

**N-PENTYLAMİNE MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ VE TİTREŞİMSEL
SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Adem İĞDE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2008
ANKARA**

Adem İĞDE tarafından hazırlanan N-PENTYLAMİNE MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ VE TİTREŞİMSEL SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ adlı tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM
Tez Danışmanı, FİZİK

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
FİZİK, Gazi Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM
FİZİK, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa KURT
FİZİK, Ahi Evran Üniversitesi

.....

.....

.....

Tarih: 14/11/2008

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa atıf yapıldığını bildiririm.

Adem İĞDE

**N-PENTYLAMİNE MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ VE TİTREŞİMSEL
SPEKTRUMUNUN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Adem İĞDE

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2008

ÖZET

Bu çalışmada, N-Pentylamine molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 03 programıyla, Hartree-Fock (HF) teorisi, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi'nde (DTF) B3LYP ve BLYP fonksiyonelleri kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalarda 6-31G(d) baz seti kullanıldı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait infrared şiddetleri belirlendi. Teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel frekanslar birbiriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımı ile hesaplama metotları arasında karşılaştırmalar yapıldı. HF metodu ile yapılan frekans hesaplamaların daha iyi sonuç verdiği gözlemlendi.

Bilim Kodu :202.1.008

Anahtar Kelimeler :N-Pentylamine, HF, DTF, B3LYP, BLYP

Sayfa :40

Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM

**THEORETICAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND
VIBRATIONAL SPECTRA OF N-PENTYLAMINE MOLECULE**

(M. Sc. Thesis)

Adem İĞDE

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2008**

ABSTRACT

In this study, the geometrical parameters and vibrational frequencies of N-pentylamine molecule were theoretically calculated by using Gaussian 03 programme, Hartree-Fock (HF) theory, B3LYP and BLYP functionals of the Density Functional Theory (DFT) theory. 6-31 basis set was used in these calculations. Through the assignment of these frequencies, the infrared intensities were determined. The correlation graphs were illustrated by comparing the theoretically calculated frequencies with the experimental frequencies. Some comparisons among the calculation methods were made by means of these graphs. It is observed that the frequency calculations by the HF method give better results.

Science Code	:202.1.008
Key Words	:N-Pentylamine, HF, DFT, B3LYP, BLYP
Page Numbers	:40
Adviser	:Assit. Prof. Dr. Semran SAĞLAM

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken her konuda benden yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Semran SAĞLAM'a çok teşekkür ederim. Bu çalışmamda bana yol gösteren değerli hocalarım Doç. Dr. Mustafa KURT, Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU, Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN ve Araştırma Görevlisi Yusuf ERDOĞDU'ya çok teşekkür ederim. Çalışmalarımda yardımcı olan kimya mühendisi Silver GÜNEŞ'e teşekkür ederim. Ayrıca bana bu güne kadar maddi, manevi her konudaki desteklerinden dolayı aileme teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	2
2.1. Molekül Titreşimleri	2
2.2. İnfrared Spektroskopisi	3
2.2.1. Klasik kuram	5
2.2.2. Kuantum kuramı	5
2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	6
2.4. Grup Frekansları	6
2.5. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri	8
3. MOLEKÜLER MODELLEME METOTLARI	11
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar	11
3.2. Elektronik Yapı Metotları	11
3.2.1. Yarı deneysel metotlar	12
3.2.2 Ab initio metotları	12
3.3. Bağımsız Elektron Yaklaşımı (Moleküler Orbital)	13

Sayfa

3.4. Hartree-Fock SCF (Öz Uyumlu Alan) Yaklaşımı	15
3.5. Hartree-Fock RHF (Dolu Kabuk) Hesaplamalar	15
3.6. Hartree-Fock UHF (Açık Kabuk ve Uyarılmış Durumlar) Hesaplamalar	16
3.7. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	16
3.8. Temel Setler	16
3.9. Geometrik Optimizasyon	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	20
4.1. Çalışılan Düzenek	20
4.2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)	20
5. HESAPLAMALAR	23
5.1. N-pentylamine Molekülü	23
5.1. DeneySEL ve Teorik Sonuçların Karşılaştırılması	24
5.2.1. N-pentylamine molekülün geometrik parametreleri	24
5.2.2. N-pentylamine molekülün frekanslarının işaretlenmesi	29
6. HESAPLAMA SONUÇLARI	37
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	40

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	2
Çizelge 2.2. infrared spektral bölge	3
Çizelge 2.3. Grup Frekansları	7
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması	13
Çizelge 5.1. 1,5-diaminopentan molekülünün deneysel parametreleri ve N-pentilamine molekülünün teorik parametreleri	25
Çizelge 5.2. N N-pentylamine molekülünün hesaplanan titreşimsel modların işaretlenmesi ve gözlenen titreşimsel modlarla karşılaştırılması	32

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Moleküler Titreşim Türleri	10
Şekil 3.1. H ₂ molekülünün çekirdek ve elektron etkileşimleri	13
Şekil 3.2. Dört elektronlu bir sistem için enerji diyagramı	16
Şekil 3.3. Açık kabuk sistemler için örnek enerji diyagramı	16
Şekil 3.4. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	18
Şekil 4.1. Michelson İnterferometresinin şematik gösterimi	21
Şekil 4.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin şematik gösterimi	21
Şekil 5.1. N-pentylamine molekülü	24
Şekil 5.2. 1,5- diaminopentan molekülünün bağ uzunlukları ile N-pentylamine molekülünün teorik bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri	27
Şekil 5.3. 1,5- diaminopentan molekülünün bağ açıları ile N-pentylamine molekülünün teorik bağ uçlarının korelasyon grafikleri	28
Şekil 5.4. N-pentylamine molekülünün IR spektrumu	29
Şekil 5.5. N-pentylamine molekülünün infrared spektrumu	30
Şekil 5.6. N-pentylamine molekülünün teorik olarak hesaplanan infrared spektrumları, a) HF 6-31G(d), b) BLYP 6-31G(d) , c) B3LYP 6-31G(d)	31
Şekil 5.7. N-pentylamine molekülünün titreşim modlarının korelasyon Grafikleri a) HF 6-31G(d) b) BLYP 6-31G(d) c) B3LYP 6-31G(d)	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmadaki bazı simgeler ve kısaltmalar aşağıda, açıklamaları ile birlikte verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
$E_{\text{dön}}$	Molekülün dönü enerjisi
E_{elek}	Molekülün elektronik enerjisi
E_T	Molekülün toplam enerjisi
E_{tit}	Molekülün titreşim enerjisi
H	Hamiltoniyen işlemcisi
T	Geçirgenlik
t	Kıvrırma titreşimi
w	Dalgalanma titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
δ_s	Makaslama titreşimi
ρ_r	Sallanma titreşimi

Simgeler	Açıklama
τ	Burulma titreşimi
γ	Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi
ν	Simetrik gerilme titreşimi
ν_{as}	Asimetrik gerilme titreşimi
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φ_i	Elektron orbitali

Kısaltmalar	Açıklama
AM1	Austin Modeli (Yarı Deneysel)
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
ESR	Elektron Spin Rezonans
GTO	Gaussian Tipi Orbitaller
HF	Hartree-Fock
IR	Infrared
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

Kısaltmalar	Açıklama
NQR	Nükleer Kuadropol Rezonans
RHF	Kapalı Kabuk HF Metodu Hesaplamalar
SCF	Öz Uyumlu Alan
STO	Staler Tipi Orbitaller
UHF	Açık Kabuk ve Uyarılmış Durumlar HF Metodu Hesaplamalar

1. GİRİŞ

N-pentylamine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ kimyasal formülüne sahip bir kimyasal bileşiktir. Çözücü ve tatlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca boyalar, emülsiyonlaştırıcılar ve ilaçlarında dahil olduğu bir çok farklı bileşiğin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Kimyasal olarak farklı isimlere sahiptir (Pentanamine, n-Amylamine, 1-Aminopentane) [1].

N-Pentylamine molekülünün üç boyuttaki yaklaşık geometrisi GaussView programında çizilerek Gaussian 03 paket programında giriş verileri olarak kullanıldı. Bu program yardımıyla molekülün kararlı haldeki bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde (DFT) B3LYP ve BLYP fonksiyonelleri ile Hartree-Fock (HF) teorisi kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar için 6-31G(d) baz seti kullanıldı.

N-Pentylamine molekülünün teorik titreşim frekansları, deneysel İnfrared spektrumu verileri ile karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi.

Teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları, literatürde bu moleküle ait geometrik parametreler bulunamadığı için, 1,5 diaminopentane molekülünün X-ışınlarından elde edilen deneysel verileriyle karşılaştırıldı ve korelasyon grafikleri çizildi.

2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Moleküler spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın etkileşmesini inceler. Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır.

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri [2].

BÖLGE	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ	DALGABOYU	FREKANS
Radyo dalgaları	NMR ve NQR	300 m-3 m	10^6 - 10^8
Mikrodalga	ESR ve Moleküler dönme	30 m-0,3 m	10^{10} - 10^{12}
Infrared	Moleküler dönme ve titreşim	300 μ m-1 μ m	10^{12} - $3 \cdot 10^{14}$
Görünür veya Morötesi	Elektronik geçişler (dış e^-)	1 μ m-300 $\text{\AA}$	$3 \cdot 10^{14}$ - 10^{16}
X-ışınları	Elektronik geçişler (iç e^-)	100 $\text{\AA}$ -0,3 $\text{\AA}$	$3 \cdot 10^{16}$ - 10^{19}

Farklı spektrum bölgelerine (radyo dalgaları, mikrodalga, infrared, morötesi, x-ışınları ve γ -ışınları) karşılık gelen elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi uygun spektroskopisi yöntemiyle (NMR, NQR, ESR, moleküler dönme, moleküler titreşim, elektronik geçişler) incelendiğinde molekül hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise titreşim, dönme ve elektronik enerjilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin

birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} \quad (2.1)$$

titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} (cm^{-1}) \quad (2.2)$$

ile verilir. Elektronik, titreşim ve dönü enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise;

$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \times 10^3 = \Delta E_{dönü} \times 10^6 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir [3].

