

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİS(OKSİ-1-METİLKİNOLİNYUM) HİDROİYODÜR  
MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK VE SPEKTROSKOPİK  
YAPISININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fizikçi BÜLENT SAYGIN**

**Enstitü Anabilim Dalı: Fizik**

**Enstitü Bilim Dalı : Atom ve Molekül Fiziği**

**Danışman : Yrd.Doç. Dr. YUSUF ATALAY**

**Haziran 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

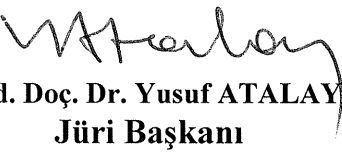
**BİS(OKSİ-1-METİLKİNOLİNYUM) HİDROİYODÜR  
MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK VE  
SPEKTROSKOPİK YAPISININ İNCELENMESİ**

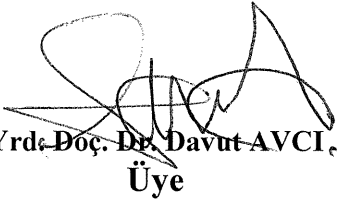
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BÜLENT SAYGIN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Bu tez .. / .. /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirligi ile kabul edilmiştir.**

  
Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY  
Jüri Başkanı

  
Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI  
Üye

  
Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU  
Üye

## TEŞEKKÜR

Bu tezin seğiminde, molekülün kurulmasında, teorik hesaplamalarda benden yardımlarını esirgemeyen yeri ve zamanı geldikçe sonsuz sabır gösteren, bir gün olsun herhangi bir yanlış için beni üzmeyen ve her seferinde nasihatlerde bulunan çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. YUSUF ATALAY' a teşekkür ederim.

Bu ęalıőmanın her aőamasında benden bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, dostum ve arkadaşım HACER PİR' e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, beni bu günlere getiren aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLOLAR LİSTESİ .....	v
ÖZET .....	xi
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	2
2.1 Elektromanyetik Spektrum.....	3
2.2 Titreşim Spektrumları .....	4
2.3 Moleküler Titreşimler .....	7
2.3.1. Gerilme Titreşimleri.....	8
2.3.2. Bükülme titreşimleri.....	8
2.3.2.1. Düzlem İçi Açılı Bükülme titreşimleri.....	9
2.3.2.2 Düzlem Dışı Açılı Bükülme Titreşimleri .....	9
2.4 İnfrared Spektroskopisi .....	11
2.4.1 Klasik Kuram .....	12
2.4.2 Kuantum Kuramı.....	13
2.5 Raman Spektroskopisi.....	13
2.5.1 Klasik Kuram .....	14
2.5.2 Kuantum Kuramı.....	16
BÖLÜM 3.	
MOLEKÜLER MODELLEME.....	17
3.1 Hesaplama Metotları .....	17
3.1.1 Moleküler Mekanik Metodlar .....	17

3.1.2 Kuantum Mekaniksel Metodlar.....	17
3.1.2.1 Yarı Deneysel (Semi Empirical) Metot .....	18
3.1.2.2 Ab İnitio Metod.....	18
Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) .....	19
3.1.3 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi .....	23
3.1.4 .Hartree-Fock Teorisi.....	24
3.2 Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets).....	25
3.2.1 Minimum Temel Setler .....	26
3.2.2 Split (Bölünmüş) Valans Temel Setler .....	27
3.2.3 Polarize Temel Set .....	28
3.2.4 Difüz Fonksiyonları .....	28
3.3 Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı .....	29

#### BÖLÜM 4.

BULGULAR VE TARTIŞMA .....	31
4.1 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün Yapısı.....	31
4.2 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün Titreşim Spektrumlar.....	34
4.3 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün <sup>13</sup> C ve <sup>1</sup> H Kimyasal Kaymaları.....	40

#### BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR .....	45
ÖZGEÇMİŞ .....	48

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$a$	: Moleküle ait sabit
$c$	: Işık hızı
$C_0, C_1, C_2$	: Deneysel parametrelerden türetilmiş sabitler
$C_{DFT}$	: DFT sabiti
$C_{HF}$	: Hartree-Fock sabiti
$C_{\mu i}$	: Moleküler orbital açılım katsayısı
$D_e$	: Spektroskopik ayrışma enerjisi
$d_e$	: Denge mesafesi
$d\tau$	: Hacim elemanı
$\vec{E}$	: Elektrik alan vektörü
$E_0$	: Sıfır nokta enerjisi
$E_C$	: Korelasyon enerjisi
$E_{dön}$	: Molekülün dönme enerjisi
$E_{el}$	: Molekülün elektronik enerjisi
$E_{foton}$	: Fotonun enerjisi
$E_J$	: Coulomb enerjisi
$E_V$	: Nükleer çekim enerjisi
$E_{XC}$	: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{öteleme}$	: Molekülün öteleme enerjisi
$E_{tit}$	: Molekülün titreşim enerjisi
$E_T$	: Molekülün kinetik enerjisi
$E_X$	: Değiş-tokuş enerjisi
$E_{DFT}^{XC}$	: DFT değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{B3LYP}^{XC}$	: B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

$E_{LDA}^X$	: Yerel değiş-tokuş enerjisi
$E_{B88}^X$	: Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
$E_{B3LYP}$	: B3LYP enerjisi
$E_{LYP}^C$	: LYP korelasyon enerjisi
$E_{VWN3}^C$	: Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi
$E_{Karma}^{XC}$	: Karma değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
$E_{HF}^X$	: Hartree-Fock değiş-tokuş enerjisi
$E[\rho]$	: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
$g$	: Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
$G$	: Enerjinin konuma göre ikinci türevi
$\hat{H}$	: Moleküler hamiltonyen
$k$	: Kuvvet sabiti
$m_1$	: Lineer bir moleküldeki birinci atomun kütlesi
$m_2$	: Lineer bir moleküldeki ikinci atomun kütlesi
$n$	: Titreşim kuantum sayısı
$N$	: Elektron sayısı
$r$	: Bağ uzunluğu
$r_0$	: Denge uzaklığı
$V_{DIS}$	: Elektronların etkileşiminde dış potansiyel enerji
$\mu_{ind}$	: Sistemin indirgenmiş kütlesi
$\vec{\mu}$	: Molekülün elektriksel dipol momenti
$\epsilon$	: Dalga fonksiyonu, etkin dielektrik sabiti, orbital enerjisinin diyagonal matrisi
$\chi_e$	: Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
$\nu$	: Gerilme titreşimleri, Frekans
$\nu_s$	: Simetrik gerilme titreşimleri
$\nu_{as}$	: Asimetrik gerilme titreşimleri
$\rho$	: Düzlem içi açılı bükülme, elektron olasılık yoğunluğu

$\rho_r$	: Sallanma
$\rho_t$	: Kıvrırma
$\rho_\omega$	: Dalgalanma
$\delta$	: Bükülme titreşimleri
$\delta_s$	: Makaslama
$\gamma$	: Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri
$\tau$	: Burulma
$\lambda$	: Dalga boyu
$U$	: Potansiyel enerji
$Q_k$	: Genelleştirilmiş koordinat
$\phi_\mu$	: Atomik orbital
$\psi_i$	: Moleküler orbital
$\psi$	: Dalga sayısı
$\psi^{(n)}$	: n. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\psi^{(m)}$	: m. Seviye titreşim dalga fonksiyonu
$\bar{\pi}$	: İndüklenmiş elektriksel dipol moment
$\alpha$	: Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı
$\nu_{it}$	: Molekülün titreşim frekansı
$\Delta E$	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
$\Delta n$	: Enerji seviyeleri
$\rho(r)$	: r uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_1)$	: $r_1$ uzayında toplam elektron yoğunluğu
$\rho(r_2)$	: $r_2$ uzayında toplam elektron yoğunluğu



AM1	: Austin Model 1
AMBER	: Assited Model Building and Energy Refinement
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu
B3LYP/6-31G(d,p)	: Temel set
B3LYP/LanLD2Z	: Temel set
C	: Karbon atomu
DCL	: Diklorofenak
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
DMF	: Dimetilformamit
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
FT-Raman	: Fourier Transform Raman Spektroskopisi
Gaussian-View 3.0	: Gaussian View 3.0 paket programı
HyperChem	: HyperChem-7.5 software paket programı
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MM+	: Moleküler Mekanik+
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Overlab (Diatomik üst üste binmenin değişen ihmali)
MO	: Moleküler Orbital
NSAID	: Non-steroidal antiinflamatuvar ilaç
PM3	: Parametrization Method 3
RHF	: Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)
THF	: Tetrahidrofuran

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Molekülün enerji seviyeleri.....	2
Şekil 2.2.	Elektromanyetik spektrumun yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları.....	3
Şekil 2.3.	Diatomik bir molekül için harmonik ve anharmonik potansiyel enerji.....	6
Şekil 2.4.	Moleküler titreşim türleri.....	10
Şekil 2.5.	Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi.....	16
Şekil 3.1.	Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması.....	30
Şekil 4.1.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel yapısı.....	32
Şekil 4.2.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün optimizegeometrisi.....	32
Şekil 4.3.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün a) Deneysel IR spektrumu b) Teorik ( HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) IR spektrumu.....	35
Şekil 4.4.	a)Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için HF/LanL2DZ Homo enerjileri b) HF/ LanL2DZ Lumo enerjileri c) B3LYP/ LanL2DZ Homo enerjileri d) B3LYP/ LanL2DZ Lumo enerjileri.....	40

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik parametreler .....	33
Tablo 4.2.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanaL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemleri (harmonik frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddeti ( $\text{km.mol}^{-1}$ )).....	36
Tablo4.3.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün enerji değerleri .....	39
Tablo 4.4.	Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve hesaplanan (GIAO) $^{13}\text{C}$ and $^1\text{H}$ NMR kimyasal kaymaları (TMS' ye göre, tüm değerler ppm olarak verilmiştir). .....	41

## ÖZET:

Bu çalışmada (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide ((C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>).I) molekülünün yapısını teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 05W [3nergin] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler LanL2DZ temel setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke' nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi.

## **SUMMARY:**

In this study, GaussView program pack was used to determine molecular structure of (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide ((C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>).I) and three dimensional molecular structure of that molecule drawn. The most probable structures were drawn. Those geometric parameters of molecular structure was used as an input data for Gaussian 05 program pack. Then those parameters were used with LanL2DZ basis set; and optimized by using HF method and B3LYP method which is one of the DFT methods.

## BÖLÜM 1.GİRİŞ

Bu çalışmada (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide ((C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>).I<sup>-</sup>) molekülünün yapısını teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi [1]. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 05W [2] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler LanL2DZ temel setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke' nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi.

İlk teorik olarak elde edilen bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü deneysel geometrik parametrelerle (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) karşılaştırıldı ve yapıları incelendi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler HF modelinde gözlenmiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası etkileşimler söz konusu olabilmektedir. Bu yüzden, Tablo 4.1' deki düzlem açıları incelenerek deneysel ve teorik olarak molekülün düzlemsel yapıda olmadığı ve iki metot için molekülün konformasyonunun farklı olduğu kolayca görülebilir.

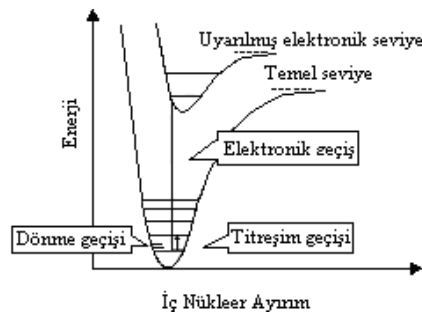
Daha sonra bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

## BÖLÜM 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopide, elektromanyetik ışımın molekül ile olan etkileşmelerini inceler ve elde edilen moleküler spektrumda molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Örneğin; molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler, elektronik dağılım gibi maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilir [3]. Molekülün enerjisi öteleme enerjisi ( $E_{öteleme}$ ), titreşim enerjisi ( $E_{tit}$ ), dönme enerjisi ( $E_{dön}$ ) ve elektronik enerjisinin ( $E_{el}$ ) toplamından oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olduğundan ve spektroskopide gözlenmediği için toplam enerjiye katkısı yoktur. Molekülün enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımına göre aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{top} = E_{el} + E_{tit} + E_{dön} \quad (2.1)$$

Molekülün elektronik enerjisi; moleküldeki elektronların sürekli hareketleri, titreşim enerjisi; molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmeleri ve dönme enerjisi ise molekülün bütünüyle kendi kütle merkezi etrafında dönmesi ile oluşur. Molekülün toplam enerjisini üç farklı enerjinin toplamı şeklinde ifade etmenin temeli, elektronik geçişlerin ( $10^{-16}$ s) titreşim geçişlerine ( $10^{-14}$ s) göre çok daha kısa zamanda olması ve dönme geçişlerinin ( $10^{-10}$ s) de titreşim geçişlerine göre daha uzun zamanda olması gerçeğine dayalıdır [4].



