

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEORİK HESAPLAMALAR İLE YENİ SENTEZLENEN DİSAZO
BOYARMADDELERİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZAL KIZAK

DENİZLİ, ŞUBAT - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**TEORİK HESAPLAMALAR İLE YENİ SENTEZLENEN DİSAZO
BOYARMADDELERİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZAL KIZAK

DENİZLİ, ŞUBAT - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

HAZAL KIZAK

ÖZET

Teorik Hesaplamalar ile Yeni Sentezlenen Disazo Boyarmaddelerin Yapısal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZAL KIZAK

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. PINAR TUNAY TAŞLI)

DENİZLİ, ŞUBAT - 2021

Bu tez çalışmasında, A, B, C, D ve E azo boyar moleküllerinin taban seviye denge geometrik yapıları, spektroskopik ve elektronik özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) tabanlı *ab-initio* hesaplama yöntemi ve Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) metodu ile 6-31G(d) temel baz seti kullanarak incelenmiştir. İlk olarak sentezlenen moleküller optimizasyon işlemiyle taban denge durumuna getirildi. Kararlı taban denge durumuna gelen moleküllerin yapısal özelliklerini karakterize edebilmek için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Daha sonrasında, moleküllerin elektronik yapısını incelemek amacıyla bize moleküler orbital enerjileri hakkında bilgi veren HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)-LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital) hesaplamaları gerçekleştirildi. Bu enerjilerden iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatifliği (χ), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (s) parametreleri hesaplanmıştır. Son olarak yapılan teorik çalışmalar ile deneysel veriler karşılaştırılmıştır. DFT/B3LYP metodu 6-31G(d) baz seti ile gerçekleştirilen hesaplamaların sonuçlarının başarılı olduğu gözlemlendi. Korelasyon grafikleri de sonuçları doğrulamaktadır.

ANAHTAR KELİMELER: Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemi, *Ab-initio*, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Gaussian, B3LYP, Azo Boyarmadde.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NEWLY SYNTHESIZED DISAZO DYES MATERIALS BY THEORETICAL CALCULATIONS

MSC THESIS

HAZAL KIZAK

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. PINAR TUNAY TAŞLI)

DENİZLİ, FEBRUARY 2021

In this thesis, the ground state equilibrium geometric structures, spectroscopic and electronic properties of disazo dye molecules A, B, C, D and E are studied via Density Functional Theory (DFT) based on *ab-initio* method and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) methods with the basis set of 6-31G (d). Firstly, the synthesized molecules were brought to the base equilibrium state by optimization process. FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic methods were used to characterize the structural properties of molecules at ground state. After, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)- LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) energy levels which give information us about molecular orbital energy are calculated for knowing electronic properties of molecules. Using these energies, ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity (χ), chemical hardness (η) and chemical softness (s) parameters were calculated.

Finally, theoretical studies were compared with experimental data. It is observed that the results of the studies which based on DFT/B3LYP calculation methods with the basis set of 6-31G (d) are successful to get the structural, electronic and spectroscopic properties of the molecules considered in this work. Moreover, the correlation plots between the theoretical and experimental data confirm this results.

KEYWORDS: Quantum Chemical Calculations, *Ab-Initio*, Density Functional Theory, Gaussian, B3LYP, Azo Dyes.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	6
2.1 Elektromanyetik Dalgalar.....	6
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	7
2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi.....	9
2.2.2 Mikrodalga Bölgesi.....	9
2.2.3 Kızıl Ötesi (Infrared) Bölgesi	9
2.2.3.1 Yakın Kızıl Ötesi Bölgesi	10
2.2.3.2 Orta Kızıl Ötesi Bölgesi.....	10
2.2.3.3 Uzak Kızıl Ötesi Bölgesi.....	10
2.2.4 Görünür ve Mor ötesi (UV) Bölgesi	11
2.2.5 X-Işınları Bölgesi.....	11
2.2.6 Gama (γ) Işınları Bölgesi	12
2.3 Molekül Titreşim Spektroskopisi	12
2.4 Molekül Titreşim Türleri.....	13
2.4.1 Gerilme Titreşimi (Stretching).....	14
2.4.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending).....	15
2.4.2.1 Makaslama (Scissoring).....	15
2.4.2.2 Sallanma (Rocking).....	16
2.4.2.3 Dalgalanma (Wagging)	17
2.4.2.4 Kıvrılma (Twisting)	17
2.4.3 Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane angle bending).....	18
2.4.4 Burulma (Torsion)	18
2.5 Kızılötesi (IR) Spektroskopisi	19
2.5.1 Klasik Harmonik Osilatör modeli.....	20
2.5.2 Kuantum Mekaniksel Harmonik Osilatör.....	22
2.5.3 Kızıl Ötesi Işınlınının Soğurulması	24
2.6 Mor ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi	27
2.6.1 Mor ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışma Prensipleri.....	29
2.6.2 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Işınlınının Soğurulması ..	30
2.6.3 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Türleri	32
2.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	34
2.7.1 Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri.....	34
2.7.2 Spektroskopi Olarak Nükleer Manyetik Rezonans.....	37
2.7.3 Manyetik Perdeleme ve Kimyasal Kayma.....	40
2.7.3.1 Manyetik Perdeleme.....	40
2.7.3.2 Kimyasal Kayma.....	41
2.7.4 Spin-spin Etkileşmesi	42

3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	43
3.1 Simülasyon Nedir?	44
3.1.1 Simülasyon Süreci	44
3.1.2 Simülasyon Kullanmanın Avantajları ve Dezavantajları.....	45
3.1.2.1 Simülasyon Kullanmanın Avantajları:	45
3.1.2.2 Simülasyon Kullanılmasının Dezavantajları:.....	46
3.2 Moleküler Orbital Teorisi.....	46
3.2.1 HOMO-LUMO Moleküler Orbitaleri.....	49
3.3 Moleküler Modelleme Metotları	51
3.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemi.....	52
3.3.2 Elektronik Yapı Yöntemi.....	53
3.3.2.1 <i>Ab-initio</i> Yöntemler	54
3.3.2.2 Yarı-deneysel (Semi-empirical) Yöntemler	55
3.4 Çok Parçacık Problemi	56
3.4.1 Born- Oppenheimer Yaklaşımı	58
3.4.2 Hartree Yaklaşımı	59
3.5 Hartree-Fock Yaklaşımı	63
3.5.1 LCAO Yaklaşımı	65
3.5.2 Varyasyon Metodu.....	66
3.5.3 Roothaan-Hall Denklemi	67
3.6 DFT (Density Functional Theory).....	67
3.6.1 Thomas-Fermi Teorisi	70
3.6.2 Hohenberg-Kohn Yaklaşımları.....	72
3.6.3 Kohn-Sham Yaklaşımı.....	74
3.6.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	79
3.6.3.2 Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA).....	80
3.6.3.2.1 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	81
3.7 Temel Baz Setlerin Seçimi ve Adlandırılması	82
3.7.1 Slater Tipi Orbitaler (STO).....	83
3.7.2 Gaussian Tipi Orbitaler (GTO).....	83
3.7.3 Minimal Baz Setleri (Minimal Basis Set).....	85
3.7.4 Bölünmüş Valans Baz Seti (Split-Valence Basis Set)	85
3.7.5 Polarizasyon Baz Seti (Polarization Basis Set).....	86
3.7.5.1 6-31G(d) ya da 6-31G* Polarize Baz Seti.....	87
3.7.6 Difüzyon Fonksiyonları	87
3.8 Gaussian Pogramı.....	88
3.8.1 Gaussian 09W Programı	89
3.8.2 Gaussian View 5.0 Programı	89
4. MATERYAL VE YÖNTEM	90
4.1 Moleküllerin Sentezlenmesi	90
4.1.1 5-[4'-fenilazo-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiğinin (A Molekülü) Sentezi	90
4.1.2 5-[4'-(4-nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiğinin (B Molekülü) Sentezi.....	91
4.1.3 5-[4'-(4-metoksifenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (C Molekülü) Sentezi.....	91
4.1.4 5-[4'-(4-klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (D Molekülü) Sentezi	92
4.1.5 5-[4'-(4-metilfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (E Molekülü) Sentezi.....	92

4.2	Deneysel Ekipmanlar	93
4.2.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	93
4.2.2	Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	93
4.3	Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri	93
5.	BULGULAR	96
5.1	Moleküllerin Yapısal Özellikleri.....	96
5.2	Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR Spektrum Analizi).....	100
5.2.1	C-H Titreşimleri.....	131
5.2.2	N-H Titreşimleri	132
5.2.3	C=O Titreşimleri.....	133
5.2.4	N=N Titreşimleri.....	134
5.3	Morötesi ve Görünür (UV-Vis) Bölge Spektroskopi Analizi	138
5.4	NMR Spektrum Analizi.....	144
5.5	HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analizi.....	157
6.	SONUÇ, ÖNERİ VE TARTIŞMALAR	162
7.	KAYNAKLAR.....	165
8.	EKLER.....	174
9.	ÖZGEÇMİŞ	199

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yayılmaktan olan düzlem elektromanyetik dalga (Sakarya, 2015).	7
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum tayfı (Keiner, 2020).	8
Şekil 2.3: Simetrik ve Asimetrik Gerilme.	15
Şekil 2.4: Açık bükülme titreşimi.	15
Şekil 2.5: Makaslama Titreşimi.	16
Şekil 2.6: Sallanma Titreşimi.	16
Şekil 2.7: Dalgalanma Titreşimi.	17
Şekil 2.8: Kıvrılma Titreşimi.	17
Şekil 2.9: Düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi.	18
Şekil 2.10: Burulma titreşimi.	18
Şekil 2.11: İki atomlu bir molekül sistemi.	22
Şekil 2.12: Kıızıl ötesi spektrometre şematik gösterimi.	26
Şekil 2.13: UV-Vis Spektrometresinin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.14: IR Spektra İlişki Çizelgesi (Beşergil, 2015).	31
Şekil 2.15: Moleküllerdeki elektronik geçiş türleri (Tanak, 2010).	33
Şekil 2.16: a) Manyetik alan uygulanmadan önce rastgele dağılan manyetik momentler. b) Manyetik alan uygulandıktan sonra oluşan paralel ve anti paralel manyetik momentler (Öner, 2015).	35
Şekil 2.17: Protonun manyetik alanda yönelimi ve iki farklı enerji seviyelerinin gösterimi (Farisoğulları, 2011).	36
Şekil 2.18: NMR spektrometresinin şematik gösterimi (Merey, 2015).	39
Şekil 3.19: Atomik orbital örtüşmeleri ve oluşan bağlar (Donald, 1999).	49
Şekil 3.20: Moleküler modelleme metotları şematik gösterimi.	51
Şekil 3.21: Hohenberg-Kohn yaklaşımı şematik gösterimi.	74
Şekil 3.22: Kohn-Sham denklemleri ile DFT'nin ana fikri.	75
Şekil 3.23: Kohn-Sham yaklaşımı şematik gösterimi.	78
Şekil 3.24: Minimal Baz Setlerin Tanımlanması.	85
Şekil 4.25: A Molekülünün sentezlenme şeması.	90
Şekil 4.26: B Molekülünün sentezlenme şeması.	91
Şekil 4.27: C Molekülünün sentezlenme şeması.	91
Şekil 4.28: D Molekülünün sentezlenme şeması.	92
Şekil 4.29: E Molekülünün sentezlenme şeması.	92
Şekil 5.30: Molekül A için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.	97
Şekil 5.31: Molekül B için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.	98
Şekil 5.32: Molekül C için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.	98
Şekil 5.33: Molekül D için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.	99
Şekil 5.34: Molekül E için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.	99
Şekil 5.35: A için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.	102
Şekil 5.36: B için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.	103
Şekil 5.37: C için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.	103

Şekil 5.38: D için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.	104
Şekil 5.39: E için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.	104
Şekil 5.40: A molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	135
Şekil 5.41: B molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	135
Şekil 5.42: C molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	136
Şekil 5.43: D molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	136
Şekil 5.44: E molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.	137
Şekil 5.45: A molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.	138
Şekil 5.46: B molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.	139
Şekil 5.47: C molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.	139
Şekil 5.48: D molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.	140
Şekil 5.49: E molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.	140
Şekil 5.50: A molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.	154
Şekil 5.51: B molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.	154
Şekil 5.52: C molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.	155
Şekil 5.53: D molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.	155
Şekil 5.54: E molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.	156
Şekil 5.55: A Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	158
Şekil 5.56: B Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	158
Şekil 5.57: C Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	159
Şekil 5.58: D Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	159

Şekil 5.59: E Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış
HOMO-LUMO orbitalleri.....160

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	8
Tablo 2.2: Kızıl Ötesi Bölgeler.	10
Tablo 2.3: Bazı fonksiyonel grupların frekansları (Beşergil, 2015).	27
Tablo 3.4: Çeşitli Baz setleri ve tanımları (Robert ve Shawn 2007).	88
Tablo 5.5: A molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.	105
Tablo 5.6: B molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.	109
Tablo 5.7: C molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.	114
Tablo 5.8: D molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.	119
Tablo 5.9: E molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.....	124
Tablo 5.10: A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP yönteminden elde edilen FT-IR verileri ile deneysel FT-IR verilerinin karşılaştırılması.	129
Tablo 5.11: A, B, C, D ve E moleküllerinin altı farklı çözücü ortamındaki UV-Vis dalgalarını maksimum soğurduğu dalga boylarının λ_{max} (nm), deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan değerleri.....	141
Tablo 5.12: A, B, C, D ve E moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş, DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış 1H NMR teorik ve deneysel kimyasal kayma değerleri, δ (ppm).....	145
Tablo 5.13: A Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik 1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.....	148
Tablo 5.14: B Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik 1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.....	149

Tablo 5.15: C Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.....	150
Tablo 5.16: D Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.....	151
Tablo 5.17: E Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.....	152
Tablo 5.18: A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO Mutlak enerji farkı ΔE , HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatifliği (χ), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (s).	157

SEMBOL LİSTESİ

h	: Planck sabiti ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J.s)
v	: Frekans
λ	: Dalga boyu
$\Psi(\mathbf{x})$: Dalga fonksiyonu
$\Psi^*(\mathbf{x})$: Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksi
E	: Enerji
ΔE	: İki enerji seviyesi arasındaki fark
N	: Normalizasyon sabiti
v	: Gerilme Titreşimi (Stretching)
δ	: Açık Bükülme Titreşimleri (Bending)
δ_s	: Makaslama (Scissoring)
ρ	: Sallanma (Rocking)
w	: Dalgalanma (Wagging)
t	: Kıvrılma (Twisting)
γ	: Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane angle bending)
τ	: Burulma (Torsion)
E_{TIT}	: Titreşim enerjisi
FT-IR	: Fourier Transform Kızılötesi (Infrared) Spektroskopisi
UV-Vis	: Görünür bölge ve Mor ötesi Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
\vec{B}	: Manyetik alan şiddeti
\hat{H}	: Hamiltonyen operatörü
TMS	: Tetrametilsilan
LCAO	: Linear Combination of Atomic Orbitals (Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi)
HOMO	: En yüksek Yerleşik Moleküler Orbital

LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital
<i>I</i>	:	İyonizasyon potansiyeli
<i>A</i>	:	Elektron ilgisi
χ	:	Molekülün elektronegatifliği
η	:	Kimyasal sertliği
<i>s</i>	:	Kimyasal yumuşaklığı
V_{gerilme}	:	Bağ gerilme potansiyeli
V_Q	:	Bağ bükülme potansiyeli
V_{VDW}	:	Van der Waals potansiyeli
V_{es}	:	Elektrostatik etkileşim potansiyeli
V_W	:	Dönme Potansiyeli
$\hat{H}\Psi = E\Psi$:	Schrödinger Denklemi
HF	:	Hartree-Fock
V_H	:	Hartree Potansiyeli
\hat{T}_e	:	Elektronların kinetik enerjisi
\hat{T}_i	:	İyonların kinetik enerjisi
\hat{V}_{ee}	:	Elektron- elektron etkileşim enerjisi
\hat{V}_{ii}	:	İyon-iyon etkileşim enerjisi
\hat{V}_{ei}	:	Elektron- iyon etkileşim enerjisi
\hat{V}_{ext}	:	Tüm parçacıkların dış alandaki enerjisi
BO	:	Born – Oppenheimer
MO	:	Moleküler Orbital
AO	:	Atomik orbital
SCF	:	Self-Consistent Field (Öz Uyumlu Alan Metodu)
ϵ	:	Özuyumlu alan (SCF) orbital enerjisi
GTO	:	Gaussian tipi orbitaller
STO	:	Slater tipi orbitaller

- DFT** : Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)
- $V_{XC}(\mathbf{r})$** : : Değiş-tokuş ve korelasyon etkileşim potansiyeli
- LDA** : Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation)
- GGA** : Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
- $J[\rho]$** : : Coulomb etkileşmesi
- KS** : Kohn-Sham
- B3LYP** : Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli
- PED** : Potential Energy Distribution (Potansiyel Enerji Dağılımı)

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitim ve öğrenimim boyunca her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle teorik çalışmalarına yön veren, benden hiçbir konuda yardımını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Pınar Tunay Taşlı'ya sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince Malzeme Simülasyon Laboratuvarından faydalanmama olanak sağlayan hocalarım Prof. Dr. Sevgi Özdemir Kart'a ve Doç. Dr. Hasan Hüseyin Kart'a teorik bilgilendirmeleri, yönlendirmeleri ve desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Çalışmamda kullandığım numuneleri temin eden ve deneysel ölçümlerini benimle paylaşan Dr. Öğretim üyesi Aykut Demirçalı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca her zaman her konuda beni destekleyen canım annem Seval Süer'e, değerli eşim Çağatay Kızak' a, kardeşim Göksenin Herek Keleşoğlu'na ve tatlı yeğenim Ekim Keleşoğlu'na çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Boyalar, uygulandıkları cisme renk veren ve onu dış etkilere koruyan malzemelerdir. Cisim boyandığında üzeri renkli bir tabaka ile kaplanır. Boyarmaddeler ise uygulandıkları cisme kendiliğinden veya kimyasal bir reaksiyon sonucu materyalin renk değişimine sebep olan maddelerdir. Boyalar, uygulandıkları cisimlerin yüzeyini tabaka halinde kaplarken, boyarmaddeler yüzey ile bağ oluşturarak cisme tutunurlar (Kurbanova ve diğ. 1998). İnsanoğlu eski çağlardan itibaren renkli toprakları boyarmadde olarak kullanmışlardır. Milattan önce 4000-1000 yılları arasında olduğu tahmin edilen İspanya'da bulunan Altamira ve Lascaux isimli mağaralarda bulunan duvar resimlerinin yapımında boyarmadde olarak renkli toprakların kullanıldıkları düşünülmektedir. Süregelen yıllarda, insanlar toprakların yanı sıra bitkisel ve hayvansal kaynaklı boyarmaddeler üretmiş, bu maddeleri çanak, çömleklerin boyanmasında ve kumaşların renklendirilmesinde kullanmışlardır. Bu örnek ilk olarak binlerce yıl öncesinde Mezopotamya'da yaşayan Mısırlılar tarafından uygulanmıştır. Mısırlılar renklendirme amacıyla, sarı çiçek, indigo, kök boya gibi bitkilerden elde edilen boyarmaddeleri; koşnil ve purpur gibi hayvansal kaynaklı boyarmaddeleri ve suda çözünmeyen bakır tuzları (yeşil ve mavi), kurşun tuzları (sarı), mangan tuzları (violet) anorganik pigment boyarmaddeleri olarak kullanmışlardır (Koçak, 2011).

