

155925

**BAZI MOLEKÜLLERE AİT TİTREŞİMLERİN TEORİK
YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

Yusuf ERDOĞDU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2004

ANKARA

**BAZI MOLEKÜLLERE AİT TİTREŞİMLERİN TEORİK
YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**

Yusuf ERDOĞDU

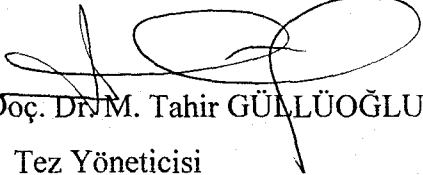
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2004

ANKARA

Yusuf ERDOĞDU tarafından hazırlanan BAZI MOLEKÜLLERE AİT
TİTREŞİMLERİN TEORİK YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ adlı bu
tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak
kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

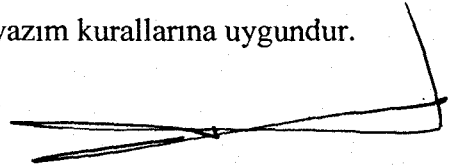
Üye : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

Üye :

Üye :

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİ.....	1
1.1. Molekül Titreşimleri	1
1.1.1. Harmonik osilatör.....	4
1.1.2. Anharmonik osilatör.....	5
1.1.3. Molekül titreşim türleri	8
2. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	11
2.1. Moleküler Mekanik Metotlar	11
2.2. Elektronik Yapı Metotları	13
2.2.1. Yarı deneysel metotlar	13
2.2.2. Ab initio metotları	13
2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	15
2.4. Enerji Fonksiyonlarının İncelenmesi	16
2.4.1. Nükleer çekim fonksiyonu	16
2.4.2. Coulomb fonksiyonu.....	16
2.4.3. Hartree kinetik fonksiyonu (H).....	17
2.4.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu (F).....	17
2.4.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu (TF).....	17

2.4.6.	Dirac değiş tokuş fonksiyonu (D)	18
2.4.7.	Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu (VWN).....	19
2.4.8.	Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu (LYP).....	20
2.5.	Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	20
2.5.1.	B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	21
2.6.	Temel Setler	22
2.6.1.	Polarize temel set ve 6-31 G* temel seti.....	23
2.7.	Geometrik Optimizasyon	25
2.7.1.	Minimizasyon yöntemleri	25
2.7.2.	Steepest descent yöntemi	26
2.7.3.	Gradyent yöntemi.....	26
2.7.4.	Powel yöntemi.....	27
2.7.5.	Newton–Raphson yöntemi.....	27
2.7.6.	Gradyent metodu (Kuvvet metodu)	28
2.8.	Hesaplama Metodu: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde z Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)	32
2.9.	Normal Koordinat Analizi.....	35
2.9.1.	Wilson GF metodu	36
2.9.2.	Toplam enerji dağılımı (TED)	39
2.10.	SQM Metodu.....	40
3.	HESAPLAMALAR	43
3.1.	Piperidine Molekülü.....	44
3.1.1.	Piperidine molekülünün grup teori yöntemi ile hesabı	47
3.1.2.	Piperidine molekülünün teorik hesaplama sonuçları	50

3.1.3.	Piperidine molekülünün geometrik parametreleri.....	50
3.1.4.	Piperidine molekülünün frekanslarının işaretlenmesi.....	57
3.2.	4-Methylpiperidine Molekülü	65
3.2.1.	4-Methylpiperidine molekülünün grup teori yöntemi ile hesabı	69
3.2.2.	4-Methylpiperidine molekülünün teorik hesaplama sonuçları.....	71
3.2.3.	4-Methylpiperidine molekülünün geometrik parametreleri	71
3.2.4.	4-Methylpiperidine molekülünün frekanslarının işaretlenmesi	77
3.3.	Hesaplama Sonuçları.....	86
KAYNAKLAR		88
ÖZGEÇMİŞ		93

**BAZI MOLEKÜLLERE AİT TİTREŞİMLERİN TEORİK
YÖNTEMLER İLE İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf ERDOĞDU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2004

ÖZET

Bu çalışmada, Piperidine ve 4-Methylpiperidine moleküllerinin değişik konfigürasyonları çizildi ve bu konfigürasyonların minimum enerji değerleri hesaplandı. Bu minimum enerjiye sahip konfigürasyonlarının en kararlı olduğu durumlar belirlenmiştir. Bu konfigürasyonların geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait İnfrared ve Raman şiddetleri belirlendi. Teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel frekanslar birbirleriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımı ile hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapıldı. BLYP metodu ile yapılan frekans hesaplamaların, B3LYP ve HF metotları ile yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlendi.

Bilim Kodu : 404. 03. 01
Anahtar Kelimeler : Piperidine, 4-Methylpiperidine, İnfrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF.
Sayfa Adedi : 91
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç.Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

**THE STUDY OF VIBRATIONS OF SOME MOLECULES
THROUGH THEORETICAL METHODS
(M. Sc. Thesis)**

Yusuf ERDOĞDU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECNOLOGY**

July 2004

ABSTRACT

In this study, various configurations of Piperidine and 4-Methylpiperidine molecules were determined and the optimized energy values of these configurations were calculated. This minimum energy configurations of the molecules were obtained the most stable by the comparision of these energy values. The geometrical parameters and vibrational frequencies of these configurations were theoretically calculated. Through the assignment of these frequencies, the Infrared and Raman intensity was determined. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies with the experimental ones. Comparisions among the calculation methods were made by means of these graphs. It was observed that the frequency calculations made by the BLYP method gave better results with compared to those made by the B3LYP and HF methods.

Science Code : 404. 03. 01
Key Words : Piperidine, 4-Methylpiperidine, İnfrared, Raman, BLYP, B3LYP, HF.
Page Number : 91
Adviser : Assist. Prof. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Danışmanım Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU 'na, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım bölümümüz öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr T. Raci SERTBAKAN'a ve Yrd. Doç. Dr Mustafa KURT'a, Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen-Edebiyat Fakültesinde görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, maddi ve manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ailem ve Arş. Gör Makbule KARAHAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmamızı maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri.....	2
Çizelge 1.2. İnfrared yöntemler kullanılarak bazı moleküller için elde edilmiş veriler.	7
Çizelge 2.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması.....	14
Çizelge 2.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31 G* temel fonksiyonuna ait sabitler.....	25
Çizelge 2.3. Steepest Descent metodu ile Gradyent metodunun karşılaştırılması.....	28
Çizelge 3.1. Piperidine molekülünün önemli konfigürasyonları için enerji değerleri.	45
Çizelge 3.2. Cs nokta grubunun grup çizelgesi.....	47
Çizelge 3.3. Piperidine molekülünün gerilme ve açılı bükülme titreşimleri.....	48
Çizelge 3.4. Piperidine molekülünün taban seviyesindeki deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	51
Çizelge 3.5. HF/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	57
Çizelge 3.6. B3LYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	59
Çizelge 3.7. BLYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	62
Çizelge 3.8. 4-Methylpiperidine molekülünün önemli konfigürasyonlarının enerji değerleri.....	66
Çizelge 3.9. 4-Methylpiperidine molekülünün gerilme ve açılı bükülme titreşimleri.....	69
Çizelge 3.10. 4-Methylpiperidine molekülünün taban seviyesindeki deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	72
Çizelge 3.11. HF/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	77

Çizelge 3.12. B3LYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	80
Çizelge 3.13. BLYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.....	83



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	4
Şekil 1.2. Harmonik osilatörün potansiyel enerji uzaklık grafiği	5
Şekil 1.3. Anharmonik osilatör için potansiyel enerjinin uzaklığa bağlılığı.....	7
Şekil 1.4. Moleküler titreşim türleri.....	10
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.	29
Şekil 2.3. SCF ve DFT metodlarının enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı.	34
Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması	35
Şekil 3.1. Piperidine molekülünün önemli konfigürasyonları	46
Şekil 3.2. Serbest piperidine molekülünün infrared spektrumu.....	49
Şekil 3.3. Piperidine molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması	50
Şekil 3.4. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	53
Şekil 3.5. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri	54
Şekil 3.6. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim modlarının korelasyon grafikleri.....	55
Şekil 3.7. 4-Methylpiperidine molekülünün önemli konfigürasyonları.....	68
Şekil 3.8. Serbest 4-Methylpiperidine molekülünün infrared spektrumu.....	70
Şekil 3.9. 4-Methylpiperidine molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması	71
Şekil 3.10. 4-Methylpiperidine molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği	74
Şekil 3.11. 4-Methylpiperidine molekülünün bağ açıların korelasyon grafiği	75

Şekil 3.12. 4-Methylpiperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim modlarının korelasyon grafikleri	76
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm Matrisi
$B3LYP$	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
$C_{\mu i}$	Moleküler açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi,
ϵ_i	Tek elektron orbital enerjisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi,
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
E^J	Coulomb enerjisi
E_0	Sıfır nokta enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^X	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{1128}^T	Hartree kinetik enerjisi

E_{LDA}^X	Yerel değiş tokuş enerjisi
E_{TF27}^T	Thomas Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	Nükleer çekim enerjisi
$\hat{F}_{KS}$	Kohn-Sham operatörü
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti, Hessian
GAUSSIAN98	GAUSSIAN98 paket programı
HF	Hartree- Fock metodu
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
I	Titreşim bantlarının şiddeti
k	Kuvvet sabiti
PED	Potansiyel enerji dağılım
$P_{\mu\nu}$	Yoğunluk matrisi
q	Kütle ağırlıklı kartezyen koordinat
Q	Genelleştirilmiş koordinat
R	İç koordinat matrisi
SQM	Ölçekleme metodu
TED	Toplam enerji dağılım
V	Potansiyel enerji
X	Kartezyen koordinat matrisi
A	Kutuplanabilirlik katsayısı
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_α	α spinli elektron yoğunluğu
ρ_β	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
$\bar{U}$	Titreşim dalgasayısı
U^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon operatörü
ϕ_μ	Atomik orbital

ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
υ	Gerilme
β	Bükülme
δ	Düzlem içi bükülme
γ	Düzlem dışı bükülme
τ	Burulma
PİP	Piperidine molükülü
4PİP	4-Methylpiperidine molekülü
E	N-H'in equatorial pozisyonu
A	N-H'in axial pozisyonu
e	Metil grubunun E paralel bağlantı durumu
a	Metil grubunun A paralel bağlantı durumu
E-PİP SANDALYE	Piperidine molekülünün sandalye konfigürasyonunda N-H'in equatorial pozisyonu
A-PİP SANDALYE	Piperidine molekülünün sandalye konfigürasyonunda N-H'in axial pozisyonu.
E-PİP KAYIK	Piperidine molekülünün kayık konfigürasyonunda N-H'in equatorial pozisyonu.
A-PİP KAYIK	Piperidine molekülünün kayık konfigürasyonunda N-H'in axial pozisyonu.
PİP DÜZ	Piperidine molekülünün düz konfigürasyonu.
PİP TYK	Piperidine molekülünün ters yarım kayık konfigürasyonu
E-PİP YK	Piperidine molekülünün yarım kayık konfigürasyonunda N-H'in equatorial pozisyonu.
A-PİP YK	Piperidine molekülünün yarım kayık konfigürasyonunda N-H'in axial pozisyonu.
Ee 4PİP SANDALYE	4-Methylpiperidine molekülünün sandalye konfigürasyonunda Ee pozisyonu

1. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

1.1. Molekül Titreşimleri

Moleküler titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşmesini inceler (1). Moleküllerin titreşim hareketleri İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemlerle molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağların uzunluğu, bağlar arasındaki açılar ve molekül simetrisi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Ayrıca İnfrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir (2).

Molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalga ile molekül arasında etkileşme sonucunda molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir.

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta\nu \quad [1.1]$$

Burada, ΔE : iki seviye arasındaki enerji farkı, h : Planck sabiti, ν : elektromagnetik dalga ışığının frekansıdır. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler düşünüldüğünde E'' : üst titreşim seviyesinin enerjisi, E' : alt seviyesinin enerjisi olmak üzere, E' seviyesinden E'' seviyesine geçilmesi, moleküldeki ışığın soğrulmasına neden olur. Benzer olarak E'' enerji düzeyinden E' enerjili düzeyine geçmesi de ışığın yayınımlı olarak bilinir.

Genel olarak moleküllerin enerji düzeyleri arasındaki geçişlere karşılık gelen elektromagnetik dalgalar enerjilerine göre değişik spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Çizelge 1.1), (2).

Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrum bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100 μ m-1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin magnetik özelliklerindeki değişimler bu bölge de incelenir.

Infrared bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgesinde, Infrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi bölgesi: Bu bölgede, atom veya moleküldeki dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopisi türü elektron spektroskopisi adını alır. Bu spektroskopisi dalı, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişlere dayanır.

X-ışınları bölgesi: Bir atom veya moleküldeki iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç

orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır.

γ -ışınları bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişler çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü, Mössbauer spektroskopisidir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (3). Kalan enerji terimlerinin elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin ise birbirlerinden farklı olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{\text{elek}} + E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} \quad [1.2]$$

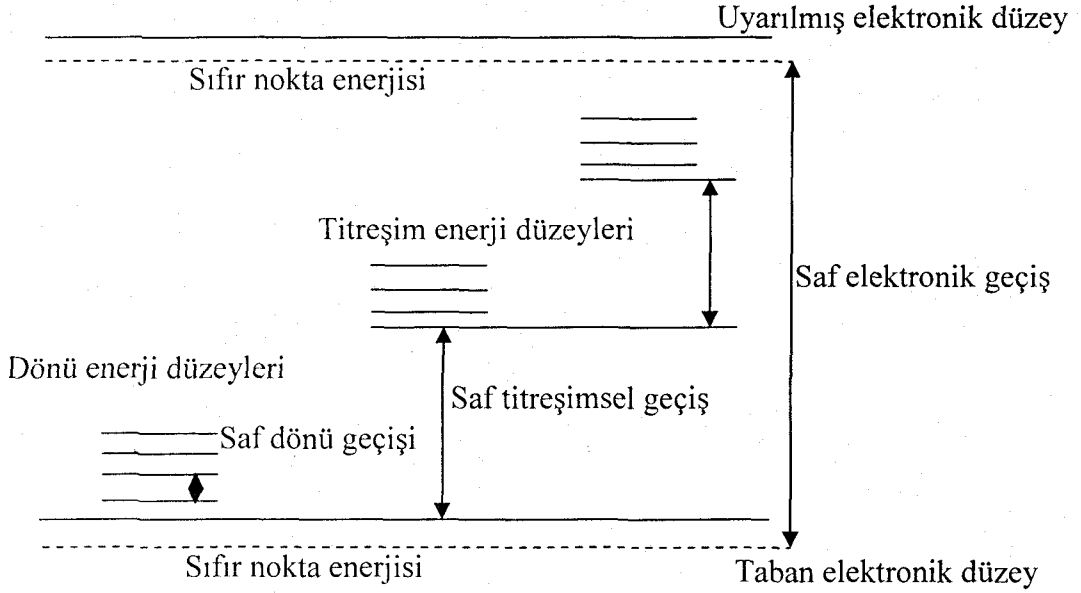
şeklinde yazılabilir (4). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{elek}} + \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dönü}} \quad [1.3]$$

ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6 \quad [1.4]$$

şeklinde verilir (5).



Şekil 1.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

Denklem (1.3) ifadesi ile verilen enerjilerden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Bu çalışmada molekülün titreşim enerjileri incelenmiştir.

1.1.1. Harmonik osilatör

Bir molekül bağının sıkıştırılma veya gerilme hareketi bir yay hareketine benzetilebilir. Yani herhangi bir molekülün bir bağı için; kütle–yay sistemi olarak bilinen ve Hooke kanununa uyan bir modelleme önerilebilir. Bu model, temel olarak kimyasal bağ boyunca atomların titreşim hareketini tanımlamakta kullanılır. Kütle–yay sisteminde yay kuvveti,

$$F = -kx \quad [1.5]$$

şeklinde yazılabilir. Burada k : kuvvet sabiti ve x : denge konumundan olan uzaklıktır. Bu sistemin potansiyel enerjisi,

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad [1.6]$$

olarak yazılabilir. Böyle bir potansiyel enerji eğrisi Şekil 1.2 de görüldüğü gibi paraboliktir. Kuvvet sabiti,

$$k = \frac{d^2V}{dx^2} \quad [1.7]$$

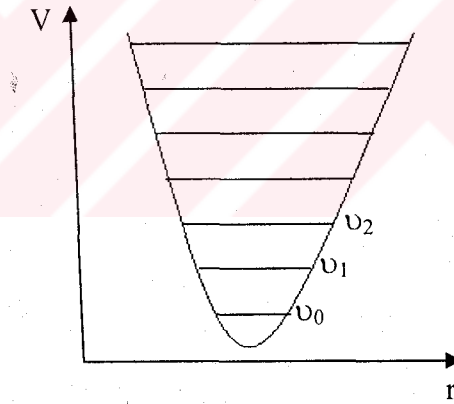
titreşimin frekansı,

$$\omega_{tit} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad [1.8]$$

basit harmonik titreşicinin titreşim enerjileri,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\omega_{tit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad [1.9]$$

şeklinde belirlenir. Burada v titreşim kuantum sayısı olarak adlandırılır. Denklem (1.9) ifadesinden görüldüğü gibi moleküllerin hiç bir zaman titreşim enerjisi sıfır olamaz. Bunun nedeni atomlar birbirlerine bağlı oldukları için tamamen durgun olamazlar. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) dahi minimum enerji $1/2h\omega_{tit}$ sıfır nokta enerjisi ile titreşecektir.



Şekil 1.2. Harmonik osilatörün potansiyel enerji uzaklık grafiği

1.1.2. Anharmonik osilatör

Gerçek bir molekülün hareketi tamamen basit harmonik hareket kurallarıyla tanımlanamaz. Çünkü gerçek molekül bağları Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildir. Gerçek bir molekülün Şekil 1.3 te görüldüğü gibi yüksek enerji değerlerinde, titreşim enerji seviyelerinde süreklilik ortaya çıkmaktadır. Bu durum atomlar arası bağın bir enerji değerinden sonra kırılması anlamına gelir. Küçük titreşimler için basit harmonik salıncı modeli kullanılabilir. Ancak büyük sıkışma ve

gerilmeler için hareket ifadeleri çok karışıktır. Bu durumda gerçek bir sistem Morse potansiyeli ile açıklanır.

$$V(x) = hcD(1 - e^{-ax})^2 \quad [1.10]$$

Burada, h: Planck sabiti, c: ışık hızı, a: moleküller için bir sabit ve D_e : ayrışma enerjisini göstermektedir.

$$a = \left(\frac{k}{hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [1.11]$$

şeklinde verilir. Anharmonik titreşici için kuantumlu titreşim enerjileri,

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\chi\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad [1.12]$$

olarak yazılır. Bu eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise ilk anharmonik katkıya karşılık gelmektedir. Burada v : titreşimsel kuantum sayısı, ω_e : dalgasayısı, χ : anharmoniklik sabitidir. Bir molekülde $v = 0$ durumu titreşimsel olarak taban enerji durumuna, $v \geq 1$ durumu ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji durumlarına karşılık gelir. $v:0 \rightarrow 1$ geçişine temel geçiş, $v:0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$ geçişlerine ise üstton geçişleri olarak tanımlanır. Denklemin (1.12) ifadesi düzenlenecek olursa,

$$\frac{E_v - E_0}{hc} = v\omega_e - \chi\omega_e (v^2 + v) + \dots \quad [1.13]$$

yazılabilir. Bu ifadeden hareketle temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalgasayısı,

$$\bar{\nu} = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad [1.14]$$

ifadesi ile verilebilir.

Bir molekülün atomları arasındaki etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji değerleri ile ifade edilmektedir. Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa,

$$V = V_{q_0} + \sum_i \frac{\partial V_i}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots \quad [1.15]$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} E_{ij} q_i q_j + \frac{1}{16} \sum_{i,j,k} F_{ijk} q_i q_j q_k + \dots \quad [1.16]$$

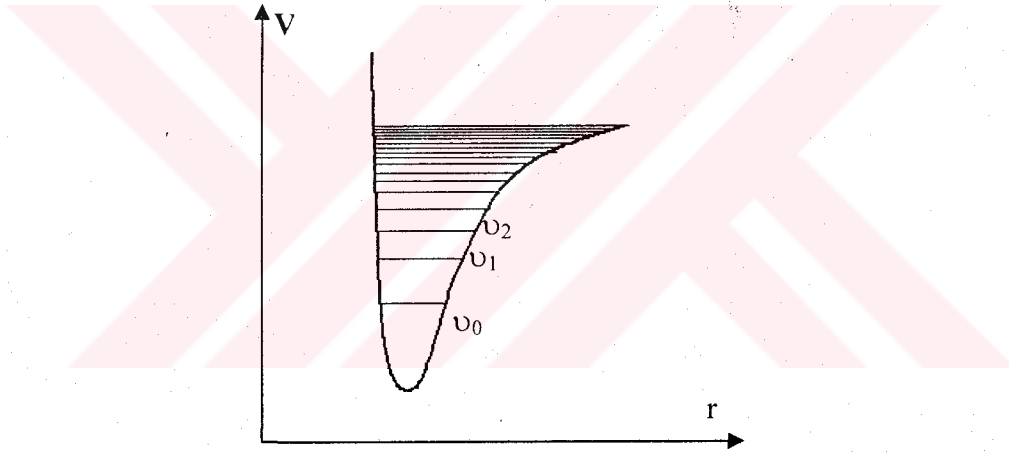
ifadesi ile verilmektedir. Burada;

$$F_{i,j} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad [1.17]$$

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalgasayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad [1.18]$$

ifadesi ile verilir. Denklem (1.16) daki 2. terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir (5,6).



Şekil 1.3. Anharmonik osilatör için potansiyel enerjinin uzaklığa bağlılığı.

Çizelge 1.2. İnfrared yöntemler kullanılarak bazı moleküller için elde edilmiş veriler.

Molekül	Titreşim (cm) ⁻¹	Anharmonik sabiti (χ)	Kuvvet sabiti (N/m)	Atomlar arası Uzaklık (Å°)
HF	4318,5	0,0218	966	0,0927
HCl	2990,6	0,0174	516	0,1274
HBr	2649,7	0,0171	412	0,1414
HI	2309,5	0,0172	314	0,1609
CO	2169,7	0,0061	1902	0,1131
NO	1904	0,0073	1595	0,1151

1.1.3. Molekül titreşim türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine işaretleme adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri temel titreşimlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 1.4'te verilmiştir (7, 8). Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri:

1. Gerilme Titreşimi (*Stretching*): Bağın eksenini doğrultusunda uzaması veya kısalması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısalması simetrik gerilme titreşimidir. Asimetrik gerilme titreşimi ise, bağların biri uzarken diğeri kısalır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür, bağ gerilme titreşimleri ν_s , ν_{as} ile gösterilir (Şekil 1.4.a–1.4.b).

2. Açık Bükülme Titreşimleri (*Bending*): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişme hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir (Şekil 1. 4. c).

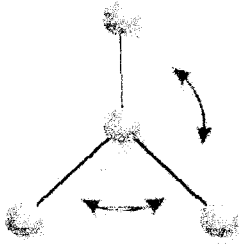
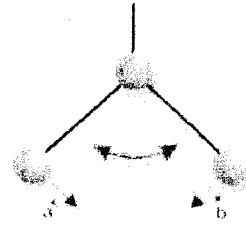
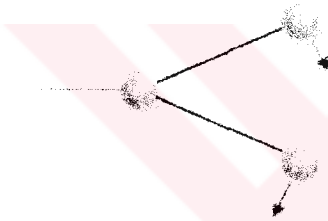
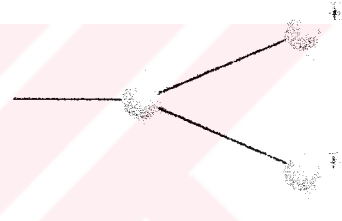
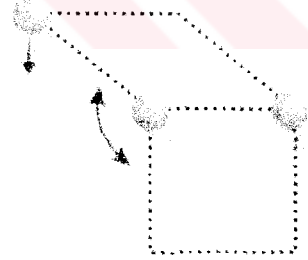
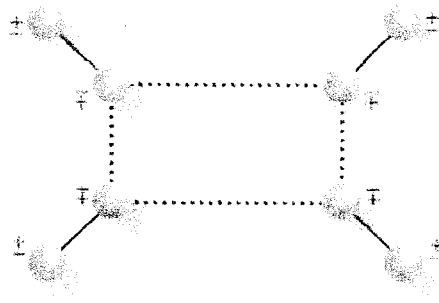
Açık bükülmenin özel şekilleri ise;

a. Makaslama (*Scissoring*): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir ve δ_s ile gösterilir (Şekil 1. 4. d).

b. Sallanma (*Rocking*): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atomlar arasındaki açının yer

değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez ve ρ_r ile gösterilir (Şekil 1. 4. e).