Şekil 2.1. Molekülün enerji seviyeleri

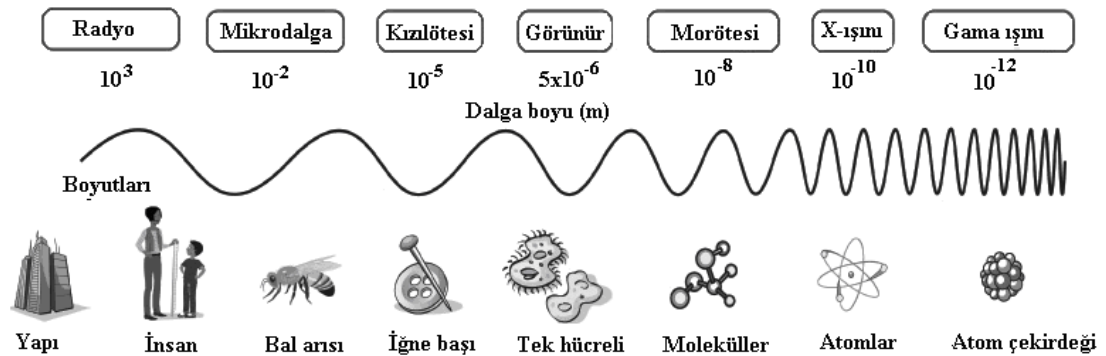
Elektromanyetik ışımanın moleküller tarafından soğrulması kuantum ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre; bir molekül her enerji değerine değil, ancak bir seri kuantlanmış enerji değerine sahip olabilir. Elektromanyetik alandaki bir fotonun enerjisi  $E_{foton}$ , bir molekül tarafından soğrulabilir veya salınabilir. Bu durumda molekülün dönme, titreşim veya elektronik enerjisi  $\Delta E$  kadar değişebilir. Enerjinin korunumu ilkesine göre;

$$\Delta E = E_{foton} = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada  $h$ , Planck sabiti ( $6.6256 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  frekans ( $s^{-1}$ ),  $\bar{\nu}$  dalga sayısı ( $cm^{-1}$ ) dir. Molekül enerji kazanıyorsa  $\Delta E$  pozitiftir ve bir foton soğrulur. Molekül enerji kaybediyorsa  $\Delta E$  negatiftir ve bir foton salınır [4,5].

## 2.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalgalar ivmelendirilmiş elektrik yükleri tarafından oluşturulurlar. Yayınlanan elektromanyetik dalgalar birbirine ve yayılma doğrultusuna dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır ve elektromanyetik spektrum olarak adlandırılan bu geniş dalga boyu aralığı, ışın türlerini oluşturma ve algılama yöntemlerine göre farklı bölgelere ayrılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrumun yaklaşık dalga boyu aralıkları ve boyutları.



1. Radyo Dalgaları Bölgesi: Elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile elektron spinlerinin (ESR) veya çekirdek spinlerinin (NMR) etkileşmesi bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı  $3 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^{10}$  Hz dir.
2. Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı  $3 \cdot 10^{10}$ - $3 \cdot 10^{12}$  Hz dir.
3. İnfrared (Kızılötesi) Bölgesi: Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momentini etkileşir. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı  $3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$  dir.
4. Görünür Işık ve Morötesi Bölgesi: Atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların geçişleri ile oluşan bir spektrum verir. Frekans aralığı  $3 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{16}$  Hz dir.
5. X ışınları Bölgesi: Atomun veya elektronun iç orbitalleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Frekans aralığı  $3 \cdot 10^{16}$ - $10^{19}$  Hz dir.
6. Gama Işınları Bölgesi: Çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişler gama ışınları bölgesinde incelenir. Frekans aralığı  $10^{19}$ - $10^{22}$  Hz dir.

## 2.2. Titreşim Spektrumları

Titreşim spektrumları, titreşim enerji düzeyindeki bir molekülün atomlarının bir titreşim seviyesinden başka bir seviyeye geçerek enerjisini değişmesidir. Titreşim enerji seviyeleri kimyasal bağın kuvvetine, bağ uzunluklarına, bağ açılmasına ve titreşimin şiddetine bağlıdır. İki atomlu bir molekülü kütle yay sistemine benzetebiliriz. Böylece atomlardan biri sabit diğeri hareketli olup titreşim hareketi yapacağından sistem harmonik titreşici kabul edilebilir. Basit harmonik hareket için potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.3)$$

Kuantum mekanişel olarak ise molekülün titreşim enerji seviyeleri  $\Delta n = \pm 1$  değerler olarak, [4].

$$E_{it} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.4)$$

enerji değerlerine sahip olur. Burada  $n$ , titreşim kuantum sayısıdır ve  $n = 0, 1, 2, \dots$  tamsayı değerlerini alır.  $n = 0$  için  $E = \frac{1}{2} h \nu$  enerjisine molekülün sıfır nokta enerjisi denir. Harmonik olmayan terimleri birleştiren bir model ideal değerlerden sapmaları ve bir bağdaki iki atomik merkezin titreşimi sırasındaki enerji-uzay ilişkisini açıklamak için kullanılır. Temel ve birinci enerji düzeyi arasındaki geçişler harmonik olmayan terimlerden etkilenmez. Ama birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı titreşimler olduğundan üstton adı verilen daha zayıf titreşimlerin artmasına sebep olur.  $h$  Planck sabitini,  $\nu$  ise titreşim frekansını göstermektedir ve

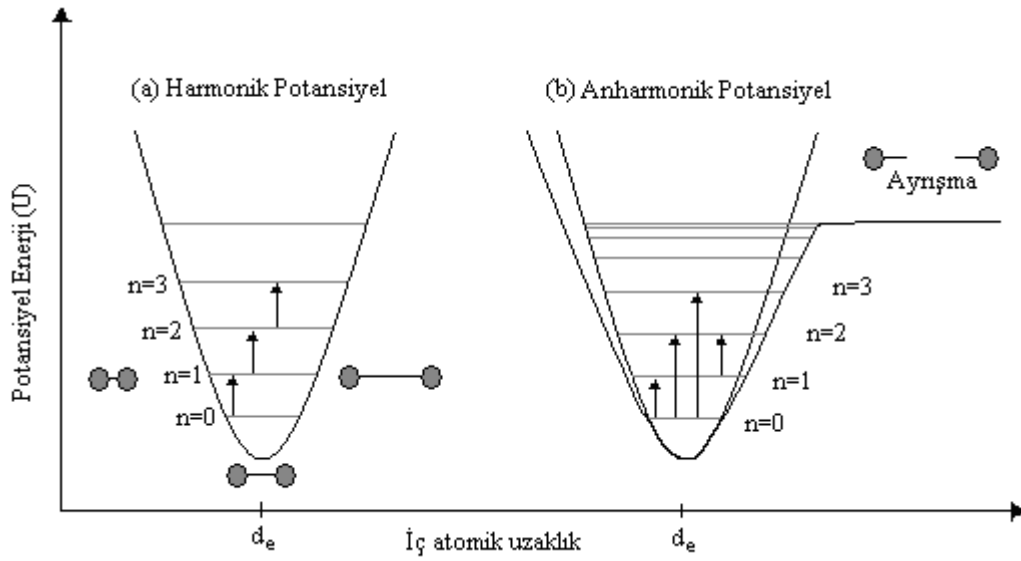
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada  $k$  kuvvet sabiti,  $\mu_{ind}$  ise sistemin indirgenmiş kütesini gösterir ve aşığıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\mu_{ind} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

Burada  $m_1$ , lineer bir moleküldeki birinci atomun kütesi,  $m_2$  ise ikinci atomun kütesidir. Titreşim spektroskopisinde frekans ( $s^{-1}$ ) ve enerji (eV) birimleri yerine genelde dalga sayısı birimi ( $cm^{-1}$ ) kullanılır ve aşığıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (2.7)$$



Şekil 2.3. Diatomik bir molekül için (a) harmonik ve (b) anharmonik modelde potansiyel enerjinin şematik gösterimi ( $d_e$  = denge mesafesi).

Titreşim enerjisi arttıkça moleküller arasındaki titreşim, basit harmonik hareketten sapar ve anharmonik titreşime neden olur. Anharmonik salıncık için potansiyel enerji ifadesi Morse potansiyelidir ve aşağıdaki şekilde tanımlıdır.

$$U = D_e \left[ 1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2 \quad (2.8)$$

Burada  $D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisi,  $a$  moleküle ait bir sabit,  $r$  bağ uzunluğu,  $r_0$  denge uzaklığıdır. Anharmonik seviyelerin enerjisi ise  $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots$  değerlerini alarak enerji;

$$E_{v'} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) - x_e h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.9)$$

ile verilir. Burada,  $x_e$  anharmoniklik sabitidir ( $x_e \cong 0.01$ ). Boltzmann olasılık dağılımına göre, moleküller oda sıcaklığında genel olarak taban titreşim enerji düzeyinde bulunur, çok az bir kısmı uyarılmış enerji düzeyindedir. İnfrared spektrumunda en şiddetli bandlar, taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ( $\nu_{0 \rightarrow 1}$ ) geçişinde gözlenir. Bu geçişler sebebiyle gözlenmiş olan

frekanslara temel titreşim frekansları denir. Temel titreşime ek olarak üst ton, birleşim ve fark bandlarında gözlenir. Temel titreşim frekansı iki veya daha fazla katı olduğu durumlarda üst ton geçişleri ( $\nu_{0 \rightarrow 2,3,\dots}$ ), iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve fark olarak ortaya çıkan frekanslar ise birleşim ve fark bandlarını  $\nu_{1 \rightarrow 2,3,\dots}$  oluşturur. Bu bandların şiddetleri, temel titreşim bandına oranla oldukça düşüktür. Üst tonlar, birleşim ve fark bandları, fermi rezonansı etkisiyle spektrumda ek band olarak gözlenebilirler. Üst ton, birleşim ve fark bandları temel bandlardan daha azdır. Bunlar infrared spektrumlarında grup frekans bandlarının yerinin kaymasına neden olur.

Titreşim spektrumları deneysel olarak infrared veya Raman spektrumları şeklinde gözlenirler. Bu nedenle titreşim enerjilerindeki değişimler, infrared veya Raman spektroskopik yöntemleriyle incelenebilir. İnfrared ve Raman spektroskopilerinin her ikisi de moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen, temel prensipleri farklıdır. İnfrared spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise morötesi veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayanır.

### 2.3. Moleküler Titreşimler

Elektromanyetik ışımaların madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşimlerinde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşme moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur. Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi, madde moleküllerinin enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Yani molekül enerji soğurarak uyarılmış olur. Moleküler titreşimler, molekülde bağ uzunluklarının ve bağ açılarının değişmesine neden olur. Molekül titreşimleri İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenir. Bir atomik bağın basit titreşimini tanımlamak için molekülü bir bütün olarak ele almak gerekir. Sonsuz sayıda titreşim tamamen yapısı bozulmuş bir modele sebep olur. Bunun yerine, molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimler sonucu oluşan temel titreşimler veya normal modlar olarak

bilinen üç katlı koordinat eksenleri temel alan temel titreşimlerin minimum setine göre model tanımlanır. Uzayda herhangi bir nokta belirlemek için üç koordinat gerekir. N adet noktayı belirlemek için ise her biri için üç koordinatlı toplam  $3N$  tane bir koordinat takımı gerekir. Her bir koordinat, çok atomlu bir moleküldeki atomların biri için bir serbestlik derecesine karşılık gelir. N sayıdaki atomdan oluşan bir molekül için serbestlik derecesi  $3N$  olup 3 dönü ve 3 öteleme dikkate alındığında molekülün toplam titreşim kipi  $3N-6$  (iç koordinatlar) tanedir. Eğer molekül lineer ise moleküler eksen etrafındaki dönü dikkate alınmaz bu durumda molekülün  $3N-5$  tane titreşim kipi vardır ( $\text{CO}_2$  molekülü). [6].

