

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

**2-FENİL BENZİMİDAZOLASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK ve  
DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
İbrahim GÜMÜŞTÜFEK**

**Tezi Yöneten  
Doç. Dr. Murat ATIŞ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2013  
NEVŞEHİR**



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

**2-FENİLBENZİMİDAZOLASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK ve  
DENEYSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
İbrahim GÜMÜŞTÜFEK**

**Tezi Yöneten  
Doç. Dr. Murat ATIŞ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Nevşehir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri  
birimi tarafından 2011/14 kodlu proje ile desteklenmiştir**

**Ocak 2013  
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Murat Atiş danışmanlığında **İbrahim GÜMÜŞTÜFEK** tarafından hazırlanan “2-Fenilbenzimidazol Asit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

21/01/2013

**JÜRİ**

Başkan : Prof. Dr. Selçuk KERVAN

Üye : Prof. Dr. Haşim YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Murat ATIŞ

**ONAY :**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun .....28..01..2013..... tarih ve  
.2013-03-03..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

28.../01.../2013...

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü

**TEŞEKKÜR**

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren her konuda desteğini gördüğüm, tez çalışmam süresince sorunların aşılmasında bana yol gösterip yardımlarını esirgemeyen, bilgisayar hesaplamalarında bana her zaman yardımcı olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Murat ATİŞ'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

**2-FENİLBENZİMİDAZOLASİT MOLEKÜLÜNÜN  
TİTREŞİMSEL SPEKTRUMLARININ TEORİK ve DENEYSEL  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**İbrahim GÜMÜŞTÜFEK**  
Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2013  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ATIŞ

**ÖZET**

Bu çalışmamızda 2-Fenilbenzimidazolasit molekülünün yapısal ve titreşimsel özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Moleküllerin FT-IR spektrumları  $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ; FT-Raman spektrumları  $3500-5\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları çizildi. Gaussian 09 programıyla 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP teori düzeyinde molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) VEDA programı kullanılarak hesaplandı. Bu çalışma sonucunda incelediğimiz molekülün geometrik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına kapı açılmıştır. Hesaplanan teorik ve deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** 2-Fenilbenzimidazol, DFT, B3LYP, FT-IR, FT-Raman, TED

**THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF  
THE VIBRATIONAL SPECTRA OF 2-PHENYLBENZIMIDAZOLEACID  
MOLECULE**

**İbrahim GÜMÜŞTÜFEK**

**Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**MSc. Thesis, January 2013**

**Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATIŞ**

**ABSTRACT**

Molecular structure and vibration frequency analysis of 2-phenylbenzimidazoleacid were investigated in our study. The molecule was worked as theoretically and experimentally. The FT-IR spectrum of molecule was saved between  $4000\text{ cm}^{-1}$  and  $650\text{ cm}^{-1}$ , the FT-Raman spectrum was saved between  $3500\text{ cm}^{-1}$  and  $5\text{ cm}^{-1}$ . Theoretical and experimental IR and Raman spectra were drawn. Bond lengths, bond angles dihedral angles and vibration frequencies were calculated on the 6-311++G(d,p) basic set, density function theory and B3LYP theory by Gaussian 09 program and their values were compared with experimental values. Total energy distribution (TED) were calculated to find the vibration modes by using VEDA program. In the end of the study, we gain informations about the geometric, physical and chemical properties of the molecule. The calculated theoretical results are agreed with the experimental datas.

**Keywords:** 2-phenylbenzimidazole acid, DFT, B3LYP, FT-IR, FT-Raman, TED

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY .....	1
TEŞEKKÜR .....	2
ÖZET .....	3
ABSTRACT .....	4
SİMGE VE KISITLAMALAR LİSTESİ .....	7
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	8
TABLolar LİSTESİ .....	9
1.BÖLÜM .....	10
GİRİŞ .....	10
2.BÖLÜM .....	12
MATERYAL VE YÖNTEM .....	12
2. Molekül Titreşim Spektroskopisi .....	12
2.1. Molekül Titreşimleri .....	12
2.2. Kızılötesi Spektroskopisi .....	15
2.3. Raman Spektroskopisi .....	15
2.4. Çok Atomlu Molekülün Titreşimleri .....	19
2.5. Moleküler Simetri .....	20
2.6. Grup Frekansları .....	20
2.7. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri .....	21
2.7.1. Gerilme Titreşimi .....	21
2.7.2. Açık Bükülme Titreşimleri .....	22
2.7.3. Düzlem dışı açı bükülme .....	23
2.8. Moleküler Mekanik Metotlar .....	24
2.9. Ab-Initio Metodu .....	26
2.10. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT .....	28
2.11. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi .....	30
2.12. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti .....	31
2.13. Geometrik Optimizasyon .....	33
2.14. Hartree- Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF) .....	35
2.15. Hesaplama yöntemi .....	40
2.15.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT SCF) .....	40
2.15.2. SQM metodu .....	41



3. BÖLÜM .....	44
SONUÇLAR .....	44
3.1. Geometrik Parametreler .....	45
3.2. IR ve Raman Spektrumları.....	51
3.3. Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri.....	54
3.4. Tartışma ve Sonuç .....	57
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ .....	61

**SİMGE VE KISITLAMALAR LİSTESİ****Simgeler Açıklama**

$\nu$	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
$\psi$	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
$\rho$	Yük yoğunluğu
E veya I	Özdeşlik elemanı
$\sigma$	Yansıma elemanı
i	Terslenme merkezi
$\beta$	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
$\omega$	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
$\tau$	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
TED	Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution)
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1 İmidazol (A) ve Benzimidazol (B) .....	1
Şekil 2. 1. İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri .....	7
Şekil 2. 2. (a) Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum.....	8
Şekil 2. 2. (b) Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.....	8
Şekil 2. 3. Moleküler gerilme titreşim türleri.....	13
Şekil 2. 4 Açık bükülme Titreşim Türleri .....	14
Şekil 2. 5 Düzlem dışı açık bükülme .....	15
Şekil 2. 6. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı .....	25
Şekil 2. 7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	30
Şekil 2. 8. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki .....	33
Şekil 3. 1. 2-PB molekülünün en uygun geometrisi .....	36
Şekil 3. 2. Hoong Kun Fun ve arkadaşları tarafından rapor edilen molekülün yapısı .....	36
Şekil 3. 3. 2-PB molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri .....	39
Şekil 3. 4. 2-PB molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri .....	39
Şekil 3. 5. 2-PB molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının korelasyon grafikleri .....	40
Şekil 3. 6. 2-PB molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları .....	42
Şekil 3. 7. 2-PB molekülüne ait deneysel IR ve Raman spektrumları .....	43
Şekil 3. 8. Deneysel IR spektrumları [41].....	44

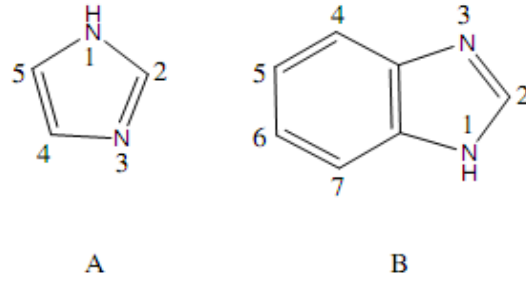
**TABLolar LİSTESİ**

Tablo 2. 1. Elektromanyetik dalga spektrum bölgeleri .....	4
Tablo 2. 2. IR bölgeleri .....	6
Tablo 2. 3. Grup Frekansları .....	12
Tablo 2. 4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı .....	19
Tablo 2. 5. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun Sabitleri .....	25
Tablo 3. 1. 2-PB molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temelseti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar .....	37
Tablo 3. 2. 2-PB molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ uzunlukları.....	38
Tablo 3. 3. 2-PB molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ açıları.....	40
Tablo 3. 4. 2-PB molekülünün deneysel ve hesaplanan torsiyon açıları.....	41
Tablo 3. 5. 2-PB molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesap- lanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri .....	46

## 1.BÖLÜM

### GİRİŞ

İmidazol çekirdeği doğal ürünlerin birçoğunda ve farmakolojik olarak aktif bileşiklerde yaygın bulunan doğal bir halkadır. İmidazol çekirdeği bazı endojen bileşiklerin ana yapısını oluşturan ve insan organizmasına yabancı olmayan kimyasal bir bileşiktir. İmidazol halkası (Şekil1.1. A) doğada yaygındır ve imidazol yapısı özellikle histamin ve histadin gibi insan vücudu içinde bazı yapılarda kritik rol oynar. Kompleks bileşiklerin sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve farklı ortamlardaki davranışları bu bileşiklerin önemini artırmıştır. İmidazol türevleri antimikobakteriyel, antitüberküloz, antifungal, antimikrobakteriyel, antiviral, antibakteriyel, antikanser gibi çeşitli aktiviteler gösterir.



Şekil 1.1.İmidazol (A) ve Benzimidazol (B).

Benzimidazoller (Şekil 1.1.B) ile çeşitli metal tuzları uygun çözeltiler içerisinde, nötrale yakın ortamda benzimidazol-metal komplekslerini oluştururlar. Literatürde kayıtlı benzimidazol metal komplekslerinin tamamına yakınında benzimidazoller bazik karakterdeki “piridin azotu”nun taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti aracılığı ile ligand olarak etki ederler. Sonuç olarak metal ile benzimidazol halkası arasında metal-ligand koordinasyon bağı oluşur.

Bu çalışmada 2-Fenilbenzimidazol (2-PB) molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları bulundu. Bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim

frekansları Gaussian 09 yazılımı kullanılarak hesaplandı. Moleküllerin FT-IR spektrumları  $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ; FT-Raman spektrumları  $3500-5\text{ cm}^{-1}$  aralığındakaydedildi. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları çizildi. Gaussian 09 programıyla 6-311++G(d,p) temel setinde yoğunluk fonksiyon teorisi içerisinde B3LYP teori düzeylerinde molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel değerlerle karşılaştırıldı.

## 2.BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 2. Molekül Titreşim Spektroskopisi

##### 2.1. Molekül Titreşimleri

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen kurmaları ile molekül veya molekül sistemleri oluşur. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığını incelemek için en iyi yöntem moleküler spektroskopidir. Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının tayininde kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler [1]. Bu incelemenin sonucunda moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları ile aralarındaki etkileşmeler hakkında birçok bilgiyi elde edebiliriz. Numune molekülleri elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde başlangıçtaki enerjisi, elektromanyetik dalgayı soğurması veya salmasıyla değişir. Soğurulan veya salınan elektromanyetik dalganın frekansı, bant şiddeti incelenerek molekülün yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, kararlılığı gibi önemli bilgilerle birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi elde edilebilmektedir [2]. Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi, molekülün enerji seviyeleri arasında geçişe neden olur. Bu geçişler, gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Tablo2.1.) [3].

Madde üzerine gönderilen elektromagnetik dalga soğurulduğunda madde ile arasında enerji alışverişi olur.

$$E = E'' - E' = h\nu \quad (2.1)$$

Burada,  $\Delta E$ : iki seviye arasındaki enerji farkı,  $h$ : Planck sabiti,  $\nu$ : elektromagnetik dalga ışığının frekansıdır. Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler için  $E''$  : üst

titreşim seviyesinin enerjisi,  $E'$  : alt titreşim seviyesinin enerjisi olmak üzere,  $E'$  seviyesinden  $E''$  seviyesine geçilmesi, molekülün ışığı soğurması;  $E''$  enerji seviyesinden  $E'$  enerji seviyesine geçmesi de ışığın yayınımları olarak tanımlanır [3].