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir.

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu m)$	$\nu^- (cm^{-1})$	$\nu (Hz)$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4 000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4 000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1 000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

İnfrared spektroskopisinde soğurulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektriksel dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az biri) etkileşmesi incelenir. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. 12 800 ile 4 000 cm^{-1} arasındadır.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4 000-200 cm^{-1} arasındadır.

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. 200-10 cm^{-1} arasındadır [3].

Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği orta infrared bölgede, elektromanyetik dalga bir madde üzerine gönderildiğinde geçen veya soğurulan ışın incelenir. Madde ile etkileşen ışının soğurulma miktarı Beer kanunu ile verilir.

$$A = -\log(T) = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon bc \quad (2.4)$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \quad (2.5)$$

Burada I_0 gelen ışının şiddeti, I örnekten geçen ışının şiddeti, ϵ her madde için farklı olan soğurma katsayısı, c konsantrasyon ve b maddenin kalınlığıdır.

2.2.1. Klasik kuram

İnfrared spektroskopisinde soğurulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektriksel dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az biri) etkileşmesi incelenir. Bir molekülün titreşimi boyunca değişen bir dipol moment varsa bu titreşim infrared spektroskopide gözlenir.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. $\vec{\mu}$ dipol momenti, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa ve küçük genlikli salınımlar için, iyi bir yaklaşıklıkla Q_k 'nın birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek dereceden terimler ihmal edilirse; molekülün elektrik dipol moment,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir[3].

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektrik dipol momentindeki (bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

Eş. 2.7 ile verilen ifade infrared spektroskopisinde aktiflik şartıdır.

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, iki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olabilmesi için geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \Psi_n \bar{\mu} \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

Burada $\bar{\mu}_{nm}$; geçiş dipol momenti, Ψ_n ; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, Ψ_m ; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$; hacim elemanı ve $\bar{\mu}$; elektriksel dipol moment operatörüdür.

2.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x,y,z yer değiştirme koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıkır. Bir molekülün temel titreşim kipleri, bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır.

Doğrusal olmayan moleküller için; 3 tane eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa 3N-6 tane temel titreşim elde edilir [4]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açı bükülme titreşimi vardır.

Doğrusal moleküller için; 3 tane eksen boyunca öteleme ve 2 eksen etrafında dönme titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa 3N-5 tane temel titreşim elde edilir [4]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-4 açı bükülme titreşimi vardır.

2.4. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır.

Harmonik titreşiminin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.9)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k kuvvet sabiti, μ indirgenmiş kütledir [3].

Çizelge 2.3. Grup Frekansları [3]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962 $\pm$ 10-2872 $\pm$ 10
-CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926 $\pm$ 10-2853 $\pm$ 10
-NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	ρ_r (CH ₃)	1150-850
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ (CH)	800-650

2.5. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır [5].

1. *Gerilme titreşimi*: Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama kısılma hareketine gerilme titreşimi denir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme denir. Simetrik gerilme titreşimi ν ile gösterilir. (Şekil 2.1.a) Bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısılmasına asimetrik gerilme denir. Asimetrik gerilme titreşimleri ν_{as} ile gösterilir. (Şekil 2.1.b)

2. *Açı bükülme titreşimleri*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. (Şekil 2.1.c)

a. *Makaslama*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. δ_s ile gösterilir. (Şekil 2.1.d)

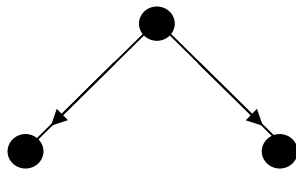
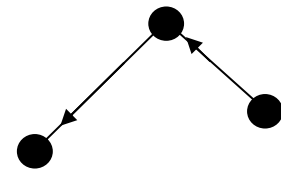
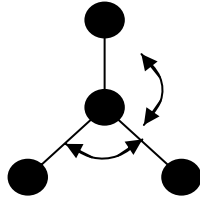
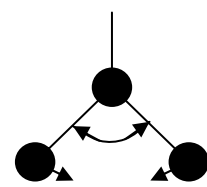
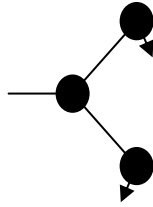
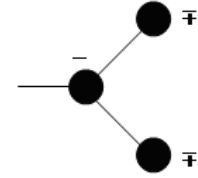
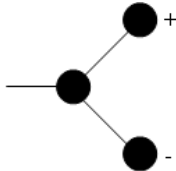
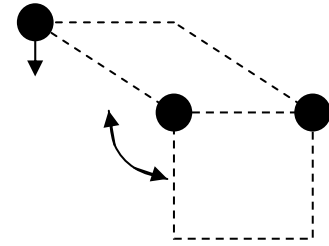
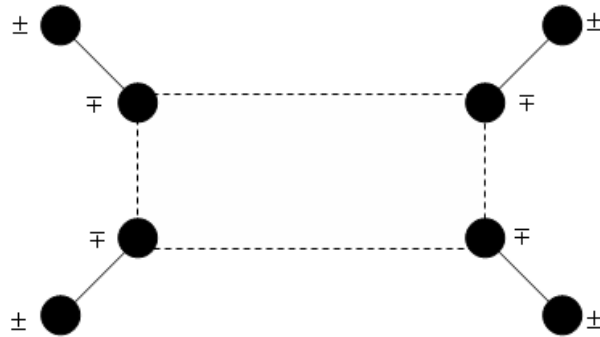
b. *Sallanma*: İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. ρ_r ile gösterilir. (Şekil 2.1.e)

c. *Dalgalanma*: Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir. (Şekil 2.1.f)

d. Kıvrılma: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir. (Şekil 2.1.g)

3. *Burulma:* İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir. (Şekil 2.1.h)

4. *Düzlem dışı açı bükülme:* Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür. γ ile gösterilir. (Şekil 2.1.i)

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

Şekil 2.1. Moleküler Titreşim Türleri

3. MOLEKÜLER MODELLEME METOTLARI

Doğadaki maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, moleküllerin yapısının bilinmesine bağlıdır. Bir molekülün yapısının belirlenmiş olması, molekülün kimyasal yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur.

Bir molekül ya da molekül grubu teorik ve deneysel yöntemlerle incelenebilir. Teorik yöntemlerden biri olan moleküler modelleme, molekül ya da molekül grubunun özelliklerinin fizik kanunları yardımıyla bilgisayar ortamında hesaplanmasını sağlar.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metot; bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metotta, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmazlar. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış ağırlıklardan oluşan bir sisteme benzer tarzda harmonik kuvvetlerle birbirleriyle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini, yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi;

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

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. Elektronik yapı metotları farklı yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir. Bu metotlar, yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere iki kısımda incelenebilir [6].

3.2.1. 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 metotlara örnek olarak verilebilir.

3.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronun kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [6].

1969 yılında Pulay tarafından başlatılan bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Hesaplamalarda 'kuvvet' veya 'gradyent' metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşım oluşturulur. Bu yöntem Hatree-Fock metodu için geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Pleset Teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [7,8]. Bu yöntemde birinci türevlerin hesaplanması sonucunda kararlı noktalar hesaplanarak geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevlerin hesaplanması sonucunda kuvvet sabitleri bulunur. Bu kuvvet sabitleri bulunduktan sonra ise titreşim frekansları hesaplanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar; GAUSSIAN, CASTEP, GAMES, HONDO ve Q-CHEM gibi

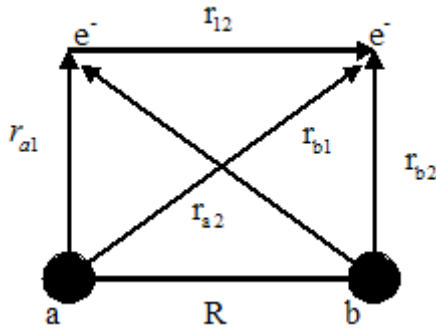
paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamında değişik mertebeden analitik türevler kullanılmaktadır. Çizelge 3.1' de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması [6]

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

3.3. Bağımsız Elektron Yaklaşımı (Moleküler Orbital)

Kuantum mekaniksel yöntemler Schrödinger denkleminin çözülmesini esas alır. Schrödinger denklemi, çok zor bir problem olduğundan yaklaşımlar yapılmadan çözülemez. Born-Oppenheimer ve bağımsız elektron yaklaşımlarıyla problem basite indirgenir.



Şekil 3.1. H₂ molekülünün çekirdek ve elektron etkileşimleri

Born-Oppenheimer yaklaşımındaki hidrojen molekülü için hamiltoniyen,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (3.2)$$

olarak verilir. İlk iki terim elektronların kinetik enerjisi ve geriye kalan terimler ise sistemin potansiyel enerjisidir.

Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyüktür. Bu yüzden çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Buna Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Bu yaklaşımda sadece elektronik etkileşmeler göz önüne alınır. Çözümüne ulaşmak için, elektronlar arası etkileşmenin ortalama değeri alındığında (f_i) Schrödinger denklemi çözülebilir hale gelir. Φ_i bir elektron dalga fonksiyonu olmak üzere, tek elektronlu denklemler seti Hartree-Fock denklemi adını alır.

$$f_i \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.3)$$

Moleküler orbital teoride dalga fonksiyonu elektron dalga fonksiyonların çarpımı şeklinde yazılır. Her bir molekül orbital, molekülü oluşturan atom orbitallerinin kombinasyonu olarak yazılabilir.

$$\Psi = \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 \dots \Phi_n \quad (3.4)$$

Çok elektronlu sistem için dalga fonksiyonunun karesi, birbirinden bağımsız tek elektron dalga fonksiyonlarının karesinin çarpımına eşittir. Bu yaklaşım Bağımsız elektron yaklaşımı olarak adlandırılır. [9]

3.4. Hartree-Fock SCF (Öz Uyumlu Alan) Yaklaşımı

Hartree-Fock denklemindeki f_i fonksiyonları

$$f_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_i \quad (3.5)$$

denklemini ile verilir. Burada v_i , moleküldeki çekirdek ve diğer elektronların etkileşimi sırasındaki ortalama potansiyel enerjidir. Potansiyel enerjinin diğer elektronların orbitallerine bağlı olması Hartree-Fock denkleminin tekrarlanarak çözülmesini gerektirir.