- c. Dalgalanma (*Wagging*): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumundan düzlemsel olarak bulunur iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir (Şekil 1. 4. f).
 - d. Kıvrırma (*Twisting*): Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Buradan bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir (Şekil 1. 4. g).
3. Burulma (*Torsion*): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir (Şekil 1. 4. h).
 4. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (*Out of plane bending*): Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir (Şekil 1. 4. ı).

(a) Simetrik gerilme ν (b) Asimetrik gerilme ν_{as} (c) Açık bükülmesi δ (d) Makaslama δ_s (e) Sallanma ρ_r (f) Dalgalanma w (g) Kivırma t (h) Burulma τ (i) Düzlem dışı açı bükülmesi γ

Şekil 1.4. Moleküler titreşim türleri

2. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır.

2.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemindeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder (9).

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır (10);

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
a: Gerilme, b: Açık bükülme, c: Burulma, d: Düzlem dışı açı bükülme.
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
a: Van der Waals etkileşimleri, b: Elektrostatik etkileşimler.

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{str} = \frac{1}{2} k (b - b_0)^2 \quad [2.1]$$

şeklinde verilmektedir. Burada k: kuvvet sabiti, b_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve b: gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{bend} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad [2.2]$$

şeklinde verilmektedir. Burada, k_0 : açılı bükülme kuvvet sabit, θ_0 : denge durumundaki açılı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{tors} = \frac{1}{2} k_{\phi} (1 + \cos(n\phi - \phi_0)) \quad [2.3]$$

şeklinde verilmektedir. k_{ϕ} : kuvvet sabit, ϕ : burulma açısı, ϕ_0 : denge burulma açısı ve n : periyodiklikler.

Van der Waals etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad [2.4]$$

şeklinde verilmektedir. Burada A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim ve r_{ij} : i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşim,

$$E_{elec} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad [2.5]$$

şeklinde verilmektedir. Burada ϵ : dielektrik sabiti, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirlerine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçük gözlenir (çiftleşme ile oluşan etkileşimler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimlerdir).

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{toplaml} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{elec} \quad [2.6]$$

Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : aç bükölme enerjisi, E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerji, E_{elec} : elektrostatik enerji terimidir (9, 11).

2.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisini ve diğör büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad [2.7]$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar değışik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir. Bu metotlar, yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılabilir.

2.2.1. Yarı deneysel metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardandır.

2.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değıerlere ihtiyaç duymaz (12).

1969 yılında Pulay tarafından klasik çalışma başlamıştır. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında

gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP₂) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır (13,14). Bu yöntem birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesapları kullanarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bumak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 2.1. de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması

Türev	Hesaplanabilen Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, Molekülün geometrisi, Karalı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, Titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, Harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri ve Harmonik yaklaşımda Raman şiddetleri

Burada E_e: Toplam enerji, R: Atomik koordinatlar, ε: Elektrik alan bileşenine karşılık gelir (13).

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, Kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir (15). Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [2.8]$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşim olarak da tanımlanır) ve $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş-tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimlerine karşılık gelir ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Atomik birimler cinsinden Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^C = -0,4$, $E^X = -12$ atomik birim hartree dir. (1 hartree $H = 27,192$ eV dir) (12, 16).

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate almaz.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir.

- Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu tanımlar.

- Homojen elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.
- Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı DFT’ de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ’e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir (12, 16). Bu çalışmada fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır.

2.4. Enerji Fonksiyonlarının İncelenmesi

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN, ...

2.4.1. Nükleer çekim fonksiyonu

$$E^I = -\sum Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad [2.9]$$

Z_a : nükleer yük, R_a ’da sabitlenmiş bir a . çekirdek ile elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli ve N toplam çekirdek sayısıdır (12, 17, 18).

2.4.2. Coulomb fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad [2.10]$$

ifadesi ile verilir.

2.4.3. Hartree kinetik fonksiyonu (H)

Hartree, Bir atomdaki i . elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak Ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı kullanılarak, toplam kinetik enerjiyi her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak verilebileceğini gösterdi.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Psi_i(\vec{r}) \Delta^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad [2.11]$$

Tek elektronlu sistemler dışında bu yaklaşım bize tam olarak doğru kinetik enerjiyi vermez. Bunun nedeni elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler (12, 17, 18).

2.4.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu (F)

Hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesine uymaz. Fock tarafından, bu eksikliğin ortadan kaldırmak için dalga fonksiyonu antisimetrik olarak düşünüldü. Bu düzeltme, Fermi düzeltmesi veya Fock değiş tokuşu olarak bilinir. Bu düzeltme enerjisi,

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad [2.12]$$

ifadesi ile verilir. Burada Ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümünde invarianttır (12, 17, 18).

2.4.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu (TF)

Thomas ve Fermi, homojen elektron gazı modelinde kinetik enerji için yeni bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad [2.13]$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerin H28 modelinden yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir (12, 17, 18, 19).

2.4.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu (D)

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile homojen dağılımı varsayımı altında Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad [2.14]$$

ifadesi ile verilebileceğini gösterdi. E_{TF27}^X ve E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denir.

Bu gün kullanılan yoğunluk fonksiyon teorisi DFT'nin temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn, yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler. Fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir (20, 21).

DFT'de toplam enerji, yoğunluğun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad [2.15]$$

Hohenberg ve Kohn, E^{XC} ifadesini tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini gösterdi. Pratikte E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad [2.16]$$

Burada ρ_α : α spin yoğunluğunu, ρ_β : β spin yoğunluğunu ρ : toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir. E^{XC} ise aynı-spin etkileşmelerine karşılık gelen değiş-tokuş ve karışık-spin etkileşmelerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad [2.17]$$

$$E^X[\rho] = E^X[\rho_\alpha] + E^X[\rho_\beta] \quad [2.18]$$

$$E^C[\rho] = E^C_{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E^C_{\beta\beta}[\rho_\beta] + E^C_{\alpha\beta}[\rho_\beta, \rho_\alpha] \quad [2.19]$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. Denklem (2.17) de $E^X[\rho]$ terimi değiş tokuş fonksiyonu, $E^C[\rho]$ ise korelasyon fonksiyonu adını alır. Bu fonksiyonları iki kısımda inceleyebiliriz.

- Yerel (lokal) fonksiyonlar, sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır.
- Gradyent - düzeltmeli fonksiyonlar, ise ρ 'ya ve $\bar{\Delta}\rho$ 'ya bağlıdır.

Denklem (2.17) ifadesindeki değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ifadesi daha detaylı incelendiğinde: Homojen elektron gazı için değiş tokuş enerjisini tanımlar. Ancak bu tanım moleküler sistemleri tam olarak açıklamakta yetersiz kalır. Becke LDA değiş tokuş fonksiyonunu göz önüne alarak gradyent-düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyonunu,

$$E^X_{Becke88} = E^X_{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad [2.20]$$

şeklinde düzeltti. Burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\Delta}\rho|$, γ : Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunan asal gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjileri ile karşılaştırılarak seçilmiş bir parametredir. Becke fonksiyonu yerel LDA değiş tokuş fonksiyonunda çok eksiklikleri düzeltmektedir (22).

2.4.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu (VWN)

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisine göre daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) homojen elektron gazının korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetmiştir. Homojen elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi;

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad [2.21]$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifade de kullanılan kısaltmalar ise;

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}, \quad x = r_s^{1/2}, \quad X(x) = x^2 + bx + c, \quad Q = (4c - b^2)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise

$A=0,0621814$, $x_0=-0,409286$, $b=13,0720$ ve $c=42,7198$

olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi;

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad [2.22]$$

eşitliği ile verilebilir. VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat daha fazla vermektedir (17, 19, 23).

2.4.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu (LYP)

Lee-Yang-Parr korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Michlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde düzenlendi. LYP korelasyon enerjisinin Michlich formu,

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left\{ \begin{aligned} & 2^{11/3} C_F \left(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3} + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right) \\ & - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \\ & - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \end{aligned} \right\} \quad [2.23]$$

şeklinde verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi Helyum atomundaki verilerinden türetilen dört tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir. Ancak tam olarak doğru sonuçlar elde edilememektedir (24, 25).

2.5. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi ve korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. Fakat kinetik enerji ifadesi için

uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir. Fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılarak karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

2.5.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi (E_{XC}) için aşağıdaki karma modeli önermiştir,

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad [2.24]$$

burada c 'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{XC} + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad [2.25]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $c_0=0,2$, $c_1=0,7$ ve $c_2=0,8$ katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad [2.26]$$

olarak elde edilir (26).

Bu modeller incelendiğinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen sonuçlar tam değildir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir (12, 17, 19).

2.6. Temel Setler

Bu kısımda hesaplamalarımızda kullandığımız atomik setler ile ilgili temel bilgiler vereceğiz.

Temel set, atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir molekülün atomlardan oluşumu aynı veya ayrı cins atomların bir araya gelmesi ile oluşur. Bu oluşan molekül orbitallerinin farklı cins atomlar molekül yapıda benzer özellikler gösterir. Bu nedenle atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilir.

$$\Psi = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu} \phi_{\mu} \quad [2.27]$$

Burada Ψ : moleküler orbital, c_{μ} : moleküler orbital açılım katsayıları ve ϕ_{μ} : atomik orbitallerin temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Temel fonksiyonlar

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad [2.28]$$

şeklinde gaussian-tipi atomik fonksiyonlar seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α , ℓ , m ve n ye bağlı bir sabittir. s , p ve d moleküler orbitaller için gaussian-tipi fonksiyonların bazıları aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad [2.29]$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad [2.30]$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2} \quad [2.31]$$

Bu ifadeler ilkel gaussianlar olarak adlandırılmaktadır. Sınıflandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad [2.32]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad [2.33]$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu hesaplamalarında temel sorun, $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır. Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazılarını kısaca verelim.

- Minimal temel set: Herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin,

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

- Split valans temel seti: Her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha fazla temel fonksiyon olarak tanımlanır. Örneğin,

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'

Burada işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setler minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez.

2.6.1. Polarize temel set ve 6-31 G* temel seti

Bir atomun taban durumunu ne kadar iyi tanımlanabilirse, elde edilecek hesaplamalar ile deneysel değer o kadar iyi uyuşacaktır. Bunun için elektronların bulundukları orbitaller tanımlanırken uygun açısal momentumu orbitallere eklemek suretiyle orbitalin şekli değiştirilmelidir. Örneğin polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını (orbitallerini) göz önüne alır. Şu şekilde 4-21G* (4-21 G(d)), 6-31 G* (6-31 G(d)) tanımlanır. Hidrojen atomunda p orbitali için temel setler 6-31G** (6-31 G(d,p)) şeklinde verilir (27). Hesaplamalarımızda kullanılan 6-31 G* temel seti ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}'(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k' g_s(\alpha_k', \vec{r}) \text{ ve } \phi_{1s}''(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k'' g_s(\alpha_k'', \vec{r}) \quad [2.34]$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, \vec{r}) \quad [2.35]$$

$$\phi_{2s}'(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k} g_s(\alpha_k, \vec{r}) \quad [2.36]$$

$$\phi_{2px}'(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{2p,k} g_{px}(\alpha_{2k}', \vec{r}) \quad [2.37]$$

$$\phi_{2s}''(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k}'' g_s(\alpha_{2k}'', \vec{r}) \quad [2.38]$$

$$\phi_{2px}''(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{2p,k}'' g_{px}(\alpha_{2k}'', \vec{r}) \quad [2.39]$$

olarak yazılabilir. 5 tane d-tipi gaussian fonksiyonu vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, xy, x^2 - y^2) \exp(-\alpha_d r^2) \quad [2.40]$$

karbon ve azot atomları için d orbitali sözde bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır. Yani,

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \quad [2.41]$$

ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (28, 29, 30).

Çizelge 2.2. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31 G* temel fonksiyonuna ait sabitler

Hidrojen atomu için						
α'	d'	α''				
1,300773	3,349460	1,219492				
1,962079	2,347270					
4,445290	8137573					
Karbon atomu için						
α_l	d_{1s}	α_2'	d'_{2s}	d'_{2p}	α''	α_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039387	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,286663	4,679413					
3,163927	3,623210					
Azot atomu için						
α_l	d_{1s}	α_2'	d'_{2s}		d'_{2p}	α_d
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2,322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

2.7. Geometrik Optimizasyon

2.7.1. Minimizasyon yöntemleri

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Başlangıç geometrisini doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar,

1. X-ray veri tabanları kullanmak.

2. Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak.
3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek.
4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek.

Bu şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir f fonksiyonu tanımlanır. Bu f fonksiyonu $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$ değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$

veya $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$ şartını sağladığı noktalardır.

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

1. Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemi; Bu metotlar $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ bağıntısını kullandığı için birinci türev metotları olarak bilinir..
2. Newton-Raphson yöntemi; Bu metot $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir.

2.7.2. Steepest descent yöntemi

Steepest Descent Minimizasyonu; girilen geometriye bağlı olarak koordinat sistemindeki atomların yerlerindeki küçük yer değiştirmeleri kullanarak giriş geometrisi oluşturulur. Bu işlem her defasında atomların bağlı bulunduğu koordinat sistemleri için tekrar edilir. Belirlenen enerji değerine gelinceye kadar sistem hesaplamaya devam eder.

2.7.3. Gradyent yöntemi

Gradyent metodu fonksiyonun birinci türevini kullanarak bir sonraki iterasyonda fonksiyon hakkında bilgiler depolar. İlk iterasyonlarda elde edilen veriler ile daha sonraki iterasyonda elde edilen veriler karşılaştırılarak bir yaklaşım sağlanır. Bu

yöntemde minimizasyon işleminde tanımlanan vektörün farklı yönlerde hesaplama yapmak için ardışık olarak birbirini izleyen her adımda minimum enerji durumuna yönelmesi sağlanır.

2.7.4. Powel yöntemi

Powel metodu gradyent metodundan daha küçük bir algoritmadır. Powel metodu birbirine yakın değerler bulmada kullanılan hızlı bir metottur. Powel algoritması kullanılırken dikkatli olunması gerekir. Çünkü burulma açılarında ve uzun mesafelerde modifiye edilmelidir. Powel metodunu kullanmadan önce konformasyonel analiz yapılması gerekmektedir. Konformasyon düşük enerji durumu ile değiştirilmelidir. Bu durumda Gradyent metodu ile aynı sonuçları verebilir.

2.7.5. Newton–Raphson yöntemi

Newton–Raphson Minimizasyon metodunda temel olarak ikinci türev kullanılır. Gradyente ek olarak potansiyel enerji fonksiyonunun bükülme yönüne bakar. Eğer bükülme yönünde ikinci türev negatif (-) ise minimuma doğru ilerliyordur. Newton–Raphson metodu diğer metotlar ile karşılaştırıldığında yüksek verimli bir metottur.

Küçük moleküllerin moleküler mekanik hesaplamalarında Newton–Raphson metodu kullanılır. Bunun nedeni küçük sistemlerde depolama ihtiyacı ve hesaplama süresi bakımından sorunlar ortaya çıkmaz. Bir çok molekülde Moleküler Mekanik hesaplamalarında dahi Newton–Raphson Metodu yerine Steepest Descent Metodu gibi metotlar tercih edilir. Bunun nedeni Newton–Raphson metodu, küçük moleküller için moleküler mekanik hesaplamalar kullanılabilir. Ancak elektronun kütlelerini hesaba katan Elektronik Yapı Teorisi hesaplamalarında Newton–Raphson Metodu kullanılmaz.

Sonuç olarak; Newton–Raphson metodu ve Powel metodu hesaplamalar için kullanışlı değildir. Bu metotların yerine Gradyent metodu veya Steepest Descent metodu kullanılmalıdır.

Çizelge 2.3. Steepest Descent metodu ile Gradyent metodunun karşılaştırılması

Metot	Ortalama gradyent <1 kcal A ⁻²		Ortalama gradyent <0.1 kcal A ⁻²	
	Hesaplama Süresi (s)	İterasyon Sayısı	Hesaplama Süresi (s)	İterasyon Sayısı
Steepest Descent	67	98	1405	1893
Gradyent	149	213	257	367

Çizelge (2.3)'te Steepest Descent metodu ile Gradyent metodu hesaplama süresi ve iterasyon sayısı bakımından birbiriyle kıyaslanmıştır. Ölçüt olarak belirlenen minimum gradyent eğer kaba değer olarak kullanılacak olur ise iterasyon sayısı ve hesaplama süresi bakımından Steepest Descent metodu Gradyent metoduna göre daha kullanışlıdır. Oysa ölçüt olarak daha küçük bir gradyent değeri kullanılacak ise bu metodun hesaplama süresi ve iterasyon sayısı Gradyent metoduna göre çok fazla olmaktadır. Bu nedenle Gradyent metodu daha hassas hesaplama yapabilmekte ve minimum enerjideki geometrik yapıyı daha iyi tahmin edebilmektedir (9, 11).

2.7.6. Gradyent metodu (Kuvvet metodu)

Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometri oluşturularak başlar. Bir koordinat sistemindeki atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlılığı sonucuna varılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki "*potansiyel enerji yüzeyi*" olarak tanımlanır.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.1 de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta X_m ile gösterilmiştir.

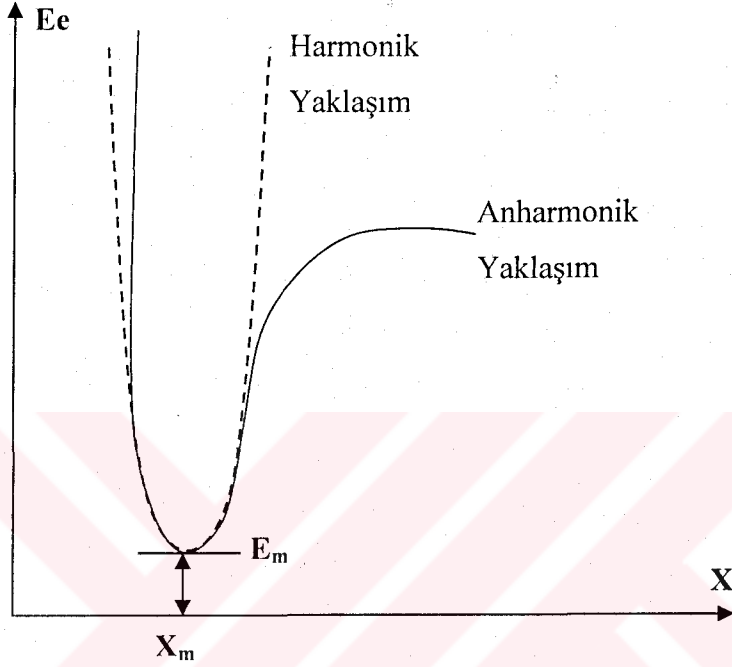
Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad [2.42]$$

Burada G: enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = G \equiv k \quad [2.43]$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.

Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır ve bu tanımdan yararlanılarak denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Çok parçalı sistemler için Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m) + G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad [2.44]$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([\underline{x}_1 - \underline{x}_1^m], [\underline{x}_2 - \underline{x}_2^m], \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad [2.45]$$

olarak ifade edilir. Burada $\underline{x} - \underline{x}^m$: yer değiştirme vektörü ve G: elemanlarını köşegen ve köşegen dışı kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisidir.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1 x_2} & \dots & \dots \\ \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad [2.46]$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve $x_2^m \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili değerlerdir. Hesaplamalarda önce gradyent vektörü g hesaplanır

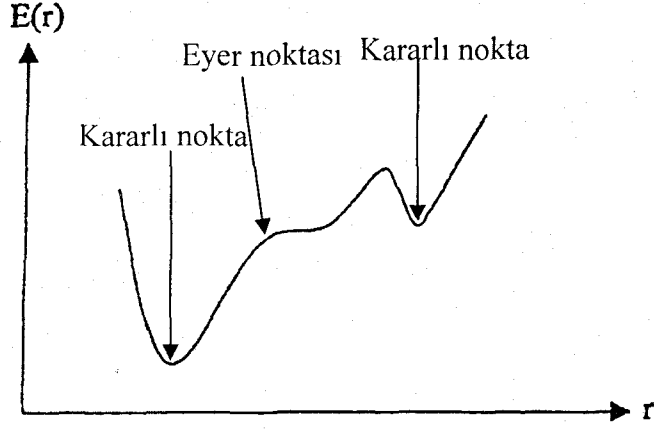
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad [2.47]$$

daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad [2.48]$$

Çünkü Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir. Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bir çok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için bir çok farklı minimumlar bulunabilir ve bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalar eyer noktaları olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken geçiş yapıları hesaplanabilir. Ancak bu çalışma için minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır.

Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktalarındaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar denilir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur (12, 13, 31).

2.8. Hesaplama Metodu: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu kısımda Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığını inceleyeceğiz.

Bir moleküler orbital ψ_i , Denklem (2.27) ile tanımlanmıştır. Toplam elektron yoğunluğu,

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad [2.49]$$

şeklinde verilir. Denklem (2.27) ve (2.49) ifadelerin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setler,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad [2.50]$$

olarak elde edilir. Burada

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad [2.51]$$

yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{xc} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad [2.52]$$

şeklinde kapalı formda verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{xc}(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \quad [2.53]$$

ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap,

$$v^{xc} = \frac{\partial f}{\partial\rho} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial\rho^x} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial\rho^y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial\rho^z} \quad [2.54]$$

ile elde edilir. Burada $\rho^x = \frac{\partial\rho}{\partial x}$, $\rho^y = \frac{\partial\rho}{\partial y}$, $\rho^z = \frac{\partial\rho}{\partial z}$

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,Ks}\psi_i \quad [2.55]$$

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i aşağıdaki tek elektron denklemlerinin çözümünden elde edilir. Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Denklem (2.8) numaralı enerji ifadesindeki her bir enerji yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilerek yeniden düzenlenirse,

$$\sum_v^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad [2.56]$$

denklem seti elde edilir. Burada ε_i dolu orbitaller için tek elektron enerji özdeğerleri ve $S_{\mu\nu}$: çakışma matrisi olarak tanımlanır.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad [2.57]$$

Kohn-Sham operatörü, (Fock tipi bir matris)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad [2.58]$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad [2.59]$$

$J_{\mu\nu}$ Coulomb matrisi olup,

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}') \phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad [2.60]$$

ifadesi ile verilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve korelasyon kısmı,

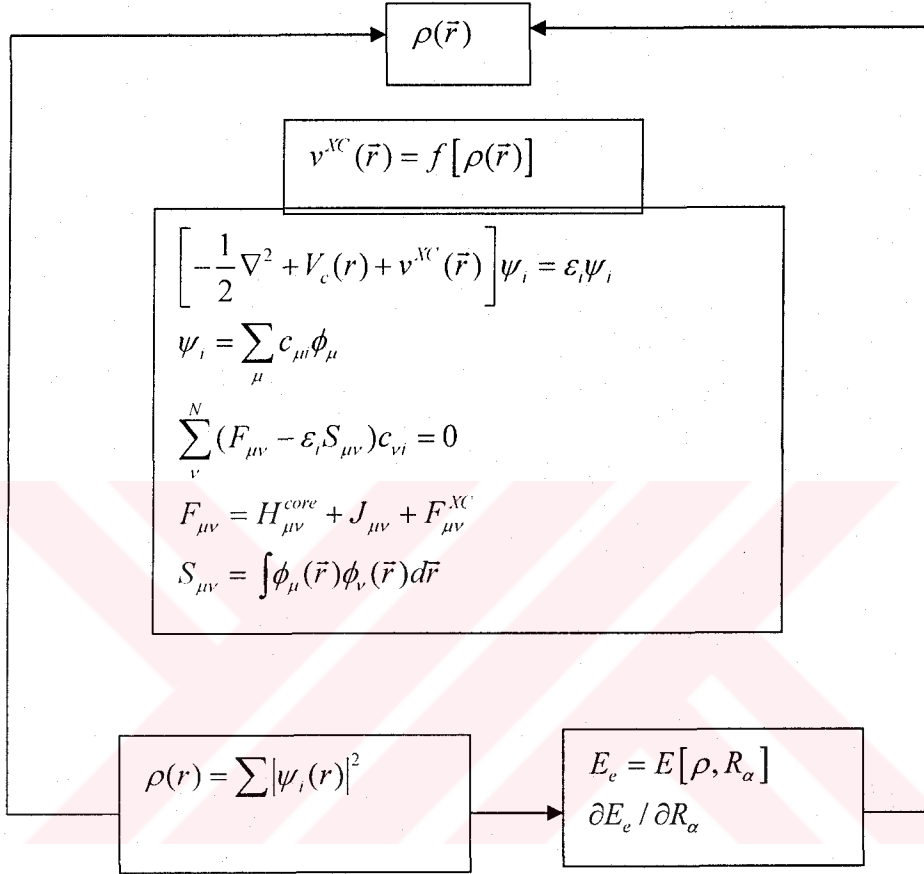
$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \phi_{\mu} \phi_{\nu} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_{\beta} \right) \cdot \nabla (\phi_{\mu} \phi_{\nu}) \right] d\vec{r} \quad [2.61]$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadeden hareketle $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ ifadeleri aynı şekilde türetilebilir. Bu matris elemanları ile Denklem (2.54) v^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir. Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta Denklem (2.8) ifadesinden Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) + E^{XC} \quad [2.62]$$

elde edilir. Bu form kullanılan E^{B3LYP} modelidir.