Moleküler titreşimler, temel olarak gerilme ve bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır [6].

### 2.3.1. Gerilme titreşimleri ( $\nu$ )

Atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denir. [6].

a) Simetrik gerilme ( $\nu_s$ ): Bağ uzunlukları aynı anda uzayıp kısalıyorsa bu titreşim hareketine simetrik gerilme denir (Şekil 2.3.a).

b) Asimetrik gerilme ( $\nu_{as}$ ): Bağ uzunluğundan biri uzadığında diğeri kısalıyorsa bu titreşim hareketine asimetrik gerilme denir (Şekil 2.3.b). Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşim frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür.

### 2.3.2. Bükülme titreşimleri ( $\delta$ )

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanabilir. Düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleri olmak üzere ikiye ayrılır.

### 2.3.2.1. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri ( $\rho$ )

İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup arasındaki açı yer değiştirir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. [6].

a) Sallanma ( $\rho_r$ ): Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Bir grup atomun aralarındaki açığı bozmadan aynı yönde hareket etmesidir. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez (Şekil 2.4.c).

b) Makaslama ( $\delta_s$ ): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir (Şekil 2.4.d).

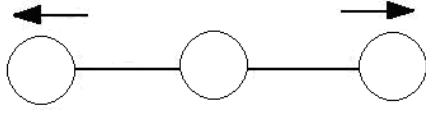
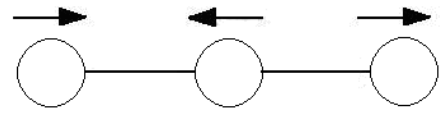
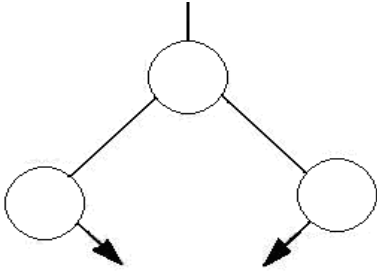
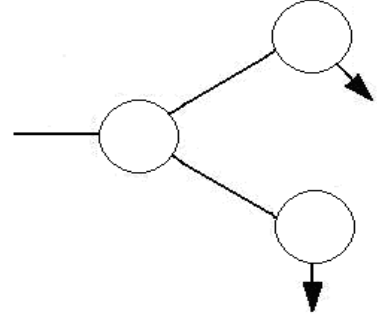
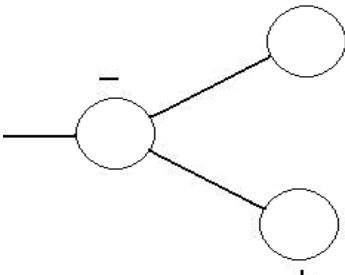
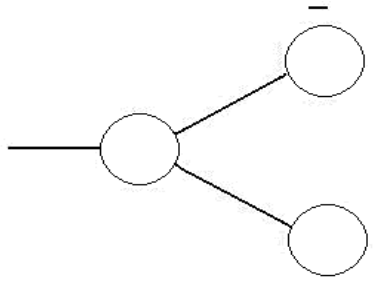
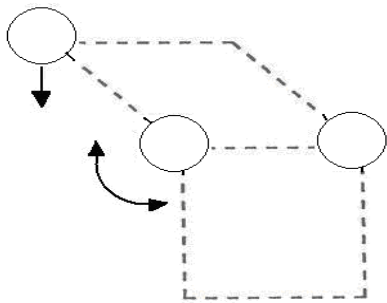
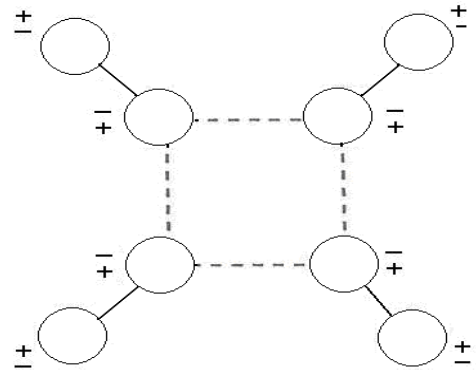
### 2.3.2.2. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri ( $\gamma$ )

En yüksek simetriye sahip düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir (Şekil 2.4.h).

a) Dalgalanma ( $\rho_w$ ): Bir bağ ile bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir (Şekil 2.4.e).

b) Kıvrırma ( $\rho_t$ ): Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde, bağların atomlar tarafından deforme olmadan bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir (Şekil 2.4.f).

c) Burulma ( $\tau$ ): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu hareket düzlem dışıdır (Şekil 2.4.g).

Gerilme titreşimleri ( $\nu$ )a) Simetrik gerilme ( $\nu_s$ )b) Asimetrik gerilme ( $\nu_{as}$ )Düzlem İçi Açık Bükülme Titreşimleri ( $\rho$ )c) Makaslama ( $\delta_s$ )d) Sallanma ( $\rho_r$ )Düzlem Dışı Açık Bükülme titreşimleri ( $\gamma$ )e) Dalgalanma ( $\rho_\omega$ )f) Kıvrırma ( $\rho_t$ )g) Burulma ( $\tau$ )h) Düzlem dışı açığı ( $\gamma$ )

Şekil 2.4. Moleküler Titreşim Türleri

## 2.4. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrik dipol momentini etkileşerek molekülde oluşan titreşim hareketlerini inceler. Molekülün dipol momentinin titreşim hareketiyle değişmesi gereklidir. Eş atomlu moleküllerin (örneğin; O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> gibi) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller titreşim spektrumu veremezler. Değişik atomlu moleküller ise (örneğin; HCl gibi) dipol momente sahip oldukları için titreşim spektrumu verirler. İnfrared özellikle bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın infrared, orta infrared ve uzak infrared olmak üzere üç kısma ayrılır.

1. Yakın infrared bölgesi (12800-4000cm<sup>-1</sup>): Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir. Bu bölgede su, karbondioksit, kükürt, düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve tarım endüstri ile ilgili moleküller incelenebilir. Yakın infrared bölgede yapılan bu ölçümler genellikle katı veya sıvı numunelerin yansıtma ölçümlerine veya gazların geçirgenlik özelliğine dayanır.

2. Orta infrared bölgesi (4000-400cm<sup>-1</sup>): Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşer. Bu sebeple infrared spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Orta infrared absorpsiyon ve yansıma spektrometre, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında oldukça önemli bir yöntemdir.

3. Uzak infrared bölgesi (400-10cm<sup>-1</sup>): Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir [3]. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Bir madde infrared ışınını soğurduğu zaman maddeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Moleküllerin infrared ışınlarını soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teori açısından olmak üzere iki ana bölüme incelenir.



### 2.4.1. Klasik kuram

İnfrared (IR) spektroskopisinde, incelenecek maddedeki IR radyasyonu ışınlanır. Bunun sonucunda sistemin titreşim frekansına eşit frekanstaki radyasyonu soğurur. Moleküle ait elektriksel dipol moment  $\vec{\mu}$  ün kartezyen koordinatlarda incelendiğinde  $\vec{\mu}_x$ ,  $\vec{\mu}_y$  ve  $\vec{\mu}_z$  olmak üzere üç bileşeni olduğu görülür. Molekül, üzerine düşen  $\nu$  frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentini veya dipol momentinin bileşenlerinden en az biri bu frekansla titreşecektir. Bu titreşim ise spektrumun infrared bölgesine düşer.

Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre,  $Q$  titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 \right\} + \dots \quad (2.10)$$

şeklinde olduğu görülür. Küçük genlikli salınımlar için,  $Q_k$  nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.11)$$

haline gelir. Klasik teoriye göre titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişimin sıfırdan farklı olmasıdır [7].

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.12)$$

### 2.4.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  dalga fonksiyonları ile belirtildiğinde,  $\bar{\mu}_{nm}$  geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması durumunda geçiş gerçekleşir,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.13)$$

burada  $d\tau$ , hacim elemanıdır. Eşitlik (2.11), (2.13) de yerine konulursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.14)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki  $\psi^{(n)}$  ve  $\psi^{(m)}$  ortogondur ve yalnızca  $m \neq n$  olduğunda sıfırlanır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı;

$$\bar{\mu}_{nm} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \quad (2.15)$$

ile verilir. Tabandan uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı  $|\mu_{nm}|^2$  ile orantılıdır. Molekölün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması durumunda, titreşim infrared spektrumda gözlenir. [8].

### 2.5. Raman Spektroskopisi

Tek dalga boylu bir ışın saydam bir ortamdan geçtiği zaman ışının bir kısmı ortamdaki moleküller tarafından her yöne saçılır. 1928 yılında Hintli fizikçi C.V. Raman bazı moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kısmının dalga boyunun, gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki bu kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olduğunu buldu [8].

Raman spektrumları, incelenecek olan maddenin şiddetli bir monokromatik ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu elde edilir. Işık kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılır. Aydınlatma sırasında saçılan ışının spektrumu, görünür bölgede çalışan uygun bir spektrometre ile elde edilir. İnfrared spektrumundan elde edilen veriler ile Raman spektrumundan elde edilenler birbirini tamamlarlar. Raman olayı klasik ve kuantum kuram olmak üzere iki şekilde incelenir.

### 2.5.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, elektromanyetik dalganın  $\nu$  frekanslı elektrik alan ifadesi;

$$\vec{E} = E_0 \sin(2\pi\nu t) \quad (2.16)$$

ile verilir. Bu elektriksel alan molekül ile etkileşmeden önce molekülün elektriksel dipol momenti yoksa etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta elektriksel dipol momenti varsa, etkileşmeden sonra değişir. İndüklenen  $\vec{\pi}$  dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad (2.17)$$

Burada  $\vec{\pi}$  indüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü,  $\vec{E}$  ise uygulanan elektrik alan vektörüdür.  $\alpha$  katsayısı da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizabitesi) dır. Kutuplanabilme yatkınlığı, molekülün titreşimi ile değişebilir. Bu sebeple molekülün bir  $\nu_{it}$  için  $\alpha$  katsayısı denge konumu etrafında Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \left\{ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 \right\} + \dots \quad (2.18)$$

olur [25].