Doğal boyarmaddelerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmasına rağmen, sentetik boyaların kullanımı 18. Yüzyılda başlamıştır. İnsanların sentetik boyaları kullanmayı tercih etmesinin sebebi doğal boyarmaddelerin pahalı, az ve genelde kalitelerinin düşük olmasıdır. Bu yüzden araştırmacılar doğal boyarmaddelerin yerini alacak daha kaliteli, ucuz ve potansiyel nicelikte üretilebilecek sentetik boyarmaddelerin araştırmasına yönelmişlerdir. 1856 yılında, Sir William Henry PERKIN toludin ile kirlenmiş anilinden kinin sentezi yaparken ilk sentetik boyarmadde olan Mauve'yi keşfetmesi ile sentetik boyarmaddelerin sentezlenmesine başlanılmıştır. Perkin tarafından keşfedilen sentetik boyalar daha sonra çok hızlı bir şekilde geliştirilmiş ve günümüze kadar pek çok farklı türde boyarmaddelerin üretilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Perkin'in keşfinden sonra 1860 yılında P. Griess,

pirimer aromatik aminlerin diazolama çalışmaları sonucunda ilk azo boyarmaddesini bulmuştur. Bu gelişmelerden sonra 1870 yılında azo boyarmaddelerin endüstriyel üretimi başlamış ve bu tarihlerde krisoidin, parared gibi çok sayıda bileşik sentezlenmiştir. 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde azo boyarmaddesi kullanılmaya, 1912 yılında azo boyarmaddelerinin metal kompleksleri sentezlenmeye, 1950 yılından sonra ise heterosiklik bileşiklerden reaktif boyar maddeler elde edilmeye başlanılmış, bu sayede dayanıklılıkları çok daha yüksek olan boyarmaddeler sentezlenmiştir (Gümrükçüoğlu ve Kocaokutgen, 1989). Yurdumuzda ise ilk kez 1943'de "Karabük Demir Çelik Fabrikalarında boyarmadde üretilmeye başlanmış ve daha sonraları "Mensucat Boyalar A.Ş." 1967'de (Organik Kimya Sanayii ve Ticaret A.Ş." , 1971'de "Kenteş", 1972'de "Setaş Kimya Sanayii A.Ş." gibi çok sayıda fabrikalar kurulmuş olup değişik türlerde boyarmaddeler üretmektedirler (T.O.B.B. Merkezi İşlem birimi, 1988).

Dünyada ve ülkemizde boyarmadde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayiinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayiinden sonra sentetik boyarmaddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayii, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova ve ark., 1998). Bunların yanı sıra, son yıllarda, azo boyarmaddeler; biyolojik-medikal çalışmalar, bilgisayar hesaplamalı çalışmalar, lineer olmayan optik sistemler, boya tabanlı güneş pilleri, fotokromik malzemeler, metalokromik göstergeler, sensörler ve foto duyarlılaştırıcılar içinde kullanılmaktadır. Ayrıca medikal ve eczacılık sektöründe de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin; antifungal, antibakteriyel, antitümör ve antioksidan olarak azo boyarmaddeler kullanılmıştır (Tunay Taşlı ve diğ. 2019).

Organik boyarmadde grubunun en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddeler iki yada daha fazla sayıda aromatik halkayı birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo (-N=N-) grubu bulunduran bileşiklerdir. Azo boyarmaddelerin yapısında en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddeler oluşturulurken Azot atomları, sp^2 hibritleşmesi yaparak karbon atomlarına σ bağı ile bağlanırlar. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından

biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağı grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşük olduğundan azo boyarmaddeleri genellikle aromatik azo bileşikleri ile oluşturulur. Azo boyarmaddeler $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_1-N=N-R_2$ (alifatik azo bileşikleri), $R-N=N-Ar$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilir (Erkal Kabay, 2002). Burada Ar; Aromatik halkayı ve R; Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkil grubunu ifade eder (Tuğrul, 2018). Azo boyarmaddeler, yapısındaki azo grubu sayısına bağı olarak mono-azo, di-azo, triazo ve poli-azo boyar maddeler olarak isimlendirilmektedirler (Aydogan, 2016). Doğal boyarmaddelerin hiçbirisinde azo grubu bulunmamaktadır. Bu sınıf boyarmaddelerin tümü sentetik olarak elde edilirler. Azo gruplarının yanına farklı sayıda ve kombinasyonlarda aromatik grupların getirilmesiyle birçok farklı renk elde edilebilir.

Azo boyarmaddelerin yapısında, maddenin foto-fiziksel ve foto-kimyasal özelliklerinin ortaya çıkması sağlayan tautomerizasyon süreci olduğu bilinmektedir (Gilani ve diğ. 2017). Bir molekülün, yapısındaki en az bir çift bağı ve bir hidrojen atomunun yer değiştirmesiyle başka bir moleküle dönüşmesine tautomerleşme, bu moleküllere de tautomerler adı verilir. Tautomerizasyon, moleküllerin kimyasal özelliklerini etkileyen, önemli ölçüde çözücüye bağı olan kimyasal bir olaydır. Çözücü etkisiyle, 2 veya daha fazla absorpsiyon piki görüyorsak tautomerizasyon vardır diyebiliriz. Bu tez çalışmasında da, tautomerizasyonu görmek için farklı çözücüler kullanıldı. Çünkü, azo boyarmaddelerin en temel özelliklerinden biri, asidik ve bazik ortamda tautomerleşerek renk değiştirmeleridir.

Molekül yapısının öneminden dolayı, son yıllarda azo boyarmaddeler ile ilgili birçok deneysel ve teorik hesaplamalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar son yıllarda ivme kazanmasına rağmen, azo boyarmaddelerin yapısal, elektriksel ve titreşim özellikleri henüz tam anlamıyla çözümlenememiştir. Yapılan çalışmalar bu özellikleri tayin edilmesi üzerinedir (Garcia ve diğ. 2015). Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri, materyallerin tanımlanması konusunda bize çok yardımcı olmaktadır. Çünkü kuantum yöntemleri ile materyallerin titreşim spektrumları, elektronik ve yapısal özellikleri hakkında birçok bilgiye sahip oluyoruz. Deneysel sonuçlar ve teorik hesaplamalar kabul edilebilir sonuçlar vermektedir. Bu yüzden son yıllarda teorik çalışmalarda artış gözlemlenmektedir (Tunay Taşlı ve diğ. 2019).

Bu çalışmada, Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Dr. Aykut Demirçalı ve öğrencisi Kadriye Keçebaş tarafından sentezlenen A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerin teorik hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, yeni sentezlenen ve teorik hesaplamalarını gerçekleştirdiğim 5 adet disazo boyarmaddelerinin kimyasal açılımları aşağıda verilmiştir.

A Molekülü: 5-[4'-(fenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiği.

B Molekülü: 5-[4'-(4-nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiği.

C Molekülü: 5-[4'-(4-metoksifenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiği.

D Molekülü: 5-[4'-(4-klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiği.

E Molekülü: 5-[4'-(4-metilfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiği.

Bu tezin temel amacı, yeni sentezlenmiş beş farklı disazo boyarmaddelerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerini, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) tabanlı *ab-initio* kuantum hesaplama yöntemi kullanarak incelemektir. Bu çalışmada, bu moleküllerin bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı gibi yapısal özellikleri, titreşim frekansları, FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre), NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ve UV-Vis (Ultraviole-Görünür Bölge Spektrumu) gibi spektroskopik özellikleri ve HOMO-LUMO analizi ile elektronik özellikleri ilk defa karakterize edildi.

Bu çalışmada; A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin temel titreşim modları ve yapısal özelliklerini karakterize etmek için GAUSSIAN 09 paket programı (Frisch ve diğ. 2009), 6-31G (d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP düzeyinde gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda aşağıda verilen adımlar takip edilmiştir;

- ❖ Sentezlenen moleküllerin optimizasyon işlemiyle minimum enerjiye sahip taban durumlarına karşılık gelen moleküler yapıları belirlendi.
- ❖ Moleküler yapı belirlendikten sonra FT-IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile moleküllerin enerjileri, titreşim frekansları ve bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açı gibi yapısal özellikleri hesaplandı. Ayrıca, moleküllerin NMR kimyasal kayma verileri de teorik olarak elde edildi.
- ❖ Moleküllere ait HOMO-LUMO orbitalleri hesaplanarak bunlara bağlı elektronik özellikler belirlendi.
- ❖ Elde edilen bulguların deneysel verileriyle karşılaştırılması yapıldı.

2. TEORİK BİLGİLER

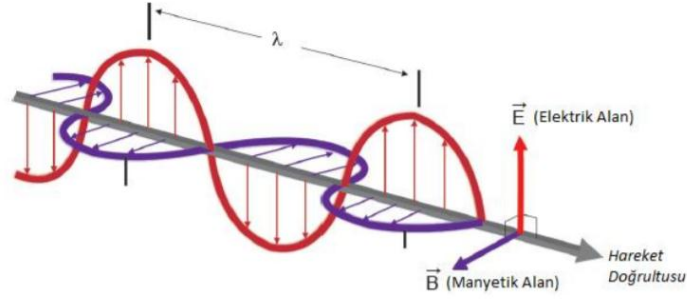
2.1 Elektromanyetik Dalgalar

Bir elektrik alanın varlığı küçük bir q yükü yardımıyla bulunur. Herhangi bir (x, y, z) noktasına serbest bıraktığımız q yükünün üzerinde bir elektriksel kuvvet oluşuyorsa, "bu noktada bir elektrik alan vardır" denir. Başka bir deyişle elektrik alan birim yüke etkileyen elektriksel kuvvettir. Elektrik alan Coulomb yasası ile ifade edilir. Vektörel bir büyüklüktür ve birimi (N/C) 'tur.

Sabit hızla hareket eden bir q yükü elektrik alanın yanı sıra manyetik alan oluşturur. Manyetik alanı sadece hareketli bir yük oluşturabilir. Oluşan manyetik alana giren hareketli bir yük üzerinde bir manyetik kuvvet hisseder. Manyetik alan en genel şekilde hareket eden elektrik yüküne etki eden Lorentz kuvveti ile tanımlanır. Manyetik alanın birimi Tesladır ve (T) ile gösterilir. Manyetik alan Biot-Savart yasası ile ifade edilir. Maxwell'in incelemesi sonrasında elektromanyetizma yasaları, bu elektrik ve manyetik alanların boş uzayda, bir dalga denklemi sağlamalarını gerektirmiştir. Bu, elektrik ve manyetik alanların uzayda c ışık hızıyla yayılabilmeleri anlamına gelmektedir. Dolayısıyla yayılan \mathbf{E} ve \mathbf{B} alanları Maxwell denklemlerinin çözümleridir. Denklemler, bu \mathbf{E} ve \mathbf{B} alanlarının aynı zamanda birbirlerine dik olmalarını da gerektirirler.

Elektromanyetik dalgalar, yüklü bir parçacığın ivmeli hareketi sonucu oluşan, birbirine dik elektrik ve manyetik alan bileşeni bulunan ve bu iki alanın oluşturduğu düzleme dik doğrultuda yayılan, yayılmaları için ortam gerekmeyen, boşlukta c (ışık hızı) ile yayılan enine dalgalardır. Bir elektromanyetik dalganın bir periyodunda kat ettiği yol, dalga boyunu (λ) verir. Dalga boyunun birimi metredir. Denklem (2.1)' de görüldüğü gibi, boşlukta belirli bir dalga boyundaki elektromanyetik enerjinin bu dalga boyu ile orantılı bir frekansı (f) ve foton enerjisi (E) bulunmaktadır. Bu yüzden elektromanyetik tayf bu üç değerden herhangi biri kullanılarak ifade edilebilir. Şekil 2.1' de yayılmakta olan elektromanyetik dalga gösterilmiştir.

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$



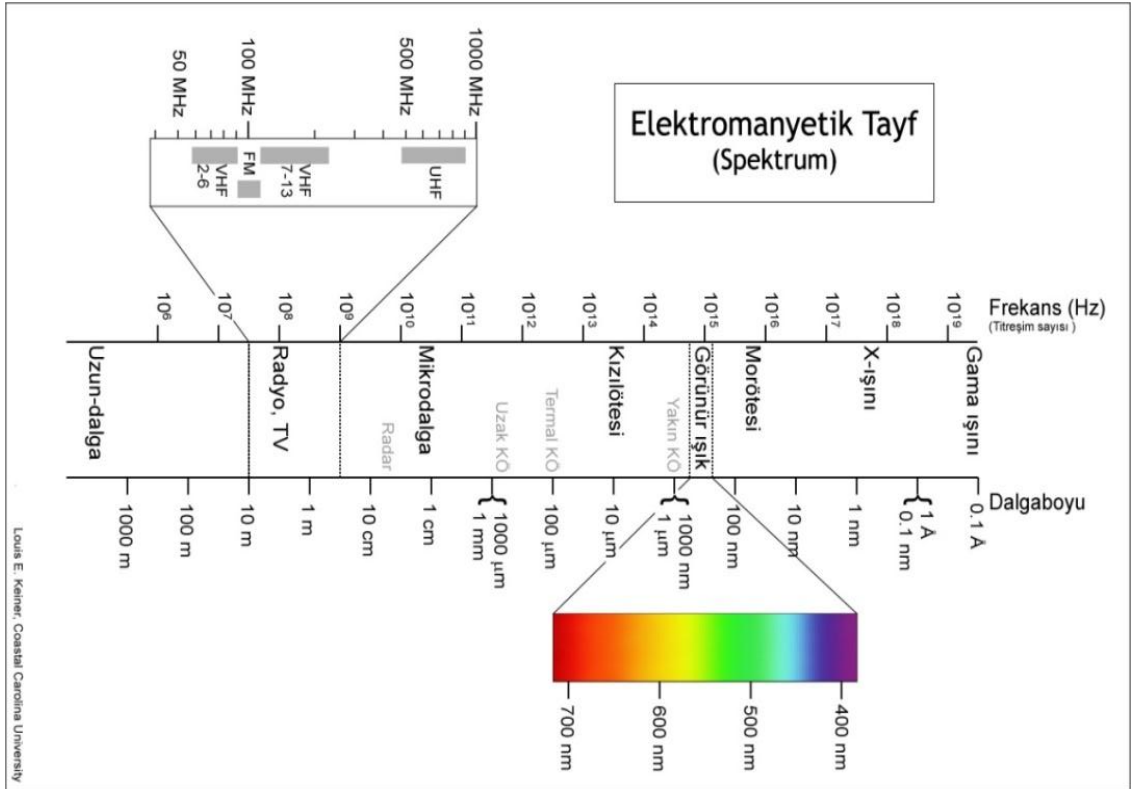
Şekil 2.1: Yayılmaktan olan düzlem elektromanyetik dalga (Sakarya, 2015).

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalgalar, ivmelendirilmiş elektrik yükleri tarafından oluşturulur. Yayınlanan elektromanyetik dalgalar, birbirine ve yayılma doğrultusuna dik olarak hareket eden elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir (Saygın, 2011). Elektromanyetik dalgalar, dalga boyları, frekansları ve taşıdıkları enerjiye göre gruplandırılırlar. Düşük frekanslı elektromanyetik dalgalar, uzun dalga boylarına sahip iken, büyük frekanslı elektromanyetik dalgalar kısa dalga boylarına sahiptirler. Frekans değerleri ve dalga boyları birbirlerinden farklı olan elektromanyetik dalgaların oluşturduğu tayfa elektromanyetik spektrum adı verilir. Bir elektromanyetik spektrumda ki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sıralanırsa; radyo dalgaları, mikrodalga, kırmızı-altı, görünür bölge, morötesi, x ışınları ve gama ışınlarıdır. Tablo 2.1 'de elektromanyetik spektrum bölgeleri ve kullanım alanları, Şekil 2.2'de de elektromanyetik spektrum tayfi verilmiştir.

Tablo 2.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

BÖLGE	DALGABOYU (metre)	FREKANS ARALIĞI (Hertz)	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyo dalgaları	10^3-10^{-1}	10^5-10^{10}	NMR ve NQR
Mikrodalga	$10^{-1}-10^{-3}$	$10^{10}-10^{12}$	ESR ve Moleküler Dönme
Kızılötesi	$10^{-3}-10^{-6}$	$10^{12}-10^{15}$	Moleküler Titreşim spektroskopisi
Görünür ve Mor Ötesi	$10^{-6}-10^{-8}$	$10^{15}-10^{17}$	Mor ötesi- Görünür bölge spektroskopisi
X Işınları	$10^{-8}-10^{-11}$	$10^{17}-10^{21}$	X ışınları spektroskopisi
Gama(γ) Işınları	$10^{-11}-10^{-15}$	$10^{21}-10^{24}$	Mössbauer Spektroskopisi



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum tayfi (Keiner, 2020).

2.2.1 Radyo Dalgaları Bölgesi

Radyo dalgaları, radyo titreşim sayısı ile gerçekleşen elektromanyetik dalgalardır. Tel gibi somut bağlantılar kullanmadan veri taşınmasına olanak tanırırlar. Radyo dalgalarını diğer elektromanyetik dalgalardan ayıran özelliği uzun dalga boylarıdır. Radyo dalgalarının frekans değerleri 10^5 - 10^{10} Hertz değerleri arasındadır. Dalga boyları ise 10^{-1} ile 10^3 m arasında değişmektedir. Enerji değişimi 0,001 – 10 joule/mol mertebesindedir ve bu enerji aralığında bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesi sağlanabilmektedir. Bu bölge Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopilerinin çalışmalarına olanak sağlar (Özer, 2016). Radyo dalgaları, televizyon, radyo ve cep telefonu sinyallerini taşıma görevini yapmaktadırlar. Ayrıca radar sistemlerinde de kullanılırlar.