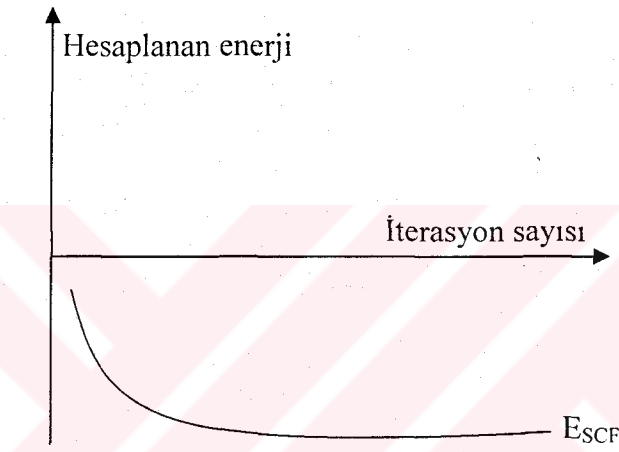
Molekölün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde, SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntemi şematik olarak gösterimi,



Şekil 2.3. SCF ve DFT metodlarının enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı.

1. Yaklaşık bir molekülün orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarına dayanır. Elektron yoğunluğu bu tahmini molekül orbitalden hesaplanarak giriş değeri olarak girilir.
2. Bu giriş değerinden, tahmini enerji ifadesi, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$ hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesap edilir. Daha sonra karakteristik denklemden ϵ_i ve c_{vi} hesap edilir.
3. Bu hesaplamanın sonuçları yeni veriler olarak girilerek c_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.
4. Bu başlangıç değeri kullanılarak SCF çevirimi yeniden başlatılarak, elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$, ϵ_i , c_{vi} , E_e , $\frac{\partial E}{\partial R}$ yeniden hesaplanır. Bu işlem

hesaplanan büyüklüklerin bir önceki değerle hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye gelinceye kadar döngü devam eder. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 2.3 de verilmiştir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir değere yaklaşıncaya enerji kendi tekrar eden düz bir çizgi şeklini alır. Hesaplama bu seviyede kesilerek SCF iterasyonu durur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.4 ile verilmiştir (31, 32).



Şekil 2.4. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması .

2.9. Normal Koordinat Analizi

Normal koordinat analizini kullanarak moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyebiliriz. Bu yöntemde

- Molekülün nokta grubu belirlenir.
- Normal modların kaç farklı simetri türüne sahip olduğu belirlenir.
- Bu simetri türlerine ait titreşim sayıları belirlenir.
- Molekülün özelliğine göre titreşim türlerinin IR ve Raman aktiflikleri belirlenir.
- Titreşim frekansları hesaplanır. Bu hesaplama moleküllere ait kuvvet sabitleri hesaplanarak yapılır. Bu hesaplama Wilson GF metodu kullanılarak yapılacaktır.

2.9.1. Wilson GF metodu

İki atomlu bir molekülde, molekülün titreşimi iki atomu birleştiren moleküler bağ boyunca oluşur. Ancak çok atomlu bir molekül için durum oldukça karmaşıktır. Moleküllerin titreşimini incelerken her bir atomun hareketinden kaynaklanan kinetik enerji ve atomlar arası etkileşmelerin sonucu oluşan potansiyel enerjiyi göz önüne almak gerekir. Lagrange hareket denkleminde kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadelerini kullanarak karakteristik denklem elde edilmelidir.

Moleküllerin titreşimlerinin incelenirken bir çok koordinat sistemi kullanılır. Bu titreşim koordinatları; kartezyen koordinat, iç koordinat, doğal iç koordinatlar, normal koordinatlardan oluşur. Farklı koordinat sistemleri kullanılmasının nedenleri şunlardır;

- Kinetik enerji kartezyen koordinatlarda yazıldığında titreşim şekillerini çizmek daha kolaydır.
- Ancak potansiyel enerji kartezyen koordinatlarda ifade edildiğinde çok karmaşık etkileşim terimleri ortaya çıkar. Bu hesaplamaları kartezyen koordinatlarda yapmak neredeyse imkansızdır, Ancak bu işlemi iç koordinatlarda yapmak oldukça kolaydır. Çünkü iç koordinatlarda molekülün öteleme ve dönme hareketlerini hesaplamaya gerek kalmaz. Bu ifadelerden kurtulmak için iç koordinatlar kullanmak gerekir. İç koordinatlar kullanılarak moleküle ait kuvvet sabitleri hesaplanır.

N atomlu molekülün kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinatlarda,

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad [2.63]$$

olarak yazılabilir. Kütle ağırlıklı genelleştirilmiş koordinatlar

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad [2.64]$$

olarak verilir. Kinetik enerji ifadesi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad [2.65]$$

şeklinde yazılır. Potansiyel enerji ise,

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3n}) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad [2.66]$$

şeklinde yazılır. Moleküle ait titreşimlerin hesaplanmasında normal koordinatlar kullanılır. Bu koordinat sisteminde, yer değiştirme koordinat (q_i), normal koordinat Q şeklinde ifade edilecektir. Yani

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad [2.67]$$

olarak verilir.

$$Q_i = Q_i^0 \sin(2\pi\nu_i t + \phi) \quad [2.68]$$

Burada, ν_i : normal titreşimdeki normal koordinatın zaman ile değişimi ve ϕ faz farkı olarak verilir.

N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, molekülün $3N-6$ temel titreşim modu bulunur. Normal titreşimlerden her biri diğerinden bağımsız olarak hesaplanır. Bir normal titreşimin nasıl hesaplandığını görelim. Başlangıç şartları ($Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 \neq 0, Q_3^0 \neq 0$) şeklinde alındığında Denklem (2.67) ifadesi;

$$q_k = B_{k1} Q_1 = B_{k1} Q_1^0 \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) \quad [2.69]$$

$$q_k = A_{kl} \sin(2\pi\nu_l t + \phi_l) \quad [2.70]$$

şeklinde yazılabilir. Bir titreşim modunda bütün atomlar aynı frekansta ve aynı fazda titreşir. Bu nedenle Denklem (2.67) ifadesi bütün k 'lar için geçerlidir.

Bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar ve bunlardaki değişimler ayrı bir koordinat olarak seçilebilir. Bu koordinatlar iç koordinatlar olarak tanımlanır ve R ile gösterilir.

$$R = BX \quad [2.71]$$

Burada, B : dönüşüm matrisi, R : iç koordinat matrisi, X : kartezyen koordinat matrisi olmak üzere iki koordinat arasında dönüşümü yapılabilir.

Wilson; potansiyel ve kinetik enerji ifadelerini Denklem (2.64) ve Denklem (2.66) ifadelerini kullanarak aşağıdaki şekilde vermiştir.

$$2V = R^l F R \quad [2.72]$$

$$2T = R_i G^{-1} R' \quad [2.73]$$

Burada R^l : İç koordinat matrisinin transpozu, R' : İç koordinat matrisinin türevi, G : Kinetik enerji matrisi, F : Kuvvet sabiti matrisi olarak tanımlanır.

$$F = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \cdots & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad [2.74]$$

$$G = B M^{-1} B' \quad [2.75]$$

M^{-1} matrisi moleküldeki i . atomun kütlesi m_i olmak üzere $\mu = 1/m_i$ tanımlaması yapıldığında

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_1 & & & & \\ & \mu_1 & & 0 & \\ & & \mu_1 & & \\ & & & \mu_2 & \\ & 0 & & & \ddots \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & \mu_N \end{bmatrix} \quad [2.76]$$

olarak verilmektedir.

Elde edilen bu sonuçlardan sonra Lagrange hareket denklemleri iç koordinatlarda,

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial T}{\partial R'_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_k} = 0 \quad [2.77]$$

olarak yazılır. Karakteristik denklem aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\begin{vmatrix} \sum G_{11} F_{11} - \lambda & \sum G_{11} F_{12} & \cdots \\ \sum G_{21} F_{11} & \sum G_{22} F_{12} - \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \equiv |GF - E\lambda| = 0 \quad [2.78]$$

Bu denklemi karakteristik determinant olarak adlandırılır. Burada E : birim matris, G : kinetik enerji matrisinin tersi, F : Kuvvet sabiti matrisidir. Karakteristik denklemin

köklerinden λ hesaplanır. Hesaplanan λ değerinden moleküle ait titreşim dalga sayıları $\bar{\nu}$ hesaplanır (6, 35).

2.9.2. Toplam enerji dağılımı (TED)

Molekülün toplam enerji dağılımı kullanılarak hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği belirlenebilir (34). Bu kısımda moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlemesinin nasıl yapıldığı incelenecektir.

İç koordinatlar (R) ile normal koordinatlar (Q) arasındaki ilişki,

$$R=LQ \quad [2.79]$$

ifadesi ile verilir.. Bu ifade açık formda,

$$\begin{aligned} R_1 &= \ell_{11}Q_1 + \ell_{12}Q_2 + \dots + \ell_{1N}Q_N \\ R_2 &= \ell_{21}Q_1 + \ell_{22}Q_2 + \dots + \ell_{2N}Q_N \\ &\vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ R_i &= \ell_{i1}Q_1 + \ell_{i2}Q_2 + \dots + \ell_{iN}Q_N \end{aligned} \quad [2.80]$$

şeklinde yazılabilir. Burada Q_N normal koordinat değerleri ν_N frekansı ile değiştiğinde R iç koordinatlar ayrı $R_1, R_2, \dots, R_i$ frekansı ile değişecektir. Belli bir frekansa karşılık gelen R_i değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur. Q_N 'e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağıl oranları

$$\ell_{1N} : \ell_{2N} : \dots : \ell_{iN} \quad [2.81]$$

ifadesi ile verilir. Genlikler birbirleriyle karşılaştırıldığı zaman genliklerin oranı,

$$GF\ell_N = \ell_N \lambda_N \quad [2.82]$$

şeklinde dir. Burada ℓ_N sütun matrisidir. ℓ_N matrisi $\ell_{1N}, \ell_{2N}, \dots, \ell_{iN}$ elemanlarından oluşur. i: iç koordinatların sayısıdır, G ve F matrisleri biliniyor ise hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadede elde edilebilir.

$$GFL=LA \quad [2.83]$$

Burada Λ : elemanları λ değerlerinin oluşturduğu bir köşegen matristir. Buradan ℓ_{ij} 'lerin oranları elde edilir.

$$G = LL' \quad [2.84]$$

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermektedir (6,35).

Pulay ve Török tarafından toplam enerji dağılımı (TED) şu şekilde karakterize edilmiştir (18). Toplam enerji dağılım matrisi,

$$[TED]_l^k = L_{lk} L_{lk}^{-1} \quad [2.85]$$

olarak tanımlanır. Herhangi bir k titreşim modu için $[TED]_l^k$ değerlerinin toplamı bire eşittir olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle titreşim frekanslarının işaretlemesi toplam enerji dağılımı göz önüne alınarak yapılır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı PED ile de yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuç verdiği kabul edilmektedir (18, 36).

2.10. SQM Metodu

SQM metodunda kullanılan işlem sırası aşağıda verilmiştir.

- Molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir.
- Geometrik optimizasyon ve kullanılacak temel set seçilerek, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevleri alınarak hesap edilir. Bu hesaplama sonucunda molekülün minimum enerjiye sahip geometrisi elde edilmiş olur.
- Molekülün titreşim frekanslarını hesaplamak için geometri optimizasyon sonucunda elde edilen geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen model enerjinin ikinci analitik türevini kullanarak kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metodu ile hesaplanır. Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle uyum sağlaması için uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. 1970 li yıllarda özellikle HF modeli ile

yapılan hesaplamalar kuvvet sabitleri ve titreşim frekanslar ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçları vermiştir (37).

Hesaplanan kuvvet sabitlerini incelediğimizde,

- Teorik hesaplar, gerilme kuvvet sabitlerini sistematik olarak deneysel değerlerden %10-15 büyük hesaplar.
- Teorik hesaplar, bükülme kuvvet sabitleri sistematik olarak deneysel değerlerden %20-30 büyük hesaplar. Program tarafından hesaplanan kuvvet sabitleri deneysel değerler ile karşılaştırıldığı zaman kuvvet sabitlerindeki hata oranı %10-30 arasında değişebilmektedir.

Hesap edilen kuvvet sabitlerindeki hata oranı doğal olarak titreşim frekanslarını etkileyecektir. Deneysel olarak gözlenen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacıyla ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alanda ilk ciddi çalışma Pulay ve Meyer tarafından etilen ve asetilen molekülleri için yaptıkları kuvvet alanı çalışmalarında kullandıkları basit ölçekleme yöntemidir (38). Bu çalışmada hesaplanan değerler ile teorik değerler karşılaştırılarak sabit ölçekleme faktörleri çıkartılmıştır.

Hesaplamalar ile ilgili benzer çalışmalarda eş zamanlı olarak diğer gruplar tarafından yapılmıştır (39). Blom ve Altona tarafından teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi için ölçekleme metodu kullanılmıştır. Bu çalışmada kuvvet sabitlerinin hesabının tümünde farklı ölçekleme metodu kullanmıştır. Örneğin; kuvvet sabitleri ile hesaplanırken; C-C gerilme, C-H gerilme, bükülme, sallanma, burulma ve CH₂ dalgalanma değerlerin her biri için farklı ölçekleme kullanmışlardır. Köşegen dışı kuvvet sabitlerinden elde edilen titreşim hareketleri içinde farklı ölçekleme metodu kullanmışlardır (40). Bugün yapılan çalışmalarda ölçekleme için sistematik bir model geliştirilmiştir. Örneğin, Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* metodları için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişlerdir. Bu şekilde yapılan çalışmalar eş zamanlı yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında ölçekleme metodunda çok daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

SQM yönteminde moleküler geometri doğal iç koordinatlar kullanılarak hesap edilir.

Doğal iç koordinatlarda temel olarak,

- Gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini,
 - Deformasyon koordinatları olarak burulmaları ve bağ açıları hesap edilir.
- Grup teorisi yardımı ile bunun dışında kalan titreşim hareketleri (bükülme ve burulmalar) çizgisel kombinasyonlarından elde edilir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlarda gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörlerinin oluşturulması Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir (16, 37, 42). Ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanır. F_{ij}^{SQM} her hangi bir model ile (HF, DFT, ...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarında ilişki aşağıda verilmiştir.

$$F_{ij}^{SQM} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad [2.86]$$

Burada s_i ve s_j sırası ile i. ve j. doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir. Ölçekleme yöntemi ile hesaplanan değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldığında uyum içinde olması gerekir (41,42,43,44).

P. Pulay ve G. Rauhut tarafından DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu geliştirilmiştir. Bu çalışmada yirmi tane basit organik molekül (C,H,N,O,... içeren) için geometrik optimizasyonu DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak yapılmıştır. Bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı hesaplanarak bu değerler deneysel değerler ile karşılaştırılıp ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda farklı tipte on bir tane ölçekleme faktörü önermişlerdir. Daha sonra orta büyüklükteki 309 tane test molekülüne ait temel titreşim frekansları ve infrared spektrumları incelenerek test edilmiştir. Hesaplamalar DFT/B3LYP 6-31 G* düzeyindeki bir teori ile yapılan frekans hesaplarının deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük olarak hesaplandığını göstermiştir. Bunun temel nedeni anharmonik yaklaşım modelin eksikliği ve molekül geometrisinden kaynaklanan hatalardan ortaya çıkmaktadır (45).

3. HESAPLAMALAR

Bir molekülde, atomların uzaydaki geometrik dağılımı molekülün simetrisini oluşturur. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanları bir grup oluşturur. Simetri elemanlarına simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur. Moleküle ait temel titreşim modları hangi simetri türlerine ait olduğunu ve bu titreşimlerin Infrared ve Raman spektrumlarında gözlenip gözlenemeyeceği grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunu için aşağıdaki yöntemi izlemek gerekir.

1. Molekülün ait olduğu nokta grubunun bulunması.
2. Moleküldeki her bir atoma yerleştirilen koordinat eksenlerinin simetri işlemine göre değişimleri incelenerek her bir simetri işlemine göre bağlı olarak dönüşüm matrislerinin bulunması.
3. İndirgenme formülünden yararlanılır. Bu bağıntı aşağıda verilmiştir. Bu bağıntı ile indirgenmez gösterimlerin türü ve sayısı bulunur.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s m_s \chi(s) \chi_i(s) \quad [3.1]$$

Burada

n_i : i. simetri türündeki titreşim kip sayısı

h: Grubun derecesi

m_s : Sınıftaki simetri işlem sayısı

$\chi(s)$: İndirgenebilen gösterim

$\chi_i(s)$: i. simetri türündeki indirgenemeyen gösterim

Bir molekülde, N: Moleküldeki toplam atom sayısı olmak üzere, 3N tane temel titreşim belirlenir. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartılır. Molekül doğrusal ise 3N-5, doğrusal değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunmaktadır. İndirgenme formülünden bulunan sonuçlarla moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

3.1. Piperidine Molekülü

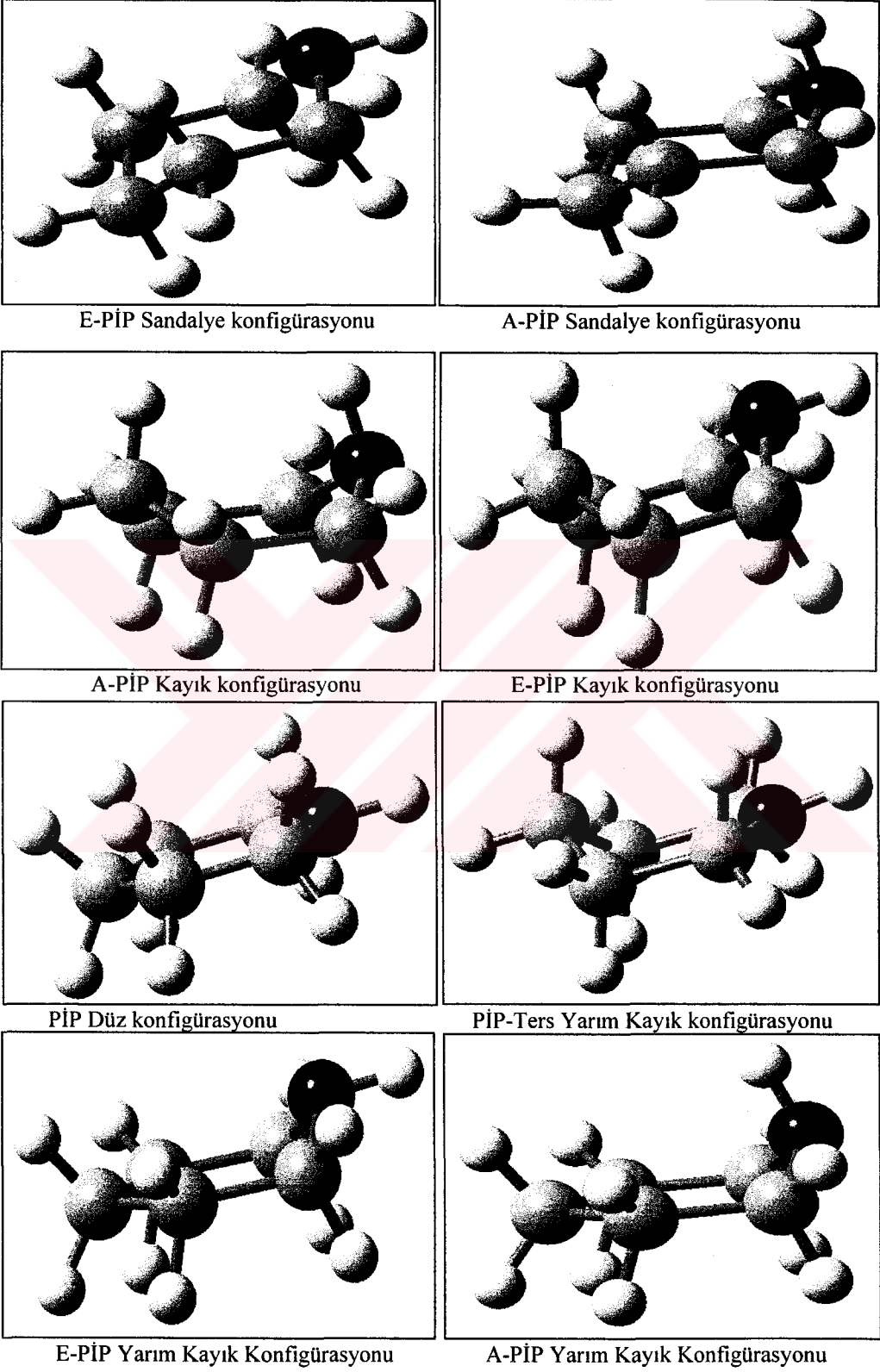
Piperidine, oldukça önemli kimyasal, biyolojik ve endüstriyel aktivitelere sahip bir moleküldür. Bu molekülün endüstride, boya yapımı, kauçuk endüstrisi ve paslanmaya karşı çözücü yapımı, Korozyon inhibitörü ve anti tümör aktiviteleri gibi kullanım alanları bulunmaktadır (46,47). Piperidine molekülünün bir çok biyolojik bakteri çalışmaları da yapılmaktadır (48).