Burada  $\alpha_0$  denge konumunda kutuplanma yatkınlığı,  $Q$  ise bir titreşim koordinatıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.19)$$

$\alpha$  kutuplanma yatkınlığının denge konumu civarındaki küçük titreşimleri için (2.18) ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ve (2.16), (2.17), (2.18) eşitlikleri kullanılarak, indüklenen elektriksel dipol moment ifadesi;

$$\pi = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (2.20)$$

haline gelir. Eşitlik (2.20) trigonometrik özdeşliklerle düzenlenirse;

$$\pi = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{it})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{it})t] \quad (2.21)$$

bulunur. İfadedeki anti-stokes  $(\nu + \nu_{it})$  ve stokes  $(\nu - \nu_{it})$  frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bir titreşimin Raman da gözlenebilmesi için, molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

### 2.5.2. Kuantum kuramı

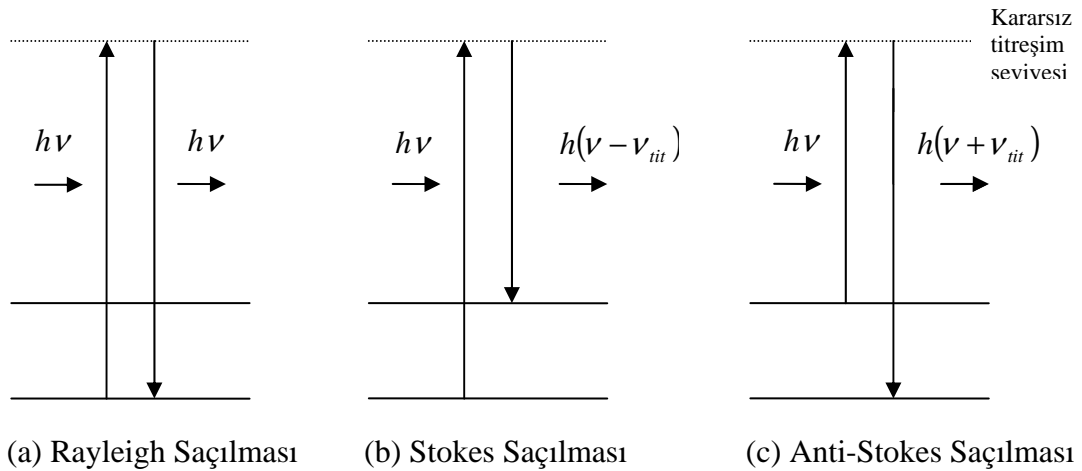
$\psi^{(m)}$  ve  $\psi^{(n)}$  dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişinin olabilmesi için  $\bar{\pi}_{nm}$  geçiş momenti veya bileşenlerinden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır ve

$$\bar{\pi}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\pi} \psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.22)$$

ile verilir. Bir başka açıdan bakıldığında, örnek moleküller  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalganın  $h\nu$  enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek ve esnek

olmayan çarpışma yapabilir. Esnek çarpışma sırasında enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi  $h\nu$  olur. Buna Rayleigh saçılması denir (Şekil 2.4.a). Esnek olmayan çarpışma ise  $h\nu$  enerjili foton ile moleküller arasında enerji alış verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Böylece saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu + \nu_{it})$  veya  $h(\nu - \nu_{it})$  olur [3,4].

Taban enerji düzeyinde bulunan bir molekül  $h\nu$  enerjisi alarak, üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır ve  $h(\nu - \nu_{it})$  enerjili foton yayınlayarak geçiş yapar. Buna Stokes saçılması denir (2.4.b). Birinci uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunan molekül ise  $h\nu$  enerjisi alarak daha üst kararsız titreşim enerji seviyesine uyarılır,  $h(\nu + \nu_{it})$  enerjili foton yayınlayarak taban titreşim enerji seviyesine geçer. Buna Anti-Stokes saçılması denir (2.4.c) [9].



Şekil 2.5. Raman saçılmasının kuantum mekaniksel olarak gösterimi.

Eğer molekül i simetri merkezine (terslenme merkezi) sahipse, IR aktif titreşimler Raman inaktif, Raman aktif titreşimler IR inaktif olup bu ‘karşılıklı dışlama kuralı’ (rule of mutual exclusion) olarak bilinir [10].

## **BÖLÜM 3. MOLEKÜLER MODELLEME**

Tez kapsamında çalışılan moleküllerin yapılarını incelemek için bilgisayarlı moleküler modelleme programları kullanıldı. Moleküler modelleme ile belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak, geometrik optimizasyon yapmak ve bu sayede moleküler yapının en düşük enerjili olduğu durumu (denge durumu) bulmak, molekülü oluşturan atomların hareketinden kaynaklanan titreşim frekanslarını hesaplayabilmek mümkündür. Moleküler sistemlerin davranışlarını analiz eden, yapısal parametreleri hesaplayan, HyperChem ve GAUSSIAN gibi bilgisayar programları moleküler modelleme programları olarak adlandırılır[10].

### **3.1. Hesaplama Metotları**

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak, molekülün üç boyutlu yapısı incelenebilir. Moleküler modellemede kullanılan hesaplama metotları, matematiksel metotların farklılığına, moleküllerin yapılarına bağlı olarak, kuantum mekanik hesaplama ve moleküler mekanik hesaplama metodları olarak iki gruba ayrılır.

#### **3.1.1. Moleküler mekanik metotlar**

Bu metotta moleküllerin özellikleri, moleküllerin yapıları, atomlar arasındaki etkileşimler ve spektroskopik bilgileri elde edebilmek için temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bazı bilgisayar programlarında kullanılan MM+, AMBER, BIO+, OPLS gibi birçok moleküler mekanik metodu mevcuttur.

#### **3.1.2. Kuantum mekaniksel metotlar**

Kuantum Mekaniksel Metotlarda hesaplamaların kaynağı olarak temel kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin

$$(\hat{H}\Psi = E\Psi) \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilen Schrödinger Denklemi'nin çözülmesiyle elde edileceğini söyler. Aslında Schrödinger Denklemi'nin çok küçük sistemler için çözümü bile pratik değildir. Bu yüzden kuantum mekaniksel metotlarda çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. Bu metodlar; Yarı deneysel ve ab initio olmak üzere iki genel grup altında incelenir.

### 3.1.2.1. Yarı deneysel (semi empirical) metot

Yarı deneysel metotlar, hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanır. Araştırılmak istenen moleküler sistem için elde edilebilir Schrödinger Denklemi'nin yaklaşım formunu çözerler. Yarı deneysel hesaplamalar moleküler sistemlerin yapıları ve enerjileriyle ilgili olarak nitel tahminler sağlar. AM1, MINDO/3 ve PM3 gibi bazı yarı deneysel metotlar vardır.

### 3.1.2.2. Ab initio metod

Ab initio ile yapılan hesaplamalarda deneysel veri kullanılmaz. Bunun yerine bütün hesaplamalar tamamen kuantum mekanik yasaları ve çok az sayıda fiziksel sabit kullanılarak yapılır (ışık hızı, Planck sabiti, elektron yükü, çekirdek yükü). Ab initio hesaplamaları daha geniş bir moleküler sistem aralığı için yüksek kalitede nicel tahminler sağlar. Molekülün elektronik enerjisi ise kuantum mekaniksel formda;

$$E_{el} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.2)$$

ile verilir. Burada  $E_T$ , kinetik enerji terimidir ve elektronların hareketinden kaynaklanır.  $E_V$ , çekme ve itme potansiyel enerjisidir ve çekirdek-elektron çekim ve çekirdek-çekirdek itme durumu nedeniyle oluşur.  $E_J$ , itme potansiyel enerji terimidir.

$E_{XC}$  ise iki ayrı terimin toplamından oluşur ( $E_{XC} = E_X + E_C$ ).  $E_X$  değiş-tokuş,  $E_C$  ise korelasyon enerji terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin kalan diğer kısımlarını içerir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliği

sebebiyle, aynı spinli değiş-tokuş enerji terimi oluşur. Farklı spinler arasındaki etkileşme sonucunda ise korelasyon enerji terimi oluşur. Ab initio hesaplamalarında iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır; Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT). Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  ye bağlı ise bu model Hartree-Fock modeli olarak bilinir ve model korelasyon eğrisini dikkate almaz. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu metot, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur. DFT modelinde ise enerjinin açık ifadesi molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğu olan  $\rho$  ya bağlıdır. Bu metot, molekül özelliklerinin tayininde çok daha doğru sonuçlar verir.

### **Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT):**

1998 yılında kimya bilim alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde temel bir değişken olarak alınmasının problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak almıştır. Böylece, çok cisimli sistemin Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünün elde edilmesinde yararlanılan bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) 1950 li yıllarda Thomas-Fermi-Dirac' ın modeli ve Slater' ın kuantum kimyasındaki temel çalışmalarıyla üretilmiştir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT), elektron yoğunluğunun genel fonksiyonellerini kullanarak, elektron korelasyon modelleme stratejisi temeliyle atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir yaklaşımdır [11]. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) deki temel iddia  $\rho$ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir [28] ve N elektronlu bir sistem için  $\rho(r)$ ,  $r$  uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. Elektronik enerjisi  $E$ , elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve  $E[\rho]$  şeklinde gösterilir ve burada verilen bir  $\rho(r)$  fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır. DFT de enerji fonksiyoneli iki terimin bir toplam olarak yazılabilir.



$$E[\rho(r)] = \int V_{DIS}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (3.3)$$

İlk terim dış  $V_{DIS}(r)$  potansiyeliyle elektronların etkileşiminde ortaya çıkar (tipik olarak çekirdek-Coulomb etkileşiminden dolayıdır).  $F[\rho(r)]$  ise elektronların kinetik enerjisi ve iç elektronik etkileşimlerden katkının toplamıdır. Enerjinin minimum değeri, tam temel seviye elektron yoğunluğuna karşılık gelir ve burada değişebilen bir yaklaşım kullanılır (örneğin; en iyi çözüm doğru enerjinin üzerinde bir enerji verebilen doğru olmayan yoğunluk ve minimum enerjiye katkı gelir).  $N$  elektron sayıları sabitlenerek elektron yoğunluğuna bir sınırlama getirilir ve

$$N = \int \rho(r)dr \quad (3.4)$$

ile verilir. Enerjiyi minimize etmek için bir Lagranjyen çokluğu ( $\mu$ ) ile sınırlamayı tanımlarız.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr] = 0 \quad (3.5)$$

Buradan da

$$\left( \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \right)_{V_{DIS}} = \mu \quad (3.6)$$

yazılabilir. Bu denklem Schrödinger denkleminin DFT eşitidir ve  $V_{DIS}$ , sabit ve dış potansiyel durumunda olduğunu gösterir (sabit çekirdek durumunda).  $\mu$  burada elektron bulutunun kimyasal potansiyelini tanımlar. [11].

DFT' nin gelişmesinde ikinci dönüm noktası, etkileşim elektronların bir seti için Hohenberg-Kohn teoremini çözmekte bir pratik yol verilmesidir [12]. Eşitlik (3.4) deki  $F[\rho(r)]$  fonksiyonu burada açıklanmış ve üç terimin toplamı

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.7)$$

ile verilmiştir. Burada  $E_{KE}[\rho(r)]$  kinetik enerjidir.  $E_H[\rho(r)]$  elektron-elektron Coulomb etkileşimi  $E_{XC}[\rho(r)]$  değişim ve korelasyondan katkıları içerir. Eşitlik (3.7) deki terimleri sırasıyla tanımlarsak, ilk terim olan  $E_{KE}[\rho(r)]$  gerçek sistemdeki gibi aynı  $\rho(r)$  yoğunluğuyla etkileşmeyen elektron sistemlerinin kinetik enerjisi olarak

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (3.8)$$

tanımlandığına dikkat etmek önemlidir. İkinci terim,  $E_H[\rho(r)]$  Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen Schrödinger denklemlerini çözmek için Hartree yaklaşımını kullanır ve elektronik hareketleri tanımlayamadığı için hemen ihmal edilir. Hartree yaklaşımında, bu elektrostatik enerji (bütün olası çift etkileşimleri üzerinden toplandığında) iki yük yoğunluğu arasında klasik etkileşmeden ortaya çıkar ve

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.9)$$

ile verilir. Burada  $\rho(r_1)$  ve  $\rho(r_2)$ ,  $r_1$  ve  $r_2$  uzayında toplam elektron yoğunluğudur. Bu ikisi ve elektron-çekirdek etkileşim terimine eklenerek birleştirildiğinde Kohn-Sham şemasıyla bir N-elektron sistemin enerjisi için tam ifadeyi verir: [12].

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (3.10)$$

Bu denklem,  $E_{XC}[\rho(r)]$  değişim-korelasyon enerji fonksiyoneli tanımlamak için kullanılır. Böylece bu denklem sadece değişim ve korelasyondan dolayı katkıları

içermez, ayrıca sistemin doğru kinetik enerjisi ve  $E_{KE}[\rho(r)]$  arasındaki farktan dolayı bir katsayıda içerir. Kohn ve Sham bir-elektron ortonormal orbitallerinin bir setinin modül karesinin bir toplamı olarak sistemin  $\rho(r)$  yoğunluğu

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.11)$$

ile verilir. Elektron yoğunluğu için bu ifadenin tanımlanmasıyla ve uygun varyasyonel durum uygulanmasıyla bir elektron Kohn-Sham denklemleri

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \psi_1(r_1) = \varepsilon_1 \psi_1(r_1) \quad (3.12)$$

ile sonuçlanır. Bu denklemden, M çekirdeğiyle etkileşmesi için uygun formda dış potansiyel yazılır.  $\varepsilon_1$ , orbital enerjileridir ve  $V_{xc}$ , değişim-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir. Bu ise değişim-korelasyon enerjisi ile ilgilidir ve buradaki bağıntı

$$V_{xc}[r] = \left( \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.13)$$

ile verilir. Daha sonra toplam elektronik enerji, eşitlik (3.12) den hesaplanabilir. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için, bir öz uyumlu yaklaşım kullanılır. Yoğunluğun ilk önerisi orbitallerin bir setinin yoğunluk için geliştirilen değerler kullanılarak çıkarılabilen eşitlik (3.12) ile incelenebilir. Burada daha sonra ikinci bir iterasyon kullanılır ve bu yakınsama oluncaya kadar devam eder. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için diğer yaklaşımlar bu gün oldukça kullanışsızdır. DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir [13, 14,15].