2.2.2 Mikrodalga Bölgesi

Mikrodalgalar, iletken üzerinde ivmelendirilen yükler tarafından meydana getirilirler. Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Mikrodalga, 10^{-1} - 10^{-3} metre arasında değişen dalga boylarına sahip elektromanyetik radyasyon biçimidir. Frekans aralığı 10^{10} - 10^{12} Hz'dir. Kalıcı dipol momente sahip moleküllerde dönme geçişleri gözlenebildiği için bu aralık ESR ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi çalışması için uygundur. Mikrodalgalar da radyo dalgaları gibi navigasyon, iletişim, radar teknolojilerinde ve astronomide kullanılır. Bunların haricinde mikrodalga fırınlar gibi ısıtma sistemlerinde de kullanılır.

2.2.3 Kızıl Ötesi (Infrared) Bölgesi

Kızıl Ötesi (IR) ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alır. Elektromanyetik spektrumda biraz daha uzun dalga boyunda (daha düşük enerjili) görünen bölüm, spektrumunun kızıl ötesi bölümüdür. Dalga boyu 10^{-3} - 10^{-6} m aralığına sahip ve 10^{12} - 10^{15} Hz frekans aralığındadır. Kızıl ötesi (Infrared) ışınların enerjileri, elektronların enerjilerini değiştirebilmek ve elektronik geçişleri sağlayabilmek için çok küçüktür. Bunun

yerine, infrared radyasyon; moleküllerin titreşim durumlarını değiştirebilir, bu da bir moleküldeki atomların çok hızlı ileri ve geri sallanması anlamına gelir. Moleküller kızılötesi ışınları absorbladıklarında, atomlar daha hızlı hareket eder ve böylece moleküllerin sıcaklıkları artar. Isı lambaları bu prensiple çalışır. Kızıl ötesi ışınlar; gece görüş gözlüklerinde, Tv uzaktan kumandalarında kullanılırlar. Kızıl ötesi bölgeler, moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgi veririler. Bu bölge dalga boyuna, frekansına ve dalga sayılarına göre yakın, orta, uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Tablo 2.2’de Kızıl ötesi bölgeler verildi.

2.2.3.1 Yakın Kızıl Ötesi Bölgesi

Frekansları 3×10^{14} - $1,2 \times 10^{14}$ Hz, dalga sayıları 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığındadır.

2.2.3.2 Orta Kızıl Ötesi Bölgesi

Frekansları $1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{12} Hz, dalga sayıları 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen tüm hareketleri bu bölgede gözlemlenir.

2.2.3.3 Uzak Kızıl Ötesi Bölgesi

Frekansları 6×10^{12} - 3×10^{11} Hz, dalga sayıları 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin dönüş hareketleri ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenir.

Tablo 2.2: Kızıl Ötesi Bölgeler.

Bölge	λ (μm)	Dalga Sayısı (cm^{-1})	f (Hz)
Yakın Kızıl Ötesi Bölgesi	0,78-2,5	12800-4000	$3 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta Kızıl Ötesi Bölgesi	2,5-50	4000-400	$1,2 \times 10^{14} - 6 \times 10^{12}$
Uzak Kızıl Ötesi Bölgesi	50-1000	400-10	$6 \times 10^{12} - 3 \times 10^{11}$

2.2.4 Görünür ve Mor ötesi (UV) Bölgesi

UV ışınları, 10^{15} - 10^{17} Hz frekans aralığında bulunan ve 10^{-6} - 10^{-8} m arası dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. 10-200 nm dalga boylu ışınların bulunduğu bölgeye uzak UV bölgesi (uzak mor ötesi), 200-400 nm dalga boylu ışınların bulunduğu bölgeye ise yakın UV bölgesi denir. 400-800 nm bölgesi ise görünür (visible) bölge olarak adlandırılır.

Morötesi bölge; moleküler bağ yapıları ve şekilleri hakkında bilgi verirken, görünür bölge; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumu hakkında bize bilgi verir. Bu bölge, değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki fark kadar enerjiye sahip olduğu için elektronik spektroskopi bölgesi olarak da adlandırılır. Sahip olunan bu enerji, dipol moment değişimini ve elektronların hareketini sağlar. Bu olaylar sonucu ise spektrum meydana gelir. Ayrıca bu bölge gözümüzün algılayabildiği özelliklere sahip olduğundan renkleri fark ederiz (Yurdakul, 2010). UV-Vis cihazları genellikle 200-800 nm arasında çalışan cihazlardır.

2.2.5 X-Işınları Bölgesi

Elektromanyetik spektrumda, gama ve mor ötesi bölgeleri arasında yer alıp dalga boyları 10^{-8} - 10^{-11} m arasındadır, frekansları ise 10^{17} - 10^{21} Hertz aralığındadır. X-ışınları, vakumlu ortamda hızlandırılmış elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve metallerin iç yörünge elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkmaktadır. X-ışınları, dalga boyu küçük yani enerjisi yüksek olduğu için giricilik özelliğine sahiptir ve insan vücudundan, ince katı maddelerden ve diğer birçok opak maddelerden kolayca geçebilir. Ayrıca, kristal yapı tayininde kullanılan en önemli ışın türlerinden biri X-ışınlarıdır. Kırınım doğrultuları ve şiddetleri ölçülerek, kristal yapı hakkında bilgiler elde edilir (Bülbül, 2016).

2.2.6 Gama (γ) Işınları Bölgesi

Gama ışıması veya gama ışını, doğrudan atom çekirdeğindeki etkileşimler sonucu ortaya çıkan en kısa dalga boyuna sahip, yüksek enerjili ve yüksek frekanslı elektromanyetik dalgadır. Gama ışınları bölgesinde atom veya moleküldeki dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi bu bölgede incelenir. Molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronlarının çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişleri bu spektroskopi yöntemi ile bulunur. Gama ışınlarının enerjileri 0,1 - 10 MeV arasında olup, dalga boyları 10^{-11} - 10^{-15} m aralığına karşılık gelir. Gama ışınları, radyoaktif çekirdeklerin belirli nükleer tepkimeler sırasında yaydığı elektromanyetik dalgalarıdır. Kütleleri olmadığı ve yüksüz oldukları için elektrik ve manyetik alanda saptırılamazlar, yüksek enerjilerinden dolayı madde içerisinde yol alabilirler, ışık hızı ile yayılırlar ve gazları iyonlaştırıcı özellikleri vardır (Banwell ve McCash 1996). Taşıdıkları yüksek enerji düzeyi nedeniyle yaşayan hücrelere zarar verirler.

2.3 Molekül Titreşim Spektroskopisi

Moleküllerin elektromanyetik dalgalarla etkileşmesini inceleyen spektroskopiye moleküler titreşim spektroskopisi denir (Özer, 2016). Başka bir deyişle: spektroskopi elektromanyetik ışımının ve bazı parçacıkların bir cisim tarafından; absorblanması, saçılması, yansıtılması veya salınması ile ilgilenen bilim dalıdır. Spektroskopi çalışmaları bir yandan molekülün yapısal özelliklerini öğrenmemizi sağlayan molekül simetrisi, bağ uzunlukları, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgi verirken, diğer bir yandan da elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler gibi molekülün elektronik özellikleri hakkında da bilgi vermektedir (Chang, 1971).

Bir molekülün toplam enerjisi; moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi ve molekülün dönmesinden kaynaklanan dönme enerjisi olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisini aşağıda verilen denklem (2.2) ile hesaplarız.

$$E = E_e + E_t + E_d \quad (2.2)$$

Burada verilen E_e bağ ve atom elektronlarının hareketinden kaynaklanan enerji, E_t molekülün atomlarının titreşiminden kaynaklanan enerji, molekülün kütle merkezi etrafında dönmesi sonucu oluşan enerji ise E_d 'dir (Erbölükbaş Özel, 1996).

Elektromanyetik ışımının moleküller tarafından soğurulması kuantum ilkesine dayanır. Kuantum teorisine göre; bir molekül her enerji değerine değil, ancak bir seri kuantalanmış enerji değerine sahip olabilir. Elektromanyetik alanda bulunan bir fotonun enerjisi E_{foton} , bir molekül tarafından soğurulabilir veya salınabilir. Elektromanyetik ışınının madde tarafından soğurulması veya salınması moleküllerin farklı enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur. Bu durumda molekülün dönme, titreşim veya elektronik enerjisi ΔE kadar değişebilir (Ivamoto, 1981). Maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesinden sonra madde tarafından soğurulan veya açığa çıkan enerji şöyle gösterilir:

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.3)$$

h : Planck sabiti ($6.62607015 \times 10^{-34}$ J·s)

ν : Elektromanyetik dalganın frekansı

E_2 = Üst titreşim seviyesinin enerjisi (joule)

E_1 = Alt titreşim seviyesinin enerjisi (joule)

ΔE : İki enerji seviyesi arasındaki fark (joule)

Molekül enerji kazanıyorsa ΔE pozitifdir ve bir foton soğurulur. Molekül enerji kaybediyorsa ΔE negatifdir ve bir foton salınır (Colthup ve diğ. 1990).

2.4 Molekül Titreşim Türleri

N atomlu bir molekül $3N$ tane serbestlik derecesine sahiptir. Bu molekül lineer (düzlemsel) olmayan bir molekül ise molekülün üç eksen boyunca ötelenme ve dönme serbestlik derecelerini toplam titreşim modundan çıkarmak gerekmektedir. Bu durumda geriye $3N-6$ tane normal titreşim serbestlik derecesi kalır. Eğer molekül lineer ise üç eksen boyunca ötelenme ve moleküler bağa dik iki eksen boyunca

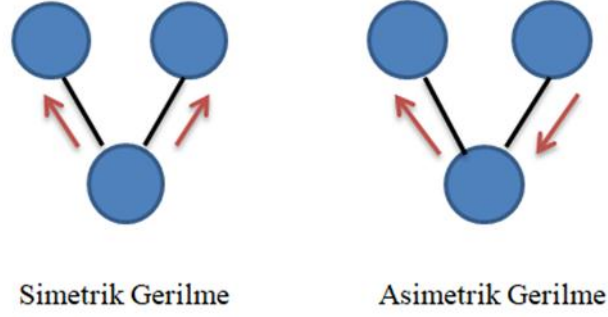
dönme serbestlik derecelerini çıkarttığımızda $3N-5$ tane titreşim serbestlik derecesi kalır (Stuart, 2005). Her serbestlik derecesine bir titreşim kipi (normal titreşim) karşılık gelir.

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, $N-1$ tane bağ oluşturur. $3N-6$ titreşimden $N-1$ tanesi açılı gerilme (stretching) titreşimi, $N-2$ tanesi açılı bükülme (bending) titreşimi, geri kalan $N-3$ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir (Jamroz, 2014). $3N-5$ titreşime sahip olan moleküllerde ise $2N-4$ tanesi açılı bükülme titreşimi, geriye kalan $N-1$ tanesi de bağ gerilme titreşimidir (Duru, 2017). Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri dörde ayrılır:

1. Gerilme titreşimi;
 - Simetrik gerilme
 - Anti simetrik (asimetrik) gerilme
2. Açılı bükülme titreşimleri;
 - Makaslama
 - Sallanma
 - Dalgalanma
 - Kıvrılma
3. Düzlem dışı açılı bükülmesi
4. Burulma

2.4.1 Gerilme Titreşimi (Stretching)

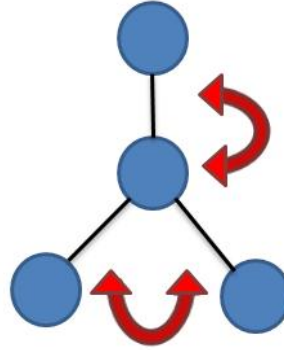
İki atom arasında kimyasal bir bağ varsa titreşim hareketinden bahsedebiliriz. Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denilir. Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısalması hareketine simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısalma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi adı verilir (Aslantatar, 2013). Gerilme titreşimleri v ile gösterilir. Şekil 2.3' de simetrik ve asimetrik gerilme biçimleri gösterildi.



Şekil 2.3: Simetrik ve Asimetrik Gerilme.

2.4.2 Açık Bükülme Titreşimleri (Bending)

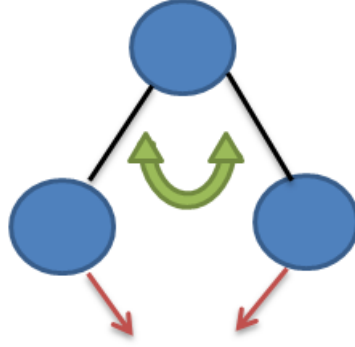
Açık bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Açık bükülme titreşimleri dört tiptir: Makaslama (scissoring), sallama (rocking), dalgalanma (wagging), kıvrılma (twisting). δ ile gösterilir. Şekil 2.4’de açık bükülme titreşimi gösterildi.



Şekil 2.4: Açık bükülme titreşimi.

2.4.2.1 Makaslama (Scissoring)

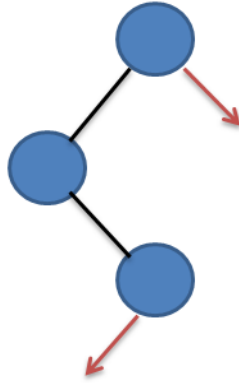
İki bağ arasındaki açının simetrik olarak büyüyüp küçülmesiyle meydana gelen açık bükülme titreşimidir. Yer değiştirme vektörlerinin bağla aynı doğrultuda ve aynı noktaya doğru olan hareketini gösterir (Tanboğa Korkmaz, 2015). δ_s ile gösterilir. Şekil 2.5’de makaslama titreşimi gösterildi.



Şekil 2.5: Makaslama Titreşimi.

2.4.2.2 Sallanma (Rocking)

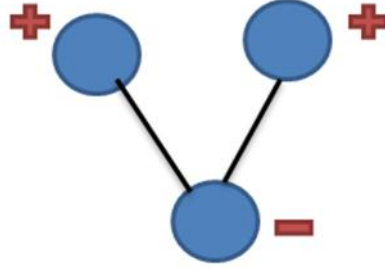
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. Bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Bükülme esnasında atomlar arasındaki bağ açısı değişmez, sabit kalır. ρ ile gösterilir. Şekil 2.6' da sallanma titreşimi gösterildi.



Şekil 2.6: Sallanma Titreşimi.

2.4.2.3 Dalgalanma (Wagging)

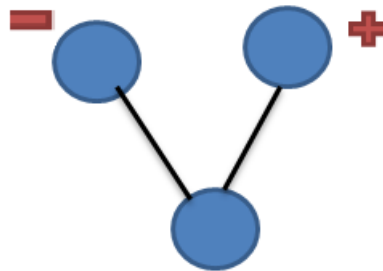
Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda ve düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesi sonucunda dalgalanma titreşimi oluşur. Dalgalanma titreşimi ω ile gösterilmektedir. Şekil 2.7’ de dalgalanma titreşimi gösterildi.



Şekil 2.7: Dalgalanma Titreşimi.

2.4.2.4 Kıvrılma (Twisting)

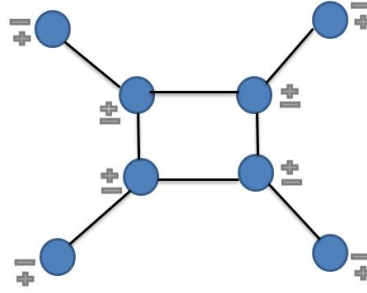
Lineer olmayan molekülde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir, t ile gösterilir. Şekil 2.8’ de kıvrılma titreşimi gösterildi.



Şekil 2.8: Kıvrılma Titreşimi.

2.4.3 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (out of plane angle bending)

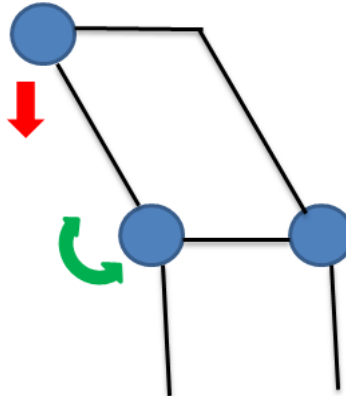
En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem Dışı Açı Bükülmesi γ ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür. Bu hareket biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinmektedir (Kalyoncu, 2010). Şekil 2.9’ da düzlem dışı açı bükülme titreşimi gösterildi.



Şekil 2.9: Düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi.

2.4.4 Burulma (Torsion)

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişimine neden olan titreşim hareketidir. Burulma titreşimi “ τ ” ile gösterilir. Şekil 2.10’da burulma titreşimi gösterildi.



Şekil 2.10: Burulma titreşimi.

2.5 Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinde, kızılötesi ışını soğurarak moleküllerin titreşim enerjisi uyarılır ve titreşime enerji geçişi yaptırılır. Bu spektroskopi yöntemiyle, moleküller üzerine kızılötesi bölgede bulunan tüm frekansları içeren bir elektromanyetik dalga yollanır ve moleküllerden geçen ışınım incelenir. Bu yöntemle soğurulan frekanslar saptanır. Bantların çıktığı dalga boyu, atomların kütlelerine, bağların kuvvet sabitlerine ve atomların geometrilerine bağlıdır. Geçen ışığın şiddeti dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilmesi ile kırmızı-altı spektrumu elde edilmiş olur. Molekül tarafından soğurulan yakın kızılötesi bölgesindeki ışınlar molekülün titreşim ve dönüş enerjilerini, uzak kızılötesi bölgesindeki ışınlar ise dönüş enerjilerini etkiler. Orta kızılötesi bölgesinde titreşim-dönüş enerji değişiklikleri sonucunda bantlar gözlenmesine rağmen, bu bölgedeki ışınların sadece molekülün titreşim enerjisini etkilediği düşünülebilir. Kızılötesi ışınımın enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekülün geometrik şekline bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kızılötesi soğurma bandı olarak görünen titreşimler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerini değiştirmektedirler (Erdik, 1998).

IR spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bir sistem yayınladığı frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir (absorblayabilir). Kızılötesi ışınları soğurabilen moleküllere 'Infrared aktif moleküller' adı verilir. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller kızılötesi ışınını soğurur ve infrared spekturumu verirler. Homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküllerde dipol moment değişimi olmadığı için kızılötesi ışınını absorplayamazlar (Kalyoncu, 2010).

Kızılötesi spektroskopisinde genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Dalga sayısı, hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, kızılötesi spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir. Aşağıda verilen denklemlerde, dalga boyu, frekans ve ışık hızı arasındaki ilişkiler verilmiştir.

$$\lambda\nu = c \quad (2.4)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \rightarrow \text{Dalga boyu} \quad (2.5)$$

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \rightarrow \text{Dalga sayısı (cm}^{-1}\text{)} \quad (2.6)$$

$$\omega = 2\pi\nu \rightarrow \text{Açısal frekans} \quad (2.7)$$

Moleküllerde kızılötesi ışınımı soğurmalarını klasik ve kuantum mekaniksel teoreminin bir arada düşünüldüğü bir yaklaşımla açıklamak mümkündür (Coleman, 1993). Bu yüzden aşağıda klasik ve kuantum mekaniksel harmonik osilatör modellerinden bahsedeceğiz.