Tablo 2.1. Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri [3].

Bölge	Dalga Boyu	Spektroskopi Türü	Frekans(Hz)
Radyo Dalgaları	300 – 3m	NMR ve NQR	$10^6 - 10^8$
Mikrodalga	30 – 0,3m	ESR ve Moleküler dönme	$10^{10} - 10^{12}$
Kızılötesi (Infrared)	300 – $1\mu\text{m}$	Moleküler dönme ve titreşim	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$
Görünür ve Mor Ötesi(UV)	$1\mu\text{m} - 300\text{Å}$	Elektronik geçişler (Dış elektronlar)	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$
X-Işınları	100 – 0,3 Å	Elektronik geçişler (İç elektronlar)	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$
$\gamma$ -Işınları	0,3 – 0,03Å	Nükleer geçişler	$10^{19} - 10^{22}$

Elektromagnetik dalga spektrum bölgeleri şöyle tanımlanır;

*Radyo Dalgaları Bölgesi:* Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimleri bu bölgede incelenir. Radyo dalgaları bölgesi, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadrupol Rezonans (NQR) spektrumlarını içerir.

*Mikrodalga Bölgesi:* Molekülün dönme enerji seviyelerinin değişimi incelenir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Ayrıca çiftlenmemiş elektrona sahip sistemin magnetik özelliklerindeki değişimlerin de incelendiği bölgedir.

*Kızılötesi(Infrared) Bölgesi:* Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Molekülün titreşim frekansları bu bölgede, kızılötesi soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

*Görünür ve Mor Ötesi Bölgesi:* Atom veya molekülde bulunan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi türü (elektron



spektroskopisi), molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçişlerine dayanır.

*X-Işınları Bölgesi:* Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri bu bölgede olur. X-ışınları bölgesindeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır. X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar [3].

*$\gamma$ -Işınları Bölgesi:* Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Çekirdek uyarılmış seviyede çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel hale geri döner.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımdan oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması nedeniyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilere kıyasla çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [4]. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjilerin aralarındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir [5]. O halde bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada *E<sub>elektronik</sub>*, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, *E<sub>titreşim</sub>*, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi, *E<sub>dönme</sub>*, molekülün dönmesinden kaynaklanan dönme enerjisidir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{elektronik}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{dönme}} \quad (2.3)$$

şeklinindedir. Bu enerji değişimlerinin birbirlerine göre oranları ise

$$E_{\text{elektronik}}=10^3 \quad E_{\text{titreşim}}=10^6 \quad E_{\text{dönme}} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilir [6].

## 2.2. Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, moleküler titreşimleri analiz eden bir tekniktir. Bu spektroskopi tekniğinde, örnek, kızılötesi bölgede tüm frekansları içeren elektromagnetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan ışık incelenir [7]. Kızılötesi spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. Soğurulan elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektrikselsel dipol momentinin etkileşmesi incelenir. Kızılötesi spektroskopisi ile molekül simetrisi, elektron dağılımı, bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinilebilir.

Kızılötesi spektroskopisi dalga boyu, dalga sayısı ve frekansa göre yakın, orta ve uzak kızılötesi bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

Tablo 2.2. IR bölgeleri [8].

Bölge	Dalga Boyu Aralığı ( $\mu\text{m}$ )	Dalga Sayısı Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekans Aralığı ( 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	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

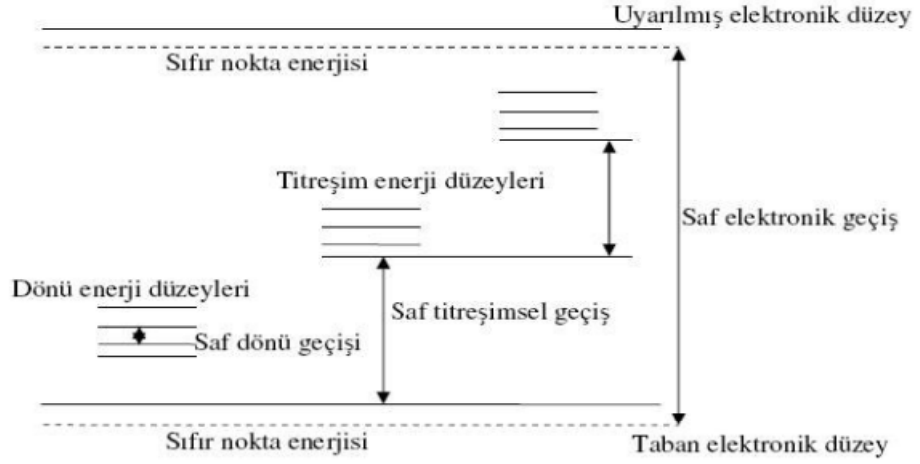
*Yakın IR Bölgesi:* Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri gözlenir.

*Orta IR Bölgesi:* Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Bu sebeple IR bölge denilince genellikle bu bölge anlaşılır.

*Uzak IR Bölgesi:* Molekül saf dönü hareketi ve ağır atom içeren molekülün titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın yerlerde moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

## 2.3. Raman Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan ışınım incelenir, dolayısıyla saçılma spektroskopisidir. Molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgiler elde edilir.



Şekil 2.1. İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri [34].

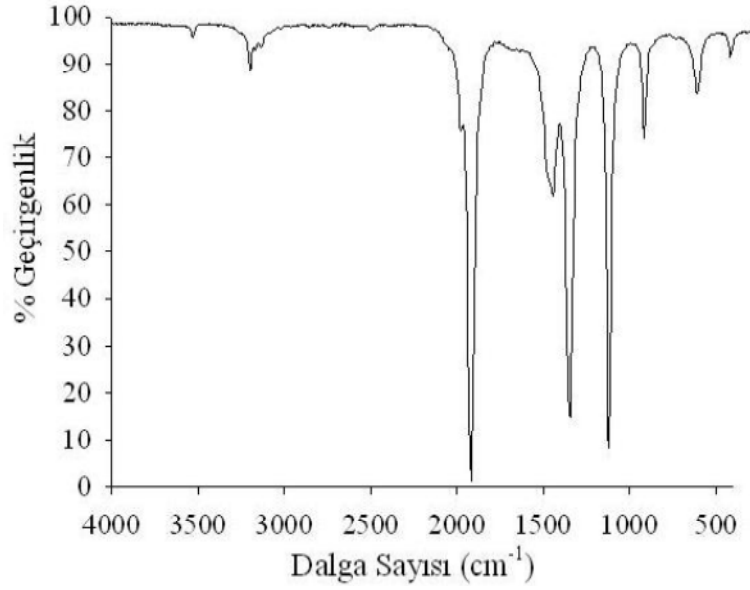
IR ışınları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden  $\sim 1300\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  ve dalga boyu cinsinden  $\sim 0,78\text{--}100\ \mu\text{m}$  olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla, yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı ( $\nu$ ) ya da dalga boyu ( $\lambda$ ) ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta sığılan dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR soğurma enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içerisindedir. Dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişki;

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} 10^4 \quad (2.5)$$

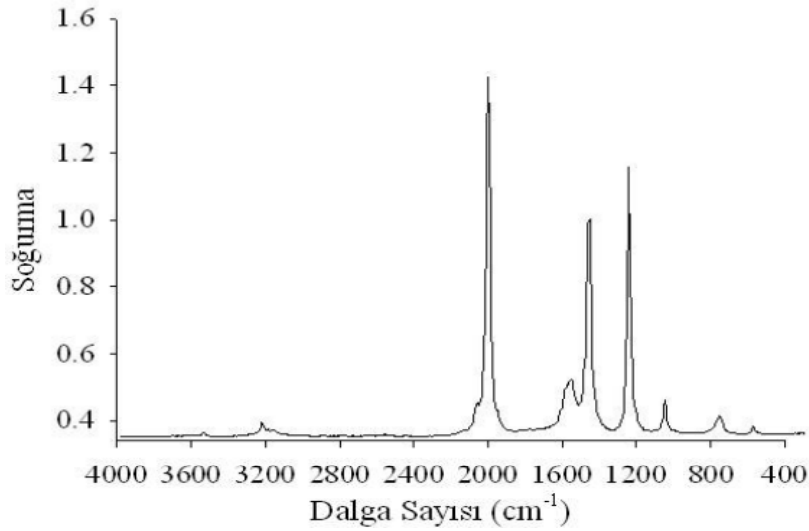
IR soğurma verileri, x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı, y eksenini % Geçirgenlik (Transmittance) ya da soğurma yoğunluğu (Absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.2'a ve b'de kaydedilmiş örnek bir IR spektrumu hem geçirgenlik hem de soğurma türüne göre görülmektedir.

% Geçirgenlik, T, örneğe gelen ısının şiddetinin ( $I_0$ ) örnekten geçen ısının şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A, ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

$$A = \log(1/T) = -\log_{10}(I/I_0) \quad (2.6)$$



Şekil 2.2. (a)% Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum



Şekil 2.2. (b)Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.

Klasik elektrodinamiğe göre; molekül üzerine vfrekanslı bir elektromagnetik dalga gönderildiğinde, elektromagnetik dalganın elektrik alanı

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (2.7)$$

Şeklinde zamanla değişecektir. Molekülün bir dipol momentı varsa, gönderilen ışının elektrik alanı ile maddenin dipol momentı etkileşecektir. Eğer molekülün elektromagnetik dalga ile etkileşmeden önce bir elektriksel dipol momentı yoksa bu

molekül durgun bir elektrik alana koyulduğunda, molekül polarize olur (belirli yönde yönelir) ve yük merkezlerindeki ayrılma, molekülün elektriksel dipol momentini indükler. İndüklenen dipol moment ile uygulanan elektrik alan birbiriyle orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.8)$$

Burada  $\vec{\mu}$ : indüklenmiş elektriksel dipol moment,  $\vec{E}$ : elektrik alan,  $\alpha$ : molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilite)dır.

Genelde  $\vec{\mu}$  vektörü,  $\vec{E}$  vektöründen farklı doğrultudadır. Bunun nedeni  $\alpha$ 'nın dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği göstermesidir (Tensör, vektörün büyüklüğünü ve yönünü değiştirir). Raman saçılmasının gözlenebilmesi için molekülün titreşim sırasında değişen bir kutuplanabilme yatkınlığı olmalıdır. Yani  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \neq 0$  ise titreşim Raman'da gözlenir (Q: bir titreşim koordinatıdır). Raman saçılma teorisinin kuantum mekaniksel yorumuna göre  $\Psi_m$  ve  $\Psi_n$  dalga fonksiyonları ile gösterilen iki titreşim enerji düzeyi arasında Raman geçişi gözlenebilmesi için geçiş dipol momentini,

$$\mu_{mn} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.9)$$

şeklinde olmaktadır.

Raman'da indüklenmiş dipol ve polarizebilitenin olması, IR'de gözlenemeyen bazı titreşimlerin gözlenebilmesini sağlar.

Bir molekülün IR spektrumunda en şiddetli bandlar, en fazla geçiş olasılığına sahip taban titreşim seviyesinden birinci titreşim seviyesine olan ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) geçişlerde gözlenir. Bu geçişlerin olduğu frekanslar temel titreşim frekansları olarak tanımlanır. Temel titreşim bandları yanında üst ton, birleşim bandları ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ( $2v, 3v, \dots$ ) üst ton geçişleri gözlenir.

#### 2.4. Çok Atomlu Molekölün Titreşimleri

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler (normal modlar) denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve dönme serbestlik derecelerini çıkartırsak, molekülün  $3N-6$  (doğrusal molekülün  $3N-5$ ) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [2]. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir titreşimi  $3N-6$  temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [9].