### 3.1.3. B3LYP Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Enerjiyi  $\psi$  dalga fonksiyonu cinsinden ifade eden HF teorisinde, korelasyon enerjilerinin hesaplanmamasından ötürü, değiş-tokuş enerjisi iyi bir sonuç vermez. Fakat HF teorisinde kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmış olur. DFT, modelinde ise korelasyon enerji terimleri uyumlu bir biçimde hesaplanır ve değiş-tokuş enerji terimi için iyi bir ifade bulunur, ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar alınamaz. Bu durumda modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılması sonucunda karma modeller üretilmiştir ve bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28,TF27

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30,D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP,VWN, gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Karma modellerde enerji ifadeleri farklı formlarda birleştirilerek yeni enerji ifadeleri elde edilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{Karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.14)$$

Burada C ler sabittir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. LYP korelasyon enerjili ve üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. B3LYP modelinin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.15)$$

ile verilir. Burada  $E_{LDA}^X$ ; yerel değiş-tokuş enerjisi,  $E_{B88}^X$ ; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi,  $E_{VWN3}^C$ ; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisi,  $C_0$ ,  $C_1$  ve  $C_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Sabitlerin değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir.

B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.16)$$

ile verilir. Burada  $E_{B3LYP}$ ; B3LYP enerjisi,  $E^V$ ; çekirdek-elektron yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi,  $E^J$ ; elektron-elektron itme terimi,  $E_{B3LYP}^{XC}$ ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [16,17].

### 3.1.4. Hartree-Fock Teorisi

Hartree tarafından formüle edilen yaklaşımın başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlar nedeniyle itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket ettiği için bu potansiyelin seçimi önemlidir. Çok elektronlu bir sistemdeki her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Bu varsayımlar altında Hartree, Hartree denklemleri olarak bilinen denklemleri türetti. Bu denklemler, bir elektronun bir değerine bağlı yük dağılımı şeklinde katlı radyal denklemlerdir. Hartree bu denklemlerin ‘özuyumlu alan’ (self-consistent) denilen tekrarlamalı bir yöntem ile çözülebileceğini önerdi. [17].

Hartree toplam dalga fonksiyonu, atom ya da iyon için elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli’nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin geliştirilmesi 1930 yılında Fock ve Slater tarafından yapıldı. Bu yöntem Hartree kuramının genel bir hali olarak bilinen Hartree-Fock yöntemidir.

Hartree-Fock yaklaşımında bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli’nin dışarlama ilkesine uygun olarak N elektronlu dalga fonksiyonunun bir  $\phi$  Slater determinanı veya başka bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. En iyi bireysel elektron spin-yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi formu varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu nedenle, Hartree-Fock yöntemi varyasyonel yöntemin özel bir halidir. Buna göre

Hartree-Fock yöntemi atomların dalga fonksiyonu ve enerjilerinin bir ilk adımdır. Hartree-Fock yönteminin uygulanması, atomlara ya da iyonlara sınırlandırılmamakta ve bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilmektedir.

### 3.2. Hesaplamalarda Kullanılan Temel Setler (Basis Sets)

Bir moleküler orbital, moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamları olarak ifade edilebilir. Atomik orbitallerin matematiksel tanımı ise ‘Temel Set’ olarak adlandırılır.  $\psi_i$  moleküler orbital ve  $\phi_\mu$  atomik orbitali göstermek üzere aralarındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.17)$$

ile verilir. Burada  $C_{\mu i}$ , moleküler orbital açılım katsayılarıdır ve  $\phi_\mu$  atomik orbitaller olmak üzere temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Atomik orbitaller, o atom için yazılan HF denklemlerinin çözümünden elde edilir. HF denklemlerinin çözümünden elde edilen atomik orbitallerin dışında başka bir fonksiyon atomik orbitalleri tam olarak temsil edemez. Fakat hesaplamalarda kolaylık sağlayacak şekilde bir takım temel setler, atomik orbitalleri temsil etmek üzere seçilebilir. Temel setler, uzaydaki elektronların yerleşmesinde birkaç sınırlamayı kullanarak orbitalleri daha hassas bir şekilde tahmin eder. Elektronik yapı hesaplamaları için standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonunun lineer bileşimini kullanır. Gaussian fonksiyonların genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.18)$$

Burada  $\alpha$  fonksiyon genişliğini belirleyen bir sabittir. c ise  $\alpha$ , l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s,  $p_y$  ve  $d_{xy}$  tip gaussian fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\
g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \\
g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2}
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılır. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{3.20}$$

ile verilir. Buradaki  $d_{\mu p}$  ifadesi, herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Sonuçta moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_\mu C_{\mu i} \phi_\mu = \sum_\mu C_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \tag{3.21}$$

ifadesi ile verilir.

### 3.2.1. Minimum temel setler

Temel setler örnekteki gibi her bir atom için ihtiyaç duyulan temel fonksiyonun minimum sayısını içerir.

$H : 1s$

$C : 1s 2s 2P_x 2P_y 2P_z$

Minimum temel set, altı atomik orbitali kullanılır. STO-3G, temel seti minimum temel settir (en küçük mümkün temel set olmamasına rağmen) ve her temel fonksiyonu için üç ilkel gaussian fonksiyonu kullanılır. Burada 3G, Gaussian tipi

orbital ve STO Slater tipi orbitalin birleşiminden oluşan STO-3G Gaussian fonksiyonlu Slater orbitalidir.

Minimum temel setin iki eksikliği vardır. Birincisi bütün temel fonksiyonlarının ya tek başına küresel (s fonksiyonu) ya da toplamının (p fonksiyonları) küresel olmasıdır. Sonuç olarak küresel çevresi olan veya küresel çevreye yakın olan atomlardan oluşan moleküllerden daha iyi tanımlanacaktır. İkinci eksikliği temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Oysa bu kesinlikle gerekli değildir. Temel fonksiyonlar için atom yerleşmelerin seçimi bağlar arasında elektron dağılımını tanımlamak için onların esnekliğini sınırlar.

### 3.2.2. Split (bölünmüş) valans temel setler

Minimum temel setin birinci eksikliği, valans temel fonksiyonları için iki set oluşturarak giderilebilir. Valans temel setin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, Valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Temel setini daha büyük yapmanın birinci yolu, atomlar için temel fonksiyon sayısını artırmaktır. 3-21G ve 6-31G gibi bölünen valans temel setlerin her bir valans orbitali için iki veya daha fazla temel fonksiyonu vardır. Örneğin hidrojen ve karbon aşağıdaki gibi gösterilir.

$H : 1s1s'$

$C : 1s2s2s'2P_x2P_y2P_z2P_x'2P_y'2P_z'$

Dunning-Huzinaga temel seti gibi çift zeta (double zeta) temel setlerini her bir atomun iki boyutlu lineer fonksiyonundan bütün moleküler orbitalleri oluşturur. Benzer şekilde 6-311G gibi üçlü bölünen valans temel setleri her bir orbital tipinin sıkıştırılmış fonksiyonlarının üç boyutunu kullanır.



### 3.2.3. Polarize temel set

Minimum temel setin ikinci eksikliği, ana grup ağır atomlarına  $d$  tipi fonksiyonu, hidrojene ise  $p$  tipi fonksiyonu ilave ederek giderilir. Split valans temel setleri, orbitalin boyutunun değişmesine izin verir, fakat şekli değişmez. Polarize temel setleri; her bir atomun tanımına temel durum için gerekli olan açıl momentumu olan orbitalleri ilave ederek sınırlamayı kaldırır. Örneğin, polarize temel seti; karbon atomuna  $d$  fonksiyonlarını ve geçiş metallerine,  $f$  fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına,  $p$  fonksiyonlarını ilave eder. 6-31G(d) temel setinde, ağır atomlara  $d$  fonksiyon temel seti ilave edilmektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu temel set 6-31G olarak da bilinir. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p), 6-31G<sup>\*\*</sup> olarak bilinir. 6-31G(d,p), 6-31G<sup>\*\*</sup> temel setlerinde,  $p$  fonksiyonları  $H$  atomuna,  $d$  fonksiyonları ağır atomlara ilave edilir.

### 3.2.4. Difüz fonksiyonları

Difüz fonksiyonları  $s$  ve  $p$  tipi fonksiyonların büyük boyut versiyonlarıdır. Orbitalerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verir. Difüz fonksiyonlu temel setleri, elektronların görel olarak çekirdekten uzak oldukları sistemler için önemlidir. Örneğin ortaklanmamış elektronu olan moleküller, önemli negatif yükü olan diğer sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler vs.

6-31+G(d) temel seti; ağır atomlara ilave edilen Difüz fonksiyonlu 6-31G(d) temel setleridir. Çift + versiyonu olan 6-31++G(d) hidrojen atomlarına da difüz fonksiyonlarını ilave eder. Hidrojen atomlarındaki difüz fonksiyonları hassasiyette nadiren önemli bir azalma yapar [18].

### 3.3. Geometrik Optimizasyon ve Enerjinin Hesabı

Bir molekülün minimum enerjili durumunu bulmak için geometri optimizasyonu yapılır. Bu durum matematiksel olarak, enerjinin koordinatlara göre birinci türevinin (gradyent) sıfır ve ikinci türevinin (kuvvet sabiti) pozitif olması anlamına gelir. Moleküllerin kararlı durumdaki geometrilerinin hesaplanması, gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinen yöntem sayesinde yapılır. Moleküler sistem belirli bir geometride iken hesaplama yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Molekül yapısındaki küçük değişikliklerin enerjiiyi değiştirebilmesi, enerjinin koordinata bağlı olduğunu gösterir ve bu bağımlılık potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak tanımlanır. Moleküler yapı parametreleri ve enerji arasında matematiksel bir ilişkiyle şekillenen potansiyel enerji yüzeyi, geometrinin bir fonksiyonu olarak molekülün potansiyel enerjisini verir. Molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir lokal minimuma kadar ayarlanabilir. Böyle birçok minimumlar var olabilir. Bunların en düşüğü global minimum olarak adlandırılır [19]. 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;

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (3.22)$$

ile verilir. Burada G, enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (3.23)$$

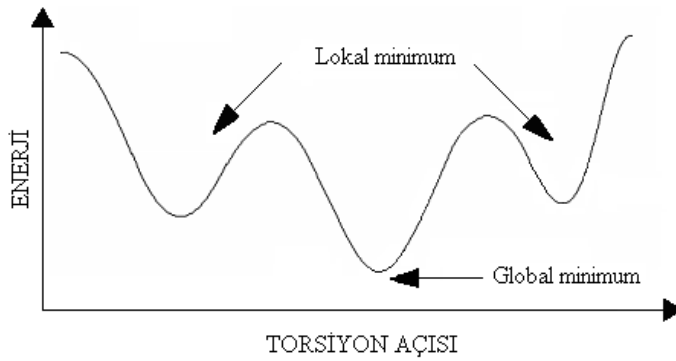
Moleküler geometri optimizasyonu, konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak anlamına gelir. Bunun için ilk aşamada gradyent vektörü  $g'$  yi bulmak gerekir. [19].

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.24)$$

Daha sonra ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar araştırılır.

$$\langle g | = (0,0,\dots) \quad (3.25)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi olarak isimlendirilir. Herhangi bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 3.1). 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 gelir.



Şekil 3.1 Torsiyon açısının fonksiyonu olarak enerjinin değişim şeması

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 [20, 14].