2.5.1 Klasik Harmonik Osilatör modeli

Klasik harmonik salıncı modeli, kuvvet sabiti k olan bir yayın ucuna bağlanmış m kütleli bir parçacıktır. Hareketi belirleyen Hooke Yasasıdır (Griffiths, 2010).

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (2.8)$$

Burada; k : Bağı kuvvet sabiti (Nm^{-1}). (k ; atomların kütesine, elektronegatifliğine, bağı uzunluğuna ve bağı gücüne bağı olarak değişir.) Newton'un 2. Yasasına göre; bir cisim üzerindeki net kuvvet, cismin kütesi ile ivmesinin çarpımına eşittir. Denklem (2.9)'da bu gösterilmiştir.

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2.9)$$

olarak bulunur (sürtünme yok sayılıyor). Hooke Yasası ve Newton'un 2. Yasasını birbirlerine eşitlersek Denklem (2.10)'u elde ederiz.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (2.10)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (2.11)$$

Burada $\frac{k}{m}$ 'nin değeri her zaman pozitif olduğu için $w^2 = \frac{k}{m}$ olacak şekilde bir w niceliği tanımlayabiliriz. $w = \sqrt{\frac{k}{m}}$ eşitliğini denkleme yerleştirdiğimizde, sürtünmesiz yatay düzlemde bir doğru boyunca titreşim hareketi yapan kütle-yay sisteminin hareket denklemi Denklem (2.12)'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + w^2x = 0 \quad (2.12)$$

m_1 ve m_2 kütleli iki atoma sahip bir sistemi ele alalım. Burada indirgenmiş kütle μ_i :

$$\mu_i = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \quad (2.13)$$

olarak yazılır. Şimdi yukarı bulduğumuz $w = \sqrt{\frac{k}{m}}$ açısal momentumunu m_1 ve m_2 kütleli iki atoma sahip bir sisteme entegre edelim. İndirgenmiş kütlesi μ_i olan basit titreşim hareketi yaptığı kabul edilen bir sistemin Hooke yasasına göre titreşim frekansı şöyle olur;

$$\nu = \frac{w}{2\pi} \quad (2.14)$$

Burada, w açık bir şekilde yazılırsa frekans ifadesi;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.15)$$

olarak yazılır. IR spektroskopisinde kullanılan birim, dalga sayısı olduğundan frekansın bu birimden verilmesi daha uygundur. Dalga sayısı denklem (2.16) daki gibi hesaplanır.

$$\mathcal{k} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.16)$$

2.5.2 Kuantum Mekaniksel Harmonik Osilatör

Şekil 2.11’de verildiği gibi iki atomlu bir molekülün basit harmonik osilatör gibi davrandığı kabul edilirse; titreşim enerjisi, Schrödinger dalga denklemi çözümünden bulunur.



Şekil 2.11: İki atomlu bir molekül sistemi.

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2 d^2}{2m dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.17)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = 0 \quad (2.18)$$

Bu, kutudaki parçacık için yazılan bağıntıdaki gibi sabit değildir dolayısıyla sinüs ve kosinüs fonksiyonları çalışmaz.

DENEME: $f(x) = e^{-\alpha x^2/2}$ (Gauss fonksiyonu)

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\alpha e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} + \alpha^2 x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} = -\alpha f(x) + \alpha^2 x^2 f(x) \quad (2.20)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \alpha f(x) - \alpha^2 x^2 f(x) = 0 \quad (2.21)$$

$$a = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad a^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \quad (2.22)$$

$$E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.23)$$

ifadeleri kullanılırsa orijinal diferansiyel denklem elde edilir. Bu sayede bir öz değer ve öz fonksiyonu bulmuş olduk. Daha önce verilen bağıntılar tekrar kullanılırsa;

$$w = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ veya } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_i}} \quad (2.24)$$

$$E = \frac{1}{2} \hbar w = \frac{1}{2} \hbar \nu \quad (2.25)$$

Dalga fonksiyonunu normalize edelim. Burada N; normalizasyon katsayısıdır.

$$\psi(x) = Nf(x) = Ne^{-\alpha x^2/2} \quad (2.26)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad (2.27)$$

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 1 \quad (2.28)$$

$$N = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.29)$$

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2/2}, \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar w = \frac{1}{2} \hbar \nu \quad (2.30)$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad E_1 = \frac{3}{2} \hbar \nu \quad (2.31)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (4\alpha x^2 - 2) e^{-\alpha x^2/2}, \quad E_2 = \frac{5}{2} \hbar \nu \quad (2.32)$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{\sqrt{48}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (8\alpha^{3/2} x^3 - 12\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}, \quad E_3 = \frac{7}{2} \hbar \nu \quad (2.33)$$

$$a = \left(\frac{km}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (2.34)$$

$$E_n = (n + 1/2) \hbar w \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.35)$$

Bu ifadeye n sıfırdan itibaren tüm sayıları alabilen kuantum sayısıdır. $\Delta \nu = \pm 1$ geçiş kuralı olmak üzere titreşim enerjisi:

$$E_{tit} = (n + 1/2) \hbar w \quad (2.36)$$

Taban durumunda ($n=0$) titreşim enerjisi $E_{tit} = 1/2 h\nu$ olup, sıfır nokta enerjisidir. Dönme enerjisinin en küçük değeri de sıfırdır, fakat en küçük titreşim enerjisi $E_{tit} = 1/2 h\nu$ olup, mutlak sıfırda iken bile sıfır değildir. Bu durum Heisenberg belirsizlik ilkesine de uymaktadır (Yurdakul, 2010).

2.5.3 Kızıl Ötesi Işınlarnın Soğurulması

Molekülün titreşim hareketi sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçülür, bu yüzden iki atom arasında elektrik alan meydana gelir. Bu titreşim, kızılötesi ışınının elektriksel alanına uyunca, ışın soğurulur. Böylece molekülün yük dağılımı ve dolayısıyla dipol momentini değiştirir. Dipol momentini değişimi sonrasında ise kızılötesi spektrumun gözlenmesi kaçınılmaz olur.

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.37)$$

Denklem (2.37) deki durum gerçekleştiğinde kızılötesi ışın soğurulur. ψ_n^* ve ψ_m titreşimsel dalga fonksiyonlarıyla gösterilen, üst enerji seviyesi n ve alt enerji seviyesi m arasındaki geçiş ele alındığında, geçiş elektrik dipol momentini integrali μ_{nm} :

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.38)$$

olarak yazılır. Burada:

μ_{nm} : m 'den n 'ye elektriksel geçiş dipol momentini,

ψ_n^* : Üst titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonunun eşleniği,

ψ_m : Alt titreşim enerjisine ait dalga fonksiyonu

$d\tau$: Hacim elemanıdır.

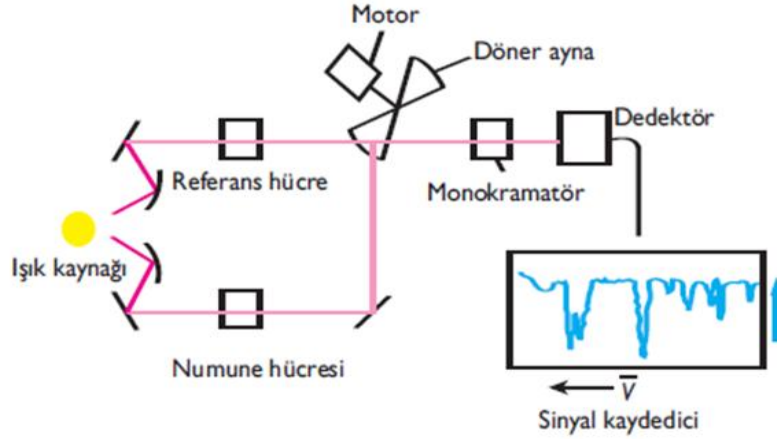
Dipol moment sıfırdan farklı ise enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelir. Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ orantılı olduğu için $\mu_{nm} = 0$ ise geçiş yasaktır. Bu nedenle IR spektroskopisinde molekülün herhangi bir titreşimin gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

Titreşim hareketi sırasında net dipol momentinde bir değişme olmayan yukarıda bahsettiğimiz homonükleer moleküller ve simetrik moleküller IR ışınlarını soğuramazlar.

Bazen ise spektrumda gözlenen soğurma bandlarının sayısı beklenenden daha az sayıda olabilir. Bunun nedeni 4000-400 cm^{-1} kesimi dışında kalan titreşim dalga sayıları, gözlenemeyecek kadar zayıf titreşim bandları, birbirine çok yakın titreşimler, yüksek simetriye sahip moleküllerde aynı frekansta pek çok soğurma sonucu oluşan dejenere bantlar ve moleküler dipolde yeteri kadar değişim olmaması yoluyla belli titreşimlerin kızılötesi bölgesinde oluşamaması durumudur (Yılmaz, 2007).

Kızılötesi spektrumları alınırken, sağladığı avantajlar nedeniyle Fourier dönüşümlü spektrometreler (FT-IR) tercih edilmektedir. FT-IR yönteminde her dalgaboyu tek tek tarama gerektirmez. Böylece yarık veya prizma kullanılmadığından, duyarlılık değişmez ve yüksek ayırmalı spektrum birkaç saniyede kaydedilir (Woodward, 1972).

Infrared spektroskopi cihazı; ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve ışık kaynağından oluşur. Işık kaynağından ayrılan ışın bölücü bir aynaya gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansyarak ışın bölücü aynaya geri gelir. Buradan da malzemenin üzerine gelirler. Başlangıçta malzeme ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın artık monokromatik yapıdadır. Işın malzeme ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür. Dedektör yardımıyla kaydedilen sinyaller bilgisayarlar vasıtası ile kaydedilir ve IR spektrumu elde edilmiş olur (Bayrakdar, 2015). Şekil 2.12’de IR spektrometrenin çalışma prensibi şematik olarak gösterildi.



Şekil 2.12: Kızıl ötesi spektrometre şematik gösterimi.

Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektroskopisi en yaygın olarak kullanılan metottur. Organik bileşiklerin yapısında fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Değişik fonksiyonel grupların neden olduğu çeşitli absorpsiyon bandlarının saptanması, IR spektrumlarının değerlendirilmesinin temelini teşkil eder. Kızılötesi ışınların moleküller için en kullanışlı bölgesi 2-15 mikron arası olup, dalga sayısı ($5000-666\text{ cm}^{-1}$) olarak ifade edilir (Gümrükçüoğlu ve Kocaokutgen, 1989). Moleküllerin kızıl ötesi absorpsiyon bantlarında iki bölge tanımlanır:

- Infrared bölgesinin $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesi,
- Infrared bölgesinin $1300-650\text{ cm}^{-1}$ bölgesi parmak izi bölgesidir.

Bir bileşiğin fonksiyonel grupları (yapısal bağları), kızılötesi ışının belirli frekanslarını soğurur, diğerlerini ise soğurmaz. İşte kızılötesi spektroskopisinin temeli bu soğurma farklarından kaynaklanan spektrumlara dayanmaktadır. Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Bu frekanslara “grup frekansları” denir. Bunlar molekülün normal titreşimlerini oluştururlar. Grup frekansları sayesinde moleküldeki herhangi bir fonksiyonel grubun varlığını veya yokluğunu saptayabiliriz (Beşergil, 2015). Bu yüzden deneyler yapıldıktan sonra, numunenin kızılötesi spektrumundaki soğurma

bantlarındaki frekanslar ile fonksiyonel grupların frekansları karşılaştırılır. Bu sayede numunede bulunan fonksiyonel grupların varlığını tespit ederiz. Aşağıda bazı fonksiyonel gruplara ait yaklaşık soğurma bölgeleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı fonksiyonel grupların frekansları (Beşergil, 2015).

GRUP	TİTREŞİM DALGA SAYISI (cm ⁻¹)	GÖSTERİM
-O-H gerilme	3640 – 3600	v(OH)
-N-H gerilme	3500 – 3380	v(NH)
-C-H gerilme (Aromatik Halkalarda)	3100 – 3000	v(CH)
-C-H gerilme	3000 – 2900	v(CH)
-CH ₃ gerilme	2962±10 – 2872±5	v(CH ₃)
-CH ₂ gerilme	2926±10 – 2853±10	v(CH ₂)
-C≡C gerilme	2260 – 2100	v(CC)
-C≡N gerilme	2200 – 2000	v(CN)
-C=O gerilme	1800 – 1600	v(CO)
-NH ₂ bükülme	1600 – 1540	δ(NH ₂)
-CH ₂ bükülme	1465 – 1450	δ(CH ₂)
-CH ₃ bükülme	1450 – 1375	δ(CH ₃)
C-CH ₃ bükülme	1150 – 850	ρ(CH ₃)
-S=O gerilme	1080 – 1000	v(SO)
-C=S gerilme	1200 – 1050	v(CS)
-C-H düzlem dışı açı bükülme	650 – 800	γ(CH)

2.6 Mor ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi, dalga boyu aralığı olarak morötesi ve görünür ışık bölgelerini kapsayan, organik moleküllerin, iyon veya komplekslerin tanımlanmasında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli bir ışın demetinin, bir örnekten geçirildikten veya bir örneğin yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışın şiddetindeki azalmaya bağlı olarak soğurmanın (absorpsiyonun) artmasına dayanır. Örnekten geçen veya yansıyan ışınlar her bir molekül tarafından kendine

özgü bir dalga boyu ile soğurulduğu için referans spektrumlar ile molekül tayini gerçekleştirilir.

Bu spektroskopi türü UV-Vis ışınlarının molekül tarafından absorpsiyonuna dayandığından “moleküler absorpsiyon spektroskopisi” olarak da adlandırılır. UV-Vis ışığın absorpsiyonu molekülü oluşturan atomların bağ elektronları ile ilgilidir. Işık absorplandıktan sonra moleküllerin bağ elektronları uyarılır. Çünkü UV-Vis ışınlarının enerjileri moleküllerin dış tabaka elektronlarının enerji seviyesindedir. Böylece uygun enerjiyi alan dış tabaka elektronları kısa bir süreliğine karşı bağ orbitallerine geçerler. Bu olaya “ışının absorplanması” denir. Işının absorplanması sonucunda molekülün enerjisi kısa süreliğine artmıştır. Ancak bu hal kararlı bir hal olmadığından molekül tekrar temel hal enerjisine döner. Bir molekül, UV-Vis ışınını absorpladığı zaman elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjisi de değişebilir. Bu nedenle moleküler spektrum, atomik spektrum gibi basit olmayıp, hem karmaşık hem de geniş bantlar şeklindedir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

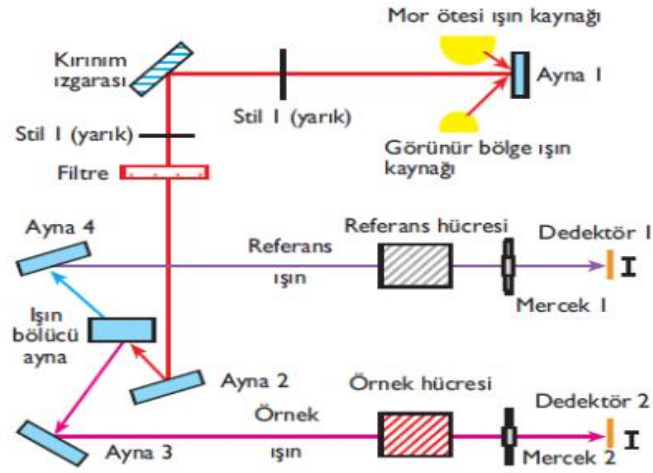
UV bölge, kapsadığı dalga boyuna bağlı olarak iki bölgeye ayrılır. Elektromanyetik radyasyonun 200-400 nm dalga boyundaki ışınları içeren bölgesine Yakın UV bölgesi adı verilirken, 10-200 nm dalga boylarını içeren bölgeye ise Uzak (Vakum) UV denir. 10-200 nm dalga boylarındaki ışınlar havada bulunan oksijen tarafından absorplandığı için, bu bölgede özel düzenekler yardımı ile ve havadan arınmış ortamda (vakumda) çalışıldığı için bu bölgeye Vakum UV adı verilmektedir.

Görünür Bölge sınırları ise, 400-780 nm dir. UV-Vis cihazları genellikle 200-800 nm arasında çalışan cihazlardır. Aletlerde, farklı dalga boylarında ışınım elde etmek için görünür ve UV bölgeleri için farklı tipte ışık kaynağından yararlanılmaktadır. Gelişmiş spektrometreler, her iki tipteki ışınım kaynağına da sahiptirler ve frekansı düzgün ve otomatik olarak değiştirirler. Sonuçta gönderilen ışınım demeti arasından absorblanan ışınım veya ışınım demetleri alet tarafından detektör aracılığıyla duyarlı bir biçimde saptanır ve spektruma (absorbans bantı

olarak) aktarılırlar. Işığın dalga boyu veya frekansına karşı, absorpsiyon miktarının ya da diğer bir deyişle absorbans ve transmittans arasındaki ilişkinin grafiğe geçirilmesine “absorpsiyon spektrumu” denir. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır. Absorpsiyon spektrumuna bakarak molekülün yapısı tayin edilir.

2.6.1 Mor ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışma Prensibi

Işık kaynağından çıkan ışın, 1. aynadan yansdıktan sonra, 1. yarıktan, kırınım ızgarasından ve tekrar 2. yarıktan geçtikten sonra filtreye gelir. Filtreden çıkan ışın, 2. aynadan yansyarak ışın bölücü aynaya gelir. Işın burada tüm özellikleri aynı olan iki eşit ışına ayrılır. Bu ışınlardan biri referans hücreden diğeri ise örnek hücrenden geçerek mercekler tarafından detektöre odaklanır. Maddenin belli bir frekansta absorpsiyon yapması sonucu, maddeden ve referanstan geçen ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek, ekranda absorpsiyon bandı olarak görülür. Şekil 2.13’de UV-Vis spektrometresinin çalışma prensibi şematik olarak gösterildi.



Şekil 2.13: UV-Vis Spektrometresinin şematik gösterimi.