Bir molekülün IR spektrumunda;

- a)Temel titreşim frekansları
- b)Üst ton titreşim frekansı
- c)Fermi rezonansı
- d)Sıcak band titreşim
- e)Kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

Sonsuz sayıda dalga boylarından ibaret olan ışık demeti; katı, sıvı, gaz veya saydam çizimlerden geçirilirse ışığın çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kesri ise bu ortamlar tarafından saçılmaya uğratılır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. İlk kez 1871 yılında Lord Rayleigh tarafından gözlenmiştir.

Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 104–105 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır.

## 2.5. Moleküler Simetri

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik dağılımına moleküler simetri denir. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik simetri elemanları bir grup oluşturur. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur, molekülün simetrisi değişmez. Bir moleküle simetri işlemleri uygulamasının sonunda molekülün en az bir noktası (simetri elemanlarının kesiştiği nokta veya kütle merkezi) yer değiştirmemiş olarak kaldığından, molekülün simetri elemanlarının oluşturduğu bu gruplara nokta grubu denir. Molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin IR aktif olup olmadığı; grup teori yöntemiyle karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bununla birlikte simetrisi bilinen bir molekülün  $3N-6$  tane titreşiminden hangilerinin IR ve hangilerinin Raman aktif olduğu belirlenebilir.

## 2.6. Grup Frekansları

Moleküldeki belli gruplar belli frekanslarla titreşim yaparlar. Buna grup frekansları denir. Molekülün titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde en çok grup frekansları kullanılır. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile 10 ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır. Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN<sub>2</sub> gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni, bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlarınınkine oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında oluşan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bu sebeple molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

ile ifade edilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili

ve üçlü bağların ( $C = C$ ,  $C = O$ ,  $C = N$ ,  $C \equiv C$ ,  $C \equiv N$ ) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Bazı gruplar molekülün diğer kısımlarından bağımsız olup, yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterirler. Deneysel verilere göre;  $-NH_2-C=N-$ ,  $C-N$ ,  $C=O$  gibi bazı grupların, IR ve Raman spektrumlarında, molekül grubu çevreye bağlı olmaksızın yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterebilirler. Bu gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket edebilirler [10]. Grup frekanslarından bazıları Tablo2.3.'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirlidir ve bunlar yapı analizinde kullanılır.

### 2.7. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Bir molekülün titreşim hareketinin belirlenmesi basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri temel titreşimlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri “grup frekansı” yöntemine göre kısımlara ayrılır [11].

Tablo2.3.Grup Frekansları [12].

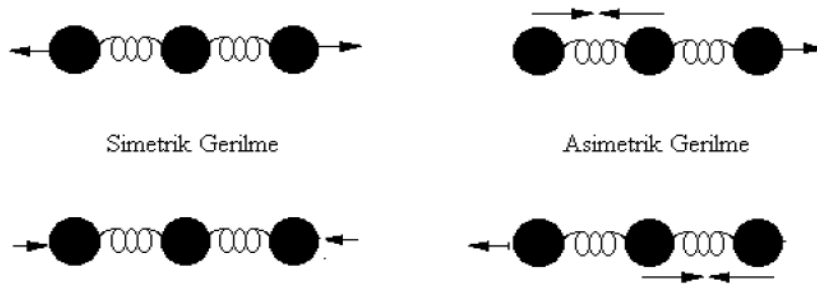
Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı( $cm^{-1}$ )
-O-H gerilme	$\nu(OH)$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(NH)$	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik halkalarda)	$\nu(CH)$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(CH)$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(CH_3)$	2962-2872
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(CH_2)$	2926-2853
-C $\equiv$ C gerilme	$\nu(CC)$	2260-2100
-C $\equiv$ N gerilme	$\nu(CN)$	2200-2000
-C $\equiv$ O gerilme	$\nu(CO)$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(NH_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(CH_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(CH_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> bükülme	$\rho r(CH_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(SO)$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(CS)$	1200-1050
-C-H düzlem dışı acı bükülme	$\gamma(CH)$	650-800

#### 2.7.1. Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü



bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir. Hem doğrusal hem de açısız moleküllerde gözlemlenmek mümkündür. Bir moleküldeki atomların titreşim hareketi yapabilmeleri için mutlaka bir enerji soğurmaları gerekmektedir. Bu enerji miktarı; moleküllerdeki farklı türdeki titreşimler arasında, gerilme titreşimleri için en yüksektir. Atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte bu titreşimlerde gerekli enerji miktarı da artar.



Şekil 2.3. Moleküler gerilme titreşim türleri.

### 2.7.2. Açı Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri “ $\delta$ ” ile gösterilir (Şekil 2.4.a).

Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

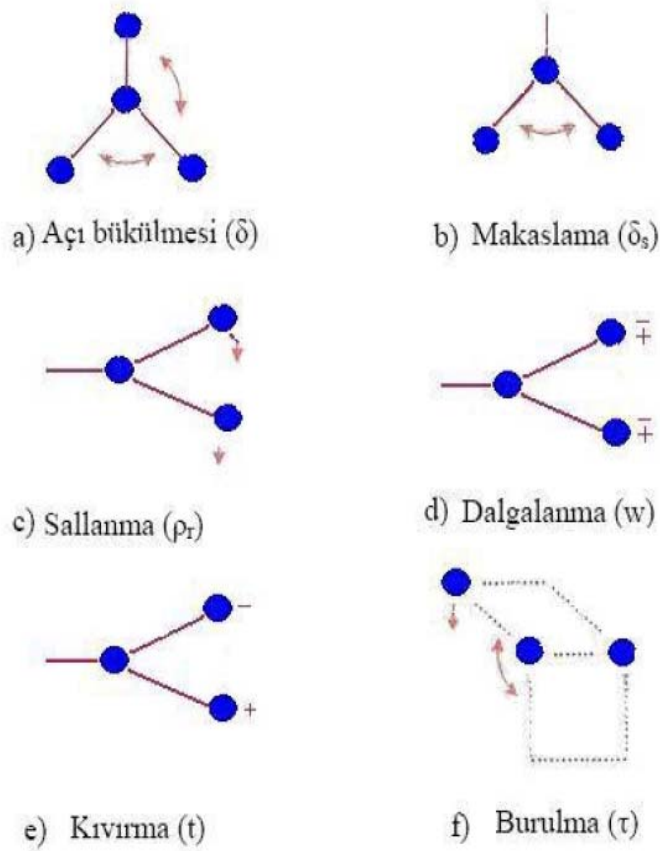
*Makaslama (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. “ $\delta$ ” ile gösterilir. (Şekil 2.4.b.)

*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. “ $\rho_r$ ” ile gösterilir. (Şekil 2.4.c.).

*Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. “ $\omega$ ” ile gösterilir. (Şekil 2.4.d.).

*Kıvrma (Twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yerdeğiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. “ $t$ ” ile gösterilir. (Şekil 2.4.e.).

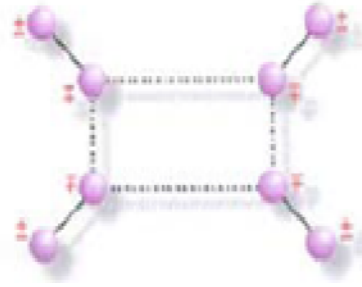
*Burulma (Torsion)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. “ $\tau$ ” ile gösterilir. (Şekil 2.4.f.).



Şekil 2.4. Açık bükülme titreşim türleri.

### 2.7.3. Düzlem dışı açı bükülme

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.  $\gamma$  ile gösterilir (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. Düzlem dışı açı bükülmesi.

## 2.8. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metotlar (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method), moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Molekül sistemindeki elektronları, yani molekülün elektronik yapısını açık bir şekilde göz önüne almaz. Moleküler mekanik metotlarda molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [13].

Atomlar arasındaki etkileşimler iki kısma ayrılır:

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler yukarıda da bahsedildiği gibi;
  - a. Bağ gerilmesi
  - b. Açı bükülme
  - c. Burulma
  - d. Düzlem dışı açı bükülmesi
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
  - a. Van der Waals etkileşimleri
  - b. Elektrostatik etkileşimler olarak sınıflandırılabilir [14].

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{str} = \frac{1}{2} k (b - b_0)^2 \quad (2.11)$$

şeklindedir. Burada  $k$ : kuvvet sabiti,  $b_0$ : denge durumundaki bağ uzunluğu ve  $b$  ise gerçek bağ uzunluğudur. Açı bükülme etkileşmeleri,

$$E_{\text{bend}} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $k_{\theta}$ : açı bükülme kuvvet sabiti,  $\theta_0$ : açının denge durumundaki değeri,  $\theta$  ise açının gerçek değeridir. Torsiyon etkileşmeleri

$$E_{\text{tors}} = \frac{1}{2} k_{\varphi} (I + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $k_{\varphi}$  : kuvvet sabiti,  $\varphi$  : burulma açısı,  $\varphi_0$  : denge burulma açısı,  $n$  ise periyodiktir. Van der Waals Etkileşmeleri

$$E_{\text{vdw}} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $A_{ij}$ : itici terim,  $B_{ij}$ : çekici terim ve  $r_{ij}$  i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır. Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{elec}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\epsilon$ : dielektrik sabiti,  $Q_1$  ve  $Q_2$  etkileşen atomların yükleri,  $r$  ise atomlar arası uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı, oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Çiftleşme ile oluşan etkileşmeler, burulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşimler olarak verilir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{FF}} = E_{\text{toplamlam}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{cross}} \quad (2.16)$$

Burada  $E_{str}$ : gerilme enerjisi,  $E_{bend}$ : açı bükülme enerjisi,  $E_{tors}$ : burulma (Torsion) enerjisi,  $E_{vdw}$ : Van der Waals enerji,  $E_{elec}$ : elektrostatik enerji terimi,  $E_{cros}$ : etkileşme enerjisidir (ilk üç terim arasındaki etkileşmeyi verir) [13,15].

Molekül için bu değer gerçek enerjiyi değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisini verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Ancak molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir.

AMBER ve CHARM Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı paket programlardan bazılarıdır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ayrıca bu yöntemler basit hesaplama teknikleri kullandıkları için oldukça büyük moleküllere bile sınırlama getirmeksizin uygulanabilirler. Moleküler mekanik metodlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri yani elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

## 2.9. Ab-Initio Metodu

*Ab-Initio* moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça uzundur. Hesaplama süresini azaltmada bazı kolay yöntemler uygulanabilir fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

*Yarı deneysel (Semiempirical) metodlar*: Yarı deneysel metodların moleküler mekanik ve *Ab-Initio* metodlarına göre avantajları ve dezavantajları söz konusudur.

Örneğin hesaplama süresi *Ab-Initio* hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesi gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Yarı-deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılır. Bu metodlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarıdeneysel (semiempirical) yöntemlerde kullanılmaktadır.

Moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin uygun olması gerekmektedir.

*Yarı deneysel* metodlar ve *ab-initio* metodları ile elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama maliyeti açısından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar zaman açısından oldukça ucuz ve iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir.

*Ab initio* metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [16,17].

Molekülün titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (14) 1969 da ki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu molekülün kuvvet alanlarının hesaplanmasında yaklaşık sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock metodu elde edilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. *Ab initio* metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [18,19]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kullanılan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Tablo2.4.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $E$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir [19].