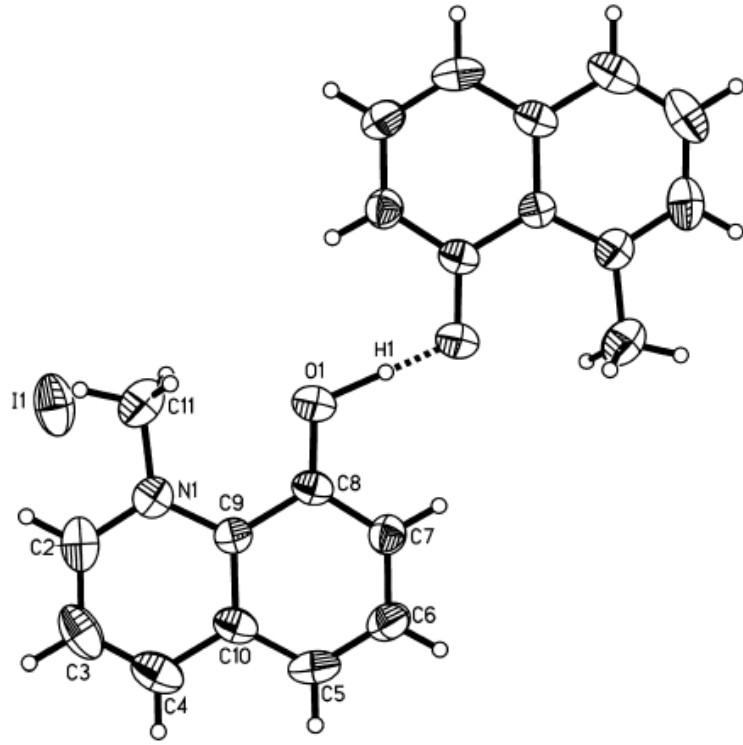
## BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için, kristal yapı değerleri kullanılarak molekül kararlı hale getirildi. Tez çalışmasındaki bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için geometrik optimizasyonlar bütün hesaplamalar da, Gauss-View moleküler görüntüleme programı [20] ve Gaussian 05 paket programı [2] kullanıldı. Bu çalışmada; bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün yapısını belirlemek amacıyla, teorik (HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) olarak elde edilen bulgular tartışıldı. B3LYP ile hesaplanan frekanslar için, HF/LanL2DZ yönteminde 0.89 ve B3LYP/LanL2DZ de 0.96 skale çarpanı kullanılarak ölçeklendirildi.

Teorik olarak elde edilen bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü deneysel geometrik parametrelerle (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) karşılaştırıldı ve yapıları incelendi. Daha sonra bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün teorik titreşim spektrumları birlikte değerlendirilerek, titreşim analizi yapıldı. ve moleküler yapıları açıklanmaya çalışıldı. NMR kimyasal kaymaları teorik ve deneysel olarak verildi.

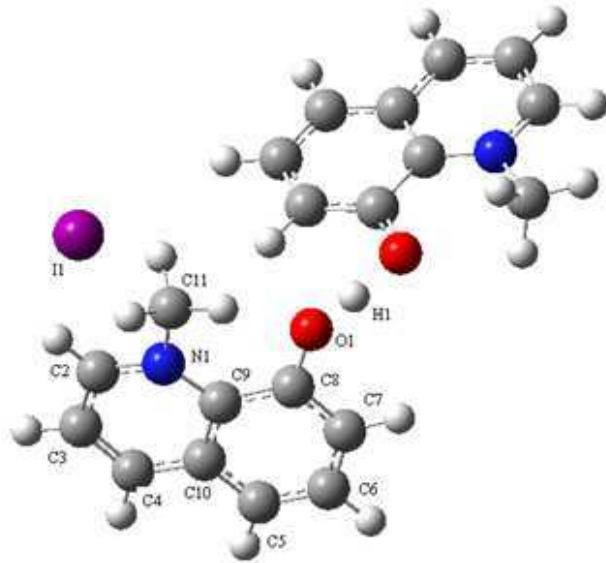
### 4.1. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün Yapısı

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün kapalı formülü  $((C_{10}H_9NO)_2H^+).I^-$  dir. Bu çalışmada Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) molekülünün x ışını kristalografisi, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri incelenmiştir. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü yapısı itibarı ile temizlik malzemelerinde ve biyolojik olarak dezenfekte yollarında kullanılmaktadır. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü yapısı itibarı ile renkli iğnelerde de kullanılır. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel yapısı şekil 4.1 de verilmiştir. [21,22]



Şekil 4.1. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel yapısı H(1) simetri merkezinde yer almaktadır.

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün B3LYP/LanL2DZ seviyesi ile elde edilen optimize geometrinin yapısı Şekil 4.2 de verildi.



Şekil 4.2 B3LYP/LanL2DZ yoğunluk fonksiyoneli metodu kullanılarak Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı.

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) molekülü HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ metodları ile hesaplanan geometrik parametreleri deneysel ve teorik olarak Tablo 4.1 de listelendi.

Tablo 4.1. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) seçilmiş geometrik seviyeleri için parametreleri (bağ uzunlukları Å ve bağ açıları ( $^{\circ}$ )).			
	Experimental	HF/LanL2DZ	B3LYP/LanL2DZ
<b>Bağ uzunluğu(Å)</b>			
O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1.3144	1.3548	1.3641
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.3425	1.3223	1.3592
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	1.3874	1.4040	1.4133
N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	1.4824	1.4997	1.4952
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.3766	1.4105	1.4177
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.3486	1.3581	1.3773
C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	1.4215	1.4286	1.4361
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.3685	1.3719	1.3917
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	1.4115	1.4135	1.4216
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.3835	1.4065	1.4117
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.3945	1.3813	1.4076
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.4454	1.4257	1.4411
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.4224	1.4152	1.4402
<b>Bağ Açıkları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	120.83	120.90	121.07
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	116.13	116.19	114.30
C <sub>9</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	123.13	122.78	124.42
N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	122.44	122.70	121.65
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	119.73	118.37	118.97
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	120.14	120.48	120.46
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	119.73	119.87	120.02
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	120.33	119.86	119.99
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	123.53	121.91	122.09
O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	121.43	120.60	120.32
O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	122.03	120.38	121.12
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	116.63	119.00	118.52
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	117.93	118.00	117.54
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	122.83	123.24	123.63
C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	119.33	118.72	118.79
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub>	120.53	120.23	120.26
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>	120.43	120.55	120.39
C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>	119.13	119.16	119.29
<b>Düzlem Açıkları(<math>^{\circ}</math>)</b>			
C <sub>11</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	-178.83	-177.73	-174.74
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -O <sub>1</sub>	-176.93	-178.79	-176.65
C <sub>11</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	179.33	177.23	173.94
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	177.93	171.50	166.68

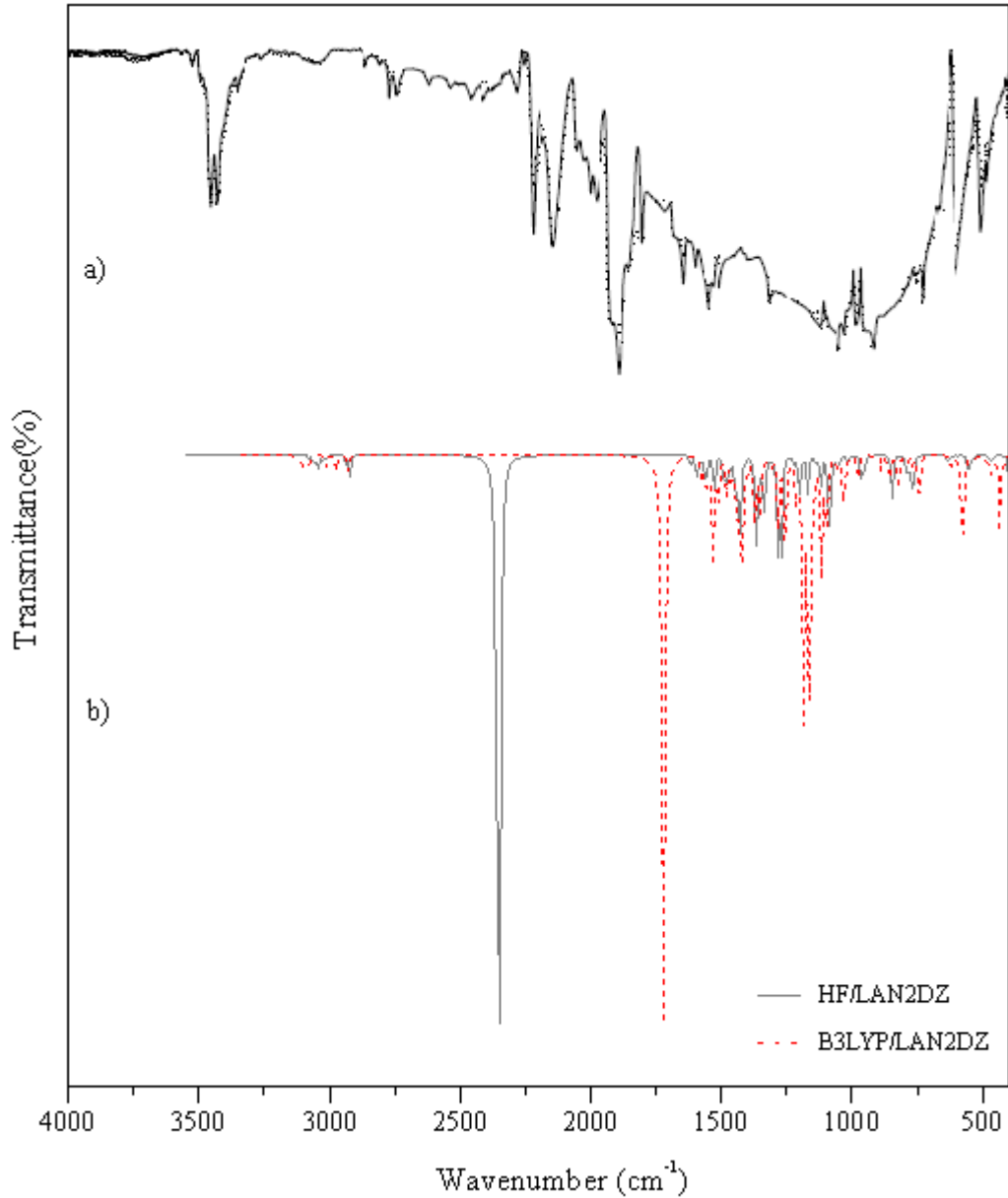
Tablo 4.1. Devamı Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) seçilmiş geometrik seviyeleri için parametreleri (bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°)). devamı			
C <sub>11</sub> -N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	-1.74	-1.10	-7.909
O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -N <sub>1</sub>	-2.94	-1.10	-4.150
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -N <sub>1</sub>	177.73	179.34	177.30
O <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	176.13	177.26	173.97
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub>	-178.23	176.65	175.91
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>5</sub>	-179.93	-176.42	-175.07
N <sub>1</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>5</sub>	-179.83	-179.00	-177.21
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub>	-178.73	-175.35	-173.120

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel kristal yapı verileri ile karşılaştırıldı. Hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel değerlerle karşılaştırıldığında biraz daha uzun oldukları görüldü. Bunun nedeni ise teorik hesaplamalar, gaz halde izole moleküller için yapılır, oysa deneysel değerler katı halde moleküllerle elde edilir. Tablo 4.1 den görüldüğü gibi, hesaplama sonuçlarına göre sırasıyla O-C, N-C, C-C bağ uzunlukları HF/LanL2DZ modelinde 1.3548 Å, 1.4040 Å, 1.4286 Å ve B3LYP/LanL2DZ modelinde 1.3641 Å, 1.4133 Å, 1.4361 Å olarak hesaplanmıştır. Bu bağ uzunlukları deneysel olarak sırasıyla 1.3144 Å, 1.3874 Å, 1.4215 Å gözlenmiştir. Yine Tablo 5.1 de C-N-C, N-C-C, C-C-C, O-C-C bağ açıları HF/LanL2DZ metoduyla 120.90°, 122.70°, 120.48°, 120.60° ve B3LYP/LanL2DZ metoduyla 121.07°, 121.65°, 120.46°, 120.32° olarak hesaplanmıştır. Bu bağ açıları deneysel olarak sırasıyla 120.83°, 122.44°, 120.14°, 121.43° gözlenmiştir. Teorik ve deneysel değerler arasında çok ufak farklar olmasına rağmen teorik geometrik parametreler iyi bir yaklaşımda deneysel değerlerle uyumludur ve bu parametreler titreşim frekansları ve elektronik özellikler gibi diğer moleküler özellikleri incelemek için yeterli geometrik parametreleri vermiştir.