3.5. Hartree-Fock RHF (Dolu Kabuk) Hesaplamalar

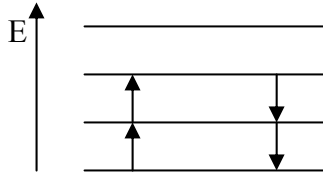
Çok elektronlu sistemlerde elektron spinini de gözönüne aldığımızda, tek elektron dalga fonksiyonu, uzaysal dalga fonksiyonu ve spin fonksiyonunu da içermelidir. Bu orbitale spin orbitali denir. α ve β şeklinde iki tane spin dalga fonksiyonu vardır.

$$\Phi_i = \Phi_{i,uzaysal}(x, y, z)\alpha \quad (3.6)$$

$$\Phi_i = \Phi_{i,uzaysal}(x, y, z)\beta \quad (3.7)$$

Dolu kabuk sistemlerinde, bütün orbitaller iki elektron içermektedir. Bu sistemlerde SCF denklemlerinin çözümü sırasında ikili elektronların uzaysal dalga fonksiyonlarının çözümü sınırlanabilir. Spinler göz önüne alınmaz. Bu duruma dolu kabuk Hartree-Fock (RHF) hesaplama metodu denir [9].

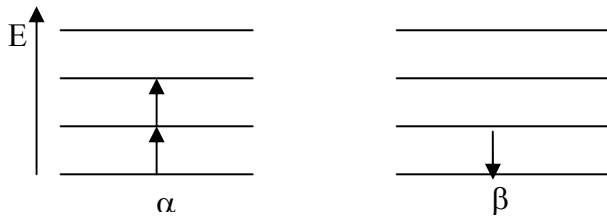
Dört elektronlu bir sistemin enerji diyagramı aşağıdaki gibi verilmiştir.



Şekil 3.2. Dört elektronlu bir sistem için enerji diyagramı

3.6. Hartree-Fock UHF (Açık Kabuk ve Uyarılmış Durumlar) Hesaplamalar

Açık kabuk sistemlerde çiftlenmemiş elektronlar bulunur. Bu yöntemde spinler göz önüne alınır. Böyle bir yöntem için aşağıda örnek enerji diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.3. Açık kabuk sistemler için örnek enerji diyagramı

3.7. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisi bir moleküler sistemin elektronik enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade eder. HF yönteminden farklı olarak değiş tokuş ve korelasyon enerjileri de hesaplanır. BP86 (Becke ve Perdew), BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP'nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP DFT yöntemindeki bazı fonksiyonlardır. [10,11]

3.8. Temel Setler

Ab initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater tipi orbital (STO) veya Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılır.

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Bir moleküler orbital, moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin lineer toplamı olarak yazılabilir.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler; her hangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Minimal temel seti STO-XG şeklinde tanımlanmaktadır. X değeri tamsayıdır ve tek bir temel set içeren temel fonksiyonun sayısını gösterir. Bazı minimal temel setler STO-2G, STO-3G, STO-6G şeklindedir.

Split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte iki veya daha fazla temel fonksiyon içerirler. Bazı split valans temel setler 3-21G, 6-31G, 6-31G(d) şeklindedir.

Örneğin; 6-31G(d) temel setinde iç kabuk temel fonksiyonları altı GTO'dan oluşmuştur. İç valans orbitali üç tane GTO ve dış valans orbitali ise bir tane GTO içerir.

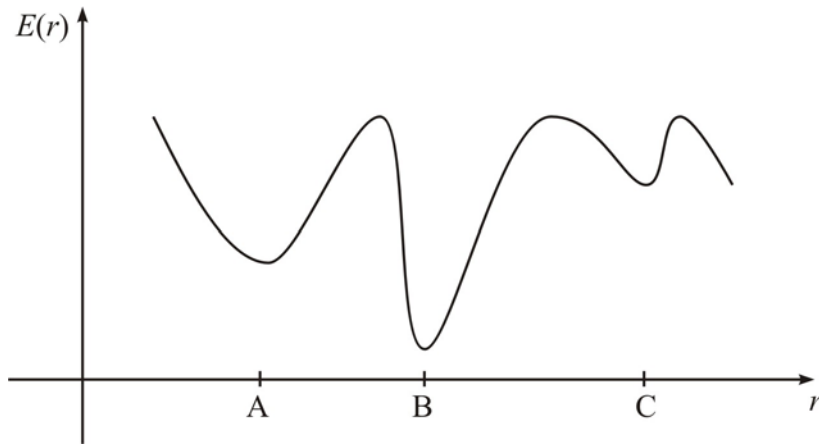
3.9. Geometrik Optimizasyon

Geometrik Optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Geometrik Optimizasyon işlemi enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınarak yapılır. Bu işlem yapılırken moleküle ait birden fazla kararlı yapı bulunabilir. Bulunan kararlı yapıların hangisinin en kararlı olduğunu bulmak için enerji ve frekans değerlerinin incelenmesi gerekir.

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel

enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. Molekülün minimum enerjili duruma karşılık gelen geometrisi, denge geometrisi olarak adlandırılır. Bir molekül için $E(r)$ 'nin r 'ye göre potansiyel enerji yüzeyinin grafiği çizildiğinde birçok maksimum ve minimum noktalar bulunur (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi [12]

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin karalı denge durumlarını gösterir. Maksimumlar kararsız denge durumlarının yerlerini gösterir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara 'Eyer noktaları' denir. Eyer noktaları iki denge durumu arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri Optimizasyonları, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Bu nedenle, moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi sıfırdır. Potansiyel

enerji yüzeyinde birinci türevinin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Geometri optimizasyonlarının amacı bu kararlı noktaları bulmaktır [12, 13, 14].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

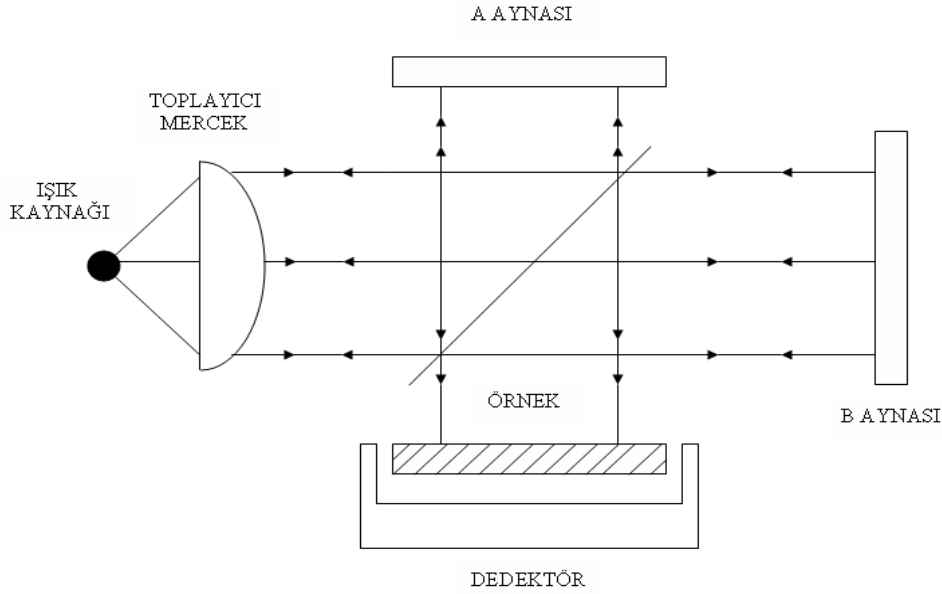
Bu bölümde deneysel çalışmada kullanılan cihaz hakkında bilgi verilecektir.

4.1. Çalışılan Düzenek

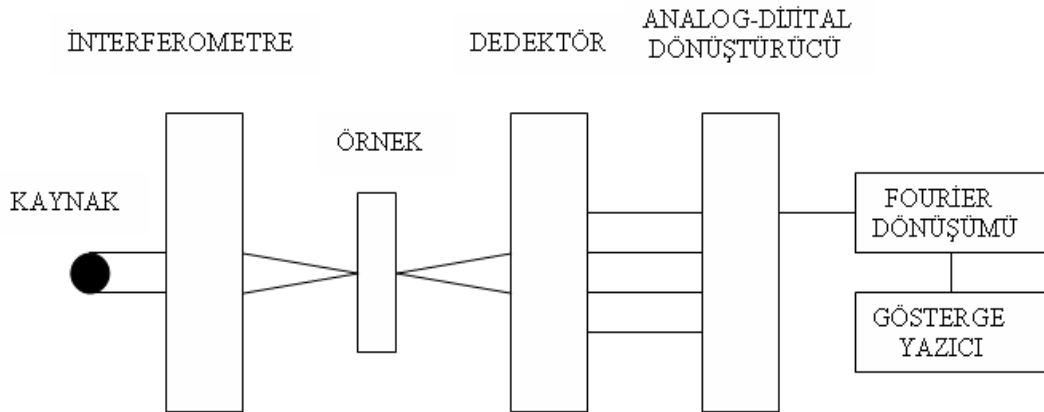
N-pentylamine molekülünün infrared spektrumu, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi.

