\vec{\mu}$ ) sahip olur [16].

Manyetik çekirdek denilen ve belirli özellikleri olan, kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan), elektrik yüküne sahip, kendi manyetik alanını oluşturan (proton,  $^1\text{H}$  vb.) bu çekirdeklere dışarıdan bir  $\vec{B}_0$  manyetik alanı uygulanarak spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Manyetik bir çekirdek bir dış manyetik alana konulduğunda, çubuk mıknatıs gibi davranarak alanla aynı yönlü ya da zıt yönlü olmak üzere iki yönelime sahip olmaktadır [16]. Şekil 3.1'de belirtilen bu iki farklı duruma ait yönelimler farklı enerjidedir.



Şekil 3.1. (a) Manyetik alan olmayan durumdaki numunenin rastgele spin yönelimleri (b) Net çekirdek spinine sahip numunenin dış manyetik alandaki davranışı

Çekirdek spin kuantum sayısı  $I$  ile gösterilir ve çekirdeğin açısal momentumunun maksimum gözlenebilir bileşeni

$$I_z = m_1(max)\hbar \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Çekirdekler, spinlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Çekirdek spinleri  $I = 0$  olan, dolayısıyla açısal momentuma sahip olmayan çekirdeklere kesinlikle manyetik rezonans gözlenmez.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  izotopları buna örnek olarak verilebilir.

$I = 1/2$  spinine sahip olan çekirdeklere  $^1\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ;  $I = 1$  spinine sahip olan çekirdekler için  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  ve  $I > 1$  olan çekirdeklere de  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  örnek olarak verilebilir [16].

Manyetik moment, açısal momentumla doğru orantılıdır ve aralarında

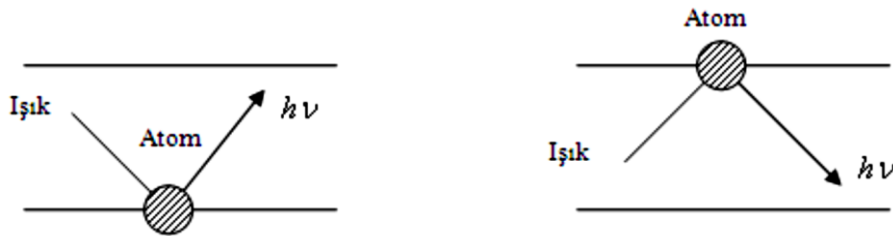
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (3.2)$$

şeklinde bir ilişki bulunmaktadır. Burada  $\gamma$  jromanyetik orandır ve farklı çekirdekler için farklı değerlere sahiptir ( $\text{H}$  için  $26753 \text{ s}^{-1}.\text{gauss}^{-1}$ ). Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiğinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Örneğin proton, manyetik alan içinde iki izimli yönelime sahiptir.

Bu enerji seviyeleri arasındaki  $\Delta E$  enerji farkı, bu farkı oluşturan  $\nu$  frekanslı ışınının  $\Delta E = h\nu$  eşitliğini sağlamasıyla oluşmaktadır. Rezonans şartı olarak da bilinen bu eşitlik manyetik rezonans spektroskopisinin temelini oluşturmaktadır [16].

Rezonans kavramının temeli klasik mekaniktir. Bunu basit bir örnekle şöyle açıklayabiliriz. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asıldıkları zaman birisinin hareketi diğeri 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 kısmını yeniden ilk sarkaca aktarır. Böylece, sönüm etkenlerinin olmadığı bir ortamda iki sarkaç arasında enerji akışı devam eder. Sarkaçların doğal frekansları birbirine eşit olduğunda aralarındaki enerji alış-verişi en etkin duruma ulaşır. İşte sarkaçların doğal frekanslarının birbirine eşit olduğu bu duruma rezonans adı verilir [16].

Kuantum mekaniğinde rezonansa örnek olarak, ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Bu durumda atom ve elektromanyetik alan birbiri ile kenetlenen iki periyodik sistem olarak düşünülmektedir. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen ışığın frekansı da ayarlanabilmektedir. O halde elektromanyetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman, bu kuantum mekaniksel sistem klasik mekanikteki sarkaç sistemi gibi davranır. Yani, ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılmaktadır. Bunlardan ilkinde enerji soğurulması ve ikincisine de enerji salınması adı verilir [16] (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Bir atomun enerji kuantumu salması ya da soğurulması.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde  $\nu$  rezonans frekansının değeri  $r_f$  (radyo frekans) bölgesine karşılık gelmektedir [16].

Manyetik moment  $\vec{\mu}$ ' nin uygulanan  $\vec{B}_0$  manyetik alanla etkileşmesi yaygın olarak Zeeman etkileşmesi olarak isimlendirilmektedir. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi hamiltoniyen ( $\hat{H}$ ) işlemcisi olarak karşımıza çıkar [16] ve

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.3)$$

şeklindedir. Denklemden  $\mu$  yerine eşiti (3.1) ve (3.2) denklemleri kullanılarak yazılırsa,

$$\hat{H} = -\gamma \vec{B}_0 \cdot \vec{I} \quad (3.4)$$

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

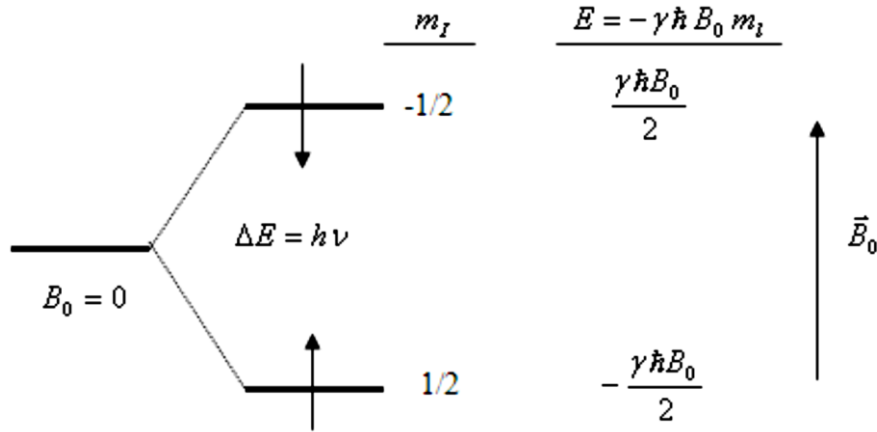
Uygulanan  $\vec{B}_0$  manyetik alanı z eksenindedir ve çekirdek spininin z bileşeni  $I_z = m_1 \hbar$  şeklinde olduğundan

$$E = -\gamma \vec{B}_0 m_1 \hbar \quad (3.5)$$

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

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.6)$$

elde edilir. Manyetik spin kuantum sayısı olan  $m_1, -I, -I+1, \dots, I-1, I$  değerlerini alır ve toplam  $2I+1$  tanedir. O halde spin kuantum sayısı  $I$  olan çekirdek, manyetik alan içinde  $2I+1$  tane enerji seviyesine ayrılır. Örneğin Şekil 3.3'teki çekirdek spin kuantum sayısı  $1/2$  olan proton için iki enerji seviyesi vardır [16].



Şekil 3.3. Hidrojen çekirdeğinin (protonun) alandaki enerji seviyeleri.

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

$$\hat{H} = \Omega_I I_z + 2\pi J_{IS} \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3.7)$$

Burada birinci terim kimyasal kaymayı ifade eder, ikinci terim ise spin spin çiftlenim hamiltoniyenlerini göstermektedir. Ayrıca  $\Omega_I$ , I spinini için Larmor frekansdır [16].

### 3.2.1. Kimyasal kayma

Proton 1/2 olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşmaktadır. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Fakat, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Bu zamana kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, gerçeğin tersine bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu dikkate alınmadı. Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ve elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana zıt yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltmaktadır. Bu sebeple, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha



arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” adı verilir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve  $\sigma$  ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilmektedir [17].

Atom manyetik alana maruz kaldığında atom için elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönlenir [17].

$$H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) = H \quad (3.8)$$

eşitliğine göre dıştan uygulanan  $H_0$  manyetik alan şiddetinin  $\sigma$  kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmez [17].

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalmaktadır. Bu sebepten dolayı  $\delta^{C-H}$  değeri,  $\delta^{O-H}$  değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan gereklidir. Böylelikle, manyetik alan taraması sırasında  $CH_3OH$  gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca  $CH_3OH$  molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli gözlenir [17].

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan  $\pi$  elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkilemektedir. Kimyasal kayma, bir protonun rezonans frekansı ile standartın rezonans frekansı arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Bu fark NMR cihazının alan şiddetine göre değişecektir. Değişim, alan şiddeti ile doğru orantılı olur. Yani manyetik alan gücü ne kadar fazlaysa, bu fark aynı oranda artacaktır. Bu fark, cihazın çalıştığı sabit frekansa

bölünürse ve bu değer  $10^6$  ile çarpılırsa tüm cihazlar için geçerli olan, değişmeyen sabit kimyasal kayma formülü elde edilir [17].

$$\delta = (\nu_{\text{num}} - \nu_{\text{stan}}) \times 10^6 / \nu_{\text{cihaz}} \quad (3.9)$$

Burada  $\delta$  kimyasal kayma,  $\nu_{\text{num}}$  numunenin rezonans frekansı,  $\nu_{\text{stan}}$  standartın rezonans frekansı ve  $\nu_{\text{cihaz}}$  cihazın çalıştığı frekans olarak adlandırılmaktadır [17].

Teorik hesaplamalarda kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametilsilandır [TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ]. TMS ile karşılaştırılma yapılırken TMS'nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS'ninkine göre Denklem 3.10'daki bağıntı ile verilir:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{TMS ye göre ölçülen kimyasal kayma (Hz)}}{\text{spektrometrede kullanılan radyodalga frekansı (Hz)}} \times 10^6 \quad (3.10)$$

Karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) NMR spektroskopisi organik moleküldeki karbonlar hakkında yapısal bilgi vermektedir. Doğada karbon atomlarının % 98,9'u; spini olmayan çekirdekler içeren  $^{12}\text{C}$  izotopudur.  $^{13}\text{C}$  karbon atomlarının % 1,1'ini oluşturur. Aynı zamanda, bir  $^{13}\text{C}$  çekirdeğinin paralelden antiparalele geçişi düşük enerji geçişidir. Sonuç olarak  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ancak çok duyarlı spektrometreler ile elde edilmektedir.  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin düşük bollukta olması, alet tasarımına karmaşıklık getirirken;  $^1\text{H}$  spektrumları ile karşılaştırıldığında,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının karmaşıklığı azalmaktadır. Moleküldeki komşu  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin birbirlerinin sinyallerini yarabilmelerine karşın, birbirlerini bulma şansları oldukça düşüktür. Bu sebeple  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında  $^{13}\text{C}$  - $^{13}\text{C}$  yarıma örnekleri gözlenmez.  $^{13}\text{C}$ -NMR'daki kimyasal kaymalar  $^1\text{H}$  NMR'da gözlenenden daha büyüktür.  $^{13}\text{C}$  soğurması TMS'den düşük alanda 0-200 ppm aralığında gözlenmektedir [18].

### 3.2.2. Spin-spin çiftlenimi

Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri, bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılmaktadır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilememektedir [19]. Spin-

spin etkileşmesi sonucu belli bir çekirdeğin NMR hattı, I spin değerine sahip n tane komşu (en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından  $(2nI + 1)$  kısma yarılr ve bu hat yarılmaya “spin-spin yarılmaya” adı verilir [19]. OH bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez. İki komşu eşdeğer H arasında kalan hidrojenler, komşu hidrojen sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılr. Komşu hidrojenler eşdeğer değilse komşu hidrojen sayısı toplamının 2 katına yarılr. Bu spin-spin yarılmaya miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan “spin-spin yarılmaya sabiti” ile belirlenir. Buradaki n değeri proton spinini etkileyen eşdeğerdir ve bu n eşdeğeri, I = 1/2 spinine sahip olan çekirdeklerin sayısını gösterir [19].

## BÖLÜM 4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

### 4.1. Ultraviyole (UV) Işınları

Ultraviyole ışınları, görünen ışın ile X-ışınları arasında kalan elektromanyetik radyasyonlardır. Ultraviyole (mor ötesi) ışınların dalga boyları, X-ışınlarından uzun, görünen ışınlarından ise kısadır. Dalga boylarının kısalığı sebebiyle insan gözüyle görülemezler. Fakat bazı böcekler; mesela bal arıları tarafından rahatlıkla görülebilirler [20].

Ultraviyole ışınlarının varlığı, ilk defa 1801 yılında Ritter adındaki bir Alman fizikçisi tarafından tespit edilmiştir. Ritter, X ışığının kimyasal maddelere etkisini incelerken mor ışığın ötesindeki karanlık bantta enerji çıkışının olduğunu fark etmiştir [20].

Elektromanyetik ışınım, dalga boyuna göre çeşitli sınıflara ayrılır. Bunlar, en uzun dalga boyundan en kısasına doğru radyo, mikrodalga, kızılötesi, görünür, morötesi X-ışını ve gama ışınlarıdır [20]. Dalga boyu arttıkça, ışınımın enerjisi de artar.

Morötesi ışınım, dalga boyu 10 ile 400 nm arasındaki ışınımaya denir. Gözümüz, 40 ile 70 nm dalga boyları arasına duyarlıdır ve bunun dışındaki ışınımı algılayamaz. Görebildiğimiz en küçük dalga boylu ışınımı mor olarak algıladığımızdan, bundan daha küçük dalga boyuna sahip olan ışınımaya "morötesi ışınım" adı verilir [20].

Işıktaki gibi, M.Ö. ışımada da, dalga boyu nanometre (nm) olarak tanımlanır. 1 metrenin bir milyarda biridir.

Görünen ışın ile mor ötesi ışınların arasındaki sınır radyasyonun dalga boyu, 4000 Angstrom (1 Angstrom =  $10^{-8}$  cm) olarak kabul edilir. Ancak bu sınır, yaşa göre

değişir. Genç kimseler, mor ötesi bölgesine ait 3130 Angstrom ( $\text{\AA}$ )'luk dalga boylu radyasyonları görebilirler [20].

Bilim insanları Ultraviole (mor ötesi) spektrumu üç kısma ayırmaktadırlar. Bunlar, yakın mor ötesi, uzak mor ötesi ve aşırı mor ötesi olarak isimlendirilmiştir. Bu üç bölge, mor ötesi ışığın dalgaboyuna ve mor ötesi ışınımın frekansına bağlı olarak, bunların enerjileri ile de ifade edilmektedir. NUV olarak kısaltılan yakın mor ötesi, görünür bölgeye yakın olurken, EUV olarak kısaltılan aşırı (ekstrem) mor ötesi, X-ışınlarına yakın bölgelere karşılık gelmektedir ve en enerjik kısmıdır. FUV olarak kısaltılan, uzak mor ötesi bölge de yakın ve aşırı UV bölgeleri arasında kalan kısım [20].

## 4.2. Infrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde; numune, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [21]. Görünür bölge ve mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin, moleküller veya molekül içi gruplar tarafında soğrulmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğu zaman,  $\mu$  elektriksel dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumu infrared bölgede gözlenmektedir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılmaktadır. Bunlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. İnfrared spektral bölgeler

Bölge	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

### 4.2.1. Yakın infrared bölge

Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak bu bölge,  $12800$  ile  $4000 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır.

### 4.2.2. Orta infrared bölge

Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden bu bölge, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

### 4.2.3. Uzak infrared bölge

Ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilmektedir. Dalga sayısı ise bu bölgede, 200-10  $\text{cm}^{-1}$  arasındadır.

## 4.3. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektriksel dipol momentinde bir değişme varsa, bu sistemde radyasyon yayınlanıyor demektir. Yayınlanan radyasyonun frekansı değişen dipol momentin frekansına eşittir. Soğurma ise yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani, bir sistem yayınlayabildiği frekansa eş değer frekansa sahip bir ışını soğurabilir. Molekülün elektrik dipol momentini  $\mu$ ; Kartezyen kordinant sisteminde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  ve  $\mu_z$  şeklinde üç bileşene sahip olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün  $\mu$  elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği bütün  $Q$  titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu etrafında  $\mu$  dipol momentinin Taylor serisinin açılımı;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek mertebeden terimler} \quad (4.1)$$

Burada  $k$ , bütün titreşim koordinatları üzerindeki toplamı gösterir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla  $Q_k$ 'nin birinci dereceden terimi alınır ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} \quad (4.2)$$

Şeklinde olur. Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması yani

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

olması gerekmektedir [22].

#### 4.4. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  dalga fonksiyonlarıyla belirtilen n. ve m. iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınım soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan  $\mu_{nm}$  geçiş dipol momentlerinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau \neq 0 \quad (4.4)$$

Burada  $\Psi^{(n)}$  n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(m)}$  taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu,  $\partial \tau$  hacim elemanı,  $\mu$  de elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik (4.2), eşitlik (4.1)'de yerine konulduğunda;

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} \partial \tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi^{(n)} Q_k \Psi^{(m)} \partial \tau \right\} \quad (4.5)$$

elde edilmektedir.

Burada ilk terimdeki  $\Psi^{(n)}$  ve  $\Psi^{(m)}$  ortogonal olduklarından ( $n \neq m$ ) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Bu sebeple, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir

titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [23].

#### 4.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkün olmaktadır. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Bu şekilde bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal kipler adı verilir. Çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gereklidir. N tane noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam  $3N$  tane bir koordinat takımı gerekmektedir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelmektedir. Bu nedenle N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınmaktadır. Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gereklidir. Bu nedenle bu hareketin serbestlik derecesi  $3N$ 'dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesinin tanımlamak için de üç serbestlik derecesi daha gerekmektedir. Geri kalan  $3N - 6$  serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir. Bu da molekül içindeki olası titreşim sayısını göstermektedir [24]. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade etmektedir. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün olmamaktadır. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu nedenle doğrusal bir molekül için titreşim sayısı  $3N - 5$ 'dir.  $3N - 6$  veya  $3N - 5$  titreşimlerinin her biri normal mod olarak isimlendirilir.



### 4.5.1. Moleküllerde titreşim türleri

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyor ise,  $N-1$  bağı oluşacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açılı bükülme titreşimini, geriye kalan  $N-1$  tanesi de bağ gerilme titreşimini oluşturmaktadır.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açılı bükülmesini, geriye kalan  $N-1$ 'i bağ gerilme titreşimini oluşturmaktadır. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılmaktadır [25].

#### 4.5.1.1. Gerilme titreşimi

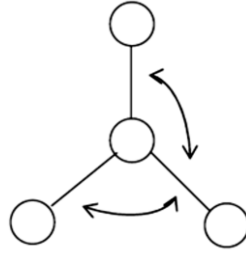
Bağ eksenini doğrultusunda olan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi vermektedir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması Şekil 4.1.a simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken öteki kısımları kısılıyorsa Şekil 4.1.b'de asimmetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimmetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir.



Şekil 4.1 (a) Simetrik gerilme titreşimleri (b) Asimmetrik gerilme titreşimleri

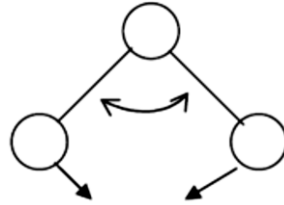
#### 4.5.1.2. Açılı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketi olarak bilinmektedir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Şekil 4.2'de atomların hareketiyle bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir. Açılı bükülmenin özel şekilleri ise:



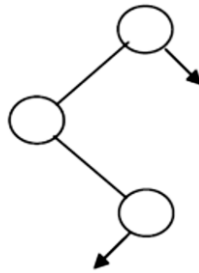
Şekil 4.2. Açık bükülme titreşimi

Makaslanma; iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketi olarak bilinmektedir. Şekil 4.3'te yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.  $\delta_s$  ile gösterilir.



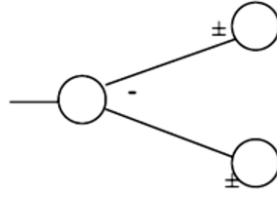
Şekil 4.3. Makaslanma titreşimi

Sallanma; yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesi olarak bilinmektedir. Şekil 4.4'te bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmeden kalır. Ve  $\rho_r$  ile gösterilmektedir.



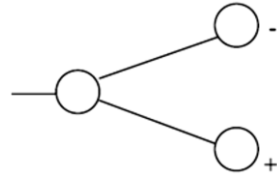
Şekil 4.4.Sallanma titreşimi

Dalgalanma; bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketi olarak bilinmektedir. Şekil 4.5'te molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\omega$  ile gösterilmektedir.



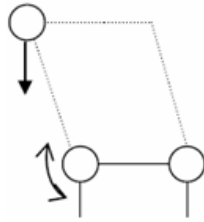
Şekil 4.5. Dalgalanma titreşimi

Kıvrılma; doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi olarak bilinmektedir. Şekil 4.6'da yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu olmamaktadır.  $t$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Kıvrılma titreşimi

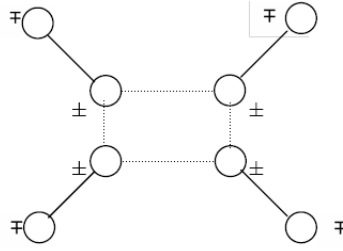
Burulma; Şekil 4.7.'de iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketi olarak bilinmektedir. Ve  $\tau$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Burulma titreşimi

#### 4.5.1.3. Düzlem dışı açılı bükülmesi

Atomların hareketiyle bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak bilinmektedir. Şekil 4.8'de genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülmektedir ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir. Ve  $\gamma$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Düzlemsiz açı bükülmesi

#### 4.6. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, hemen hemen 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 [26]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ( $-CH_3$ ,  $C=O$ ) veya ağır atomlar ( $\equiv C-Br$ ,  $\equiv C-F$ ) içeren grupları oluşturmaktadır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olması sebebiyle, grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 4.2’de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 4.2. Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

#### 4.6.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup frekanslarına etkiyen faktörler, molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır [27].