Tablo2.4. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı [17,19]

Enerji türevi	Hesaplanan büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R^2}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_a}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_a \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

### 2.10. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve DFT

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklüklerin kuantum mekaniksel olarak çözümünü Schrödinger dalga denklemi ile bulabileceğimizden daha önce bahsetmiştik. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.17)$$

ile verilir. Burada  $\hat{H}$  moleküler etkileşimleri tanımlayan bir operatör,  $\Psi$  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 kütlesine göre çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenebilir.

Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı adı verilir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.18)$$

şeklinde 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,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ )

terimi olup elektron elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi olup kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden kaynaklanır. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Ne atomunun enerjisini örnek olarak verebiliriz.

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri,

$$E = -129,4$$

$$E^T = 129$$

$$E^V = -312$$

$$E^J = 66$$

$$E^X = -12$$

$$E^C = -0,4 \text{ atomik birim (hartree) dir. (1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur) [20,21].}$$

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyonyani elektron – elektron etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır. Bunlardan; Birincisi,*Elektron yoğunluğu*,  $\rho = \rho(r)$ ; Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu, ikincisi,*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  $\rho = n / V$  (n: mol sayısı, V: hacim) ile verildiği ve sistemde n,  $V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. Ayrıca fonksiyonel kavramı da DFT'de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun  $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve  $F[f]$  ile gösterilir [17,22].



### 2.11. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Fakat değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyonenerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyonenerjilerini daha iyi hesaplar. Böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde, kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30...) ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir. Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.19)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir.

Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.20)$$

İfadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2; 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.21)$$

olarak elde edilir [17,23].

### 2.12. Temel Setler ve 6-31 G(d) Temel Seti

Atomik orbitallerin matematiksel ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşması ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  moleküler orbitali,  $\phi_\mu$  de atomik orbitali göstermek üzere aralarında

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.22)$$

bağıntısı vardır. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları;  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri ise temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.23)$$

şeklinde seçilebilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise  $\alpha$ , l, m ve n ye bağlı sabittir.  $s$ ,  $p_y$  ve  $d_{xy}$  tipi Gaussian fonksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.24)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \quad (2.25)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \quad (2.26)$$

Bunlara ilkel gaussianlar denir. Sınırlandırılmış gaussianlar ise;

$$\phi_m = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.27)$$

ifadesi ile verilmekte olup  $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.28)$$

ile verilmektedir. Burada  $c_{\mu i}$  lineer açılım katsayısının her bir orbital için tekrar hesaplanması bizim için önemli bir sorun yaratır.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan minimal temel setler; herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H:1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

split valans temel setleri ise bir valans orbitali için farklı büyüklükte ( $\alpha$ ) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler. Örneğin,

H:1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s' 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 2p<sub>x</sub>', 2p<sub>y</sub>', 2p<sub>z</sub>'

Burada ' işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Split valans temel setler orbitallerin büyüklüğünü değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin temel polarize setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alır. 4-21G\* (4-21G(d)), 6-31G\*(6-31G(d)) gibi. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G\*\* (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [17,24]. Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(\alpha'_k, \vec{r}) \text{ ve } \phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_s g_s(\alpha''_k, \vec{r}) \quad (2.29)$$

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

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(a_{1k}, \vec{r}), \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{k}, \vec{r}) \quad (2.30)$$

$$\phi'_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2px,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \quad (2.31)$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}), \phi''_{2pxs}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2pxs,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r}) \quad (2.32)$$

şeklinde yazılabilir.

Karbon ve azot atomları için d orbitali sanal bir orbital olup kısıtlanmamıştır. Yani  $\phi_d = g_d(a_d)$  ifadesi ile verilmektedir.  $\phi'$  ve  $\phi''$  fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir [17,25,26].

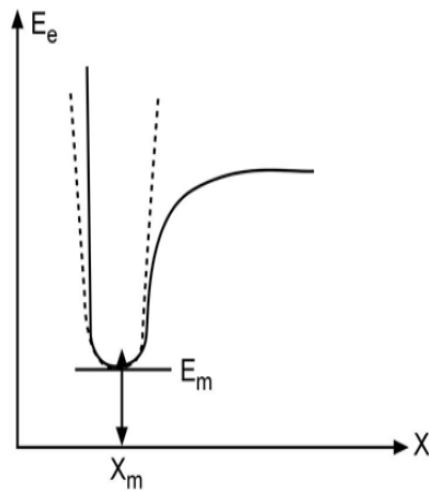
### 2.13. Geometrik Optimizasyon

Kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını bu kısımda inceleyeceğiz. Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. 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. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.6.'da verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $X_m$  ile gösterilmektedir

Tablo 2.5. Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31G\* temel fonksiyonunun Sabitleri [17,25,26].

Hidrojen atomu için;						
$\alpha$	$d$	$\alpha$				
1,300773	3,349460	1,219492				
1,962079	2,347270					
4,445290	8,137573					
Karbon atomu için;						
$\alpha_1$	$d_{1S}$	$\alpha_2$	$d_{2S}$	$d_{2P}$	$\alpha''$	$\alpha_d$
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,55986	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					
Azot atomu için;						
$\alpha_1$	$d_{1S}$	$\alpha_2$	$d_{2S}$	$d_{2P}$	$\alpha''$	$\alpha_d$
4,173511	1,834772	1,186424	-1,149612	6,757974	2,207742	0,8
6,274579	1,399463	2,771432	-1691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					



Şekil 2.6. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı.

### 2.14. Hartree- Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, bazfonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur. Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji öz değeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi"dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır.

Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir. Bu teori ilk basta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verir ve bu işlem dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j>k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (2.33)$$

İlk terim N elektronlu sistemin CORE hamiltonyenidir. CORE hamiltonyen'i elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur.

İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.  $r_{jk}$ ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.34)$$

çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k l_k m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (2.35)$$

Burada  $\Psi$  yörünge hareketini ve  $\Phi$  spini ifade eder  $\Psi_{Q_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir. Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir.

$$\rho(r_j) = e |\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (2.36)$$

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

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.37)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.38)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliğini çözmeliyiz.  $k$  indisli  $R$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.39)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.40)$$

$\Psi_{e_j}$  için  $\Psi_{e_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  Potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(1)}$  elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(2)}$  elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. Mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük oluncaya kadar devam edilir [27].

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \Psi^{(j)} \rightarrow \Psi \quad (2.41)$$

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküllere de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırına yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfırına yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra, rastgele i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan i. elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek i. elektron için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkiyen ortalama alan hesaplanır. Bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel



fonksiyonu yerine 1.mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark, yani  $i$ .elektronun  $n$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu” sözcüğü de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları “Atomik orbitaller” (AO) olarak tanımlanır. “Moleküler Orbitaller” (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından(LCAO) tanımlanırlar[28].

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli Ab-initio metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesi ile çözülmeye çalışılır. Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dâhil eden SCF metotları 'Post SCF' metotları olarak adlandırılır. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dâhil eder [29].

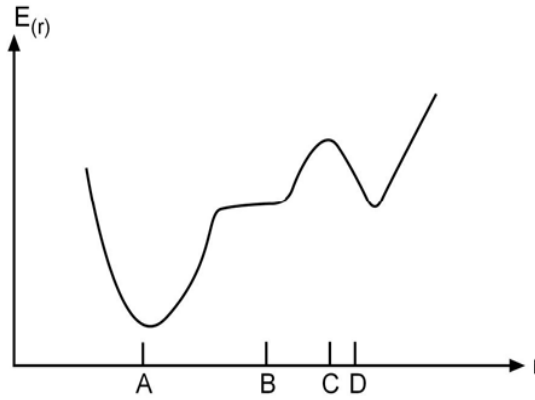
Gradyent vektörü

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.42)$$

ile verilir. Burada; E = Enerji,  $x_1, x_2$  = Konumu ifade etmektedir.

Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonrada bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.43)$$



Şekil 2.7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir. Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.

Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin

negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ 'nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş(başlangıç) geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [17,30].

## 2.15. Hesaplama yöntemi

### 2.15.1. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde öz uyumlu alan metodu (DFT SCF)

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

I. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31 G (d) ve 6-311 G (d) temel seti kullanılır.

II. Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

III. Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.

IV. Önce  $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r})d\vec{r}$  ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen  $H_{\mu\nu}^{core}$ ,  $J_{\mu\nu}$ ,  $F_{\mu\nu}^{XC}$  hesaplanır. Bir sonraki aşamada  $F_{\mu\nu}$  değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left( \frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.44)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\beta\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^1|} \phi_{\lambda}(\vec{r}) \phi_{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}^1 \quad (2.45)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (2.46)$$

V. Karakteristik denklemden  $\epsilon_i$  ve  $C_{vi}$  hesaplanır.

VI. Hesaplanan  $C_{vi}$ 'lerden  $\psi_i$  ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değerhesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu  $\rho$  ve  $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \epsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$  hesaplanır.

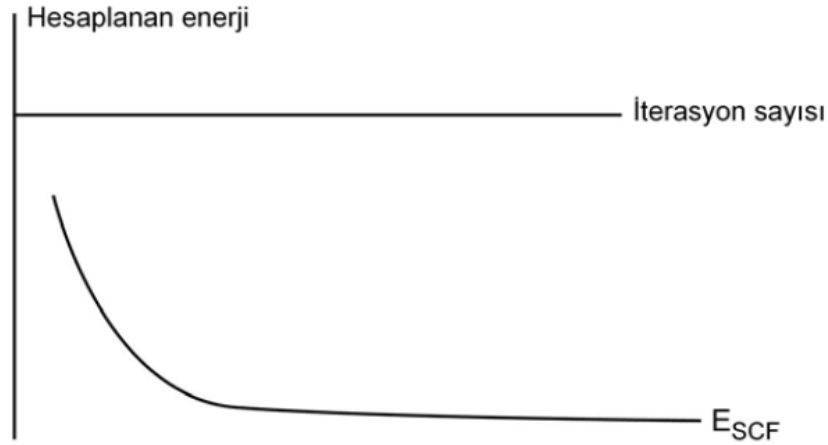
Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.8.'de verilmiştir[17,30].

### 2.15. 2. SQM metodu

Pulay'ın [18] kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişmedir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay [18] tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF

modeli ile yapılan hesaplamalar [26] hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer [31] tarafından 1974 te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [17,21,32].



Şekil 2.8. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları [31] tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

B3LYP / 6-31G(d) modeli için SQM metodu P.Pulay ve G. Rauhut [33] tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon B3LYP / 6-31G(d) metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine B3LYP / 6-31G(d) kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle B3LYP / 6-31G(d) düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplamaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri  $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ , SQM uygulandıktan sonra ise  $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$  kadardır. Bunun temel nedeni ise; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir [33].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
2. Geometri optimizasyonunun yapılması; önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü  $g$ 'yi verir.  $g$ 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekln titreşim frekansının hesaplanması; geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinici türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak leklenir [7].

### 3. BÖLÜM

#### SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel ve teorik olarak elde edilen sonuçlar sunulacaktır. Alfa Aesar firmasından % 97 saflıkta toz halinde satın alınan 2-PB asit (2-Fenilbenzimidazolasit) organik bileşiğin FT-IR ve FT-Raman spektrumları deneysel olarak ölçülmüş ve teorik olarak Gaussian 09 programı yardımı ile de hesaplanmıştır. Ayrıca titreşim frekanslarının toplam enerji dağılımı, dipol momenti, bileşiğin enerjisi ve yapısal parametreleri teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ve gözlenen parametreler karşılaştırılmış ve teorik yöntemlerin sonuçlarının güvenilirliği tartışılmıştır.

2-PB asit molekülünün kapalı formülü  $C_{13}H_{10}N_2$ 'dir. Formülde görüldüğü gibi molekül 25 atoma sahiptir. Bu molekül düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup  $3N-6=69$  tane serbest titreşimi vardır.