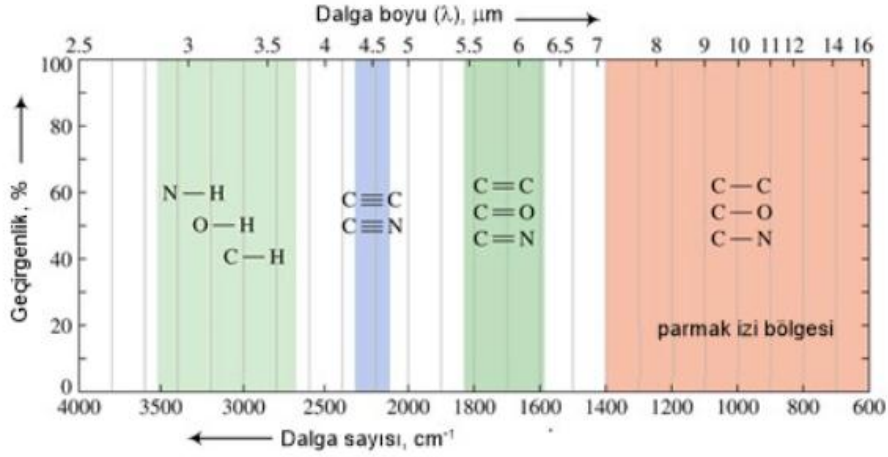
2.6.2 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Işınlarnın Soğurulması

Elektronun uyarılması için gerekli olan enerji molekül tarafından absorplanınca UV-Vis cihazı yardımı ile bu absorpsiyon UV-Vis spektrumu halinde kaydedilir. Dalga boyuna karşı absorpsiyon şiddeti olarak çeşitli birimlerle (absorbans, transmittans, vb.) çizilen bu spektrumlar bir absorpsiyon çizgisi şeklinde olmayıp absorpsiyon bandı olarak gözlenir. Bunun sebebi, temel ve uyarılmış hallerdeki elektronik enerji seviyelerinin her birinin titreşim ve dönme enerji düzeylerini de kapsamasıdır. Elektronik uyarılma sırasında titreşim ve dönme enerji seviyelerinde de uyarılma meydana geldiğinden absorpsiyon çizgisi olarak beklenen elektronik uyarılma genişleyerek absorpsiyon bandına dönüşür.

Molekül uygun ışını absorpladığında bir “elektronik geçiş” söz konusu olduğundan bu spektroskopiye “elektronik spektroskopi” de denir. Molekülün yapısında π bağları veya ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduğunda alınan spektrumda bu elektronların geçişlerine karşılık bazı absorpsiyon bandları gözlemlenir. Bu nedenle UV-Vis spektroskopisine “çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çifti spektroskopisi” de denir. Molekülde çok sayıda elektronik enerji seviyesi ve onlara eşlik eden titreşimsel ve rotasyonel enerji seviyeleri bulunduğundan elde edilen spektrumlar bandlar şeklindedir. Özetle; yapılarında çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri bulduran C=O, C=C, C=N, CHO, CN, NO₂ gibi kromofor gruplar taşıyan moleküllerin UV-Vis spektrumları bir veya birden çok absorpsiyon bandı verir. Bu absorpsiyon bandlarına bakıldığında absorbanslar ölçülerek ilgili kromofor grubu taşıyan molekülün kantitatif tayini yapılabilir. Organik moleküllerin olduğu kadar inorganik moleküllerin de UV-Vis absorpsiyon spektrumları alınabilir. Işının absorplanması olayı iki tür bileşikte de aynıdır, ancak farklı teorilerle açıklanır.

Moleküldeki herhangi bir fonksiyonel grubun varlığını veya yokluğunu saptamaya olanak veren frekanslara "grup frekansları adı verilir. Grup frekansları, gruptaki atomlardan birinin veya her ikisinin birden diğer titreşimlerden etkilenmesiyle değişebilir. Fakat bu tür etkileşimler çoğu zaman zayıf olduğundan, bir fonksiyonel grubun absorpsiyon pikinin gerçekleştiği nokta bir tek frekans değeri yerine frekans aralığı ile verilebilir. Literatürde, çeşitli fonksiyonel grupların

absorblandıkları frekans aralıkları "ilişki çizelgesi" şeklinde bir araya getirilmiştir. İlişki çizelgesi bir molekülde hangi fonksiyonel grupların olabileceği konusunda tahmin yapmayı sağlar (Beşergil, 2015). Şekil 2.14'de IR spektra ilişki çizelgesi verildi.



Şekil 2.14: IR Spektra İlişki Çizelgesi (Beşergil, 2015).

UV-Vis absorpsiyon spektrumunda x ekseninde genellikle dalga boyu (nm olarak), y ekseninde ise numuneye gönderilen ışının absorplanma miktarını temsil eden absorbans değeri bulunur. Işın kaynağından gelen ışının bir kısmı çözültedeki moleküller tarafından absorplandığından çözültiden geçen ışının şiddetinde azalma olur. Bu azalma Beer Kanunu ile ifade edilir. Beer Kanunu denklem (2.39) daki formülasyonla gösterilir.

$$T = \frac{I}{I_0} \rightarrow \text{Geçirgenlik} , \quad (2.39)$$

burada, I_0 ; radyasyonun örneğe çarpmadan önceki şiddeti, I ise radyasyonun örneğe çarptıktan sonraki şiddetidir.

$$\text{Absorbans} = -\log_{10} T \quad (2.40)$$

$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.41)$$

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı (L/mol/cm)

c : çözelti konsantrasyonu (mol/L)

d : ışığın çözelti içinde katettiği yol (cm)

2.6.3 Morötesi ve Görünür Bölge (UV-Vis) Soğurma Türleri

UV-Vis spektroskopisi, bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. UV-Vis bölgesindeki geçişler:

1. π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde),
2. d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde),
3. Yük aktarım geçişleridir (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde).

σ ve π elektronları, çeşitli atomik orbitallerin birleşerek oluşturdukları σ ve π bağlarında bulunurlar. Her σ ve π bağını oluşturan atomik orbitaller aynı zamanda σ^* ve π^* karşı bağ orbitalleri de meydana getirirler. π elektronları, çift ya da üçlü bağlarda bulunur ve σ bağlardan daha zayıftır. σ elektronları, çoklu bir bağın en kuvvetli elemanıdır. Tek ya da çoklu bağlarda bulunur. Bir molekülde bağ yapımına katılmayan (eşlenmemiş) elektronlar n elektronu olarak isimlendirilir. Bu elektronlar bağ yapmadıkları için karşı bağ orbitaline de sahip değillerdir. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır. Bunlar:

- $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri
- $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri
- $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti bağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. C-C ve C-H bağlarına ait σ elektronları bu tür geçişler yapar.

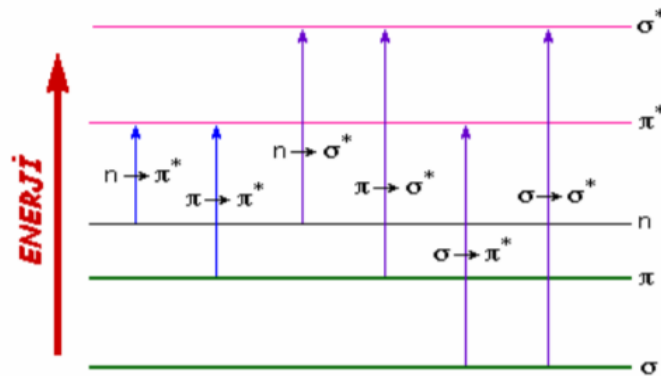
$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Hetero atom taşıyan doymuş bileşiklerde gözlenen geçişlerdir. Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişe ait absorpsiyonlar çok zayıf olduğundan genellikle kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu zaman gözlenemezler. Çünkü $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri oldukça şiddetlidir.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Doymamış bileşiklerde gözlenen geçişlerdir.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Hetero atomlu doymamış bileşiklerin gösterdiği geçişlerdir. Bu geçiş daima spektrumun en sağında gözlenen geçiştir.

σ , π , n , σ^* ve π^* orbitallerinin enerji düzeyleri ve bu orbitaller arasında gözlenebilecek elektronik geçişler Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Moleküllerdeki elektronik geçiş türleri (Tanak, 2010).

2.7 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

2.7.1 Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri

NMR Spektroskopisi, bazı atom çekirdeklerinin kendi eksenleri etrafında dönen küçük bir miktarda gibi hareket etmeleri esasına dayanır. Atom çekirdeği pozitif (+) yüklüdür. Çekirdek kendi eksenini etrafında dönmekte, (+) yük de bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket etmektedir. Bu harekete spin hareketi denir. Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanan açılal momentumu vardır. Spin hareketi sonucunda eksen boyunca manyetik bir dipol ve bir manyetik alan meydana gelir. Oluşan dipolün büyüklüğü nükleer manyetik moment (μ), yükün açılal momentini ise spin kuantum sayısı (I) olarak belirtilir. Bir elementin NMR ile incelenebilmesi için, manyetik momentini sıfırdan farklı ($\mu \neq 0$) ve spin kuantum sayısı sıfırdan büyük ($I > 0$) olmalıdır. Atom çekirdeğinin spin kuantum sayısı, çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir.

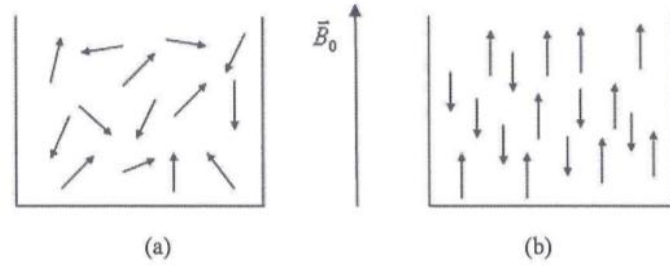
Spin sayısı çekirdekteki nötron ve protonlara bağlı olarak 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 olabilir. $I=0$ ise spin yoktur. Bir çekirdekte proton ve nötronların kendi spinleri vardır ve çekirdeğin spin sayısı (I) bu spinlerin toplamıdır. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir.

Proton sayısı (p) ve nötron sayısı (n) ile I arasında bazı kurallar vardır.

1. Atomdaki nötron ve proton sayısı toplamı (kütle numarası) = $p + n =$ çift sayı ise;
 - a. $p =$ tek sayı ve $n =$ tek sayı olabilir. Bu durumda, $I=1,2,3,\dots$ gibi bir tam sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel olmayan yük dağılımı gösterirler. Örneğin, ^{14}N , ^2H (2D) için $I=1$ dir.
 - b. $p =$ çift sayı ve $n =$ çift sayı olabilir. Bu durumda, $I=0$ olur. Bu tür çekirdeklere tanecikler birbirinin aksi yönünde dönerler. Bu çekirdeklerin spin ve manyetik özellikleri yoktur ve NMR spektroskopisinde aktif değildir. ^{12}C , ^{16}O gibi.
2. $p + n =$ tek sayı ise, $I=1/2$ veya tek katları $3/2, 5/2, \dots$ gibi bir sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel bir yük dağılımı gösterirler ve manyetik özellikleri vardır. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P gibi.

$I=1/2$ olduğu için en çok ^1H ve ^{13}C atomlarının NMR ölçümleri yapılır.

Nükleer spinler bir magnetik alana (B_0) konulduğunda enerji hallerine uygun olarak yönelirler; yönelmelerindeki etkiye Zeeman Etkisi denir. Bir dış magnetik alan bulunmadığı takdirde nükleer spinlerin dağılımı rastgeledir. Bir dış alanın uygulanması, uygulanan alan içinde paralel ve antiparalel nükleer magnetik momentler oluşmasını sağlar (Beşergil, 2015). Şekil 2.16 a'da manyetik alan uygulanmadan önce rastgele dağılan manyetik momentler, b'de ise manyetik alan uygulandıktan sonra oluşan paralel ve anti paralel manyetik momentler gösterildi.



Şekil 2.16: a) Manyetik alan uygulanmadan önce rastgele dağılan manyetik momentler. b) Manyetik alan uygulandıktan sonra oluşan paralel ve anti paralel manyetik momentler (Öner, 2015).

Spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekler manyetik alana yerleştirildiklerinde farklı enerji seviyelerine sahip olacak şekilde yönelirler. Manyetik moment ve açısal momentum arasındaki ilişki şu şekildedir.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (2.42)$$

$$I = \hbar [l(l + 1)]^2 \quad (2.43)$$

μ : manyetik moment

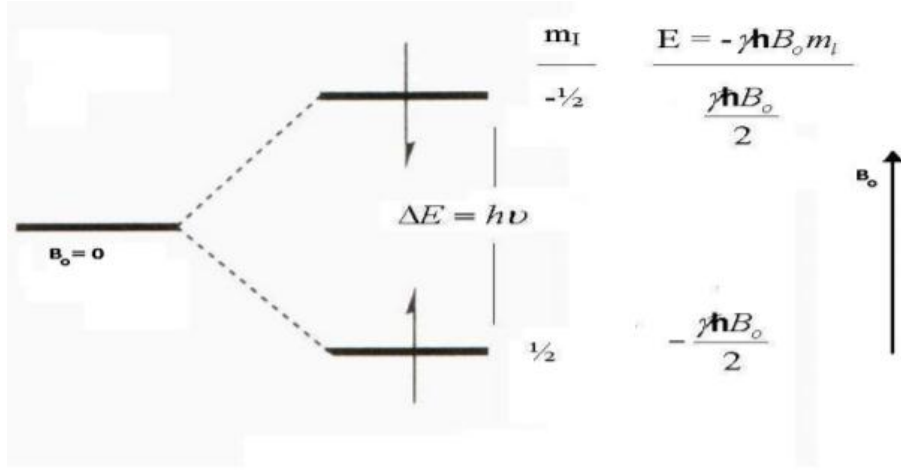
γ : jiromanyetik sabit; her element için farklıdır.

I : açısal momentum

l : spin kuantum sayısı

Protonun içinde bulunabileceği bu farklı enerji seviyeleri manyetik kuantum sayısı ile belirtilir ve $m=2I+1$ formülü ile bulunur. Manyetik kuantum sayıları $+I$ ve $-$

I arasında bulunan tüm değerleri alır. Kuantum mekaniğine göre spin hareketine giren yüklü bir taneciğin açısal momentu kuantalaşmış olup bu açısal momentumun belli bir eksen yönünde $(2I+1)$ bileşeni vardır. Spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir çekirdek için manyetik alanda, $2(1/2) + 1 = 2$ enerji düzeyi oluşur ve 2 tane enerji yarılmaları görülür. Şekil 2.17’de protonun manyetik alanda yönelimi ve iki farklı enerji seviyelerinin gösterimi sergilendi.



Şekil 2.17: Protonun manyetik alanda yönelimi ve iki farklı enerji seviyelerinin gösterimi (Farisoğulları, 2011).

Çekirdeklerin rezonans olabilmesi için, manyetik alana paralel olarak dizilen alt enerji seviyesindeki çekirdeklerin ΔE kadar enerji absorblayarak üst enerji seviyesine çıkması gerekir. Bu enerji elektromanyetik radyasyon olarak absorblanır ve elektromanyetik dalga enerjisinin ΔE kadar olması gerekir. Bu durumda ΔE , plank sabiti (h) ile absorblanan enerjinin frekansının (ν) çarpımına eşittir.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.44)$$

Manyetik moment $\vec{\mu}$ 'nün uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanla etkileşmesi Zeeman etkileştirilmesi olarak adlandırılmaktadır. Kuantum teorisine göre bu Zeeman etkileşmesi Hamiltonyen (\hat{H}) işlemcisi olarak karşımıza çıkmaktadır. $\hat{H} = \vec{\mu}\vec{B}_0$ denkleminde μ eşitliği yerine yazılırsa;

$$\hat{H} = -\gamma B_0 I \quad (2.45)$$

\vec{I} kuantum mekaniksel bir işlemci olarak yorumlanmaktadır. \vec{I} 'nin büyüklüğü $|\vec{I}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ şeklindedir. Uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanı z eksenindedir ve çekirdek spininin z bileşeni $I_z = m_l\hbar$ şeklinde olduğu için,

$$E = -\gamma\vec{B}_0 m_l \hbar \quad (2.46)$$

Hamiltonyene karşılık gelen enerji özdeğeri bulunmuş olur. Bu bağıntı rezonans şartı olan $\Delta E = h\nu$ ile birleştirilirse;

$$\Delta E = h\nu = \hbar\gamma B_0 \quad (2.47)$$

denklem (2.47) bağıntısı bulunur. Buradan çekirdeğin manyetik alandaki rezonans frekansı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2.48)$$

Denklem (2.48)'e Larmor Bağıntısı adı verilir. Burada ν çekirdeğin manyetik alandaki rezonans frekansı, γ çekirdeğe ait jromanyetik sabiti, B_0 da cihazın manyetik alan şiddetini ifade eder. B_0 manyetik alanı istenilen şekilde ayarlanabilir.

2.7.2 Spektroskopi Olarak Nükleer Manyetik Rezonans

NMR, organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. NMR spektroskopisi kullanılarak, organik moleküllerin çekirdeklerinin manyetik yapısı incelenir ve grafik haline getirilir. Bu grafiklerin yorumlanmasıyla organik moleküllerin yapısı hakkında birçok bilgi edinilir (Tüzün, 2006). Bu spektroskopinin diğerlerinden farklılığı iki noktada kendini göstermektedir; çekirdeklerle ilgili olması ve kuvvetli bir manyetik alana ihtiyaç duyulmasıdır.

Genel olarak özetleyecek olursak; analiz edilecek numunenin içindeki hidrojen atomu çekirdeğindeki protonların bir radyo frekans kaynağından gelen belirli frekansta bir elektromanyetik dalga ile karşılaştığında, elektromanyetik dalganın enerjisini absorblaması olayına NMR denir. NMR spektroskopisinde

bulunan absorpsiyon bantlarına "pik", absorpsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafiğe "NMR spektrumu" adı verilir.

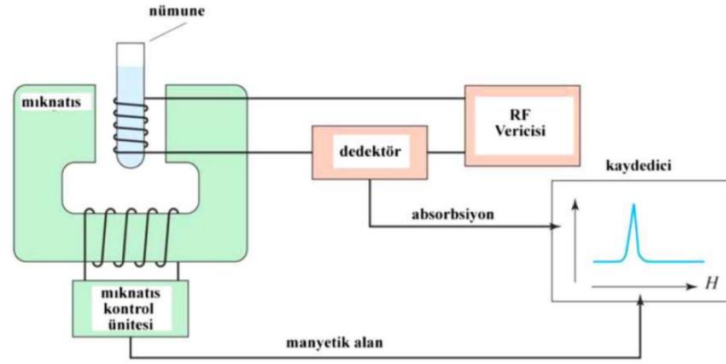
NMR yöntemi kullanılarak, bir çekirdeğin spinine bir dış manyetik alan uygulandığında rezonans oluşur. Rezonans iki farklı enerji seviyesi arasındaki geçiş ile yani alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş sağladığında ortaya çıkar. Bu geçiş için gerekli olan enerjiye "rezonans enerjisi" adı verilir. Rezonans enerjisi, manyetik rezonans görüntüleme ve NMR spektroskopisinde oldukça önemlidir (Tuğrul, 2018).