##### 4.6.1.1. Molekül içi etkiler

Molekül içi etkiler titreşimsel çiftlenim, komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısımda incelenir.

Titreşimsel çiftlenim; Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülmektedir. Örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO<sub>2</sub> den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO<sub>2</sub> molekülünün infrared spektrumuna bakıldığında 1871 cm<sup>-1</sup>'de bir pik gözlenmeyip 1340 cm<sup>-1</sup> ve 2350 cm<sup>-1</sup> olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun sebebi, CO<sub>2</sub> molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemelerinin yanında iki C=O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim adı verilir.

Komşu bağ etkisi; önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine neden olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi adı verilir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ( $R-C=N$ , R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülür.

Elektronik etki; bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkidir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki bölümden oluşur. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkilerden oluşmaktadır. Bu etki, diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi de, yalnızca elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket eder ve çekirdek sabit kalır [28].

#### 4.6.1.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınmaktadır. Bunun sebebi madde gaz halindeyken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Fakat madde sıvı haldeyken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilmektedir. Bu etkilenmeler dipolar (çift kutupsal) etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenmedir.

Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün  $((CH_3)_2-C=O)$  gaz haldeki titreşim frekansı  $1738\text{ cm}^{-1}$  değerinde ve sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı ise  $1715\text{ cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir [29]. Bunun sebebi sıvı halde iken dipol olan iki  $C=O$  grubunun birbirlerini çekmesidir. Böylece bağların polarlığı biraz daha artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar  $25\text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilir. Hidrojen bağından kaynaklanan kaymalar, dipolar etkilerden kaynaklanan kaymalardan daha büyük olduğu gözlenir. Dipol etkilerden kaynaklanan kaymalar küçüktür [30].

## BÖLÜM 5. HESAPLAMA METODLARI

### 5.1. Kuantum Mekanikinde Kuramsal Hesaplamalar

#### 5.1.1. Schrödinger denklemi

De Broglie'nin, parçacıkların dalga özelliğiyle ilgili olarak ortaya attığı teori birçok bilim adamını etkilemişti. Bunlardan biri de Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger idi. Schrödinger bir dalga denklemi ortaya koydu. Schrödinger bu denklemini bilinen bir klasik dalga denklemi yerine, De Broglie'nin, bir taneciğin dalga boyu durumunu koyarak elde etmişti. Bu dalga denklemi fiziğin diğer temel ilkelerinden çıkarılamazdı, bunun sebebi zaten kendisinin de bir temel ilke olmasıydı. Buluş, büyük bir heyecan meydana getirdi. Denklem; hidrojen atomunun, harmonik osilatörün ve birkaç fiziksel sistemin daha tam çözümünü başarıyla gerçekleştirdi [31].

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalmaktadır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denklemine ihtiyaç duyulur.

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

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (5.1)$$

şeklinde. Burada yukarıda gösterildiği gibi  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $E$  sistemin enerjisi ve  $\hat{H}$  Hamiltoniyen operatörüdür.  $\nabla^2$  Laplace operatörü,  $V$  potansiyel enerji operatörü ve  $\hbar$ ,  $h$  Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümü ( $h/2\pi$ ) olmak üzere Hamiltoniyen operatörü,

$$\hat{H} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (5.2)$$

olarak tanımlanmaktadır. Buna göre  $V$  potansiyeli içerisinde hareket eden ve  $\Psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibidir;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V\Psi(r,t) \quad (5.3)$$

(5.3) nolu eşitlikte, bir parçacık için Schrödinger denklemi verilmiştir. İzole edilmiş bir molekül için tam hamiltoniyen işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, bütün yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı bütün manyetik moment etkileşimlerini içermektedir. Bu nedenle Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Schrödinger denkleminin birden fazla elektron içeren bir sistem için çözülebilir olması için bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Hamiltoniyen işlemcisi, çekirdek ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri cinsinden şöyle yazılabilir:

$$E_{Top} = T_{\text{ç}} + T_e + V_{\text{çe}} + V_{ee} + V_{\text{çç}} \quad (5.4)$$

Burada  $E_{top}$  sistemin toplam enerjisini gösterir.  $T_{\text{ç}}$  çekirdeğin kinetik enerjisini,  $T_e$  elektronların kinetik enerjisini,  $V_{\text{çe}}$  çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisini,  $V_{ee}$  elektron-elektronlar arasındaki itme enerjisini gösterir ve  $V_{\text{çç}}$  çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini göstermektedir.

### 5.1.2. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı



Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirmektedir [32].

Bir çekirdeğin kütlesi (protonun kütlesi) ( $1.673 \times 10^{-27}$  kg), bir elektronun kütlesinden ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg) 1840 kat daha fazla olması nedeniyle bu yaklaşım yapılmaktadır. Çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil, çekirdeklerin konumuna bağlıdır [32]. Başka bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir. Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılmaktadır:

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}\vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (5.5)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin vermektedir. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda çekirdekler arası etkileşim nükleer hamiltoniyene dahil edilmektedir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen ( $H_e$ ) olarak isimlendirilir ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Bu yüzden çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir. Bu Hamiltoniyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılmaktadır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyeleri ifade edilebilir. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi  $E = E_e + E_c$  olarak ifade edilir [32].

Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilmektedir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üç kısma ayırır. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla

hareket edebilir. Bu nedenle ihmal edilebilmektedir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olması sebebiyle titreşim-dönü enerjileri etkileşmeleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi  $E_{\text{ç}}=E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}}$  şeklinde yazılabilmektedir [32].

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_{\text{Top}}=E_{\text{elek}}+E_{\text{tit}}+E_{\text{dönü}} \quad (5.6)$$

## 5.2. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisini veren Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu yüzden simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olarak ikiye ayrılmaktadır.

### 5.2.1. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri

Ab-initio Latince kökenli bir kelimedir ve “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanmaktadır. Bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilmektedir. Ab-initio metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanmaktadır [33]. Tek elektronlu Hidrojen atomu için bu denklemi çözmek mümkün olsa da çok elektronlu sistemlerde çözüm çok zor olduğu için, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) gibi farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılır.

Ab-initio hesaplamalarının avantajları; geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmamasıdır ve bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplayabilmesidir. Bu hesaplama yöntemi birçok sistem için yüksek kalitede

sonuçlar sağlamaktadır ve kullanılan moleköl küçüldükçe doğruluk oranını arttırır. Dezavantajları ise pahalı bir yöntem olması, çok büyük miktarda bilgisayar işlem gücü gerektirmesi ve bilgisayarda fazla yer kaplamasıdır. Ayrıca hesaplama süresi de moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere aynı şekilde kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilmektedir; fakat bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine sebep olur. Hesaplama süresi, molekölü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlı olarak değişmektedir.

Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için kullanılan ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının sebebi, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilir olmalarıdır.

### **5.2.2. Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF)**

Hartree-Fock hesaplamaları yapılırken, molekölün dalga fonksiyonu, molekölün temel fonksiyonlarından faydalanarak oluşturulmaktadır. Bu hesaplamalarda, Schrödinger dalga denklemi özölür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilmektedir ve en uygun enerji özdeğerleri ile frekansları saptanmaktadır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı “Öz Uyumlu Alan Teorisi”dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım: Herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğinin kabul edilmesidir [34].

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiştir ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için özölür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için

tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş olan dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunmaktadır. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonu bulunana dek devam eder:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j<k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (5.7)$$

İlk terim N elektronlu sistemin çekirdek hamiltoniyenidir. Çekirdek Hamiltoniyeni elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşmaktadır. İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.  $r_{jk}$ = j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır [34].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.8)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmemiz gerekir. Tek elektron dalga fonksiyonu;

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k l_k m_k}(r_j) \Phi_{\uparrow}(j) \quad (5.9)$$

şekilde tanımlanır.  $\Psi$  yörünge hareketini,  $\Phi$  spini ifade etmektedir.  $\Psi_{Q_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitaldir. Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir;

$$\rho(r_j) = e |\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (5.10)$$

r konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu enerji Coulomb etkileşme enerjisidir;

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.11)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Tek bir elektron ele alındığında, bu elektronun yalnızca atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürdüğü görülür [34].

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliği çözümlenmelidir.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi denklem 5.12'deki gibi yazılmaktadır:

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (5.12)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekilde Coulomb etkileşme enerjisidir [34].

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{e^2 |\Psi_{Q_j}(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (5.13)$$

$\Psi_{Q_j}$  için  $\Psi_{Q_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunu yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilmektedir.  $(0)$  üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonunu temsil eder.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\Psi^{(1)}$  elde edilmektedir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu  $\Psi^{(2)}$  elde edilmektedir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (  $i$ . elektronun  $n$ . geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun  $(n+1)$ . mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük hale gelene kadar devam edilir:

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \Psi^{(j)} \rightarrow \Psi \quad (5.14)$$

Bu teori ilk olarak çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllerde de uygulanmıştır. Bu yöntemi öncelikle çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok

elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfıncı yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylelikle sıfıncı yaklaşımda  $N$  elektronlu sistem için  $N$  yaklaşık dalga fonksiyonu kullanılır. Daha sonra gelişigüzel  $i$ . elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin,  $i$ . elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alanla  $i$ . elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanı bulunmaktadır. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerine yerleştirilerek  $i$ . elektron için 1. Mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunmaktadır. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani  $i$ . elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için de ilkel fonksiyonlar kullanılarak başka bir elektrona etkiyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan bütün 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun bütün elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunmuş olur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları koyulur. Ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ . elektronun  $n$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana kadar devam edilir, başka bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene dek devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığı zaman döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için ‘‘Öz Uyumlu’’ sözcüğü de buradan gelir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelmektedir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları Atomik orbitaller (AO) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler Orbitaller (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en büyük dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu nedenle Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalır. Bu eksiklik çeşitli ab-initio metotlarda ‘‘Elektron Korelasyon Etkisi’’ şeklinde,

anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dahil edilmesiyle çözülmeye çalışılmaktadır [34].

### 5.2.3. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT)

DFT (yoğunluk fonksiyoneli teorisi), moleküler sistemin temel hal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan geleneksel yaklaşımlardan yarı-deneysel ve ab-initio metotlarına alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, 1970'lerde katı hal hesaplamaları için kullanılan popüler bir metot idi. Ancak kuantum kimyasında 1990'lara kadar yeteri kadar doğru bir metot olarak kabul edilmedi [35].

Bugünlerde DFT hem katı halde hem de kuantum kimyası alanında yaygın bir şekilde kullanılan bir hesaplama yöntemi olmuştur. Ancak bu metot molekülün yalnızca temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hallerdeki özelliklerini hesaplamamaktadır [35].

Bununla birlikte, özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popüleritesinin artmasının nedenlerinden biri, daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar vermektedir [36].

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas Fermi Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan ortaya çıkan metotlara dayanmaktadır. Geçen kırk yıl üzerinde popüleritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964'te Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ileri sürülen teori üzerine kurulduğu bilinmektedir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğuyla belirlenebilir. Diğer bir deyişle, sistemin elektron yoğunluğu ve enerjisi arasında birebir ilişki bulunmaktadır. Dalga fonksiyonu yaklaşımında  $N$  tane elektrona sahip bir sistemde her bir elektron için 3 tane olmak üzere (spini de katarsak 4)  $3N$  tane koordinat bulunur. Elektron yoğunluğu ise  $N + 1$  tane koordinat üzerinden integrali alınmış dalga fonksiyonunun karesidir. Diğer taraftan yoğunluk sistemdeki

elektron sayısından bağımsız olarak yalnızca 3 koordinata bağlı olduğu düşünülebilmektedir [37]. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak aynı sayıda değişkene bağlıdır. Farklı yoğunlukların farklı temel hal enerjileri verdiği ispatlanmasına karşın tek problem bu iki niceliği birbirine bağlayacak fonksiyoneldir. Bu nedenle DFT metodlarının amacı elektron yoğunluğunu enerji ile ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir [38,39]. Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekmektedir. Fonksiyon değişkenler setinden sayı üreten bir reçeteyken fonksiyonel değişkenlere bağlı fonksiyondan sayı üreten reçetedir. Böylelikle dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) moleküler orbitallerdeki elektron gazının yoğunluğunun, elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [40]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylelikle toplam elektronik enerji  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilmektedir. Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermiştir [41]:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (5.15)$$

$E^T$ : Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji terimidir,  $E^V$ : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir,  $E^J$ : Elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi) dir ve  $E^{XC}$ : Değişim korelasyon (exchange correlation) terimi geriye kalan elektron-elektron etkileşimlerini içerir. Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.  $E^J$  aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.16)$$

$E^T + E^V + E^J$ ,  $\rho$  yük dağılımının klasik enerji ifadesine uymaktadır.  $E^{XC}$  değişim korelasyonu, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun asimetrik olmasından kaynaklanan değişim enerjisindeki ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik



korelasyondan oluşmaktadır. Hohenberg'le Kohn,  $E^{XC}$  "nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{XC}$  sadece spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyanlarını içeren bir integral gibi yazılabilmektedir:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r}))d^3\vec{r} \quad (5.17)$$

$\rho_\alpha$ :  $\alpha$  spin yoğunluğudur,  $\rho_\beta$ :  $\beta$  spin yoğunluğudur ve  $\rho_{\alpha+\beta}$ : elektron yoğunluğudur.  $E^{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşimlerini gösteren değişim ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren korelasyon kısımlarını oluşturur:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (5.18)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarını ifade eder. Değişim ve korelasyon kısımları da yerel fonksiyonlar ve gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılır.

Yerel fonksiyonlar; sadece  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır:

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (5.19)$$

Buradaki  $\rho$  elektron yoğunluğu  $r$  'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımını yapılmasında yetersiz kalır.

Gradyan-düzeltilmiş fonksiyonlar;  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $\Delta\rho$  gradyanına bağlı olan fonksiyonlardır. 1988'li yıllarda LDA değişim fonksiyonuna dayandırılmış olan bu (gradient-corrected exchange) fonksiyonu Becke formüllendirmiştir.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (5.20)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} |\nabla\rho| \quad (5.21)$$

$\gamma$ : soy gaz atomlarının bilinen değişim enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0.0042 Hartree bulmuştur. (5.20) denklemine bakıldığında Becke'nin fonksiyonunun, yerel LDA değişim fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon yerel LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir. Aynı tür fonksiyonları korelasyon fonksiyonları için de verebilmektedir. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun yerel kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_C(r_s(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3\vec{r} \quad (5.22)$$

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (5.23)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (5.24)$$

şeklinindedir. Burada  $r_s$  yoğunluk parametresi ve  $\zeta$  relative spin polarizasyonudur.  $\zeta=0$   $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=1$  bütün  $\alpha$  yoğunluklarına uymaktadır.  $\zeta=-1$  bütün  $\beta$  yoğunluklarına uymaktadır. Saf DFT metotları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir değişim fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin değişim fonksiyon çifti ile oluşmaktadır. DFT metotları daha etkilidir. Bunun nedeni elektron korelasyon etkilerini içermesidir. DFT metotlarının sonuçları, deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakın olduğu görülmüştür.

#### 5.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verirken değişim enerjisi için iyi sonuç vermemektedir. Bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. DFT modelleri ise değişim ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplamaktadır ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam

enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [41,42].

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^X \quad (5.25)$$

Burada  $c$  ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP' dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir. Bu modelde değişim ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1(\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C) + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (5.26)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (5.27)$$

olarak verilebilmektedir [41,42].

### 5.2.5. Yarı-deneysel (semi-empirical) moleküler yöntemler

Yarı-deneysel metotlar; deneysel sonuçların yanında, ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara ve çok sayıda yaklaşıklığa dayanmaktadır. Yarı-deneysel yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamamaktadırlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş parametreleri kullanmaktadırlar. Diğer bir deyişle,

yarı-deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha basit olan bir forma dönüştürerek çözerler [43].

Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılması ile hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar azdır. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebildikleri için avantajlıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir [43].

Ab-initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlamaktadırlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılmaktadır [43].

Bir sistemin değişim (variation) yöntemiyle hesaplanması sırasıyla: i) Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılması, ii) Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu ( $\Psi$ ) seçilmesi ve iii) Enerji minimumlaştırılması şeklinde yapılmaktadır.

Bu metotlarda ab-initio metotlarına göre daha az veriye ihtiyaç duyulur; ama deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyarlar ve ab-initio metotları kadar kesin sonuçlar vermezler [43]. Yarı-deneysel metotlardan en sık kullanılanları: AM1, PM6, PM3, vb...

### 5.3. Temel Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılmaktadır. Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımını vermektedir. Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması ve (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle

atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak yazılabilmektedir.  $\Psi_i$  moleküler orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (5.32)$$

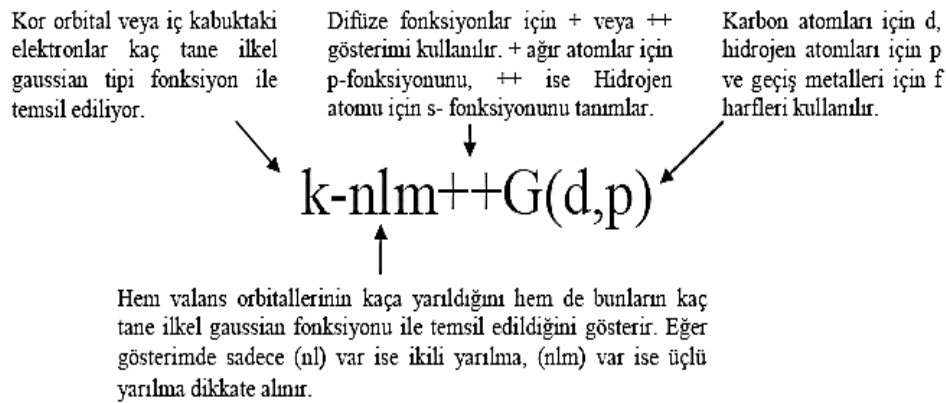
ifadesi ile verilir [44,45]. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları olarak isimlendirilmektedir ve  $\phi_\mu$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilmektedir. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Minimal temel setler, orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar, herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler; ancak molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olması da özel tanımlamalar gerektirmektedir. Bunun için temel sete polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş olan temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler, molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katar, moleküler yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar ve böylece orbitallerin çok daha detaylı bir şekilde ifade edilmesini sağlarlar [44,45].

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f ... gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gereklidir. Bu en iyi şekilde temel fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklenerek sağlanır. Eklenen bu temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar adı verilir. Bu fonksiyonlara örnek olarak 6-311G(d) ve 6-311G(d,p) temel fonksiyonları verilebilmektedir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar [44,45].

Elektron yoğunluğu çekirdekten uzak sistemler, yalnız çifti moleküller, eksi yüklü sistemler (anyonlar), düşük iyonlaşma enerjili sistemler, uyarılmış haller için atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından dolayı, sadece sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılmaktadır. Difüze fonksiyonlu temel setler orbitallerin uzayda daha geniş yer işgal etmesine izin vermektedir. Difüze fonksiyonlarının dahil

edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olmaktadır. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilmektedir. 6-311+G(d) temel seti, 6-311G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklini vermektedir. 6-31++G(d) temel seti, hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave etmektedir. Eğer anyonlarla ilgileniliyorsa difüze fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Çift difüze fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hidrürler ile çalışılıyorsa kullanışlı olmaktadır [44,45].

Program verilerinde bulundurulmuş ve literatürde değişik şekillerde gösterilen çok sayıda temel set bulunur. Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak büyük önem taşımaktadır. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini göstermektedir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini göstermektedir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılmaktadır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılmaktadır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Temel setlerin adlandırılması

Genellikle atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, bir molekül sistemin elektriksel özellikleri (dipol moment, polarizabilite, vb.) hesaplanır temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır. Fakat kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça daha

fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekmektedir, bu yüzden yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun olan temel set seçilmelidir [44,45].

#### 5.4. Geometrik Optimizasyon ve Enerji Hesabı

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılmaktadır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelmektedir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanması, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılmaktadır.

Moleküler sistem belirli bir geometriye sahip olduğunda hesaplama yapılmaktadır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedir [46]. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjiyi değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanmaktadır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini vermektedir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilmektedir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşük olanı global minimum olarak adlandırılmaktadır [47]. Bir molekülün potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilmek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bilmek demektir. Hooke yasasına göre potansiyel enerji, harmonik kısma kadar yazılırsa;

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (5.33)$$

ile verilir. Burada G, enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılmaktadır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (5.34)$$

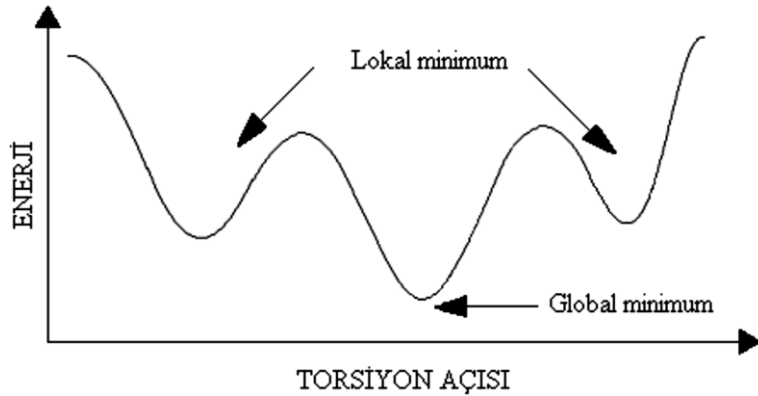
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyent vektörü  $g'$  yi bulmak gerekmektedir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (5.35)$$

Daha sonra ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (5.36)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak adlandırılır. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 5.2). Potansiyel enerji yüzeyindeki farklı minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir ve farklı konformasyonlara ya da yapısal izomere karşılık gelir. Eğer noktaları (saddle point) adı verilen noktalar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelmektedir.