Molekülün başlangıç yapısı internetten [40] bulunmuştur. Herhangi bir hesaplama tabi tutulmamış olan bu başlangıç yapısının en düşük enerjili yapısının bulunması için konformasyon taraması yapılmıştır. Konformasyon taraması sırasında atomların düzlemsel açılarının farklı değerleri için yapılar DFT/3-21G metodu kullanılarak optimize edilmiş ve en düşük enerjili olan açı değerlerine sahip yapı seçilmiştir. Bu tarama sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapının kartezyen koordinatları atom sembolleri ile birlikte Tablo3.1.'de verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere molekülümüz düzlemsel yapıya ve C1 nokta simetrisine sahiptir.

Konformasyon taraması sonucunda bulunan en düşük enerjili yapı (Şekil 3.1.) daha hassas metodlarla (B3LYP/6-311++G(d,p)) optimize edildi. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu sonuç elde





Tablo3.1.2-PB molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

	Sembol	X	Y	Z
1	C	0,250947	-0,03404	0,009839
2	N	-0,478759	-1,126018	0,073957
3	N	-0,528836	1,107565	-0,056934
4	C	-1,793898	-0,703297	0,046003
5	C	-1,851578	0,707342	-0,040109
6	C	1,717174	-0,004478	0,007276
7	C	-2,979537	-1,445868	0,088217
8	C	-3,056167	1,407008	-0,08884
9	C	2,420043	-1,214617	-0,097316
10	C	2,442691	1,191148	0,108657
11	C	-4,183735	-0,755716	0,040492
12	C	-4,22205	0,649287	-0,047594
13	C	3,834825	1,178915	0,097466
14	C	3,809413	-1,222922	-0,106406
15	C	4,523511	-0,027446	-0,011118
16	H	-0,196529	2,051874	-0,159162
17	H	-2,945169	-2,526598	0,155653
18	H	-3,091346	2,488484	-0,155057
19	H	1,855505	-2,135253	-0,171178
20	H	1,932829	2,142915	0,212783
21	H	-5,117081	-1,30608	0,070956
22	H	-5,181816	1,15179	-0,082969
23	H	4,380577	2,112026	0,179231
24	H	4,338914	-2,165347	-0,189652
25	H	5,607447	-0,036535	-0,019169

Bu molekülümüzün DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilerek elde edilen geometrik parametreleri; bağ uzunlukları Tablo3.2.'de, bağ açıları Tablo 3.3.'de, torsiyon açıları ise Tablo3.4.'de verilmiştir. Bei ve arkadaşları [35] tarafından rapor edilen yapısal parametreler de bu tablolarda uygun teorik verilerin karşısında sunulmuştur. Yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını bulmak için geometrik parametrelere ait korelasyon grafikleri Şekil3.3. , Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen her bir parametre için RMS (Karelerin

ortalamasının karekökü) değerleri hesaplanarak ilgili tabloların altında verilmiştir. RMS değerleri aşağıdaki RMS denklemine göre hesaplanmıştır.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(X_{den}-X_{teo})^2}{N}} \quad (3. 1)$$

Burada  $x$  bağ uzunluğu, bağ açısı veya torsiyon açısı olarak alınarak incelenen nicelik için RMS değeri hesaplanabilir. RMS değeri bize elde edilen teorik verilerin deneysel değerlere ne kadar yaklaştığını ya da hatası hakkında fikir verir. Deneysel değerlerle uyumlu sonuçlar için RMS değerlerinin mümkün olduğundan küçük olması istenir.

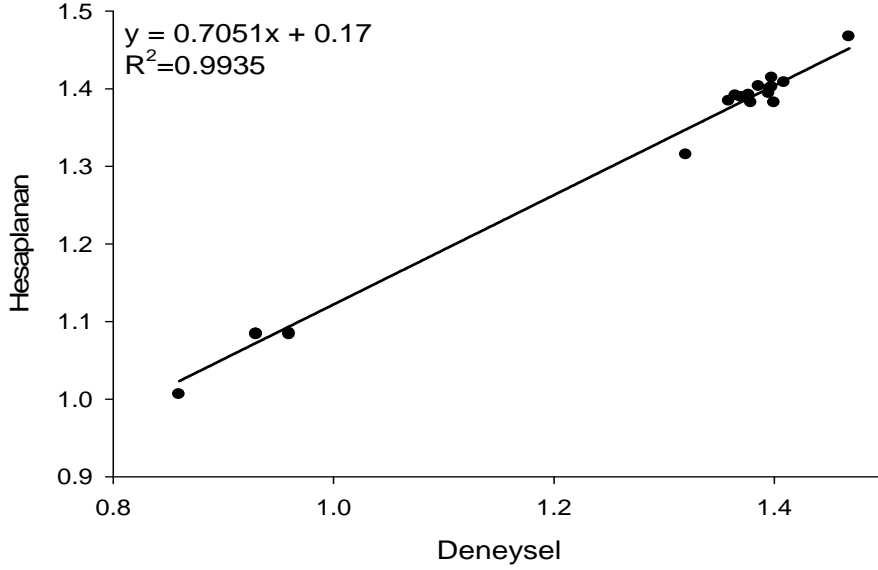
Tablo 3.2.2-PB molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ uzunlukları (Å).

Bağ	Deneysel	Teorik	Bağ	Deneysel	Teorik
C1-N2	1,320(3)	1,315	C8-H18	0,930	1,084
C1-N3	1,359(2)	1,384	C9-C14	1,377(3)	1,389
C1-C6	1,468(3)	1,467	C9-H19	0,960	1,083
N2-C4	1,400(3)	1,382	C10-C13	1,377(3)	1,392
N3-C5	1,379(3)	1,382	C10-H20	0,960	1,085
N3-H16	0,860	1,006	C11-C12	1,409(3)	1,408
C4-C5	1,398(3)	1,414	C11-H21	0,930	1,084
C4-C7	1,396(3)	1,400	C12-H22	0,930	1,084
C5-C8	1,395(3)	1,394	C13-C15		1,393
C6-C9	1,386(3)	1,403	C13-H23		1,084
C6-C10	1,398(3)	1,402	C14-C15		1,396
C7-C11	1,370(3)	1,389	C14-H24		1,084
C7-H17	0,930	1,083	C15-H25		1,084
C8-C12	1,365(3)	1,391	$\sigma$ (rms)		0,083

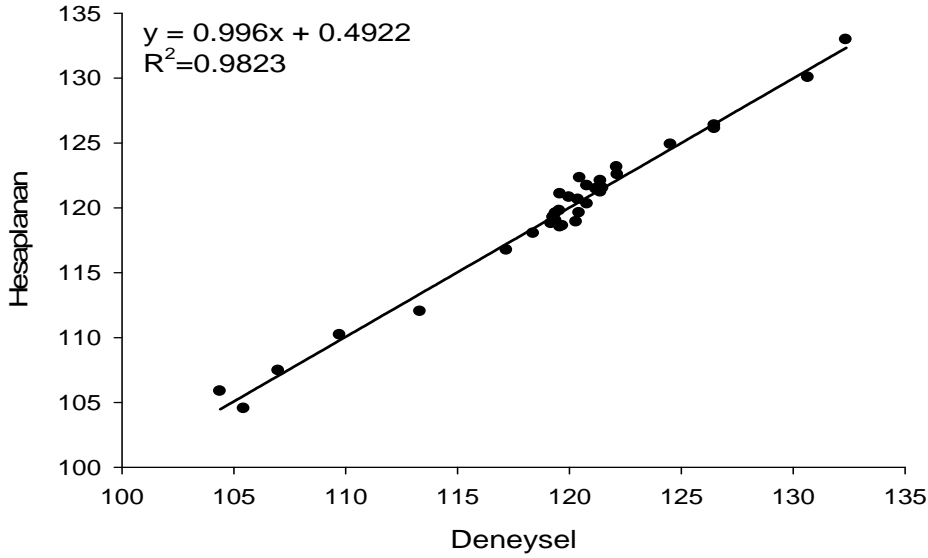
Molekülün bağlarının hesaplanan değerleri ile teorik değerlerde C-N,C-C ve N-C birbirine çok yakın ve uyumlu olduğu tespit edilmiş, N-H ve C-H değerlerinde ise az da olsa sapmalar gözlenmiştir. Bu uyum aynı zamanda Şekil 3.2.'deki teorik ve deneysel korelasyon grafiğinden de görülmektedir. Bununla birlikte teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlere göre genelde biraz daha büyük olduğu gözlenmiştir.

2-PB asit molekülünün deneysel ve teorik bağ açıları ise Tablo3.3.' de korelasyon grafiği ise Şekil 3.4.'de verilmiştir. Tablodan ve korelasyon grafiğinden görüldüğü gibi C-C-H,N-C-C, C-N-H,C-N-C arası bağ açıları teorik hesaplamalarımızla Bei ve arkadaşlarının

[35] deneysel sonuçlarının çoğunlukla uyumlu olduğu görülmüştür. C-C-C bağ açılarında ufak sapmalar olduğu görülmüştür.



Şekil 3.3. 2-PB molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.

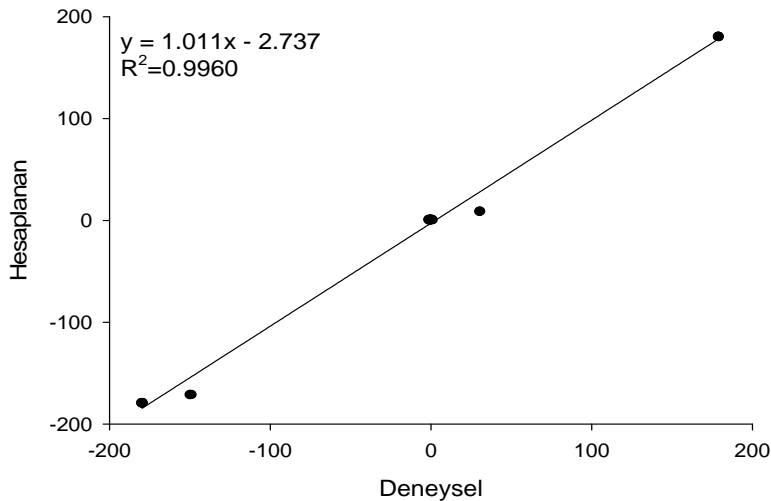


Şekil 3.4.2-PB molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri

2-PB asit molekülünün deneysel ve teorik bağ torsiyon açıları Tablo 3.4.'de korelasyon grafiği ise Şekil 3.5.'de verilmiştir. Tablodan ve korelasyon grafiğinden görüldüğü gibi torsiyon açıları teorik hesaplamalarımızla Beive arkadaşlarının [35] deneysel sonuçlarının bazılarında uyumlu olduğu görülmüş ama özellikle C-N-C-C, N-C-N-C ve N-C-C-C torsiyon açıları deneysel sonuçlar teorik hesaplamalardan daha fazla çıkmıştır.

Tablo3.3.2-PBmolekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik bağ açıları ( ).