4.2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Fourier Transform İnfrared Spektrometresine kısaca FTIR spektrometresi denir. Bu spektrometrede, Michelson İnterferometresi adlı bir düzenek (Şekil 4.1.) kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan biri, A sabit aynasına kadar yol alır ve buradan yansıyarak örneğe ulaşır. Diğer ışın ise belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli B aynasından yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın A aynasından yansıyan demeti sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı girişim olur ve dalga kuvvetlenir. B aynasının ilk konumundan $\lambda/2$ öteye gitmesi iki ışının yol farkının λ kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı girişim oluşur. B aynasının ilk konumundan $\lambda/4$ kadar öteye gitmesi ise, iki ışının yol farkının $\lambda/2$ kadar farklı olmasını sağlar. Bu durumda yıkıcı girişim oluşur ve dalga tamamen söner [3].



Şekil 4.1. Michelson İnterferometresinin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin şematik gösterimi

Şekil 4.2.'de bir Fourier dönüşümlü infrared spektrometresinin temel parçaları gösterilmektedir. Örneklerimizin IR spektrumlarını çekmek için Mattson 1000 FTIR spektrometresinde kaynak olarak He-Ne laseri kullanılır. İnfrared ışın demeti interferometreye gelir ve burada gelen ışın demeti karmaşık bir girişim deseni (interferogram) oluşturur. İnterferometreden çıkan ışınlar örnekte belirli dalga boylarında soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç interferogram elektriksel sinyal olarak dedektöre gelir ve analog-sayısal dönüştürücü

tarafından sayısal bilgilere dönüştürülür. Fourier dönüştürücüsü tarafından sayısal bilgilerden örneğin IR spektrumu elde edilir [8].

5. HESAPLAMALAR

Bir molekülün simetrisi, atomların uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur. Simetri elemanlarına simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin İnfrared aktif olup olmadığı, grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır [5].

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.10)$$

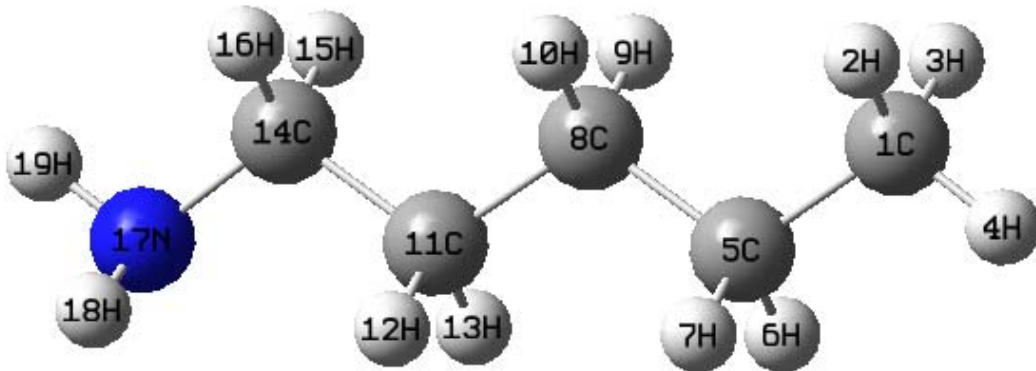
Burada, n_i ; i. simetri türündeki titreşim mod sayısı, h ; grubun derecesi (simetri elemanı sayısı), n_r ; R Sınıfındaki simetri elemanı sayısı, $\chi(R)$; R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri, $\chi_i(R)$; i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteridir.

Bir molekülde, moleküldeki toplam atom sayısı N olmak üzere, 3N tane temel titreşim belirlenir. Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketleri molekülün şekline bağlı olarak çıkartılır ve 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.

5.1. N-pentylamine Molekülü

N-pentylamine; $C_5H_{13}N$ kapalı formülünde 19 atomlu bir moleküldür. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 3N-6=51

tane serbest titreşimi vardır. Bu titreşimlerden $N-1=18$ tanesi gerilme ve $2N-5=33$ tanesi de açılı bükülme titreşimleridir. N-pentylamin molekülü C_1 nokta grubundadır ve sadece E simetri elemanına sahiptir.



Şekil 5.1. N-pentylamine molekülü (N:Azot, C:Karbon, H:Hidrojen)

5.2. Deneysel ve Teorik Sonuçların Karşılaştırılması

N-pentylamine molekülü, moleküler çizim programı olan Gauss-view yardımıyla üç boyutlu olarak çizildi. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 03 paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra 6–31 G(d) baz setinde, HF metodu ve BLYP, B3LYP fonksiyonelleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen konfigürasyonun titreşim frekansları, HF 6-31G(d) için 0,899, BLYP 6-31G(d) için 0,992 ve B3LYP 6-31G(d) için 0,960 ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltilerek deneysel değerler ile karşılaştırıldı ve korelasyon grafikleri çizildi.

5.2.1. N-pentylamine molekülün geometrik parametreleri

6-31G(d) baz setinde HF, B3LYP ve BLYP yöntemleriyle N-pentylamine molekülüne ait geometrik parametreler teorik olarak hesaplandı. Hesaplanan geometrik parametreler, literatürde N-pentylamine molekülüne ait bağ

uzunluğu ve bağ açıları için deneysel verileri bulunamadığından 1,5-diaminopentan molekülünün deneysel verileriyle karşılaştırıldı.

Çizelge 5.1. 1,5-diaminopentan molekülünün deneysel parametreleri ve N-pentilamine molekülünün teorik parametreleri [15]

PARAMETRELER	B3LYP ¹ 6-31G(d)	BLYP ² 6-31G(d)	HF ³ 6-31G(d)	DENEYSEL *
BAĞ UZUNLUKLARI (Å)				
N ₁₇ -H ₁₈	0,98	1,02	0,90	0,90
N ₁₇ -H ₁₉	0,98	1,02	0,90	
C ₁ -H ₂	1,05	1,10	0,98	0,97
C ₁ -H ₃	1,05	1,10	0,98	
C ₁ -H ₄	1,05	1,09	0,98	
C ₅ -H ₆	1,06	1,10	0,98	
C ₅ -H ₇	1,06	1,10	0,98	
C ₈ -H ₉	1,06	1,10	0,98	
C ₈ -H ₁₀	1,06	1,10	0,98	
C ₁₁ -H ₁₂	1,06	1,10	0,98	
C ₁₁ -H ₁₃	1,05	1,10	0,98	
C ₁₄ -H ₁₅	1,05	1,10	0,98	
C ₁₄ -H ₁₆	1,06	1,11	0,98	
C ₁₄ -N ₁₇	1,41	1,47	1,31	1,48
C ₁ -C ₅	1,47	1,53	1,37	1,52
C ₈ -C ₁₁	1,47	1,53	1,37	
C ₁₁ -C ₁₄	1,47	1,53	1,37	
BAĞ AÇILARI				
H ₂ -C ₁ -H ₃	103,19	106,61	96,78	107,59
H ₂ -C ₁ -H ₄	103,36	106,79	96,84	
H ₃ -C ₁ -H ₄	103,36	106,78	96,83	
H ₆ -C ₅ -H ₇	101,77	105,15	95,53	
H ₉ -C ₈ -H ₁₀	101,73	105,12	95,48	
H ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₃	101,99	105,39	95,69	
H ₁₅ -C ₁₄ -H ₁₆	102,12	105,51	95,87	
H ₁₈ -N ₁₇ -H ₁₉	101,57	104,16	96,00	107,69
C ₁₁ -C ₁₄ -N ₁₇	106,23	109,71	99,44	114,71
C ₁ -C ₅ -C ₈	108,71	112,46	101,61	112,01
C ₅ -C ₈ -C ₁₁	108,90	112,62	101,77	
C ₈ -C ₁₁ -C ₁₄	108,85	112,56	101,75	

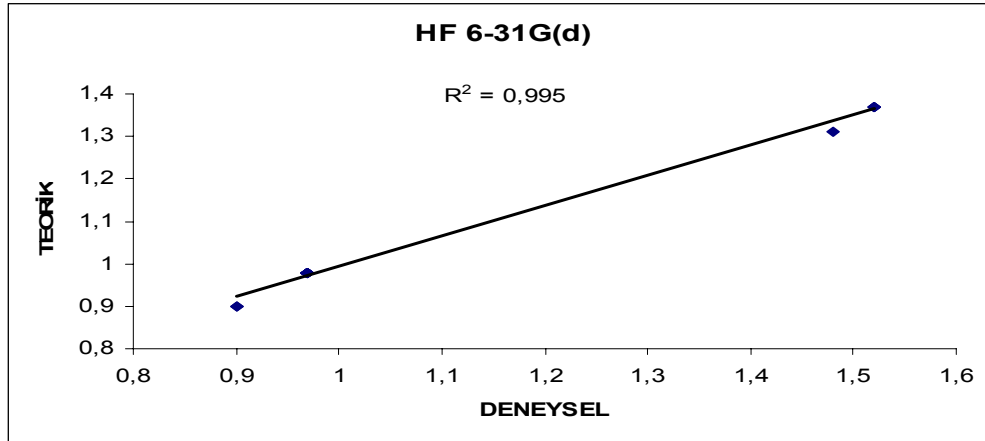
* X.G. Meng and Z.D. Lin tarafından elde edilen deneysel veriler, Ölçekleme faktörleri:

¹B3LYP 6-31G(d):0,960, ²BLYP 6-31G(d):0,992 ve ³HF 6-31G(d):0,899

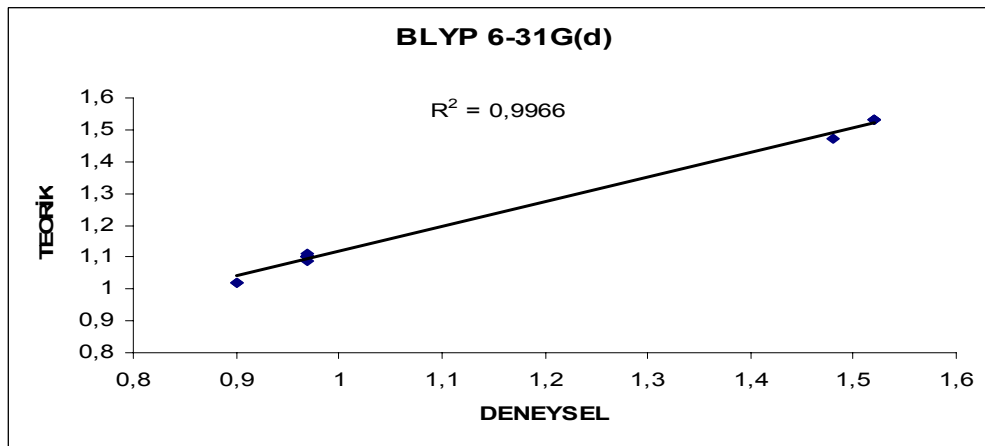
X.G. Meng ve Z.D. Lin tarafından elde edilen deneysel C-C bağ uzunluğu (1,52) ; N-C (1,48) , C-H (0,97) ve N-H (0,9) bağ uzunluklarından daha büyüktür. B3LYP/6-31 G(d), BLYP/6-31 G(d) ve HF/6-31 G(d) hesaplama metotları ile elde edilen teorik veriler bu deneysel sonuçlarla uyumludur.