Piperidine molekülü $C_5H_{10}NH$ kapalı formülüne sahip, 17 atomlu olup, geometrik şekli sandalye şeklinde kabul edildiğinde C_s nokta grubundadır (Şekil 3.3). Piperidine molekülünün sandalye şekli dışındaki mümkün olan durumları yarım kayık, ters yarım kayık ve düz kayık şekilleri Şekil 3.1’de toplu olarak verilmiştir. Piperidine molekülünün farklı her durumu için yapılan hesaplama sonucunda en iyi konfigürasyon şeklinin sandalye olduğu bulunmuştur (Çizelge 3. 1). Yapılan literatür çalışmalarında Luis tarafından piperidine molekülünün en iyi konfigürasyonu olarak sandalye şeklini vermiş olduğu görülmüştür (49). Piperidine molekülündeki N-H yönelimini tespit etmek amacıyla daha önce çalışması yapılan azetidine molekülü incelendi. Azetidine (C_3H_6NH) ve daha büyük moleküller için eğer halka bükülüyor ise N-H’in yönelimine göre “axial” ve “equatorial” olmak üzere iki farklı şekle sahiptir (50). Bu durum piperidine molekülü için de geçerlidir. Yani piperidine molekülünün de N-H’in axial ve equatorial olmak üzere iki pozisyonu vardır. Bu pozisyonlardan N-H’in equatorial pozisyonu kararlı durum olduğu yapılan optimizasyon hesaplamaları sonucunda tesbit edilmiştir ((49), Çizelge 3. 1). Piperidine molekülün kayık durumu için B3YP/6-31 G(d) ve BLYP/6-31 G(d) baz setlerinde yapılan hesaplamada axial durum daha kararlı olarak hesaplanmıştır. Ancak bu durumlar molekülün en kararlı durumuna karşılık gelmez.

Çizelge 3.1. Piperidine molekülünün önemli konfigürasyonları için enerji değerleri.

Piperidine molekülünün çeşitli konfigürasyonları	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	BLYP/6-31G(d)
E-PİP(Sandalye)	-250,188711808	-251,904372898	-251,748409014
A-PİP(Sandalye)	-250,187410783	-251,903828199	-251,748152756
E-PİP(Kayık)	-250,176595784	-251,892785202	-251,737122037
A-PİP(Kayık)	-250,176071937	-251,893339470	-251,737999499
PİP(Düz)	-250,047430744	-251,761041274	-251,592030244
PİP(Ters Yarım Kayık)	-250,099200683	-251,814574742	-251,652648668
E-PİP(Yarım Kayık)	-250,096532770	-251,819964298	-251,663517698
A-PİP(Yarım Kayık)	-250,092734757	-251,816959938	-251,660348166

Yapılan hesaplamalar sonucunda serbest halde piperidine molekülü, sandalye konfigürasyonunda N-H'in equatorial pozisyonunda en kararlı duruma karşılık geldiğini tespit edilmiştir. Bundan sonraki hesaplamalar piperidine molekülünün bu konfigürasyonu temel alınarak yapılacaktır.



Şekil 3.1. Piperidine molekülünün önemli konfigürasyonları

Deneysel olarak piperidine molekülünün en detaylı çalışması Vedat ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (51). Bu çalışmada, piperidine molekülünün tüm titreşim frekanslarının İnfrared ve Raman spektrum değerleri verilerek bu titreşimlerin a' ve a'' simetri türlerine göre işaretlemeleri yapılmıştır. Önemli bir teorik çalışmada Luis ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada piperidine ve farklı kararlı durumlarının konfigürasyonları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir (49). Vayner ve arkadaşları, piperidine ve piperidine benzer bazı moleküllerin geometrik parametrelerini Gaussian 94W paket programı kullanarak hesaplanmışlardır (50). Gundersen ve arkadaşı tarafından, piperidine molekülünün geometrik parametrelerini deneysel olarak hesaplamışlardır. Elektron kırınım yöntemi kullanılarak piperidine molekülünün gaz fazındaki geometrik parametreleri verilmiştir (52).

3.1.1. Piperidine molekülünün grup teori yöntemi ile hesabı

Piperidine molekülü doğrusal yapıda olmadığından $3N-6=45$ ($N=17$) tane temel titreşim modu vardır. Bunların $2N-6=31$ tanesi düzlem içi ve $N-3=14$ tanesi düzlem dışı titreşimlerdir. Grup teori yöntemi kullanılarak titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı $24A'+21A''$ şeklinde verilebilir. Bu yöntemle açılma ve gerilme titreşimlerinin dağılımı ise Çizelge 3.3 de verilmiştir. Simetri türlerine dağılımı,

$$N(A') = 1/2[17.1.3 + 1.1.3] = 27A' \quad [3.2]$$

$$N(A'') = 1/2[17.1.3 - 1.1.3] = 24A'' \quad [3.3]$$

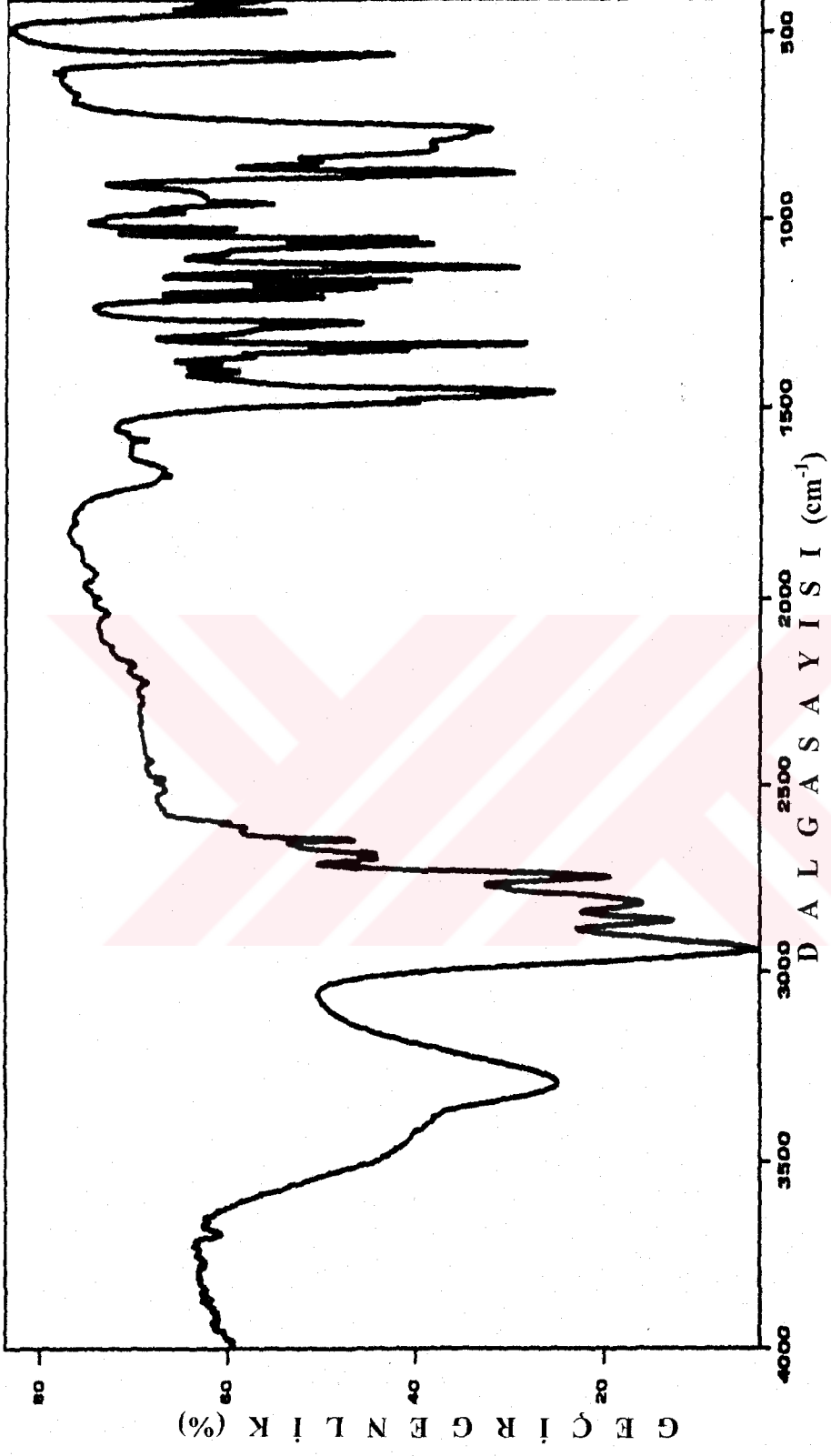
Buradan $\Gamma_{3N} = 27A' + 24A''$ şeklinde dağılmıştır. Bu titreşimlerden öteleme ve dönme titreşimleri çıkartılarak molekülün temel titreşim modları bulunur (48).

Çizelge 3.2. C_s nokta grubunun grup çizelgesi

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, xz

Çizelge 3.3. Piperidine molekülünün gerilme ve açılı bükülme titreşimleri

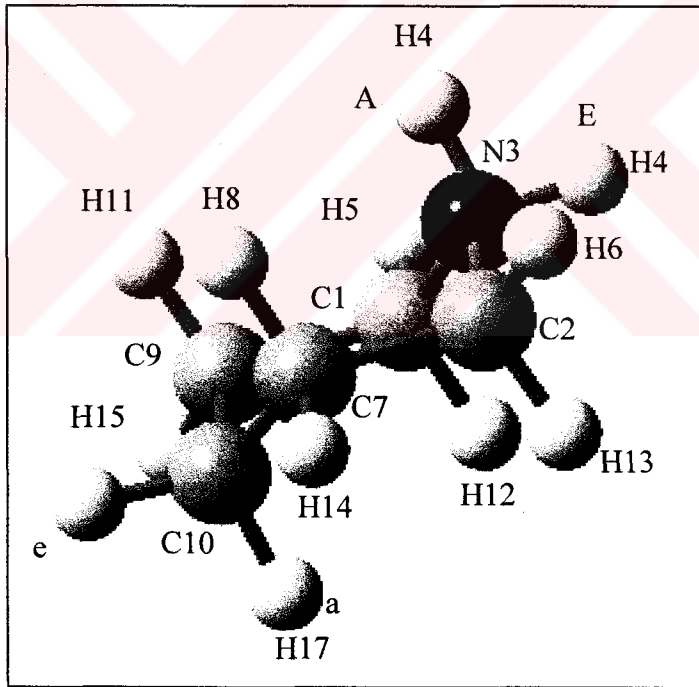
Titreşim türü	(Yer değiştirmeyen atom başına karakter) * (Yer değiştirmeyen atom sayısı)		İşaretleme
Γ_{3N}	3*17	1*3	27A' + 24A''
$\Gamma(\text{C-C-C})$	3*5	1*1	8A' + 7A''
$\Gamma(\text{C-C-H})$	3*8	0	12A' + 12A''
$\Gamma(\text{C-N-C})$	3*1	1*1	2A' + A''
$\Gamma(\text{N-H})$	3*1	1*1	2A' + A''
$\Gamma(\text{C-N-H})$	3*2	0	3A' + 3A''
$\Gamma(\text{C-H})$	3*10	0	15A' + 15A''



Şekil 3.2. Serbest piperidine molekülünün infrared spektrumu

3.1.2. Piperidine molekülünün teorik hesaplama sonuçları

Bu çalışmada piperidine molekülü, moleküler çizim programı olan Gauss-view yardımıyla üç boyutlu olarak çizildi. Bu çizimde piperidine molekülünün literatürdeki temel çalışmaları dikkatle incelenerek en olası şekli çizilmiştir. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 98 paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi (53). Daha sonra 6-31 G(d) baz setinde, HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen konfigürasyonun titreşim frekansları ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile uyarlanmıştır. Piperidine molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 3. 3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Piperidine molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması

3.1.3. Piperidine molekülünün geometrik parametreleri

Gundersen ve arkadaşları, piperidine molekülünün geometrik parametrelerini deneysel olarak hesaplamışlardır. Elektron kırınım yöntemi kullanılarak piperidine molekülünün gaz fazındaki geometrik parametreleri verilmiştir (51),(Çizelge 3. 4). Bizim tarafımızdan da teorik çalışması, 6-31 G(d) baz setinde HF, B3LYP ve BLYP

yöntemleri ile hesaplanmıştır. Hesaplanan geometrik parametreleri Çizelge 3. 4'de gaz fazındaki geometrik parametreler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.4. Piperidine molekülünün taban seviyesindeki deneysel ve teorik geometrik parametreleri

Parametreler	Deneysel*	B3LYP/6-31 G(d)	BLYP/6-31 G(d)	HF/6-31 G(d)
Bağ uzunlukları(A°)				
N-H	1,015	1,017	1,027	1,0007
C-H	1,098	1,100	1,107	1,088
N-C	1,469	1,464	1,479	1,453
C-C	1,530	1,534	1,546	1,529
Bağ açıları (°)				
H-C-H	110,0	107,177	107,179	107,206
C-N-C	110,7	112,070	111,730	112,860
N-C-C	110,5	109,591	109,493	109,646
C-C-C	111,1	110,804	110,881	110,708

* Gundersen ve Rankin tarafından elde edilen deneysel değerler (52)

Deneysel olarak C-N-C (110.7°) bağ açısı, C-C-C (109.6°) ve N-C-C (110.5°) bağ açılarından büyüktür. B3LYP/6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N-C (112.070°) bağ açısı, C-C-C (110.629°) ve N-C-C (109.591°) bağ açılarından büyük hesaplanmıştır. Aynı durum BLYP/6-31 G(d) ve HF/6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak, C-N-C bağ açıları C-C-C yada N-C-C bağ açılarından çok az küçük olabilir (50).

Deneysel olarak C-N (1.469 Å) bağ uzunluğu C-C (1.530 Å) bağ uzunluğundan daha kısadır. B3LYP/6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N (1.464 Å) bağ uzunluğu C-C (1.532 Å) bağ uzunluğundan daha kısa hesaplanmıştır. Aynı durum BLYP/6-31 G(d) ve HF/6-31 G(d) hesaplama metotları içinde geçerlidir. Genel olarak C-N bağ uzunluğu C-C bağ uzunluğundan çok az küçük olabilir (50).

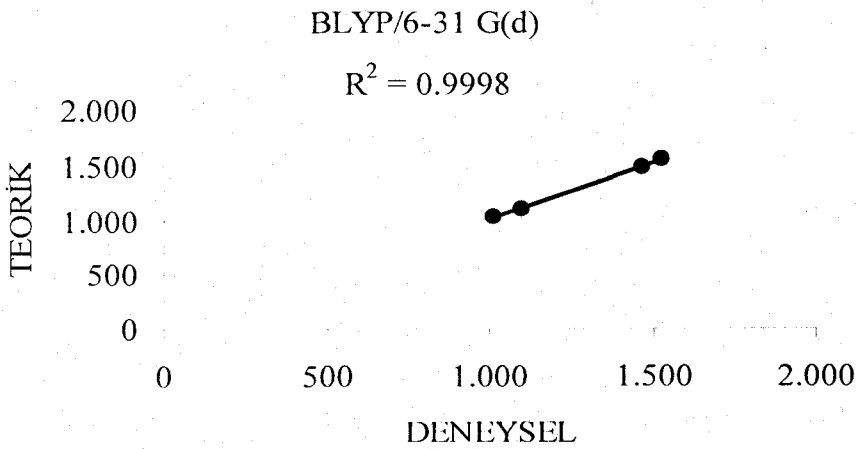
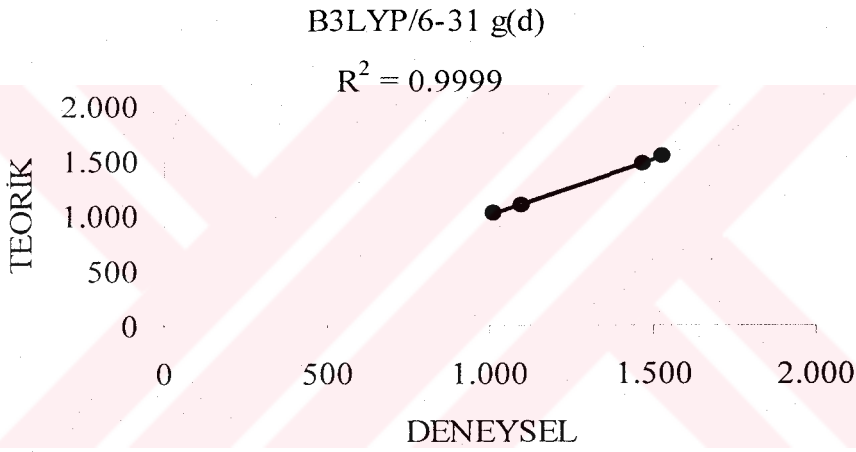
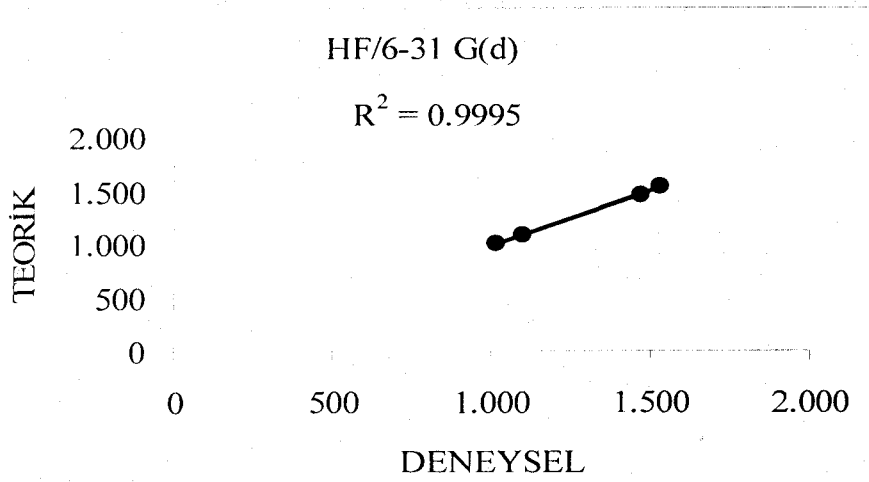
Piperidine molekülü için HF metodu 6-31/G(d) baz setinde N-C bağ uzunluğu deneysel değerlerden daha kısadır. N-C deneysel bağ uzunluğu $1.469 \text{ \AA}$ iken hesaplanan bağ uzunluğu $1.453 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. HF/6-31 G(d) metodu bazı bağ uzunluklarını hesaplamada iyi sonuçlar veremeyebilir (55). Bu durum, incelenen moleküle, teoriye ve baz setine bağlı olarak değişmektedir. Benzer durum Phtalazine ve 1,2 Bis(4-pyrdiyl) ethane molekülü için de geçerlidir (56, 57). Deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki en büyük fark HF metodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak $0.016 \text{ \AA}$ civarındadır

Çizelgedeki deneysel değerler ile hesaplanan geometrik parametre değerlerinin her ikisi de gaz fazı için verilmiştir. B3LYP, BLYP ve HF metotlarıyla hesaplanmış teorik değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldı. Piperidine molekülünün bağ uzunlukları için teorik değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması sonucunda çizilen korelasyon grafikleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Aynı işlem bağ açısı değerleri için yapılmış ve korelasyon grafikleri Şekil 3.5'te verilmiştir.

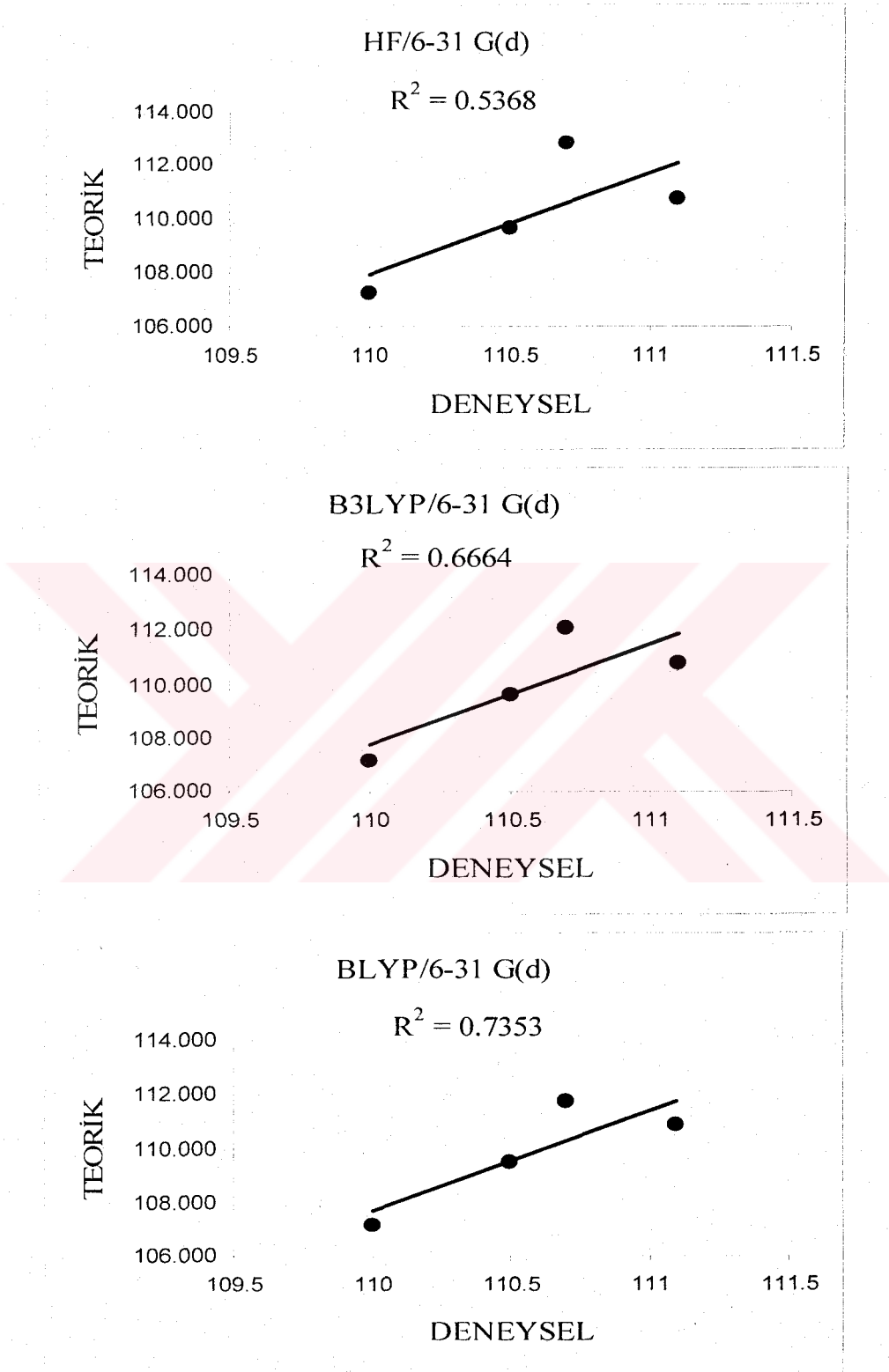
Frekanslar sırası ile B3LYP, BLYP ve HF metotları ile teorik olarak hesaplanmıştır.

Bu molekülün N-H gerilme titreşimi 3340 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir (48). Bu çalışmada N-H modunu 3360 cm^{-1} (B3LYP), 3343 cm^{-1} (BLYP) ve 3372 cm^{-1} (HF) olarak hesaplanmıştır.