Bağ Açıları	Deneysel	Teorik	Bağ Açıları	Deneysel	Teorik
N2-C1-N3	113,34(18)	112,00	C12-C8-H18	121,4	121,20
N2-C1-C6	124,54(17)	124,87	C6-C9-C14		120,43
N3-C1-C6	122,13(17)	123,13	C6-C9-H19	119,6	118,51
C1-N2-C4	104,4(2)	105,85	C14-C9-H19	119,6	121,06
C1-N3-C5	107,0(2)	107,44	C6-C10-C13	120,4(2)	120,62
C1-N3-H16	126,5	126,36	C6-C10-H20	120,0	120,79
C5-N3-H16	126,5	126,09	C13-C10-H20	119,7	118,59
N2-C4-C5	109,75(17)	110,19	C7-C11-C12	121,2(2)	121,44
N2-C4-C7	130,68(19)	130,04	C7-C11-H21	119,4	119,56
C5-C4-C7	119,57(19)	119,76	C12-C11-H21	119,4	119,00
N3-C5-C4	105,46(17)	104,51	C8-C12-C11	121,5(2)	121,50
N3-C5-C8	132,37(19)	132,95	C8-C12-H22	119,3	119,25
C4-C5-C8	122,16(19)	122,55	C11-C12-H22	9,3	119,25
C1-C6-C9	120,32(18)	118,91	C10-C13-C15		120,16
C1-C6-C10	120,48(19)	122,30	C10-C13-H23		119,68
C9-C6-C10	119,20(19)	118,78	C15-C13-H23		120,15
C4-C7-C11	118,4(2)	118,02	C9-C14-C15		120,40
C4-C7-H17	120,8	120,28	C9-C14-H24		119,61
C11-C7-H17	120,8	121,69	C15-C14-H24		119,99
C5-C8-C12	117,2(2)	116,73	C13-C15-C14	120,45(19)	119,60
C5-C8-H18	121,4	122,07	C13-C15-H25		120,14
C12-C8-H18	121,4	121,20	C14-C15-H25		120,26
				$\sigma(\text{rms})$	0,699



Şekil 3.5.2-PBmolekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan torsiyon açılarının korelasyon grafikleri

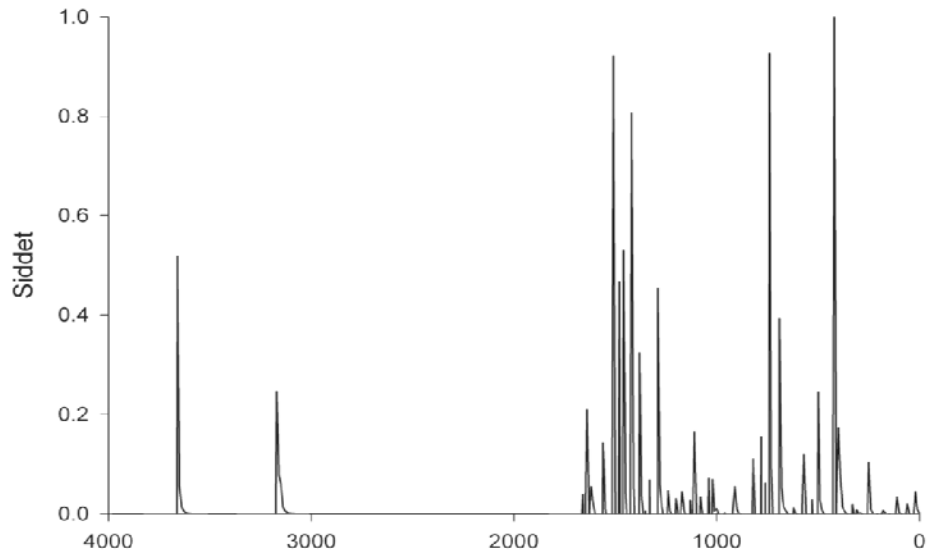
Tablo3.4.2-PB molekülünün deneysel ve hesaplanan torsiyon açıları ( ).

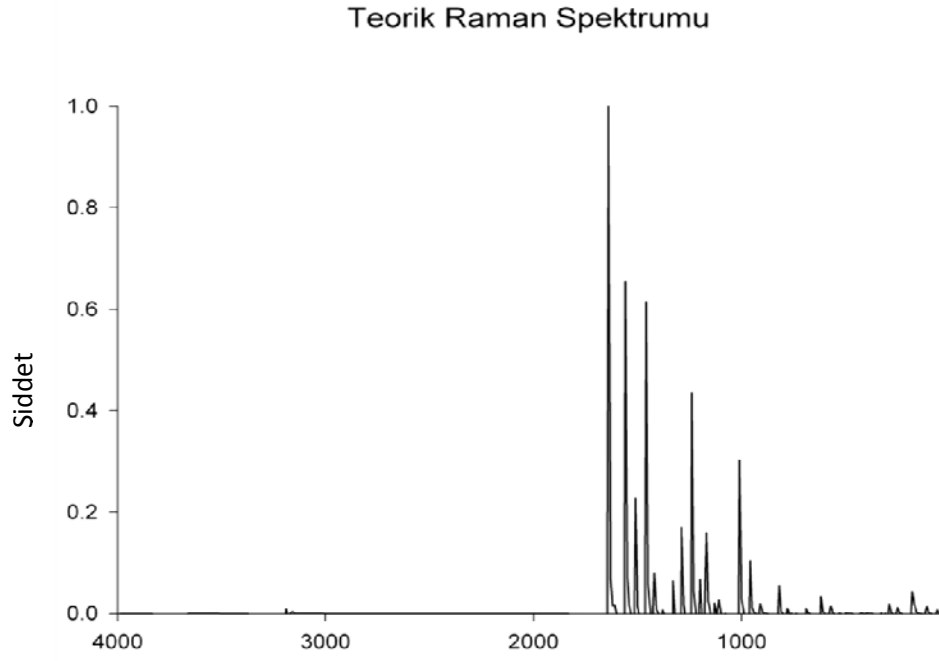
<b>Torsiyon açıları</b>	<b>DeneySEL</b>	<b>Teorik</b>	<b>Torsiyon açıları</b>	<b>DeneySEL</b>	<b>Teorik</b>
N3-C1-N2-C4	0,7(2)	0,15	C1-C6-C10-C13	-179,1(2)	-179,75
C6-C1-N2-C4	-179,5(2)	-179,83	C1-C6-C10-H20		1,20
N2-C1-N3-C5	-0,8(3)	-0,30	C9-C6-C10-C13	0,2(4)	0,39
N2-C1-N3-H16		-176,69	C9-C6-C10-H20		-178,66
C6-C1-N3-C5	179,42(19)	179,68	C4-C7-C11-C12	1,5(4)	-0,01
C6-C1-N3-H16		3,28	C4-C7-C11-H21		179,96
N2-C1-C6-C9	30,6(3)	8,17	H17-C7-C11-C12		-179,98
N2-C1-C6-C10	-148,6(2)	-171,69	H17-C7-C11-H21		-0,01
N3-C1-C6-C9	-149,6(2)	-171,80	C5-C8-C12-C11	-0,7(4)	0,06
N3-C1-C6-C10	31,1(3)	8,34	C5-C8-C12-H22		180,00
C1-N2-C4-C5	-0,4(2)	0,06	H18-C8-C12-C11		-179,90
C1-N2-C4-C7	179,2(2)	180,00	H18-C8-C12-H22		0,03
C1-N3-C5-C4	0,5(2)	0,31	C6-C9-C14-C15		0,02
C1-N3-C5-C8	-179,0(2)	-179,73	C6-C9-C14-H24		-179,88
H16-N3-C5-C4		176,71	H19-C9-C14-C15		179,97
H16-N3-C5-C8		-3,32	H19-C9-C14-H24		0,06
N2-C4-C5-N3	-0,1(2)	-0,23	C6-C10-C13-C15		-0,19
N2-C4-C5-C8	179,5(2)	179,80	C6-C10-C13-H23		-179,85
C7-C4-C5-N3	-179,7(2)	179,82	H20-C10-C13-C15		178,88
C7-C4-C5-C8	-0,2(3)	-0,15	H20-C10-C13-H23		-0,78
N2-C4-C7-C11	179,3(2)	-179,82	C7-C11-C12-C8	-0,6(4)	-0,09
N2-C4-C7-H17		0,15	C7-C11-C12-H22		179,98
C5-C4-C7-C11	-1,1(3)	0,12	H21-C11-C12-C8		179,94
C5-C4-C7-H17		-179,91	H21-C11-C12-H22		0,01
N3-C5-C8-C12	-179,5(2)	-179,91	C10-C13-C15-C14	-0,2(4)	-0,10
N3-C5-C8-H18		0,06	C10-C13-C15-H25	-179,1(2)	-179,96
C4-C5-C8-C12	1,1(3)	0,05	H23-C13-C15-C14		179,56
C4-C5-C8-H18		-179,98	H23-C13-C15-H25		-0,30
C1-C6-C9-C14	179,1(2)	179,83	C9-C14-C15-C13	0,2(4)	0,18
C1-C6-C9-H19		-0,11	C9-C14-C15-H25	-179,1(2)	-179,95
C10-C6-C9-C14	-0,2(4)	-0,31	H24-C14-C15-C13		-179,91
C10-C6-C9-H19		179,75	H24-C14-C15-H25		-0,05
					$\sigma(\text{rms}): 63,772$

### 3.2. IR ve Raman Spektrumları

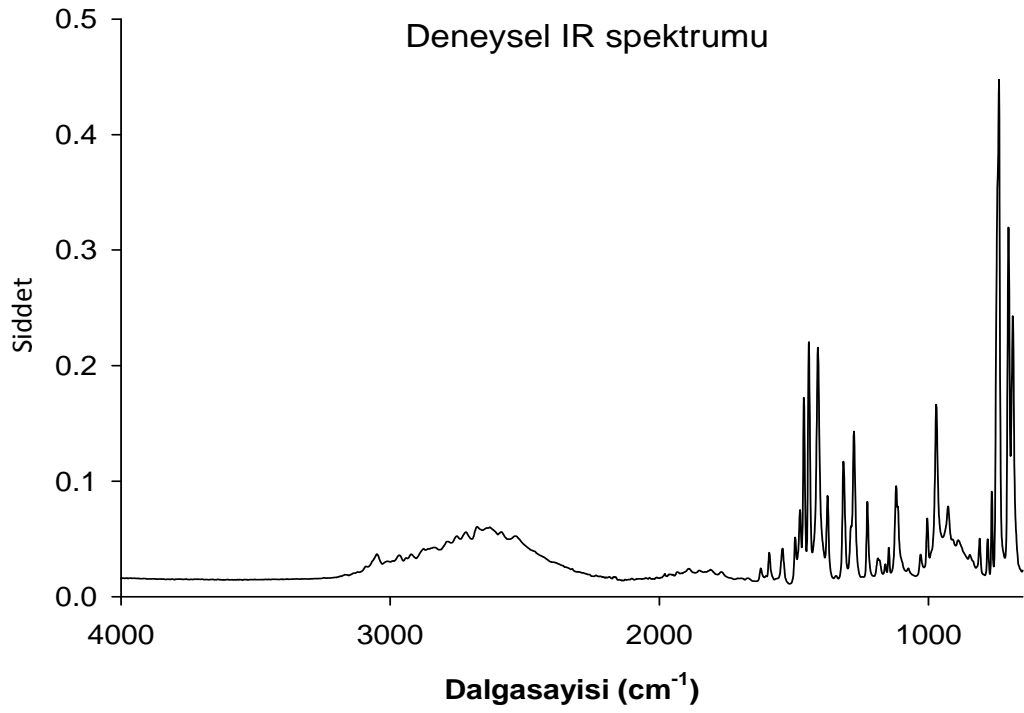
2-PB asit molekülüne ait teorik IR spektrumu ve Raman spektrumu  $4000 - 0 \text{ cm}^{-1}$  Şekil 3.6.'da verilmiştir. Deneysel IR ve Raman spektrumuda Şekil 3.7.'de verilmiştir. Ayrıca bu molekül için literatürde farklı bir grup tarafından rapor edilmiş deneysel IR spektrumu da Şekil 3.8'de görülmektedir [41].