#### 4.2. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün Titreşim Spektrumları

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün titreşim spektrumu (IR) daha önce deneysel olarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> orta IR bölgesinde incelenmiştir [makaleni]. Bununla beraber bu moleküller için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ metotları kullanılarak hesaplamalar

yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık, çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Şekil 4.3 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün teorik (HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ modellerinde) ve deneysel (FTIR) [23] IR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.3 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün a) Deneysel IR spektrumu b) Teorik ( HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) IR spektrumu



Bu çalışmada; Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide ((C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>).I<sup>-</sup>) molekülünün yapısını belirlemek amacıyla, moleküllerinin frekansları işaretlendi ve işaretlenen bandlar [makale] numaralı referans dikkate alınarak hassas bir şekilde incelenerek tablo haline getirildi (Tablo 4.2). Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü LanL2DZ seti için HF metodunda 0.89, B3LYP metodunda 0.96 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi [22]. Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak (LanL2DZ setinde HF ve B3LYP yöntemlerinde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi [23]. Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak elde edilen sonuçlar arasında çok küçük (cm<sup>-1</sup>) farkları olduğu görüldü. Bununla birlikte sebebi şöyle açıklanabilir: moleküllerin deneysel olarak elde edilen IR spektrumları, numune sıvı halde iken spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur; fakat teorik dalga sayıları ise tamamen kuantum mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanılarak elde edildi. Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında kaymalar gerçekleşti.

Tablo 4.2. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri (harmonik frekans (cm<sup>-1</sup>), IR şiddeti (km.mol<sup>-1</sup>)).

Assigments	Experimental (cm <sup>-1</sup> ) IR	Calculated	
		HF / LanL2DZ	B3LYP / LanL2DZ
v(C-H)		3119	3168
v <sub>a</sub> (C-H)		3080	3138
v(C-H)		3079	3132
v(C-H)		3064	3123
v <sub>a</sub> (C-H)		3062	3120
v <sub>a</sub> (C-H <sub>3</sub> )		3055	3119
v(C-H)		3054	3104
ρ (C-H <sub>3</sub> )		3052	3100
v (C-H)		3046	3094
ρ (C-H)		3039	3088
v <sub>a</sub> (C-H)		3038	3087
v <sub>a</sub> (C-H)	3034	3037	3084
v <sub>a</sub> (C-H <sub>3</sub> )		3025	3080
v <sub>a</sub> (C-H)		3024	3074
v <sub>a</sub> (C-H)		3021	3070
v <sub>a</sub> (C-H <sub>3</sub> )		3016	3015

Tablo 4.2. Devamı. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanaL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri (harmonik frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddeti ( $\text{km.mol}^{-1}$ )).

$\nu(\text{C-H}_3)$	2763	2933	2976
$\nu(\text{C-H}_3)$	2735	2918	2929
$\nu(\text{O-H})$	2227	2352	
$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{N-C}), \nu(\text{C-H})$	1714		1724
$\nu(\text{C-C}), \nu(\text{N-C}), \nu(\text{C-H})$	1616	1618	1578
$\rho(\text{C-C}), \rho(\text{C-N}), \rho(\text{C-H})$	1574	1598	1577
$\rho(\text{C-C}), \rho(\text{C-N}), \rho(\text{C-H})$		1596	1565
$\rho(\text{C-C}), \rho(\text{C-N}), \rho(\text{C-H})$	1567	1588	1557
$\nu(\text{C-C})$		1567	1550
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{C-N})$		1560	1531
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$	1519	1528	1511
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{N-C}), \delta(\text{C-H})$		1489	1481
$\nu(\text{C-N}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1477	1478
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1468	1459
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1467	1458
$\nu(\text{C-H})$		1457	1447
$\nu(\text{C-H})$		1446	1438
$\nu(\text{C-H}), \delta(\text{C-H})$		1444	1436
$\nu(\text{C-H}), \delta(\text{C-H})$		1439	1435
$\nu(\text{C-H}), \delta(\text{C-H})$		1436	1428
$\nu(\text{C-H}), \delta(\text{C-H})$		1430	1425
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1411	1416
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$	1394	1408	1400
$\nu(\text{N-C-N}), \nu(\text{O-H})$		1369	1392
$\nu(\text{N-C-N}), \nu(\text{O-H})$		1363	1371
$\nu(\text{N-C-N})$		1344	1365
$\nu(\text{N-C-N}), \nu(\text{O-C})$	1324	1331	1350
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1291	1346
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1283	1318
$\nu(\text{C-C}) \rho(\text{C-H})$		1275	1311
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1270	1285
$\nu(\text{N-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1219	1260
$\nu(\text{N-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1199	1219
$\nu(\text{N-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1187	1217
$\nu(\text{C-N-C}) \delta(\text{C-H})$		1186	1207
$\nu(\text{N-C}) \delta(\text{C-H})$		1173	1200
$\nu(\text{C-N-C}) \delta(\text{C-H})$		1171	1188
$\nu(\text{C-N-C}) \delta(\text{C-H})$		1144	1169
$\nu(\text{C-N-C}) \delta(\text{C-H})$	1137	1135	1164
$\rho(\text{C-H})$	1130	1134	1151
$\rho(\text{C-H})$		1133	1150
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \delta(\text{C-H})$		1126	1129
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1117	1122
$\nu(\text{C-C}) \nu(\text{O-H}), \rho(\text{C-H})$		1093	1118
$\rho(\text{O-H})$		1082	1114
$\nu(\text{C-C}) \delta(\text{C-H})$		1070	1104
$\nu(\text{C-N-C}) \omega(\text{C-H})$	1053	1054	1097
$\nu(\text{C-N-C}) \omega(\text{C-H})$		1045	1059
$\omega(\text{C-H})$		1024	1054
$\tau(\text{C-C})$	1025	1022	1030
$\gamma(\text{C-H})$		1019	1020

Tablo 4.2. Devamı Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik (HF/LanaL2DZ ve B3LYP/LanL2DZ) titreşimsel dalga sayıları ve İşaretlemeleri (harmonik frekans ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR şiddeti ( $\text{km.mol}^{-1}$ )).

$\gamma(\text{C-H})$		1017	1013
$\tau(\text{C-C})$	1011	1012	1011
$\nu(\text{C-H})$	991	1006	989
$\omega(\text{C-H})$		980	979
$\tau(\text{C-C})$		964	970
$\tau(\text{C-C})$		957	965
$\tau(\text{C-C}), \omega(\text{C-H})$		949	921
$\omega(\text{C-H})$	928	921	885
$\omega(\text{C-H})$		897	881
$\omega(\text{C-H})$		846	858
$\omega(\text{C-H})$		844	828
$\omega(\text{C-H})$		789	804
$\tau(\text{C-C})$		787	792
$\tau(\text{C-C})$		785	787
$\omega(\text{C-H})$		783	773
$\tau(\text{C-C})$		777	771
$\omega(\text{C-H})$		770	770
$\tau(\text{C-C})$		769	749
$\omega(\text{C-H})$	754	766	741
$\omega(\text{C-H})$	720	638	626
$\omega(\text{C-H})$		626	623
$\tau(\text{C-C})$	615	613	621
$\tau(\text{C-C})$		612	615
$\omega(\text{C-H})$		611	587
$\omega(\text{C-H})$		602	582
$\tau(\text{C-C})$	574	593	573
$\tau(\text{C-C})$	566	552	540
$\tau(\text{C-C})$	559	542	539
$\tau(\text{C-C})$	525	537	530
$\tau(\text{C-C})$	511	529	482
$\omega(\text{C-H})$	483	478	471
$\omega(\text{C-H})$		473	466
$\omega(\text{C-H}), \tau(\text{C-C})$		472	465
$\omega(\text{C-H}), \tau(\text{C-C})$	469	470	464
$\omega(\text{C-H}), \tau(\text{C-C})$	462	465	461
$\omega(\text{C-H}), \tau(\text{C-C})$		464	458
$\omega(\text{C-H}), \tau(\text{C-C})$		463	447
$\nu(\text{C-N-C})$		456	432

Titreşim modları:  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , asimetric;  $\sigma$ , simetric;  $\rho$ , sallanma;  $\delta$ , makaslama;  $\omega$ , dalgalanma  $t$ , düzlemdışı bükülme;  $\tau$ , açılı bükülmesi.

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel FT-IR bandlarının işaretlemeleri Tablo 4.2 de verilmektedir. Bütün titreşim bandlarının işaretlemelerini yapmak için, teorik IR spektrumlarının hesaplanması ve yorumlanması gerekmektedir. Böylece, Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün harmonik titreşim frekansları HF/LanL2DZ ve

B3LYP/LanL2DZ seviyesinde hesaplandı ve Tablo 4.2 de deneysel değerlerle birlikte incelendi. Hesaplanan düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere birçok moda karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi GaussView moleküler görüntüleme programı [2] kullanılarak yapılmıştır. C=O ve C-O gruplarının titreşim bandlarının yeri ve şiddeti, moleküler yapıların belirlenmesi için önemli bir kaynaktır. Bundan dolayı ilk olarak Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün bu gruplarının titreşim frekansları belirlenmeye çalışıldı. Tablo 4.2 de gösterildiği gibi C=O gerilme modu HF/LanL2DZ metoduyla hesaplanan  $1598 \text{ cm}^{-1}$  ve B3LYP/LanL2DZ metoduyla hesaplanan  $1577 \text{ cm}^{-1}$  değerleri deneysel olarak gözlenen  $1574 \text{ cm}^{-1}$  değerlerine oldukça yakın yakındır. C-H ve C-H<sub>3</sub> asimetrik gerilmelerine ait değerler simetrik gerilme değerlerinden daha büyüktür.

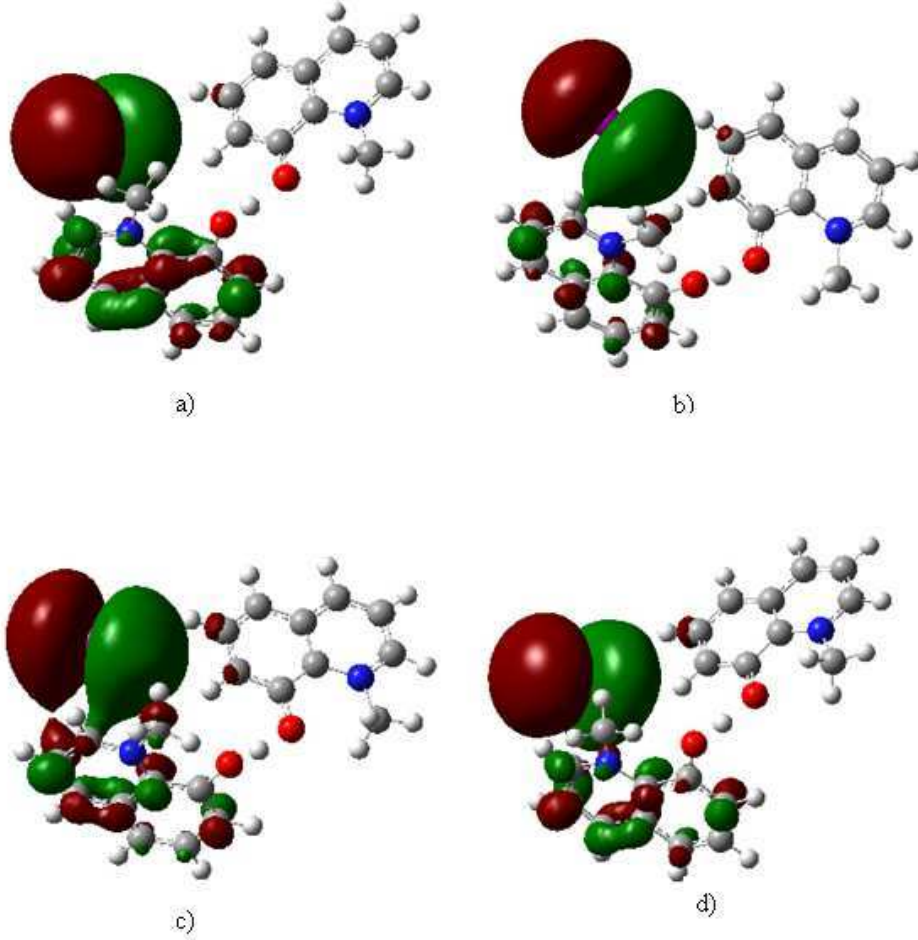
Sonuç olarak, Tablo 4.2 den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjileri, en düşük moleküler orbital (LUMO) enerjileri, enerji aralıkları ( $\Delta E$ ) ve toplam enerjileri Tablo 4.3 de verildi.