NMR Spektrometresi, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, homojen ve sürekli dış manyetik alanı oluşturan bir mıknatıs, radyo frekansı alıcısı, radyo frekansı vericisi, integratör, dedektör ve kaydediciden oluşur. NMR spektrometresiyle analizi yapılacak olan numune NMR tüpü içine konularak güçlü bir manyetik alan içerisine yerleştirilir. Manyetik alan şiddeti düşük (1-2 Tesla) olan cihazlarda doğal mıknatıs veya elektromıknatıs kullanılır. Manyetik alan şiddeti 20 Tesla'ya kadar çıkabilen cihazlarda süper iletken elektromıknatıs kullanılır. Bu cihazlar sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihazın kullanım ömrü doluncaya kadar, süper iletkenliğin korunabilmesi için mıknatısın sürekli olarak sıvı helyum 89 sıcaklığında ($4 \text{ }^\circ\text{K} = -269 \text{ }^\circ\text{C}$) tutulması gerekir.

Bir molekül çözelti halindeyse veya sıvıysa doğrudan bir NMR tüpüne konur ve tüp mıknatısın kutupları arasında bulunan ve radyo frekans manyetik dalga vericisinin (RF) ve alıcısının bobinlerinin bağlandığı bölüme yerleştirilerek homojenliğini sağlamak için hava akımı ile hızla döndürülür. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. RF vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafından NMR soğurma piki olarak kaydedilir. Piklerden oluşan NMR spektrumu bize molekül hakkında önemli bilgiler verir. Bunlara örnek verecek olursak;

- Sinyallerin sayısı, kaç farklı çeşit proton olduğunu gösterir,
- Sinyallerin şiddeti, farklı protonlardan kaçar adet olduğunu belirtir,

- Sinyal gruplarının yerlerine bakılarak protonun türü (aromatik, alifatik, vb.) belirlenebilir,
- Sinyal gruplarındaki yarılmalara bakılarak komşu çekirdeklerin yapıları (komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özellikleri gibi) ve çekirdeğin komşu çekirdekler ile etkileşimi incelenir,
- Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu yapılarak, protonların sayıları hakkında bilgi elde edilebilir.



Şekil 2.18: NMR spektrometresinin şematik gösterimi (Merey, 2015).

Geliştirilen çeşitli teknikler (tek boyutlu ve iki boyutlu) yardımıyla, NMR spektroskopisi kullanılarak analiz edilen bir bileşiğin molekül formülü kolaylıkla belirlenebilmektedir. NMR spektrumları iki şekilde alınabilir. Ya sabit manyetik alan şiddetinde frekans değiştirilerek, ya da sabit frekansta alan şiddeti değiştirilerek çekirdeklerin rezonansa gelmesi sağlanır. Böylece rezonans şartı sağlandığında her bir çekirdek farklı frekanslarda veya alan şiddetlerinde rezonansa gelir ve pik olarak kaydedilir. Böylece moleküldeki özellikle H ve C atomlarının kimyasal çevreleri hakkında bilgi elde edilir. Günümüzde yapı aydınlatılmasında çok sıklıkla kullanılan NMR analizleri ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleridir.

Manyetik alan içinde tutulan bir çekirdeğin elektromanyetik ışımayı önemli ölçüde soğurması için, çekirdeğin büyük bir manyetik moment değerine sahip olması gerekmektedir. Elektromanyetik ışımının çekirdek tarafından soğurulmasını arttıran diğer bir faktör de çözeltilinin yoğunluğunu yüksek olacak şekilde ayarlanmasıdır. Bu iki özelliği bir arada taşıyan çekirdeklere örnek olarak ^1H , ^{19}F , ^{31}P atomlarını gösterebiliriz. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik

rezonansa gireceğinden ^1H -NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Organik ve inorganik bileşiklerin yapısında karbon miktarı hidrojen miktarından daha az olduğu için ^{13}C -NMR spektrumu daha sadedir. Yani ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri protonunkinden çok daha geniş bir aralıkta gözlenir (Bayrakdar, 2015).

2.7.3 Manyetik Perdeleme ve Kimyasal Kayma

Daha önce bahsettiklerimizi özetleyecek olursak: Atom numarası veya kütle numarası tek sayı olan bütün atomlar nükleer spine sahiptir. Kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan) ve elektrik yüküne sahip çekirdek (proton, ^1H vb.) kendi manyetik alanını yaratır. Bu dönen protonlar bir dış manyetik alan içine konulduklarında çubuk mıknatıslar gibi davranırlar. Dönen bu protonların kendi manyetik alanları dış alanla ya aynı doğrultuya ya da dış alana tam ters doğrultuya yönelirler. Doğru miktarda enerji içeren bir fotonun absorblanması ile proton manyetik alanının doğrultusu değişir. İki hal arasındaki enerji farkı manyetik alanın gücüyle doğru orantılıdır.

2.7.3.1 Manyetik Perdeleme

NMR spektrometresi çalışma prensibine göre, sabit bir manyetik alan (\vec{B}_0) içerisindeki bir molekülde bulunan bütün protonların aynı radyo frekansında (ν) rezonansa gelerek, tek bir pik şeklinde ^1H -NMR spektrumunda gözlenmesi gerekir. Fakat, gerçekte durum böyle değildir. Bunun sebebi; uygulanan \vec{B}_0 manyetik alanının, moleküldeki protonların çevresindeki elektronların dönüşünden kaynaklanan ve uygulanan alana zıt yönde oluşan ikincil manyetik alan (\vec{B}_1) nedeniyle, moleküldeki her bir protona aynı derecede ulaşamamasıdır. Bu ikincil manyetik alan, dış manyetik alanın etkisini yok etmeye çalışır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalması olayına perdeleme etkisi denir. Böylece, protona ulaşan net manyetik alan şiddeti;

$$\vec{B} = \vec{B}_0 - \vec{B}_1 \quad (2.49)$$

olur. Moleküldeki B_1 değeri farklı olan protonlar $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda farklı frekans değerlerinde absorpsiyon yaparak (rezonansa gelerek) farklı yerlerde pik oluştururlar.

Protonlar, onları dış manyetik alanın etkisinden koruyan elektronlarca sarılmışlardır. Yörünge etrafında dönen elektronlar, dış manyetik alana zıt yönde bir uyarılmış manyetik alan yaratarak dış alanın etkisini azaltırlar. Böylece protonun çevresindeki lokal manyetik alan oluşur. Bir protonun rezonans olabilmesi için, proton çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemlidir. Lokal manyetik alan şiddeti de perdelenme sabitine bağlıdır. Her protonun perdelenme sabiti farklıdır. Çünkü protonların kimyasal çevreleri ve çevrelerinde bulunan elektron yoğunlukları farklıdır. Protonun çevresinde bulunan elektron yoğunluğu ne kadar yüksek ise, \vec{B}_1 değeri de o kadar yüksek olur ve proton sinyali o kadar düşük frekansta gözlenir.

2.7.3.2 Kimyasal Kayma

NMR analizlerinde, bir molekülün yapısında bulunan kimyasal çevreleri farklı çekirdekler, dış manyetik alanla farklı şekilde etkileşirler ve farklı frekanslarda rezonans olurlar. Böylece, çekirdekler spektrumda farklı yerlerde ve farklı şekillerde sinyaller verirler. Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmesine ve pik vermesine kimyasal kayma denir. Bir diğer ifade ile protonun rezonans frekansının, bir standart olan Tetrametilsilan (TMS) rezonans frekansından farkı kimyasal kayma olarak tanımlanır. Kimyasal kayma Larmor bağıntısı ($\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$) ile hesaplanır. NMR ölçümlerinde standart olarak TMS bileşiği kullanılır.

Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm (Parts per million) skalası geliştirilmiştir Kimyasal kayma değerleri δ (delta) sembolü ile gösterilir ($\delta = 3,25$ ppm, $\delta = 7,58$ ppm vb.). $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ da sıklıkla Tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılır. TMS kullanılmasının sebepleri:

- TMS, ucuz olup temin edilmesi kolaydır.
- TMS, ölçülen bileşiklerle kesinlikle reaksiyona girmez.

- TMS'in kaynama noktası $K_p = 27^\circ\text{C}$ olduğundan, spektrum kaydından sonra, numunenin hafif ısıtılması veya çözücünün vakumda uçurulması ile TMS kolayca ortamdaki uzaklaştırılabilir. Bu nedenle TMS herhangi bir şekilde safsızlık oluşturmaz.
- TMS'in 12 tane eşdeğer protonu olduğundan, konsantrasyonu düşük tutulsa bile şiddetli bir sinyal elde edilir.
- TMS standardının en büyük özelliği; organik bileşiklerin % 99'dan daha fazla bir bölümünün, standart sinyalinin solunda rezonans olmasıdır.
- Silisyum atomu karbona göre daha elektropozitif olduğundan, silisyuma bağlı metil gurupları daha fazla perdelenir. Bu nedenle TMS sinyali oldukça yukarı alanda gözlenir.

Spektrumu kaydedilecek bileşiğin çözeltisine TMS ilave edilir ve NMR spektrumu kaydedilir. Herhangi bir protonun rezonans frekansının, TMS'nin rezonans frekansına olan uzaklığı kimyasal kaymayı verir. TMS'nin kimyasal kayma değeri 0 ppm olarak kabul edilmiştir. Buna göre $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında kimyasal kayma skalası 0-17 ppm arasındadır. Benzer şekilde $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında ise 0-250 ppm arasındadır.

2.7.4 Spin-spin Etkileşmesi

Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılır. Organik bileşiklerde çoğu zaman protonlar birbirlerine komşu oldukları için sinyallerde yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalar, komşu protonun iki spin durumundan (paralel ve antiparalel) ileri gelir. Komşu gurupların etkisi ile protonların yarılmaya spin-spin etkileşimi denir. Bu sayede komşu gurupta kaç tane proton olduğu hakkında bilgi elde ederiz.

Bir protonun NMR soğurmasındaki spin-spin yarıma piklerinin sayısı, söz konusu protona eşdeğer olmayan komşu protonların sayısına bağlıdır. Pikin komşu guruplarda ki eşdeğer olmayan protonların bir fazlasına yarılmaya $n+1$ kuralı olarak ifade edilir. Spin-spin yarılmalarının miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan "spin-spin yarıma sabiti" ile belirlenir. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer protonlar birbirinin NMR hatlarını etkilemez.

3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Son yıllarda bilim insanları araştırmalarını kolaylaştıracak teorik çalışmalara ynlenmişlerdir. Bilgisayarların hayatımıza girmesiyle, zaman ve güvenilirlik açısından üstünlükleri göz önüne alınarak, çalışmaların bilgisayar ile yapılmasına hız verilmiştir. Teorik hesaplamaların bilgisayar ortamında yapılmaya başlanmasıyla birlikte birçok yöntem geliştirilmiş ve uygulanmaya başlanmıştır. Bilgisayar temelli teorik yöntemlerin hızlı ve güvenilir olmasının yanı sıra deneysel sonuçlarla birbirlerine uyumlu olmaları araştırmacıları bu konu üzerinde çalışmaya yönlendirmiştir. Her gün geliştirilen yeni yöntemler ile bu hesaplamalar, deneysel yöntemleri izlemede, doğrulamada ve test etmede kullanılmaya başlanmıştır (Tezer, 2011).

Kimyasal sorunların üzümünde, bilgisayarların yardımcı olarak kullanıldığı kimya bilim dalına ‘‘hesaplamalı kimya’’ adı verilir. Hesaplamalı kimyada, moleküllerin yapısal ve elektronik özelliklerini hesaplayabilmek için, etkili bilgisayar programları kullanılır. Bu sonuçlar, genellikle kimya deneyleri ile elde edilen bilgileri tamamlar. Bazı durumlarda şimdiye kadar gözden kaçmış kimyasal olaylar bile tahmin edilebilir. Hesaplamalı kimya metotları yüksek hassaslıkta, çok yaklaşık derecede sonuç veren metotlardır. Bu metotların tek dezavantajı sadece kk sistemler için uygun olmalarıdır (Buenker, 1967).

Hesaplamalı kimya yöntemleri sayesinde molekülün yapısı hakkında birçok bilgi edinebiliriz. Bunlara rnek olarak; molekülün bağ açısı, bağ uzunlukları, kesin relative atomları, beklenen pozisyonları ve etkileşim enerjisi, elektronik yük dağılımları, dipol momentleri, bağ reaktiviteleri, bağ reaksiyon enerjilerini ve termodinamik özelliklerini verebiliriz (Allinger, 1977). Hesaplamalı kimyada kullanılan iki farklı metot vardır. Bu metotlardan biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Metotlar birbirlerinden farklı olsa da hesaplama basamakları benzerlik gösterir. Teorik kimyada en çok Gaussian, Vasp, Amber, Mopac, Ampac, Hyperchem, Casp, Avagadro gibi kuantum mekanik tabanlı simülasyon programları kullanılmaktadır.

3.1 Simülasyon Nedir?

Latince kökenli bir kelimedenden türeyen simülasyon kelimesi, etimolojisi incelendiğinde “taklit, benzer” manasına gelmektedir. Simülasyon işleminden önce; teorik ya da fiziksel gerçek bir sistemin, bilgisayar ortamında modellenmesi yapılır. Sonra bu model ile sistemin işletilmesi amacıyla yönelik olarak, sistemin davranışını anlayabilmek veya değişik stratejileri değerlendirebilmek için deneyler gerçekleştirilir. En son olarak da bu sistemlerin özelliklerinin ve davranışlarının bilgisayar aracılığıyla değerlendirilmesi yapılır.

Simülasyon kelimesinin günümüzde en çok kullanılan teknik anlamı ise, herhangi bir sürecin ya da sistemin işletilmesi için zamanlı olarak yapay bir ortam oluşturulması ya da düzenin taklit edilmesidir. Gerçek dünyada gerçekleşen süreçlerin ya da sistemlerin gerçeğe çok yakın bir şekilde taklit edilmesi, insan emeğinden zaman tasarrufuna, ekonomik anlamda kazançtan kazaların önlenmesine kadar birçok konuda büyük avantajlar sağlar.

Bazı problemlerin çözümünde simülasyonun kullanılması zorunluluğu ortaya çıkabilir. Aşağıdaki durumlarda simülasyon kullanılmasında fayda vardır (Shannon, 1975):

- Problemin tam matematiksel modelinin olmaması,
- Matematiksel modelin analitik yaklaşımla çözülememesi,
- Analitik çözümün mümkün fakat bu çözümün matematiksel olarak çok karmaşık olması,
- Analitik çözümün maliyetinin yüksek olması gibi durumlarda simülasyon yöntemleri kullanmak avantajlıdır (Özden, 2015).

3.1.1 Simülasyon Süreci

Gerçek sistemlerin davranışlarını araştırmak için kullanılan simülasyon çalışmaları belirli aşamalar halinde yapılmalıdır. Öncelikle sistem tanımlanır, yani sistemin sınırları belirlenir. Daha sonra, sistemi soyutlamak ve indirgemek amacıyla sistemin modelini formüle ederiz. Ardından sisteme dair veriler derlenir. Verileri,

derledikten sonra simülasyonun yapılacağı programın diline modelin dönüştürülmesi yapılır. Bu aşamadan sonra modelimiz üzerinde denemeler yaparak sistem test edilir. Son aşamada, simülasyon sonuçlarından çıkarımlar yapılır ve veriler kaydedilir. Proje faaliyetlerini raporlanır ve sonuçlar dökümante edilir.

3.1.2 Simülasyon Kullanmanın Avantajları ve Dezavantajları

3.1.2.1 Simülasyon Kullanmanın Avantajları:

Aşağıda simülasyonun sağladığı bazı avantajlar verilmiştir.

1. Simulasyon modeli üzerinde yapılacak analizler, çoğu kez gerçek hayatta olduğundan daha ucuz elde edilir.
2. Simulasyon yöntemleri ile dinamik sistemlerin gerçek zamanı, daraltılmış veya genişletilmiş süre içinde incelenebilir.
3. Sistemin modeli bir kere kurulduktan sonra, farklı durumların analizi için istenildiği kadar kullanılabilir.
4. Simulasyon yöntemleri, sistem verilerinin detaylı olmadığı durumlarda da elverişlidir.
5. Simule edilen sistemi daha ayrıntılı bir şekilde inceleyerek, daha önce görülmemiş eksikliklerin giderilmesini sağlayabilir.
6. Simülasyon; sistem farklı şartlar altındayken, sistem hakkında çok az veriye sahip olduğumuz veya hiç bir veriye sahip olmadığımız yeni durumlar üzerinde deney yapma amacı ile kullanılabilir.
7. Simulasyon bir sistemdeki karmaşık etkileşimleri anlama ve bunlar üzerinde deney yapma olanağını sağlar.
8. Simulasyon analitik çözümlerin doğruluğunu ispatlamak üzere kullanılabilir (Craig, 2004).

3.1.2.2 Simülasyon Kullanılmasının Dezavantajları:

Simülasyon yöntemlerinin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da vardır. Aşağıda dezavantajların bazıları listelenmiştir.

1. Simülasyon, analitik yöntemlere göre daha maliyetlidir ve uzun zaman alır.
2. Analitik yöntemlere göre daha fazla uzmanlık isteyen bir yöntemdir.
3. Simülasyon, incelenen sistemin etkinliği hakkında sadece sayısal bilgiler verebilir. Sebep sonuç ilişkileri hakkında sayısal verilerden görülebilecek ipuçları dışında bilgi vermez.
4. Uygun olmayan varsayımlar, modeli gerçek sistemden uzaklaştırır ve yanlış kararlar alınmasına neden olur.

3.2 Moleküler Orbital Teorisi

Niteliksel Moleküler Orbital Teorisi 1928 yılında Robert S. Mulliken ve Friedrich Hund tarafından ortaya atılmıştır. Moleküler orbital dalga fonksiyonu ile ilgili ilk hesaplama 1938'de Charles Coulson tarafından H₂ molekülü için yapılmıştır (Coulson, 1938). İlerleyen yıllarda Hatree-Fock ve Roothan-Hall'ın yaptığı matematiksel formülasyonlar sayesinde *ab-initio* kuantum hesaplama yöntemi geliştirilmiştir.