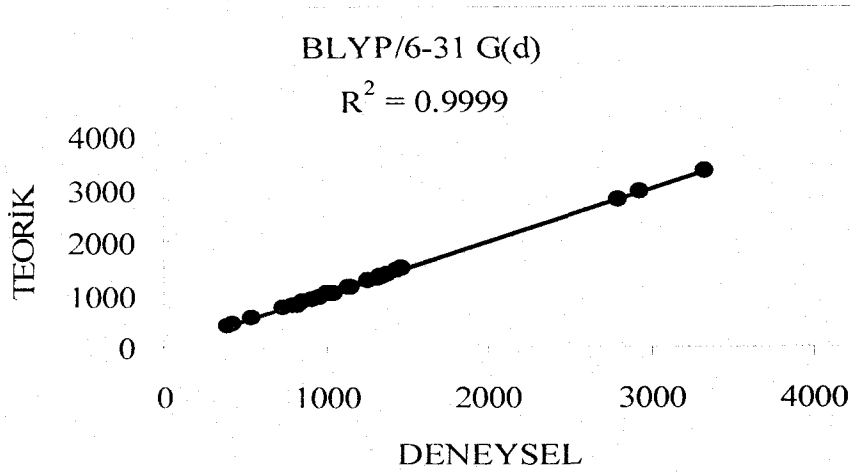
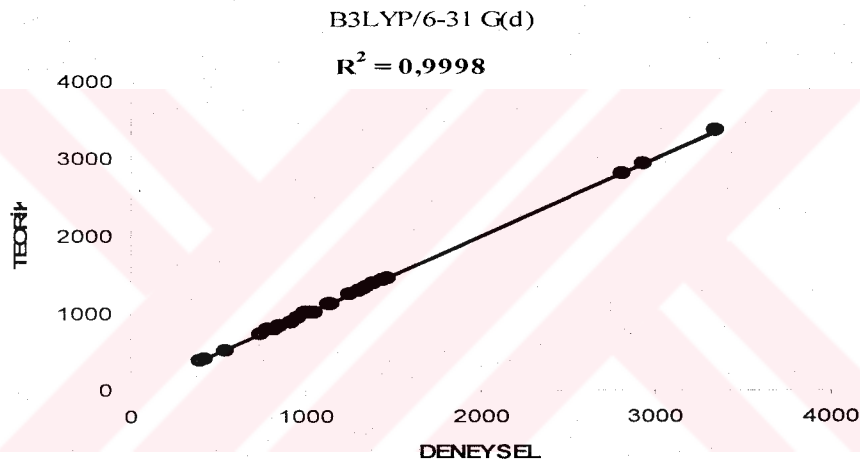
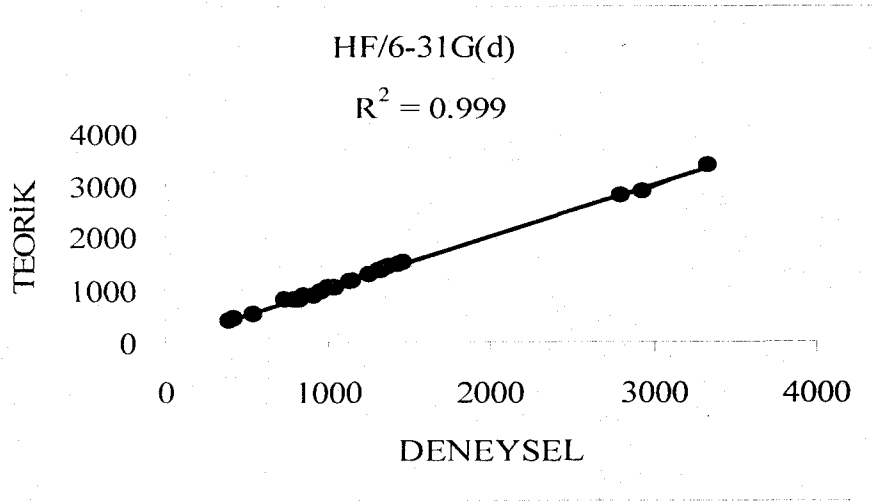
Bu molekülün tüm titreşim piklerinde hem İnfrared hemde Raman aktiftir. En kuvvetli İnfrared piki; 2799 cm^{-1} , 2801 cm^{-1} ve 2783 cm^{-1} CH gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Bu pik literatürde 2804 cm^{-1} ve çok şiddetli olarak işaretlenmiştir (48, 51). En kuvvetli Raman piki; 2958 cm^{-1} , 2973 cm^{-1} ve 2904 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Vedat çalışmasında bu piki 2940 cm^{-1} ve çok şiddetli CH gerilme olarak işaretlemiştir.



Şekil 3.4. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 3.5. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri



Şekil 3.6. Piperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim modlarının korelasyon grafikleri

Teorik sonuçların ne kadar iyi sonuçlar olduğunu tespit etmek amacıyla deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma ile korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen frekanslarla BLYP’de hesaplananlar, HF ve B3LYP’de hesaplananlara göre daha iyi uyusurlar (Şekil 3.6). Bununla birlikte HF’de hesaplananlarda uyumsuzluklar da fazla gözlenmektedir. Çizelge 3.5’de görüldüğü gibi HF metodunda 1010, 1143, 1331, 1413 ve 3372 cm^{-1} frekansları deneye göre yüksek olarak tahmin edilmiştir. Bunun aksine 527, 784, 874, 1036 ve 2783 cm^{-1} deki frekansları da deneye göre daha düşük olarak tahmin edilmiştir.



3. 1. 4. Piperidine molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

Çizelge 3.5. HF/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması.

Normal Mod	HF/6-31 G(d)			P.E.D	Deney.	Yaklaşık mod tasvir ²
	Freq. ¹	I _{inf}	I _{ba}			
$\nu_1(A')$	231	2.17	0.06			ring torsion + CH ₂ rock
ν_2	379	1.79	0.38	404		ring torsion + CH ₂ rock
ν_3	414	8.52	0.63	432		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend
ν_4	527	21.94	0.45	547		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend
ν_5	766	81.81	2.53	744		CN str + CC str + CH ₂ rock + NCH bend
ν_6	784	1.23	22.58	795		CN str + CC str + NCH bend
ν_7	844	0.01	0.44			CH ₂ rock + CH ₂ twist
ν_8	874	7.16	0.62	917		CN str + CC str
ν_9	1010	0.51	14.38	1007		CC str
ν_{10}	1036	14.94	1.03	1051		CC str + oop NCH bend
ν_{11}	1152	8.23	3.02	1151		CH ₂ twist + ring def.
ν_{12}	1257	4.88	5.73	1258		CH ₂ twist + NCH bend
ν_{13}	1286	1.62	22.56			CCH bend + CH ₂ twist
ν_{14}	1367	1.80	0.96			CCH bend + CH ₂ wag
ν_{15}	1413	7.23	2.62	1385		CCH bend + CH ₂ wag + CC str.

ν_{11}	1331	7.36	1.04	% 36 BEND (H16C9C10 + H16C7C10 + H17C7C10 + H17C9C10)	1317	NCH bend + CCH bend + CH ₂ wag
ν_{12}	1349	34.39	2.31	% 24 BEND (H16C9C10 + H16C7C10 + H17C7C10 + H17C9C10)	1332	CC str. NCH bend + CH ₂ wag
ν_{13}	1366	0.53	0.43	% 14 BEND (C9H5C1 + C7H6C2) + % 12 BEND (H17C7C10 + H17C9C10) + % 10 BEND (H5N3C1 + H6N3C2)	1345	CC str + CCH bend
ν_{14}	1454	3.15	10.97	% 68 BEND (H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)	1443	CH ₂ scis + CH ₂ wag. + NCH bend
ν_{15}	1461	4.21	13.81	% 77 BEND (H17H16C10 + H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		CH ₂ scis + NCH bend
ν_{16}	1487	3.94	4.09	% 60 BEND (H12H5C1 + H13H6C2 + H15H11C9 + H14H8C7)	1468	CH ₂ scis. + NCH bend
ν_{17}	2775	21.09	9.60	% 86 STR (C1H12 + C2H13 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8 + C2H6 + C1H5)		asym CH str
ν_{18}	2867	10.60	139.80	% 94 STR (C9H15 + C7H14 + C1H12 + C2H13 + C2H6 + C1H5 + C9H11 + C7H8)	2931	sym CH ₂ str
ν_{19}	2900	114.1	3.44	% 84 STR (C1H5 + C2H6 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8 + C2H13 + C1H12)		asym CH str
ν_{20}	2904	28.69	122.68	% 76 STR (C1H12 + C2H13 + C9H11 + C7H8 + C9H15 + C7H14 + C1H5 + C2H6)		asym CH ₂ str

Str: Gerilme , Bend: Açt bükülme Ring Torsion: Haika burulma, wag: Dalgalanma, scis: Makaslama, twist: Kivırma, Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0.8929, Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır, P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54)

Çizelge 3.6. B3LYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mode	B3LYP/6-31 G(d)			P.E.D	Exp.	Yaklaşık mod tasvir ²
	Ferq ¹	I _{inf}	I _{ra}			
$\nu_1(A')$	236	1.33	0.06			ring torsion + CH ₂ rock
ν_2	382	1.35	0.43	404		ring torsion + CH ₂ rock
ν_3	419	7.50	0.63	432		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend
ν_4	527	20.05	0.39	547		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend

v ₅	750	84.13	2.94	% 10 STR C10H17	744	CN str + CC str + CH ₂ rock + NCH bend
v ₆	794	0.50	17.22	% 44 STR (C9C10 + C7C10) + % 10 STR (C2N3 + C1N3)	795	CN str + CC str + NCH bend
v ₇	845	12.47	0.49	% 18 Ring Torsion + % 5 STR C10H17		CH ₂ rock + CH ₂ twist
v ₈	882	3.39	1.42	% 18 STR (C9C10 + C7C10) + % 10 STR (C1N3 + C2N3) + % 10 Ring Torsion	917	CN str + CC str
v ₉	1016	1.41	8.90	% 5 BEND C9C7C10	1007	CC str
v ₁₀	1032	10.35	3.38	% 10 STR (C9C10 + C7C10)	1051	CC str + oop NCH bend
v ₁₁	1135	5.72	1.67	% 26 BEND (H17C7C10 + H17C9C10 + H11C1C9 + H8C2C7) + % 10 STR (C2H6 + C1H5)	1151	CH ₂ twist + ring def.
v ₁₂	1251	3.82	3.74	% 10 STR C10H17 + % 5 STR N3H4	1258	CH ₂ twist + NCH bend
v ₁₃	1275	0.41	25.40	% 17 STR (C10H17 + C10H16) + % 7 STR N3H4		CCH bend + CH ₂ twist
v ₁₄	1346	0.51	2.29	% 10 BEND (H17C10C9 + H17C7C10) + % 12 (BEND C10H8C7 + H11C10C9)		CCH bend + CH ₂ wag
v ₁₅	1389	6.26	5.64	% 18 BEND (H12C9C1 + H13C7C2) + % 25 BEND (H12N3C1 + H6N3C2) + % 14 BEND (C9H5C1 + C7H6C2) + % 8 STR C10H17	1385	CCH bend + CH ₂ wag + CC str.
v ₁₆	1454	5.76	13.31	% 78 BEND (H17H16C10 + H14H8C7 + H15H11C9 + H12H5C1 + H13H6C2)		CH ₂ scis
v ₁₇	1463	5.10	5.78	% 73 BEND (H17H16C10 + H12H5C1 + H13H6C2 + H14H8C7 + H15H11C9)		CH ₂ scis.
v ₁₈	1477	1.41	4.47	% 74 BEND (H17H16C10 + H14H8C7 + H15H11C9 + H12H5C1 + H13H6C2)		CH ₂ scis.
v ₁₉	2799	151.5	147.44	% 70 STR (C1H12 + C2H13 + C1H5 + C2H6 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C1H12 + C2H13) + % 9 STR N3H4	2804	sym CH str
v ₂₀	2906	29.34	89.27	% 70 STR (C10H16 + C10H17 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15) + % 6 STR N3H4		sym CH ₂ str
v ₂₁	2925	12.93	118.01	% 94 STR (C9H15 + C7H14 + C1H12 + C2H13 + C9H11 + C7H8 + C2H6)		sym CH ₂ str
v ₂₂	2953	69.32	61.52	% 84 STR (C7H8 + C9H11 + C1H5 + C2H6 + C7H14 + C9H15)		asym CH str
v ₂₃	2958	7.13	261.10	% 68 STR (C1H5 + C2H6 + C1H12 + C2H13 + C10H16 + C10H17 + C7H14 + C9H15) + % 9 STR N3H4		sym CH str
v ₂₄	2970	89.01	52.56	% 12 STR N3H4 + % 55 STR (C10H16 + C10H17 + C9H15 + C7H14 + C1H5 + C2H6)		asym CH ₂ str
v ₂₅	3360	2.39	138.02	% 52 STR N3H4 + 14 STR (C9H15 + C7H14)	3340	N-H Str

$\nu_1(A'')$	237	0.45	0.10	% 8 BEND C2C1N3 + % 12 Ring Torsion		CH ₃ rock
ν_2	435	0.90	1.14	% 14 STR (C1N3 + C2N3) + % 14 STR (C7C10 + C9C10)		CCC bend
ν_3	796	0.54	0.58	% 44 STR (C9C10 + C7C10 + C2C7 + C1C9) + % 22 STR (C1N3 + C2N3)	823	CH ₃ rock
ν_4	851	0.05	0.35	% 36 STR (C1C9 + C2C7)	860	CC str + CCH bend
ν_5	953	0.82	0.46	% 22 Ring Torsion	963	CH ₃ rock + CH ₂ twist
ν_6	1028	1.74	7.85	% 10 STR (C10C9 + C10C7) + % 10 STR (C1N3 + C2N3)	1035	CN str + CC str + CH ₂ wag.
ν_7	1099	17.89	1.19	% 12 Ring Torsion		CN str + CC str + CH ₂ twist.
ν_8	1134	3.79	6.32	% 10 STR (C1H12 + C2H13)	1135	NCH bend + CCH bend + CH ₂ twist
ν_9	1148	5.59	0.51	% 10 Ring Torsion	1151	NCH bend + CCH bend + CN str.
ν_{10}	1256	2.60	18.59	% 12 BEND (H4C1N3 + H4C2N3)		CH ₂ twist
ν_{11}	1310	18.65	4.19	% 20 BEND (H16C9C10 + H16C7C10 + H17C7C10 + H17C9C10) + % 10 BEND (C7H6C2 + C9H5C1)	1317	NCH bend + CCH bend + CH ₂ wag
ν_{12}	1327	18.51	2.01	% 52 BEND (H16C9C10 + H16C7C10 + H15C10C9 + H14C10C7)	1332	CC str. NCH bend + CH ₂ wag
ν_{13}	1344	0.75	3.35	% 18 BEND (C10H8C7 + C9H5C1) + % 36 BEND (H14C2C7 + H15C1C9 + H8C2C7 + H11C1C9 + H11C10C9 + H14C10C7 + H15C10C9)	1345	CC str + CCH bend
ν_{14}	1440	2.26	0.49	% 38 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)	1443	CH ₂ scis + CH ₂ wag. + NCH bend
ν_{15}	1449	0.31	0.49	% 50 BEND (H13H6C2 + H12H5C1 + H15H11C9 + H14H8C7)		CH ₂ scis + NCH bend
ν_{16}	1466	0.64	9.13	% 74 BEND (H13H6C2 + H12H5C1 + H15H11C9 + H14H8C7)	1468	CH ₂ scis. + NCH bend
ν_{17}	2792	28.26	15.43	% 86 STR (C1H12 + C2H13 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8 + C2H6 + C1H5)		asym CH str
ν_{18}	2925	27.81	42.05	% 75 STR (C10H16 + C10H17 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15)	2931	sym CH ₂ str
ν_{19}	2955	95.47	53.92	% 76 STR (C2H6 + C1H5 + C10H17 + C10H16) + % 6 STR N3H4		asym CH str
ν_{20}	2965	15.43	74.12	% 76 STR (C2H6 + C1H5 + C9H11 + C7H8 + C7H14 + C9H15 + C2H13 + C1H12)		asym CH ₂ str

Str: Gerilme , Bend: Açık bükülme Ring Torsion: Halka burulma, wag: Dalgalanma, scis: Makaslama, twist: Kıvrıma, Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0.963, Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır, P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54).

Çizelge 3.7. BLYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	BLYP/6-31 G(d)			P.E.D	Deney.	Yaklaşık mod tasvir ²
	Freq. ¹	I _{inf}	I _{sa}			
v ₁ (A')	238	0,46	0,12			ring torsion + CH ₂ rock
v ₂	385	1,21	0,52			ring torsion + CH ₂ rock
v ₃	422	7,09	0,71	404		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend
v ₄	532	18,18	0,38	432		CCN bend + CCC bend + CH ₂ rock + NCH bend
v ₅	746	81,14	3,17	547		CN str + CC str + CH ₂ rock + NCH bend
v ₆	793	1,70	17,13	744		CN str + CC str + NCH bend
v ₇	842	6,45	0,57	795		CH ₂ rock + CH ₂ twist
v ₈	889	6,19	1,96	917		CN str + CC str
v ₉	1014	0,64	8,26	1007		CC str
v ₁₀	1039	10,02	3,33	1051		CC str + oop NCH bend
v ₁₁	1137	4,29	7,59	1151		CH ₂ twist + ring def.
v ₁₂	1258	3,46	2,88	1258		CH ₂ twist + NCH bend
v ₁₃	1277	0,13	27,02			CCH bend + CH ₂ twist
v ₁₄	1350	1,06	4,27			CCH bend + CH ₂ wag
v ₁₅	1391	8,1	6,79	1385		CCH bend + CH ₂ wag + CC str.
v ₁₆	1467	5,01	13,89			CH ₂ scis
v ₁₇	1474	0,67	12,88			CH ₂ scis.

ν_{18}	1487	0.95	4.61	% 76 BEND (H17H16C10 + H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		CH ₂ scis.
ν_{19}	2801	162.8	152.09	% 70 STR (C2H13 + C1H12 + C1H5 + C2H6 + C9H11 + C7H8 + C9H15 + C7H14) + % 9 STR N3H4	2804	sym CH str
ν_{20}	2923	29.87	92.42	% 58 STR (C10H16 + C10H17 + C7H8 + C9H11) + % 7 STR N3H4		sym CH ₂ str
ν_{21}	2942	12.49	113.96	% 92 STR (C9H15 + C7H14 + C1H12 + C2H13 + C9H11 + C1H5 + C2H6 + C7H8)		sym CH ₂ str
ν_{22}	2969	75.28	59.64	% 70 STR (C2H6 + C1H5 + C7H14 + C9H15 + C7H8 + C9H11)		asym CH str
ν_{23}	2973	6.63	282.85	% 55 STR (C1H5 + C2H6 + C1H12 + C2H13 + C10H16 + C9H15 + C7H14) + % 9 STR N3H4		sym CH str
ν_{24}	2987	96.85	54.77	% 49 STR (C10H16 + C10H17 + C9H15 + C7H14 + C1H5 + C2H6) + % 10 STR N3H4		asym CH ₂ str
ν_{25}	3343	6.91	151.31	% 50 STR N3H4 + % 19 STR (C9H15 + C7H14 + C10H17)	3340	N-H Str
$\nu_1(A'')$	239	1.15	0.07	% 12 Torsion + % 8 BEND C2C1N3		CH ₂ rock
ν_2	438	0.01	1.25	% 16 STR (C2N3 + C1N3) + % 14 STR (C9C10 + C7C10)		CCC bend
ν_3	799	0.78	0.63	% 20 STR (C2H13 + C1H12 + C7H8 + C9H11)	823	CH ₂ rock
ν_4	847	0.01	0.29	% 36 STR (C1C9 + C2C7)	860	CC str + CCH bend
ν_5	959	0.82	0.66	% 22 Ring Torsion	963	CH ₂ rock + CH ₂ twist
ν_6	1027	1.84	7.41	% 10 STR (C10C7 + C10C9) + % 10 STR (C1N3 + C2N3)	1035	CN str + CC str + CH ₂ wag.
ν_7	1077	22.06	1.19	% 10 Ring Torsion + % 10 STR (C9C10 + C7C10) + % 10 STR (C2N3 + C1N3)		CN str + CC str + CH ₂ twist.
ν_8	1137	4.97	1.54	% 10 STR (C1H12 + C2H13)	1135	NCH bend + CCH bend + CH ₂ twist
ν_9	1148	3.19	0.15	% 12 Ring Torsion	1151	NCH bend + CCH bend + CN str.
ν_{10}	1262	2.48	19.42	% 12 BEND (H4C1N3 + H4C2N3) + % 10 STR (C7H8 + C9H11)		CH ₂ twist
ν_{11}	1311	22.53	6.52	% 10 BEND (C7H6C2 + C9H5C1)	1317	NCH bend + CCH bend + CH ₂ wag
ν_{12}	1331	13.39	1.48	% 64 BEND (H16C7C10 + H16C9C10 + H17C7C10 + H17C9C10 + H14C10C7 + H15C9C10)	1332	CC str. NCH bend + CH ₂ wag
ν_{13}	1347	0.67	4.80	% 66 BEND (H14C2C7 + H15C1C9 + H11C1C9 + H8C2C7 + H11C10C9 + H5C10C9 + H14C10C7)	1345	CC str + CCH bend
ν_{14}	1445	0.20	0.74	% 12 BEND (H4C1N3 + H4 N3C2)	1443	CH ₂ scis + CH ₂ wag. + NCH bend

ν_{15}	1459	0.92	26.64	% 72 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)		CH ₂ scis + NCH bend
ν_{16}	1474	4.13	7.30	% 73 BEND (H17H16C10 + H13H6C2 + H12H5C1 + H14 H8 C7 + H15H11C9)	1468	CH ₂ scis. + NCH bend
ν_{17}	2792	31.54	19.34	% 80 STR (C2H13 + C1H12 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15 + C2H6 + C1H5)		asym CH str
ν_{18}	2943	28.66	46.74	% 72 STR (C10H16 + C10H17 + C9H11 + C7H8 + C9H15 + C7H14)	2931	sym CH ₂ str
ν_{19}	2971	102.13	54.78	% 58 STR (C9H15 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C2H6 +C1H5 + C1H13 + C1H12)		asym CH str
ν_{20}	2981	15.71	76.07	% 76 STR (C1H5 + C2H6 + C7H14 + C9H15 + C7H8 + C2H13 + C9H11 + C1H13)		asym CH ₂ str

Str: Gerilme , Bend: Açı bükülme Ring Torsion: Halka burulma. wag: Dalgalanma. scis: Makaslama. twist: Kıvrıma. ^a Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0.994. ² Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54).

3.2. 4-Methylpiperidine Molekülü

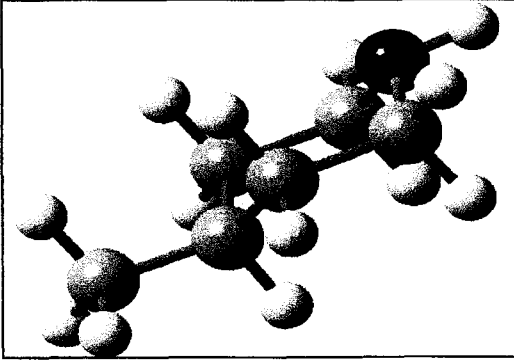
4-Methylpiperidine molekülü, eczacılık endüstrisinde bir ara ürün, bazı kimyasal işlemlerde katalizör, çizilen akım bantlarında bakır için yüzey madde reaktifi, polivinylalkollerin döndürme çözeltilerinde stabilizör olarak kullanılmaktadır.

4-Methylpiperidine molekülü $C_6H_{12}NH$ kapalı molekülüne sahip 20 atomlu bir moleküldür. 4-Methylpiperidine molekülü, piperidine molekülünde bulunan dördüncü karbon atomundaki H atomu yerine metil grubu bağlanması ile oluşur. Metil grubu piperidine molekülüne iki şekilde bağlanabilir. Metil grubu N-H'ın equatorial pozisyonuna paralel olacak şekilde C10 atomuna bağlandığı durumu "e" ile sembolize edilecektir. Diğer bağlanma şekli ise N-H'ın axial pozisyonuna paralel olacak şekilde C10 atomuna bağlanma durumu ise "a" ile sembolize edilecektir. Dolayısıyla piperidine ait bir pozisyon için metil grubunun iki ayrı yerleşimi mevcuttur. Örneğin piperidine molekülü equatorial pozisyonda iken 4-Methylpiperidine molekülü Ee ve Ea olmak üzere iki farklı konfigürasyonu bulunur. Bu durumlar Gauss-view molekül çizim programı yardımıyla çizilerek Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu çizilen konfigürasyonlardan en kararlı durumu belirlemek için Gaussian 98W programı yardımı ile Çizelge 3.8'deki veriler elde edilmiştir.