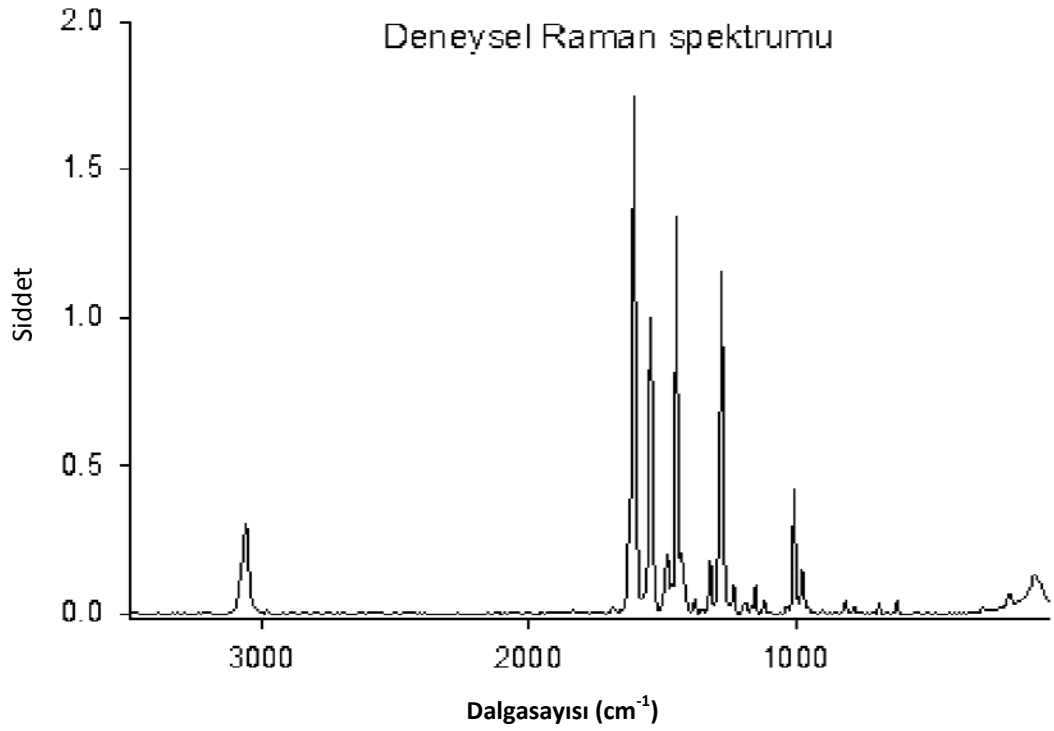
Teorik IR spektrum



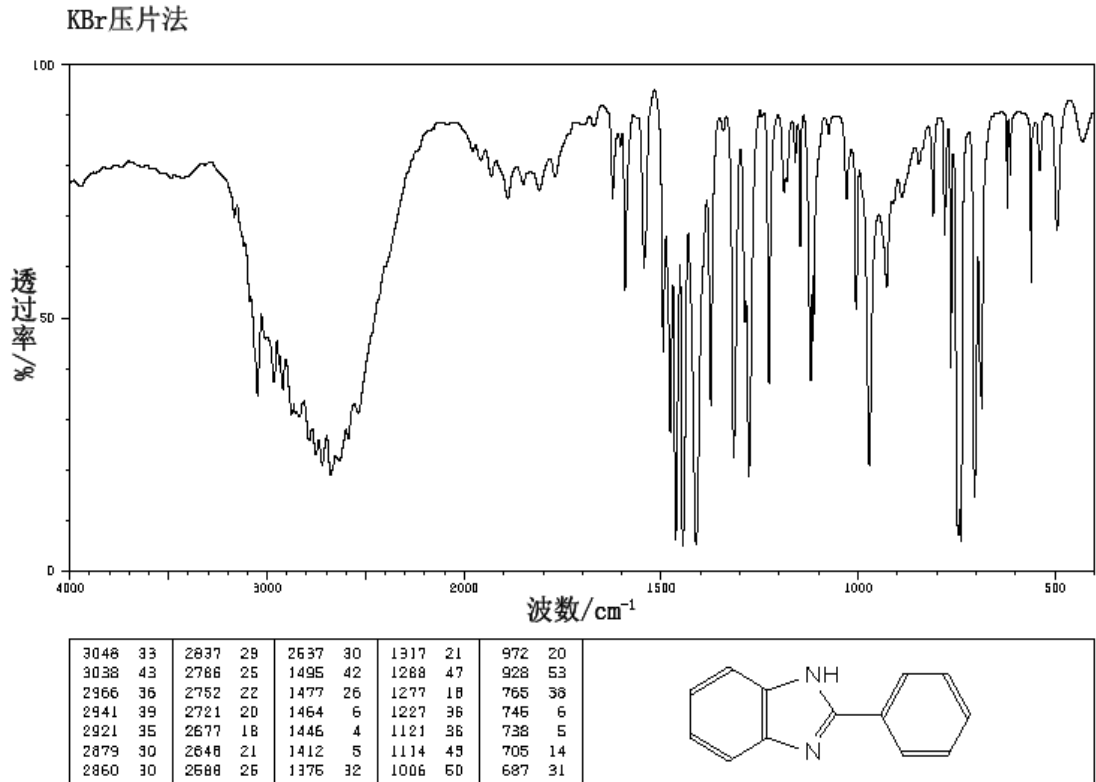


Şekil3.6.2-PB molekülüne ait teorik IR ve Raman spektrumları.





Şekil 3.7. 2-PB molekülüne ait deneysel IR ve Raman spektrumları.





Şekil 3.8.Deneysel IR spektrumları [41].

### 3.3. Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde 2-PB molekülünün 6-311++G (d,p) temel setlerinde DFT(B3LYP) metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve TED programı yardımıyla belirlenen işaretlemeleri yer almaktadır.

2-PB molekülünün IR ve Raman spektrumları bir önceki bölümde bulunan şekillerde verilmiştir. Bu moleküllerin 6-311++G(d,p) temel setlerinde B3LYPmetodu kullanılarak elde edilen teorik IR ve Raman Spektrumları ise Şekil 3.6’da verilmiştir. Şekil 3.7’de ise 2-PB molekülüne ait deneysel IR ve Raman spektrumları sunulmuştur.

CH,  $\beta$ HCC and  $\gamma$ HCCC modları sırasıyla 3000–3100 , 1000–1300 ve 750–1000  $\text{cm}^{-1}$ , aralıklarında beklenmektedir [36,37]. CH titreşimi genelde C-C titreşimi ile beraber görülen karışık modlardır [37,38].

Varsanyi [39] tarafından yapılan çalışmada C-C titreşimlerinin 1625–1590, 1590–1575, 1540–1470, 1460–1430 ve 1380–1280  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında beklenmesi gerektiği belirtilmiştir. Benzen halkasında CC gerilme titreşimleri ( $\nu$ CC) ise 2-PB asit molekülünde 1616,1592,1540,1494,1364,1314,1276,1229,1185,1117,1029, 811 ve 617  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel IR ölçümü sonucunda, 1592,1542, 1375,1316,1277,1227, 1188,1120,1029,810  $\text{cm}^{-1}$ ’de CC gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Deneysel Raman değerleri ise 1606,1377,1319,1277,1187,1118,813,618  $\text{cm}^{-1}$  civarında ve teorik değerlerle uyumlu olarak gözlenmiştir.

CN titreşiminin 1300  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmesi beklenir [37, 39]. Teorik NC gerilme titreşimleri ( $\nu$ NC) ise 1540, 1488, 1400, 1276, 1229  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmış, deneysel IR olarakta 1542, 1477, 1411, 1277, 1227  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir. Bu frekanslara karşı gelen Raman frekansları ise 1544, 1480, 1277, 1230  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş ve teorik değerlere yakın olduğu gözlenmiştir.

Düzlem içi  $\beta$ HCC eğilmesi teorik olarak 1441,1400,1314, 1276,1229,1185,1151,1117,1009  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde hesaplanmıştır. Deneysel IR spektrumunda 1463,1444,1411,1316, 1277, 1227,1188,1147,1120,1005  $\text{cm}^{-1}$ ’de,

Raman ölçümlerinde ise 1447, 1319, 1277,1230,1187,1149,1118,1005  $\text{cm}^{-1}$  de bu titreşim türü gözlenmiştir.

Molekülümüz için CH gerilmesi 3062-3027  $\text{cm}^{-1}$  (3-10. modlar arası) aralığında hesaplanmıştır. Bunlar enerji dağılımındaki yüzdesi %100'e yakın saf titreşim türleridir. Bu aralık için, sadece 3062  $\text{cm}^{-1}$ ' deki hesaplama titreşimine karşı gelen 3061  $\text{cm}^{-1}$ 'deki Raman ölçümü karşı gelmektedir. Bu aralık için başka deneysel değer gözlenmemiştir. CC gerilmesi,  $\beta$ HCC eğilmesi ve CH gerilmesi için teorik ve deneysel değerlerin birbirine uyumlu ve yakın değerler olduğu görülmektedir.

2-PB asit molekülünün HCCC( $\gamma$ HCCC) düzlem dışı gerilmesinde teorik olarak 963,922,772, 686  $\text{cm}^{-1}$ ' de hesaplanmıştır. Deneysel olarak ise IR değerleri 971,927,780,  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. FT- Raman ölçümleri ise 974,687  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenmiştir.

Tablo3.5.2-PB molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

No	IR Unsl.	IR scl.	IR Deneysel	Raman Deneysel	I <sub>IR</sub>	I <sub>Raman</sub>	TED ( $\geq 10\%$ )
1	3667	3513			44,46	61,41	
2	3206	3072			3,22	88,27	
3	3196	3062		3061	13,76	268,51	vCH(97)
4	3191	3057			18,26	305,52	vCH(91)
5	3187	3053			19,54	168,36	vCH(94)
6	3179	3046			22,6	111,27	vCH(89)
7	3175	3042			8,77	154,31	vCH(90)
8	3169	3036			0,82	96,77	vCH(96)
9	3166	3033			0,12	41,48	vCH(67)
10	3160	3027			10,09	23,86	vCH(99)
11	1661	1632			3,56	70,97	vCC(45),NC(10)
12	1644	1616		1606	8,75	1634,26	vCC(28)
13	1621	1593			3,97	54,35	$\beta$ CCC(20),CNC(27),CCN(10)
14	1619	1592	1592		0,75	59,04	vCC(42)

15	1567	1540	1542	1544	12,84	1974,14	vNC (19),CC(19)
16	1520	1494	1495		12,53	10,72	vCC(12)+βHCC(30)
17	1514	1488	1477	1480	32,68	269,26	vNC(14)+βHCC(26)
18	1484	1459	1463		21,26	7,96	βHCC(29)
19	1465	1441	1444	1447	32,13	1098,82	βHCC(30)
20	1424	1400	1411		32,97	85,43	vNC(14)+βHNC(17),HCC(12)
21	1387	1364	1375	1377	32,81	18,64	vCC(10)+βCNC(10)
22	1354	1331			1,15	14,76	vCC (43)+βHCC(56)
23	1337	1314	1316	1319	9,04	151,5	vCC(12)+βHCC(22)
24	1316	1294			10,28	7,63	vCC(25)
25	1298	1276	1277	1277	57,49	478,07	vCC(18),NC(29)+βHCC(12)
26	1250	1229	1227	1230	3,38	134,59	vCC(11),NC(16)+βHCC(27)
27	1246	1225			1,98	559,85	vNC(11),CC(11)+βHNC(33)
28	1206	1185	1188	1187	2,13	88,03	vCC(12)+βHCC(73)
29	1183	1163			0,04	17,99	vCC(10)+βHCC(74)
30	1171	1151	1147	1149	1,8	113,01	βHCC(55)
31	1137	1117	1120	1118	2,83	28,61	vCC(32)+βHCC(51)
32	1113	1094			5,31	13,2	vCC(20)+βHCC(28)
33	1088	1070			4,63	1,66	vNC(25)+βHNC(14), HCC(12), CCC(10)
34	1047	1029	1029		8,72	7,2	vCC(43) + βCCC(20)
35	1027	1009	1005	1005	5,71	70,79	βCNC(22), HCC(10), CCN(31), CNC(12), NCN(11)
36	1015	998			0,06	209,77	vCC(13) + βCCC(63)
37	1004	987			0,33	0,54	γHCCC(82), CCCC(15)