Şekil 5.2. Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişimi

Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara yapılan optimizasyona ise minimizasyon denir. Potansiyel enerji yüzeyi grafik olarak incelendiğinde karşılaşılan minimumlarda enerjinin birinci türevi (gradyent) sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifi olduğundan bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel



enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ ' nin sıfır olduğu noktalara 'kararlı noktalar' denir [48].

### 5.5. Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve ab-initio yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W [3] paket programı kullanılmıştır.

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09W programında en çok kullanılan teori düzeylerinin kısaltmaları şöyledir: HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır) [5].

Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir. Temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ele alınmıştır.

Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergahını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır.

Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

### 5.6. GaussView 5

GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturularak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren, Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür [4]. Bu program molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir.

### 5.7. Lineer Olmayan Optik Analiz (NLO)

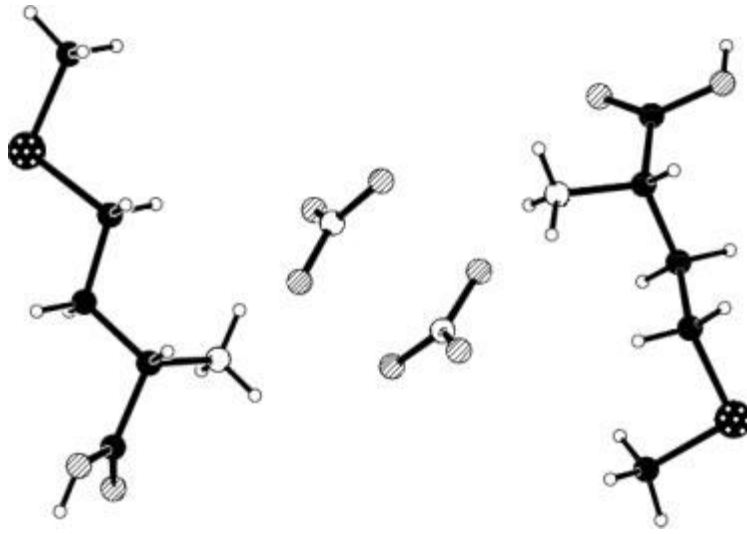
Lineer olmayan optik (NLO) lineer olmayan madde ortamda ışığın davranışını inceleyen nispeten birçok temel bilimsel ve teknolojik uygulamalı fiziğin yeni dalıdır [49,50]. Bu lineer olmama tipik olarak sadece lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek (elektrik alan değerinin atomlar arası elektrik alanla kıyaslanabilir mertebede) ışık şiddetlerinde gözlenmektedir. Bu lineer olmayan optik etkiler atomik seviyedeki dielektrik maddenin şiddetli bir lazer ışığı alanında verdiği tepki dikkate alınarak analiz edilmektedir. Bir materyal boyunca bir dalganın yayılması, elektrik yüklerinin elektronların ve atomların elektromanyetik alanda etkileştiği gibi uzaysal ve zamansal yayılımında değişiklikler meydana getirir. Alan tarafından uygulanan kuvvetin yüklü parçacıklara olan temel etkisi normal yörüngelerindeki valans elektronlarını yörüngeden çıkarmaktır. Bu düzensizlik polarizasyonun makroskopik belirtisi olan elektrik dipollerini yaratır. Bu yüzden lineer olmayan optik, şiddetli elektromanyetik alanla maddenin başlangıçtakinden farklı faz, frekans ve genlikte alan üretmek için etkileşiminin çalışmasıdır [51].

Lineer olmayan optik maddeler lineer olmayan optikte, bilgi işlem teknolojisinde ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynar. Ancak bununla birlikte geçen 10 yıl uygulamalı lineer olmayan optik görüşünü de popüler seviyeye taşıdı. Bu popüler olma artan sayıda fotoelektrik maddenin üretiminde yer alan nanomaddenin kayda değer biçimde lineer olmayan optik özelliklere sahip olduğunu gösterdi [52].

## BÖLÜM 6. L-METİYONİNYUM NİTRAT' IN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

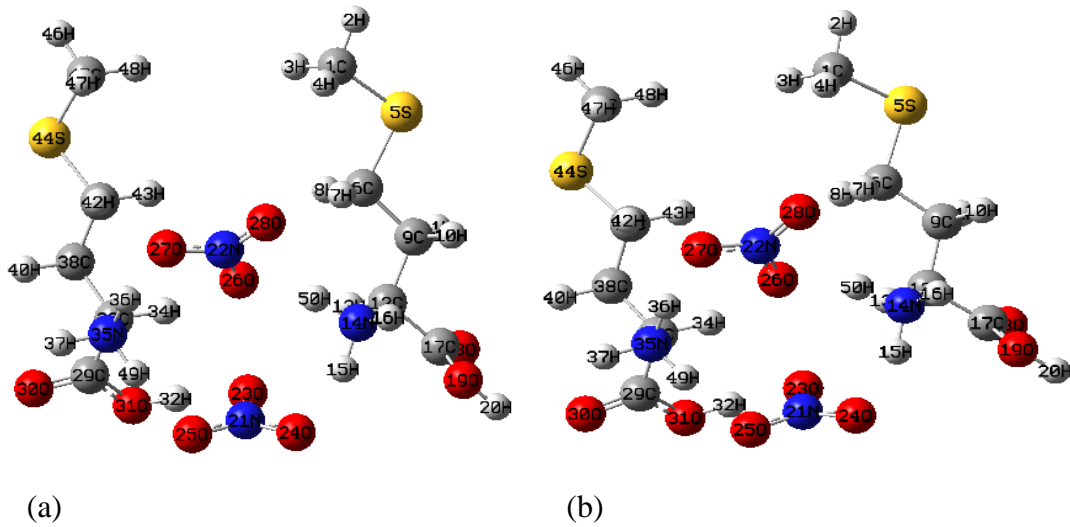
### 6.1. L-Metiyoninyum Nitrat'ın Geometrisi

Bu çalışmada ele alınan L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin NMR spektrumu deneysel olarak P. Vasudevan ve arkadaşları tarafından, IR spektrumları ise deneysel olarak S. Pandiarajan ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [14,11]. Bu bileşiğin şeması Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. L-metiyoninyum nitrat bileşiğinin şematik gösterimi

Bu çalışmada, daha önce deneysel olarak çalışılmış olan bu molekül temel alınarak, taban durumunda, HSEH1PBE ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak molekülün kararlı yapısı elde edilmiştir. Moleküllerin kimyasal isimlendirilmesi ve kısaltmaları Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. (a) L-metioninyum nitrat bileşiğinin teorik olarak B3LYP ile elde edilen moleküler yapısı (b) L-metioninyum nitrat bileşiğinin teorik olarak HSEH1PBE ile elde edilen moleküler yapısı

## 6.2. Yapısal Parametreleri

Bileşiğin hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HSEH1PBE ve B3LYP metotlarıyla 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş olan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Şekil 6.2’de verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 6.1’de ve Tablo 6.2’de listelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarını, diğer modellerle hesapladığımız HSEH1PBE modeliyle karşılaştırıldığında, her iki modelin verdiği sonuçların birbirlerine yakın olduğunu görülmektedir. Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak her iki metod ile hesaplanan bağ uzunluklarının literatürdeki [53] verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1. LMN bileşiminin teorik ve deneysel bağ uzunluğu değerleri

Parametreler	DENEYSEL [12]	B3LYP	HSEH1PBE
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
C45-H46	-	1.090	1.090
C45-S44	-	1.822	1.804
S44-C41	-	1.830	1.812
C41-C38	-	1.530	1.521
C38-H40	-	1.090	1.090
C33-N35	-	1.490	1.490
N35-H49	-	1.023	1.030
C29-O30	1.199(5)	1.200	1.200
C29-O31	1.307(5)	1.331	1.313
O31-H32	-	0.972	0.980
N21-O25	-	1.212	1.231
N21-O23	-	1.242	1.251
N21-O24	-	1.310	1.246
H4-C1	-	1.090	1.090
C1-S5	-	1.820	1.804
S5-C6	-	1.832	1.818
C6-H7	-	1.090	1.090
C6-C9	-	1.532	1.529
C12-N14	-	1.490	1.478
N14-H15	-	1.050	1.050
C12-C17	-	1.521	1.516
C17-O18	1.194(5)	1.190	1.190
C17-O19	1.299(5)	1.352	1.345
O19-H20	-	0.970	0.963
H50-O14	0.89	1.061	1.061
H50-O28	2.50	2.682	2.662
N21-O26	2.934(5)	3.180	3.106

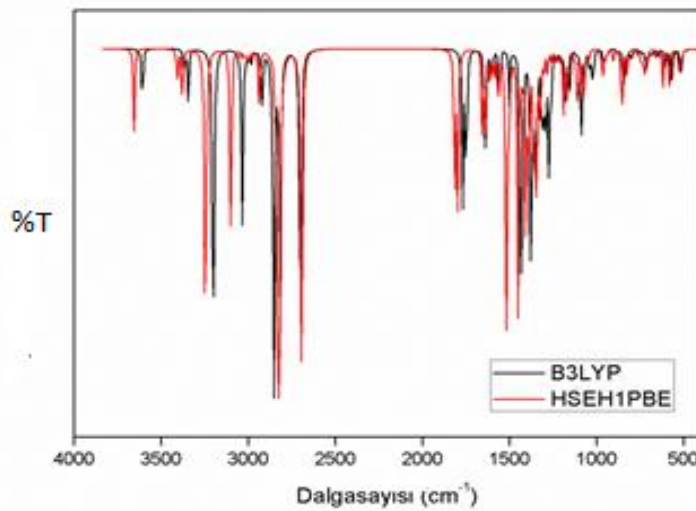
Tablo 6.2. LMN bileşiminin teorik ve deneysel bağ açısı değerleri

Parametreler	DENEYSEL [12]	B3LYP	HSEH1PBE
<b>Bağ Açıları(°)</b>			
H47-C45-H48	-	109.98	109.96
H47-C45-S44	-	111.01	111.17
C45-S44-C41	-	99.83	99.24
C41-C38-H40	-	110.66	111.06
C41-C38-C33	-	114.49	114.12
H34-C33-N35	-	105.96	105.46
C29-O31-H32	-	110.35	109.71
O30-C29-O31	-	122.99	124.09
O23-N21-O25	-	123.63	120.32
O23-N21-O24	-	118.07	119.14
H2-C1-S5	-	106.50	106.84
C1-S5-C6	-	99.86	98.91
S5-C6-H7	-	109.01	107.56
N14-C12-C117	-	111.35	111.67
H5-N14-H16	-	108.62	111.67
C12-C17-O19	-	112.77	112.25
O19-C17-O18	-	123.48	124.50
C17-O19-H20	-	107.13	107.60
N21-O23-H50	111	78.79	79.45

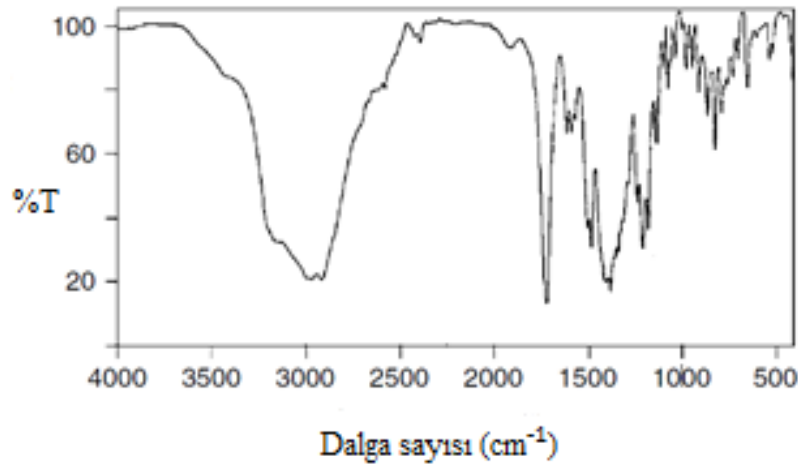
### 6.3. Infrared Spektrumu

Kimyasal bileşiklerin titreşim spektrumlarının incelenmesi bileşiğin yapısının saptanması ve tanımlanmasında önemli bir rol oynar. Infrared spektroskopisinin en çok kullanıldığı bileşiklerin tanımlanmasıdır. Bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda absorpsiyon bandları bulunur ve bu spektrumlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak sağlar. LMN bileşiminin titreşim spektrumu daha önce deneysel olarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  orta IR bölgesinde incelenmiş olmasına rağmen bu bileşik için literatürde teorik olarak elde edilmiş titreşim frekansına rastlanmamıştır. HSEH1PBE/6311++G(d,p) ve B3LYP/6311++G(d,p) metotları kullanılarak LMN bileşiminin titreşim spektrumu  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır ve deneysel

spectrum ile karşılaştırılmıştır. Moleküllerin titreşim spektrumlarının hesaplanması için kuantum mekaniksel yöntemler kullanılmıştır. Bunun sebebi; kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duyulmadan kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanmasıdır. İlk olarak titreşim spektrumlarının simülasyonları ile titreşim modları ayırt edilmiştir. Daha sonra, bu titreşim modlarının detaylı adlandırılması koordinat işaretleme yöntemiyle yapılmıştır. Elde edilen teorik spektrumlar ile S. Pandiarajan ve arkadaşları tarafından kaydedilen IR spektrumu karşılaştırıldığında [11] DFT yöntemlerinin titreşim dalga sayılarını daha büyük hesapladığı görülmektedir. Bunun başlıca sebepleri, elektron korelasyon etkisi, baz seti eksikliği ve anharmoniklik etkisi olarak sıralanabilir. Ayrıca, yapılan deneysel çalışmalar, molekül içi ve moleküler arası etkileşmelerin aktif olduğu katı halde yapılırken, teorik hesaplamaların bu etkileşmelerden izole edilmiş olan gaz fazında yapılması da küçük farklar olmasına neden olur. Bu yüzden deneysel verilen bazı değerlere yaklaşması için skala faktörü 0.9615 [54] ile çarpılmıştır. Böylece skala faktörünün baz setinin eksikliklerini gidermek, elektron korelasyonunun ihmalini düzeltmek için ve titreşimsel anharmonikliğin düzeltilmesi için kullanıldığı görülür. Şekil 6.3'te LMN için teorik HSEH1PBE/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) modellerinde teorik IR spektrumlarını görülmektedir.



Şekil 6.3. Teorik IR spektrumu



Şekil 6.4. Deneysel IR Spektrumu

Serbest halde LMN bileşiği, 50 atom içeren bir bileşiktir ve koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkartıldığında, 144 tane temel titreşim hareketi vardır. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu bulunabilir. LMN bileşiği için yapılan işaretlemeler, titreşim dalga sayıları, IR ve Raman şiddetleri Tablo 6.3'te verilmiştir.

Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000-2850 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenir [55]. Bu çalışmada ise C-H gerilme titreşimleri B3LYP yöntemi ile  $3013$  ve  $2910 \text{ cm}^{-1}$  aralığında hesaplanırken, HSEH1PBE yöntemi ile  $3039$  ve  $2924 \text{ cm}^{-1}$  aralığında bulunmuştur. Deneysel olarak bu değer  $2970$  ve  $2920 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde rapor edilmiştir.

Literatürde O-H piklerinin  $2800$  ile  $3700 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlendiği bilinmektedir [56]. O-H gerilme titreşimi B3LYP ile  $3608$  ve  $3035 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde görülürken, HSEH1PBE ile bu değer  $3653$  ve  $3107 \text{ cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. 25 numaralı oksijen atomunun hidrojen bağı etkileşmesi daha düşük dalga sayısında pik vermiştir Hidrojen bağına katılmayan O-H gerilmeleri  $3550-3800 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken, katılan gerilmelerin dalga sayısında bir düşüş olduğu bilinmektedir [56]. Koordinat işaretleme ile bu pik, 19 ve 20 numaralı atomlar arasındaki gerilme titreşiminin  $\nu(\text{O}19\text{H}20)$  %90.4'lük katkıyla varlığı görülmüştür. Deneysel olarak bu pikin değeri  $2970 \text{ cm}^{-1}$  değerinde verilmiştir.



N-H pikinin literatürde 3300 ve 3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözleendiği bilinmektedir [56]. N-H pikleri teorik olarak yaptığımız hesaplamalarda B3LYP metodu ile 3502 ve 3478  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde görülürken, HSEH1PBE ile bu pik 3540 ve 3512  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Deneysel olarak bu pik, 3162 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde verilmiştir. Koordinat işaretlemeyle N-H pikinin gerilme titreşimlerinin %97.1'lik bir katkıyla varlığı görülmektedir.

LMN bileşğinde bulunan C=O gerilme titreşimleri, deneysel olarak 1726  $\text{cm}^{-1}$  değerinde verilirken; bu değer B3LYP ile 1768 ve 1747  $\text{cm}^{-1}$  ve HSEH1PBE ile de 1802 ve 1782  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. Koordinat işaretleme ile C=O gerilme titreşimleri %34.3'lük bir katkıyla görülmüştür. C=O açılı bükülme titreşimleri ise koordinat işaretleme ile %9.8'lik bir katkıyla görülmüştür.

C-N titreşimlerinin belirlenmesi çok zor bir işittir. Bunun nedeni, bu modların aynı bölgedeki belli sayıda pikten meydana gelmektedir. Deneysel olarak bu pik 1507, 1487, 1075 ve 1036  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenirken [11]; bizim çalışmamızda B3LYP ile 1039  $\text{cm}^{-1}$  ve HSEH1PBE ile 1070  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir.

Tablo 6.3. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları

İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
v(O19H20)%90.4		3608	124.6	159.1	3653	133.2	154.8
v(N14H16)%44.2+							
τ(H50N14H15O24)%3.8+τ(N14H15O24N21)%2.8	3162	3367	51.04	31.71	3403	56.17	33.44
v(N35H37)%45.7+v(N35H49)%4.4+v(N35H36)%2.8	3000	3344	82.39	46.75	3376	96.08	43.86
v(O31H32)%34.3+v(O23H32)%31.1	2970	3200	1088	159.8	3228	1037	138.9
v(N35O49)%26.4+v(O25H49)%22.8+β(O25H49N35)%3.2		3035	493.6	101.0	3109	375.5 7	84.01
v(C33H34)%37.9+v(C38H40)%5	2920	3013	2.568	47.70	3040	4.309	104.4
v(C1H2)%43.1+v(C1H4)%25+v(C1H3)%9		3012	5.924	103.7	3038	5.126	98.14
v(C45H46)%45+v(C45H47)%20.5+v(C45H48)%13.1		3010	6.745	100.3	3029	1.591	54.57
v(C1H3)%30.6+v(C1H4)%26.7+v(C1H2)%9.1+v(C6H7)%5+v(C6H8)%3.4		2997	7.175	59.10	3020	7.460	71.29
v(C45H47)%28.3+v(C45H4)%29.4+v(C41H42)%7+v(C41H43)%4.8+v(C45H46)%4.4		2993	8.442	58.26	3017	8.628	64.80
v(C12H13)%30.3+v(C9H10)%6.4+v(C9H11)%7.6+v(C6H7)%5.9+v(C6H8)%4.2		2989	2.257	36.30	3007	2.78	31.46
v(C6H7)%19+v(C6H8)%11.6+v(C9H11)%11+v(C9H10)%5+v(C12H13)%9.3+v(C9H10)%5+v(C1H3)%2.7		2979	7.649	21.10	2996	10.27	9.388
v(C41H42)%20.2+v(C41H43)%13.2+v(C38H40)%9+v(C38H39)%8.5+v(C45H48)%4.3+v(C45H47)%4.1+v(C33H34)%2.8		2979	11.84	23.21	2994	7.272	10.82
v(C6H7)%13.8+v(C9H11)%24.4+v(C9H10)%9.3+v(C6H8)%7.9+v(C12H13)%4.2		2960	2.026	93.56 6	2978	7.336	100.4

Tablo 6.4. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme (Koordinat işaretleme ile)	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
v (C33H34)% 3.2+ v(C38H39)%16.1+ v(C38H40)%22.1+ v(C41H42)%13.2+ v(C41H43)%5.5		2956	0.814	66.92	2974	0.515	81.05
v (C38H39)%22.2+ v(C38H40)%14.5+ v(C41H42)%10.2+ v(C41H43)%20.1		2927	15.81	14.45	2942	11.39	29.94
v (C1H2)%5.5+ v(C1H3)%7.5+ v(C1H4)%6.9+ v(C6H7)%14.8+ v(C9H10)%12.1+ v(C9H11)%5.6		2922	14.24	8.619	2936	18.47	175.6
v (C1H2)%5.1+ v(C1H3)%7.2+ v(C1H4)%6.4+ v(C38H39)%11.3+ v(C38H40)%10.3+ v(C41H42)%9+ v(C41H43)%13.9+ v(C45H46)%2.9+ v(C45H47)%4+ v(C45H48)%4.2		2921	4.070	210.8	2935	20.19	26.44
v (C1H2)%10.2+ v(C1H3)%14.4+ v(C1H4)%12.8+ v(C6H7)%4.2+ v(C6H8) %6.4+ v(C9H10)%4.1+ v(C38H39)%5+ v(C38H40)%4.6+ v(C41H42)%4.3+ v(C41H43)%6.8+ v(C45H46)%2.5+ v(C45H47)%3.4+ v(C45H48)%3.6		2920	39.99	97.36	2933	26.76	39.41
v (C45H48)%22.1+ v(C45H47)%20.3+ v(C45H46)%15.3+ v(C41H43)%9+ v(C41H42)%5.9+ v(C38H40)%3.7+ v(C38H39)%3.7		2918	36.86	241.2	2932	24.64	296.6
v (C6H7)%6.7+ v(C6H8)%14.3+ v(C9H10)%29.7+ v(C9H11)%11.9		2910	3.381	166.4	2924	4.447	233.9