N-pentylamine molekülünün teorik geometrik parametreleri ile 1,5 diaminopentane molekülünün X. G. Meng ve Z.D. Lin tarafından elde edilen deneysel geometrik parametrelerini karşılaştırmak amacıyla korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafiklerden korelasyon katsayıları hesaplandı. HF 6-31G(d) metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu gözlemlendi.

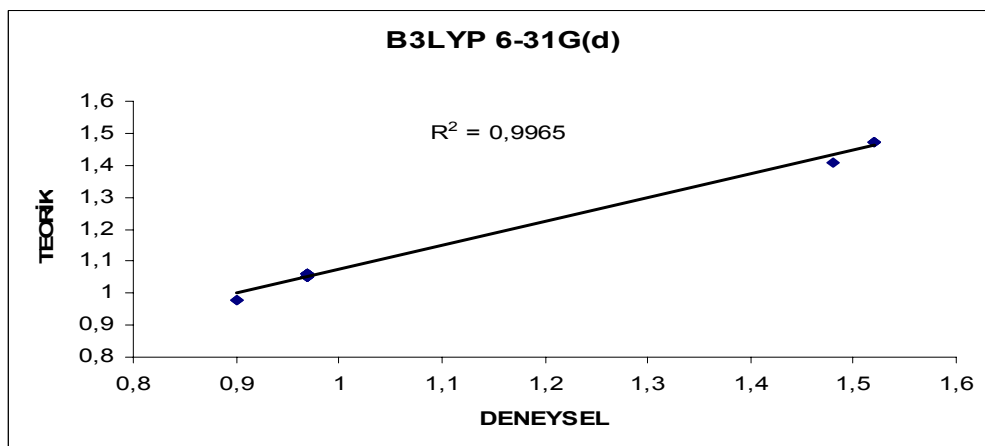
X.G. Meng ve Z.D. Lin tarafından elde edilen deneysel bağ açıları ile N-pentylamine molekülünün teorik sonuçları arasındaki farklar çok küçük çıkmıştır. Bu sebeple bağ açıları hesaplamasında kullanılan metodların herhangi birinin tercih edilebileceği söylenebilir.



(a)

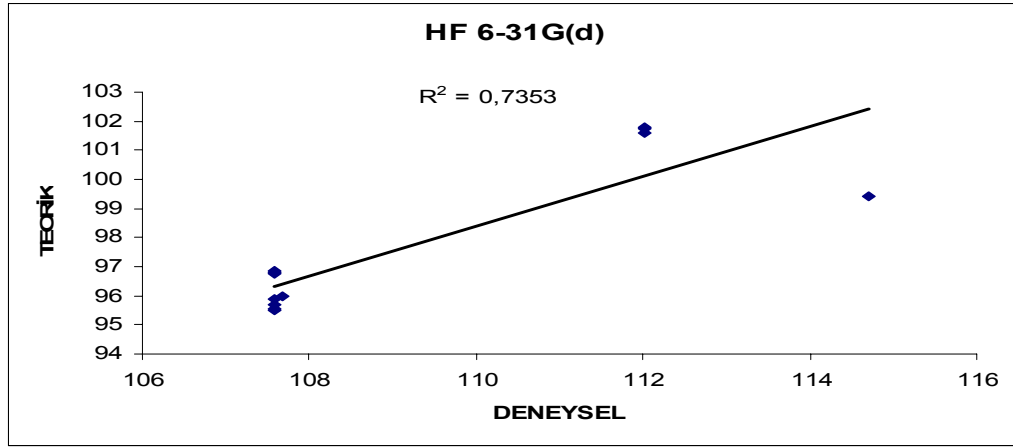


(b)

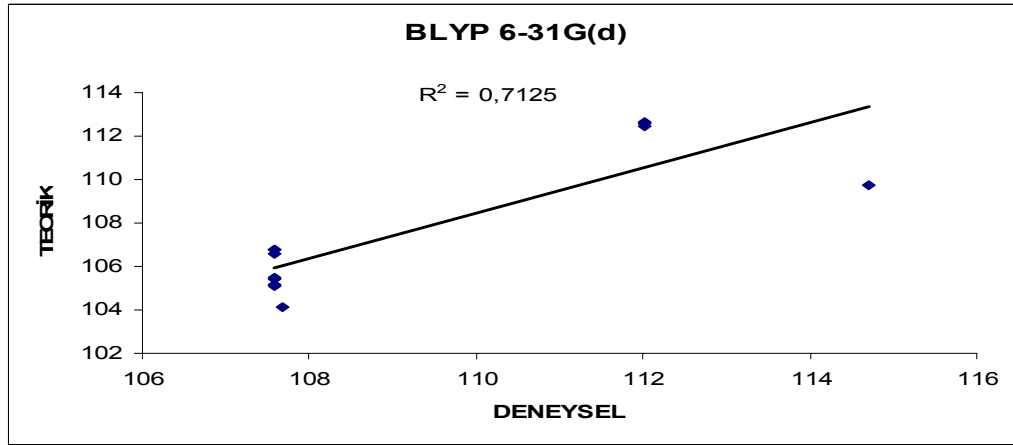


(c)

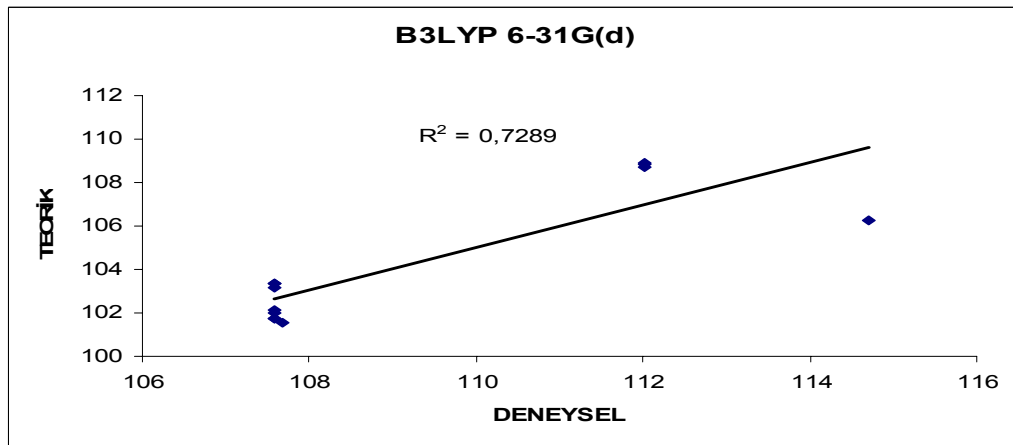
Şekil 5.2. 1,5- diaminopentane molekülünün bağ uzunlukları ile N-pentylamine molekülünün teorik bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri
a) HF 6-31G(d) b) BLYP 6-31G(d) c) B3LYP 6-31G(d).



(a)



(b)