Molekül Orbital Teorisi (MOT), moleküllerin orbitallere sahip olduğunu ve moleküldeki tüm elektronların bu orbitallerde bulduklarını kabul eder. Bu yaklaşıma göre, iki atom çekirdeği bağ oluşturmak üzere belirli bir denge mesafesine geldiklerinde, atomik orbitallerin (AO) yapısı bozulur, molekül orbitalleri (MO) oluşur ve elektronlar molekül orbitallerine yerleşirler. MO'deki toplam elektron sayısı, MO'ü oluşturan iki AO'deki toplam elektron sayısına eşittir. Elektronların σ , π ve δ gibi sembollerle gösterilen moleküler orbitallere yerleştirilmesinde, atomik orbitallerde olduğu gibi Aufbau İlkesi, Pauli ve Hund kuralları geçerlidir. Moleküllerdeki atomlar orbitallere yerleştirilirken aşağıdaki adımlar uygulanır.

1-Elektronlar önce en düşük enerjili MO'lere yerleşir (Aufbau İlkesi).

2-Bir MO'deki maksimum elektron sayısı 2'dir ve bu elektronlar birbirlerine zıt spinlidirler (Pauli Dışarlama ilkesi).

3-Eş enerjili MO'ler varsa elektronlar bu orbitallere önce teker teker yerleştirilir, bu işlemden sonra elektronlar zıt spinli olarak eşleştirilir (Hund Kuralı).

Bağ oluşumu esnasında atomik orbitaller birbirleri ile mümkün olduğu kadar yakın bir mesafeye gelirler. Eğer simetrisi uygun atomik orbitaller varsa bunlar örtüşerek bağ (bağ orbitallerini) oluştururlar, simetrisi birbirlerine zıt ise anti-bağ orbitallerini oluştururlar, bu durum *düğüm* şeklinde de ifade edilir.

Atomik orbitallerin üst üste gelerek örtüşmesine (girişim yapmasına) "Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu" (Linear Combination of Atomic Orbitals)" denir ve kısaca LCAO ile gösterilir. Atomik orbitallerin üst üste gelerek girişim yapması ve MO'lerini oluşturması bir tür hibritleşme olarak kabul edilebilir. Bağ orbitali oluştuğunda aynı zamanda anti-bağ orbitalleri de oluşur. Bağ orbitallerinin enerjisi atomik orbitallere göre daha düşüktür. Anti-bağ orbitallerinin enerjisi bağ orbitallerine ve atomik orbitallere göre daha yüksektir. Moleküle ait elektronlar MO'lere yerleştirilirken, önce bağ orbitallerinden başlanır. Artan elektronlar anti-bağ orbitallerine yerleştirilir. Molekül orbitallerinde bağın kararlılığını göstermek için bağ derecesi kavramı kullanılır. Bağ derecesi (BD) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$BD = \frac{1}{2}(N_a - N_b) \quad (3.1)$$

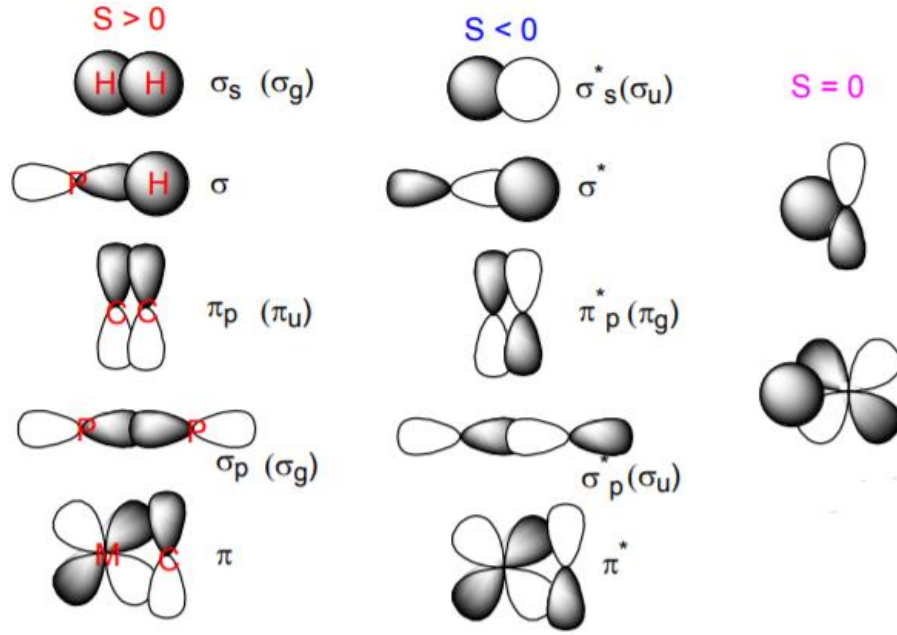
Burada, N_a ; bağ elektronları sayısını, N_b ; anti-bağ elektronları sayısını gösterir. Bağ derecesinin hesaplanmasıyla ilgili bir örnek verecek olursak:

$$\text{H}_2 \text{ molekülünde bağ derecesi} : \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \quad (3.2)$$

$$\text{He}_2 \text{ molekülünde bağ derecesi} : \frac{1}{2}(2 - 2) = 0 \quad (3.3)$$

Bağ derecesi sıfırdan farklı ise molekül kararlıdır ve bileşik oluşturabilir. Bağ derecesinin sıfır olması o bileşiğin kararsız olduğunu, dolayısıyla bileşiğin oluşmayacağını gösterir. Bu durumda üsteki H₂ molekülü için kararlı olduğunu ve bileşik oluşturabileceğini, He₂ molekülü için ise kararsız olduğunu ve bileşik oluşturamayacağını söyleyebiliriz.

Atomik orbitallerinin etkileşmeleri sonucunda bağ molekül orbitali ve anti-bağ molekül orbitali oluşur. Atomik orbitallerin etkileşmeleri için üç şartı sağlaması gerekmektedir. Birincisi orbitallerin aralarındaki mesafeler etkileşmelerini sağlayacak kadar birbirlerine yakın olmalıdır. İkincisi enerjileri birbirlerine yeterince yakın olmalıdır. Çünkü enerjileri birbirlerine ne kadar yakın olursa etkileşmeleri o kadar güçlü olacaktır. Üçüncü ise örtüşme (overlap) integrali sıfırdan farklı olmalıdır. Örtüşme integrali $S = \int \phi_1 \phi_2 d\tau$ olarak ifade edilir. Burada ϕ_1 ve ϕ_2 atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarıdır. Örtüşen orbital loblarının işareti incelenerek örtüşme integralinin işareti belirlenebilir. Örtüşen loblar aynı işaretli ise örtüşme integrali pozitif ve pozitif örtüşme olarak adlandırılır. Örtüşen loblar farklı işaretli ise örtüşme integrali negatiftir ve negatif örtüşme olarak adlandırılır. Fakat bir orbitalin bir lobu diğer bir orbitalin farklı işaretli olan iki lobu ile eşit oranda örtüşüyorsa, örtüşme integralinin değeri sıfır olur. Pozitif örtüşme durumunda ‘‘Bağ Moleküler Orbitalleri (BMO)’’ meydana gelir. Çünkü pozitif örtüşmede çekirdekler arasındaki bölgede elektronun bulunma olasılığı vardır ve bu sayede çekirdekler birbirine yaklaşır. Negatif örtüşme durumunda ise ‘Karşı Bağ Moleküler Orbital (KBMO)’ meydana gelir. Çünkü negatif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede elektronun bulunma olasılığı yoktur, çekirdekler birbirinden uzaklaşır (Gölgeli, 2014). Şekil 3.19’da atomik orbital örtüşmeleri ve oluşan bağlar gösterildi.



Şekil 3.19: Atomik orbital örtüşmeleri ve oluşan bağlar (Donald, 1999).

Moleküler orbital enerji diyagramına bakarak molekülün kimyasal özellikleri hakkında yorum yapılabilir. Bir moleküldeki kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı moleküller arasındaki elektron alışverişi sonucunda gerçekleşmektedir. Elektronlar arasındaki etkileşimi incelemek için HOMO-LUMO adı verilen moleküler orbitalleri inceleriz (Bayrakdar, 2015).

3.2.1 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital-En yüksek Yerleşik Moleküler Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital- En Düşük Boş Moleküler Orbital) kimyasal tepkimelerde ana molekül orbitalleri olarak görev yaparlar. HOMO elektronlar tarafından doldurulmuş en yüksek dolu molekül orbitalidir ve bir elektron vericisi gibi davranır. LUMO ise elektronlar doldurulmamış en düşük molekül orbitalidir ve bir elektron alıcısı gibi davranır. Bu nedenle HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşama potansiyeli ile ilgilidir ve molekülün elektron verme yeteneğini temsil eder. LUMO enerjisi ise molekülün elektron alma yeteneğini temsil eder. Kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitaller HOMO-LUMO orbitalleridir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına HOMO-LUMO band aralığı adı verilir. HOMO-LUMO band aralığı, molekülün kimyasal

kararlılığının göstergesidir (Fleming, 1976). HOMO-LUMO enerji bant aralığı küçükse elektron akışı kolay yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur. Bu durumda molekül yumuşaktır ve reaktivitesi fazladır. HOMO-LUMO enerji bant aralığı büyük ise elektron akışı daha zor gerçekleşir ve kutuplanma düşük olur. Bu durumda molekül serttir ve reaktivitesi azdır.

HOMO-LUMO enerjileri bize iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi verir. Gaz fazında bulunan molekülden 1 elektronu uzaklaştırabilmek için gerekli olan minimum enerjiye iyonizasyon potansiyeli denir. Gaz fazında moleküle 1 elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarına elektron ilgisi adı verilmektedir. İyonizasyon potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) sırasıyla şu şekilde ifade edilir:

$$I = E_{HOMO} \quad (3.4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (3.5)$$

Ayrıca HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak bir molekülün elektronegatifliği, kimyasal sertliği ve kimyasal yumuşaklığı da ölçülebilmektedir. Molekülün elektronegatifliği (\mathcal{X}), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (s) sırasıyla şu şekilde ifade edilir:

$$\mathcal{X} = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (3.6)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (3.7)$$

$$s = \frac{1}{2\eta} \quad (3.8)$$

Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferleri azdır veya hiç gerçekleşmemektedir.

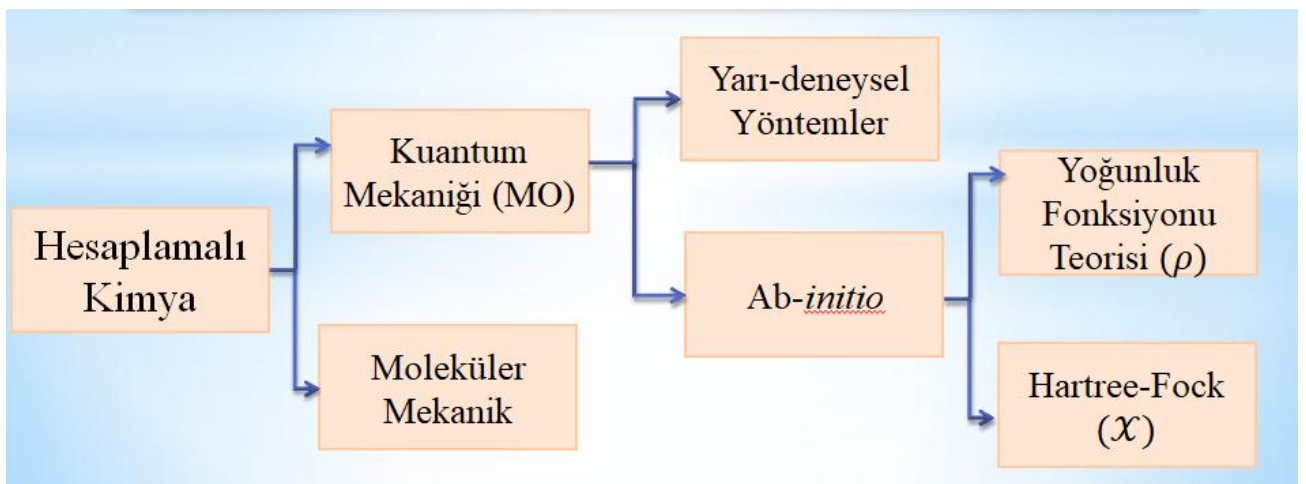
3.3 Moleküler Modelleme Metotları

Bir molekülün fiziksel özelliklerinin Fizik yasalarından hareket ederek bilgisayar yardımıyla hesaplanmasına moleküler modelleme denir. Moleküler modelleme yaparken Fizik yasalarına dayanan matematiksel olarak ifade edilmiş bir yöntem kullanmak gereklidir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan problemi çözecek yöntemler bilgisayar programında kodlanmış olarak kullanılır (Eren, 2014). Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin Fizik, Kimya, Biyoloji, Malzeme Bilimi, İlaç Sanayisi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır (Höltje, 2003). Şekil 3.20’de moleküler modelleme metotları şematik gösterildi. Moleküler modellemede çeşitli hesaplama yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler iki gruba ayrılır:

1. Moleküler mekanik yöntemler

2. Elektronik yapı hesaplamaları

- *Ab-initio* Yöntemler
 - Hartree-Fock (\mathcal{X})
 - Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (ρ)
- Yarı-deneysel Yöntemler



Şekil 3.20: Moleküler modelleme metotları şematik gösterimi.

Moleküler mekanik ve elektronik yapı yöntemlerinin her ikisi de benzer hesaplamalar yapar. Moleküler mekanik yöntemler klasik Fizik yasalarını kullanır. Elektronik yapı yöntemleri ise klasik Fizik yasalarından ziyade kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bu yöntemler değişik yaklaşık matematiksel yöntemlerle karakterize edilir. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır (Bahat, 2000).

3.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemi

Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama yöntemine moleküler mekanik yöntemi denir (Kalyoncu, 2010). Moleküler sistemleri modellemek için klasik mekanik metotları kullanılan bu yöntemde, sistemin enerjisi molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri içeren kuvvet alanları kullanılmak sureti ile hesaplanır. Bu yöntemde; molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronların etkileşimleri doğrudan hesaba katılmaz. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimler dikkate alınır. Yani elektron etkileşimi sisteme dolaylı olarak dahil edilir. Bunun avantajı hesaplamaların çok kısa zaman içerisinde gerçekleştirilebilmesidir. Dezavantajı ise, elektronlar hesaplama katılmadığı için kimyasal hesaplamalarda tam ve doğru sonuçlar verememesidir (Foresman ve Frisch 1996).

Molekülün içindeki atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V):

$$V = V_{gerilme} + V_Q + V_{VDW} + V_{es} + V_W \quad (3.9)$$

$V_{gerilme}$: Bağların esneyip gerilmesinden,

V_Q : Bağların bükülmesinden,

V_{VDW} : Van der Waals etkileşimlerinden,

V_{es} : Elektrostatik etkileşimden,

V_W : Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden kaynaklanan terimlerdir (Sağ Erdem, 2006).

Moleküler mekanik yöntemler, bazı dezavantajlara sahip olmasına rağmen bilimsel amaçlı birçok kullanım alanı vardır. Yaygın kullanımda olan moleküler mekanik kuvvet alanı örnekleri şunlardır (Eren, 2014):

- Enerji İslahıyla Yardımcı Model Kurma (AMBER),
- Harvard Moleküler Mekaniğinde Kimya (CHARMM),
- MMX (MM2, MM3),
- Sıvılardaki Simülasyonlar için Optimize Edilmiş Potansiyeller (OPLS).

3.3.2 Elektronik Yapı Yöntemi

Kuantum kimyasında elektronik yapı, sabit olan çekirdek tarafından oluşturulan elektrostatik alandaki elektronların hareket durumudur (Simons, 2003). Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniğinden yararlanarak molekülün enerjisi ve diğer parametrelerini Schrödinger denklemini çözerek elde eder (Örek, 2018). Schrödinger Denklemi:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.10)$$

olarak yazılır. Burada; \hat{H} : Hamiltonyen operatörü, E : Enerji, ψ ise dalga operatörüdür. Schrödinger Denkleminin çok parçacıklı sistemler için kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, elektronik yapı yöntemleri bu denklemin çözümünü bulmak için bazı yaklaşımlar kullanır. Bu yaklaşımlar; *ab-initio* ve yarı-deneysel (semi-empirical) metotlar olmak üzere iki ana sınıfta toplanmıştır. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir (Eren, 2014).

3.3.2.1 Ab-initio Yöntemler

Ab-initio Latince'de 'en baştan, en temelden' anlamındadır. Ab-initio yöntemlerde denklemler tamamen kuantum teorisinin prensiplerine dayalı olarak türetilirler, deneysel hiçbir veri içermezler. Ab-initio yönteminde, Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesine yönelik matematiksel yaklaşımlar kullanılır (Young, 2001). Ab-initio hesapları genel olarak çok iyi nitel sonuçlar verir ve doğruluk sistematik olarak arttırılabilir.

Ab-initio yöntemler ile elektronik yapı ve bu elektronik yapıya bağlı parametreler hesaplanabilir. Hesaplama süresi bu yöntemde fazladır fakat hesaplama sürelerini azaltmak için bazı basitleştirmeler uygulanabilir. Ancak yapılan bu basitleştirmeler molekül ile ilgili verilerde bazı ufak sapmalar yaratabilir. Ab-initio yöntemlerde, moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemlerin aksine, hesaplama yapılan molekül için ışık hızı ($c= 2.998 \times 10^8$ m/s), Planck sabiti ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s), çekirdeklerin kütleleri, yükleri gibi temel fiziksel nicelikler hariç deneysel veriler hesaba katılmaz (Özer, 2016).

Ab-initio yönteminde, kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en üstün avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli ölçüden yola çıkılarak yapıldığında kesin bir sonuca varılmış olmasıdır. Ab-initio yöntemi avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlardan biri, hesaplanabilir sistemlerin boyutu iş yükünün fazlalığı (Yaklaşık olarak 100 atom civarında) nedeniyle hesaplama süresi oldukça uzun olmasıdır. Yani mekanik yöntemlere göre hesaplama süresi çok uzun sürmektedir. İkinci dezavantajı ise, çok sayıda atom içeren sistemlerde daha güçlü bilgisayar donanımı kullanılması gerektiğinden maliyetinin fazla olmasıdır. Bu yöntem dezavantajlarına rağmen, hassas ve doğru sonuçlar elde edilmesi bakımından oldukça avantajlı olmaktadır (Ahmadova, 2019).

Ab-Initio yöntemi; GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE gibi paket programlarda kullanılmaktadır.