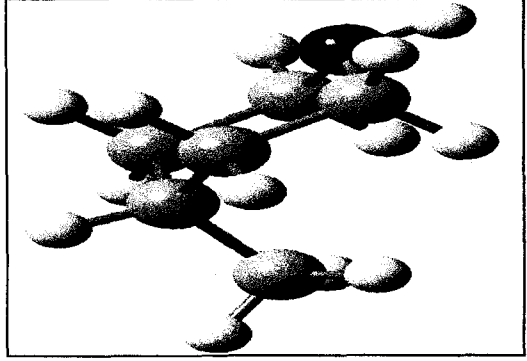
Çizelge 3.8. 4-Methylpiperidine molekülünün önemli konfigürasyonlarının enerji değerleri

4-Methylpiperidine molekülünün çeşitli konfigürasyonları	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)	BLYP/6-31G(d)
4Ee (Sandalye)	-289,224559695	-291,219722171	-291,035723342
4Ea (Sandalye)	-289,202297748	-291,203273643	-291,019155115
4Ae (Sandalye)	-289,223321222	-291,219328702	-291,035653433
4Aa (Sandalye)	-289,207710541	-291,208572760	-291,024366830
4Ee (Kayık)	-289,192028485	-291,185193483	-290,996582435
4Ea (Kayık)	-289,182121608	-291,177377323	-290,988284301
4Ae (Kayık)	-289,185947550	-291,180849182	-290,992295136
4Aa (Kayık)	-289,148301058	-291,149813476	-290,961492113
4e (Düz)	-289,051367684	-291,045592944	-290,846689119
4a (Düz)	-289,051367694	-291,045592957	-290,846689133
4e (Ters yarım kayık)	-289,127216807	-291,122247153	-290,931539376
4a (Ters yarım kayık)	-289,128388640	-291,123622682	-290,932260099
4Ee (Yarım kayık)	-289,128723735	-291,131790920	-290,946791805
4Ea (Yarım kayık)	-289,122886072	-291,127566503	-290,942218357
4Ae (Yarım kayık)	-289,119100174	-291,124673142	-290,939196889
4Aa (Yarım kayık)	-289,124535999	-291,128480737	-290,943310611

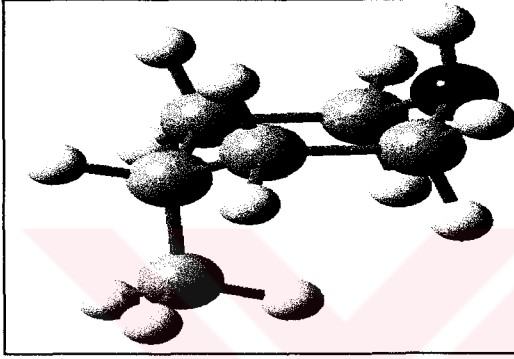
Çizelge de görüldüğü gibi 4-Methylpiperidine molekülünün en kararlı enerji değeri 4Ee (Sandalye) konfigürasyonunda olduğu tesbit edilmiştir. Bundan sonraki hesaplamalar 4-Methylpiperidine'nin bu konfigürasyonu temel alınarak yapılacaktır.



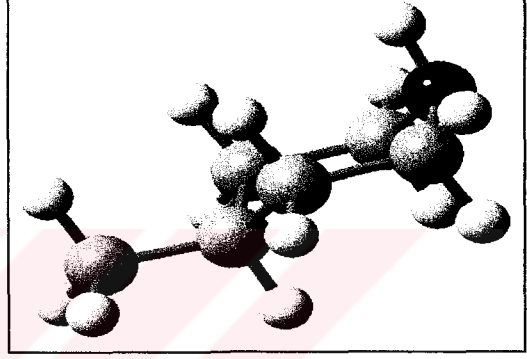
Ee 4PIP Sandalye konfigürasyonu



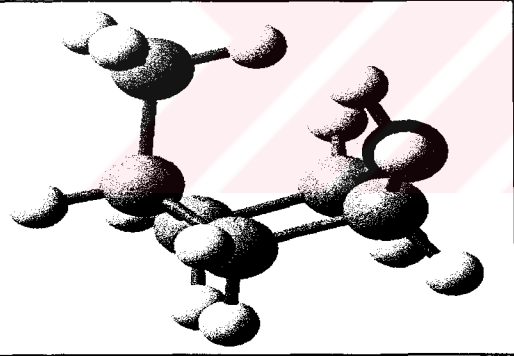
Ea 4PIP Sandalye konfigürasyonu



Aa 4PIP Sandalye konfigürasyonu



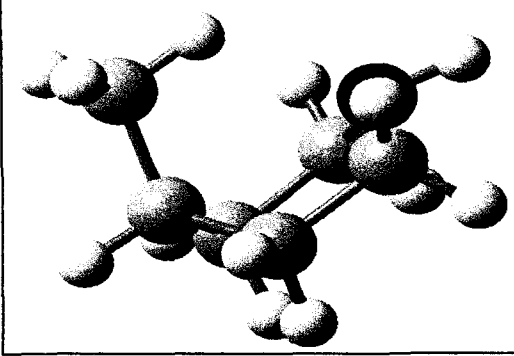
Ae 4PIP Sandalye konfigürasyonu



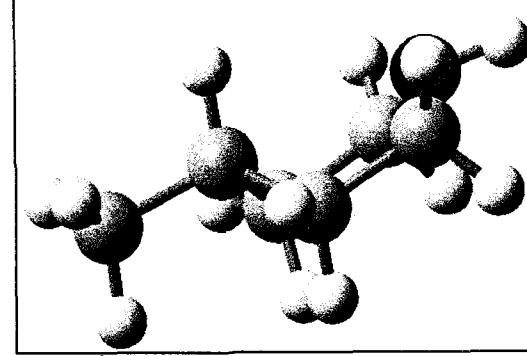
Aa 4PIP Kayık konfigürasyonu



Ae 4PIP Kayık konfigürasyonu

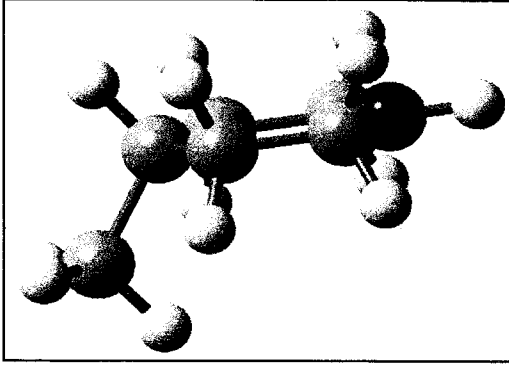


Ea 4PIP Kayık konfigürasyonu

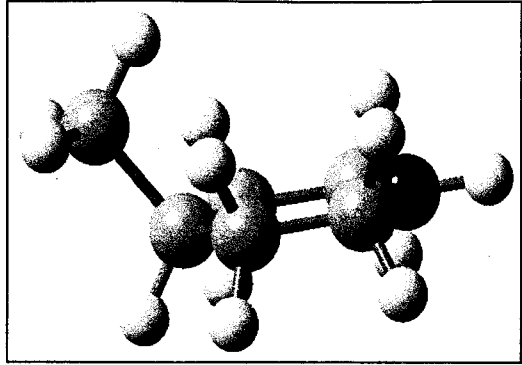


Ee 4PIP Kayık konfigürasyonu

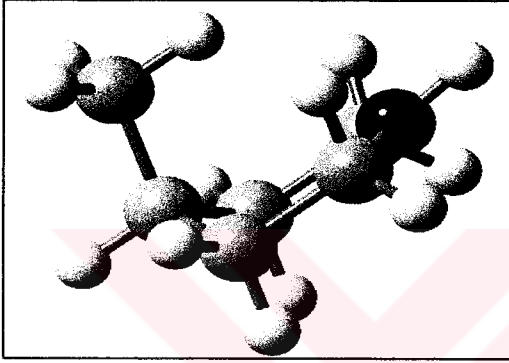
Devamı arka sayfada



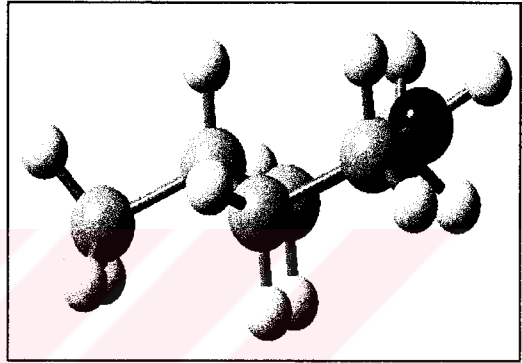
e 4PİP DÜZ konfigürasyonu



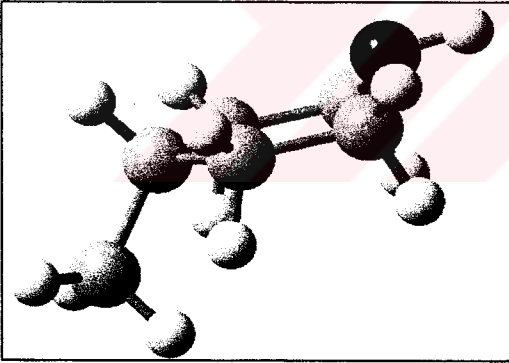
a 4PİP DÜZ konfigürasyonu



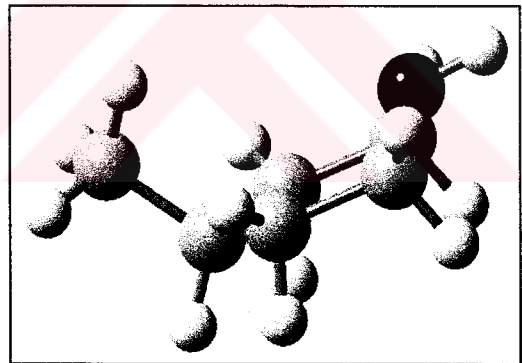
a 4PİP Ters Yarım Kayık konfigürasyonu



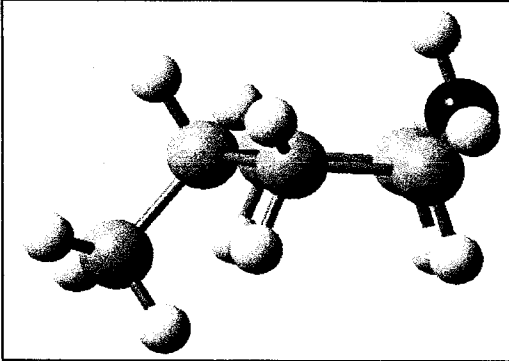
e 4PİP Ters Yarım Kayık konfigürasyonu



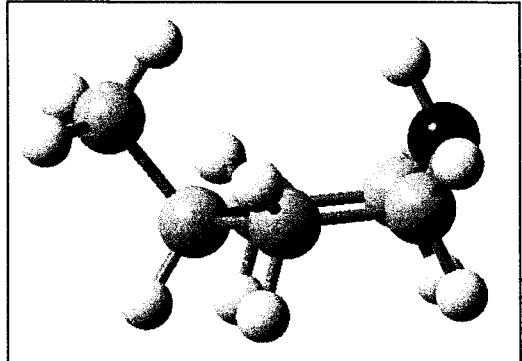
Ee 4PİP Yarım Kayık konfigürasyonu



Ea 4PİP Yarım Kayık konfigürasyonu



Ae 4PİP Yarım Kayık konfigürasyonu



Aa 4PİP Yarım Kayık konfigürasyonu

Şekil 3.7. 4-Methylpiperidine molekülünün önemli konfigürasyonları

3.2.1. 4-Methylpiperidine molekülünün grup teori yöntemi ile hesabı

4-Methylpiperidine molekülü doğrusal yapıda olmadığından $3N-6=54$ ($N=20$) tane temel titreşim modu vardır. Bunların $2N-6=34$ tanesi düzlem içi ve $N-3=17$ tanesi düzlem dışı titreşimlerdir. Grup teori yöntemi kullanılarak titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı $32A' + 28A''$ şeklinde verilebilir. Bu yöntemle aç bükülme ve gerilme titreşimlerinin dağılımı ise Çizelge 3.9'de verilmiştir. Simetri türlerine dağılımı,

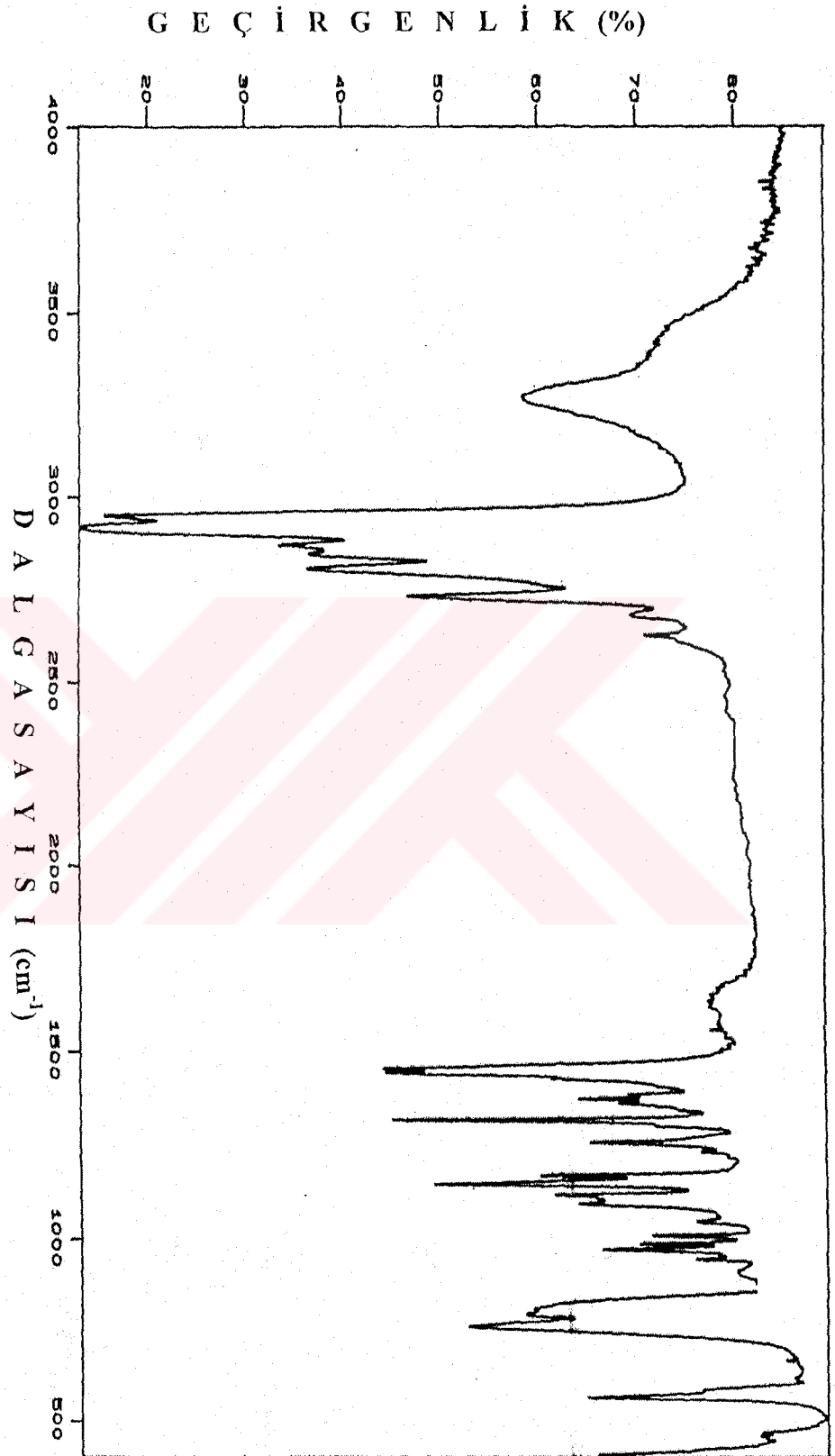
$$N(A') = 1/2[20.1.3 + 1.1.4] = 32A' \quad [3.4]$$

$$N(A'') = 1/2[20.1.3 - 1.1.4] = 28A'' \quad [3.5]$$

Buradan $\Gamma_{3N} = 32A' + 28A''$ şeklinde yazılmıştır. Bu titreşimlerden öteleme ve dönü titreşimleri çıkartılarak molekülün temel titreşim modları bulunur.

Çizelge 3.9. 4-Methylpiperidine molekülünün gerilme ve aç bükülme titreşimleri

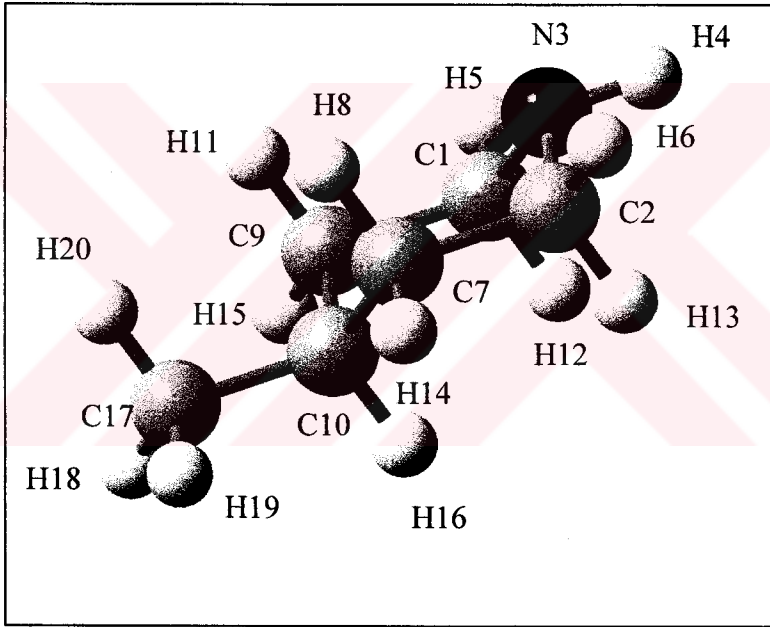
Titreşim türü	(Yer değiştirmeyen atom başına karakter) * (Yer değiştirmeyen atom sayısı)		İşaretleme
Γ_{3N}	3*20	1*4	$32A' + 28A''$
$\Gamma(C-C-C)$	3*6	1*2	$10A' + 8A''$
$\Gamma(C-C-H)$	3*14	0	$24A' + 24A''$
$\Gamma(C-N-C)$	3*1	1*1	$2A' + A''$
$\Gamma(N-H)$	3*1	1*1	$2A' + A''$
$\Gamma(C-N-H)$	3*2	0	$3A' + 3A''$
$\Gamma(C-H)$	3*12	0	$18A' + 18A''$



Şekil 3.8 Serbest 4-Methylpiperidine molekülünün infrared spektrumu

3.2.2. 4-Methylpiperidine molekülünün teorik hesaplama sonuçları

Bu çalışmada 4-Methylpiperidine molekülü moleküler çizim programı Gauss-view yardımıyla üç boyutlu olarak çizildi. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 98 paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi (53). Daha sonra 6-31 G(d) baz setinde, HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen konfigürasyonun titreşim frekansları ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile uyumlu hale getirildi. 4-Methylpiperidine molekülünün optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 3. 9 de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. 4-Methylpiperidine molekülünün yapısı ve atomların numaralandırılması

3.2.3. 4-Methylpiperidine molekülünün geometrik parametreleri

4-Methylpiperidine molekülünün geometrik parametrelerinin teorik çalışması, 6-31 G(d) baz setinde HF, B3LYP ve BLYP yöntemleri ile hesaplanmıştır. Hesaplanan geometrik parametreleri Çizelge 3.10'da gaz fazındaki geometrik parametreler ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında 4-Methylpiperidine molekülünün geometrik parametreleri ilgili bir çalışma

bulunamadı. Bu nedenle 4-methylpiperidine molekülünün geometrik parametreleri piperidine molekülünün geometrik parametreleri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.10. 4-Methylpiperidine molekülünün taban seviyesindeki deneysel ve teorik geometrik parametreleri.

Parametreler	Deneysel*	B3LYP6-31 G(d)	BLYP6-31 G(d)	HF6-31 G(d)
Bağ uzunlukları(A°)				
N-H	1,015	1,017	1,027	1,0007
C-H	1,098	1,100	1,107	1,088
N-C	1,469	1,464	1,478	1,452
C-C	1,530	1,535	1,547	1,529
Bağ açıları (°)				
H-C-H	110,0	107,426	107,423	107,470
C-N-C	110,7	111,828	111,509	112,644
N-C-C	110,5	109,597	109,499	109,679
C-C-C	111,1	111,991	112,670	111,848

* Gundersen ve Rankin tarafından elde edilen deneysel değerler (52)

B3LYP/6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N-C (111.828°) bağ açısı, C-C-C (109.6581°) ve N-C-C (109.5975°) bağ açılarından daha büyüktür. Aynı durum BLYP/6-31 G(d) ve HF/6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak; C-N-C bağ açıları C-C-C yada N-C-C bağ açılarından çok az küçük olabilir (50).

B3LYP/6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N (1.462A°) bağ uzunluğu, C-C (1.5322A°) bağ uzunluğundan daha küçüktür. Aynı durum BLYP/6-31 G (d) ve HF/6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak; C-N bağ uzunluğu C-C bağ uzunluğundan çok az küçük olabilir (50).

HF metodu ile yapılan hesaplamalarda bazı bağ uzunlukları deneysel değerlerden daha kısa hesaplanmıştır. N-C bağ uzunluğu, deneysel olarak 1.469A° iken HF metodunda 1.453 A° olarak hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile hesaplanan

değerler arasında en büyük fark HF metodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak $0,017 \text{ Å}$ civarındadır. Bağ açıları arasında en büyük fark BLYP/6-31 G(d) hesaplama yönteminde 2.574° olmuştur.

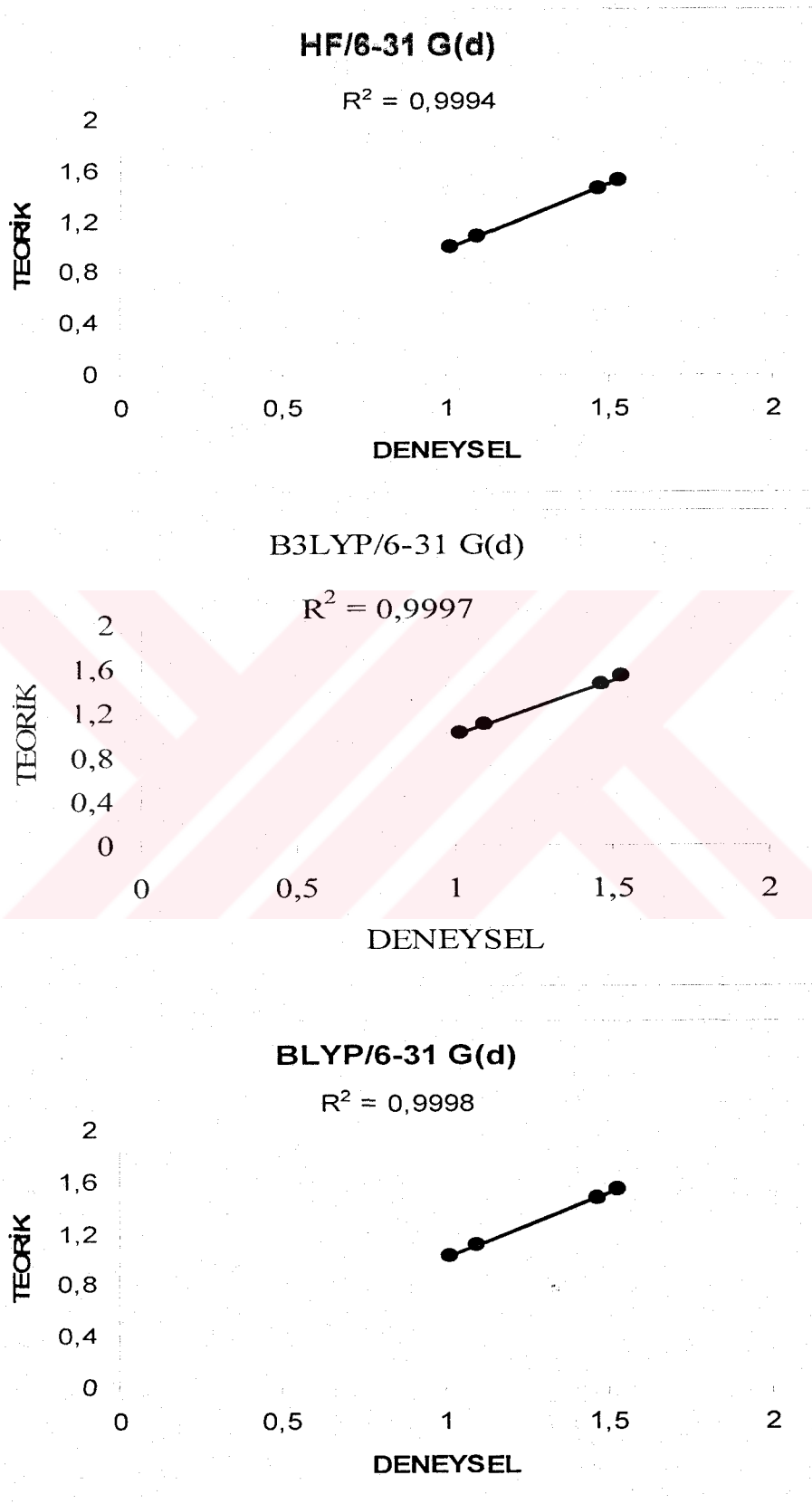
Çizelgedeki deneysel değerler ile hesaplanan geometrik parametre değerlerin her ikisi de gaz fazı için elde edilmiştir. B3LYP, BLYP ve HF metotlarıyla hesaplanmış teorik değerler deneysel değerlerle karşılaştırıldı. 4-Methylpiperidine molekülünün bağ uzunlukları, teorik değerlerle deneysel değerlerin karşılaştırılması için korelasyon grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. Aynı zamanda bağ açıları için teorik değerlerle deneysel değerler karşılaştırılarak korelasyon grafikleri Şekil 3.11'de verilmiştir.