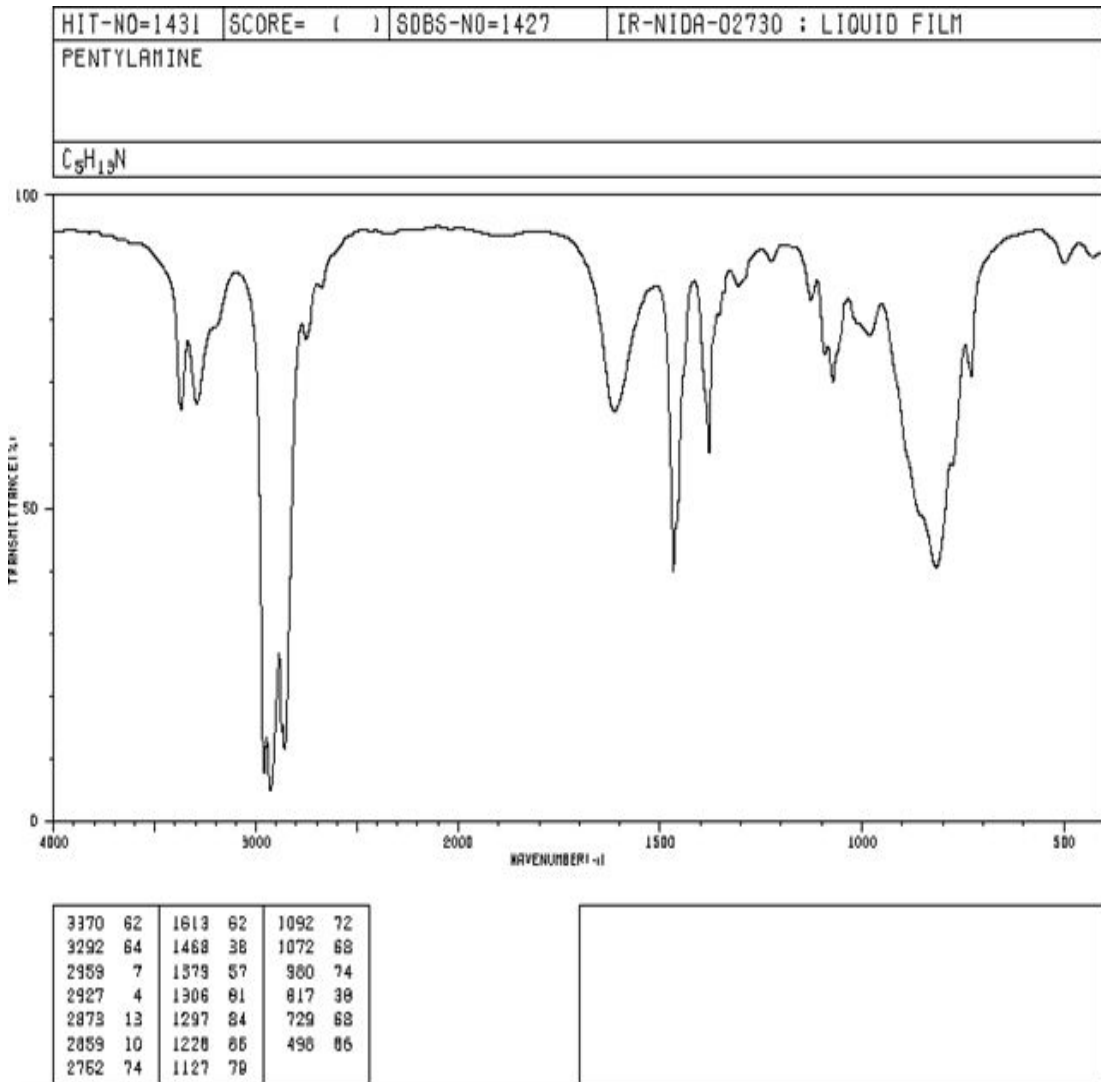


(c)

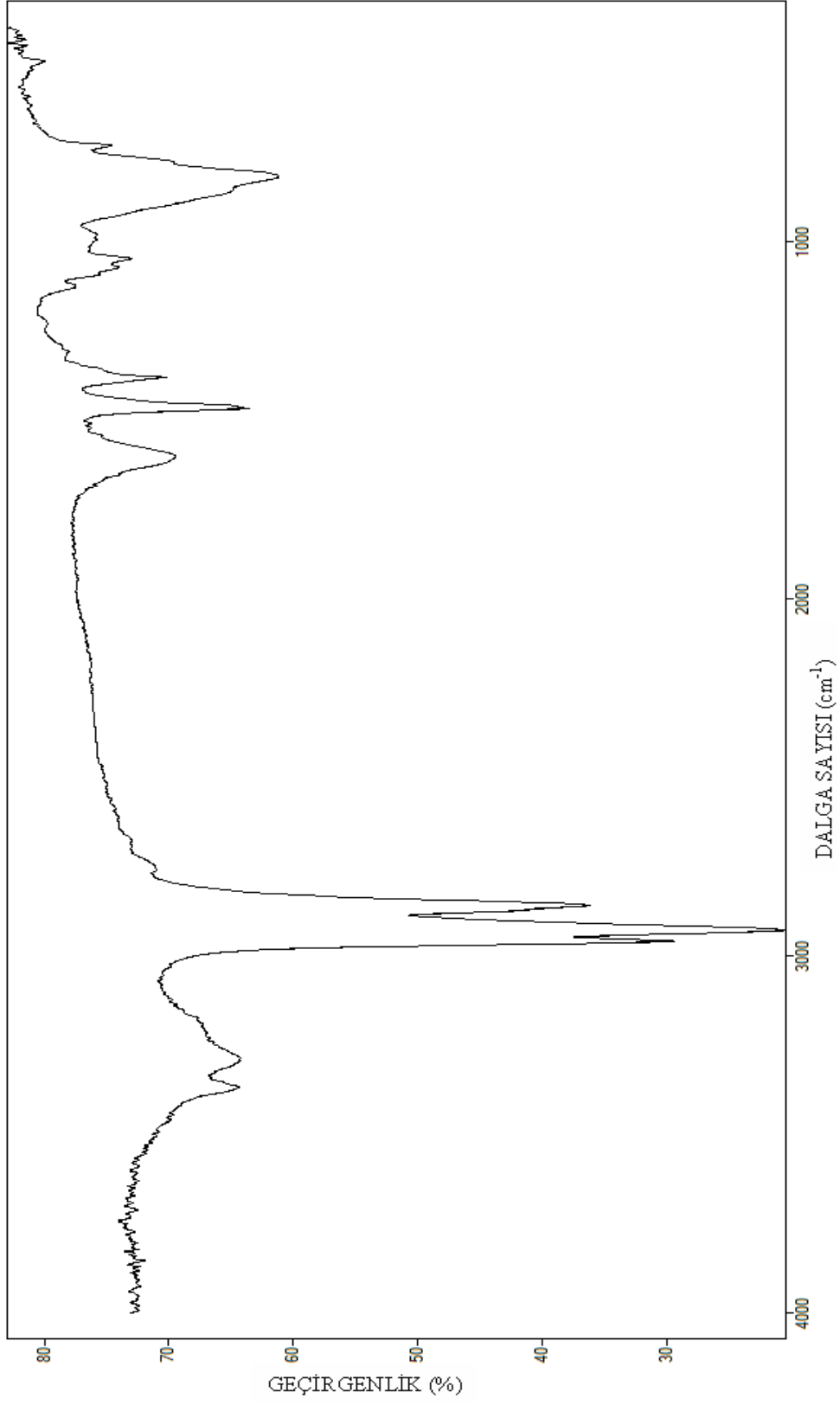
Şekil 5.3. 1,5- diaminopentan molekülünün bağ açıları ile N-pentylamine molekülünün teorik bağ uçlarının korelasyon grafikleri
a) HF 6-31G(d) b) BLYP 6-31G(d) c) B3LYP 6-31G(d).

5.2.2. N-pentylamine molekülünün frekanslarının işaretlenmesi

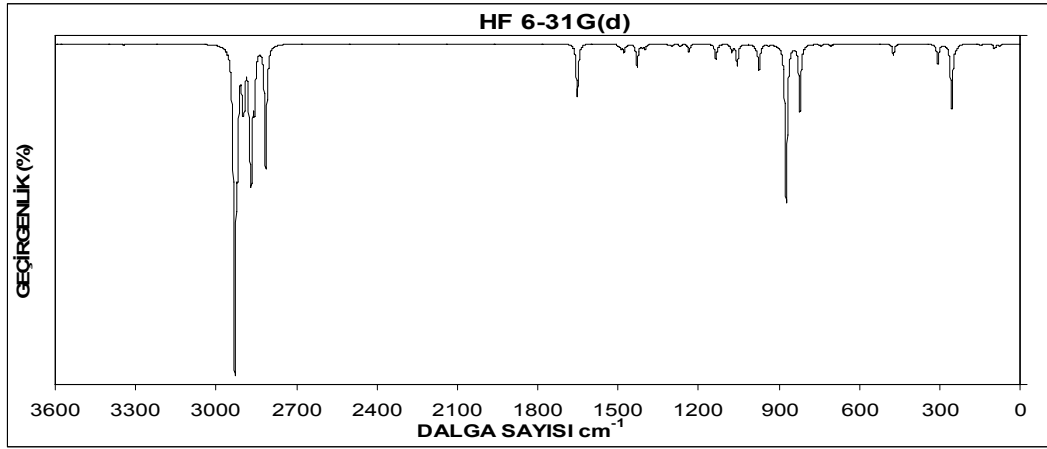
N-pentylamine molekülünün infrared spektrumu, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Literatürde bulunan IR spektrumu Şekil 5.4'te [16], Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile kaydedilen IR spektrumu Şekil 5.5'te ve Gaussian 03 paket programıyla 6-31G(d) baz setinde DFT (B3LYP, BLYP) ve HF metotları ile hesaplanan titreşimlerin IR spektrumları Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



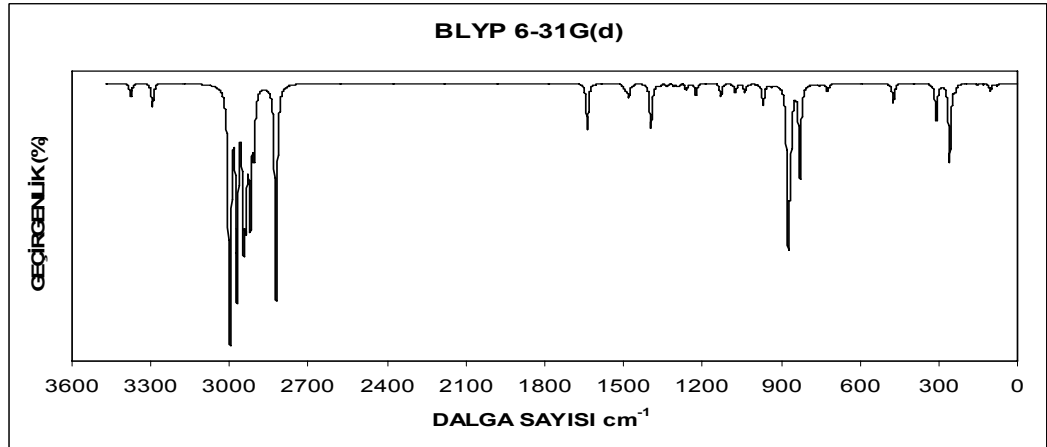
Şekil 5.4. N-pentylamine molekülünün IR spektrumu