Tablo 6.5. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler (Koordinat işaretleme ile)	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
v (N14H15)%23.4+ v(N14H50)%4.4+ v(H15O24)%20+ v(O26H50)%4.2+ v(O27H36)%3.1+ v(N35H36)%3.4+ β(N14H15O24)%3.4	2575	2851	1433	158.3	2849	1424	139.4
v (N14H50)%4.8+ v(O27H36)%21.6+ v(N35H36)%23.7	2424	2816	733.72	139.1	2820	737.8	121.4
v (N14H15)%4.7+ v(N14H50)%20.5+ v (H15O24)%3.6+ v(O26H50)%17.6+ v(O27H36)%3.3+ v(N35H36)%3.7+β(N14H50 O26)%3.1	2395	2698	1091.5	166.1	2713	1065	145.1
v (C17O18)%14.4+ v (C17O19)%4.9+β(H13C12C1 7)%3.1+β(C12C17O19)%5.8 +β(O18C17O19)%3.5+β(C17 O19H20)%6.3+ τ(H10C9C12C17)%2.8+ τ(H11C9C12C17)%2.7		1768	310.9	13.93	1802	315.2	13.02
v (C29O30)%10.8+ v(C29O31)%4.2+ v(C29C33)%3.4+β(O31C29C 33)%4.5+β(C29C33H34)%5+ τ(C29C33N35H37)%3.1	1726	1748	321.3	16.836	1782	336.1	16.58
β(N14H50O26)%2.8+ τ(C12N14H15O24)%3.4+ τ(H16N14H15O24)%3.9+ τ(H50N14H15O24)%5+ τ(N14H15O24N21)%4.2+ τ(N21O25H49N35)%5.5		1645	72.17	6.065	1648	128.4	6.601
τ(H16N14H15O24)%3+ τ(C12N14H15O24)%2.6+ τ(H50N14H15O24)%3.5+ τ(N21O25H49N35)%8.1	1620	1636	203.561	4.454	1635	146.75	4.041
β(H16N14H50)%3.4+ τ(C12N14H15O24)%5.5+ τ(H16N14H15O24)%6.9+ τ(H50N14H15O24)%4.2+ τ(C12N14H50O26)%8.2+ τ(H15N14H50O26)%7.9+ τ(H16N14H50O26)%9.4+ τ(N14H15O24N21)%6+ τ(N22O26H50N14)%8.6	1594	1605	37.026	1.5629	1605	59.19	1.720

Tablo 6.6. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme (Koordinat işaretleme ile)	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
β(H37N35H49)%4.4+ τ(N21O25H49N35)%4+ τ(C29C33N35H37)%3.2+ τ(H34O33N35H37)%3.5		1593	20.73	5.130	1587	29.12	5.332
β(C33N35H36)%4.4+β(C33N35H37)%3.2+β(C33N35H49)%4.5+β(H36N35H37)%3.7+β(H36N35H49)%3.7+β(H37N35H49)%5+β(O25H49N35)%6.5+ τ(N22O27N35H37)%3.4+ τ(N22O27N35H49)%4.4+ τ(H36N35H49O25)%7.1		1570	89.90	4.591	1561	480.8	5.025
β(H7C6H8)%6.5+β(H10C9H11)%4.8+ τ(C1S5C6H7)%3.3+ τ(C1S5C6H8)%3.3+ τ(H7C6C9H11)%5.2+ τ(H7C6C9C12)%2.7+ τ(H8C6C9H10)%5		1501	11.05	1.771	1502	359.9	2.127
β(H39C38H40)%4.9+β(H42C41H43)%6.5+ τ(H34C33C38H40)%2.6		1445	1.313	1.189	1492	452.9	1.495
β(H10C9H11)%3.7+ τ(H7C6C9H10)%2.9		1444	284.5	12.65	1438	7.950	2.672
β(H7C6H8)%3.1+β(H10C9H11)%4.1+ τ(H7C6C9H10)%3.2		1436	327.0	14.32	1436	199.1	1.986
β(H39C38H40)%5+β(H42C41H43)%4+ τ(H39C38C41H43)%4+ τ(H40C38C41H42)%4.2	1452	1435	83.239	10.214	1433	1.840	21.48
τ(C41S44C45H48)%2.8+ τ(H3C1S5C6)%4.3+ τ(H4C1S5C6)%3.6+ β(H47C45H48)%5.1		1243	57.78	2.398	1427	21.82	8.811
β(H2C1H3)%4+β(H2C1H4)%2.7+β(H3C1H4)%7.4+β(H46C45H48)%7.6+ β(H47C45H48)%10.8+τ(H2C1S5C6)%4.1+ τ(H4C1S5C6)%3.6	1433	1426	7.598	2.937	1425	21.83	1.404

$\beta(\text{H2C1H3})\%7.5+\beta(\text{H2C1H4})\%8.9+\beta(\text{S44C45H47})\%2.7+\beta(\text{S44C45H48})\%2.7+\beta(\text{H46C45H47})\%13+\beta(\text{H46C45H48})\%12.8+\tau(\text{C1H2S5C6})\%5.8+\tau(\text{H4C1S5C6})\%9.1+\tau(\text{C1S44C45H47})\%5.1+\tau(\text{C1S44C45H48})\%4.8$	1416	1424	15.10	14.38	1421	2.351	3.055
---	------	------	-------	-------	------	-------	-------

Tablo 6.7. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\beta(\text{H2C1H3})\%11.3+\beta(\text{H2C1H4})\%12.3+\beta(\text{H46C45H47})\%7.7+\beta(\text{H46C45H48})\%7.6+\tau(\text{H2C1S5C6})\%8.3+\tau(\text{H3C1S5C6})\%3.9+\tau(\text{H4C1S5C6})\%5.2+\tau(\text{C41S44C45H46})\%5.4+\tau(\text{C41S44C45H47})\%2.9+\tau(\text{C41S44C45H48})\%2.9$		1412	26.78	4.717	1417	15.53	13.70
$\tau(\text{C12N14H50O26})\%3.2+\tau(\text{H15N14H50O26})\%3+\tau(\text{H16N14H50O26})\%2.9+\nu(\text{N21O24})\%3+\nu(\text{N21O25})\%3.1$		1411	536.7	2.098	1406	7.612	5.277
$\tau(\text{H34C33C38H39})\%4.6+\tau(\text{H34C33C38H40})\%3.2+\tau(\text{H34C33C38C41})\%4+\tau(\text{C33N35H49O25})\%3.1+\tau(\text{O30C29C33H34})\%2.9+\tau(\text{O31C29C33H34})\%3.5+\beta(\text{H34C33N35})\%3.9+\beta(\text{C29O31H32})\%3.3$	1357	1377	106.9	2.664	1404	324.1	1.514
$\beta(\text{H2C1H3})\%7.5+\beta(\text{H2C1H4})\%8.9+\beta(\text{S44C45H47})\%2.7+\beta(\text{S44C45H48})\%2.7+\beta(\text{H46C45H47})\%13+\beta(\text{H46C45H48})\%12.8+\tau(\text{C1H2S5C6})\%5.8+\tau(\text{H4C1S5C6})\%9.1+\tau(\text{C1S44C45H47})\%5.1+\tau(\text{C1S44C45H48})\%4.8$	1310	1367	15.10	14.38	1395	2.351	3.055
$\nu(\text{H2C1S5C6})\%4.3+\tau(\text{H3C1S5C6})\%3.6+\tau(\text{H4C1S5C6})\%3.2+\tau(\text{C41S44C45H46})\%3.4+\tau(\text{C41S44C45H47})\%2.6+\tau(\text{C41S44C45H48})\%2.6$		1356	26.78	4.717	1378	15.53	13.70
$\tau(\text{C12N14H50O26})\%3.2+\tau(\text{H15N14H50O26})\%3+\tau(\text{H16N14H50O26})\%2.9+\nu(\text{N21O24})\%3+\nu(\text{N21O25})\%3.1$		1350	536.7	2.097	1358	7.612	5.277

$\tau$ (H34C33C38H39)%4.6+ $\tau$ (H34C33C38H40)%3.2+ $\tau$ (H34C33C38C41)%4+ $\tau$ (C33N35H49O25)%3.1+ $\tau$ (O30C29C33H34)%2.9+ $\tau$ (O31C29C33H34)%3.5+ $\beta$ (H34C33N35)%3.9+ $\beta$ (C29O31H32)%3.3	1342	106.9	2.644	1355	324.1	1.514
$\tau$ (O30C29C33H34)%3.2+ $\tau$ (O31C29C33H34)%3.5+ $\tau$ (H34C33N35H36)%3.7+ $\beta$ (H34C33C38)%3.6	1336	99.59	3.350	1350	227.1	3.399

Tablo 6.8. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (H16H15N14O24)%3+ $\tau$ (H11C9C12H13)%3.6+ $\beta$ (H13C12N14)%2.9		1320	165.2	3.580	1339	35.10	2.281
$\beta$ (C29O31H32)%3.1+ $\tau$ (H34C33C38H39)%2.8		1311	118.6	2.436	1335	71.24	1.768
$\tau$ (H7C6C9H10)%4.1+ $\tau$ (H8C6C9C12)%3.1+ $\beta$ (C6C9H10)%3.3+ $\beta$ (C6C9H11)%2.9+ $\beta$ (H10C9C12)%3.2+ $\beta$ (H11C9C12)%2.7		1311	7.790	4.985	1318	91.82	2.927
$\tau$ (H39C38C41S44)%2.3		1301	75.00	2.544	1315	118.5	6.054
$\beta$ (H2C1H3)%4.1+ $\beta$ (H2C1H4)%4.2+ $\beta$ (H2C1S5)%4+ $\beta$ (H3C1H4)%3.4+ $\beta$ (H3C1S5)%3.7+ $\beta$ (H4C1S5)%3.9		1293	25.66	1.187	1307	194.9	2.821
$\beta$ (S44C45H46)%3.3+ $\beta$ (S44C45H47)%3.2+ $\beta$ (S44C45H48)%3.1+ $\beta$ (H46C45H48)%3.5+ $\beta$ (H46C45H47)%3.4+ $\beta$ (H47C45H48)%2.8		1290	76.57	1.614	1300	117.0	2.491
$\beta$ (C17O19H20)%2.7		1279	71.69	0.911	1283	5.654	1.897
$\tau$ (H15N14H50O26)%2.4+ $\tau$ (H34C33N35H36)%2.4		1273	63.10	2.228	1275	3.422	1.811
$\beta$ (H7C6H8)%3+ $\beta$ (C6C9H11)%2.6	1233	1260	58.70	2.934	1259	30.67	1.329
$\tau$ (N35C33C38H40)%2.8+ $\tau$ (H34C33C38H40)%2.6		1226	18.70	4.356	1229	34.57	5.053
$\nu$ (N22O26)%2.9+ $\nu$ (N22O27)%2.7		1225	300.2	4.188	1219	3.171	3.725
$\tau$ (N22O26H50N14)%9.2+ $\tau$ (C12N14H15O24)%7.9+ $\tau$ (H16N14H15O24)%6.4+ $\tau$ (H50N14H15O24)%10.2+ $\tau$ (C12N14H50O26)%9.6+ $\tau$ (H15N14H50O26)%12+ $\tau$ (H16N14H50O26)%7.5+ $\tau$ (N14H15O24N21)%8.5		1205	104.2	0.430	1209	101.9	0.544

$\beta(H8C6C9)\%3+\beta(C9C12N14)\%3.2+\beta(H13C12C17)\%3$	1192	64.88	2.744	1191	13.19	1.379
$\beta(H11C9C12)\%2.7+\tau(H7C6C9H11)\%3.5$	1176	2.861	1.380	1187	22.25	3.981
$\tau(H39C38C41H42)\%2.8+\beta(H42C41S44)\%2.9+\beta(H43C41S44)\%2.6$	1156	14.78	3.202	1166	3.230	0.858
$\tau(H39C38C41H43)\%2.5+\beta(C38C41H42)\%2.7+\beta(C38C41H43)\%2.6$	1116	13.76	1.091	1123	10.45	1.250

Tablo 6.9. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau(H8C6C9H10)\%2.7+$ $\tau(C12N14H15O24)\%4.2+$ $\tau(H16N14H15O24)\%5.5+$ $\tau(H50N14H15O24)\%5.3+$ $\tau(N14H15O24N21)\%4.8+$ $\tau(H16N14H50O26)\%2.9$	1139	1087	17.31	1.055	1103	11.28	0.932
$\tau(C33H34N25H36)\%2.6+$ $\tau(H34C33N35H49)\%2.7$		1069	161.7	2.168	1081	103.4	0.830
$\tau(N22O26H50N14)\%7.1+$ $\tau(C12N14H50O26)\%7.9+$ $\tau(H15N14H50O26)\%7.3+$ $\tau(H16N14H50O26)\%6.9+$ $\tau(H13C12N14O26)\%2.6+\beta(C17O19H20)\%3.4$		1063	63.47	4.285	1073	96.34	2.991
$\tau(C33N35H49O25)\%6.9+$ $\tau(H36N35H49O25)\%4.7+$ $\tau(H37N35H49O25)\%3.7+$ $\tau(N21O25H49N35)\%6.8+$ $\nu(C6C9)\%6.6$	868	1039	10.00	3.367	1071	16.58	3.976
$\beta(N14H15O24)\%2.6+$ $\tau(N22O26H50N14)\%7.1+$ $\tau(N14H15O24N21)\%3.5+$ $\tau(H16N14H50O26)\%6.5+$ $\tau(H15N14H50O26)\%6.9+$ $\tau(C12N14H50O26)\%8+$ $\tau(C12N14H15O24)\%3.6$		1037	197.0	4.693	1069	137.7	4.657
$\tau(N22O26H50N14)\%4.4+$ $\tau(N14H15O24N21)\%4.1+$ $\tau(H16N14H15O24)\%5.9+$ $\tau(H15N14H50O26)\%5.7+$ $\tau(H15N14H50O26)\%6.2$		1025	8.361	0.847	1067	20.92	21.40
$\tau(H40C38C41H43)\%2.5+\beta(C33N35H47)\%3.1$		1023	20.23	1.511	1048	7.011	8.167
$\tau(N22O26H50N14)\%5+$ $\tau(C12N14H50O26)\%5.2+$ $\tau(H15N14H50O26)\%5.2+$ $\tau(H16N14H50O26)\%5.3+\nu(C9C12)\%2.7+\nu(C12N14)\%3.6$	1075	1017	32.88	3.609	1041	23.89	6.952



$\tau$ (H16N14H15O24)%3.3+ $\tau$ (H50O14H15O24)%3.1+ $\tau$ (N14H15O24N21)%2.6+ $\tau$ (C12N14H15O24)%2.9+v(N21O23) %5.4+v(N21O24)%4.1+ v(O23H32)%3.8	1014	9.615	24.73	1041	48.84	4.561
$\tau$ (C12N14H50O26)%2.7+v(N22O26) %7.4+v(N22O27)%4.5+v(N22O28) %3.1+v(O26H50)%3	962	39.27	23.58	967	31.42	11.45

Tablo 6.10. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (C33C38C41H43)%2.9+ $\beta$ (S44C45 H46)%2.8+v(C38C41)%5.4+v(C33N 35)%3.2	1036	959	1.149	8.042	963	3.323	3.493
$\tau$ (C33C38C41H43)%4.9+ $\tau$ (C12N14H15O24)%3.6+ $\tau$ (C12N14H50O26)%5.4+ $\tau$ (H15N14H50O26)%4.4+ $\tau$ (H16N14H50O26)%4.2+ $\tau$ (N14H15O24N21)%3.7+ +v(C9C12)%3.1	948	10.60	5.683	953	5.144	6.797	
$\tau$ (C33N35H49O25)%4.2+ $\tau$ (H36N35H49O25)%4+ $\tau$ (H37N35H49O25)%3.5+ $\tau$ (N21O25H49N35)%4.5+v(C33N35) %3.7+v(C33C38)%5+v(C38C41)%4. 3	943	13.56	3.941	947	6.653	4.018	
$\tau$ (C12N14H15O24)%4.8+ $\tau$ (H16N14H15O24)%5.7+ $\tau$ (H50N14H15O24)%5.4+ $\tau$ (N14H15O24N21)%5.1	936	6.523	2.910	939	7.984	3.269	
$\tau$ (C33C38C41H42)%2.7+ $\tau$ (C33C38C41H43)%2.5	931	30.49	0.435	935	38.37	0.872	
v(C6C9)%3.6+ $\tau$ (H3C1S5C6)%6.7+ $\tau$ (H4C1S5C6)%3.6+ $\beta$ (H2C1S5)%10. 4+ $\beta$ (H3C1H4)%2.6+ $\beta$ (H4C1S5)%8. 4	867	880	6.134	1.330	901	4.703	1.394
$\tau$ (C41S44C45H48)%7.2+ $\beta$ (S44C45H 46)%9.8+ $\beta$ (S44C45H47)%10.7	879	7.774	1.121	899	4.759	1.015	
$\tau$ (C12N14H15O24)%4.2+ $\tau$ (H16N14H15O24)%4.9+ $\tau$ (H50N14H15O24)%4.7+ $\tau$ (N14H15O24N21)%4.4+ $\tau$ (H2C1S5C6)%2.6+ $\beta$ (H3C1S5)%5.6 + $\beta$ (H4C1S5)%3.9	846	3.844	2.470	859	3.982	2.857	
$\tau$ (C41S44C45H47)%2.7+ $\tau$ (C41S44C45H46)%2.5+ $\beta$ (S44C45H 48)%6	829	1.744	1.158	849	2.121	1.164	

$v(C9C12)\%2.9+v(C12H4)\%2.4+\tau$ (C12N14H15O24) $\%3.6+\tau$ (H16N14H15O24) $\%3.3+\tau$ (H50O14H15O24) $\%3.3+\tau$ (C12N14H50O26) $\%2.6$	731	828	4.461	3.127	847	1.878	2.211
$\tau(H36N35H49O25)\%3.4+\tau$ (H37N35H49O25) $\%3.2+\tau$ (C33N35H49O25) $\%4.3+\tau$ (N21O25H49N35) $\%5.1+v(C29C33)$ $\%3.6+v(C33N35)\%2.7$		802	2.571	2.450	826	11.20	1.753

Tablo 6.11. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau(O30C29O31H32)\%8.7+\tau$ (C33C29O31H32) $\%7.5+\beta(N21O23H32)\%4.2$		794	79.56	3.106	820	48.03	5.114
$\tau(O30C29O31H32)\%3+\tau$ (C33C29O31H32) $\%3.6$		755	33.35	5.509	765	53.91	6.063
$\tau(H15N14H50O26)\%6.8+\tau$ (H16N14H50O26) $\%7.1+\tau$ (C12N14H50O26) $\%7$		744	5.130	10.83	761	2.633	6.735
$\tau(O24N21O25H49)\%3.8+\tau$ (O30C29O31H32) $\%4.4+\tau$ (C33C29O31H32) $\%4.2+\tau$ (O24N21O23H32) $\%3.8+\tau$ (O25N21O23H32) $\%5.4+\tau$ (O23N21O24H15) $\%5.4+\tau$ (O25N21O24H15) $\%3.9+\tau$ (O23N21O25H49) $\%5.6$		737	19.61	1.129	749	33.68	1.364
$\tau(N22O27N35H49)\%5.5+\tau$ (N22O27N35H37) $\%5.2+\tau$ (N22O27N35C33) $\%5.6+\tau$ (N22O26H50N14) $\%4.8+\tau$ (O27N22O26H50) $5.5+\tau$ (O28N22O26H50) $\%12.2+\tau$ (O26N22O27H36) $\%10.8+\tau$ (O28N22O27H36) $\%7.3$		724	8.935	0.060	741	8.169	0.091
$\tau(H10C9C12H13)\%3.7+\tau$ (H10C9C12N14) $\%3.4+\tau$ (H10C9C12C17) $\%3.8+\tau$ (H11C9C12H13) $\%3.2+\tau$ (H11C9C12N14) $\%2.9+\tau$ (H11C9C12C17) $\%3.2+\tau$ (C1S5C6H8) $\%3.5+\tau$ (H7C6C9H10) $\%5.5+\tau$ (H7C6C9H11) $\%5.2+\tau$ (H8C6C9H10) $\%5+\tau$ (H8C6C9H11) $\%4.7$		720	5.583	3.384	738	5.972	5.045

$\tau$ (H39C38C41H42)%5+ $\tau$ (H39C38C41H43)%4.6+ $\tau$ (H40C38C41H42)%5.2+ $\tau$ (H40C38C41H42)%4.7+ $\tau$ (H43C41S44C45)%3.2+ $\tau$ (H42C41S44C45)%3.4+ $\tau$ (C29C33C38H40)%3.7+ $\tau$ (H34C33C38H39)%3.3+ $\tau$ (H34C33C38H40)%3.5+ $\tau$ (N35C33C38H39)%2.9+ $\tau$ (N35C33C38H40)%3.1	715	1.533	3.045	730	1.753	7.398
---	-----	-------	-------	-----	-------	-------