Frekanslar sırasıyla B3LYP, BLYP ve HF metotları ile hesaplanmıştır.

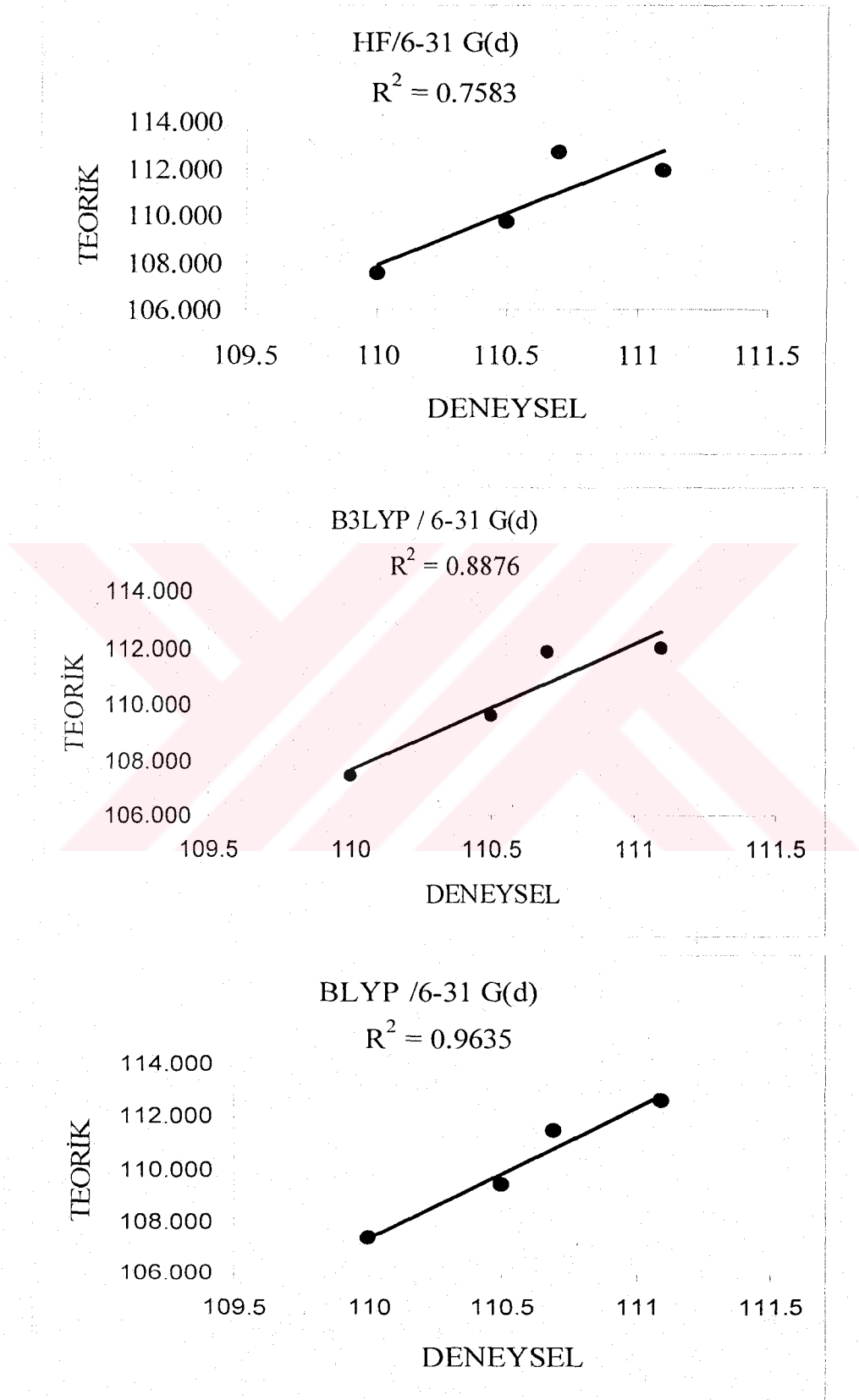
4-Methylpiperidine molekülünün N-H gerilme titreşimi 3275 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir. Bu çalışmada N-H modunu 3359 cm^{-1} (B3LYP), 3343 cm^{-1} (BLYP) ve 3371 cm^{-1} (HF) olarak hesaplanmıştır.

4-Methylpiperidine molekülünün tüm titreşim pikleri hem İnfrared ve hemde Raman aktiftir. En kuvvetli İnfrared piki; 2801 cm^{-1} , 2802 cm^{-1} ve 2783 cm^{-1} olarak hesaplanarak simetrik CH gerilme titreşimi olarak işaretlendi. En kuvvetli Raman piki; 2956 cm^{-1} , 2972 cm^{-1} (B3LYP ve BLYP) olarak hesaplanmıştır. Bunlardan farklı olarak HF metodunda en kuvvetli Raman piki 2905 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu pikler simetrik CH gerilme titreşimi olarak işaretlendi.

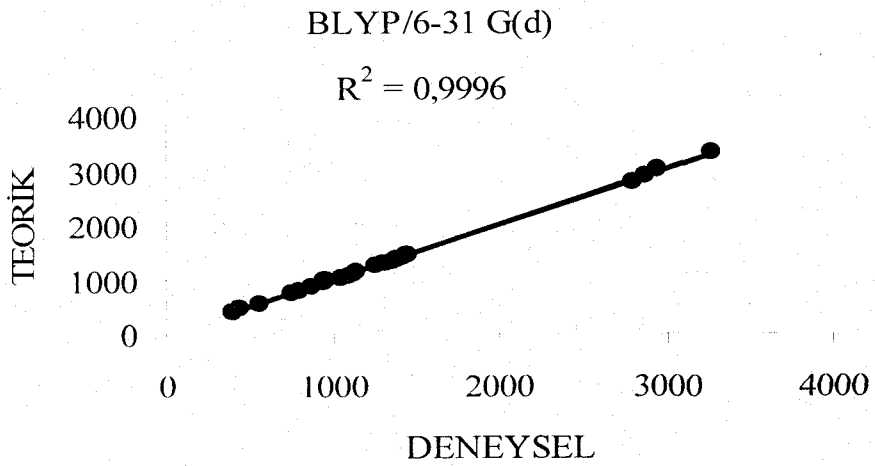
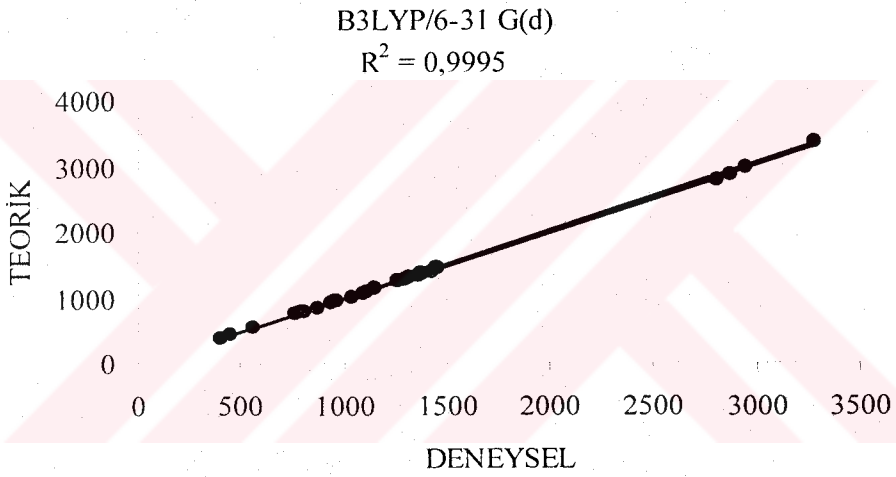
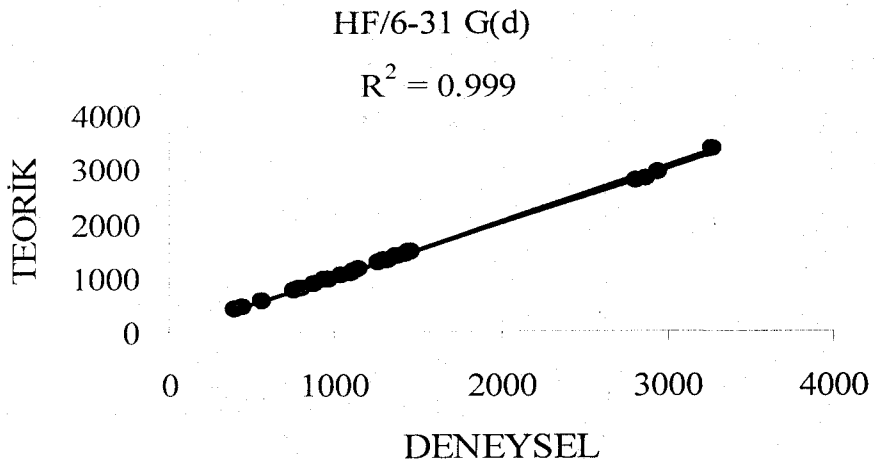
Deneysel frekans değerleri ile hesaplanan teorik frekans değerlerini karşılaştırmak için korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden görüldüğü gibi deneysel olarak gözlenen frekanslarla BLYP de hesaplanan frekanslar, HF ve B3LYP ye göre daha iyi uyum içindedir (Şekil 3.12). HF metodunda 961 , 1148 , 1311 , 1388 , 1452 ve 3371 cm^{-1} frekansları deneye göre yüksek olarak tahmin edilmiştir. Bunun aksine 544 , 752 , 856 , 1017 , 1400 ve 2829 cm^{-1} deki frekansları da deneye göre daha düşük tahmin edilmiştir (Çizelge 3.10).



Şekil 3.10. 4-Methylpiperidine molekülünün bağ uzunlukları korelasyon grafiği



Şekil 3.11. 4-Methylpiperidine molekülünün bağ açılarının korelasyon grafiği



Şekil 3.12. 4-Methylpiperidine molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim modlarının korelasyon grafikleri

3. 2. 4. 4-Methylpiperidine molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

Çizelge 3.11. HF/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	HF/6-31 G(d)			P.E.D.	Deney.	Yaklaşık mode tasvir ²
	Freq ¹	ν_f	ν_d			
$\nu_1(A')$	149	1,03	0,00	% 7 STR C10 17 + % 5 BEND C17H16C10		STR CH + Bend CCH
ν_2	333	3,39	0,11	% 7 BEND C2C1N3		STR CH + Bend CCH
ν_3	386	5,52	1,57	% 7 STR C10C17 + % 5 BEND C2C1N3	403	STR (CC + CN) + Bend CCH
ν_4	431	1,20	2,20	% 7 STR C10H16		STR CH + Bend CCH +
ν_5	544	30,25	2,90	% 6 STR C10C17	565	STR CH + Wag CH ₂ + Bend CCH
ν_6	752	8,05	16,58	% 7 STR C10H16	761	STR (CC + CN) + Bend CCC
ν_7	797	0,80	2,22	% 20 STR (C17H19 + C17H18 + C1H12 + C2H13)	807	STR CN + Bend (NCH + CCH)
ν_8	856	0,17	0,81	% 14 STR (C2C7 + C1C9) + % 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17)	879	STR (CC + CN) + Bend (NCH + CCH)
ν_9	938	4,35	1,09	% 15 STR (C17H20 + C10H16) + % 11 BEND H20C10C17	944	Bend CCH +
ν_{10}	969	0,92	0,00	% 16 STR (C17H20 + C10H16) + % 11 BEND H20C10C17	970	STR CC + Bend CCH + Ring Torsion
ν_{11}	1017	1,85	17,09	% 7 STR C10H16	1045	STR CC + Bend (NCH + CCH)
ν_{12}	1076	11,16	3,22	% 24 STR (C1H5 + C2H6 + C10H16 + C10H17 + C1H12 + C2H13 + C7H14 + C9H15 + C17H20) + % 12 BEND (H4C1N3 + H4C2N3 + H13C2N3 + H12C1N3 + H6C2N3 + H5C1N3) + % 11 BEND (H20C10C17 + H13C7C2 + H12C9C1 + H15C10C9 + H14C10C9)	1095	STR CC + Bend NCH + Ring Torsion
ν_{13}	1155	7,36	5,76	% 12 STR (C17H20 + C10H16) + % 10 BEND H20C10C17 + % 7 BEND C17H16C10		Bend CCH + Ring Torsion
ν_{14}	1260	8,44	0,84	% 9 STR C10H16	1258	Twist CH ₂ + Bend CCC
ν_{15}	1276	0,43	29,00	% 32 STR (C10H16 + C17H20 + C7H14 + C9H15) + % 7 BEND C17H16C10		Twist CH ₂ + Bend CCH
ν_{16}	1315	0,98	1,29	% 6 BEND H20C10C17 + % 6 STR C10H16	1318	Twist CH ₂ + Bend CCH

Q17	1388	0.00	3.25	% 35 BEND (H11C1C9 + H8C2C7 + H11C10C9 + H15C10C9 + H14C10C7) + % 14 BEND (C10H8C7 + C10H8C7) + % 7 BEND C15C1C9	1375	Wag CH ₂ + Bend CCH
Q18	1400	0.98	0.56	% 45 BEND (H20H19C17 + H20H18C17 + H19H18C17) + % 40 BEND (H20C10C17 + H19C10C17 + H18C10C17)	1386	Wag CH ₃
Q19	1415	12.14	2.57	+ % 36 BEND (H6N3C2 + H13N3C2 + H5N3C1 + H12N3C1) + % 20 BEND (H12C9C1 + H13C7C2)	1429	Wag CH ₂ + Bend NCH
Q20	1466	2.93	0.37	+ % 16 BEND (C7H6C2 + C9H5C1)		Rock CH ₂
Q21	1472	1.47	16.38	% 72 BEND (H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		Rock CH ₃ (in CH ₃)
Q22	1492	1.60	8.57	% 84 BEND (H20H18C17 + H20H19C17)		Rock CH ₂
Q23	2783	141.51	118.55	% 74 BEND (H13H6C2 + H12H5C1 + H14H8C7 + H15H11C9)	2805	STR CH
Q24	2829	37.51	103.14	% 56 STR (C1H12 + C2H13 + C1H5 + C2H6 + C7H8 + C9H11) + % 17 STR N3H4	2870	STR CH
Q25	2860	36.87	31.75	% 40 STR (C10H16 + C17H20 + C7H14 + C9H15) + % 9 STR N3H4		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
Q26	2866	63.40	185.76	% 88 STR (C2H6 + C1H5 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8)		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
Q27	2897	30.28	61.29	% 83 STR (C7H8 + C9H11 + C17H20 + C1H5 + C2H6 + C17H18 + C17H19 + C7H14 + C9H15 + C1H12 + C2H13)		Sym CH
Q28	2905	45.44	160.14	% 55 STR (C1H12 + C2H13 + C17H20 + C10H16 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15) + % 10 STR N3H4		Asym STR CH ₂ + Sym STR CH
Q29	2914	59.47	88.16	% 74 STR (C1H5 + C2H6 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15 + C10H16 + C1H12 + C2H13)		STR CH ₃ (in CH ₃)
Q30	3371	0.54	129.26	% 55 STR (C17H19 + C9H11 + C9H15 + C17H18 + C7H14 + C7H8) % 14 BEND (H19C10C17 + H18C10C17)	3275	STR NH
Q1(A'')	219	0.16	0.02	% 55 STR N3H4 + % 18 STR (C2H13 + C10H16 + C1H12)		Rock CH ₃ (in CH ₃) + CH ₂
Q2	242	0.15	0.07	% 12 STR (C2H13 + C1H12) + % 10 BEND (H16C9C10 + H16C7C10) + % 8 Ring Torsion		Rock CH ₃ (in CH ₃) + CH ₂
Q3	292	0.00	0.04	% 15 Ring Torsion		Bend CCH + Rock CH ₂
Q4	448	1.18	1.68	% 22 BEND (C17C9C10 + C17C7C10) + % 18 STR (C9C10 + C7C10) + % 16 STR (C2N3 + C1N3)	448	Bend CCH + CCN + Rock CH ₂
Q5	798	89.40	2.34	% 14 STR (C2N3 + C1N3) + % 10 STR (C9C10 + C7C10)	795	Rock CH ₂
Q6	852	0.37	4.24	% 15 STR (C10H16 + C17H20) + % 12 Ring Torsion + % 7 STR N3H4		STR CC + Bend (CCH + NCH) + Rock CH ₂
Q7	961	0.91	2.42	% 33 STR (C1C9 + C2C7 + C10C17)	955	Rock CH ₂ + Bend (CCH + HCH (in CH ₃))
Q8	969	0.48	4.19	% 20 BEND (H18C10C17 + H19C10C17) + % 18 STR (C17H18 + C17H19)		Bend (CCH + NCH + HCH)
				% 18 Ring Torsion		

09	1115	4,69	0,24	% 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17) + % 10 STR (C17H18 + C17H19)	1119	STR NC + CC + Bend CCH + Twist CH ₂
010	1143	9,67	5,55	% 16 BEND (H19C10C17 + H14C10C9 + H18C10C17 + H15C10C9 + H16C10C9 + H14C2C7 + H15C1C9) + % 8 STR (C1N3 + C2N3)		STR NC + Twist CH ₂ + Bend CCH
011	1148	9,85	3,65	% 22 STR (C2H13 + C1H12)	1147	STR NC + Twist CH ₂ + Bend (CCH+NCH)
012	1216	0,00	6,89	% 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17) + % 10 BEND (H4C2N3 + H4C1N3)		Twist CH ₂ + Bend (CCH + NCH + CCC)
013	1311	2,31	5,42	% 42 BEND (H14C2C7 + H15C1C9 + H18C2C7 + H11C1C9 + H14C10C9 + H15C10C9 + H16C9C10 + H16C7C10 + H12C9C1 + H13C7C2 + H19C10C17 + H18C10C17) + % 14 BEND (C9H5C1 + C7H6C2 + C10H8C7)	1301	Wag CH ₂ + Bend CCH
014	1341	41,86	1,70	% 12 BEND (H13C7C2 + H12C9C1)		Twist CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend NCH
015	1369	1,33	5,48	% 37 BEND (H16C9C10 + H16C7C10 + H19C10C17 + H18C10C17 + H14C10C9 + H15C10C9 + H11C10C9 + H14C2C7 + H15C1C9 + H8C2C7 + H11C1C9 + H12C9C1 + H13C7C2) + % 24 STR (C17H19 + C17H18 + C2H13 + C1H12 + C9H15 + C7H14)	1363	Bend CCH
016	1452	2,38	8,05	% 66 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)	1443	Rock CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend + NCH
017	463	1,81	15,99	% 28 BEND (H4C1N3 + H4C2N3) + % 10 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)	1455	Rock CH ₂ + Bend + NCH
018	1471	7,30	17,19	% 84 BEND (H19H18C17 + H20H19C17 + H20H18C17)		Rock CH ₂ + Bend NCH
019	1487	5,21	5,68	% 60 BEND (H12H5C1 + H13H6C2 + H15H11C9 + H14H8C7)		Twist CH ₂ (in CH ₃)
020	2776	21,50	10,05	% 54 STR (C2H13 + C1H12 + C2H6 + C1H5 + C7H8 + C9H15 + C7H14 + C9H11)		Asym STR CH
021	2856	9,00	21,46	% 87 STR (C17H18 + C17H19 + C17H20)		Asym STR CH ₂
022	2893	48,28	17,10	% 41 STR (C17H19 + C17H18 + C9H11 + C7H14 + C7H8 + C9H15)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
023	2902	79,50	101,00	% 68 STR (C2H6 + C1H5 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
024	2915	113,60	73,78	% 46 STR (C10H16 + C17H20 + C7H14 + C9H15) + % 12 BEND (C17H16C10 + H20C10C17)	2947	Asym STR CH ₂ (in CH ₃)

Str: Gerilme , Bend: Açı bükülme Ring Torsion: Halka burulma, wag: Dalgalanma, seis: Makaslama, twist: Kıvrıma, Titreşimsel frekanslar (cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0,963, Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54).

v ₁₈	1383	1.01	2.59	% 49 BEND (H20H19C17 + H20H18C17 + H19H18C17) + % 38 BEND (H18C10C17 + H19C10C17 + H20C10C17)	1386	Wag CH ₃
v ₁₉	1390	10.28	4.94	+ % 34 BEND (H12N3C1 + H6N3C2 + H5N3C1 + H13N3C2) + % 20 BEND (H13C7C2 + H12C9C1) + % 16 BEND (C7H6C2 + C9H5C1)	1429	Wag CH ₂ + Bend NCH
v ₂₀	1458	5.32	0.85	% 76 BEND (H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		Rock CH ₂
v ₂₁	1469	8.19	13.84	% 83 BEND (H19H18C17 + H20H19C17 + H20H18C17)		Rock CH ₃ (in CH ₃)
v ₂₂	1476	1.75	14.00	% 72 BEND (H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		Rock CH ₂
v ₂₃	2801	143.50	135.30	% 58 STR (C9H11 + C7H8 + C2H13 + C1H12 + C1H5 + C2H6) + % 13 STR N3H4	2805	STR CH
v ₂₄	2878	26.93	99.16	% 32 STR (C10H16 + C17H20) + % 5 N3H4	2870	STR CH
v ₂₅	2916	3.11	9.21	% 70 STR (C17H20 + C17H18 + C17H19 + C9H11 + C7H8)		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
v ₂₆	2922	62.55	190.10	% 63 STR (C17H20 + C17H18 + C17H19 + C9H11 + C7H8)		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
v ₂₇	2956	9.03	216.96	% 70 STR (C2H6 + C1H5 + C9H11 + C7H8 + C2H13 + C1H12 + C7H14 + C17H20) + % 5 N3H4		Sym CH
v ₂₈	2959	67.02	18.56	% 53 STR (C1H5 + C2H6 + C2H13 + C10H16 + C1H12 + C9H15 + C7H4) + % 7 STR N3H4		Asym STR CH ₂ + Sym STR CH
v ₂₉	2981	60.42	69.15	% 39 STR (C10H16 + C17H20 + C9H15 + C7H4) + % 8 STR N3H4 + % 6 BEND H20C10C17 + % 6 BEND 17H16C10		STR CH ₃ (in CH ₃)
v ₃₀	3359	2.50	150.31	% 52 STR N3H4 + % 9 STR C10H16	3275	STR NH
v ₁ (A ⁻)	216	0.21	0.03	% 12 BEND (H16C7C10 + H16C9C10) + % 10 STR (C1H12 + C2H13) + % 8 Ring Torsion		Rock CH ₃ (in CH ₃) + CH ₂
v ₂	245	0.16	0.09	% 15 Ring Torsion		Rock CH ₃ (in CH ₃) + CH ₂
v ₃	293	0.00	0.05	% 22 BEND (C17C9C10 + C17C7C10) + % 18 STR (C7C10 + C9C10) + % 16 STR (C1N3 + C2N3)		Bend CCH + Rock CH ₂
v ₄	450	1.22	1.68	% 14 STR (C1N3 + C2N3) + % 10 STR (C7C10 + C9C10)	448	Bend CCH + CCN + Rock CH ₂
v ₅	793	0.45	1.67	% 12 STR (C17H19 + C17H18)	795	Rock CH ₂
v ₆	858	0.19	1.00	% 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17)		STR CC + Bend (CCH + NCH) + Rock CH ₂
v ₇	957	1.74	1.74	% 20 BEND (H18C10C17 + H19C10C17) + % 16 STR (C17H19 + C17H18)	955	Rock CH ₂ + Bend (CCH + HCH (in CH ₃))
v ₈	970	0.33	4.13	% 6 Ring Torsion		Bend (CCH + NCH + HCH)
v ₉	1102	6.86	0.31	% 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17)	1119	STR NC + CC + Bend CCH + Twist CH ₂
v ₁₀	1133	16.61	2.40	% 20 STR (C1H12 + C2H13)		STR NC + Twist CH ₂ + Bend CCH
v ₁₁	1139	1.62	6.18	% 14 STR (C1H12 + C2H13)	1147	STR NC + Twist CH ₂ + Bend (CCH + NCH)