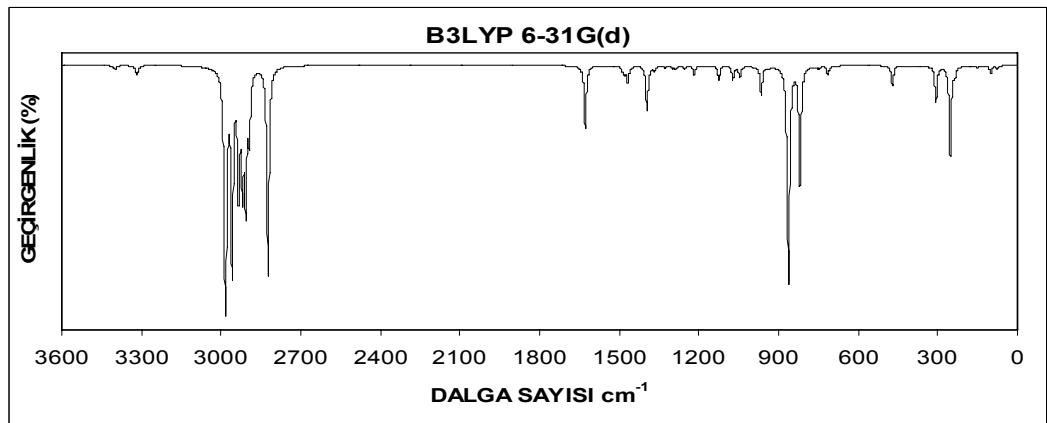
Sekil 5.5. N-pentylamine molekülünün infrared spektrumu



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.6. N-pentylamine molekülünün teorik olarak hesaplanan infrared spektrumları a) HF 6-31G(d), b) BLYP 6-31G(d) , c) B3LYP 6-31G(d)

Çizelge 5.2. N-pentylamine molekülünün hesaplanan titreşimsel modların işaretlenmesi ve gözlenen titreşimsel modlarla karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP ¹ 6-31G(d)		BLYP ² 6-31G(d)		HF ³ 6-31G(d)		Deney (IR)	Yaklaşık mode tasviri
	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}		
1	77	1,2	78	1,1	75	1,5		τ HCCC(30)+ τ CCCH(19) + τ CCCC(18) + τ NCCC(16) + τ NCCH(11)
2	101	3,2	104	3,1	96	3,0		τ HCCC(27)+ τ CCCC(27) + τ CCCH(27)
3	129	0,3	129	0,3	130	0,3		δ CCC(60)+ δ NCC(8)
4	151	0,9	153	0,8	148	1,0		τ HCCC(29)+ τ NCCH(18) + τ NCCC(15) + τ CCCC(12) + τ CCCH(11)
5	235	2,6	238	2,1	236	1,9		τ CCCH(57)+ τ HCCH(33)
6	253	34,9	258	32,9	255	39,1		τ HNCC(46)+ τ HNCH(28)
7	307	14,0	309	15,5	307	11,5		δ CCC(28)+ δ NCC(19) + τ HNCH(14)+ ν CC(6)
8	350	0,0	351	0,0	350	0,0		δ CCC(44)+ ν CC(32)
9	472	7,8	473	8,1	472	7,1	495vw	δ CCC(31)+ δ NCC(27)
10	714	3,1	723	3,2	707	1,5	729vw	τ HCCH(74)
11	747	1,2	755	0,8	743	1,6		τ HCCH(22)+ δ HCC(11) + τ HNCH(8)
12	819	46,1	828	38,4	822	40,3	816m	τ HNCH(19)+ δ HCC(11) + δ HNC(9)+ τ CCCH(6) + τ HNCC(5)
13	861	82,0	864	33,1	867	2,1		δ HNC(21)+ τ HNCH(15) + τ HNCC(7)+ δ HCC(6) + ν NC(5)
14	869	9,8	873	61,4	873	95,1		ν CC(53)+ δ HCC(21)
15	936	0,9	936	1,0	939	0,7		ν CC(34)+ δ HNC(16) + δ HCC(5)
16	965	11,2	968	8,7	974	15,3		δ HCC(31)+ ν NC(8) + τ HCCH(8)+ ν CC(5)
17	993	0,6	986	0,5	987	1,9	992vw	ν CC(81)+ ν NC(10)
18	1030	0,3	1024	0,3	1024	0,4		ν CC(83)
19	1047	4,5	1038	3,5	1055	13,0	1046vw	ν NC(50)+ ν CC(11) + δ HNC(7)
20	1072	5,6	1075	4,0	1075	4,5	1071vw	ν CC(21)+ δ HCC(17) + ν NC(11)+ δ HNC(10)
21	1124	5,6	1130	5,5	1135	9,2	1124vw	ν CC(13)+ δ HCC(12) + δ CCC(10)+ δ HNC(10) + δ HCN(9)

Çizelge 5.2. (Devam) N-pentylamine molekülünün hesaplanan titreşimsel modların işaretlenmesi ve gözlenen titreşimsel modlarla karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP ¹ 6-31G(d)		BLYP ² 6-31G(d)		HF ³ 6-31G(d)		Deney (IR)	Yaklaşık mode tasviri
	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}		
22	1185	0,2	1191	0,3	1199	0,4		δ HCC(28)+ τ CCCH(11) + τ HCCH(9)+ τ HCCC(8) + δ HNC(5)
23	1217	3,7	1224	4,7	1235	4,8	1229vw	δ HCC(39)+ τ HCCH(16) + δ HCN(6)
24	1254	1,6	1262	2,8	1269	1,7		δ HCC(44)+ τ HCCH(16) + δ HNC(7)
25	1283	0,6	1290	0,7	1298	1,2		δ HCC(45)+ τ HCCH(14) + δ HNC(5)
26	1289	0,7	1297	0,7	1305	0,5	1291vw	δ HCC(56)+ δ HCN(8)
27	1301	1,0	1307	0,9	1317	0,6	1306vw	δ HCC(49)+ δ HCN(12)
28	1327	0,7	1334	1,2	1347	0,2		δ HCC(30)+ δ HNC(12) + τ HCCH(7)
29	1367	1,8	1365	1,0	1397	2,9		δ HCC(38)+ τ HCCH(21) + ν CC(9)
30	1383	0,5	1390	1,3	1409	1,9	1378w	δ HCH(50)+ δ HCC(44)
31	1396	17,2	1397	18,4	1429	13,6		δ HCC(17)+ δ HCN(17) + τ HNCH(16)+ δ HNC(12) + τ HCCH(9)+ ν CC(6)
32	1456	0,1	1467	0,1	1470	0,3		τ HCCH(31)+ δ HCH(29)
33	1458	0,5	1470	0,4	1471	0,4		τ HCCH(31)+ δ HCH(29)
34	1468	5,1	1481	1,3	1478	4,5	1465m	δ HCH(46)+ τ HCCH(20) + δ HCC(12)+ τ CCCH(10)
35	1468	1,1	1481	4,4	1479	0,1		δ HCH(40)+ τ HCCH(223) + δ HCC(6)
36	1479	2,7	1491	2,1	1489	2,4		δ HCH(31)+ τ HCCH(24)
37	1488	1,5	1499	1,1	1501	1,1		δ HCH(29)+ τ HCCH(17) + τ HNCH(14)+ τ HCCC(8)
38	1628	24,3	1638	19,0	1652	32,1	1599w	δ HNH(51)+ δ HNC(31) + τ HNCH(7)
39	2823	81,1	2823	90,0	2814	74,2	2757vw	ν HC(98)
40	2891	2,8	2904	3,1	2856	8,2	2858s	ν HC(99)
41	2894	21,8	2907	21,2	2857	22,2	2871s	ν HC(96)
42	2907	48,9	2921	49,7	2868	66,9		ν HC(98)

Çizelge 5.2. (Devam) N-pentylamine molekülünün hesaplanan titreşimsel modların işaretlenmesi ve gözlenen titreşimsel modlarla karşılaştırılması

Normal Mod	B3LYP ¹ 6-31G(d)		BLYP ² 6-31G(d)		HF ³ 6-31G(d)		Deney (IR)	Yaklaşık mode tasviri
	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}	Freq	I _{IR}		
43	2917	5,2	2928	8,2	2875	28,9		ν HC(97)
44	2920	37,4	2938	40,0	2876	7,7	2926vs	ν HC(98)
45	2934	42,6	2947	51,4	2895	24,3		ν HC(96)
46	2939	4,8	2951	6,0	2901	23,4		ν HC(99)
47	2959	76,3	2972	83,4	2920	52,4	2957vs	ν HC(91)
48	2982	71,0	2998	76,6	2931	134,2		ν HC(98)
49	2987	42,5	3002	47,5	2931	57,6		ν HC(99)
50	3318	3,8	3293	9,7	3347	0,8	3292w	ν HN(100)
51	3399	1,6	3377	5,7	3422	0,1	3367w	ν HN(100)

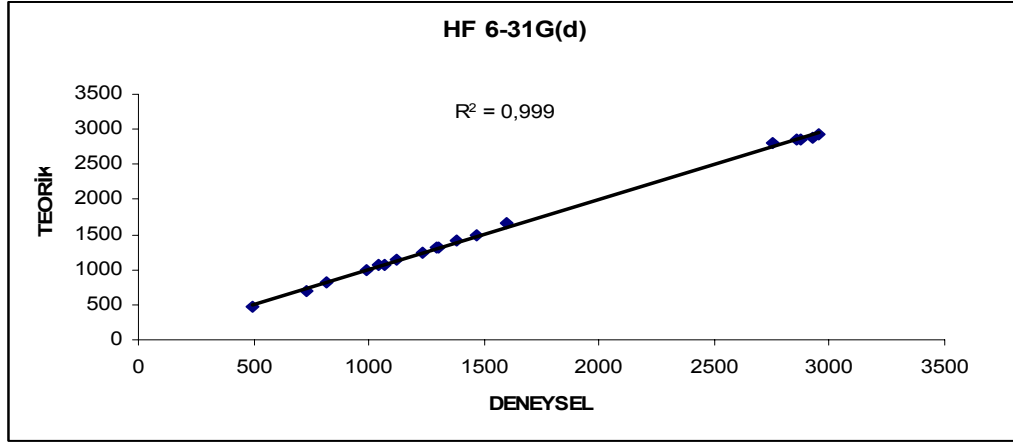
Titreşimsel frekans işaretlemeleri B3LYP hesaplamaları baz alınarak yapılmıştır. Ölçekleme faktörleri: ¹B3LYP 6-31G(d):0,960, ²BLYP 6-31G(d):0,992 ve ³HF 6-31G(d):0,899.