Table 4.3 Teorik: Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün enerji değerleri (LUMO, HOMO ve ( $\Delta E$ ) eV biriminde ve toplam enerjiler Hartree biriminde)		
	Calculated with 6-31G++	
	HF	B3LYP
HOMO	-0.19729	-0.19602
LUMO	-0.19898	-0.19619
$\Delta E$	0.00127	0.00279

Bir elektronik sistemde yüksek HOMO-LUMO enerji seviye aralığında, elektronların HOMO dan LUMO ya geçmeleri zordur Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün HOMO–LUMO enerji aralığı 0.00127 ve 0.00279 eV dur, bundan dolayı elektronlar rahatlıkla hareket edebilirler.

Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün HOMO ve LUMO dağılımlarının gösterimi Şekil 4.4 de verildi.



Şekil 4.4 a) Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için HF/LanL2DZ Homo enerjileri b) HF/ LanL2DZ Lumo enerjileri c) B3LYP/ LanL2DZ Homo enerjileri d) B3LYP/ LanL2DZ Lumo enerjileri

HF ve B3LYP metotları ile değişik temel setlerin kullanılması çalışılan moleküller üzerinde çok büyük farklılıklar ortaya çıkarmamıştır. B3LYP metodunun HF metodunda olduğu gibi farklı moleküllerde aynı moleküler özellikleri incelemek ve bu metotların farklı temel setlere uygulanması ile incelenen moleküler özelliklerin bu metotlarda ve temel setlerde gösterdiği değişim açısından elde edilen sonuçlar önemlidir. Bu çalışma her iki metotta ve değişik temel setlerde orbital enerjilerdeki değişimin ve buna bağlı olarak tanımlanan moleküler parametrelerdeki değişimin tüm setlerde hemen hemen doğrusal olduğu sonucuna varılmıştır.

### 4.3. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide Molekülünün $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ Kimyasal Kaymaları

Son zamanlarda literatürde, kuantum kimyasal metotlarla yapılan NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışma görülmektedir [24-25]. Bu çalışmalar, moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Bu durumlar göz önüne alınarak, bu çalışmada NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapılar elde edilmiştir. Bu çalışmada, Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF ve B3LYP metotlarında LanL2DZ temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [makale] karşılaştırıldı.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma sonuçları Tablo 4.3 de verilmektedir.

Tablo 4.4 Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve hesaplanan (GIAO)  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları (TMS' ye göre, tüm değerler ppm olarak verilmiştir).

	Experimental	Theoretical	
		HF/LanL2DZ	B3LYP/ LanL2DZ
<b><math>^1\text{H}</math></b>			
H1	12-20	14.52	16.13
H7	7.32	9.70	9.02
H5	7.24	8.32	7.04
H2	8.99	7.65	6.86
H3	7.82	7.48	6.72
H4	8.92	7.14	6.32
H6	7.60	6.99	6.56
H9	4.89	5.34	4.37
H10	4.89	4.89	6.49
H8	4.89	2.93	2.48
<b><math>^{13}\text{C}</math></b>			
C2	148.23	166.62	126.35
C8	157.49	154.19	147.74
C4	146.18	154.02	130.19
C9	130.76	137.95	125.41
C6	130.83	134.56	121.28
C10	132.47	131.31	122.65
C7	120.33	129.70	118.43
C5	113.39	123.56	112.19
C3	119.85	121.40	117.15
C11	50.64	51.61	40.83

Tüm hesaplama sonuçlarına göre,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri  $\sim 14.52$ - $\sim 2.48$  ppm ve  $\sim 166.62$ - $\sim 40.48$  ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel olarak  $\sim 12$ - $\sim 2.93$  ppm ve  $\sim 148.23$  -  $\sim 50.64$  ppm aralığında gözlenmiştir [26].

Bu gözlenen kimyasal kayma değerlerine karşılık olarak hesaplamalarda Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için; 154.19 ppm (GIAO-HF/Lan12DZ modeli için), 147.74 ppm (GIAO-B3LYP/Lan12DZ modeli için), değerleri bulunmuştur. Deneysel olarak gözlenen kimyasal kayma değeri ise Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü için 157.49 ppm dir. Bu kimyasal kaymalar benzer kimyasal çevreye sahip oldukları için tutarlıdır.

Elde edilen bu sonuçlar elektronegatifliğe göre kimyasal kaymanın değişimini göstermektedir. Yani aynı zamanda kimyasal kayma üzerine elektronegatif atomların etkisi onların protona uzaklığına bağlıdır.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada (8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide ((C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>).I) molekülünün yapısını teorik olarak belirlemek için GaussView moleküler programı yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimlerde moleküllerin en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 05W [22] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler LanL2DZ temel setinde; HF ve bir DFT metodu olan B3LYP (Becke' nin üç parametrelili melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi.

İlk olarak teorik olarak elde edilen bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülü deneysel geometrik parametrelerle (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) karşılaştırıldı ve yapıları incelendi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir; fakat en uygun değerler HF modelinde gözlenmiştir. Bağ açılarında da genel olarak uyumlu sonuçlar elde edilmiştir, en uyumlu teorik sonucu HF metodu vermiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası kontaklar söz konusu olabilmektedir. Bu yüzden, Tablo 4.1' deki düzlem açıları incelenerek deneysel ve teorik olarak molekülün düzlemsel yapıda olmadığı ve iki metot için molekülün konformasyonunun farklı olduğu kolayca görülebilir.

Daha sonra bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmıştır. Optimize edilen konfigürasyonların titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve FT-IR spektrumları 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında



incelendi ve yapıları açıklanmaya çalışıldı. Bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide molekülünün deneysel ve teorik değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu oldukları görülmüştür. Bu grafikler yardımıyla deneysel karşılaştırmalar yapılmıştır.

Son zamanlarda literatürde kuantum kimyasal metotlarla NMR kimyasal kayma hesaplamaları ile ilgili birçok çalışmada moleküler geometrik optimizasyonunun NMR kimyasal kayma değerleri için önemli bir faktör olduğu gösterilmektedir. NMR kimyasal kayma hesaplamalarını GIAO metodu ile HF ve B3LYP metotlarında LanL2DZ temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle [23] karşılaştırıldı.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma sonuçları deneysel ve teorik değerlerinin uyumlu olduğu gözlemlendi.

## KAYNAKLAR

- [1] FORESMAN, B., J., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Second Edition, *Gaussian Inc.*, 261, (1996).
- [2] FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., ZAKRZEWSKI, V.G., MONTGOMERY, J.A., Jr., STRATMANN, R.E., BURANT, J.C., DAPPRICH, S., MILLAM, J.M., DANIELS, A.D., KUDIN, K.N., STRAIN, M.C., FARKAS, O., TOMASI, J., BARONE, V., COSSI, M., CAMMI, R., MENNUCCI, B., POMELLI, C., ADAMO, C., CLIFFORD, S., OCHTERSKI, J.W., PETERSSON, G.A., AYALA, P.Y., CUI, Q., MOROKUMA, K., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., MALICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., CIOSLOWSKI, J., ORTIZ, J.V, BABOUL, A.G., STEFANOV, B.B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., GOMPERTS, R., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEITH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., ANDRES, J. L., GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E.S. and POPLE, J.A., Gaussian 03, Version 6.1., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [3] CHANG, R., 'Basis Principles of Spectroscopy', Me GrawHill, *New York*, 221-245, (1971).
- [4] IVAMAMOTO, T., Recent developments in the chemistry of Hofmann type and that analogous clathrates, *J. Mol. Structure.*, 75, 51-65, (1981).
- [5] N.B. COLTHUP, L.H. Daly and S.E. Wieberly, 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', *Academic Press*, USA, (1990).
- [6] GANS, P., 'Vibrating Molecules, 2nd ed., Chapman and Hall', *London*, 26-42 (1971).
- [7] HERZBERG, G., 'Molecular Spectra and Molecular Structure V.II, 1 st ed., Van Nostrand', *New York*, 121-129 (1945).
- [8] AKYÜZ, S., 'Bazı Hofmann Tipi Klatratlar ve Pyridine Komplekslerinin IR bölgede Spektroskopik incelenmesi', Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, (1973).
- [9] WOODWARD, L. A., 'Introduction to the Theory and Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy', 2. cilt, *Oxford, England*, 117-192 (1972).

- [10] NAKAMOTO, K., 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', Wiley, *New York*, 156-179 (1986).
- [11] BORMAN S., Chem. Eng. News, April 9, 1990; ZIEGLER T. 'Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics' *Chem. Rev.*, 651, 91, (1991).
- [12] ANDREW R. LEACH, 'Molecular modeling: principles and applications', *Pearson Education EMA*, 108-162, (2001).
- [13] GILL, P. M. W., 'DFT, HF and the self consistent field, Enc. Of Comp. Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., *New York*, 89-96, (1987).
- [14] JENSEN, F., 'Introduction to Computational Chemistry', John Wiley and Sons Ltd., *New York*, 147-156, (1999).
- [15] PARR, R. G., YANG, W., 'Density Functional Theory', *Oxford University Press, England*, 125-136, (1989).
- [16] BAHAT M., Doktora tezi, *Gazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2000).
- [17] BECKE A.D., Density Functional Thermo chemistry III., The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, (1993).
- [18] İ. ÇAVUŞOĞLU, 'Tiyosemikarbazon ve Metal Komplekslerinin Yapı Aktivite İlişkisinin Elektron Topoloji Yöntemiyle İncelenmesi', Yüksek lisans tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 20-40, (2004).
- [19] ALLINGER and Allinger (1965).
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 03, Version 6.1., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [21] Computer Program Gauss View Ver.03, Gaussian Inc., Pittsburg, PA 15106, USA.

- [22] M. DİNÇER, D. AVCI, M. ŞEKERCİ and Y. ATALAY, “Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(2-Hydroxyphenyl)-4-(p-tolyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione by DFT and ab initio HF calculations”, *J. Mol. Model.*, 14, 823–832, (2008).
- [23] PIOTR BARCZYŃSKI, Anna Komasa, Małgorzata Ratajczak-Sitarz, Andrzej Katrusiak, Bogumil Brzezinski, X-ray and spectroscopic studies of the molecular structure of bis(8-oxy-1-methylquinolinium) hydroiodide, *Journal of Molecular Structure* 800 (2006) 135–139
- [24] 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).  
structure and the solvent effects”, *J. Org. Chem.*, 66, 3775-3782, (2001).
- [25] SEBAG, A., B., Forsyth, D., A. and Plante, M., A., “Conformation and configuration of tertiary amines via GIAO-derived <sup>13</sup>C NMR chemical shifts and a multiple independent variable regression analysis”, *J. Org. Chem.*, 66, 7967-7973, (2001).
- [26] SANTOS-CONTRERAS, R., J., Martínez-Martínez, F., J., García-Báez, E. V., Padilla-Martínez, I., I., Peraza, A. L. and Höpfl, H., “Carbonyl-carbonyl, carbonyl- $\pi$  and carbonyl-halogen dipolar interactions as the directing motifs of the supramolecular structure of ethyl 6-chloro-2-oxo-2*H*-chromene-3-carboxylate and ethyl 6-bromo-2-oxo-2*H*-chromene-3-carboxylate”, *Acta Cryst. C*, 63, 239-242, (2007).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında Muş'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa'da, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim Bilimleri Dalında Tezsiz Yüksek Lisansa başladı. 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenime başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.