U12	1206	0.03	7.98	% 12 BEND (H18C10C17 + H19C10C17)		Twist CH ₂ + Bend (CCH + NCH + CCC)
U13	1298	2.09	5.60	% 10 BEND (C9H5C1 + C7H13C2 + C7H6C2)	1301	Wag CH ₂ + Bend CCH
U14	1313	35.36	3.99	% 12 BEND (H12C9C1 + H13C7C2)		Twist CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend NCH
U15	1346	1.72	7.34	% 12 STR (C17H18 + C17H19) + % 5 Ring Torsion	1363	Bend CCH
U16	1439	2.32	0.09	% 32 BEND (H12H5C1 + H13H6C2 + H15H11C9 + H14H8C7)	1443	Rock CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend + NCH
U17	1447	0.02	21.39	% 48 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)	1455	Rock CH ₂ + Bend + NCH
U18	1466	0.35	4.71	% 66 BEND (H12H5C1 + H13H6C2 + H15H11C9 + H14H8C7)		Rock CH ₂ + Bend NCH
U19	1471	3.15	22.81	% 76 BEND (H20H19C17 + H20H18C17)		Twist CH ₃ (in CH ₃)
U20	2794	28.37	15.68	% 65 STR (C1H12 + C2H13 + C1H5 + C2H6 + C7H8 + C9H11 + C7H4 + C9H15)		Asym STR CH
U21	2915	27.66	27.24	% 86 STR (C1H5 + C9H11 + C2H6 + C7H14 + C9H15 + C7H8)		Asym STR CH ₂
U22	2954	98.27	10.49	% 76 STR (C1H5 + C2H6 + C7H4 + C9H15 + C7H8 + C9H11 + C1H12 + C2H13)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
U23	2957	4.00	116.39	% 60 STR (C17H19 + C17H18 + C7H8 + C9H11 + C7H4 + C9H15 + C2H6 + C1H5)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
U24	2984	39.07	78.51	% 52 STR (C17H19 + C7H8 + C17H18 + C9H11 + C7H4 + C9H15) + % 14 BEND (H19C10C17 + H18C10C17)	2947	Asym STR CH ₂ (In CH ₃)

Str: Gerilme , Bend: Açı bükülme Ring Torsion: Halka burulma, wag: Dalgalanma, scis: Makaslama, twist: Kıvrırma, Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0.963, Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54).

Çizelge 3. 13. BLYP/6-31 G(d) baz setinde hesaplanan ve gözlenen titreşimsel modların karşılaştırılması

Normal Mod	BLYP/6-31 G(d)			P.E.D.	Dency	Yaklaşık mode tasvir ²
	Freq ¹	f _{inf}	f _{fa}			
ν ₁ (A')	151	0,52	0,00	% 7 STR C10C17 + % 10 STR (C2 N3 + C1 N3)		STR CH + Bend CCH
ν ₂	333	2,06	0,27	% 7 BEND C2CIN3		STR CH + Bend CCH
ν ₃	391	5,14	1,35	% 8 STR C10C17 + % 5 BEND C2CIN3	403	STR (CC + CN) + Bend CCH
ν ₄	440	0,73	1,65	% 10 Ring Torsion		STR CH + Bend CCH +
ν ₅	550	26,04	3,10	% 6 STR C10C17	565	STR CH + Wag CH ₂ + Bend CCH
ν ₆	749	30,20	9,88	% 9 STR C10H16	761	STR (CC + CN) + Bend CCC
ν ₇	777	54,33	5,22	% 13 Ring Torsion + % 6 STR N3H4	807	STR CN + Bend (NCH + CCH)
ν ₈	865	4,46	6,29	% 34 STR (C2C7+C1C9 + C10C17)	879	STR (CC + CN) + Bend (NCH + CCH)
ν ₉	940	1,23	0,57	% 11 BEND H20C10C17 + % 13 STR (C17H20 + C10H16)	944	Bend CCH +
ν ₁₀	970	0,54	0,19	% 12 BEND H20C10C17 + % 16 STR (C17H20 + C10H16)	970	STR CC + Bend CCH + Ring Torsion
ν ₁₁	1026	1,68	13,85	% 7 STR C10H16 + % 5 STR N3H4	1045	STR CC + Bend (NCH + CCH)
ν ₁₂	1073	9,34	1,14	% 20 STR (C10H16 + C1H5 + C2H6 + C9H15 + C7H14 + C1H12 + C2H13) + % 8 BEND (H4C2N3 + H4C1N3 + H13C2N3 + H12C1N3)	1095	STR CC + Bend NCH + Ring Torsion
ν ₁₃	1144	4,47	2,98	% 10 BEND H20C10C17 + % 7 STR C17H20 + % 7 BEND C17H16C10		Bend CCH + Ring Torsion
ν ₁₄	1256	5,17	0,94	% 25 STR (C10H16 + C7 H8 + C9 H11)	1258	Twist CH ₂ + Bend CCC
ν ₁₅	1268	0,26	30,30	% 22 STR (C10H16 + C17H20 + C9H15 + C7H14) + % 6 BEND C17H16C10		Twist CH ₂ + Bend CCH
ν ₁₆	1310	2,73	1,45	% 11 BEND C17H16C10 + % 7 BEND H20C10C17 + % 5 STR (C10H16 + C17 H20)	1318	Twist CH ₂ + Bend CCH
ν ₁₇	1362	0,85	5,76	% 42 BEND (H11C1C9 + H8C2C7 + H11C10C9 + H15C1C9 + H14C2C7 + H15C10C9 + H14C10C7) + % 6 BEND C10H8C7	1375	Wag CH ₂ + Bend CCH

ν_{18}	1381	1.77	1.79	% 47 BEND (H20H18C17 + H20H19C17 + H19H18C17 + H19H12C17) + % 20 BEND (H18C10C17 + H19C10C17 + H20C10C17)	1386	Wag CH ₃
ν_{19}	1394	9.95	7.63	% 24 BEND (H5N3C1 + H6N3C2 + H12N3C1 + H13N3C2) + % 14 BEND (H12C9C1 + H13C7C2) + % 12 BEND (C9H5C1 + C7H6C2)	1429	Wag CH ₂ + Bend NCH
ν_{20}	1468	4.93	6.96	% 76 BEND (H13H6C2 + H12H5C1 + H14H8C7 + H15H11C9)		Rock CH ₂
ν_{21}	1482	6.23	5.24	% 85 BEND (H19H18C17 + H20H19C17 + H20H18C17 + H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		Rock CH ₃ (in CH ₃)
ν_{22}	1484	1.74	24.84	% 73 BEND (H19H18C17 + H14H8C7 + H15H11C9 + H13H6C2 + H12H5C1)		Rock CH ₂
ν_{23}	2802	154.64	139.52	% 48 STR (C1H12 + C2H13 + C1H5 + C2 H6) + % 14 STR N3H4	2805	STR CH
ν_{24}	2892	27.51	99.21	% 33 STR (C10H16 + C17H20) + % 16 STR N3H4	2870	STR CH
ν_{25}	2935	4.41	16.96	% 73 STR (C17H20 + C17H18 + C17H19 + C7H14 + C9H15 + C7H8 + C9H11)		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
ν_{26}	2942	66.59	184.98	% 72 STR (C17H20 + C17H18 + C17H19)		Sym STR CH ₃ (in CH ₃) + Sym STR CH ₂
ν_{27}	2972	12.36	234.94	% 64 STR (C1H5 + C2H6 + C1H12 + C2H13 + C9H15 + C7H14 + C17H20) + % 6 STR N3H4		Sym CH
ν_{28}	2976	68.87	20.36	% 57 STR (C1H5 + C2H6 + C7H8 + C9H11 + C2H13 + C9H15 + C7H14 + C1H12 + C10H16) + % 6 STR N3H4		Asym STR CH ₂ + Sym STR CH
ν_{29}	3001	63.81	70.5	% 34 STR (C10H16 + C9H15 + C17H20 + C7H14) + % 5 BEND C17H16C10 + % 6 BEND H20C10C17		STR CH ₃ (in CH ₃)
ν_{30}	3343	7.18	165.26	% 50 STR N3H4 + % 24 STR (C10H16 + C1H12 + C2H13)	3275	STR NH
$\nu_{31}(A'')$	216	0.21	0.04	% 12 BEND (H16C7C10 + H16C9C10) + % 8 Ring Torsion		Rock CH ₃ (in CH ₃) + CH ₂
ν_{32}	247	0.16	0.11	% 15 Ring Torsion		Rock CH ₂ (in CH ₃) + CH ₂
ν_{33}	294	0.00	0.06	% 22 BEND (C17C7C10 + C17C9C10) + % 18 STR (C9C10 + C7C10) + % 16 STR (C1N3 + C2N3)		Bend CCH + Rock CH ₂
ν_{34}	452	1.22	1.84	% 14 (STR C1N3 + C2N3) + % 10 STR (C7C10 + C9C10)	448	Bend CCH + CCN + Rock CH ₂
ν_{35}	794	0.57	1.82	% 10 STR (C17H19 + C17H18)	795	Rock CH ₂
ν_{36}	856	0.34	0.94	% 12 BEND (H19C10C17 + H18C10C17) + % 6 STR (C1C9 + C2C7)		STR CC + Bend (CCH + NCH) + Rock CH ₂
ν_{37}	961	1.21	3.21	% 22 BEND (H19C10C17 + H18C10C17) + % 16 STR (C17H19 + C17H18)	955	Rock CH ₂ + Bend (CCH + HCH (in CH ₃))
ν_{38}	972	0.91	2.93	% 24 Ring Torsion		Bend (CCH + NCH + HCH)
ν_{39}	1083	13.48	0.55	% 10 BEND (H19C10C17 + H18C10C17)	1119	STR NC + CC + Bend CCH + Twist CH ₂
ν_{40}	1128	13.65	1.01	% 12 STR (C1H12 + C2H13)		STR NC + Twist CH ₂ + Bend CCH

011	1141	3.38	7.82	% 18 STR (C1H12 + C2H13) + % 10 BEND (H16C7C10 + H16C9C10)	1147	STR NC + Twist CH ₂ + Bend (CCH + NCH)
012	1208	0.10	8.28	% 12 BEND (H19C10C17 + H18C10C17)		Twist CH ₂ + Bend (CCH + NCH + CCC)
013	1303	1.92	5.72	% 10 BEND (C9H5C1 + C7H6C2) + % 10 BEND (H15C1C9 + H14C2C7)	1301	Wag CH ₂ + Bend CCH
014	1311	33.02	5.20	% 6 BEND (H13C7C2 + H12C9C1)		Twist CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend NCH
015	1348	1.79	8.48	% 12 STR (C17H18 + C17H19) + % 12 Ring Torsion	1363	Bend CCH
016	1442	0.55	2.22	% 14 Ring Torsion + % 14 BEND (H4C1N3 + H4C2N3)	1443	Rock CH ₂ + Wag CH ₂ + Bend + NCH
017	1456	0.11	18.23	% 68 BEND (H15H11C9 + H14H8C7 + H12H5C1 + H13H6C2)	1455	Rock CH ₂ + Bend + NCH
018	1474	0.73	10.58	% 72 BEND (H12H5C1 + H13H6C2 + H15H11C9 + H14H8C7)		Rock CH ₂ + Bend NCH
019	1484	2.21	21.41	% 82 BEND (H20H18C17 + H20H19C17)		Twist CH ₃ (in CH ₃)
020	2794	31.68	19.46	% 64 STR (C2H6 + C1H5 + C2H13 + C1H12 + C9H11 + C7H8 + C9H15 + C7H14)		Asym STR CH
021	2933	29.79	30.25	% 84 STR (C2H6 + C1H5 + C9H15 + C7H14 + C9H11 + C7H8)		Asym STR CH ₂
022	2970	107.95	26.38	% 84 STR (C2H6 + C1H5 + C7H14 + C9H15 + C9H11 + C7H8 + C2H13 + C1H12)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
023	2973	0.14	104.68	% 45 STR (C17H19 + C17H18 + C7H8 + C9H11 + C7H14 + C9H15)		Asym STR CH ₂ + Asym STR CH
024	3002	41.51	81.54	% 38 STR (C10H19 + C10H18 + C9H11 + C7H14 + C9H15) + 14 BEND (H19C10C17 + H18C10C17)	2947	Asym STR CH ₂ (ln CH ₃)

Str: Gerilme , Bend: Açı bükülme Ring Torsion: Halka burulma, wag: Dalgalanma, scis: Makaslama, twist: Kivırma, Titreşimsel frekanslar(cm⁻¹), ölçekleme faktörü= 0.963, Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. P.E.D hesaplamaları Gar2Ped programı ile yapılmıştır (54).

3.3. Hesaplama Sonuçları

Bu çalışmada Piperidine ve 4-Methylpiperidine moleküllerinin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları GAUSSIAN 98 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda HF, B3LYP ve BLYP metotları için 6-31 G(d) baz seti kullanılmıştır..

Piperidine ve 4-Methylpiperidine moleküllerinin optimize edilmiş geometrik yapısı verilmiştir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.9). Serbest piperidine molekülünün en kararlı yapısı sandalye konfigürasyonunda ve NH'nin equatorial pozisyonunda olduğu tespit edilmiştir. Serbest 4-Methylpiperidine molekülü de, piperidine molekülüne benzer şekilde sandalye konfigürasyonunda ve NH'nin equatorial pozisyonunda en kararlı yapıya sahiptir. Her iki molekül en kararlı durumları benzer yapı göstermiştir (Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.8).

Piperidine molekülünde B3LYP/6-31G(d) baz setinde optimize edilmiş geometrik yapıya ait bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler uyumlu sonuçlar vermiştir. Ancak bağ açılarındaki BLYP/6-31G(d) baz setinde yapılan hesaplamalar deneysel değerler ile uyumlu sonuçlar vermiştir (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5).

4-Methylpiperidine molekülünde BLYP/6-31G(d) baz setinde optimize edilmiş geometrik yapıya ait bağ açıları ve bağ uzunlukları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler uyumlu sonuçlar vermiştir (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11).

Metil grubunun piperidine molekülüne eklenmesiyle N-C ve C-C bağ uzunluklarında çok az bir değişim meydana gelmiştir. Ancak C-C-C bağ açısında diğer bağ açılarına göre daha fazla değişim olmuştur. Her iki molekül için yapılan hesaplama sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında geometrik parametrelerde çok belirgin fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.8).

Her iki molekülün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir.

Bu grafikler yardımı ile hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda BLYP metodu ile yapılan frekans hesaplamalarının, B3LYP ve HF metotları ile yapılan hesaplamalardan daha uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.6 ve Şekil 3.12).

Piperidine ve 4-Methylpiperidine molekülünün titreşim frekansları deneysel ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları ile karşılaştırıldığında, her iki molekül için de BLYP metodu ile yapılan hesaplamalar, deneysel verilere daha çok uyduğu gözlenmiştir. Ancak metotlar arasında birini diğerine tercih edecek kadar çok büyük farklılıklar yoktur. Bu durum moleküle ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişiklikler gösterebilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Woodward, L. A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", *Oxford University Press*, New York, 1-55 (1972).
2. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", *Mc Graw-Hill*, New York, 1-100 (1971).
3. Whiffen, D. H., "Spectroscopy", 2nd ed., *Longman*, London, 50-60 (1971).
4. Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", *Longman*, London, 1-100 (1983).
5. Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3rd ed., *Mc Graw, Hill*, London, 30-80 (1983).
6. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds, Part A", *John Wiley & Sons Inc.*, New York, 45-57 (1997).
7. Gans, P., "Vibrating molecules", *Chapman and Hall*, London, 15-25 (1971).
8. Szymanski, H. A., Keiser, W. E., Alpert, N. L., "IR Theory and Practice of IR spectroscopy", *Plenum Pres*, New York, 10-62 (1970).
9. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., "Molecular Modeling", 2nd ed., *Wiley-VCH*, 18-78 (2003).
10. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemle optimizasyonu, elde edilen elektronikve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması", *G. Ü. Journal of Science*, 16 (1): 27-35 (2003).
11. Leach, A. E., "Molecular modelling principles and applications", *Paerson Education Limited*, England, 457-501 (2001).
12. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley & Sons Ltd*, 440-462 (1999).
13. Pulay, P., "Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab Initio Methods in Quantum Chemistry". By K. P. Lawley 11nd ed., *John Wiley & Sons Ltd*, 118-143 (1987).
14. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 13: 225 (1979).
15. Atkins, P. W., Friedman, R. S., "Moleküler quantum mechanics", *Oxford University Press*, New York, 240-244 (1997).

16. Frish, A., Nielsen, A. B., Holder, A. J., "Gaussview Users Manual", **Gaussian Inc.**, Pittsburg, 325-410 (2000).
17. Gill, P. M. W., "DFT, HF and the Self Consistent Field", *Enc. of Comp. Chemistry*, **John Wiley & Sons Ltd**, 65-87 (1996).
18. Bahat M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.**, Ankara, 8-45 (2000).
19. Parr, R. G., Yang, W., "Density functional theory", **Oxford University Pres**, England, 105-136 (1989).
20. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", **Phys. Rev.**, 136 3B: 864 (1964).
21. Kohn, W., Sham, L. J., "Self consistent equations including exchange and correlation effects", **Phys. Rev.**, 1133-1135 (1965).
22. Becke, A. D., "Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior", **Phys. Rev. A.**, 38: 3098 (1988).
23. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", **Can. J. Phys.**, 58: 1200 (1980).
24. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density", **Physical Rev. B**, 1133-1339 (1988).
25. Meichlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., "Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr", **Chem. Phys. Lett.**, 157 (3): 200 (1989).
26. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", **J. Chem. Phys.**, 98 (1): 5648 (1993).
27. Levine, I. N., "Quantum chemistry", **Prentice-Hall**, USA, 8-210 (1991).
28. Ditchfield, R., Hehre, W. J., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules", **J. Chem. Phys.**, 14: 125 (1971).
29. Hariharan, P. C., Pople, J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", **Theoret. Chim. Acta.**, 28: 213 (1973).

30. Hehre, W. J., Ditchfield, R., Pople, J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 56(5): 2257 (1972).
31. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In organic chem., Molecular str. and reactivity". Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G. L., NATO ASI series. *Kluwer Academic Publishers*, USA, 15-74 (1981).
32. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., "Ab Initio Molecular Orbital Theory", *Wiley-Interscience*, New York, 55-80 (1986).
33. Wimmer, E., "Density functional theory of solids, surfaces and molecules; from energy bands to molecular bonds, density functional methods in chemistry", Ed. by J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, *Springer-Verlag*, 45-51 (1999).
34. Arslan, H., "p-Toluidino-p-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin termal davranışlarının incelenmesi ve normal koordinat analizi" Doktora Tezi *Nigde Üniv., Fen Bilimleri Enst.*, Niğde, 29-32 (1998).
35. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, C. P., "Molecular vibrations", *Mc Graw-Hill Company*, London, 10-35 (1955).
36. Keresztury, G., Jalsovszky, G., "An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution", *Journal of Molecular Structure*, 10 (2): 304-305 (1971).
37. Pulay, P., Fogorasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipol moment derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037-7040 (1979).
38. Pulay, P., Meyer, W., "Comprasion of the *ab initio* force constant of ethane, ethylene and acetylene", *Mol. Phys.*, 27: 473-475 (1974).
39. Bleicher, W., Botschvina, P., "Quantum chemical calculations of formyl radicals II. Ground state of the fluoroformyl radical", *Mol. Phys.*, 30:1029-1036 (1979).
40. Blom, C. E., Altona, C., "Application of self-consistent field ab initio calculations to organic molecules II. Scale factor method for the calculation of vibrational frequencies from ab initio force constants: ethane, propane and cyclopropane", *Mol. Phys.*, 31: 1377 (1976).
41. Pulay, P., "Combitation of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled qauntum mechanical

- (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadien, formaldehyde and ethylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 7037 (1983).
42. Fogorasi, G., Zhou, X., Taylor, P. W., Pulay, P., “The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114(21): 8191 (1992).
 43. Fogorasi, G., Pulay, P., “Vibrational spectra and structure”, Ed. Durig, J. R., *Elsevier Pub.*, 14: 125 (1985).
 44. Pongor, G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., “Theoretical prediction of vibrational spectra. The a prior Scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine”, *Spectrochim. Acta.*, 48A: 1-11 (1992).
 45. Rauhut, G., Pulay, P., “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, *J. Phys. Chem.*, 99(10): 3094-3097 (1995).
 46. Kasparakova, J., Novakova, O., Marini, V., “Activation of trans geometry in bifunctional mononuclear platinum complexes by a piperidine ligand”, *J. Biological Chem.*, 278: 475-489 (2003).
 47. Neupokoeva, E. I. and Kaluzhina, S. A., “The compounds of piperidine and morpholine are the inhibitors of copper local corrosion”, *The Electrochemical Society, 205 Meeting*, 131 (2004).
 48. Güllüoğlu M. T., “Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopisi ile araştırılması”, Doktora tezi, *Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 37-127 (2000).
 49. Carballeira, L. and Pérez-Juste, I., “Influence of Calculation Level and Effect of Methylation on Axial / Equatorial Equilibria in Piperidines”, *J. Comp. Chem.*, 19: 961-976 (1998).
 50. Vayner, E. and Ball, D. W., “Ab initio and density functional optimized structures, proton affinities and heats of formation for aziridine, azetidine, pyrrolidine, and piperidine”, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 496: 175 (2000).
 51. Vedal, D., Ellestad, H., Klaboe, P., “The vibrational spectra of piperidine and morpholine and their N-deuterated analogs”, *Spectrochim. Acta.*, 32A: 77-890 (1976).
 52. Gundersen, G. and Rankin, D. W. H., “The gas phase molecular structure of piperidine studied by electron diffraction”, *Acta Chem. Scand. A.*, 37: 865 (1983).

53. 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, 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, and J. A. Pople, "Gaussian 98, Revision A.9", *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA (1998).
54. Martin, J. M. L., Van Alsenoy C., GAR2PED *University of Antwerp*, (1995)
55. Lee, S. Y., Boo, B. H., "Density Functional Theory Study of Vibrational Spectra of Fluorene", *J. Phys. Chem.* 100: 8782 (1996).
56. Kurt M., "Bazı Metal (II) Benzimidazol bileşiklerinin yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-Bis(4-Pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 88-100 (2003).
57. Fischer, G., Wormell, P., " The Electronic Spectrum of Phthalazine Theory and Experiment", *Chem. Phys.*, 198: 183 (1995).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kırşehir ilinin Kaman ilçesinde doğdu. İlk ve orta okul eğitimini Kaman'da, Lise eğitimini Kırıkkale'de tamamladı. 1996 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne kazandı ve 2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programını kazandı. 2002 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmektedir.