Tablonun devamı diğer sayfadadır

Tablo3.5 (Devamı)

Tablo3.5.2-PB molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

No	IR Unsl.	IR scl.	IR Deneysel	Raman Deneysel	I <sub>IR</sub>	I <sub>Raman</sub>	TED (≥10%)
38	980	963	971	974	0,34	0,4	γHCCC(42)
39	973	956			0,05	0,62	γHCCC(65), CCCC(16)
40	967	950			0,29	102,66	vNC(26) + βNCN(27)
41	938	922	927		1,92	0,46	γHCCC(79)
42	927	911			2,19	0,2	γHCCC(83)
43	911	896			2,17	8,53	vNC(16)+βCCC(14), βCCN(11)
44	851	837			0,49	0,49	γHCCC(78)
45	848	834			0,34	1,15	γHCCC(92)
46	825	811	810	813	5,48	23,14	vCC(17)+βNCN(12)
47	786	772	780		15,39	5,44	γHCCC(30),CCCC(12), CNCN(10)+τ CCCC(16)
48	768	754	765		26,05	0,59	γHCCC(18), CCCC(20), CNCN(21)

49	747	734			79,75	0,35	$\gamma$ HCCC(61)+ $\tau$ CNCC(19)
50	709	697			5,82	0,17	$\gamma$ CCCC(15),CNCN(10)+NCNC(33)
51	698	686	687	687	4,4	8,07	$\gamma$ HCCC(25)
52	698	686			42,14	1,15	$\gamma$ HCCC(28),CCCC(55)
53	637	626			0,44	1,95	$\nu$ CC(10)+ $\beta$ CCC(41),CNC(11)
54	627	617		618	1,12	19,89	$\nu$ CC(24)+ $\beta$ CCC(25),CNC(26)
55	585	575			0,28	1,14	$\gamma$ HCCC(20),CCCN(26)+ $\tau$ CNC(24)
56	572	563			3,83	2,22	$\beta$ CCC(30),CCN(11)
57	540	530			8,27	1,26	$\beta$ NCC(31),CCN(27),CCC(11)
58	507	499			26,25	0,89	$\tau$ CCCC(29)
59	434	427			3,13	0,33	$\gamma$ HCCC(22),CCCC(18)+ $\tau$ CNCC(39),CCNC(10)
60	424	417			38,86	0,24	$\gamma$ HNCC(55),CCCC(11)
61	400	394			17,05	0,53	$\gamma$ HNCC(33),HCCC(10),CCCC(36)
62	337	331			1,74	0,37	$\beta$ CCC(29)
63	316	311			0,58	0,30	$\gamma$ CCCN(17),CCCC(12)+ $\tau$ NCNC(33)
64	293	289			0,08	1,27	$\nu$ NC(134)+ $\beta$ CCC(19)
65	253	249			3,66	0,66	$\gamma$ CCCC(12),CNCN(10), CNCC(29) + $\tau$ CCNC(22)
66	180	177		199	0,62	4,76	$\gamma$ CCCC(41),CCCN(13)+ $\tau$ CCNC(26)
67	112	110		103	1,07	0,27	$\beta$ NCC(48),CCC(33)
68	64	63			0,79	0,1	$\gamma$ CNCN(25)+NCNC(14),CCCC(24)
69	21	21			2,19	0,82	$\gamma$ NCCC(91)

<sup>a</sup> Ölçeklendirme katsayısı 4000 den 1700  $\text{cm}^{-1}$  ye kadar 0.958, 1700  $\text{cm}^{-1}$  den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı (Boczar 2006).

<sup>b</sup> TED; toplam enerji dağılımları,  $\nu$ ; gerilme, $\beta$ ; düzlem içi eğilme, $\gamma$ ; düzlemdışı eğilme, $\tau$ ; burulma, t; bükülme/kıvrılma sym; simetrik, asym; asimetrik.

### 3.4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kullandığımız  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$  formülüne sahip 2-PB asit molekülünün bağ açıları, bağ uzunlukları ve titreşim frekansları B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için başlangıç yapısı internetten bulunan molekülümüzün en düşük enerjiye karşı gelen bağ açılarını bulabilmek için Konformasyon taraması yapılmıştır. Konformasyon taramasında B3LYP/3-21G temel seti kullanılmıştır. Bulunan en uygun açılara sahip yapı daha yüksek temel setle ( B3LYP/6-311++G(d,p)) optimize edilmiş ve titreşim frekansları bulunmuştur.

Frekans tablolarında TED işaretlemeleri yapılmış böylece teorik ve deneysel sonuçları karşılaştırma olanağı elde edilmiştir. Çalıştığımız elementle ilgi literatür taraması sonucu bu elemente benzer bir yapı için X-ışınları kristalografisi sonuçları elde edilmiştir. Hoong Kun Fun ve arkadaşlarının çalışmasında [35] kullanılan yapısal

parametrelerle teorik hesaplamalarımız karşılaştırıldığında teorik sonuçların deneysel değerlere çok uyumlu olduğu görülmüştür. Hesapladığımız teorik IR ve Raman titreşim frekanslarının da deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak 2-PB asit molekülünün moleküler geometrik parametreleri ve frekans işaretlemeleri literatüre kazandırılmıştır. Buradan yola çıkarak kullandığımız DFT teori düzeyinde B3LYP/6-311++G(d,p) temel setini 2-PB asit ve türevlerinin moleküler yapısını belirlemek için rahatlıkla kullanılabilirliği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Woodward, L. A. , “Int. Theory and Mol. Vibration Spectroscopy”, Oxford, 1972.
2. Barrow, G.M. , “Molecular Spectroscopy”, Mc. Graw -Hill, New York, 1962.
3. Chang, R. , “Basic Principles of Spectroscopy”, Mc. Graw -Hill, New York, 1971.
4. Whiffen , D. H. , “Spectroscopy”, Second Edition, Longman London, 1971
5. Akyüz, S. , “An Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of Copper (II)”  
Journal of Inclusion Phenomena, 4:219-223, 1986.
6. Banwell, C.N. , “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”, 3.ed., Mc.Graw Hill,  
London, 1983.
7. Kurt. M., , Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara, 2003.
8. Cotton, F. A., “Chemical Applications of Group Theory 2nd ed.” Wiley, London, ,  
1971.

9. Kasap, E., "Bazı Td- tipi Konak- Konuk bileşiklerin Infrared ve Raman spektrometresi ile İncelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara, 1992.
10. Mc. Cullough, R.L., Jones, L. H. And Crosby, G. A., "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) Ion in a crystal lattice", *Spectrochim Acta*, (16:929) 1960.
11. Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 1971.
12. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc., 1963.
13. Höltje, H.O., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., "Molecular Modelling 2nd ed." Willey, (18-78), 2003.
14. Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G\* Tabanlı SQM Metodu ile hesabı ve bazı Hofmann tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisile incelenmesi" Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara, 20-50, 2000.
15. Leach, A.E. "Molecular Modelling Principles and Applications" Pearson Education Limited (440-462), 1999
16. Jensen F. , "Introduction to Computational Chemistry", John-Wiley and Sons nc. New York, 1999.
17. Bahat, M., Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara, (3-55), 2000
18. Pulay P., "Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries. I. Theory", *Mol. Phys*, (17 -197), 1969
19. Pulay P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Met.in Quantum Chemistry-II John Wiley and Sons Inc. New York, (1-125), 1987
20. Pulay P., An efficient ab initio gradient program, *Theoret.Chim. Acta*, (50-299), 1979.
21. Blom C. E., Altona C., "Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations", *Mol, Phys*. (31: 1377) 1976.
22. Gill P. M. W., "DFT, HF and self consistent field, Enc. Of Computational Chemistry" John Wiley and Sons Inc. New York, (214-260) 2003
23. Becke A.D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange",

- J. Chem. Phys. Vol. 98 pp. 5648, 1993.
24. Levine I. N., "Quantum Chemistry", Prentice-Hall, USA, (201-217), 1991.
25. Ditchfield R., Hehre W. J. Pople J.A., "Self-consistent molecular orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules", J. Chem. Phys, (54:724), 1971.
26. Hariharan P.C., Pople J.A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", Theoret. Chim. Acta, (28, 213), 1973,
27. Haken. H., Wolf H.C, "Atom ve Kuantum Fiziği Deneylemler ve Teoriye Giriş", Değişim Yayınları, (p.345–350), 2000.
28. Çınar M. , Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst. , Afyonkarahisar, 2007.
29. Kecel, S. , Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enst., İstanbul, 2005.
30. Csizmadia G. L. , "Computational Adv. in Organic Chemistry Molecular Str. And Reactivity, Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L.", NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers USA, 1991.
31. Pulay P., Meyer W., "Comparison of the ab initio force constants of ethane, ethylene and acetylene ", Mol. Phys, (27:473), 1974
32. Botschwina P., Bleicher W., , "Quantum chemical calculations of formyl radicals: II. Ground state of the fluoroformyl radical", Mol, Phys., (30,1029), 1975.
33. Rauhut G. and Pulay P., "Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", J. Chem. Phys, ( 99(10): 3094), 1995.
34. Erdoğan E. , Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara, 2007.
35. F. Bei, F. Jian, X.'Yang, L. Lu, X. Wang, S. Shanmuga S.S. Raj, H.K. Fun, Acta Crystallographica C, (56-718) 2000.
36. S. Subashchandrabose, H. Saleem, Y. Erdogdu, G. Rajarajanc, V. Thanikachalam, Spectrochim. ActaA82 (260-269),2011
37. D. Dolega, A. Migal-Mikuli, J. Chrusciel, J. Mol. Struct. (933 30-37), 2009
38. K. Druzicki, E. Mikuli, M.D. Ossowska-Chrusciel, Vib. Spectrosc. 52 (54-6), 2010.
39. N.P.G. Roeges, A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley, New York, 1994.
40. <http://www.ekimya.com/article.php?artid=92&action=part2>

41. [http://www.hanhonggroup.com/ir/ir\\_en/B42157.html](http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B42157.html)

## **ÖZGEÇMİŞ**

İbrahim GÜMÜŞTÜFEK 1973 yılında K.Maraş'ta doğdu. İlk ve ortaokul öğretimini K.Maraş'ta tamamladı. 1992 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı. Üniversiteyi bitirdiği 1996 yılında öğretmenliğe başladı. Evli ve iki çocuk babası olup halen özel bir okulda okul müdürü olarak görevine devam etmektedir.



Adres : Kurtuluş Mah .Hasan Dede Cad. No:180  
80750 Kadirli/OSMANİYE  
Telefon : 0328 717 31 67  
Fax : 0328 717 50 51  
e-posta : tufek46@hotmail.com