Tablo 6.12. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme	Deneysel, [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (C33N35H49O25)%3.3+ $\tau$ (H36N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (H37N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (C33C29O31H32)%4+ $\tau$ (O30C29C33H34)%3.3+ $\tau$ (O30C29C33C38)%3.6+ $\tau$ (N21O25H49N35)%3.6		709	5.542	2.213	724	7.086	1.726
$\tau$ (H39C38C41H42)%3.6+ $\tau$ (H39C38C41H43)%4.5+ $\tau$ (H43C41S44C45)%2.5+ $\tau$ (H40C38C41H43)%4+ $\tau$ (N35C33C38H39)%2.9+ $\tau$ (H34C33C38H39)%2.7+ $\nu$ (C41S44) %4.9		701	4.094	5.798	722	3.902	4.396
$\tau$ (O18C17O19H20)%4.5+ $\tau$ (H11C9C 12N14)%2.8+ $\tau$ (H8C6C9H10)%3.7+ $\tau$ (H8C6C9H11)%4.1+ $\nu$ (S5C6)%4.6	701	695	8.830	8.057	717	5.136	0.989
$\tau$ (O18C17O19H20)%8+ $\tau$ (H13C12C17O19)%2.9+ $\tau$ (N14C12C17O18)%3+ $\tau$ (N14C12C17O19)%3+ $\tau$ (C9C12C17O18)%3.4+ $\tau$ (C9C12C17O19)%2.6+ $\tau$ (H13C12C17O18)%3.1		684	22.51	4.668	709	22.84	1.3918
$\tau$ (C33N35H49O25)%3+ $\tau$ (H37N35H49O25)%2.9+ $\tau$ (O18C17O19H20)%3.1+ $\beta$ (O26N22O27)%4+ $\nu$ (O26H50)%4.2		678	13.86	1.638	706	20.72	3.274
$\tau$ (H37N35H49O25)%2.8+ $\tau$ (H36N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (C33N35H49O25)%2.9+ $\tau$ (N21O25H49N35)%3.4+ $\tau$ (N14H15O24N21)%4.8+ $\tau$ (C12N14H15O24)%4.3		676	3.946	1.587	704	4.540	2.512

$\tau(\text{H50N14H15O24})\%3+\beta(\text{N22O26H50})\%3.6+\beta(\text{O27N22O28})\%6.4+\beta(\text{O26N22O28})\%5.8+\beta(\text{O27H36})\%5.3+\nu(\text{N22O26})\%2.8$	646	5.105	0.640	657	6.103	0.528
$\tau(\text{C33C29O31H32})\%4.3+\tau(\text{O30C29O31H32})\%4.4+\tau(\text{N21O25H49N35})\%3.9+\tau(\text{O23N21O25H49})\%3.7+\tau(\text{O24N21O25H49})\%3.7+\beta(\text{N21O25H49})\%2.7+\beta(\text{O24N21O25})\%5.1+\beta(\text{O23N21O25})\%6.2+\nu(\text{O23H32})\%3+\nu(\text{O25H49})\%2.9+\nu(\text{H15O24})\%3.1$	606	7.384	1.488	613	2.989	11.09
$\tau(\text{C33C29O31H32})\%3.1+\nu(\text{S44C45})\%15.6$	570	3.090	14.12	576	5.181	8.770

Tablo 6.13. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau(\text{O18C17O19H20})\%2.9+\nu(\text{S5C6C9})\%2.6+\beta(\text{H4C1S5})\%2.7+\nu(\text{C1S5})\%18.1+\nu(\text{S5C6})\%3.1$	414	520	4.018	10.87	524	9.540	1.331
$\tau(\text{H36N35H49O25})\%2.7+\tau(\text{C33N35H49O25})\%3.2+\tau(\text{N35C33C38H39})\%2.7+\tau(\text{N21O25H49N35})\%4.7+\tau(\text{C33C29O31H32})\%2.7+\beta(\text{O30C29C33})\%2.9+\beta(\text{O30C29O31})\%3.1+\nu(\text{C33H32})\%2.9$		517	13.77	5.298	523	13.47	3.695
$\tau(\text{N22O26H50N14})\%4.8+\tau(\text{O18C17O19H20})\%6.4+\tau(\text{C12C17O19H20})\%6.4+\tau(\text{H16N14H50O26})\%6.1+\tau(\text{H15N14H50O26})\%5.7+\tau(\text{C12N14H50O26})\%5.6+\tau(\text{H50N14H15O24})\%2.8+\tau(\text{H16N14H15O24})\%3+\tau(\text{C12N14H15O24})\%2.6$		503	45.40	3.014	505	50.21	2.415
$\tau(\text{C12C17O19H20})\%11.1+\tau(\text{O18C17O19H20})\%9.3+\tau(\text{H16N14H50O26})\%2.7+\beta(\text{N14H50O26})\%2.8+\beta(\text{N14H50O24})\%2.9$		475	103.0	1.734	475	98.55	1.542
$\tau(\text{N21O25H49N35})\%6.1$		387	9.062	0.801	391	19.58	0.802
$\tau(\text{N14H15O24N21})\%5.2+\tau(\text{C12N14H15O24})\%5.1+\tau(\text{H16N14H15O24})\%5.2+\tau(\text{H50N14H15O24})\%5.4$		352	50.51	1.962	359	42.98	1.877

$\tau$ (N22O26H50N14)%3.7+ $\tau$ (C12N14H15O24)%5+ $\tau$ (H16N14H15O24)%4.2+ $\tau$ (H50N14H15O24)%4.8+ $\tau$ (N14H15O24N21)%5.9+ $\tau$ (H13C12N14H16)%3.6+ $\tau$ (C9C12N14H16)%3.4+ $\beta$ (N14H15O24)%3.4+ $\beta$ (N14H50O26)%4.1	335	6.540	0.904	340	8.626	0.922
$\tau$ (H37N35H49O25)%11.5+ $\tau$ (H36N35H49O25)%11.2+ $\tau$ (C33N35C45O25)%11.2+ $\tau$ (C38C33N35H37)%3.2+ $\tau$ (N21O25H49N35)%11.2	332	2.124	0.139	335	2.631	0.158
$\tau$ (N14H15O24N21)%8.5+ $\tau$ (C12N14H15O24)%7.9+ $\tau$ (H16N14O25O24)%7.7+ $\tau$ (H50N14H15O24)%7.7	313	31.47	2.402	316	33.21	1.839

Tablo 6.14. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (C22N25H49O25)%3.1+ $\tau$ (H36N35H49O25)%3.1+ $\tau$ (H37N35H49N25)%3.3+ $\nu$ (N25H49) %3.6	299	24.52	0.332	303	20.76	0.584	
$\tau$ (N22O26H50N14)%4.7+ $\tau$ (C12N14H50O26)5.3+ $\tau$ (H15N14H50O26)%4.9+ $\tau$ (H16N14H50O26)%5.1	272	4.237	0.445	276	6.236	0.549	
$\nu$ (O25H49)%2.8	258	2.366	2.212	265	4.275	1.728	
$\tau$ (H16N14H50O26)%7.1+ $\tau$ (H15N14H50O26)%6.9+ $\tau$ (C12N14H50O26)%7.1+ $\nu$ (O26H50) %5.3	213	40.21	0.433	220	42.10	0.439	
$\tau$ (H36N35H49O25)%3+ $\tau$ (C33N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (N21O25H49N35)%4.7+ $\nu$ (O27H36) %4.9	196	75.53	1.120	201	81.74	0.821	
$\tau$ (N22O26H50N14)%4.1+ $\tau$ (C12N14H15O24)%4.2+ $\tau$ (H16N14H15O24)%4.3+ $\tau$ (H50N14H15O24)%4.5+ $\tau$ (C12N14H50O26)%3.8+ $\tau$ (H15N14H50O26)%3.9+ $\tau$ (H16N14H50O26)%3.9+ $\tau$ (N14H15O24N21)%5.8+ $\nu$ (H15O24) %6.3	186	43.98	2.462	191	47.54	2.019	
$\nu$ (O25H49)%5.1+ $\nu$ (O27H36)%3.7	179	17.03	2.147	182	11.03	1.850	

$\tau$ (H37N35H49O25)%2.8+ $\tau$ (H36N35H49O25)%2.9+ $\tau$ (C33N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (N21O25H49N35)%2.9+ $\tau$ (C12N14H15O24)%3.2+ $\tau$ (H16N14H15O24)%2.9+ $\tau$ (H50N14S5O24)%2.8+v(H15O24) %3.4+v(O26H50)%3.5	171	29.82	1.909	178	27.02	1.814
$\tau$ (H37N35H49O25)%4.1+ $\tau$ (H36N35H49O25)%4.1+ $\tau$ (C33N35H49O25)%3.8+ $\tau$ (N21O25H49N35)%3.6+v(O25H49) %6	168	36.36	3.532	173	36.48	2.968
v(H15O24)%4.4+v(O23H32)%7.4	164	8.736	0.686	170	6.095	0.626
v(O23H32)%2.7+v(O25H49)%5.5	159	6.794	0.833	165	3.083	0.825

Tablo 6.15. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (N14H15O24N21)%3.8+ $\tau$ (C12N14H15O24)%3.6+ $\tau$ (H16N14H15O24)%3.3+ $\tau$ (H50N14H15O24)%3.1+ $\tau$ (N14H15O24N21)%3.8+ $\tau$ (H4C1S5C6)%4.1+ $\tau$ (H3C1S5C6)%3.9+ $\tau$ (H2C1S5C6)%3.9+ $\tau$ (H2C1S5H6)%4.2+(O23H32)%3+v( O25H49)%3.9	139	2.971	1.994	144	3.540	1.157	
$\tau$ (C41S44C45H48)%14.1+ $\tau$ (C41S44C45H47)%14+ $\tau$ (C41S44C45H46)%14.7	126	1.584	0.331	133	0.971	0.827	
( $\tau$ N14H15O24N21)%2.7+ $\tau$ (C12N14H15O24)%2.7+ $\tau$ (H16N14H15O24)%2.4+ $\tau$ (H2C1S5C6)%9.3+ $\tau$ (H3C1S5C6)%9+ $\tau$ (H4C1S5C6)%8.8	121	1.392	0.394	129	1.219	0.582	
$\tau$ (H36N35H49O25)%2.7+ $\tau$ (N21O25H49C35)%2.9+v(O23H32) %4.5	117	15.98	0.770	122	16.05	0.804	
$\tau$ (H36N35H49O25)%2.8+ $\tau$ (N21O23O31C29)%3+ $\tau$ (N21O25H49N35)%3.5+(O23N21O 24H15)%2.6+ $\beta$ (N21O25H49)%3.9+ $\beta$ (O23H32)%3.4+v(O27H36)%3.2	113	10.95	1.736	120	7.502	1.686	
$\tau$ (N14H15O24N21)%2.7	110	4.407	0.731	115	0.546	0.148	
$\tau$ (N21O23O31C29)%2.7	104	3.762	0.441	110	7.980	1.097	

$\tau$ (C12N14H15O24)%3.3+ $\tau$ (H16N14H15O24)%3.1+ $\tau$ (H50N14H15O24)%2.7+ $\tau$ (C12N14H50O26)%4.6+ $\tau$ (H15N14H50O26)%4.6+ $\tau$ (H15N14H50O26)%4.2+ $\tau$ (H16N14H50O26)%4.6+ $\tau$ (N14H15O24H2)%2.8	99	0.734	0.534	103	3.836	0.230
$\tau$ (H11C9C12C17)%2.7+ $\tau$ (H10C9C12C17)%2.8+ $\tau$ (C6C9C12C17)%2.9+ $\tau$ (C1S5C6C9)%2.9+ $\tau$ (C1S5C6H8)%2.8+ $\tau$ (C1S5C6H7)%2.8	93	1.814	0.504	99	1.764	0.693
$\tau$ (N21O25H49N35)%3.9+ $\tau$ (O24N21O25H49)%2.6+ $\tau$ (O23N21O25H49)%2.6	82	3.980	0.765	86	0.966	0.467

Tablo 6.16. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretleme	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (H43C41S44C45)%2.8+ $\tau$ (H42C41S44C45)%2.8+ $\tau$ (C38C41S44C45)%2.8+ $\tau$ (C29C33C38C41)%2.6+ $\tau$ (C29C33C38H40)%2.5	79	1.184	0.274	83	1.958	0.233	
$\tau$ (C12N14H15O24)%2.6	75	0.104	0.655	82	0.266	0.682	
$\tau$ (O23N21O25H49)%2.5	66	1.651	0.304	70	1.725	0.327	
$\tau$ (O27N22O26H50)%2.7+ $\tau$ (O28N22O26H50)%2.6+ $\tau$ (N14H15O24N21)%3.5+ $\tau$ (H16N14H50O26)%2.7+ $\tau$ (H15N14H50O26)%2.7+ $\tau$ (C12N14H50O26)%2.7	58	4.221	0.611	63	4.790	0.581	
$\tau$ (C12N14H15O24)%2.4	55	1.476	0.216	61	10.26	0.301	
$\tau$ (N22O26H50N14)%2.3+ $\tau$ (C12N14H50O26)%2.9+ $\tau$ (H15N14H50O26)%2.8+ $\tau$ (H16N14H50O26)%3	44	10.65	0.336	48	1.934	0.192	
$\tau$ (O23N21O24H15)%2.5+ $\tau$ (O25N21O24H15)%2.6+ $\tau$ (N14H15O24N21)%6.6+ $\tau$ (H50N14H15O24)%4.7+ $\tau$ (H16N14H15O24)%4.9+ $\tau$ (C12N14H15O24)%4.8	39	1.643	0.202	43	2.065	0.184	

$\tau$ (H40C38C41S44)%3.2+ $\tau$ (H40C38C41H43)%2.9+ $\tau$ (H40C38C41H42)%3+ $\tau$ (H39C38C41S44)%3.2+ $\tau$ (H39C38C41H43)%3+ $\tau$ (H39C38C41H42)%3.1+ $\tau$ (C33C38C41S44)%3.5+ $\tau$ (C33C38C41H43)%3.3+ $\tau$ (C33C38C41H42)%3.3	37	2.8473	0.500	39	2.839	0.702
$\tau$ (N22O26H50N14)%3.5+ $\tau$ (N14H15O24N21)%2.6+ $\tau$ (H16N14H50O26)%2.5+ $\tau$ (C12N14H50O26)%2.6	36	2.596	0.586	35	1.598	0.611
$\tau$ (N22O26H50N14)%2.6+ $\tau$ (N14C12C17O19)%3.6+ $\tau$ (N14C12C17O18)%3.4+ $\tau$ (H13C13C17O19)%3.7+ $\tau$ (H13C12C17O18)%3.5+ $\tau$ (C9C12C17O19)%3.7+ $\tau$ (C9C12C17O18)%3.5+ $\tau$ (C1S5C6H7)%5.5+ $\tau$ (C1S5C6H8)%5.4+ $\tau$ (C1S5C6C9)%5.7	29	1.827	1.182	34	1.778	0.894

Tablo 6.17. LMN için teorik ve deneysel titreşim frekansları (Devamı)

İşaretlemeler	Deneysel [11]	Teorik					
		B3LYP			HSEH1PBE		
		frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>	frekans <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub> <sup>b</sup>	I <sub>R</sub> <sup>c</sup>
$\tau$ (C38C41S44C45)%2.5	27	2.459	1.305	30	3.263	1.473	
$\tau$ (C9C12C17O19)%5.5+ $\tau$ (C9C12C17O18)%5.1+ $\tau$ (H13C12C17O18)%4.8+ $\tau$ (H13C12C17O19)%5.2+ $\tau$ (N14C12C17O18)%4.8+ $\tau$ (N14C12C17O19)%5.1	20	2.077	0.671	22	1.862	0.426	
$\tau$ (C38C41S44C45)%4.2+ $\tau$ (H42C41S44C45)%4+ $\tau$ (H43C41S44C45)%3.9	14	1.944	0.772	20	1.561	0.797	
$\tau$ (N22O26H50N14)%4+ $\tau$ (N22O27N35C33)%2.5	10	0.742	1.157	11	1.595	0.603	

(v: gerilme titreşimi,  $\beta$ : açılı bükülme titreşimi,  $\tau$ : burulma titreşimi, <sup>a</sup>:frekans, <sup>b</sup>:IR şiddeti, <sup>c</sup>:Raman şiddeti)

#### 6.4. UV-Vis Analizi

Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır. Bunlar:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  olarak sıralanabilir [57].



$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri; bir molekülde s bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelmiş olur. Bu geçiş için gereken enerji oldukça yüksektir.  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinde, ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır.  $n \rightarrow \pi^*$ , ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de,  $\pi^*$  orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir [57].

LMN için UV-Vis analizi; teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metotları kullanılarak yapılmıştır. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler orbitalden geldiği SWizard programı [58] kullanılarak belirlenmiştir. Molekülün elektronik ve optik özelliklerinde önemli rol oynayan Homo-Lumo'nun aynı zamanda UV-Vis analizinde de rolü olduğu bilinmektedir. Tablo 6.18'de UV-Vis analizi her iki metotla beraber verilmiştir. Ayrıca bileşiğe katkıda bulunan, önemli Homo-Lumo enerji geçişleri de tabloda B3LYP metodu için belirtilmiştir. B3LYP ile 299.98 ve 268.98 nm arasında hesaplanan geçişler ile HSEH1PBE ile 286.82 ve 275.68 nm arasında hesaplanan geçişler  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak kabul edilebilir. Bu teorik değerler deneysel çalışmalar ile uyumludur. Yapılan deneysel çalışmalardaki [14] NMR spektrumunda 200-350 nm arasında soğurma pikleri görülmüştür ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak belirtilmiştir. B3LYP ile 262.4 ve 244.33 nm arasında hesaplanan geçişler ile HSEH1PBE ile 257.82 ve 237.15 nm arasında hesaplanan geçişler  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak kabul edilebilir. Tablodan görüldüğü gibi B3LYP ile hesaplanan 268.98 nm dalga boyu ve HSEH1PBE ile hesaplanan 275.68 nm dalga boyu Homo-1  $\rightarrow$  Lumo+2(%96) elektronik geçişinde saf pik görüldü.

Tablo 6.18. LMN için teorik elektronik geçişler ve osilatör şiddeti

Teorik							
B3LYP		HSEH1PBE		Önemli Katkılar (B3LYP)			
$\lambda$ (nm)	Osc. Şiddeti	$\lambda$ (nm)	Osc. Şiddeti				
307.37	0.0001	293.34	0.0001	Homo-2→Lumo+0 (%93)	Homo-3→Lumo0 (%5)		
299.98	0.0007	286.82	0.001	Homo0→Lumo+1 (%60)	Homo-3→Lumo+1 (%30)		
295.81	0.0005	284.11	0.0003	Homo-3→Lumo+1 (%39)	Homo0→Lumo0 (%38)	Homo0→Lumo+1 (%13)	Homo-1→Lumo+1 (%5)
294.75	0.0001	281.17	0.0005	Homo0→Lumo0 (%58)	Homo→Lumo+1 (%26)	Homo-3→Lumo+1 (%12)	
289.29	0.0003	278.57	0.0002	Homo-1→Lumo+1 (%81)	Homo-1→Lumo0 (%9)	Homo-3→Lumo+1 (%9)	
268.98	0.0057	275.68	0.0003	Homo-1→Lumo+2 (%96)			
262.4	0.0002	257.82	0.0038	Homo-1→Lumo+2 (%96)			
248.84	0.002	255.25	0.0029	Homo-1→Lumo+3 (%68)	Homo-1→Lumo+9 (%8)	Homo-1→Lumo+5 (%6)	
246.88	0.0013	241.1	0.0019	Homo0→Lumo+4 (%55)	Homo0→Lumo+5 (%16)	Homo0→Lumo+6 (%14)	Homo→Lumo+9(%8)
245.76	0.0006	238.19	0.001	Homo0→Lumo+5 (%48)	Homo0→Lumo+4 (%35)	Homo0→Lumo+9 (%7)	
242.33	0.0019	237.15	0.001	Homo0→Lumo+3 (%46)	Homo0→Lumo+6 (%23)	Homo0→Lumo+5 (%11)	Homo0→Lumo+4 (%9)

## 6.5. Kimyasal Kayma Değerleri

Son dönemlerde, kuantum kimyasal metotlar kullanılarak moleküler yapıların NMR spektrumlarının hesaplanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır [59,60]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Hatta NMR Spektroskopisinin büyük biyomoleküllerin yapısını aydınlatmak için olağanüstü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Bu durumlar göz önüne alınarak, incelenen bileşik için NMR kimyasal kayma değerleri  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  hesaplanarak atomların kimyasal çevreleri hakkında bilgi sahibi olundu.

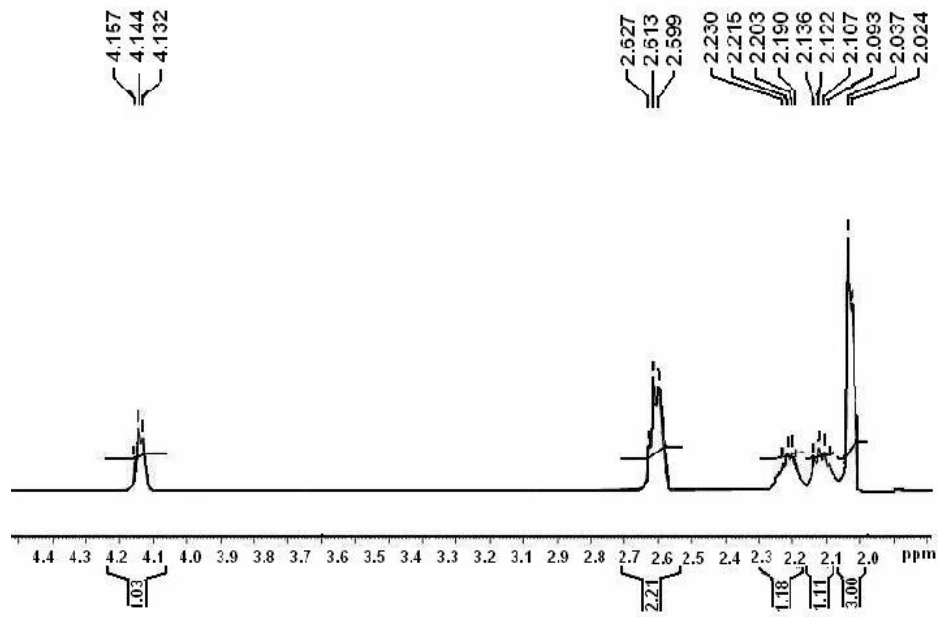
Manyetik tensörleri hesaplamak için GIAO (Gauge independent atomic orbital) metodu kullanılmıştır. Optimize edilmiş yapı temel alınıp B3LYP ve HSEH1PBE metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.5 ve Şekil 6.6.'da LMN bileşiği için P. Vasedevan ve arkadaşları tarafından kaydedilen NMR değerleri verilmiştir. Tablo 6.19'da ise LMN için kaydedilen deneysel [14] ve hesaplanan NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur.