ν : Gerilme, δ : Açık bükülme, τ : Burulma. vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, vw: çok zayıf.

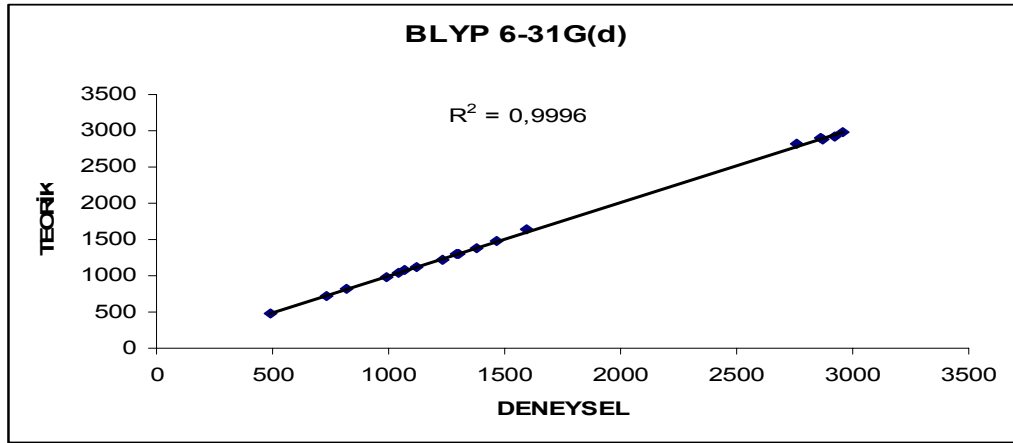
NH₂ gerilme titreşimleri 3500-3380 cm⁻¹ aralığında gözlenir. N-pentylamine molekülünün NH₂ asimetrik gerilme titreşimi infrared spektrumunda 3367 cm⁻¹ olarak gözlemlendi. Bu titreşim modu, B3LYP 6-31G(d) için 3410 cm⁻¹, BLYP 6-31G(d) için 3387 cm⁻¹ ve HF 6-31G(d) için 3399 cm⁻¹ olarak hesaplandı. NH₂ simetrik gerilme titreşimi ise, infrared spektrumunda 3392 cm⁻¹ olarak gözlemlendi. Bu titreşim modu, B3LYP 6-31G(d) için 3328 cm⁻¹, BLYP 6-31G(d) için 3303 cm⁻¹ ve HF 6-31G(d) için 3324 cm⁻¹ olarak hesaplandı. Bu modlar için BLYP 6-31 G(d) metoduyla hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle daha yakın olduğu görüldü.

NH₂ bükülme titreşimleri 1600-1540 cm⁻¹ aralığında gözlenir. NH₂ açık bükülme titreşimi, infrared spektrumunda 1599 cm⁻¹ civarında gözlemlendi. Bu titreşim modu, B3LYP 6-31G(d) için 1633 cm⁻¹, BLYP 6-31G(d) için 1643 cm⁻¹ ve HF 6-31G(d) için 1641 cm⁻¹ olarak hesaplandı.

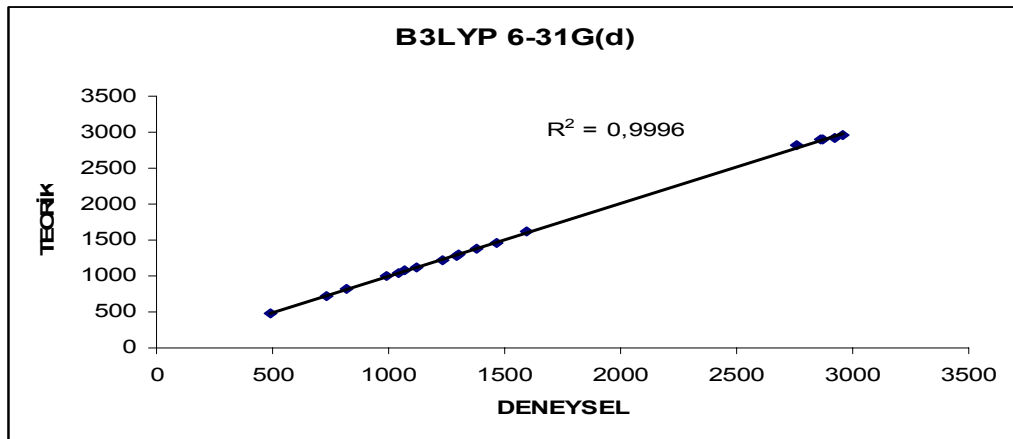
C-H gerilme titreşimleri $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında, CH_3 gerilme titreşimleri $2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ve $2872 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ aralığında, CH_2 gerilme titreşimleri ise $2926 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ve $2853 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Bu titreşimler infrared spektrumunda sırasıyla; 2757 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} ve 2957 cm^{-1} değerlerinde görüldü. Bu modlar B3LYP 6-31G(d) için $2987\text{-}2823\text{ cm}^{-1}$ aralığında, BLYP 6-31G(d) için $3002\text{-}2823\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve HF 6-31G(d) için $2931\text{-}2814\text{ cm}^{-1}$ aralığında 11'er titreşim hesaplandı. Bu titreşim modlarında deneysel değerlerle en uyumlu yöntemin B3LYP 6-31G(d) olduğu görüldü.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.7. N-pentylamine molekülünün titreşim modlarının korelasyon grafikleri a) HF 6-31G(d) b) BLYP 6-31G(d) c) B3LYP 6-31G(d).

6. HESAPLAMA SONUÇLARI

Bu çalışmada Gaussian 03 paket programı kullanılarak, N-pentylamine molekülünün geometrik parametreleri ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

Hesaplamalarda HF, BLYP ve B3LYP metotları için 6-31G(d) baz seti kullanılmıştır.

Literatürde N-pentylamine molekülünün geometrik parametreleri ile ilgili deneysel çalışma olmadığından, HF 6-31G(d), BLYP 6-31G(d) ve B3LYP 6-31G(d) modellerinde optimize edilmiş geometrik yapıya ait bağ uzunlukları 1,5 diaminopentane molekülünün deneysel değerleriyle karşılaştırılmış ve sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

N-pentilamine molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve deneysel frekanslarıyla karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklere bakılarak hesaplama metotları birbiriyle kıyaslanmıştır.

Kıyaslamalar sonucunda HF 6-31G(d) metodu ile yapılan frekans hesaplamalarının, deneysel değerlerle daha uyumlu sonuç verdiği gözlenmiştir (Şekil 5.7.).

Teorik hesaplamalarda kullanılan HF ve DFT (BLYP ve B3LYP) yöntemleriyle elde edilen sonuçlar arasında çok büyük farklılıklar olmadığından, bu molekül için kullanılan yöntemlerden herhangi birisi hesaplama yapmak için tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Wikipedia “N-pentylamine”
<http://en.wikipedia.org/wiki/N-pentylamine> (2008)
2. Chang, R., “Basic Principles of Spectroscopy”, 1th edition, **Mc Graw-Hill**, London, 32-103 (1971).
3. Kurt, M., “Bazı Metal (II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis (4-pyridyl) Ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi” Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 4-67 (2003)
4. Gans, P., Vibrating Molecules, **Chapman and Hall**, London, 15-25, (1971).
5. Jensen, F. , “Introduction to Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons Ltd**, 440–462 (1999).
6. Pulay, P., “Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry Ab initio Methods in Quantum Chemistry”, **By K. P. Lawley and 11nd ed., John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 (1987).
7. Pople, J. A., Krishnan. R., Schlegel. H. B., Binkley. J. S., Int. **J. Quantum Chem. Symp.**, 13: 225 (1979).
8. Bahat, M., “Kinazolin m Molekülünün Kuvvet Alanın DFT-B3LYP 6-31 G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hoffman Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi” Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-55 (2000)
Hohenberg, P., Kohn. W., “Inhomogeneous Electron Gas”, **Phys. Rev.**, 136: 864 (1964).
9. SEYMEN, B., “Metilfenidat Molekülünün Moleküler Yapısının ve Titreşimsel Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi” Yüksek Lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 15-20 (2008)
10. Becke, A.D., “A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories”, **J. Chem. Phys.**, 98:1372 (1993)
11. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., “Development of the colle-salvetti correlation-energy Formula into a functional of the electron density”, **Phys. Rev.**, B 37:785 (1988)

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 and 11nd ed., John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 (1987).
14. Csizmadia, G. L., “ Computational Adv. In organic chem. . Molecular str. And reactivity“, Ed. By Öğretim. C. Csizmadia. G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers**, USA, 15-74 (1981).
15. Albayrak, E., “1,5-Diaminopentan Molekülünün Titreşim Spektrumlarının Teorik Yöntemlerle İncelenmesi” Yüksek lisans tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 28 (2007)
16. İnternet: “n-Amylamine”
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (2008)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İĞDE, Adem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.02.1983 Yusufeli
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (505) 509 04 55
e-mail : adem_igde@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kırşehir FEF/ Fizik Bölümü	2005
Lise	Bursa İmam Hatip Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce