

**SİKLOPENTİLAMİN (C₅H₉NH₂) MOLEKÜLÜNÜN TEORİK VE
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Gülşah ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2006
ANKARA**

**SİKLOPENTİLAMİN (C₅H₉NH₂) MOLEKÜLÜNÜN TEORİK VE
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

Gülşah ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2006
ANKARA**

Gülşah ÖZTÜRK tarafından hazırlanan SİKLOPENTİLAMİN ($C_5H_9NH_2$) MOLEKÜLÜNÜN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ziya KANTARCI
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL

Üye : Prof.Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof.Dr. Nurcan KARACAN

Üye : Prof.Dr. Şenay YURDAKUL

Üye : Prof.Dr. Sevgi BAYARI

Tarih: 28 / 04 / 2006

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

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 eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülşah ÖZTÜRK

**SİKLOPENTİLAMİN (C₅H₉NH₂) MOLEKÜLÜNÜN TEORİK VE
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Gülşah ÖZTÜRK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Nisan 2006

ÖZET

Bu çalışmada,siklopentilamin molekülünün yapısı harmonik ve anharmonik titreşim frekansları B3LYP yoğunluk fonksiyonel yöntemi ve 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmalarda belirlenen birçok temel titreşim modları B3LYP/6-31G(2d,2p) yöntemi ile yeniden belirlenmiştir. Temel titreşim modlarının Potansiyel Enerji Dağılımları (PED) da bulunmuştur. PED değerlerine dayanarak Literatürdeki deneysel titreşim frekanslarının işaretlemesi yapılmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.008
Anahtar Kelimeler: Siklopentilamin, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Normal koordinat analizi, Titreşim spektrumu, Infrared ve Raman Spektrumu, Konformasyon, PED
Sayfa adedi : 67
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Ziya KANTARCI

**THEORETICAL STUDY ON THE STRUCTURE AND VIBRATIONAL
SPECTRA OF CYCLOPENTYLAMINE**

(M.Sc. Thesis)

Gülşah ÖZTÜRK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2006

ABSTRACT

In this study, the molecular structure, harmonic and unharmonic vibrational frequencies of cyclopentylamine have been calculated using the DFT (density functional method) with the 6-31G(2d,2p) basis set. Several of the vibrational fundamentals modes assigned previously are reassigned on the basis of the B3LYP/6-31G(2d,2p) method and Potential Energy Distributions (PED) of the vibrational modes.

Science Code	: 202.1.008
Key Words	: Cyclopentylamine, Density functional theory, Normal Coordinate analysis, Vibrational spectra, Infrared and Raman Spectra, Conformation, Potantial Energy Distributions
Page Number	: 67
Adviser	: Prof. Dr. Ziya KANTARCI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof.Dr. Ziya KANTARCI' ya, yine aynı şekilde değerli zamanını bana ayırarak bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof.Dr.Beytiye ÖZGÜN'e ,tezimde aşama kaydetmemi sağlayan kıymetli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Mehmet BAHAT'a , desteğini benden esirgemeyen arkadaşlarım Hacı ÖZİŞİK'a ve Durmuş DEMİR'e ,görev yaptığım Kalecik-Dumlupınar İlköğretim Okulu'nda destekleriyle bana moral kaynağı olan değerli idareci ve öğretmen arkadaşlarıma ve maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan kıymetli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Molekül Titreşimleri	2
2.2. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi	4
2.2.1. Klasik kuram	5
2.2.2. Kuantum kuramı	7
2.3. Raman Spektroskopisi	8
2.3.1. Klasik teori	8
2.3.2. Kuantum kuramı	10
2.4. İnfrared ve Raman aktiflik	11
2.5. Moleküler Simetri	13
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	14
2.7. Grup Frekansları	15
2.8. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri	17

Sayfa

2.8.1. Gerilme titreşimleri.....	17
2.8.2. Açık bükülme titreşimleri	17
2.8.3. Burulma.....	18
2.8.4. Düzlem dışı açık bükülme.....	18
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ(YFT)	20
3.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Metodu	21
3.2. Temel Setler	22
4. NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ.....	26
4.1. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar	26
4.2. Kuvvet Alanı	29
4.3. Normal Koordinat Analizi	32
4.3.1. Kartezyen koordinatlar.....	33
4.3.2. İç koordinatlar	35
5. HESAPLAMALAR	40
5.1. Normal Mod Analizi.....	40
5.2. Bilgisayar Hesaplamaları	40
5.3. Hesaplama Sonuçları ve Tartışma.....	41
5.4. Siklopentilamin Molekülünün Yapısı.....	42
5.5. Siklopentilamin Molekülünün Temel Titreşimleri.....	42
5.6. Titreşim Band İşaretlemelelerinin Literatür İşaretlemeleleri ile Karşılaştırılması	43
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	65

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ.....	67
---------------	----

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	2
Çizelge 2.2. İnfrared(IR) spektral bölgeleri	5
Çizelge 2.3. Grup frekansları	16
Çizelge 5.1. C ₁ nokta grubu karakter tablosu.....	41
Çizelge 5.2. SPA molekülünün yapısal parametreleri	46
Çizelge 5.3. SPA molekülünün titreşim modlarının PED dağılımı.....	49
Çizelge 5.4. SPA molekülünün temel titreşimlerinin işaretlenmesi	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	4
Şekil 2.2. Raman spektrumu enerji diyagramı	11
Şekil 2.3. Stokes, Rayleigh ve anti-Stokes bantları	11
Şekil 2.4. Molekül gruplarında titreşim türleri.....	19
Şekil 4.1. Bağ yapmayan atomlar arasındaki q_{ij} koordinatları	31
Şekil 5.1 SPA molekülünün üç boyutlu (stereo) görüntüsü	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
E	Molekülün toplam enerjisi
$\hat{H}$	Hamiltonyen işlemcisi
E	Hamiltonyen işlemcisi özdeğeri
E_T	Toplam Enerji
E_{tit}	Toplam titreşim enerjisi
$E_{dön.}$	Toplam dönü enerjisi
$E_{elek.}$	Toplam elektronik enerji
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Titreşim frekansı
ϕ_μ	Atomik orbital
μ	Dipol momenti
ρ	Elektron yoğunluğu
α	Kutuplanabilirlik katsayısı
R	İç koordinat matrisi
X	Kartezyen koordinat matrisi
Q	Genelleştirilmiş koordinat
G	Kuvvet sabiti matrisi

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
k	Kuvvet sabiti
F_{ij}	Kuvvet sabiti
δ	Düzlem içi bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı bükülme titreşimi
v	Gerilme titreşim frekansı
r	Sallanma titreşimi
ω	Dalgalanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrırma

Kısaltmalar	Açıklama
SPA	Siklopentilamin
IR	Infrared (Kızılötesi)
B3LYP	LYP korelasyon enerjili Becke karma metodu
ESR	Elektron spin rezonans
HF	Hartree-Fock
MM	Moleküler mekanik
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teoremi
UV	Mor ötesi spektrumu
PED	Potansiyel enerji dağılımı
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1. GİRİŞ

Sikloalkilamin moleküllerinin platinle olan kompleksleri kanser kemoterapisinde başarı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmada; Sikloalkilamin sınıfından olan Siklopentilamin molekülünün yapısı, titreşim modları teorik olarak çalışılmıştır.

Siklopentilamin molekülünün titreşim özellikleri ile ilgili daha önce yayınlanmış olan bir makale bulunmaktadır. Kalasinsky ve Little Siklopentilamin molekülünün katı, sıvı ve gaz halleri için Infrared ve Raman spektrumlarını inceleyen makalelerini yayınladılar[1]. Bu makalede molekülün katı, sıvı ve gaz halleri için gözlemler yapılarak bulunan değerler ışığında işaretlemeler yapılmıştır. Ancak temel titreşimlerin belirlenmesinde bazı hatalar söz konusudur. Bu nedenle daha ileri bir yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT,YFT) yöntemi kullanılarak temel titreşimleri yeniden belirleme gereği ortaya çıkmaktadır. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve B3LYP karma fonksiyonu 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada molekülün kararlı yapısı Gaussian98W (G98W) programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen molekül yapısı için harmonik titreşim frekansları, Infrared ve Raman band şiddetleri hesaplanmıştır. Anharmonik titreşim frekansları Gaussian 03W (G03W) programı ile belirlenmiştir. Siklopentilamin molekülünün titreşimlerinin işaretlemesi için potansiyel enerjilerin iç koordinatlara dağılımı (PED) PQS ve SQM programları ile belirlenmiştir. PED sonuçları dikkate alınarak işaretlemeler yapılmış ve literatürdeki deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu hesaplama metodunun seçilmesinin nedeni; kuvvet alan parametreleri ayarlandığında B3LYP(2d,2p) metodu ile deneyselle çok yakın frekans değerleri elde edilebilmesidir. Bundan sonraki bölümde konu ile ilgili kuramsal bilgi verilecektir.

2.MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1.Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının tayininde kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler. Bunun sonucunda molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ve elektronik dağılım gibi maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilir [2].

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).

Çizelge 2.1.Elektromanyetik spektrum

Bölge	Dalga boyu (Angstrom)	Dalga sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)	Enerji (ev)
Radyo	$> 10^9$	$< 0,1$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Mikrodalga	$10^9 - 10^6$	0,1-100	$3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
İnfrared	$10^6 - 7000$	$100 - 1,4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{12} - 4,3 \cdot 10^{14}$	0.01 - 2
Görünür	7000-4000	$1,4 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	2 - 3
Ultraviyole	4000-10	$2,5 \cdot 10^4 - 10^7$	$7,5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{17}$	$3 - 10^3$
X ışınları	10-0,1	$10^7 - 10^9$	$3 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Gamma ışınlar	$< 0,1$	$< 10^9$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

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 diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji, titreşim, dönü ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir[3].

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

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_e + \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_d \text{ (cm}^{-1} \text{)} \quad (2.2)$$

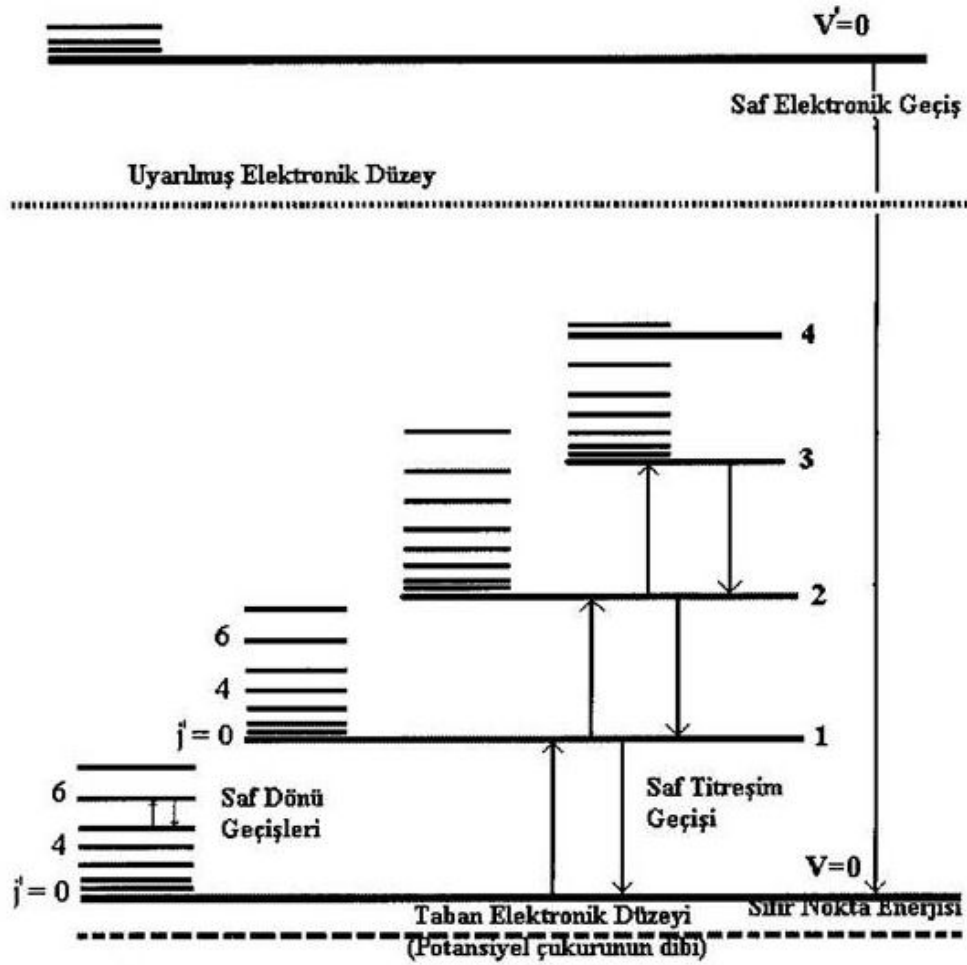
ile verilir. Bu enerjilerin birbirlerine oranları ise

$$\Delta E_{\text{elek}} \sim \Delta E_{\text{tit}} \cdot 10^3 \sim \Delta E_d \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1 cm-1 μm dalga boyu aralığına düşen mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 μm – 1 μm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bantları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

2.2. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinde, numune üzerine infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga gönderilir, geçen ve soğurulan ışık incelenir. Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün μ elektrikselsel dipol momenti (yada bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir. Bunlar Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İnfrared (IR) spektral bölgeleri

Bölge	λ (cm)	ν (cm ⁻¹)	ν (Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5 - 50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50 - 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

1. Yakın IR bölgesi: Bölge 12800 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasındadır.

Molekül titreşimlerin üstton ve harmonikleri gözlenir.

2. Orta IR bölgesi : Bu bölgede dalga sayıları 4000 cm⁻¹ ile 200 cm⁻¹ arasındadır.

Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşer. Bu sebeple spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

3 . Uzak IR bölgesi : Bu bölge dalga sayıları 200 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ olan aralığa düşer.

Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

İnfrared bölgesindeki soğurma klasik ve kuantum mekaniksel açıdan olmak üzere iki ana bölümde incelenir

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre , bir sistemin elektrik dipol momentindeki değişim ile dipol titreşimleri aynı frekansta radyasyon yayınlr. Değişen dipol titreşimlerin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Yayınlanan tersi soğurmadr. Buna göre; bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir.

Molekülün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$ ile gösterilir. $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti kartezyen koordinatlarda μ_x , μ_y , μ_z olarak üç bileşene ayrılır. Bir molekül ,

üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer. 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;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q^2} \right) \right\} + \text{yüks. der. terimler} \quad (2.4)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin , bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için, iyi bir yaklaşımla Q_k ' nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse; molekülün elektrik dipol momenti,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir[3].

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.6)$$

olmalıdır[3].

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre , $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirlenen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için , ışınının soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan $\overset{\text{uuu}}{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\overset{\text{u}}{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \overset{\text{u}}{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.7)$$

Burada $\Psi^{(n)}$; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\overset{\text{u}}{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eşitlik 2.5, Eşitlik 2.7' de yerine konursa;

$$\overset{\text{ur}}{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \overset{\text{ur}}{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.8)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\overset{\text{uuu}}{\mu}_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

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

$$\Psi^{(n)} = \Psi_1^{(n)}(Q_1) \Psi_2^{(n)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod \Psi_k^{(n)} \quad (2.9)$$

$$\Psi^{(m)} = \Psi_1^{(m)}(Q_1) \Psi_2^{(m)}(Q_2) \dots \Psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod \Psi_k^{(m)} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikler kullanılarak (2.8) eşitliği tekrar yazılırsa,

$$\int (\prod_k \Psi_k^{(n)}) Q (\prod_k \Psi_k^{(m)}) d\tau = \int \Psi_1^{(n)} \Psi_1^{(m)} dQ_1 \int \Psi_2^{(n)} \Psi_2^{(m)} dQ_2 \dots \int \Psi_k^{(n)} \Psi_k^{(m)} dQ_k \int \Psi_{k+1}^{(n)} \Psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.11)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için

- a) k modu hariç bütün modların aynı olması,
- b) k' ıncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani (2.11) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür[4].

2.3. Raman spektroskopisi

Bilindiği gibi fotonların moleküller ile etkileşmesi sonucu enerji düzeyleri arasında geçiş olur. Raman spektroskopisinde ise parçacık teorisi düşünülerek fotonun molekül sisteminden saçıldığını söyleriz. Fotonların çoğunluğu elastik olarak saçılır. Bu olaya Rayleigh saçılması denir. Rayleigh saçılmasında soğurulan fotonla saçılan foton aynı dalga boyuna sahiptir. Raman saçılmasının iki teorisi vardır.

2.3.1. Klasik teori

Moleküller üzerine gönderilen elektriksel alan ifadesi;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.12)$$

olan ν frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, molekülün elektromanyetik dalga ile etkileşmeden önce elektriksel dipol momenti yoksa, etkileşmeden sonra bir elektriksel dipol moment kazanır. Başlangıçta elektriksel dipol momenti varsa, etkileşmeden sonra değişir. İndüklenen $\vec{\pi}$ dipol moment elektromanyetik dalgaın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad (2.13)$$

Burada $\vec{\pi}$ indüklenmiş elektriksel dipol moment vektörü, $\vec{E}$ ise uygulanan elektrik alan vektörüdür. α katsayısı da molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizibilitesi) dir.

Kutuplanabilme yatkınlığı, molekülün titreşimi veya dönmesi ile değişir. Bu sebeple molekülün bir ν_{it} için α katsayısı denge konumu etrafında Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (2.14)$$

olur. Burada α_0 denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, Q ise bir titreşim koordinatıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{it} t) \quad (2.15)$$

Şeklinde ifade edilir. α kutuplanma yatkınlığının denge konumu civarındaki küçük titreşimleri için Eş.2.14 ifadesindeki ikinci ve daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ve Eş. 2.12-Eş.2.13-Eş.2.14 eşitlikleri kullanarak, indüklenen elektriksel dipol moment ifadesi;

$$\pi = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{tit} t) \right] E_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (2.16)$$

haline gelir. Trigonometrik özdeşliklerde kullanılırsa

$$\pi = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi \nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{tit})t] \quad (2.17)$$

bulunur. İfadedeki $\nu \pm \nu_{tit}$ frekanslarındaki saçılmalar Raman saçılmasıdır. Bir titreşimin veya dönmenin Raman da gözlenebilmesi için , molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

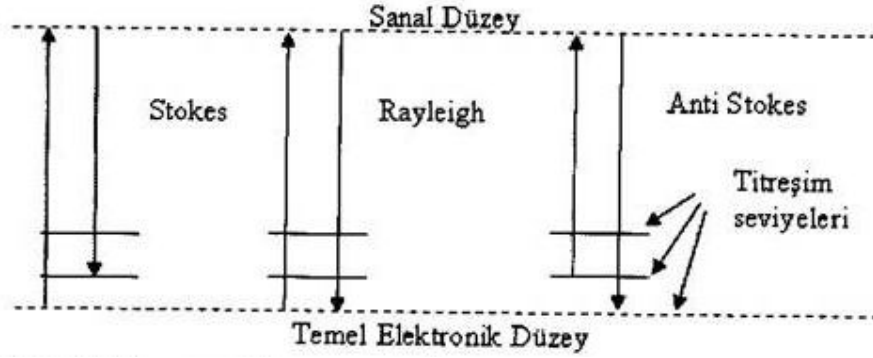
2.3.2. Kuantum kuramı

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

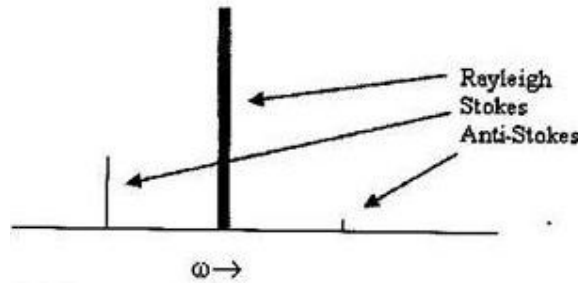
$$\pi_{nm}^{uu} = \int \psi^n \pi \psi^m d\tau = \overset{u}{E} \int \psi^n \alpha \psi^m d\tau \neq 0 \quad (2.18)$$

Bir başka açıdan bakıldığında, örnek moleküller ν frekanslı elektromagnetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla etkileştiğinde, esnek ve esnek olmayan çarpışma yapabilir. Esnek çarpışma sırasında enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi $h\nu$ olur(Rayleigh Saçılması). Esnek olmayan çarpışmada ise $h\nu$ enerjili foton ile moleküller arasında enerji alışverişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Böylece saçılan fotonun enerjisi $h(\nu + \nu_{tit})$ veya $h(\nu - \nu_{tit})$ olur.

Molekül taban enerji durumunda iken $h\nu_0$ enerjili fotonlarla uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçiş yapar. Üst kararsız titreşim enerji düzeyindeki molekül $h(\nu_0 - \nu_k)$ enerjili foton yayınlayarak diğer uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Bu olaya Stokes saçılması denir. Molekül taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna Rayleigh saçılması denir. Molekül önce birinci uyarılmış enerji düzeyinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_k)$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna anti Stokes saçılması denir (Şekil 2.3) [4].



Şekil 2.2. Raman spektrumu enerji diyagramı



Şekil 2.3. Stokes, Rayleigh ve anti-Stokes bantları

2.4. Infrared ve Raman aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared aktif olabilmesi için,

$$\mu_{nm}^u = \int \psi^{(n)} \mu \psi^{(m)} d\tau \quad (2.19)$$

geçiş momentinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu ifade daha açık yazılarak irdelenebilir:

$$\int \psi^{(n)} x \psi^{(m)} dx \quad (2.20)$$

$$\int \psi^{(n)} y \psi^{(m)} dy \quad (2.21)$$

$$\int \psi^{(n)} z \psi^{(m)} dz \quad (2.22)$$

Basit titreşicinin kuantum mekaniksel çözümü Hermite polinomlarıdır. Bunlar ilk dört seviye için;

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x, \quad H_2(x) = 4x^2 - 2, \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x \quad (2.23)$$

şeklinde. Burada $H_0(x)$ $\psi^{(0)}$ 'e ve $H_1(x)$ $\psi^{(1)}$ karşılık dipol moment operatörleridir. $0 \rightarrow 1$ geçişi için Eşitlik 2.20 deki integral $x^2 dx$ şeklinde olacak ve bunlar çift fonksiyon olduğundan geçiş moment ifadesi sıfırdan farklı olacaktır. Aynı durum Eş. 2.21 ve Eş. 2.22 içinde geçerlidir.

Gelen ışınım elektrik vektörü ayrı ayrı x,y,z boyunca olursa ve sadece $\mu_{0 \rightarrow 1}(x) \neq 0$ oluyorsa soğurmaya x-polarize denir. Eğer sadece $\mu_{0 \rightarrow 1}(y) \neq 0$ veya $\mu_{0 \rightarrow 1}(z) \neq 0$ oluyorsa soğurmaya y-polarize veya z-polarize denir. İki düzey arasındaki geçiş olasılığı ise geçiş moment büyüklüğünün karesi ile orantılıdır[5].

Bir moleküle sahip olduğu simetri işlemi uygulandığında molekül ilk duruma göre değişmez kalır. Bu yüzden yukarıdaki integral terimine bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Yani integral içindeki üç terimin her biri bir

indirgenemez tensile karşılık gelir ve bu üç indirgenemez temsilin direkt çarpımı tamamen simetrik olan indirgenemez tensile karşılık gelmeli ya da onu içermelidir. Taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise Q_k ile aynı simetri türünde olduğu zaman üçlü direkt çarpımı tamamen simetrik olan taban titreşim dalga fonksiyonu ile aynı olur ve bu durumda infrared aktiflik söz konusudur. Bir temel geçişin infrared aktif olabilmesi için μ^u dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır [5].

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için,

$$\int \psi^{(0)} P \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

integralinin sonucunun sıfırdan farklı olması gerekir. Burada P bileşenleri $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$ olan kartezyen koordinatlarda bir fonksiyon olup geçiş polarizibilite tensörü olarak adlandırılır. Fiziksel anlamı ise, geçiş sırasında polarizibilitenin değişmesi gerektiğini ifade eder. İnfrared soğurmaya benzer olarak temel bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için normal modun polarizibilite tensörlerinden en az birini içermesi gerekir [5].

2.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığında bu gruplara nokta gruplar denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmıştır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden hangilerinin infrared aktif, hangilerinin Raman aktif olduğu bulunur[5].

2.6. 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 karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir. [Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır]. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşiminden biri veya birkaçının (üstton, toplam veya fark titreşimleri) üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısımda uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar birinci titreşim enerji düzeyinden kaynaklanan ($\gamma = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları gözlenir. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması daha öncede belirtildiği gibi aktiflik şartıyla aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşim (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır[6].

2.7.Grup Frekansları

Bir molekülde temel bir titreşim için bir fonksiyonel grubu potansiyel enerjiye katkısı, molekülün geri kalan kısmına göre çok yüksek ise bu gruptaki atomların genliği o kadar büyük olur ki, sanki molekülün geri kalan kısımları değil de bu grup titreşiyormuş gibi görünür. Bu titreşime o grubun karakteristik titreşimi, frekansına da o gruba ait “ grup frekansı” denir.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH₂, NH, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CB_r , CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilebilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Çizelge 2.3. Grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 m10 ve 2872 m5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 m10 ve 2853 m10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
-C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	650-800

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.25)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C=C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3 de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı

analizinde kullanılır. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi denir.

2.8. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “ grup frekansı “ bakımından dörde ayrılır [7];

2.8.1. Gerilme titreşimleri (ν)

İki atom arasında kimyasal bir bağ varsa titreşim hareketinden bahsedebiliriz. Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir.

2.8.2. Açık bükülme titreşimleri (δ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Açık bükülmesinin özel şekilleri ise;

Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir (Şekil 2.4.c).

Makaslama (Scissoring): 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 2.4.d).

Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda

düzlemsel iken, bir atomun bir düzleme dik hareket etmesidir. w ile gösterilir(Şekil2.4.e).

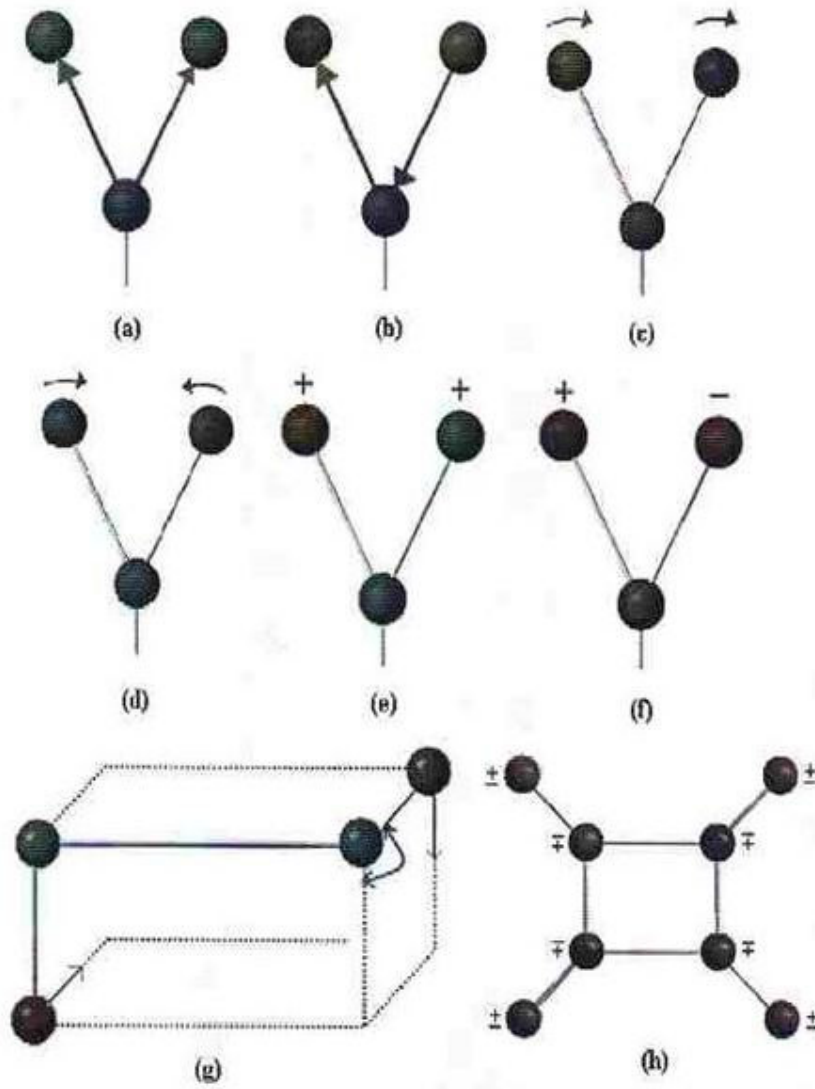
Kıvrma (twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştire vektörü bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.4.f).

2.8.3 . Burulma (τ)

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. τ ile gösterilir(Şekil 2.4.g).

2.8.4. Düzlem dışı aç bükülmesi (γ)

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 denir ve γ ile gösterilir(Şekil 2.4.h).



Şekil 2.4. Molekül gruplarında titreşim türleri

3.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi, $H\Psi = E\Psi$ ile verilir.Burada H moleküldeki etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket`, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^v + E^J + E^{xc} \quad (3.1)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^v çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak ta tanımlanır), $E^{xc} = E^x + E^c$ ise değiş tokuş (E^x) ve korelasyon (E^c) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş-tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonun antisimetrliliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz.Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT, DFT) modeli olarak bilinir.

YFT de sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir;

- i. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$: herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
- ii.. Tekdüze 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. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = \frac{n}{V}$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir.
- iii. Fonksiyonel : Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)' e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir. Bu çalışmada B3LYP fonksiyonsusu ve 6-31G(2d,2p) temel seti kullanılmıştır.

3.1. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Metodu

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeniyle tam enerji ifadesi için saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinde enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (melez,hibrit) modeller üretilmiştir.Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri vb. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

- i.Kinetik enerji fonksiyonelleri : H28, TF27...
- ii.Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri : F30, D30, B88
- iii.Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP, VWN,...

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.2)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP' dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri, LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP' dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VW}^C) \quad (3.3)$$

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

$$E_{B3LYP} = E_v + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.4)$$

olarak elde edilir.

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjilerle ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili olarak çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

3.2. Temel Setler

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

Temel set atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital;

i. Moleküllerin atomlardan oluşması

ii. Aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermesi nedeniyle atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilir.

Ψ_i moleküler orbital ile ϕ_i atomik orbitaller arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.5)$$

ifadesi ile verilir. Burada $c_{\mu i}$ *moleküler orbital açılım katsayıları* olarak adlandırılır, ϕ_{μ} atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Temel fonksiyonlar

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.6)$$

şeklinde gaussian-tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α, l, m, n 'ye bağlı bir sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.7)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise` ,

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.10)$$

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

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $c_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunlar;

Minimal temel setler: Herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H: 1s

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

Split valans temel setleri: Her bir valans orbitali için farklı büyüklükte(α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H: 1s, 1s'

C: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$ Burada işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini de değiştirir. Bizim hesaplamalarımızda kullanılan 6-31G temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi_{1s}'(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k' g_s(\alpha_k', \mathbf{r}) \quad \text{ve} \quad \phi_{1s}''(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k'' g_s(\alpha_k'', \mathbf{r}) \quad (3.12)$$

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

$$\phi_{1s}'(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k' g_s(\alpha_{1k}', \mathbf{r}), \phi_{2s}'(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k}' g_s(\alpha_k', \mathbf{r}) \quad (3.13)$$

$$\phi_{2p_x}'(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k}' g_{p_x}(\alpha_{2k}', \mathbf{r})$$

$$\phi_{2s}''(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k}'' g_s(\alpha_{2k}'', \mathbf{r}), \phi_{2p_x}''(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k}'' g_{p_x}(\alpha_{2k}'', \mathbf{r})$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır. Karbon ve azot atomları için d orbitali sözde(virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmamıştır. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir

4.NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ

4.1. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar

Bir molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketine normal titreşim denir. Kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak bir molekülün normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür. Bunun için molekülle birlikte hareket eden bir koordinat sistemi kullanılır.

Küçük titreşimler yaklaşımı yaparak molekülün titreşim hareketinden bağımsız olarak incelenebilir. Bu yaklaşımla molekülün kinetik enerjisi,

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i [(\Delta x_i)^2 + (\Delta y_i)^2 + (\Delta z_i)^2] \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ molekülün kartezyen koordinatlarda yerdeğiştirmelerini gösterir. Kütle ağırlıklı kartezyen yer değiştirme koordinatı,

$$q_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i \quad (4.2)$$

kullanılarak kinetik enerji ifadesi,

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (4.3)$$

olarak yazılabilir.

Molekülün potansiyel enerjisi sadece titreşim hareketiyle ilgilidir. q_i yerdeğiştirmelerinin fonksiyon olarak denge noktası civarında seriye açılırsa,

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + (\text{Yük.Der.Terimler}) \quad (4.4)$$

buradan

$$f_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \quad \text{ve} \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (4.5)$$

Denge konumunda $V_0 = 0$ seçilebilir ve bu konumda bütün atomlar minimum enerjiye sahip olduklarından ikinci terim sıfır olarak alınır. Bu durumda potansiyel enerji,

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (4.6)$$

olarak yazılabilir. Burada f_{ij} kuvvet sabitidir. T ve V Lagrange denkleminde yerine yazılırsa,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j=1,2,\dots,3N \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial q_j} + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad (4.8)$$

elde edilir. Denklemin en uygun çözümü

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad (4.9)$$

ile verilir. Burada A_i , λ ve ε seçilecek sabitlerdir. Bu çözüm Eşitlik 4.8 'de yerine yazılırsa,

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad j=1,2,\dots,3N \quad (4.10)$$

bulunur. Bu ifade,

$$|F - I\lambda| = 0 \quad (4.11)$$

şeklinde yazılabilir. λ' 'nın özel değerleri bu secular determinantın çözümü ile belirlenir. Burada F , katsayıları f_{ij} olan kuvvet matrisi , I ise birim matristir. $\lambda = 4\pi^2\nu^2c^2$ ile molekülün normal titreşim frekansları bulunur.

N atomlu bir molekül için 3N kartezyen koordinat vardır ve içinde bulunan dönme ve ötelemeden gelen 6 koordinat secular denklemde 6 sıfır köke yol açar. Kartezyen koordinatlar cinsinden kuvvet matrisi köşegen dışı elemanları da içerdiğinden secular determinantı çözmek ve bu koordinatlar cinsinden kuvvet sabitlerinin fiziksel anlamını kavramak zordur. Bu yüzden yeni bir koordinat sistemine geçilir.

Kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yalnız köşegen terimleri kapsayacak şekilde seçilen yeni bir Q normal koordinat sistemine göre yazmak işlemlerde kolaylık sağlar.

Q, sistemin normal koordinatı olmak üzere,

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} I_{ik} Q_k \quad i=1,2,\dots,3N \quad (4.12)$$

yazılır. Burada I_{ik} 'lar normal koordinatlardan kütle ağırlıklı kartezyen koordinatlara dönüşüm sabitleridir. I_{ik} 'ların uygun seçimi ile kinetik ve potansiyel enerji,

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad (4.13)$$

$$2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad (4.14)$$

olarak tanımlanır. Bu ifadeler Lagrange hareket denkleminde yerine konursa ,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0, \quad k=1,2,3,\dots,3N \quad (4.15)$$

bulunur. Bu denklemin çözümü,

$$Q_k = K_k \cos(\lambda_k^{1/2} t + \delta), \quad k=1,2,3,\dots,3N \quad (4.16)$$

ile verilir ve normal titreşim olarak adlandırılır. Burada K_k ve δ keyfi sabitlerdir.

4.2. Kuvvet Alanı

N atomlu bir molekülün $3N-6$ normal titreşiminin şekli ve frekansı herhangi bir etkileşimde molekülü kendi iç denge durumuna getirmeye çalışan kuvvet alanına bağlıdır. Bu nedenle, elektronların enerjisindeki değişimlerden ileri gelen ve molekülüleri bir arada tutan kuvvet alanı, kuvvet sabiti hesaplamalarında etkin bir rol oynar. Kuvvet sabitleri, bir arada bulunan kimyasal grupların bir belirtkenidir. Yani aynı kimyasal grupların bulunduğu küçük moleküllerin bilinen kuvvet alanlarından büyük bir molekül içindeki kuvvet alanı hakkında fikir edinmek mümkündür.

Kuvvet sabitleri matrisini veren genel quadratik potansiyel enerji Bölüm 4.1’de Eş.4.6 ile tanımlanmıştır. R, iç koordinatı cinsinden bu eşitlik,

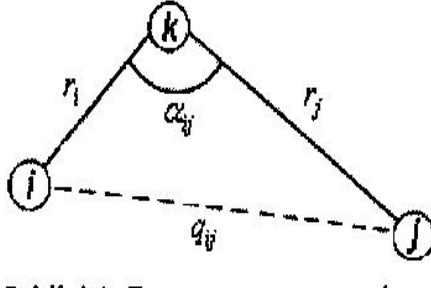
$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_{ij} R_i R_j \quad (4.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $f_{ij} = f_{ji}$ olduğundan $\tilde{R}^T \tilde{F} R$ matrisi simetrik bir kare matrisidir. N atomlu bir molekülde $n = 3N-6$ tane iç koordinat ve normal titreşim olmasına karşılık gelen harmonik potansiyel alanda $\frac{1}{2}n(n+1)$ tane bağımsız f_{ij}

kuvvet sabiti vardır. 3N-6 tane gözlenebilen frekans bulunduğundan daima gözlenen parametrelerden daha fazla kuvvet sabiti olacaktır. Bu yüzden deneysel veriler quadratik kuvvet alanının tanımlanması için yeterli değildir. Ancak bazı yaklaşımların yapıldığı basitleştirilmiş kuvvet alanları kullanılarak bağımsız kuvvet sabitlerinin sayısında indirgenme sağlanabilir. Merkezi kuvvet alanı yaklaşımında, denge konumunda atomları bir arada tutan sadece atomlar arasındaki bağlar boyunca yönelmiştir. Değerlik kuvvet alanı yaklaşımında ise atomlar arasındaki bağ gerilmesi ve açılı bükülmelerine karşılık gelen kuvvet sabitleri kullanılır. Değerlilik iç koordinatları cinsinden yazılan bu kuvvet alanları köşegen olup, gözlenen frekanslarla aynı sayıda kuvvet sabitleri vermektedir. Ancak basitleştirilmiş değerlik kuvvet alanı veya merkezi kuvvet alanı çok atomlu moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanması için yeterli değildir. Bu durumda bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki değişikliklere ek olarak bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmelerde göz önüne alan Urey-Bradley kuvvet alanının kullanımı daha uygundur. Urey-Bradley kuvvet alanında potansiyel enerji,

$$2V = 2K'_i r_i (\Delta r_i) + K_i (\Delta r_i)^2 + 2K'_j r_j (\Delta r_j) + K_j (\Delta r_j)^2 + 2H'_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2 + H_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2 + 2F'_{ij} q_{ij} (\Delta q_{ij}) + F_{ij} (\Delta q_{ij})^2 \quad (4.18)$$

ile verilir. Burada K' , K , H' , H , F' ve F kuvvet sabitleridir. İlk dört terim merkezi kuvvet alanı olarak tanımlanır. Değerlilik kuvvet alanında son iki terim göz önüne alınmaz. F ve F' bağ yapmayan atomlar arasındaki itme kuvvet sabitlerinden oluşmuştur.



Şekil 4.1. Bağ yapmayan atomlar arasındaki q_{ij} koordinatları

$K', K, H', H, F', F, k_1, k_2, k_3, \dots, k_m$ şeklinde gösterilirse F matrisi kuvvet sabitleri cinsinden yazılabilir.

$$F_R = \sum_{h=1}^m Z_R^h k_h \quad (4.19)$$

Burada $Z_R^1, Z_R^2, \dots, Z_R^m$ matrisleri kuvvet sabiti değerlerinden bağımsız olup F_R matrisi ile aynı boyuttaki matrislerdir. Her bağımsız k kuvvet sabitine karşılık bir Z matrisi yazılabilir.

Z matrisinin elemanları:

Bağ gerilmesi kuvvet sabitleri: K_i, K_j

$$K_i : (\Delta r_i, \Delta r_i) = 1.0 \quad (4.20)$$

$$K_j : (\Delta r_j, \Delta r_j) = 1.0$$

Değerlilik açısı bükülmesi kuvvet sabiti : H_{ij}

$$H_{ij} : (\Delta \alpha_{ij}, \Delta \alpha_{ij}) = r_i r_j \quad (4.21)$$

İtme kuvvet sabiti : F_{ij}

$$\begin{aligned}
F_{ij} &= -0,1F_{ij} \\
F_{ij} : \quad (\Delta r_i, \Delta r_i) &= (-0,1t_{ij}^2 + s_{ij}^2) \\
(\Delta r_i, \Delta r_j) &= (-0,1t_{ij}t_{ji} + s_{ij}s_{ji}) \\
(\Delta r_i, \Delta \alpha_{ij}) &= (-0,1t_{ij}s_{ji}r_j + s_{ij}(t_{ij}t_{ji}r_i r_j)^{1/2})
\end{aligned} \tag{4.22}$$

$$\begin{aligned}
(\Delta r_j, \Delta r_j) &= (-0,1t_{ij}^2 + s_{ij}^2) \\
(\Delta r_j, \Delta \alpha_{ij}) &= (-0,1t_{ji}s_{ij}r_i + s_{ji}(t_{ij}t_{ji}r_i r_j)^{1/2}) \\
(\Delta r_i, \Delta \alpha_{ij}) &= (0,1s_{ij}s_{ji}r_j r_i + t_{ij}t_{ji}r_i r_j)
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Burada

$$\begin{aligned}
r_{ij} &= (r_i r_j)^{1/2} \\
s_{ij} &= (r_i - r_j \cos \alpha_{ij})/q_{ij} \\
s_{ji} &= (r_j - r_i \cos \alpha_{ij})/q_{ij} \\
t_{ij} &= (r_j \sin \alpha_{ij})/q_{ij} \\
t_{ji} &= (r_i \sin \alpha_{ij})/q_{ij}
\end{aligned} \tag{4.24}$$

olarak alınmıştır.

4.3. Normal Koordinat Analizi

Normal koordinat analizi ile bir moleküler sistemin kuvvet alanının tam ve güvenilir bir şekilde bulunması amaçlanmaktadır. Bu analiz yöntemiyle moleküler yapıya ve kabul edilen potansiyel enerji fonksiyonuna dayanarak molekülün normal titreşim frekansları hesaplanmaktadır. Ayrıca deneysel olarak gözlenen titreşim frekanslarının işaretlenmesinde yani titreşim kiplerinin saptanmasında da normal koordinat analizi en önemli yöntemlerden biridir.

Molekülün tüm etkileşmelerinin göz önüne alındığı bu yöntem ile çok atomlu moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması ancak bilgisayarlarla yapılabilmektedir.

Programda bir molekülün normal titreşim frekansları hesaplanırken Eş.4.11 ifadesi ile verilen secular determinantın çözümüne bakılır. Bu denklem, molekülle birlikte hareket eden değişik koordinat sistemlerinde yazılabilir. Bu koordinat sistemleri:

- i. Kartezyen koordinatlar
- ii. İç koordinatlar
- iii. Simetri koordinatları

olmak üzere üç tanedir. Normal koordinat hesapları bir koordinat sisteminden diğerine dönüşümü gerektirir. Bunun için gerekli olan eşitlikler matris yöntemiyle elde edilirler.

4.3.1. Kartezyen koordinatlar

Kartezyen koordinatlarda koordinat vektörü atomların uzaysal konumlarındaki değişimlerini gösterir.

Kartezyen koordinat sütun vektörü X 'in transpozu,

$$X^c = (\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2, \dots, \Delta x_n, \Delta y_n, \Delta z_n) \quad (4.25)$$

ile tanımlanır ve Eş.4.11 ile verilen kinetik enerji

$$2T = X^c M X \quad (4.26)$$

şeklinde yazılır. Burada M , atomlarının kütlelerinin oluşturduğu köşegen matrisidir.

$G_x = M^{-1}$ olmak üzere Eş.4.26

$$2T = X^c G_x^{-1} X \quad (4.27)$$

ile verilir. Kartezyen koordinatlarda potansiyel enerji,

$$2V = \mathbf{X}^T \mathbf{F}_x \mathbf{X} \quad (4.28)$$

olarak tanımlanır. Kartezyen koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki L_x dönüşüm matrisi,

$$\mathbf{X} = L_x \mathbf{Q} \quad (4.29)$$

ile verilir. Burada $\mathbf{Q}$, molekülün normal titreşimine karşılık gelen koordinattır. L_x dönüşüm matrisinin elemanları kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinde yalnızca köşegen terimlerinin kalmasını sağlayacak şekilde seçilir. Buna göre Eş. 4.27 ve Eş. 4.28 bağıntıları,

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{E} \dot{\mathbf{Q}} \quad (4.30)$$

$$2V = \mathbf{Q}^T \mathbf{F}_x \mathbf{Q} \quad (4.31)$$

olarak yazılabilir. Burada $\mathbf{E}^{-1} L_x = \mathbf{E}$ ve $\mathbf{F}_x L_x = \mathbf{F}_x$ 'dır. $\mathbf{F}_x$ elemanları $\lambda_a = 4\pi^2 \nu^2 c^2$ olan köşegen matrisidir. Son iki ifade birleştirilir ve $\mathbf{E}^{-1} \mathbf{M}^{-1}$ ile çarpılırsa;

$$\mathbf{E}^{-1} \mathbf{G}_x \mathbf{F}_x L_x = \mathbf{F}_x \quad (4.32)$$

bulunur. Burada matris çarpımının öz vektörü L_x , özdeğer vektörü ise $\mathbf{F}_x$ 'tir. λ_a 'lar cinsinden Eş. 4.32 ifadesi,

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (4.33)$$

secular determinantına dönüşür. N atomlu bir molekülün titreşim frekanslarının elde edilmesi ($3N-6$) 'ıncı dereceden bu denklem sisteminin çözümünü gerektirir.

Kinetik enerji ifadesinin yazımındaki kolaylık nedeniyle X yerdeğiştirme koordinatları yerine kütle ağırlıklı kartezyen koordinat vektörü

$$X_M = M^{1/2} X \quad (4.34)$$

kullanılırsa $G_x = E$ olmak üzere Eş. 4.26- Eş. 4.29- Eş. 4.32 ifadeleri

$$2T = \dot{X}_M^T \dot{X}_M \quad (4.35)$$

$$X_M = L_{XM} Q \quad (4.36)$$

$$\Lambda_{XM} = L_{XM} F_{XM} L_{XM} \quad (4.37)$$

olarak yazılırlar. Burada F_{XM} kuvvet sabitlerinden oluşan bir matristir.

$k_1, k_2, k_3, \dots, k_m$ atomlar arası kuvvet sabitleri olmak üzere

$$F_{XM} = \sum Z_{XM}^h k_h \quad (4.38)$$

ile verilir.

Kütle ağırlıklı kartezyen koordinatların sayısı $3N$ 'dir. Bunlardan 3 tanesi dönme, 3 tanesi de ötelenmeye karşılık gelir. Bu nedenle lineer olmayan moleküller için altı, lineer moleküller için beş sıfır köşegen elemana sahiptir.

4.3.2. İç koordinatlar

İç koordinatlar atomlar arası uzaklığı, kimyasal bağlar arasındaki açıları veya bunlarda olan değişimleri belirten koordinatlardır. Bu koordinatların molekülün dönme ve ötelenmesi ile etkilenmemesi potansiyel enerjinin yazılmasında kolaylı sağlar. Kinetik enerji ise kartezyen koordinatlarda daha kolay yazıldığından bu iki koordinat arasında geçiş önemlidir.

R, elemanları 3N-6 iç koordinat olan sütun matris, X'de bileşenleri 3N Kartezyen yer değiştirme koordinatını veren sütun matris olarak seçildiğinde, iki koordinat arasındaki geçiş,

$$R = B_R X \quad (4.39)$$

İle verilir. Burada B_R , katsayıları molekülün geometrisine bağlı dönüşüm matrisidir. Eş.4.39 yardımıyla kinetik enerji,

$$2T = \dot{R}^T G_R^{-1} \dot{R} \quad (4.40)$$

şeklinde yazılır. Burada $G_R^{-1} = B_R^{-1} M M^{-1} B_R$ olarak verilir.

İç koordinatlar cinsinden potansiyel enerji ifadesi,

$$2V = \sum_i f_{ii} R_i^2 + 2 \sum_{i < j} f_{ij} R_i R_j \equiv \dot{R}^T F_R R \quad (4.41)$$

olarak tanımlanır. Kuvvet sabitlerinden oluşan F_R matrisi,

$$F_R = \sum Z_R^h k_h \quad (4.42)$$

ile verilir. Eş. 4.40 ve Eş. 4.41 Lagrange denkleminde yerine yazılırsa `,

$$\begin{vmatrix} F_{R_{1,1}} - G_{R_{1,1}}^{-1} \lambda & F_{R_{1,2}} - G_{R_{1,2}}^{-1} \lambda & \dots & F_{R_{1,3N}} - G_{R_{1,3N}}^{-1} \lambda \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ F_{R_{3N,1}} - G_{R_{3N,1}}^{-1} \lambda & F_{R_{3N,2}} - G_{R_{3N,2}}^{-1} \lambda & \dots & F_{R_{3N,3N}} - G_{R_{3N,3N}}^{-1} \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4.43)$$

$$\left| F_R - G^{-1}_R \lambda \right| = 0 \quad (4.44)$$

secular determinantı elde edilir. F_R kuvvet sabiti matrisinin köşegen F_{Rij} elemanları doğrudan doğruya bağların uzama ve bükülmeye karşı direncini verir.

Burada M ve G_R elemanları M_{ij} ve G_{Rij} olan kare matrislerdir. G_R matrisinin G_{Rij} elemanları molekülün geometrisinin ve atomların kütlelerinin fonksiyonudur.

İç koordinat yöntemiyle R , G_R ve F_R simetrik matris değillerdir ve köşegenleştirme iki basamakta yapılır. İlk adımda L_G ve Λ_G sırasıyla G_R matrisinin özvektör ve özdeğer matrisleri olmak üzere

$$L_G^T G_R L_G = \Lambda_G \quad (4.45)$$

ile G_R matrisi köşegenleştirilir.

$$L_G^0 = L_G \Lambda_G^{-1/2} \quad (4.46)$$

ile tanımlanan dönüşüm matrisi ile G_R matrisi birim matrise dönüştürülür.

$$L_G^T G_R L_G^0 = E \quad (4.47)$$

İkinci adımda F_R matrisi L_G^0 ile simetrik F_C matrisine dönüştürülür.

$$F_C = L_G^T F_R L_G^0 \quad (4.48)$$

F_C matrisinin özvektör matrisi L_C ve özdeğer matrisi Λ_C olmak üzere

$$L_C^T F_C L_C = \Lambda_C \quad (4.49)$$

yazılır.

İç koordinatlarla normal koordinatlar arasındaki dönüşüm matrisi

$$R = L_R Q \quad (4.50)$$

ile verilir. Burada L_R dönüşüm matrisinin elemanları kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinde yalnız köşegen terimlerin kalmasını sağlayacak şekilde seçilir. $\mathcal{L}_R^0 G^{-1} L_R = E$ ve $\mathcal{L}_R^0 F_R L_R = \Lambda_R$ olmak üzere kinetik ve potansiyel enerji ifadeleri Eş. 4.30 ve Eş. 4.31'e dönüşür. Benzer bir yolla,

$$\mathcal{L}_R^0 G_R F_R L_R = \Lambda_R \quad (4.51)$$

bağıntısı bulunur. Bu ifade Eş. 4.47 ve Eş. 4.48 ile birleştirilirse

$$L_R = L^0_G L_C \quad (4.52)$$

ve

$$\Lambda_R = \Lambda_C \quad (4.53)$$

bulunur.

N atom sayısı olmak üzere düzlemsel bir molekülde $3N-6$ titreşim vardır. İç koordinat sayısı n_R , titreşim frekansı sayısına eşittir veya ondan büyüktür.

Kütle ağırlıklı koordinat vektörleri cinsinden B_{RM} iç koordinat dönüşüm matrisi ve kinetik enerji

$$\begin{aligned} R &= B_{RM} X_M \\ G_R &= B_{RM} \mathcal{B}_{RM}^0 \end{aligned} \quad (4.54)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $B_{RM} = B_R M^{-1/2}$ olarak yazılır.

5. HESAPLAMALAR

5.1. Normal Mod Analizi

Bu bölümde SPA molekülünün hangi simetri grubuna karşılık geldiğini belirleyeceğiz.

SPA molekülünde sadece E (özdeşlik) simetri elemanı vardır. Bu da C_1 simetri grubuna karşılık gelir. C_1 simetri grubu için karakter tablosu Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. C_1 nokta grubu karakter tablosu

C_1	E
A	1

SPA molekülünün C_1 nokta grubu için karakter tablosunda da gözlendiği gibi indirgeme formülünü kullanarak normal mod analizi yapmak mümkün değildir. Bunu ancak Gauss View ile mod hareketlerini dikkate alarak yapabiliriz.

5.2. Bilgisayar Hesaplamaları

$C_5H_9NH_2$ Siklopentilamin, molekülünün karalı yapısı Gaussian 98W(G98W) programı ile DFT B3LYP metodu ve 6-31G (2d,2p) baz fonksiyon seti ile hesaplanmıştır. Molekül GausView 98W grafik programı ile oluşturulmuş ve hesap için G98W programına giriş verisi(input) olarak verilmiştir. Bu şekilde elde edilen molekül yapısı için harmonik titreşim frekansları, İnfrared ve Raman band şiddetleri G98W ile hesaplanmış; anharmonik titreşim frekansları ve İnfrared band şiddetleri Gaussian03W(G03W) programı ile belirlenmiştir.

Siklopentilamin molekülünde temel titreşimlerin potansiyel enerjilerinin iç koordinatlara dağılımını (iç koordinatların potansiyel enerji bakımından temel titreşimlere katkıları) PQS ve SQM programları ile hesaplanmıştır. Bunun için Gaussian98W programından elde edilen temel titreşimlere karşılık gelen kuvvet alan

parametreleri (kuvvet sabitleri) deneysel frekanslara ayarlanmak üzere PQS programına giriş verisi (input) olarak verilmiştir. Fakat burada deneysel veri yerine G98W elde edilen harmonik frekanslar alınmıştır.

Bu çalışmada uygulanan SQM (Scaled quantum mechanical, ayarlı kuantum mekaniği) yordamı aşağıdaki basamakları içerir:

i. Hesaplanan titreşim frekansları $F=[F_{ij}]$ doğrudan ayarlama matrisi kullanılarak deneysel frekanslara fit edildi.

$$F_{ij}^{Scal} = \sqrt{s_i s_j} F_{ij} \quad (5.1)$$

ii. Burada s_i ve s_j katsayıları (scaling factors, ayarlama çarpanları) aşağıdaki χ^2 ifadesi minimize edilerek optimize edildi.

$$\chi^2(s) = \sum_{i=1}^{NFRQ} \left(\frac{v_i^{ayarlı} - v_i^{deneysel}}{v_i^{deneysel}} \right)^2 w_i \quad (5.2)$$

Burada NFRQ gözlenen toplam frekans sayısı, w_i ise 0 veya 1 (eğer frekans gözlenememiş, net olarak belirlenememiş ise veya hata payı çok yüksek ise sıfır olur) değerini alabilen ağırlık çarpanıdır.

Kullanılan SQM yordamı sonunda PED (potansiyel enerji dağılımı) sonuçları elde edilmiştir(Çizelge 5.3).

5.3. Hesaplama Sonuçları ve Tartışma

Siklopentilamin, $C_5H_9NH_2$ molekülünün en düşük enerji durumuna (optimize edilmiş konformasyonu) karşılık gelen Şekil 5.1’de üç boyutlu olarak görülmektedir. Yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu geometrik yapı için hesap edilen harmonik temel titreşim

frekansları(cm^{-1}), Infrared ve Raman şiddetleri anharmonik frekanslar (anharmonikfrekans hesaplamalarında Raman şiddet hesabı mümkün değildir.) ile temel modlarda Potansiyel Enerji Dağılımı Çizelge 5.3' de verilmiştir.

Siklopentilamin molekülünün geometrik yapı parametreleri ve spektroskopik parametreler aşağıda ayrı başlıklar altında tartışılmıştır

5.4. Siklopentilamin , $\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2$, Molekülünün Yapısı

Molekülün konformasyonu C2 -C5'e göre gauche ve trans durumları için NH_2 grubu C-N bağı etrafında 10'ar derece adımlarla 18 adım için enerjileri hesaplanmıştır (Relaxed Potential Energy Scan). Bu enerji değerlerinden en küçüğü (enerji = - 251,92484567 a.u (- 158085,23 kg/mol = 1098×10^{-15} joule)) için geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve burulma(torsion)) Çizelge 5.2' de görülmektedir. Bu yapı parametrelerinin karşılaştırmak için literatürde gaz, sıvı veya katı fazda herhangi bir deneysel veri bulunamamıştır. Bununla beraber Siklopropilamin için B3LYP / 6-31G (2d, 2p) metodu ile elde edilen geometri parametrelerinin mikrodalga spektroskopisi ile elde edilen yapı parametreleri ile uyum içinde olduğu gösterilmiştir[8]. Buradan hareketle bu çalışmada kullanılan aynı metodun Siklopentilamin içinde geçerli olması gerektiğini söyleyebiliriz.

5.5. Siklopentilamin Molekülünün Temel Titreşimleri

Kalasinsky ve Little Siklopentilamin molekülünün infrared ve Raman spektrumlarını gaz, sıvı ve katı fazlar için elde etmişler ve molekülün temel titreşim frekanslarını belirlemişlerdir[1]. Fakat bu frekans belirlemelerini yapılan çalışmada elde edilen titreşimlerin animasyonları ile karşılaştırıldığında birçok uyumsuzluklar ortaya çıkmaktadır. Bu uyumsuzluklar NH_2 titreşimleri dışındaki titreşimlerle ilgilidir. Uyumsuzluklardan en göze çarpanı α - CH_2 , β - CH_2 ve γ - CH_2 simetrik ve antisimetrik titreşim ifadelerinden kaynaklanmaktadır. Buradaki çalışmaya göre bu

gibi belirgin titreşim şekilleri ortaya çıkmamaktadır. Kalasinsky ve Little'nın frekans belirlemeleri aşağıda tartışılacak ve bu çalışmada elde edilen verilere göre düzeltmeler yapılacaktır[1].

NH₂ Titreşimleri: Bu grupta ilgili simetrik ve antisimetrik titreşimlerin işaretlemeleri ile literatür işaretlemeleri uyum içindedir[1]

CH₂ Titreşimleri: Animasyon ve PED değerleri incelendiğinde bu titreşimleri α -CH₂, β -CH₂ ve γ -CH₂ gruplarının C-H gerilme, CH₂ bağ bükülmesi, CH₂ dalgalanma, CH₂ sallanma, C-C gerilme, C-C-C bükülme ve torsiyon (CCCH, HCCH, CCCC, CCNH, CCCN) şeklinde ayırmak mümkün değildir.

Fakat bu titreşimleri bütün grupların titreşim kombinezonu olarak isimlendirmek mümkündür. Titreşimlerin işaretlenmesi Çizelge 5.4' de görülmektedir.

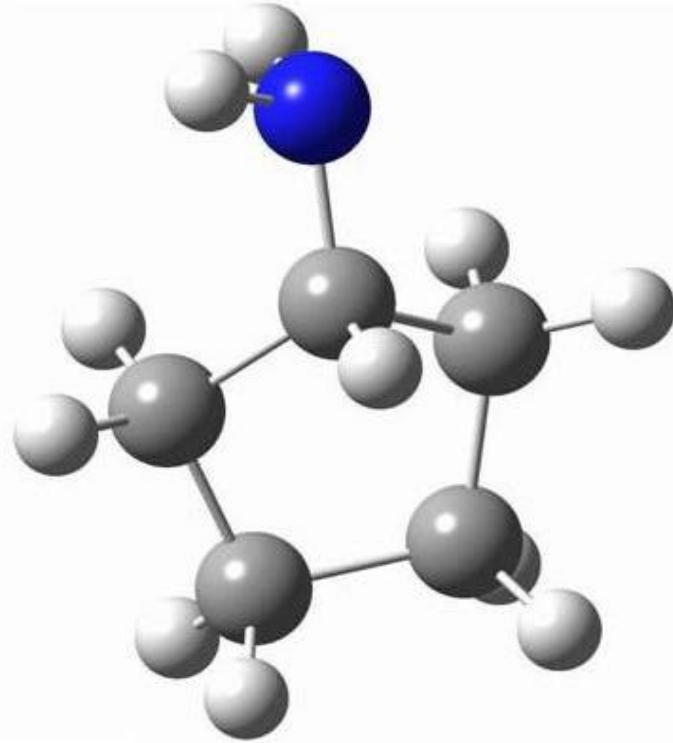
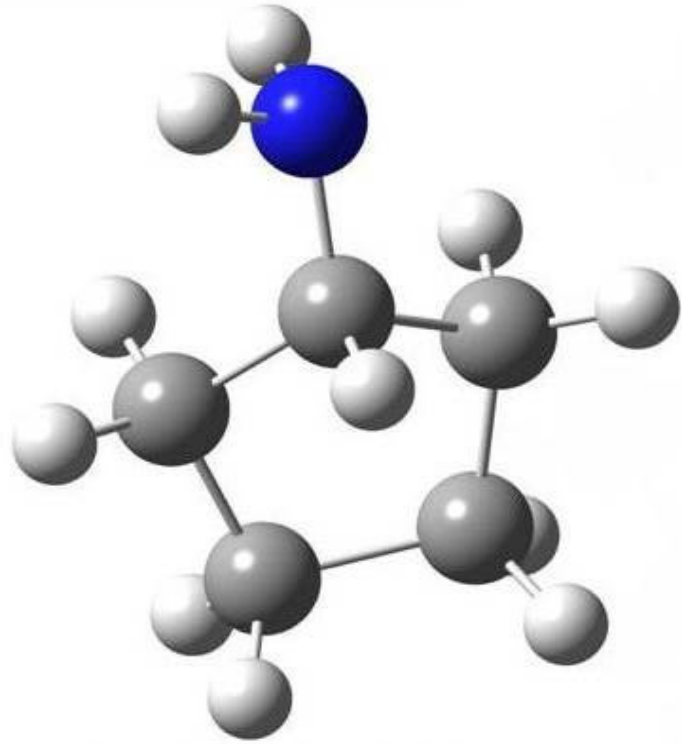
Burada sadece Kalasinsky ve Little 'a ait titreşim işaretlemelerinden doğru ve yanlış olanlar belirtilecek ve tartışılacaktır.

5.6. Titreşim Band İşaretlemelerinin Literatür İşaretlemeleri İle Karşılaştırılması

Yukarıda belirtildiği gibi Siklopentilamin molekülünün temel titreşimleri ile ilgili en kapsamlı çalışma Kalasinsky ve Little tarafından yapılmıştır(1). Bu çalışmadaki yanlışlıklar şu şekilde sıralanabilir:

Anharmonik hesaplamalarda bulunan 172cm^{-1} ve 176cm^{-1} frekanslı titreşimler deneysel olarak gözlenememiştir. Bu titreşim değerleri karışık C-C, C-N burulma olarak belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda belirlenen 191cm^{-1} frekanslı titreşim Kalasinsky ve Little tarafından yapılan çalışmada deneysel olarak gaz fazında gözlenmiştir ve halka deformasyonu olarak işaretlenmiştir. Ancak bu titreşim değerinin de NH₂ burulma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda

belirlenen 323 cm^{-1} frekanslı titreşim Kalasinsky ve Little tarafından yapılan işaretlemelerde C-N düzlem dışı açılı bükülmesi olarak bulunmasına rağmen NH_2 öne-arkaya sallanma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda bulunan 465 ve 534 cm^{-1} frekanslı titreşimler için halka deformasyonu işaretlemesi yapılmıştır. Fakat bu titreşimler C-C-C bükülme ve C-C burulma olarak bulunmuştur. Anharmonik hesaplamalarda belirlenen 601 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} frekanslı titreşimler literatürde deneysel olarak gaz fazında gözlenmiştir. CH_2 asimetrik sallanma ve NH_2 sallanma olarak işaretlenmiştir. Bu titreşim değerlerinin CH_2 yana sallanma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda belirlenen 852 cm^{-1} , 871 cm^{-1} ve 858 cm^{-1} frekanslı titreşimler literatürde sırayla NH_2 sallanma ve halka deformasyonu olarak işaretlenmesine karşın NH_2 öne-arkaya bükülme ve C-C gerilme olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda bulunan 1019 cm^{-1} ile 1043 cm^{-1} titreşim değerleri Kalasinsky ve Little tarafından yapılan işaretlemelerde halka deformasyonu olarak belirlenmesine rağmen C-C gerilme ve NH_2 yana sallanma olarak işaretlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda belirlenen 1106 cm^{-1} frekanslı titreşim literatürde deneysel olarak gaz fazında gözlenmiştir. C-H düzlem dışı açılı bükülmesi olarak işaretlenmiş ancak C-N gerilme, CH_2 ve NH_2 öne-arkaya sallanma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda bulunan 1111 cm^{-1} ve 1184 cm^{-1} titreşim değerleri literatürde CH_2 asimetrik ve CH_2 simetrik bükülme olarak işaretlenmiş fakat bu titreşim değerlerinin C-H sallanma ve CH_2 öne-arkaya sallanma olacağı belirlenmiştir. Bununla birlikte 1185 cm^{-1} frekanslı titreşim Kalasinsky ve Little tarafından yapılan çalışmada C-N gerilme olarak işaretlenmesine rağmen CH_2 yana sallanma ve kıvrıma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda bulunan 1267 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} titreşim değerleri literatürde CH_2 asimetrik bükülme olarak işaretlenmiştir. Fakat bu titreşim değerlerinin sırayla CH_2 öne-arkaya sallanma, NH_2 yana sallanma ve kıvrıma olacağı belirlenmiştir. Anharmonik hesaplamalarda belirlenen 1453 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1} frekanslı titreşimler literatürde CH_2 halka deformasyonu olarak işaretlenmesine rağmen CH_2 makaslama olacağı belirlenmiştir. Ayrıca 2986 cm^{-1} frekanslı titreşim Kalasinsky ve Little tarafından CH_2 gerilme olarak işaretlenmesine karşın CH_2 asimetrik gerilme olacağı belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Siklopentilamin molekülünün üç boyutlu (stereo) görüntüsü

Çizelge 5.2. SPA molekülünün yapısal parametreleri

Bağ Uzunlukları			Değer(Angstrom)
C1-C2	R1	R(1,2)	1,5357
C1-C5	R2	R(1,5)	1,5439
C1-H6	R3	R(1,6)	1,0985
C1-N15	R4	R(1,15)	1,4618
C2-C3	R5	R(2,3)	1,5431
C2-H7	R6	R(2,7)	1,0918
C2-H8	R7	R(2,8)	1,0977
C3-C4	R8	R(3,4)	1,5618
C3-H9	R9	R(3,9)	1,0924
C3-H10	R10	R(3,10)	1,0935
C4-C5	R11	R(4,5)	1,5426
C4-H11	R12	R(4,11)	1,0925
C4-H12	R13	R(4,12)	1,0936
C5-H13	R14	R(5,13)	1,0976
C5-H14	R15	R(5,14)	1,0938
N15-H16	R16	R(15,16)	1,0184
N15-H17	R17	R(15,17)	1,017
Bağ Açıları			Değer(Angstrom)
C2-C1-C5	A1	A(2,1,5)	102,4237
C2-C1-H6	A2	A(2,1,6)	108,3338
C2-C1-N15	A3	A(2,1,15)	112,4608
C5-C1-H6	A4	A(5,1,6)	108,3353
C5-C1-N15	A5	A(5,1,15)	118,1111
H6-C1-N15	A6	A(6,1,15)	106,8191
C1-C2-C3	A7	A(1,2,3)	104,7898
C1-C2-H7	A8	A(1,2,7)	112,5593
C1-C2-H8	A9	A(1,2,8)	108,4521
C3-C2-H7	A10	A(3,2,7)	113,5686
C3-C2-H8	A11	A(3,2,8)	110,4008
H7-C2-H8	A12	A(7,2,8)	107,0112
C2-C3-C4	A13	A(2,3,4)	105,9162
C2-C3-H9	A14	A(2,3,9)	111,811
C2-C3-H10	A15	A(2,3,10)	110,4339
C4-C3-H9	A16	A(4,3,9)	112,0866
C4-C3-H10	A17	A(4,3,10)	110,2552
H9-C3-H10	A18	A(9,3,10)	106,3996
C3-C4-C5	A19	A(3,4,5)	105,6213
C3-C4-H11	A20	A(3,4,11)	112,1867
C3-C4-H12	A21	A(3,4,12)	110,2681
C5-C4-H11	A22	A(5,4,11)	111,9121
C5-C4-H12	A23	A(5,4,12)	110,5105

Çizelge 5.2.(Devam) SPA molekülünün yapısal parametreleri

Torsiyon Açılıarı			Değer(Angstrom)
C5-C1-C2-C3	D1	D(5,1,2,3)	-38,9548
C5-C1-C2-H7	D2	D(5,1,2,7)	-162,8375
C5-C1-C2-H8	D3	D(5,1,2,8)	78,9605
H6-C1-C2-C3	D4	D(6,1,2,3)	75,3975
H6-C1-C2-H7	D5	D(6,1,2,7)	-48,4852
H6-C1-C2-H8	D6	D(6,1,2,8)	-166,6872
N15-C1-C2-C3	D7	D(15,1,2,3)	-166,7732
N15-C1-C2-H7	D8	D(15,1,2,7)	69,3441
N15-C1-C2-H8	D9	D(15,1,2,8)	-48,8579
C2-C1-C5-C4	D10	D(2,1,5,4)	39,5021
C2-C1-C5-H13	D11	D(2,1,5,13)	-78,4291
C2-C1-C5-H14	D12	D(2,1,5,14)	163,6421
H6-C1-C5-C4	D13	D(6,1,5,4)	-74,8492
H6-C1-C5-H13	D14	D(6,1,5,13)	167,2197
H6-C1-C5-H14	D15	D(6,1,5,14)	48,7015
N15-C1-C5-C4	D16	D(15,1,5,4)	163,6421
N15-C1-C5-H13	D17	D(15,1,5,13)	45,711
N15-C1-C5-H14	D18	D(15,1,5,14)	-72,8073
C2-C1-N15-H16	D19	D(2,1,15,16)	64,1005
C2-C1-N15-H17	D20	D(2,1,15,17)	178,9849
C5-C1-N15-H16	D21	D(5,1,15,16)	-54,897
C5-C1-N15-H17	D22	D(5,1,15,17)	59,9869
H6-C1-N15-H16	D23	D(6,1,15,16)	-177,1782
H6-C1-N15-H17	D24	D(6,1,15,17)	-62,2937
C1-C2-C3-C4	D25	D(1,2,3,4)	23,699
C1-C2-C3-H9	D26	D(1,2,3,9)	146,0609
C1-C2-C3-H10	D27	D(1,2,3,10)	-95,6692
H7-C2-C3-C4	D28	D(7,2,3,4)	146,9339
H7-C2-C3-H9	D29	D(7,2,3,9)	-90,7043
H7-C2-C3-H10	D30	D(7,2,3,10)	27,5656
H8-C2-C3-H9	D31	D(8,2,3,4)	-92,8817
H8-C2-C3-H9	D32	D(8,2,3,9)	29,4802
H8-C2-C3-H10	D33	D(8,2,3,10)	147,7501
C2-C3-C4-C5	D34	D(2,3,4,5)	0,8407
C2-C3-C4-H11	D35	D(2,3,4,11)	123,016
C2-C3-C4-H12	D36	D(2,3,4,12)	-118,5711
H9-C3-C4-C5	D37	D(9,3,4,5)	-121,3453
H9-C3-C4-H11	D38	D(D(9,3,4,11)	0,83
H9-C3-C4-H12	D39	D(9,3,4,12)	119,2429
H10-C3-C4-C5	D40	D(10,3,4,5)	120,3265
H10-C3-C4-H11	D41	D(10,3,4,11)	-117,4982
H10-C3-C4-H12	D42	D(10,3,4,12)	0,9146

C3-C4-C5-C1	D43	D(3,4,5,1)	-24,9178
C3-C4-C5-H13	D44	D(3,4,5,13)	91,5233
C3-C4-C5-H14	D45	D(3,4,5,14)	-148,2807
H11-C4-C5-C1	D46	D(11,4,5,1)	-147,2693
H11-C4-C5-H13	D47	D(11,4,5,13)	-30,8282
H11-C4-C5-H14	D48	D(11,4,5,14)	89,3678
H12-C4-C5-C1	D49	D(12,4,5,1)	94,3336
H12-C4-C5-H13	D50	D(12,4,5,13)	-149,2252
H12-C4-C5-H14	D51	D(12,4,5,14)	-29,0292

Çizelge 5.3. SPA molekülünün titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımları
(Katkıları 0,03'den fazla olanlar)

						Frekans
burulma	4	3	2	1	6,088	21
burulma	1	5	4	3	5,675	
burulma	5	4	3	2	8,811	
burulma	4	3	2	7	3,265	
burulma	4	3	2	8	3,130	
burulma	9	3	2	1	4,515	
burulma	5	4	3	9	5,907	
burulma	10	3	2	1	4,432	
burulma	5	4	3	10	6,269	
burulma	11	4	3	2	5,862	
burulma	1	5	4	11	4,144	
burulma	12	4	3	2	6,191	
burulma	1	5	4	12	4,148	
burulma	14	5	4	3	3,083	
TOPLAM AĞIRLIK:					71,520	
						177
burulma	3	2	1	5	5,132	
burulma	4	5	1	2	5,280	
burulma	3	2	1	6	5,653	
burulma	4	5	1	6	6,686	
burulma	3	2	1	15	11,072	
burulma	4	5	1	15	12,620	
burulma	7	2	1	15	5,152	
burulma	8	2	1	15	6,520	
burulma	13	5	1	15	7,454	
burulma	14	5	1	15	6,036	
TOPLAM AĞIRLIK:					71,605	

Çizelge 5.3.(Devam) SPA molekülünün titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımları

açı bükülme	9	3	2	4,384	
açı bükülme	5	4	11	4,811	
burulma	4	3	2	7	3,250
burulma	4	3	2	8	3,076
burulma	11	4	3	9	3,611
burulma	11	4	3	10	4,916
burulma	12	4	3	9	4,946
burulma	12	4	3	10	6,197
burulma	13	5	4	3	3,080
burulma	14	5	4	3	3,548
TOPLAM AĞIRLIK:					55,235
					865
açı bükülme	13	5	1	3,093	
açı bükülme	16	15	1	12,270	
açı bükülme	17	15	1	21,298	
burulma	16	15	1	2	5,379
burulma	16	15	1	5	7,662
burulma	16	15	1	6	11,247
burulma	17	15	1	2	7,489
burulma	17	15	1	5	5,497
burulma	17	15	1	6	3,032
TOPLAM AĞIRLIK:					76,967
					889
bağ gerilme	2	1	4,933		
bağ gerilme	4	3	4,362		
bağ gerilme	5	1	5,048		
açı bükülme	4	3	9	7,048	
açı bükülme	11	4	3	6,645	
açı bükülme	5	4	12	3,554	
açı bükülme	13	5	4	3,446	

açı bükülme	9	3	2	4,384	
açı bükülme	5	4	11	4,811	
burulma	4	3	2	7	3,250
burulma	4	3	2	8	3,076
burulma	11	4	3	9	3,611
burulma	11	4	3	10	4,916
burulma	12	4	3	9	4,946
burulma	12	4	3	10	6,197
burulma	13	5	4	3	3,080
burulma	14	5	4	3	3,548
TOPLAM AĞIRLIK:					55,235
					865
açı bükülme	13	5	1	3,093	
açı bükülme	16	15	1	12,270	
açı bükülme	17	15	1	21,298	
burulma	16	15	1	2	5,379
burulma	16	15	1	5	7,662
burulma	16	15	1	6	11,247
burulma	17	15	1	2	7,489
burulma	17	15	1	5	5,497
burulma	17	15	1	6	3,032
TOPLAM AĞIRLIK:					76,967
					889
bağ gerilme	2	1	4,933		
bağ gerilme	4	3	4,362		
bağ gerilme	5	1	5,048		
açı bükülme	4	3	9	7,048	
açı bükülme	11	4	3	6,645	
açı bükülme	5	4	12	3,554	
açı bükülme	13	5	4	3,446	
açı bükülme	14	5	1	4,842	

açı bükülme	9	3	2	4,384	
açı bükülme	5	4	11	4,811	
burulma	4	3	2	7	3,250
burulma	4	3	2	8	3,076
burulma	11	4	3	9	3,611
burulma	11	4	3	10	4,916
burulma	12	4	3	9	4,946
burulma	12	4	3	10	6,197
burulma	13	5	4	3	3,080
burulma	14	5	4	3	3,548
TOPLAM AĞIRLIK:					55,235
					865
açı bükülme	13	5	1	3,093	
açı bükülme	16	15	1	12,270	
açı bükülme	17	15	1	21,298	
burulma	16	15	1	2	5,379
burulma	16	15	1	5	7,662
burulma	16	15	1	6	11,247
burulma	17	15	1	2	7,489
burulma	17	15	1	5	5,497
burulma	17	15	1	6	3,032
TOPLAM AĞIRLIK:					76,967
					889
bağ gerilme	2	1	4,933		
bağ gerilme	4	3	4,362		
bağ gerilme	5	1	5,048		
açı bükülme	4	3	9	7,048	
açı bükülme	11	4	3	6,645	
açı bükülme	5	4	12	3,554	
açı bükülme	13	5	4	3,446	
açı bükülme	14	5	1	4,842	

aç1 bükülme	14	5	4	5,134	
TOPLAM AĞIRLIK:				45,012	
aç1 bükülme	2	1	6	3,299	901
aç1 bükülme	7	2	1	9,360	
aç1 bükülme	3	2	7	3,200	
aç1 bükülme	8	2	1	5,173	
aç1 bükülme	13	5	1	3,109	
aç1 bükülme	14	5	1	5,382	
aç1 bükülme	17	15	1	4,899	
burulma	14	5	4	11	3,254
burulma	17	15	1	6	9,107
TOPLAM AĞIRLIK:				46,783	
					959
bağ gerilme	2	1		9,183	
bağ gerilme	5	1		8,633	
aç1 bükülme	7	2	1	6,711	
aç1 bükülme	4	3	10	4,585	
aç1 bükülme	12	4	3	4,627	
aç1 bükülme	14	5	1	4,914	
burulma	9	3	2	7	3,689
burulma	10	3	2	7	6,069
burulma	14	5	4	12	4,935
TOPLAM AĞIRLIK:				53,346	
					974
bağ gerilme	3	2		10,236	
bağ gerilme	5	4		4,054	
aç1 bükülme	3	2	7	3,071	
aç1 bükülme	16	15	1	17,206	
aç1 bükülme	17	15	1	14,661	
burulma	7	2	1	6	3,769
TOPLAM AĞIRLIK:				52,996	
					978

bağ gerilme	3	2		3,665
bağ gerilme	5	4		10,612
aç1 bükülme	3	2	7	3,593
aç1 bükülme	14	5	4	5,275
aç1 bükülme	16	15	1	12,315
aç1 bükülme	17	15	1	14,169
burulma	11	4	3 9	3,419
burulma	14	5	1 6	5,120
TOPLAM AĞIRLIK:				58,168
				1048
bağ gerilme	2	1		4,136
bağ gerilme	3	2		12,661
bağ gerilme	4	3		5,403
bağ gerilme	5	1		4,756
bağ gerilme	5	4		10,873
bağ gerilme	15	1		3,158
aç1 bükülme	3	2	7	3,977
aç1 bükülme	9	3	2	4,244
aç1 bükülme	5	4	11	3,635
aç1 bükülme	14	5	4	3,460
burulma	7	2	1 5	3,088
burulma	5	4	3 9	3,377
burulma	11	4	3 2	3,176
burulma	11	4	3 10	3,365
burulma	12	4	3 9	3,556
TOPLAM AĞIRLIK:				72,866
				1069
bağ gerilme	4	3		29,337
aç1 bükülme	4	3	9	3,270
aç1 bükülme	4	3	10	3,984
aç1 bükülme	11	4	3	3,562
aç1 bükülme	12	4	3	3,425
burulma	9	3	2 7	4,414
burulma	14	5	4 11	4,563

TOPLAM AĞIRLIK:				52,555	1133	
bağ gerilme	2	1		5,122		
bağ gerilme	5	1		5,030		
açı bükülme	2	1	6	3,390		
açı bükülme	8	2	1	4,370		
açı bükülme	13	5	1	4,728		
burulma	8	2	1	6	3,726	
burulma	9	3	2	8	4,293	
burulma	10	3	2	8	3,940	
burulma	13	5	1	6	6,522	
burulma	13	5	4	11	4,650	1148
burulma	13	5	4	12	4,166	
burulma	16	15	1	6	3,962	
TOPLAM AĞIRLIK:				53,899		
açı bükülme	2	1	6	3,063		
açı bükülme	4	3	9	5,674		
açı bükülme	10	3	2	3,321		
açı bükülme	4	3	10	4,774		
açı bükülme	11	4	3	5,770		
açı bükülme	12	4	3	6,266		
açı bükülme	5	4	12	5,426		
burulma	4	3	2	8	3,296	
burulma	1	5	4	12	3,382	
burulma	13	5	4	3	3,001	
TOPLAM AĞIRLIK:				43,974	1204	
bağ gerilme	15	1		4,329		
açı bükülme	3	2	8	6,106		
açı bükülme	10	3	2	4,837		
açı bükülme	13	5	1	4,114		
açı bükülme	13	5	4	5,467		
açı bükülme	6	1	15	4,632		
burulma	3	2	1	6	4,962	

burulma	11	4	3	9	4,425	
burulma	13	5	1	2	3,539	
burulma	13	5	1	6	3,547	
burulma	13	5	1	15	3,541	
TOPLAM AĞIRLIK:					37,012	1281
açı bükülme	3	2	7		4,204	
açı bükülme	3	2	8		3,518	
açı bükülme	7	2	8		5,175	
açı bükülme	9	3	2		5,525	
açı bükülme	9	3	10		4,959	
açı bükülme	11	4	12		4,230	
açı bükülme	16	15	17		4,013	
burulma	7	2	1	5	3,993	
burulma	8	2	1	6	5,366	
burulma	5	4	3	9	4,537	
						1303
burulma	11	4	3	10	6,111	
burulma	12	4	3	9	6,644	
burulma	8	2	1	15	3,262	
TOPLAM AĞIRLIK:					61,538	
						1331
açı bükülme	9	3	10		10,126	
açı bükülme	11	4	12		9,344	
burulma	9	3	2	7	5,757	
burulma	9	3	2	8	3,955	
burulma	10	3	2	1	4,372	
burulma	10	3	2	8	3,175	
burulma	1	5	4	11	3,572	
burulma	11	4	3	9	7,157	
burulma	1	5	4	12	3,380	
burulma	13	5	4	12	5,538	
burulma	14	5	4	11	6,740	
TOPLAM AĞIRLIK:					63,116	

					1337
açı bükülme	5	1	6		3,832
açı bükülme	13	5	14		11,420
burulma	3	2	1	6	4,025
burulma	8	2	1	6	3,957
burulma	12	4	3	10	3,252
burulma	13	5	4	3	3,615
burulma	13	5	4	11	4,350
burulma	14	5	1	2	4,004
burulma	14	5	1	6	3,252
burulma	14	5	4	12	6,188
burulma	17	15	1	6	3,841
TOPLAM AĞIRLIK:					51,735
					1350
açı bükülme	7	2	8		10,957
açı bükülme	17	15	1		6,803
açı bükülme	16	15	17		4,091
burulma	4	3	2	7	4,577
burulma	7	2	1	6	3,255
burulma	4	3	2	8	5,872
burulma	9	3	2	7	4,895
burulma	9	3	2	8	5,4
burulma	10	3	2	7	8,210
burulma	14	5	1	6	3,257
TOPLAM AĞIRLIK:					57,408
					1359
açı bükülme	8	2	1		5,164
açı bükülme	13	5	1		4,210
açı bükülme	16	15	1		22,477
açı bükülme	16	15	17		15,577
burulma	10	3	2	8	3,163
burulma	16	15	1	5	3,733
TOPLAM AĞIRLIK:					54,324
					1433
bağ gerilme	4	3			7,974
bağ gerilme	5	1			12,141
bağ gerilme	15	1			5,822

1433				
bağ gerilme	4	3		7,974
bağ gerilme	5	1		12,141
bağ gerilme	15	1		5,822
açı bükülme	13	5	14	3,381
açı bükülme	17	15	1	4,988
açı bükülme	16	15	17	5,307
burulma	9	3	2 7	3,138
burulma	14	5	4 11	4,688
TOPLAM AĞIRLIK:				47,437
1491				
bağ gerilme	3	2		4,608
bağ gerilme	4	3		12,828
bağ gerilme	5	1		5,364
bağ gerilme	5	4		5,310
bağ gerilme	15	1		8,061
açı bükülme	14	5	4	3,233
burulma	10	3	2 7	3,544
burulma	13	5	4 11	5,224
burulma	14	5	4 12	5,749
TOPLAM AĞIRLIK:				53,922
1501				
bağ gerilme	3	2		18,946
bağ gerilme	4	3		22,177
bağ gerilme	5	4		25,964
TOPLAM AĞIRLIK:				67,088
1502				
bağ gerilme	3	2		23,973
bağ gerilme	5	4		18,814
burulma	11	4	3 9	6,546
burulma	12	4	3 10	7,443
TOPLAM AĞIRLIK:				56,777
bağ gerilme	2	1		25,843
1527				

bağ gerilme	5	1		22,718
bağ gerilme	15	1		5,699
aç1 bükülme	17	15	1	6,650
aç1 bükülme	16	15	17	3,177
TOPLAM AĞIRLIK:				64,086
				1661
bağ gerilme	2	1		17,957
bağ gerilme	5	1		5,026
bağ gerilme	15	1		40,210
burulma	14	5	1 6	3,362
TOPLAM AĞIRLIK:				66,555
2999				
bağ gerilme	8	2		10,421
bağ gerilme	13	5		59,831
bağ gerilme	14	5		23,768
TOPLAM AĞIRLIK:				94,02
				3013
bağ gerilme	6	1		7,149
bağ gerilme	7	2		14,772
bağ gerilme	8	2		63,068
bağ gerilme	13	5		7,648
TOPLAM AĞIRLIK:				92,636
				3023
bağ gerilme	6	1		20,451
bağ gerilme	9	3		15,199
bağ gerilme	10	3		20,266
bağ gerilme	11	4		15,713
bağ gerilme	12	4		24,547
TOPLAM AĞIRLIK:				96,176
bağ gerilme	6	1		68,998
bağ gerilme	8	2		3,652
bağ gerilme	10	3		5,351
bağ gerilme	11	4		6,014
bağ gerilme	12	4		7,766
TOPLAM AĞIRLIK:				91,781
				3056

bağ gerilme	10	3	21,072
bağ gerilme	11	4	17,694
bağ gerilme	12	4	14,473
TOPLAM AĞIRLIK:			96,712
			3465
bağ gerilme	16	15	57,227
bağ gerilme	17	15	42,732
TOPLAM AĞIRLIK:			99,959
			3543
bağ gerilme	16	15	42,723
bağ gerilme	17	15	57,015
TOPLAM AĞIRLIK:			99,738

Titreşim Türleri	Atom		Kuvvet Sabitleri	
bağ gerilme	2	1	0,197303	
bağ gerilme	3	2	0,134021	
bağ gerilme	4	3	0,187859	
bağ gerilme	5	1	0,183794	
bağ gerilme	5	4	0,125525	
bağ gerilme	6	1	0,269157	
bağ gerilme	7	2	0,284086	
bağ gerilme	8	2	0,268229	
bağ gerilme	9	3	0,280759	
bağ gerilme	10	3	0,272474	
bağ gerilme	11	4	0,271358	
bağ gerilme	12	4	0,276031	
bağ gerilme	13	5	0,270574	
bağ gerilme	14	5	0,277851	
bağ gerilme	15	1	0,246967	
bağ gerilme	16	15	0,361258	
bağ gerilme	17	15	0,340382	
açı bükülme	3	2	1	0,149500
açı bükülme	4	3	2	0,431932
açı bükülme	2	1	5	0,437552
açı bükülme	1	5	4	0,138961
açı bükülme	5	4	3	0,437552
açı bükülme	2	1	6	0,152845
açı bükülme	5	1	6	0,149233
açı bükülme	7	2	1	0,135525
açı bükülme	3	2	7	0,144778
açı bükülme	8	2	1	0,140937
açı bükülme	3	2	8	0,147926

aç1 bükülme	7	2	8	0,174531	
aç1 bükülme	9	3	2	0,087327	
aç1 bükülme	4	3	9	0,110995	
aç1 bükülme	10	3	2	0,073624	
aç1 bükülme	4	3	10	0,134742	
aç1 bükülme	9	3	10	0,185923	
aç1 bükülme	11	4	3	0,119087	
aç1 bükülme	5	4	11	0,080381	
aç1 bükülme	12	4	3	0,135549	
aç1 bükülme	5	4	12	0,073177	
aç1 bükülme	11	4	12	0,184586	
aç1 bükülme	13	5	1	0,132753	
aç1 bükülme	13	5	4	0,146757	
aç1 bükülme	14	5	1	0,134233	
aç1 bükülme	14	5	4	0,146724	
aç1 bükülme	13	5	14	0,178074	
aç1 bükülme	2	1	15	0,236800	
aç1 bükülme	5	1	15	0,242128	
aç1 bükülme	6	1	15	0,190129	
aç1 bükülme	16	15	1	0,108424	
aç1 bükülme	17	15	1	0,104866	
aç1 bükülme	16	15	17	0,125455	
burulma	4	3	2	1	0,001460
burulma	3	2	1	5	0,008476
burulma	4	5	1	2	0,010301
burulma	1	5	4	3	0,001547
burulma	5	4	3	2	0,000997
burulma	3	2	1	6	0,008795
burulma	4	5	1	6	0,010465
burulma	4	3	2	7	0,001534
burulma	7	2	1	5	0,009403
burulma	7	2	1	6	0,009725
burulma	4	3	2	8	0,001374
burulma	8	2	1	5	0,006746
burulma	8	2	1	6	0,007041
burulma	9	3	2	1	0,001158
burulma	5	4	3	9	0,000801
burulma	9	3	2	7	0,001212
burulma	9	3	2	8	0,001099
burulma	10	3	2	1	0,001144
burulma	5	4	3	10	0,000764
burulma	10	3	2	7	0,001197
burulma	10	3	2	8	0,001087
burulma	11	4	3	2	0,000798
burulma	1	5	4	11	0,001238
burulma	11	4	3	9	0,000655
burulma	11	4	3	10	0,000628
burulma	12	4	3	2	0,000763
burulma	1	5	4	12	0,001205

burulma	12	4	3	9	0,000630
burulma	12	4	3	10	0,000603
burulma	13	5	1	2	0,008252
burulma	13	5	4	3	0,001475
burulma	13	5	1	6	0,008477
burulma	13	5	4	11	0,001188
burulma	13	5	4	12	0,001158
burulma	14	5	1	2	0,011745
burulma	14	5	4	3	0,001641
burulma	14	5	1	6	0,011857
burulma	14	5	4	11	0,001308
burulma	14	5	4	12	0,001272
burulma	3	2	1	15	0,009175
burulma	4	5	1	15	0,010741
burulma	7	2	1	15	0,010214
burulma	8	2	1	15	0,007291
burulma	13	5	1	15	0,008663
burulma	14	5	1	15	0,012300
burulma	16	15	1	2	0,013328
burulma	16	15	1	5	0,013249
burulma	16	15	1	6	0,012920
burulma	17	15	1	2	0,013086
burulma	17	15	1	5	0,013017
burulma	17	15	1	6	0,012642

Çizelge 5.4 Siklopentilamin molekülünün temel titreşimlerinin işaretlenmesi

SİKLOPENTİAMİN MOLEKÜLÜNÜN TEMEL TİTREŞİMLERİ (1)										
Sıra	HARMONİK (cm ⁻¹)	INFRARED	RAMAN		DENEYSEL RAMAN1	DENEYSEL INFRARED(1)			İŞARETLEMELER	LİTERATÜR İŞARETLEMELERİ(1)
					GAZ	SIVI	GAZ	KATI		
1	3543	0,59	66,97	3371	3410	3360	3400	3348	NH2 asim.gerilme	NH2 asimetrik gerilme
2	3465	1,97	107,52	3318	3360	3310	3339	3325	NH2 sim.gerilme	NH2 simetrik gerilme
3	3104	78,62	64,86	2956	2970	2950	2968	2949	CH2 asim.gerilme	CH2 asimetrik gerilme
4	3094	18,92	137,70	295	2970	2950	2968	2949	CH2 asim.gerilme	CH2 asimetrik gerilme
5	3080	7,08	97,38	2931	2935	2930		2915	CH2 asim.gerilme	CH2 gerilme
6	3071	50,5	58,16	2936	2935	2930		2915	CH2 asim.gerilme	CH2 gerilme
7	3056	48,79	121,22	2933	2935	2930		2915	CH2 sim.gerilme	CH2 simetrik gerilme
8	3044	17,59	44,53	2986	2882	2873	2875	2862	CH2 asim.gerilme	CH2 simetrik gerilme
9	3023	61,1	52,3	2899		2863		2828	C-H ve CH2 gerilme	CH2 asimetrik gerilme
10	3013	23,46	8,88	2912			2700	2700	CH2 gerilme	CH2 simetrik gerilme
11	2999	6,06	149,47	2861			2700	2700	C-H gerilme	CH2 simetrik gerilme
12	1661	20,87	7,17	1593			1624	1602	NH2 makaslama	NH2 bağ deformasyonu
13	1527	1,08	10,34	1496	1472	1473		1473	CH2 makaslama	CH2 bağ deformasyonu
14	1502	1,47	4,95	1457	1443	1445	1461	1453	CH2 makaslama	CH2 bağ deformasyonu
15	1501	1,32	7,7	1460	1472	1473		1473	CH2 makaslama	CH2 bağ deformasyonu
16	1491	0,12	19,29	1454	1443	1445	1461	1453	CH2 makaslama	CH2 bağ deformasyonu
17	1433	8,72	5,14	1388	1350	1348	1356	1369	C-H sall. NH2 yana sallanma	C-H düzlemiçiği bükülmesi
18	1359	5,38	3,47	1329			1322	1302	CH2öne-arkayasall.NH2yan.sa	CH2 simetrik sallanma
19	1350	1,91	1,95	1317			1322	1302	CH2 öne-arkaya sallanma	CH2 simetrik sallanma
20	1337	0,4	2,05	1305	1278	1278		1272	CH2 öne-arkaya sallanma	
21	1331	0,69	5,99	1298	1278	1278		1272	CH2 öne-arkaya sall.ve kıvrıma	CH2 asimetrik gerilme
22	1303	0,07	2,48	1276	1278	1278		1272	CH2 öne-arkaya sall.ve kıvrıma	CH2 asimetrik gerilme
23	1281	0,4	5,5	1238	1226	1225			CH2 ve NH2 yana sallanma	CH2 asimetrik bükülme
24	1261	1,60	5,42	1267	1226	1225			CH2 öne-arkaya sall.ve kıvrıma	CH2 asimetrik bükülme
25	1226	3,30	9,93	1185	1188	1174	1204	1207	CH2 yana sallanma ve kıvrıma	C-N gerilme
26	1204	0,26	1,26	1184	1188	1174	1204	1207	CH2 yana sallanma ve kıvrıma	CH2 simetrik bükülme
27	1148	8,94	1,88	1111	1110	1102	1107	1104	C-Hsall. C-Cgerilme.CH2kıvrıma	CH2 asimetrik bükülme
28	1133	9,88	4,43	1106	1110	1102	1107	1104	C-Ngerill.CH2,NH2ön-arkayasa	C-H düzlemiçiği bükülme
29	1069	10,61	2,15	1043	1048	1055	1056	1051	NH2 yana sall.C-C gerilme	Bağ deformasyonu
30	1048	0,04	3,04	1019	1020	1025	1012		C-C gerilme	Bağ deformasyonu
31	978	1,47	2,53	961	950	947		984	CH2 yana sallanma ve kıvrıma	CH2 simetrik sallanma
32	974	20,64	1,31	942			948	959	CH2 yana sallanma ve kıvrıma	CH2 asimetrik sallanma
33	959	5,36	1,58	942	892	895		893	NH2,CH2 yna sallanma	Esneleme modeli
34	901	104,14	0,97	899	862	872		874	NH2 öne-arkayabük.C-C gerill	CH2 simetrik sallanma
35	889	11,85	7,3	871	834	850		860	NH2 öne-arkayabük.C-C gerill	Bağ deformasyonu
36	865	14,71	13,89	853	834	850		860	NH2 öne-arkayabük.C-C gerill	Bağ deformasyonu
37	813	4,32	1,3	799	803				CH2 yana sallanma	NH2 sallanma
38	757	1,57	0,82	770			770		CH2 yana sallanma	CH2 asimetrik sallanma
39	630	0,8	1,81	610		601			C-C-C bükülme ve C-C burulma	Bağ deformasyonu
40	537	1,33	4,35	535	538	536	545	536	C-C-C bükülme	Bağ deformasyonu
41	451	1,25	0,46	466	460	457	460	465	KarşıkC-C,C-N burulma	C-N düzlemiçiği bükülmesi
42	347	11,22	1,23	323	400	402	398	418	NH2 öne-arkaya sallanma	C-N düzlemiçiği bükülmesi
43	263	35,3	1,55	191		238	232	240	NH2 burulma	Bağ deformasyonu
44	177	0,46	0,05	177					KarşıkC-C,C-N burulma	
45	21	0,15	0	172					KarşıkC-C,C-N burulma	

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yukarıda yapılan yorum ve tartışmalardan çıkarılacak sonuç şu olabilir: DFT/B3LYP/6-31G(2d,2p) metodu ile yapılan hesaplama sonuçlarının Literatürde IR(gaz) ve Raman(gaz) spektrumlarındaki temel titreşim frekansları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. V.F. Kalasinsky, T.S. Little, “ “Vibrational spectra and structure of cyclopentylamine”, *Journal of Raman Spectroscopy*. 9(4): 226-227 (1980).
2. Chang, R. , “Basis Principles of Spectroscopy” , Second Edition, **Mc. Graw-Hill**, New York, 221-245(1971).
3. Bransden, B.H. and Joachim, C.J., “Physics of Atom and Molecules”, **Longman**, London, 453-600(1983).
4. Woodward, L.A., “Infrared Absorption and Raman Scattering- Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy” , **Oxford University Press**, England, 252-270(1972).
5. Cotton, F.A., “Chemical Application of Group Theory, 2nded.”, **Wiley**, London, 154-165(1971).
6. Banwell, C.N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.Edition” , **Mc Graw-Hill**, London, 65-119(1983).
7. Gans, P., “Vibrating Molecules”, 2nd ed., **Chapman and Hall**, London, 26-42(1971).
8. H. Özişik and Z. Kantarcı; Scaled DFT Force Constants and Vibrational Spectrum of Cyclopropylamine, *Spectroscopy Letters* , 38:505-519 (2005)
9. J.E Kilpatrick, K.S. Pitzer and R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 83:1102(1947)
10. M. Tsuboi, K. Tamagake, A.K. Hirakawa, J. Yamaguchi, H. Nakagawa, A.S. Manocha, E.C. Tuazon and W.G. Fataley, *J. Chem. Phys.* 63:4110 (1975).
11. K.M. Ewing and H.L. Strauss, *J. Chem. Phys.* 64:6 (1976).
12. W.C. Harris , J.M. Karriker and J.R. Durig, *J. Mol. Struct.*, 9:139 (1971).
13. J.R. Durig and D.W. Wertz, *J. Chem. Phys.*, 49:2118(1968).
14. Gaussian 98 (Revision A. 1x), M.J Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, **Gaussian, Inc.** Pittsburgh PA (2001).
15. Baker, J., Jarzecki, A.A. and Pulay, P., “Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to scaled quantum mechanical force fields”, *J. Phys. Chem. A*, 102(8): 1412-1424 (1998).

16. Sundius, T., "Scaling of ab initio force fields by MOLVIB", *Vib. Spectroscopy*, 89: 29(2002).
17. Rauhut, G., Pulay, P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", *J. Phys. Chem.*, 99: 3093-3101 (1995).
18. Duncan, J.L. and Burns, G.R., "The force field and normal coordinates of cyclopropane-H₆ and D₆", *J. Molec. Spectrosc.*, 30:253-261(1969).
19. Baranska, H., Labudzinska, A., Terpinski, J., "Laser Raman Spectrometry Analytical Applications", *Wiley*, New York, 79-85 (1987).
20. Pulay P., "Density functional theory", *Mol. Phys.*, 17:197-200(1969).
21. Pulay, P., Meyer W., "Ab initio gradient methods", *Mol. Phys.*, 27:473-477(1974).
22. Pulay P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio Methods in quantum Chemistry-11", Ed. By Lawley, K.P., 1st ed. *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 225-268(1987).
23. Parr, R. G., Yang, W., "Density Functional Theory", 2nd ed., *Oxford University Press*, England, 125-136 (1989).
24. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", 2nd ed., *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 147-156(1999)
25. Pople, J.A., Gill, M. W. P., Johnson, G. B., "Kohn-Sham density functional theory within a finite basis set", *Chem. Phys. Lett.*, 199(6): 557-560(1992).
26. Wilson, E. B., Decius, J.C., Cross, C.P., "Molecular Vibrations", Second ed., *Mc Graw-Hill Company*, New York, 129-136(1955).
27. K.S. Pitzer and W.E. Donath, *J. Am. Chem. Soc.*, 81:3213 (1959).
28. I.O.C. Ekejuba and H.E. Halam, *Spectrochim. Acta Part A*, 26:59 (1970).
29. J.R. Durig, J.M. Karriker and W.C. Harris, *Spectrochim Acta Part A* 27:1955 (1971).
30. Bransden, B.H. and D.W. Wertz, *J. Mol. Spectrosc.*, 31:237(1969).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZTÜRK, Gülşah
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.01.1980 Oltu
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 7962151
 Faks : -
 e-mail : gulsahozturk06@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2006
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fizik Bölümü	2001
Lise	Oltu Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2004	Ağrı / Patnos	Sınıf Öğretmeni
2004-2006	Ankara / Kalecik	Sınıf Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Yüzme, Müzik, Kitap okumak