Doymamış karbonlar 100-200 ppm aralığında pik vermektedirler [61]. Buna göre 29 numaralı karbon atomu (C29) B3LYP ile 175.01 ppm ve HSEH1PBE ile 170.06 ppm değerinde sinyal vermiştir. Dış manyetik alanın etkisinde kalan karbon çekirdeği etrafındaki elektronegatif atomlardan etkilenirler. Oksijen gibi elektronegatif atomun etkisinde kalan karbon atomunun kimyasal kayma değerlerinde artış gözlenmektedir. Buna dayanarak 17 numaralı karbon atomunun (C17) B3LYP ile 171.64 ppm ve HSEH1PBE ile de 165.75 ppm değerinde pik verdiği gözlemlenmiştir. Aynı atomun deneysel olarak kimyasal kayma değeri 171 ppm olarak rapor edilmiştir [14].

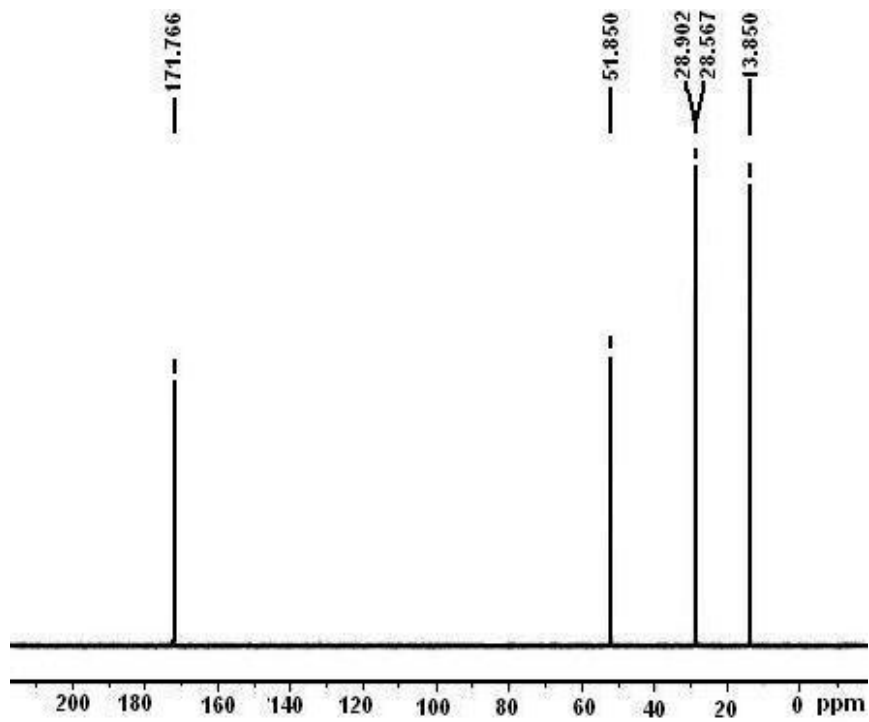
Metilen grubu karbon atomlarından olan C1 atomu B3LYP metodu ile yapılan hesaplamalarda 21.17 ppm HSEH1PBE ile de 15.50 ppm değerinde pik vermiştir. Elektronegatif kükürt atomu nedeniyle 1 numaralı karbon atomunun (C1) daha düşük bölgede pike sahip olduğu gözlemlenmektedir. Benzer şekilde deneysel olarak elde edilen NMR [14] spektrumunda, C1 NMR piki hesaplanan değerlere uygun olarak düşük alanda gözlemlenmiştir. Etil grup karbonları olan C6 ve C9 atomları B3LYP yöntemi ile 38.13 ppm ve 35.69 ppm değerinde, HSEH1PBE ile 31.77 ppm ve 29.40 ppm değerinde NMR sinyali vermişlerdir. C9 atomu benzer şekilde deneysel olarak 28.902 ppm değerinde pik vermiştir [14].

$^1\text{H}$  kimyasal kayma değerleri de hesaplanmıştır ve manyetik alanda farklı etki ile hareket eden protonları mümkün olduğu kadar ayırmak için yorumlanmıştır. 20, 49, 15, 36, 32 ve 50 numaralı hidrojen atomları B3LYP ile 11.59-6.07 ppm arasında gözlenirken, bu aralık HSEH1PBE metodu için 11.84-6.12 ppm değerindedir. Deneysel olarak bu değerlerin NMR'da 7.65-7.10 ppm arasında rapor edilmiştir [14]. Etil grup protonlarına ait olan 42, 8, 43 ve 11 numaralı hidrojen atomlarının pikleri

B3LYP ile 2.75-2.26 ppm değerinde görülürken, HSEH1PBE ile de 2.90-2.34 ppm görülmüştür. Deneysel olarak bu değerler, 2.627-2.230 ppm aralığında görülmüştür. Metil grubuna ait olan 4 numaralı ve 47 numaralı hidrojen atomlarına ait olan pikler B3LYP ile 2.23 ppm ve 2.10 ppm ve HSEH1PBE ile de 2.33 ppm ve 2.18 ppm görülmüştür. Bu protonların deneysel olarak pikleri ise 2.215 ve 2.203 ppm gözlenmiştir.



Şekil 6.5. FT-NMR ile LMN'a ait <sup>1</sup>H NMR



Şekil 6.6. FT-NMR ile LMN'a ait <sup>13</sup>C NMR

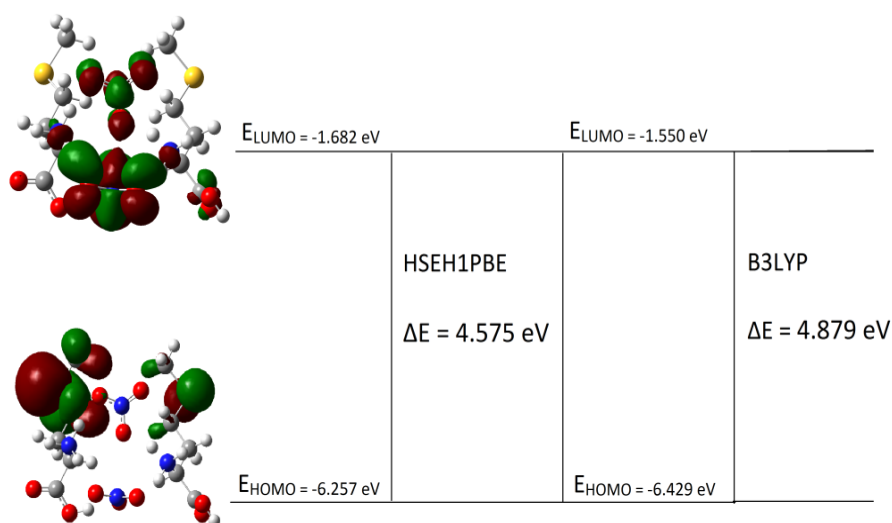
Tablo 6.19. LMN'a ait deneysel ve teorik kimyasal kayma değerleri

Kimyasal Kayma Değerleri (ppm)							
Atom	Deneysel [14]	B3LYP	HSEH1PBE	Atom	Deneysel [14]	B3LYP	HSEH1PBE
<sup>1</sup> H				<sup>1</sup> H			
50H		11.59	11.84	10H	2.037	1.80	1.91
32H		11.51	11.48	2H	2.024	1.77	1.86
36H		10.80	11.18	<sup>13</sup> C			
15H		10.11	10.51	29C		175.01	170.06
49H		8.07	7.76	17C	171.766	171.64	165.75
20H		6.07	6.12	33C		60.08	52.38
34H	4.157	4.45	4.77	12C	51.850	59.26	51.67
13H	4.144	4.04	4.28	6C		38.13	31.77
37H	4.132	3.13	3.48	41C		37.30	30.76
7H		3.12	3.35	9C	28.902	35.69	29.40
16H		3.00	3.00	38C	28.567	33.47	27.63
42H	2.627	2.75	2.90	1C		21.17	15.50
8H	2.613	2.59	2.61	45C	13.850	21.00	15.33
43H	2.599	2.31	2.43				
11H	2.230	2.26	2.34				
4H	2.215	2.23	2.33				
47H	2.203	2.10	2.18				
40H	2.190	2.03	2.09				
3H	2.136	1.98	2.07				
48H	2.122	1.92	2.05				
39H	2.107	1.90	2.00				
46H	2.093	1.83	1.94				

## 6.6. Elektronik Özellikler

HOMO olarak adlandırılan en yüksek dolu orbital ve LUMO olarak adlandırılan en düşük boş orbital Frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak adlandırılan en önemli

orbitalerdir. FMOs kuantum kimyasının yanında elektrik, elektronik ve optik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir [62]. FMOs değerleri arasındaki enerji farkı bir molekülün kimyasal reaktivitesini, kimyasal sertliğini ve yumuşaklığını, optik polarizabilitesini ve kinetik stabilizesini belirlemektedir [63]. HOMO ve LUMO enerjileri Şekil 6.7’den de görüldüğü gibi B3LYP kullanılarak -6.257 ve -1.682 eV olarak bulunurken, HSEH1PBE ile -6.429 ve -1.550 eV olarak hesaplanmıştır. 4.575 eV ve 4.879 eV olarak bulunan enerji farkı değerleri LMN bileşiğinde enerji transferi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bilindiği gibi bu enerji değeri bileşiğin kararlı yapısı hakkında bilgi vermektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığı büyük ise molekül kararlı yapıda, küçük ise daha reaktif molekül olduğunu temsil eder. FMOs değerleri intramoleküler enerji transferinden gelen biyoaktiviteyi belirlemede kullanılır [64,65].



Şekil 6.7. LMN’a ait HOMO ve LUMO orbitalleri

## 6.7. Lineer Olmayan Optik Analiz

Dipol moment molekül boyunca enerji hareketinin bir göstergesi olarak kullanılır. Bu nedenle, bir molekülde dipol moment önemli bir özelliktir. Dipol momentin yönü pozitif ve negatif enerji merkezlerine bağlıdır.

Bir molekülün lineer olmayan optik özelliği olan hiperpolarizabilite birim hacim başına düşen ikinci derece elektrik duyarlılığını ifade etmektedir. Polarizabilitenin etkinliği ve molekül sisteminin ilk hiperpolarizabilitesi intramoleküler enerji transferini belirlemede önemli bir rol oynayan itici ve çekici gruplar arasındaki enerji transferine bağlıdır. LMN'nin toplam statik dipol moment, polarizabiliteleri ve ilk hiperpolarizabiliteleri B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleriyle 6-311++G(d,p) baz setiyle hesaplanıp Tablo 6.20'de gösterilmiştir [66,67].

Tablo 6.20. LMN bileşiği için hesaplanan lineer olmayan optik parametreler

Parametre	B3LYP	HSEH1PBE
$\mu_x$	3.6981	3.7066
$\mu_y$	3.0552	2.9853
$\mu_z$	1.6426	1.6225
$\mu$	5.0703	5.4497
$\alpha_{xx}$	26.417	26.967
$\alpha_{yy}$	25.801	26.407
$\alpha_{zz}$	20.130	20.574
$\langle \alpha \rangle$	35.740	36.530
$\Delta \alpha$	8.897	9.087
$\beta_x$	0.944	1.031
$\beta_y$	0.334	0.229
$\beta_z$	-1.616	-1.817
$\langle \beta \rangle$	1.901	2.102

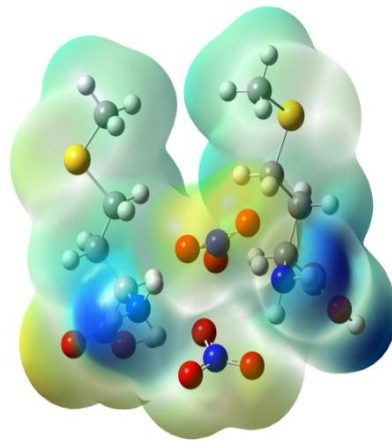
Toplam statik dipol moment ( $\mu$ , Debye mertebesindedir), ortalama polarizabilite ( $\langle \alpha \rangle$ ,  $10^{-24}$  esu mertebesindedir), the polarizabilitenin anizotropisi ( $\Delta \alpha$ ,  $10^{-24}$  esu mertebesindedir), ortalama ilk hiperpolarizabilite ( $\langle \beta \rangle$ ,  $10^{-30}$  esu mertebesindedir.) Tablo 6.20'de gösterildiği gibi L-metiyoninyum nitrat için toplam statik dipol moment 5.0703 ve 5.4497 Debye olarak hesaplanmıştır.  $\alpha$  değeri B3LYP ile  $35.740 \times 10^{-24}$  esu ve HSEH1PBE ile de  $36.530 \times 10^{-24}$  esu olarak hesaplanmıştır.  $\beta$  değeri ise  $1.901 \times 10^{-30}$  ve  $2.102 \times 10^{-30}$  esu olarak bulunmuştur. Sonuçlar, NLO'da prototip olarak kullanılan para nitroanilin (pNA) [68,69] ile karşılaştırıldığında, LMN bileşiğinin kısmen bir NLO materialı olabileceği görülmüştür.



## 6.8. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) Analizi

Yaygın şekilde kullanılan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyel değerleri hakkında bilgi veren bir araçtır. Dahası, kimyasal reaksiyonlardaki reaktif kısımları, hidrojen bağı etkileşimlerini göstermek için biyolojik süreçlerin adlandırılmasında ve moleküler modelleme çalışmalarında kullanılmaktadır [70].

Yüzeydeki elektrostatik potansiyellerin farklı değerleri farklı renklerle ifade edilir. Potansiyellerin renk sıralaması kırmızı<turuncu< sarı< yeşil< mavi şeklindedir. MEP yüzeyi üzerindeki kırmızı ve sarı ile belirtilen bölgeler negatif yüklü ve elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeyi temsil eder. Mavi ile belirtilen bölgeler pozitif yüklerin olduğu bölgelerdir. Yeşil ile belirtilen bölgeler ise potansiyelin olmadığı nötr olduğu bölgeleri temsil eder [71] Şekil 6.8’de LMN için DFT/HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodundan yararlanılarak elde edilen MEP görüntüsü verilmiştir. Kısmen negatif yüklü elektron zengini bölümler kırmızı, kısmen pozitif yüklü elektron fakiri bölge için mavi renk kullanılmaktadır. Biraz elektron eksikli bölge için açık mavi; biraz elektron zengini bölge için sarı; nötr olan yerler için yeşil görünmektedir.



Şekil 6.8. LMN bileşiği için HSEH1PBE hesaplamaları ile alınan MEP görüntüsü

## 6.9. NBO (Natural Bond Orbital) Analizi

Doğal bağ (NBO) analizi moleküller arası yerelliğin bozulması olarak adlandırılan bir alt sistemin dolu orbitalleri ile bir diğer alt sistemin boş orbitalleri arasındaki çeşitli ikincil etkileşimleri anlamak için uygulanmaktadır. Ayrıca NBO analizi, molekül için ve molekül dışı etkilerin analizini arttırabilen hem dolu hem de boş orbital alanlarının bilgisini vermektedir [72]. NBO analizi, intra ve intermoleküler bağ ve bağlar arasındaki etkileşimin araştırılması için etkili bir metottur. Bir moleküler sistemde yük transferi veya konjugatif etkileşmenin temelini oluşturmaktadır. LMN'nin NBO analizi, bileşiğin elektron yoğunluğunun yerelliğinin bozulması ve hibritleşmesini açıklamak için B3LYP ve HSEH1PBE metodları ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 6.21'de, bu hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler gösterilmiştir.

LP(3)O26→π\*(N22-O28) geçişinde E(2) değeri B3LYP ile 89.23 kcal/mol ve HSEH1PBE ile 89.68 kcal/mol, LP(3)O27→π\*(N22-O28) geçişinde 116.42 kcal/mol ve 116.42 kcal/mol, LP(2)O28→σ\*(N22-O27) geçişinde 18.60 kcal/mol ve 19.17 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. LP(3)O24→σ\*(N21-O24) geçişinde E(2) değeri 29.65 kcal/mol ve 30.70 kcal/mol, LP(2)O25→σ\*(N21-O23) geçişinde 12.88 kcal/mol ve 14.26 kcal/mol, LP(2)O25→σ\*(N21-O24) geçişinde 18.77 kcal/mol ve 18.89 kcal/mol, LP(3)O23→π\*(N21-O25) geçişinde 86.90 kcal/mol ve 86.59 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu enerjiler bileşik içinde gerçekleşen kuvvetli yük transferinin birer göstergesidir. Molekül içi yük transferi de kutuplanmanın belirgin bir göstergesidir. Burada sunulan büyük E(2) değerleri bileşiğin kutuplanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo.6.21'de görüldüğü gibi hidrojen bağları LP(2)O26→σ\*(N14-H50) etkileşim enerjisi B3LYP ile 28.99 kcal/mol ve HSEH1PBE kcal/mol ile de 31.6 kcal/mol, LP(2)O27→σ\*(N35-H36) etkileşim enerjisi 23.99 kcal/mol ve 25.62 kcal/mol, σ(O31-H32)→σ\*(C29-O30) etkileşim enerjisi 5.33 kcal/mol ve 5.48 kcal/mol, LP(2)O23→σ\*(O31-H32) etkileşim enerjisi 16.91 kcal/mol ve 16.75 kcal/mol olarak görüldü. Dolu ve antibağ orbitaller arasındaki etkileşim Lewis yapısında molekülün

sapmasını verir ve hidrojen bağ etkileşiminin varlığından dolayı bozulmanın bir ölçümü olarak kullanılabilir.

Tablo 6.21. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C1- H2	$\sigma$	1.99018	1.98991	S5-C6	$\sigma^*$	0.01655	0.01673	1.28	1.25	0.68	0.68	0.026	0.026
C1-S5	$\sigma$	1.98807	1.98822	C6-C9	$\sigma^*$	0.01172	0.01261	1.20	1.27	0.95	0.97	0.030	0.031
S5-C6	$\sigma$	1.97945	1.97956	C1-H2	$\sigma^*$	0.00503	0.00558	0.90	0.95	0.98	0.99	0.027	0.027
S5-C6	$\sigma$	1.97945	1.97956	C9-C12	$\sigma^*$	0.01959	0.02015	3.09	3.06	0.91	0.93	0.047	0.048
C6-H7	$\sigma$	1.98572	1.98482	C9-H11	$\sigma^*$	0.01373	0.01424	2.56	2.64	0.92	0.91	0.043	0.044
C6-H8	$\sigma$	1.98590	1.98502	C9-H10	$\sigma^*$	0.01658	0.01771	2.93	3.04	0.90	0.89	0.046	0.046
C6-C9	$\sigma$	1.98474	1.98415	C9-H11	$\sigma^*$	0.01373	0.01424	0.57	0.61	1.04	1.04	0.022	0.022
C6-C9	$\sigma$	1.98474	1.98415	C9-H12	$\sigma^*$			0.63	0.77	0.98	0.99	0.022	0.025
C6-C9	$\sigma$	1.98474	1.98415	C12-C17	$\sigma^*$	0.06957	0.07118	1.45	1.49	0.97	0.99	0.034	0.035
C9-H10	$\sigma$	1.97885	1.97797	C6-H8	$\sigma^*$	0.02439	0.02654	2.57	2.68	0.91	0.90	0.043	0.044
C9-H10	$\sigma$	1.97885	1.97797	C12-H13	$\sigma^*$	0.01883	0.02062	2.78	2.87	0.90	0.89	0.045	0.045
C9-H11	$\sigma$	1.97283	1.97204	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707	2.66	2.77	0.92	0.91	0.044	0.045
C9-H11	$\sigma$	1.97283	1.97204	C12-N14	$\sigma^*$	0.02817	0.02799	4.80	4.84	0.76	0.77	0.054	0.055
C9-C12	$\sigma$	1.96604	1.96535	S5-C6	$\sigma^*$	0.01655	0.01673	1.93	1.98	0.81	0.82	0.035	0.036
C9-C12	$\sigma$	1.96604	1.96535	C6-C9	$\sigma^*$	0.01172	0.01261	0.65	0.78	1.02	1.03	0.023	0.025
C9-C12	$\sigma$	1.96604	1.96535	C12-H13	$\sigma^*$	0.01883	0.02062	0.75	0.83	1.03	1.03	0.025	0.026
C9-C12	$\sigma$	1.96604	1.96535	C12-C17	$\sigma^*$	0.06957	0.07118	0.53	0.65	0.98	0.99	0.021	0.023
C9-C12	$\sigma$	1.96604	1.96535	N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	1.66	1.77	0.98	0.98	0.036	0.038

Tablo 6.22. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C9-C12	σ	1.96604	1.96535	C17-O18	π*	0.19925	0.20166	3.14	3.15	0.64	0.64	0.042	0.042
C9-C12	σ	1.96604	1.96535	C17-O19	σ*	0.10394	0.10162	0.58	0.71	0.96	0.99	0.021	0.024
C12-H13	σ	1.96459	1.96189	C9-H10	σ*	0.01658	0.01771	2.45	2.59	0.92	0.92	0.043	0.044
C12-H13	σ	1.96459	1.96189	N14-H16	σ*	0.01061	0.01124	3.01	3.20	0.87	0.87	0.046	0.047
C12-H13	σ	1.96459	1.96189	C17-O18	π*	0.19925	0.20166	2.47	3.09	0.53	0.53	0.034	0.038
C12-H13	σ	1.96459	1.96189	C17-O19	σ*	0.10394	0.10162	2.50	2.28	0.86	0.87	0.042	0.040
C12-N14	σ	1.99168	1.99162	C9-H11	σ*	0.01373	0.01424	0.86	0.88	1.17	1.18	0.028	0.029
C12-N14	σ	1.99168	1.99162	N14-H50	σ*	0.08183	0.08587	1.76	0.52	1.38	1.12	0.044	0.022
C12-N14	σ	1.99168	1.99162	C17-O18	σ*	0.01952	0.02163	1.76	1.84	1.38	1.40	0.044	0.046
C12-C17	σ	1.97360	1.97319	C6-C9	σ*	0.01172	0.01261	2.10	2.15	1.05	1.06	0.042	0.043
C12-C17	σ	1.97360	1.97319	C9-C12	σ*	0.01959	0.02015	0.72	0.84	1.02	1.03	0.024	0.026
C12-C17	σ	1.97360	1.97319	N14-H50	σ*	0.08183	0.08587	1.46	1.58	1.01	1.01	0.035	0.036
C12-C17	σ	1.97360	1.97319	C17-O18	σ*	0.01952	0.02163	1.08	1.16	1.28	1.30	0.033	0.035
C12-C17	σ	1.97360	1.97319	O19-H20	σ*	0.01027	0.01031	2.30	2.31	1.05	1.06	0.044	0.044
N14-H15	σ	1.98843	1.98794	C9-C12	σ*	0.01959	0.02015	2.12	2.27	1.02	1.02	0.042	0.043
N14-H15	σ	1.98843	1.98794	N14-H50	σ*	0.08183	0.08587	0.62	0.69	1.01	1.01	0.023	0.024
N14-H16	σ	1.99142	1.99104	C12-H13	σ*	0.01883	0.02062	1.59	1.69	1.07	1.07	0.037	0.038
N14-H50	σ	1.98841	1.98789	C12-C17	σ*		0.07118	2.09	2.23	1.01	1.02	0.042	0.043

Tablo 6.23. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
N14-H50	σ	1.98841	1.98789	N14-H15	σ*	0.06748	0.07437	0.60	0.65	1.01	1.01	0.042	0.023
C17-O18	σ	1.99619	1.99607	C12-N14	σ*	0.02817	0.02799	0.55	0.61	1.37	1.40	0.025	0.026
C17-O18	σ	1.99619	1.99607	C12-C17	σ*	0.06957	0.07118	1.49	1.61	1.45	1.48	0.042	0.044
C17-O18	π	1.99380	1.99420	C9-C12	σ*	0.01959	0.02015	1.02	0.96	0.75	0.76	0.025	0.024
C17-O18	π	1.99380	1.99420	C12-H13	σ*	0.01883	0.02062		0.57		0.79		0.019
C17-O18	π	1.99380	1.99420	C17-O18	π*	0.19925	0.20166	0.80	0.90	0.41	0.40	0.017	0.019
C17-O19	σ	1.99551	1.99557	C17-O18	σ*	0.01952	0.02163	0.60	0.65	1.57	1.60	0.028	0.029
O19-H20	σ	1.98688	1.98647	C12-C17	σ*	0.06957	0.07118	3.52	3.66	1.11	1.13	0.057	0.058
O19-H20	σ	1.98688	1.98647	C17-O18	σ*	0.01952	0.02163	0.81	0.88	1.39	1.41	0.030	0.031
LP(1)S5		1.98857	1.98769	C1-H2	σ*	0.00503	0.00558		0.50		1.02		0.020
LP(1)S5		1.98857	1.98769	C6-H7	σ*	0.02373	0.02707	0.51	0.55	1.03	1.02	0.020	0.021
LP(2)S5		1.93517	1.93099	C1-H3	σ*	0.01699	0.01869	4.39	4.61	0.63	0.62	0.047	0.048
LP(2)S5		1.93517	1.93099	C1-H4	σ*	0.01553	0.01613	3.92	3.98	0.64	0.63	0.045	0.045
LP(2)S5		1.93517	1.93099	C6-H7	σ*	0.02373	0.02707	2.79	2.86	0.63	0.62	0.038	0.038
LP(2)S5		1.93517	1.93099	C6-H8	σ*	0.02439	0.02654	4.82	5.12	0.62	0.61	0.049	0.050
LP(1)O18		1.97883	1.97933	C12-C17	σ*	0.06957	0.07118	2.20	2.19	1.05	1.07	0.044	0.044
LP(1)O18		1.97883	1.97933	C17-O19	σ*	0.10394	0.10162	1.57	1.57	1.04	1.06	0.037	0.037
LP(2)O18		1.83595	1.83714	C12-N14	σ*	0.02817	0.02799	0.76	0.72	0.54	0.55	0.019	0.018

Tablo 6.24. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(2)O18		1.83595	1.83714	C12-C17	$\sigma^*$	0.06957	0.07118	18.99	19.12	0.62	0.63	0.099	0.100
LP(2)O18		1.83595	1.83714	C17-O19	$\sigma^*$	0.10394	0.10162	34.49	33.98	0.61	0.62	0.131	0.132
LP(1)O19		1.97608	1.97586	C12-C17	$\sigma^*$	0.06957	0.07118	0.58	0.61	0.98	1.00	0.022	0.022
LP(1)O19		1.97608	1.97586	C17-O18	$\sigma^*$	0.01952	0.02163	7.31	7.35	1.26	1.28	0.086	0.087
LP(2)O19		1.82053	1.81906	C17-O18	$\pi^*$	0.19925	0.20166	44.13	44.32	0.36	0.35	0.113	0.113
C17-O18	$\pi^*$	0.19925	0.20166	C9-C12	$\sigma^*$	0.01959	0.02015	1.04	1.07	0.35	0.36	0.051	0.052
C17-O18	$\pi^*$	0.19925	0.20166	C12-H13	$\sigma^*$	0.01883	0.02062	0.58	0.78	0.39	0.39	0.041	0.047
C17-O19	$\sigma^*$	0.10394	0.10162	C9-C12	$\sigma^*$	0.01959	0.02015	0.79	1.71	0.02	0.01	0.013	0.017
C17-O19	$\sigma^*$	0.10394	0.10162	C12-H13	$\sigma^*$	0.01883	0.02062	0.90	1.21	0.06	0.04	0.027	0.026
C17-O19	$\sigma^*$	0.10394	0.10162	O19-H20	$\sigma^*$	0.01027	0.01031	1.07	1.21	0.05	0.04	0.027	0.026
N14-H50	$\sigma$	1.98841	1.98783	N22-O26	$\sigma^*$	0.09501	0.09418	0.10	0.11	1.01	1.03	0.009	0.010
N21-O24	$\sigma$	1.99105	1.99217	N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	0.59	0.68	1.35	1.37	0.026	0.028
N21-O25	$\sigma$	1.99218	1.99198	N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	0.09	0.11	1.34	1.36	0.010	0.011
N21-O25	$\pi$	1.97709		N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	0.12	0.12	0.81	0.81	0.009	0.009
LP(1)O23		1.97275	1.97191	C12-H13	$\sigma^*$	0.01883	0.02062	0.16	0.24	1.16	1.16	0.012	0.015
LP(1)O23		1.97275	1.97191	N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	0.07	0.09	1.11	1.12	0.008	0.009
LP(2)O23		1.89224	1.88943	C9-C12	$\sigma^*$	0.01959	0.02015		0.06		0.67		0.006
LP(2)O23		1.89224	1.88943	N14-H15	$\sigma^*$	0.06748	0.07437	0.09	0.10	0.66	0.66	0.007	0.007

Tablo 6.25. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(3)O23		1.62820	1.63331	C12-H13	σ*	0.01883	0.02062		0.06		0.66		0.006
LP(1)O24		1.96883	1.96888	N14-H15	σ*	0.06748	0.07437	6.06	6.28	1.10	1.10	0.074	0.075
LP(2)O24		1.88428	1.87967	N14-H15	σ*	0.06748	0.07437	15.27	17.43	0.65	0.66	0.090	0.097
LP(3)O24		1.53594	1.53730	C12-N14	σ*	0.02817	0.02799	0.14	0.13	0.52	0.54	0.008	0.008
LP(3)O24		1.53594	1.53730	N14-H15	σ*	0.06748	0.07437	7.19	6.79	0.61	0.61	0.066	0.064
N21-O24	σ	1.99105	1.99217	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	0.84	0.86	1.37	1.41	0.031	0.032
N21-O25	σ	1.99218	1.99198	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	1.23	1.19	0.89	0.92	0.036	0.036
N21-O25	π	1.97709		N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	0.92	1.00	0.83	0.85	0.025	0.027
N21-O25	π	1.97709		N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	0.73	0.69	0.83	0.86	0.023	0.022
LP(1)O23		1.97275	1.97191	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	0.59	0.55	1.13	1.16	0.024	0.023
LP(1)O23		1.97275	1.97191	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	4.89	4.91	1.13	1.16	0.068	0.069
LP(1)O23		1.97275	1.97191	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	0.65	0.62	0.67	0.67	0.023	0.022
LP(2)O23		1.89224	1.88943	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	16.69	17.10	0.68	0.70	0.096	0.098
LP(2)O23		1.89224	1.88943	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	9.75	10.21	0.68	0.71	0.073	0.076
LP(3)O23		1.62820	1.63331	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	1.54	1.34	0.63	0.66	0.030	0.028
LP(3)O23		1.62820	1.63331	N21-O25	π*	0.69640		86.90	86.59	0.17	0.17	0.119	0.120
LP(1)O24		1.96883	1.96888	N21-O23	σ*	0.08515	0.08494	5.55	5.74	1.12	1.14	0.071	0.073



Tablo 6.26. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(1)O24		1.96883	1.96888	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	1.02	0.90	1.12	1.14	0.031	0.029
LP(2)O24		1.88428	1.87967	N21-O23	σ*	0.08515	0.08494	10.04	10.13	0.68	0.70	0.074	0.076
LP(2)O24		1.88428	1.87967	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	19.12	19.61	0.67	0.70	0.102	0.105
LP(2)O24		1.88428	1.87967	N21-O25	π*	0.69640		1.35	1.23	0.21	0.22	0.018	0.017
LP(3)O24		1.53594	1.53730	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	29.65	30.70	0.63	0.65	0.133	0.138
LP(3)O24		1.53594	1.53730	N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	2.64	2.47	0.63	0.65	0.040	0.039
LP(3)O24		1.53594	1.53730	N21-O25	π*	0.69640		123.29	124.76	0.16	0.17	0.135	0.137
LP(1)O25		1.96864	1.96900	N21-O23	σ*	0.08515	0.08494	4.50	4.06	1.14	1.17	0.065	0.062
LP(1)O25		1.96864	1.96900	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	1.39	1.66	1.14	1.17	0.037	0.040
LP(2)O25		1.90107	1.90207	N21-O23	σ*	0.08515	0.08494	12.88	14.26	0.65	0.66	0.082	0.087
LP(2)O25		1.90107	1.90207	N21-O24	σ*	0.13146	0.12947	18.74	18.89	0.65	0.67	0.099	0.101
N21-O25	π*	0.69640		N21-O25	σ*	0.12917	0.12299	21.21	20.41	0.46	0.49	0.138	0.139
LP(3)O23			1.63331	N22-O26	σ*	0.09501	0.09418	0.08	0.07	0.61	0.63	0.007	0.006
N21-O23	σ	1.99539	1.99501	C33-H34	σ*	0.02238			0.05		1.45		0.008
N21-O24	σ	1.99105	1.99217	O31-H32	σ*	0.05618	0.05635	0.10	0.12	1.41	1.43	0.011	0.012
N21-O24	π		1.97784	N35-H49	σ*	0.04429	0.04067		0.12		0.83		0.009
N21-O25	σ	1.99218	1.99198	N35-H49	σ*	0.04429	0.04067	0.25	0.36	1.35	1.39	0.016	0.020
N21-O25	π	1.97709		N35-H49	σ*	0.04429	0.04067	3.41		0.82		0.047	

Tablo 6.27. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(1)O23		1.97275	1.97191	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	3.87	3.67	1.18	1.19	0.061	0.059
LP(1)O23		1.97275	1.97191	C33-H34	$\sigma^*$	0.02238	0.02517	0.21	0.31	1.19	1.20	0.014	0.017
LP(2)O23		1.89224	1.88943	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	16.91	16.75	0.73	0.73	0.100	0.100
LP(2)O23		1.89224	1.88943	C33-H34	$\sigma^*$	0.02238	0.02517	0.27	0.44	0.74	0.73	0.013	0.016
LP(2)O23		1.89224	1.88943	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.11	0.10	0.69	0.70	0.008	0.008
LP(3)O23		1.62820	1.63331	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	1.14	1.05	0.68	0.69	0.027	0.026
LP(3)O23		1.62820	1.63331	C33-H34	$\sigma^*$	0.02238	0.02517	0.41	0.67	0.69	0.69	0.017	0.021
LP(3)O23		1.62820	1.63331	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.06	0.06	0.64	0.65	0.006	0.006
LP(1)O23		1.97275	1.97191	C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998		0.11		0.82		0.009
LP(1)O23		1.97275	1.97191	N35-H49	$\sigma^*$	0.04429	0.04067	6.10	6.24	1.13	1.15	0.074	0.076
LP(2)O25		1.90107	1.90207	C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	0.30	0.79	0.31	0.31	0.009	0.014
LP(2)O25		1.90107	1.90207	C29-O31	$\sigma^*$	0.08439	0.08333		0.10		0.71		0.007
LP(2)O25		1.90107	1.90207	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	0.11	0.17	0.70	0.70	0.008	0.010
LP(2)O25		1.90107	1.90207	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.08	0.18	0.66	0.66	0.007	0.010
LP(2)O25		1.90107	1.90207	N35-H49	$\sigma^*$	0.04429	0.04067	4.62	1.76	0.64	0.64	0.049	0.030
<b>LP(3)O25</b>				N25-H49	$\sigma^*$				8.38		0.62		0.073
N21-O24	$\pi^*$		0.69506	N35-H49	$\sigma^*$	0.04429	0.04067		0.07		0.46		0.008
N21-O25	$\sigma^*$	0.12917	0.12299	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	0.26	0.72	0.05	0.02	0.010	0.011

Tablo 6.28. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
N21-O25	$\pi^*$	0.69640		N35-H49	$\sigma^*$	0.04429	0.04067	4.62		0.64		0.049	
N22-O26	$\sigma$	1.99489	1.99499	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	0.17	0.26	1.33	1.36	0.014	0.017
N22-O27	$\sigma$	1.99415	1.99405	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707		0.05		1.47		0.008
N22-O27	$\sigma$	1.99415	1.99405	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	0.17	0.19	1.36	1.39	0.014	0.015
N22-O28	$\pi$	1.99508	1.99521	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707	0.16	0.29	0.85	0.86	0.010	0.014
LP(1)O26		1.96899	1.96789	N14-H16	$\sigma^*$	0.01061	0.01124	0.05	0.06	1.07	1.07	0.007	0.007
LP(1)O26		1.96899	1.96789	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	5.56	6.09	1.07	1.07	0.070	0.073
LP(2)O26		1.88170	1.87874	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707		0.06		0.79		0.006
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N14-H16	$\sigma^*$	0.01061	0.01124		0.06		0.71		0.006
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	28.99	31.6	0.70	0.71	0.128	0.135
LP(3)O26		1.68313	1.68528	S5-C6	$\sigma^*$	0.01655		0.06	0.08	0.45	0.47	0.005	0.006
LP(3)O26		1.68313	1.68628	C12-N14	$\sigma^*$	0.02817	0.02799	0.05		0.54		0.005	
LP(3)O26		1.68313	1.68528	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	2.01	1.59	0.62	0.62	0.033	0.030
LP(1)O28		1.98001	1.98013	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707	0.30	0.55	1.21	1.21	0.017	0.023
LP(1)O28		1.98001	1.98013	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	0.07	0.09	1.13	1.13	0.008	0.009
LP(2)O28		1.88981	1.88876	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707	0.74	1.25	0.69	0.69	0.021	0.027
LP(2)O28		1.88981	1.88876	N14-H50	$\sigma^*$	0.08183	0.08587	0.25	0.27	0.61	0.61	0.011	0.012
N22-O28	$\pi^*$	0.67542	0.67076	C6-H7	$\sigma^*$	0.02373	0.02707		0.10		0.54		0.011

Tablo 6.29. LMN bileşiği için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(3)O26		1.68313	1.68528	N21-O25	$\pi^*$	0.69640		0.09	0.08	0.18	0.18	0.004	0.004
N22-O28	$\pi$	1.99508	1.99439	N22-O28	$\pi^*$	0.67542	0.67076	11.58	12.38	0.31	0.32	0.066	0.068
LP(1)O26		1.96899	1.96789	N22-O28	$\sigma^*$	0.06688	0.06547	6.38	6.57	1.17	1.20	0.078	0.080
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N22-O27	$\sigma^*$	0.07868	0.07802	14.30	14.57	0.74	0.77	0.093	0.096
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N22-O28	$\sigma^*$	0.06688	0.06547	5.68	5.85	0.80	0.83	0.061	0.063
LP(3)O26		1.68313	1.68528	N22-O28	$\pi^*$	0.67542	0.67076	89.23	89.68	0.16	0.16	0.117	0.118
LP(1)O27		1.97114	1.97094	N22-O26	$\sigma^*$	0.09501	0.09418	5.30	5.48	1.09	1.11	0.069	0.071
LP(1)O27		1.97114	1.97094	N22-O28	$\sigma^*$	0.06688	0.06547	0.74	0.63	1.19	1.22	0.027	0.025
LP(2)O27		1.86958	1.86613	N22-O26	$\sigma^*$	0.09501	0.09418	9.87	9.97	0.66	0.68	0.073	0.074
LP(2)O27		1.86958	1.86613	N22-O28	$\sigma^*$	0.06688	0.06547	16.98	17.29	0.76	0.79	0.103	0.106
LP(3)O27		1.61231	1.61446	N22-O28	$\pi^*$	0.67542	0.67076	116.42	116.42	0.15	0.15	0.126	0.127
LP(1)O28		1.98001	1.98013	N22-O26	$\sigma^*$	0.09501	0.09418	3.17	3.28	1.12	1.15	0.054	0.056
LP(1)O28		1.98001	1.98013	N22-O27	$\sigma^*$	0.07868	0.07802	3.05	2.88	1.17	1.20	0.054	0.053
LP(2)O28		1.88981	1.88876	N22-O26	$\sigma^*$	0.09501	0.09418	18.23	18.45	0.61	0.63	0.094	0.096
LP(2)O28		1.88981	1.88876	N22-O27	$\sigma^*$	0.07868	0.07802	18.60	19.17	0.65	0.67	0.099	0.102
N22-O28	$\pi^*$	0.67542	0.67076	N22-O28	$\sigma^*$	0.06688	0.06547	1.30	0.92	0.56	0.58	0.040	0.034
N22-O27	$\sigma$	1.99415	1.99405	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	0.12	0.18	1.37	1.40	0.011	0.014
N22-O28	$\sigma$		1.99521	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	0.17	0.19	1.41	1.44	0.014	0.015

Tablo 6.30. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(1)O26		1.96899	1.96789	C29-C33	$\sigma^*$		0.08049		0.07		1.09		0.008
LP(1)O26		1.96899	1.96789	C33-H34	$\sigma^*$	0.02238	0.02517	0.53	0.78	1.15	1.15	0.022	0.027
LP(1)O26		1.96899	1.96789	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	0.33	0.37	1.08	1.08	0.017	0.018
LP(1)O26		1.96899	1.96789	N35-H37	$\sigma^*$	0.01231	0.01389	0.11	0.16	1.07	1.08	0.010	0.012
LP(2)O26		1.88170	1.87874	C29-C33	$\sigma^*$		0.08049	0.05	0.06	0.70	0.72	0.006	0.006
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	0.22	0.20	0.71	0.71	0.011	0.011
LP(2)O26		1.88170	1.87874	N35-H37	$\sigma^*$	0.01231	0.01389	0.12	0.15	0.69	0.71	0.008	0.009
LP(3)O26		1.68313	1.68528	C33-H34	$\sigma^*$	0.02238	0.02517	0.07	0.12	0.70	0.70	0.007	0.009
LP(1)O27		1.97114	1.97094	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	4.70	5.02	1.10	1.10	0.065	0.067
LP(1)O27		1.97114	1.97094	C41-H42	$\sigma^*$	0.02338	0.02545	0.22	0.26	1.17	1.17	0.014	0.016
LP(2)O27		1.86958	1.86613	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	23.99	25.62	0.67	0.67	0.115	0.119
LP(2)O27		1.86958	1.86613	C41-H42	$\sigma^*$	0.02338	0.02545	0.14	0.15	0.74	0.74	0.009	0.010
LP(3)O27		1.61231	1.61446	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	0.22	0.08	0.62	0.62	0.011	0.007
LP(3)O27		1.61231	1.61446	C41-H42	$\sigma^*$	0.02338	0.02545	0.52	0.66	0.69	0.69	0.019	0.021
LP(3)O27		1.61231	1.61446	C41-S44	$\sigma^*$	0.01709	0.01734	0.08	0.10	0.45	0.46	0.006	0.007
N35-H49	$\sigma$	1.98926	1.98857	N21-O25	$\pi^*$	0.69640		0.50	0.54	0.57	0.57	0.019	0.019
C29-O30	$\sigma$	1.99491	1.99479	C29-O31	$\sigma^*$	0.08439	0.08333	0.65	0.69	1.48	1.51	0.028	0.029
C29-O30	$\sigma$	1.99491	1.99479	C29-C33	$\sigma^*$		0.08049	0.86	0.95	1.41	1.44	0.032	0.034

Tablo 6.31. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C29-O30	$\sigma$	1.99491	1.99479	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	0.92	0.89	1.49	1.49	0.033	0.033
C29-O30	$\pi$	1.98942	1.98973	C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	0.75	0.82	0.40	0.40	0.016	0.017
C29-O30	$\pi$	1.98942	1.98973	C33-N35	$\sigma^*$	0.02969	0.02982	1.86	1.50	0.62	0.64	0.031	0.028
C29-O30	$\pi$	1.98942	1.98973	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.54	0.68	0.74	0.75	0.018	0.020
C29-O31	$\sigma$	1.99548	1.99562	C29-O30	$\sigma^*$	0.02312	0.02568	0.68	0.74	1.57	1.59	0.029	0.031
C29-O33	$\sigma$	1.97884	1.97766	C29-O30	$\sigma^*$	0.02312	0.02568	0.94	1.02	1.27	1.28	0.031	0.032
C29-O33	$\sigma$	1.97884	1.97766	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.67	0.84	1.01	1.02	0.023	0.026
C29-O33	$\sigma$	1.97884	1.97766	N35-H36	$\sigma^*$	0.07272	0.07685	2.00	2.14	0.99	0.99	0.040	0.042
C29-O33	$\sigma$	1.97884	1.97766	C38-C41	$\sigma^*$	0.01188		2.21	2.30	1.03	1.04	0.043	0.044
O31-H32	$\sigma$	1.97621	1.97423	C29-O30	$\sigma^*$	0.02312	0.02568	5.33	5.48	1.36	1.37	0.076	0.077
O31-H32	$\sigma$	1.97621	1.97423	C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	1.67	2.15	0.75	0.76	0.033	0.038
C33-H34	$\sigma$	1.97525	1.97384	C29-O30	$\sigma^*$	0.02312	0.02568	3.38	3.44	1.16	1.16	0.056	0.057
C33-H34	$\sigma$	1.97525	1.97384	C29-O31	$\sigma^*$	0.08439	0.08333	0.58	0.62	0.94	0.95	0.021	0.022
C33-H34	$\sigma$	1.97525	1.97384	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.52	0.64	0.90	0.90	0.019	0.021
C33-H34	$\sigma$	1.97525	1.97384	N35-H37	$\sigma^*$	0.01231	0.01389	2.74	2.87	0.86	0.86	0.044	0.045
C33-H34	$\sigma$	1.97525	1.97384	C38-H40	$\sigma^*$	0.01638	0.01740	2.32	2.39	0.94	0.93	0.042	0.042
C33-N35	$\sigma$	1.98831	1.98834	C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	1.51	1.29	0.77	0.78	0.032	0.030
C33-N35	$\sigma$	1.98831	1.98834	C29-O31	$\sigma^*$	0.08439	0.08333	0.74	0.98	1.15	1.18	0.027	0.031

Tablo 6.32. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C33-N35	σ	1.98831	1.98834	N35-H49	σ*	0.04429	0.04067		0.54		1.11		0.022
C33-N35	σ	1.98831	1.98834	C38-H39	σ*	0.01355	0.01420	0.95	0.98	1.15	1.16	0.030	0.030
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C29-O30	π*	0.22014	0.21998	1.74	2.17	0.65	0.66	0.032	0.035
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C29-O31	σ*	0.08439	0.08333	1.45	1.24	1.04	1.06	0.035	0.033
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C29-C33	σ*		0.08049	0.57	0.72	0.97	0.99	0.021	0.024
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C33-H34	σ*	0.02238	0.02517	0.73	0.84	1.04	1.05	0.025	0.026
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	N35-H49	σ*	0.04429	0.04067	1.34	1.39	0.98	0.99	0.032	0.033
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C38-C41	σ*	0.01188		0.73	0.86	1.02	1.03	0.024	0.027
C33-C38	σ	1.97235	1.96971	C41-S44	σ*	0.01709	0.01734	1.96	1.99	0.81	0.82	0.036	0.036
N35-H36	σ	1.99032	1.99022	C29-C33	σ*		0.08049	1.42	1.49	1.02	1.03	0.035	0.036
N35-H37	σ	1.99210	1.99165	C33-H34	σ*	0.02238	0.02517	1.48	1.62	1.10	1.10	0.036	0.038
N35-H49	σ	1.98926	1.98857	C33-C38	σ*	0.01896	0.02028	2.15	2.35	1.04	1.05	0.042	0.044
C38-H39	σ	1.97072	1.97028	C33-N35	σ*	0.02969	0.02982	5.16	5.09	0.74	0.75	0.055	0.055
C38-H39	σ	1.97072	1.97028	C41-H42	σ*	0.02338	0.02545	2.83	2.93	0.91	0.90	0.045	0.046
C38-H40	σ	1.97741	1.97661	C33-H34	σ*	0.02238	0.02517	2.91	3.03	0.91	0.90	0.046	0.047
C38-H40	σ	1.97741	1.97661	C33-N35	σ*	0.02969	0.02982	0.63	0.69	0.74	0.75	0.019	0.020
C38-H40	σ	1.97741	1.97661	C41-H43	σ*	0.02405	0.02594	2.58	2.67	0.90	0.89	0.043	0.044
C38-C41	σ	1.98565	1.98482	C29-C33	σ*		0.08049	1.44	1.46	0.96	0.98	0.034	0.034

Tablo 6.33. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C38-C41	σ	1.98565	1.98482	C33-C38	σ*	0.01896	0.02028	0.68	0.82	0.99	1.01	0.023	0.026
C38-C41	σ	1.98565	1.98482	C38-H39	σ*	0.01355	0.01420	0.52	0.55	1.03	1.04	0.021	0.021
C41-H42	σ	1.98570	1.98493	C38-H39	σ*	0.01355	0.01420	2.56	2.64	0.91	0.91	0.043	0.044
C41-H43	σ	1.98576	1.98462	C38-H40	σ*	0.01638	0.01740	2.92	3.04	0.91	0.90	0.043	0.047
C41-S44	σ	1.98010	1.98015	C33-C38	σ*	0.01896	0.02028	3.04	3.04	0.93	0.95	0.047	0.048
C41-S44	σ	1.98010	1.98015	C45-H46	σ*	0.00507	0.00553	0.93	0.98	0.98	0.99	0.027	0.028
S44-C45	σ	1.98823	1.98828	C38-C41	σ*	0.01188		1.24	1.30	0.96	0.98	0.031	0.032
C45-H46	σ	1.99052	1.99012	C41-S44	σ*	0.01709	0.01734	1.26	1.24	0.68	0.69	0.026	0.026
LP(1)O31		1.96960	1.96950	C29-O31	σ*	0.08439	0.08333	1.35	1.36	1.09	1.11	0.035	0.035
LP(1)O31		1.96960	1.96950	C29-C33	σ*		0.08049	1.98	2.04	1.02	1.04	0.041	0.042
LP(2)O30		1.85169	1.85212	C29-O31	σ*	0.08439	0.08333	29.07	28.72	0.66	0.67	0.125	0.126
LP(2)O30		1.85169	1.85212	C29-O33	σ*	0.08065		20.14	19.81	0.59	0.60	0.099	0.099
LP(2)O30		1.85169	1.85212	C33-H34	σ*	0.02238	0.02517	0.66	0.68	0.67	0.66	0.019	0.020
LP(1)O31		1.96960	1.96950	C29-O30	σ*	0.02312	0.02568	1.41	1.35	1.19	1.20	0.037	0.036
LP(1)O31		1.96960	1.96950	C29-C33	σ*		0.08049	6.23	6.23	0.90	0.91	0.068	0.068
LP(2)O31		1.78428	1.85212	C29-O30	σ*	0.02312	0.02568	1.86	2.40	0.95	0.96	0.040	0.045
LP(2)O31		1.78428	1.85212	C29-O30	π*	0.22014	0.21998	44.97	42.44	0.34	0.35	0.111	0.108
LP(2)O31		1.78428	1.85212	C29-C33	σ*		0.08049		0.63		0.68		0.019



Tablo 6.34. LMN bileşigi için 6-311++G(d,p) taban seti ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri (Devamı)

Verici	Tür	ED(i)(e)		Alıcı	Tür	ED(i)(e)		E(2) <sup>a</sup> (kcal/mol)		E(j)-E(i) <sup>b</sup> (a.u.)		F(i,j) <sup>c</sup> (a.u.)	
		B3LYP	HSEH1PBE			B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
LP(2)O31		1.78428	1.85212	O31-H32	$\sigma^*$	0.05618	0.05635	0.68	0.77	0.73	0.73	0.021	0.022
LP(1)S44		1.98825	1.98730	C45-H46	$\sigma^*$	0.00507	0.00553		0.51		1.01		0.020
LP(2)S44		1.93493	1.93070	C41-H42	$\sigma^*$	0.02338	0.02545	3.49	3.66	0.63	0.62	0.042	0.043
LP(2)S44		1.93493	1.93070	C41-H43	$\sigma^*$	0.02405	0.02594	4.38	4.62	0.62	0.61	0.047	0.048
LP(2)S44		1.93493	1.93070	C45-H47	$\sigma^*$	0.01645	0.01729	4.14	4.25	0.63	0.62	0.046	0.046
LP(2)S44		1.93493	1.93070	C45-H48	$\sigma^*$	0.01728	0.01864	4.36	4.55	0.62	0.62	0.047	0.048
C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	C33-N35	$\sigma^*$	0.02969	0.02982	2.16	1.89	0.23	0.24	0.056	0.054
C29-O30	$\pi^*$	0.22014	0.21998	C33-C38	$\sigma^*$	0.01896	0.02028	0.83	1.03	0.35	0.35	0.044	0.049

<sup>a</sup>E(2) İkinci Derece Pertürbasyon Enerjisi. <sup>b</sup>Verici (i) ve Alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkları. <sup>c</sup>F(i, j) i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı. LP (1) ,LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Serbest Elektronlar)

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, LMN bileşiğinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak geometrik, optik ve spektroskopik özellikleri incelendi. Ele alınan bileşiğin geometrik yapısı Gaussian 09 paket programında DFT/B3LYP metodu, 6-311++G(d,p) temel setiyle ve DFT/HSEH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. LMN bileşiğinin geometrik yapısı ve optimize enerjisi DFT'ni kullanılarak hesaplandı. Öncelikle LMN bileşiği için yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları) elde edilmiştir, LMN bileşiğinin yapı analizi deneysel spektrumlarla karşılaştırıldı. LMN bileşiği için NMR (kimyasal kayma değerleri) DFT/B3LYP metodu, 6-311++G(d,p) temel setiyle ve DFT/HSEH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak teorik olarak hesaplandı ve deneysel olarak verilmiş olan sonuçlarla karşılaştırıldı. Tablo.6.1., Tablo.6.2., Tablo.6.3. ve Tablo.6.19'daki sonuçlara bakıldığında deneysel ve teorik sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Daha sonra bileşik için titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodlarıyla hesaplanmıştır ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu spektrumlar literatürlerde dikkate alındığında uyumlu olduğu gözlemlendi. Hesaplamaların gaz fazında yapılması ve deneysel ölçümlerdeki harmonik olmayan ve band örtüşme etkilerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Bileşiğin titreşim frekanslarının incelenmesinin ardından UV-Vis spektrumu incelenmiştir ve yapıda  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin varlığı görülmüştür. Deneysel sonuçlara bakıldığında, aynı geçişlerin varlığının görüldüğü söylenebilir. Teorik UV-Vis hesaplamaları DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle ve DFT/HSEH1PBE metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Elektronik geçişlere en büyük katkıların hangi moleküler orbitalden geldiğini SWizard programı kullanılarak belirlendi ve geçiş sonuçları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için verildi. En muhtemel geçişin en yüksek osilatör şiddetinde görülen B3LYP metodu ile 262.40 nm ve HSEH1PBE metoduyla 257.82 nm dalga boyunda ve Homo-1  $\rightarrow$  Lumo+2 geçişinde %96'lık katkıyla olduğu görüldü. NLO analizinde hesaplanan

$\langle \beta \rangle$  ve  $\langle \gamma \rangle$  değerleri NLO ya 6zgü  $pNA$  ile elde edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldı. Buradan bileşiğin kısmen bir NLO materyali olabileceği sonucuna varıldı. Yapılan NBO analizindeki geçişler yine bileşikte y¼k transferinin olduğunu g6stermektedir. Bileşik için HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Burada hesaplanan enerji değerinin bileşiğin kararlı yapıda olduğunun bir g6stergesi s6ylenebilir. HOMO ve LUMO enerji geçişlerindeki elektron bulutu beklendiği gibi yoğunluklu olarak nitrat grubunun ¼zerinde g6zlenmiştir.

Genel olarak, DFT metotları deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu bilinmektedir. Bu durum bu tez çalışmasında da doğrulanmıştır. LMN bileşiğindeki nitrat grubu yerine farklı bir grup kullanılarak yeni bir bileşik oluşturulabileceğini, giriş kısmında bahsedilen etkilerin, metiyoninin farklı t¼revleri ile çalışarak arttırılabileceğini d¼řünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

- [1] Cheng, L., T., Tam, W., Stevenson, S., H., Meredith, G., R., Rikken, G. and Marder, S., R., "Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives", *J. Phys. Chem.*, 95, 10631-10643, 2001.
- [2] Smith, S. J.; Sutcliffe B. T. "The development of Computational Chemistry in the United Kingdom". *Reviews in Computational Chemistry* 70: 271–316, 1997.
- [3] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox D.J.: *Gaussian 09*, Rev D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [4] Dennington, R., Keith, T., Millam, J.: *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, *GaussView*, Version 5, 2009.
- [5] Becke A.D., *Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange* *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652, 1993.
- [6] Lee C., Yang W., Parr R.G., *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, *Phys. Rev. B* 37, 785–789, 1988.
- [7] Heyd J. Scuseria, G., *Efficient hybrid density functional calculations in solids*, *J. Chem. Phys.* 121, 1187–1192, 2004.
- [8] Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S., *Reliability of Ab initio Time-Dependent density functional theory calculations of electronic circular dichroism*, *J. Chem. Phys.* 80, 3265–3269, 1984.

- [9] Ditchfield R., Jamroz M.H., The spectroscopic and quantum chemical studies of 3,4-difluoroaniline, *J. Chem. Phys.* 56, 5688–5691, 1972.
- [10] Briget Mary M., Umadevi M., Pandiarajan S., Ramakrishnan V , Vibrational spectral studies of l-methionine l-methioninium perchlorate monohydrate *Spectrochimica Acta Part A* 60: 2643–2651, 2004.
- [11] Pandiarajan, S., Umadevi M., Briget Mary, M., Rajaram, R. K. and Ramakrishnan, V., Infrared and raman spectroscopic studies of L-methioninium nitrate, *J. Raman Spectrosc.*; 35: 907–913, 2004.
- [12] Pandiarajan, S., Sridhar, B. and Rajaram, R. K. , L-methioninium nitrate *Acta Crystallographica Section E*, ISSN 1600-5368, 2002.
- [14] Vasudevan, P., Sankar, S., and Jayaraman, D. Synthesis and Characterization of L-methioninium nitrate single crystal for nonlinear optical applications, *International Journal of ChemTech Research*, ISSN : 0974-4290, 2013.
- [13] <http://www.menopecia.com>, Erişim Tarihi: 05.03.2015.
- [15] Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, 1991.
- [16] Slichter, C.P. , *Manyetik Rezonansın İlkeleri*, Ankara Üniversitesi Basımevi, 292, 1984.
- [17] Balcı, M. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Press, 452, 2000.
- [18] Uyar T. *Organik Kimya*, ed. Uyar T., Gunes Basım, Ankara, 405, 1992.
- [19] Balcı M. *NMR Spektroskopisi*, ODTU Basım, Ankara, 25-29, 93, 2004.
- [20] [www.gizliilimler.tr.org](http://www.gizliilimler.tr.org), Erişim Tarihi 10.03.2015 .
- [21] Atkins, P. W. *Quanta*. Oxford University Clarendon pres, Oxford, 1985.
- [22] Bransden, B. H. and Joachim, C. J. *Physics of Atom and Molecules*. Logman, London, 1983.
- [23] Woodward, L. A. *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*. Oxford University Press, UK, 1972.
- [24] COTTON, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*. 2nd ed Wiley, London, 1971.
- [25] Gans, P. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [26] Herzberg, G. “Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, VRN Company, 35, 190-241.

- [27] Colthup, N. B. , Daly, L. H. , Wiberley, S., E., “Introduction to Infrared and Raman”, Academic Press Inc., 1964.
- [28] Davies, M. “Infrared Spectroscopy and Molecular Structure”, Elsevier, 1963.
- [29] Albert. N., L. , Keiser., W., E. and Szymanski., H., A., “IR theory and practica of infrared spectroscopy”, Second edition, Plenum press, 1970.
- [30] Rao, C. “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, Academic Press Inc., 50-85, 1963.
- [31] Türkpençe, D. “Kuantum Mekanikine Felsefi Bakış”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı, Yüksek Lisans Semineri, Samsun, 94, 2006.
- [32] Donald, A. Quantum chemistry. Solutions manual to accompany "Quantum chemistry" 281, 1984.
- [33] Jensen, F. “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons Ltd., 26-38, 1999.
- [34] Haken, H. and Wolf, H. C. “Atom ve Kuantum Fiziği”, çeviri: Okur, I., Değişim yayınları, 345-350, 2000.
- [35] Piecuch, P, Kucharski, S. and Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 110, 6103, 1999.
- [36] Hohenberg, P. Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas". Physical Review, 136 (3B), B864–B871, 1964.
- [37] Parr R. G. and Yang W. “Density Functional Theory”, Oxford University Press, 1989.
- [38] Bartolotti, L. J., Flurchick, K., “An Introduction to Density Functional Theory”. Rev. Comp. Chem., 7, 187-216, 1996.
- [39] Leach, A. R., “Molecular Modeling: Principles and Applications”, Addison Wesley Longman Ltd., 1996.
- [40] Kohn, W. and Sham, L., J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev. A, 140(4), 1133–1138, 1965.
- [41] Becke, A., D., “Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange”, J. Chem. Phys., 98, 5648-5652, 1993.
- [42] Cramer, J., C., “Essential of computational chemistry: theories and models”, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd., 266-267, 2004.

- [43] Leininger, M. L., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Sherrill, C. D., "Is Moller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method". *J. Chem. Phys.* 112 (21), 9213–9222, 2000.
- [44] Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York, 1986.
- [45] Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Addison-Wesley Publ. Reading, Massachusetts, 1972.
- [46] Jensen, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., New York, 147-156, 1999.
- [47] Allinger N. L. *Molecular Structure: Understanding Steric and Electronic Effects from molecular mechanics*, press Willey, 2010.
- [48] Pulay P. 'Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum Chemistry-II', John Wiley and Sons Ltd., New York, 225-268, 1987.
- [49] Zyss J., Elsevier Publishers, *Molecular Nonlinear Optics -Materials, Physics and Devices*, 1993.
- [50] Prasad P.N., and Williams D.J., *Wiley Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, -Interscience, 1991.
- [51] Boyd R.W., *Nonlinear Optics* Academic press, 2002.
- [52] Prasad P.N., *Nanophotonics* Wiley Blackwell, 2004.
- [53] Babur B., Seferoğlu N., Aktan E., Hokelek T., Şahin E., Seferoğlu Z., *Dyes Pigments* 103, 62–70, 2014.
- [54] Socrates G., *Infrared and Raman Characteristic Group Wave Numbers – Tables and Charts*, third ed., John Wiley and sons, New York, 2001.
- [55] <http://www.bayar.edu.tr>, Erişim Tarihi: 10.03.2015.
- [56] Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y., Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene)acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis, *Spectrochimica Acta Part A*, Volume:117, Pages:78-86, 2014.
- [57] Erdik E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 2000.
- [58] Gorelsky, S.I., *SWizard program revision 4.5*, (ed); University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.

- [59] Helgaker, T., Jaszunski, M. and Ruud, K., "Ab Initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants", *Chem. Rev.*, 99, 293-352, 1999.
- [60] Casanovas, J., Namba, A., M., Leon, S., Aquino, G., K., B., Dasilva, G., V., J. and Aleman, C., "Calculated and experimental NMR chemical shifts of p-menthane-3,9-diols. A combination of molecular dynamics and quantum mechanics to determine the structure and the solvent effects", *J. Org. Chem.*, 66, 3775-3782, 2001.
- [61] <http://www.bayar.edu.tr>, Erişim Tarihi: 10.03.2015.
- [62] Pir H., Günay N., Avcı D., Atalay Y., *Spectrochim. Acta A* 96, 916–924, 2012.
- [63] Fleming, I., *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, (ed); John Wiley u. Sons, London/ New York/ Sydney/ Toronto, pp. 249, 1976.
- [64] Padmaja L., Kumar C. R., Sajan D., Joe I.H., Jayakumar V.S., Pettit G.R., *J. Raman Spectrosc.* 40, 419–428, 2009.
- [65] Sagdınc S., Pir H., *Spectrochim. Acta A* 73, 181–187, 2009.
- [66] Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y., *Spectrochim. Acta Part A* 117, 78–86, 2014.
- [67] Kunduracıoğlu A., Tamer Ö., Avcı D., Kanı I., Atalay Y., Çetinkaya B., *Spectrochim. Acta Part A* 121, 35–45, 2014.
- [68] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R., Fluorinated and non-fluorinated electro-optic copolymers: determination of the time and temperature stability of the induced electro-optic coefficient, *J. Phys. Chem.*, 95:10631-10643, 1991.
- [69] Kaatz, P., Donley, E.A., Shelton, D.P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements, *J. Chem. Phys.*, 108:849–856, 1998.
- [70] Politzer P., Truhlar D.G. (Eds.), Plenum, New York, 1981.
- [71] Luque, F.J., Orozco, M., Bhadane, P.K., Gadre, S.R., SCRF calculation of the effect of water on the topology of the molecular electrostatic potential, *J. Phys. Chem.*, 97:9380- 9384, 1993.
- [72] Weinhold F., Landis C.R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor– Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1989 yılında İstanbul Bakırköy’de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. İki yıllık bir öğretmenlik deneyiminin ardından, 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Programına kayıt oldu. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.