3.3.2.2 Yarı-deneysel (Semi-empirical) Yöntemler

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, kuantum mekaniksel metotlara dayalı hesaplamalar yaparlar. Yarı-deneysel hesaplama tekniklerinde, sistemin sahip olduğu tüm orbitaller küresel simetrik olarak ele alınır ve sadece valans elektronları göz önünde bulundurulur (Bayrakdar, 2015). Bu hesaplama yöntemleri, Schrödinger denklemini çözerken çok fazla miktarda yaklaşımlar yapar. Hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal eder bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak hesaplar. Çekirdekdeki orbitallerine ait integrallerin yerine yaklaşık fonksiyonlar kullanır. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu parametreleri belirlemek için atomik spektrum, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deneysel veri kullanır. İşlemlerinde hem teorik hem de deneysel verilerden yararlandığı için ismine “yarı deneysel yöntemler” denir (Erdem, 2006). Yarı-deneysel yöntemlerde, bazı parametrelerin hesaplanması yerine deneysel veriler kullanıldığı için zamandan tasarruf etmemizi sağlarlar. Burada önemli olan deneysel verilerin hassas ve doğru olarak ölçülmesidir. Çünkü Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık sonucunu hesaplamak için sisteme uygun veriler kullanılması gerekir.

Geliştirilmiş temel kümeler ve elektron korelasyonu kullanarak *ab-initio* hesapları ile kantitatif sonuçlar elde edebilmek mümkündür. Ancak büyük moleküller için *ab-initio* metotları çok fazla bilgisayar olanakları gerektirmektedir. Bu nedenle hem daha çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı deneysel yöntemler tercih edilmektedir. Yarı deneysel yöntemler ve *ab-initio* yöntemler ile hesaplanan verilerin doğruluk payı ve hesaplama maliyeti yönünden birbirlerinden farklılık gösterirler. Yarı deneysel yöntemler ile hesaplamalar iyi parametre setlerinin olduğu sistemlerde hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında oldukça doğru tahmin verir (Özer, 2016).

Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. Bu metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 ‘tür (Kalyoncu, 2010).

3.4 Çok Parçacık Problemi

Bir katı kristalin yapısında çok fazla parçacık vardır. Bu parçacıklar da elektron ve pozitif iyonlardan oluşur ve sürekli etkileşim içindedirler. Bir kristal katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için elektronik yapılarının belirlenmesi gerekir. Kristalde çok fazla elektron ve iyon olduğundan elektronik yapının belirlenmesi oldukça zordur. Çünkü hesaba katılması gereken oldukça çok sayıda elektronun olmasının yanında, bir de elektron-elektron etkileşiminin etkisinin de hesaba katılması gerekmektedir (Eren, 2019).

Çok parçacıklı sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak tanımlamak için elektronik yapılarını belirlemek gerekir. Elektronik özellikler atomik boyutlardaki etkileşimlere bağlıdır. Elektronik yapıyı belirlemek için, öncelikle çekirdeğinin ve elektronların nerede olduklarının tanımlanması gerekir (Düz, 2018). Bu ise oldukça karmaşık bir iştir. Elektronların aralarındaki ortalama mesafe De-Broglie dalga boyu ile karşılaştırılabilir olduğu durumlarda elektronların kuantum etkileri açığa çıkar. Madde içindeki elektronları tanımlamak için kuantum mekaniğinin yasalarını kullanmak gerekmektedir. Ayrıca elektronların sayısı arttıkça, birbirleriyle olan etkileşimleri hızla karmaşıklaşmaktadır. Bu nedenlerden dolayı çok elektronlu sistemler için kuantum mekaniği kullanılır. Çok-elektron problemini çözmek için kullanılan üç yöntem vardır (Bayrakdar, 2015):

1. Dalga fonksiyonları metodu. Bu yöntem çeşitli yaklaşımlar altında çok-elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır.
2. Green fonksiyonları yöntemi.
3. Elektronik yoğunluk metodu. Bu yöntemde başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğu kullanılır.

Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) dalga denklemi çözülür:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_n, \sigma_n) = E\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_n, \sigma_n) \quad (3.11)$$

Burada, \hat{H} : Çok parçacık sisteminin Hamiltoniyeni, $\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_n, \sigma_n)$: Çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu, E de sistemin toplam enerjisidir. Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşmuş olup, şöyle yazılır:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.12)$$

Elektron ve iyonlardan oluşan çok parçacıklı bir sistemin Hamiltonyenini yazacak olursak;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext} \quad (3.13)$$

Burada; \hat{T}_e elektronların kinetik enerjisi;

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.14)$$

İyonların kinetik enerjisi \hat{T}_i :

$$\hat{T}_i = \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 \quad (3.15)$$

Elektron- elektron etkileşim enerjisi \hat{V}_{ee} :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.16)$$

İyon-iyon etkileşim enerjisi \hat{V}_{ii} :

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.17)$$

Elektron- iyon etkileşim enerjisi \hat{V}_{ei} :

$$\hat{V}_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.18)$$

Buradaki \vec{r}_i ve \vec{r}_j elektronun konumunu , \vec{R}_{α} ve \vec{R}_{β} çekirdeğin konumunu , Z_{α} ve Z_{β} ise çekirdeğin yükünü belirtmektedir. Sistemi oluşturan tüm parçacıkların dış alandaki enerjisi \hat{V}_{ext} :

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n ; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) \quad (3.19)$$

olarak verilir. Tek elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini çözmek mümkündür. Fakat çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez, bu yüzden denklemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan biri, 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilen Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

3.4.1 Born- Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum Kimyasında ve Moleküler Fizik'te, Born–Oppenheimer (BO) yaklaşımı, bir moleküldeki atom çekirdeği ve elektronun hareketinin ayrı ayrı ele alınabileceği varsayımdır. Bu yaklaşım adını 1927'de kuantum mekaniğinin erken döneminde yaklaşımı öneren Max Born ve J. Robert Oppenheimer'dan almıştır. Aynı zamanda bu yaklaşım adiyabatik yaklaşım olarak da bilinir.

Bu yaklaşıma göre, çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesinden çok büyüktür (durgun haldeki protonun kütlesi durgun haldeki elektronun kütlesinden 1836 kat daha büyüktür) ve elektronlar çekirdeğe göre daha hızlı hareket ederler. Bu nedenle, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketi yanında ihmal edilebilir. Bu kabul, Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız kısım halinde ele almayı sağlar (Born ve Oppenheimer, 1927). Dolayısıyla elektronlar sabit çekirdeğin çevresinde hareket ediyormuş gibi düşünülebilir. Bu durumda elektronlara göre düşük hızda hareket eden iyonların hareketsiz olduğu ve iyonun kinetik enerjisinin sıfır olduğu kabul edilir ($\hat{T}_i = 0$). Uygun bir referans seçildiğinde iyon-iyon enerji terimleri de sabittir ve sıfır olur ($\hat{V}_{ii} = 0$). Sistemin içinde bulunduğu dış

alanda sıfır ($\hat{V}_{ext} = 0$) kabul edilirse Schrödinger denkleminin çözümü kolaylaşır. Hamiltonyen, elektronik Hamiltonyene dönüşür. Elektronik Hamiltonyen ifadesi:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (3.20)$$

$$\hat{H}_e = \left[\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] + \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \quad (3.21)$$

şekline indirgenmiş olur. BO yaklaşımı taban elektronik durumlar için çok güvenilirdir. Fakat uyarılmış durumlar için güvenilir değildir. Bu yaklaşım sayesinde çekirdeğin kütesinden bağımsız bir Schrödinger denklemi elde etmiş olduk. Fakat bu denklem hala çözülemeyecek kadar karmaşık bir denklemdir. Bu denklem çok elektronlu sistemler için çok fazla değişken içerdiği için, bu denklemin çözümü için başka yaklaşımlardan faydalanılır.

3.4.2 Hartree Yaklaşımı

Born- Oppenheimer'ın yaptığı yaklaşım sayesinde elektronik Hamiltonyen daha basit bir hale indirgenmişti. Elektronik Hamiltonyeni Schrödinger denklemine koyduğumuz zaman;

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.22)$$

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei}) \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.23)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.24)$$

Hartree (1928), yukarıdaki haliyle bile çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini basitleştirmek için bir metot ileri sürdü. Bu metotta öz-uyumlu alan (self-consistent field) olarak adlandırılan bir ortalama alan tanımlanarak çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha da basitleştirilmiştir.

Hartree yaklaşımında her elektron, sabit bir çekirdek potansiyelinde ve birbirleriyle etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu durumda, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree, bireysel elektron dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmıştır. Yani, Hartree Schrödinger denklemini bireysel elektronların dalga fonksiyonları ile çözmeye çalışmıştır. Burada çözümlerin orbitallere bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bundan dolayı bazı ilk orbitallerin tahmin edilmesi gerekir, sonrasında tahminler düzenlenir. Bu yüzden bu denklemler Hartree bir öz uyumlu alan yaklaşımı olarak bilinir (Akgün, 2013).

Merkezi alan yaklaşığında, Elektronlar sisteminden herhangi bir elektron seçelim. Bu elektron, diğer tüm elektronlar ve iyonlardan etkilenecektir (Akkuş, 2007). Herhangi bir zamanda, diğer tüm elektronların *i*. elektron üzerinde oluşturduğu alanla aynı alanı oluşturan bir dış kaynağın olduğunu düşünelim. *i*. elektronun potansiyeli sadece kendi koordinatlarına bağlı olup V_i ile gösterilsin. Eğer her elektron için böyle alanlar yaratarsak, \hat{V}_{ee} 'yi bu potansiyeller cinsinden tanımlayabiliriz.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i V_i(\vec{r}_i) \quad (3.25)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.26)$$

i. elektronun potansiyeli sadece diğer elektronların hareketinden etkilenmez, aynı zamanda kendi hareketinden de dolaylı olarak etkilenir. Çünkü kendi hareketi diğer elektronları etkileyeceği için, diğer elektronların yarattığı alanı da değiştirecektir. Bu alana öz uyumlu alan (Self-Consistent Field (SCF)) denir. Burada V_i öz uyumlu alandır. SCF metodu, atomik elektronların etkisini hesaba katan gerçekçi bir metot olup, atomik potansiyelin yanı sıra enerji öz değerlerini ve dalga fonksiyonunu da tayin etmektedir (Günay, 2014). Bu yöntemde moleküle ait her bir elektronun diğer elektronlarla çekirdeğin yükü yerine aynı etkiyi oluşturacak bir pozitif yük çevresinde hareket ettiği varsayılır. Bütün bunlar dikkate alınarak elektronik Hamiltonyen tekrar yazıldığında:

$$\sum_i \hat{H}_i = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} U_{i\alpha}}_{\text{Elektron-iyon etkileşme potansiyeli } \hat{V}_{ei}} \quad (3.27)$$

Elektron-iyon etkileşme potansiyeli \hat{V}_{ei}

i ' inci elektronun Hamiltoniyeni:

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (3.28)$$

\hat{H}_i terimi artık elektron-elektron etkileşim potansiyel enerjisi içermez. Bu denklemden;

$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \rightarrow i$. elektronun kinetik enerjisi,

$V_i(\vec{r}_i) \rightarrow i$. elektronun, diğer tüm elektronların oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisi,

$U_i(\vec{r}_i) \rightarrow i$. elektronun tüm iyonların oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisidir.

Hartree yaklaşımında (Hartree, 1928) çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \dots \phi(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi(\vec{r}_i) \quad (3.29)$$

Şeklinde yazılır. Bu sayede ψ çok-elektronlu dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilmiştir. Schrödinger denklemi, ϕ tek-elektron Schrödinger denkleminde indirgenmişinde aşağıdaki formda yazılır:

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.30)$$

i . elektronun dışındaki diğer tüm elektronlar, yük yoğunluğu ρ olan düzgün bir negatif yük yoğunluğu olarak alınır, i ' inci elektronun bu yük yoğunluğunun alanındaki potansiyel enerjisi,

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (3.31)$$

$|\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\vec{r}_j \rightarrow \rho$ (i. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimidir.)

$V_i(\vec{r}_i)$ potansiyeli, \emptyset tek elektron Schrödinger denkleminde yerine konulduğunda Hartree denklemleri elde edilir.

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (3.32)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) \\ = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Hartree denklemlerin çözümü ardışık iterasyonlarla yapılmalıdır. Yani, atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Önce uygun bir başlangıç dalga fonksiyonları alınarak öz-uyumlu alanlar hesaplanır. Bulunan bu alanlar Hartree denkleminde yazılarak yeni dalga fonksiyonları elde edilir. Bu yeni dalga fonksiyonları ile tekrar öz-uyumlu alanlar hesaplanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda, geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir takımına sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar, tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek sürer (Talip, 2011).

Öz-uyumlu alan kullanılarak çok-elektron problemini tek-elektron problemine indirgemeyi başaran Hartree yönteminin bazı eksikleri vardır. Bunlardan ilki, Hartree denkleminde iki elektronun yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin ihmal edilmesi, diğeri de elektronların birer fermiyon olduğunun göz ardı edilmesidir. Hartree'nin yazdığı dalga fonksiyonu denkleminde herhangi iki değişken yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmez, yani simetrik kalır ve bu durum Pauli dışarlama ilkesine uymaz. Çünkü Pauli dışarlama ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu anti simetrik olmalıdır. Çünkü fermiyonlar aynı kuantum sayılarına sahip olamazlar (Eren, 2019). Bu eksikliklerinden dolayı Hartree yaklaşımı günümüzde pek kullanılmamaktadır.

3.5 Hartree-Fock Yaklaşımı

Yarı-deneysel kuantum mekanik yöntemlerin ve *ab-initio* yöntemlerin başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir (Atkins ve Friedman, 1997). Hartree yaklaşımının dezavantajlarından birisi elektron değiş-tokuş enerjisini göz ardı etmesidir. Hartree yöntemini iki elektronun yer değiştirmesi sırasında simetrik kaldığı için Pauli dışarlama ilkesini sağlamamaktadır çünkü gerçek elektronik dalga denkleminin anti-simetrik olması gerekir. Bu yüzden Fock ve Slater, elektron değiş-tokuş etkisini göz önüne alarak, yeni bir yaklaşım yapılmıştır. Hartree-Fock yaklaşımında, elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin çarpımı olarak yazılır.

$$\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.35)$$

Birbirleriyle etkileşmeyen N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu Slater (1930) determinantıyla ifade edebiliriz:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_N) \\ \chi_2(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1) & \chi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.36)$$

χ_i ($i = 1, 2, \dots, N$): Atomik orbitaller,

\mathbf{r}_j ($j = 1, 2, \dots, N$): Elektronların konum vektörleri ve N sistemdeki parçacık sayısı,

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Normalizasyon sabiti,

$\chi_i(\vec{r}_j)$: Tek elektron dalga fonksiyonunu ifade eder.

Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. N elektronlu bir sistemin Slater determinantının özellikleri şunlardır:

1. Slater determinantında iki elektron yer değiştirdiğinde yani iki satır yer değiştirdiği zaman, Slater determinantının değerı işaret değerıştir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti-simetrikliğine karşılık gelir.

2. Eğer iki elektron aynı spin-yörüngemsisini işgal ettiğinde yani iki sütun aynı olduğu zaman Slater determinantının değerı sıfır olacaktır.

Hartree- Fock denklemini tekrar yazacak olursak;

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) \\
 - \sum_j \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}_i)
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Bu denklemde; $\sum_j \delta_{\sigma_i,\sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j$: değerış-tokuş terimidir (σ_i, σ_j :

spinler). Tek elektron dalga fonksiyonlarını içeren bir slater determinantı kullanarak anti simetrikliği hesaba katması, yaklaşımın varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme fonksiyonu kullanması Hartree-Fock yaklaşımının en büyük avantajlarındanır (Bayrakdar, 2015). Bir diğer avantaj ise Hartree-Fock yaklaşımı sadece atomlara ya da iyonlara değil, molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilmesidir.

Hartree-Fock metodu kapalı kabuk sistem elektronlarını tek bir Slater determinantı ile göstermektedir. Molekül orbitalleri, bir elektronun, her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi eşitliğinin çözümünden elde edilmektedir. Bu bağımsız tanecik modeli, elektronların hareketi arasındaki korelasyonu yok saymaktadır. Büyük temel setlerde bile elektron korelasyonunun tam olarak tanımlanamaması Hartree-Fock teorisinin en büyük eksikliğidir. Bu yetersizlik farklı *ab-initio* yöntemlerde ‘‘Elektron Korelasyon Etkisi’’ şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşimlerinin SCF hesaplarına katılmasıyla hesaplanmaya çalışılmaktadır (Haken ve Wolf 2000).

3.5.1 LCAO Yaklaşımı

Bir moleküler orbitalin dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomik orbitallerin dalga fonksiyonunun, belli katsayılarla çarpımının toplamı şeklinde yazılır ve buna “linear combination of atomic orbitals – LCAO” yöntemi denilir.

Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise, kovalent bağı oluşturan elektronlar o atomik orbitallerde bulunur. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır.

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \dots + c_n\phi_n = \sum_i^n c_i\phi_i \quad (3.38)$$

olacak şekilde bir sonlu toplamla ifade edilir. Burada ψ : moleküler orbital dalga fonksiyonu, $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_i$: taban set adı verilen atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarıdır. $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_i$ s, p, d, f gibi atomik orbitaller olarak düşünebiliriz. Aslında bunlar “Gaussian Basis Functions“ denilen fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. Buradaki $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$ ise atomik orbitallerin moleküler orbitale katkı derecesini gösteren bilinmeyen katsayılarıdır.

Bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine basitleşerek en iyi lineer katsayıları bulmak haline dönüşür. Dalga fonksiyonlarına en yakın değeri bulabilmek için C katsayılarını uygun olarak belirlemek gerekir. Denge durumunda molekülün enerjisi minimum değere sahiptir. Bu yüzden katsayılar enerjii minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi Schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır (Gürşen, 2006).

$$H\psi = E\psi \quad (3.39)$$

Eşitliğin her iki tarafını da ψ ile çarpalım,

$$\psi H\psi = E\psi^2 \quad (3.40)$$

Bu eşitliğin integralini alalım:

$$\int \psi H \psi d\tau = e \int \psi^2 d\tau \quad (3.41)$$

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (3.42)$$

Enerjinin bu şekilde çözülmesine **varyasyon metodu** denir.

3.5.2 Varyasyon Metodu

En basit yapının kuantum mekaniksel hesaplamalarını yapmak için yaklaşımlar yapılmasına rağmen, bu hesaplamaları yapmak hala oldukça zordur. Bu zorlukların giderilmesi amacıyla bazı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanan Varyasyon metodudur. Varyasyon metoduna göre;

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.43)$$

ile elde edilir. Burada ψ deneme dalga fonksiyonudur. Varyasyon metoduna göre yukarıdaki denklemden elde edilen enerji $E[\psi]$ sistemin taban denge durum enerjisi denklem (3.44)'de görüldüğü gibi E_0 'dan küçük olamaz.

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (3.44)$$

Buradan şunu anlıyoruz: Bu eşitlikte taban durumundaki dalga fonksiyonu (Ψ_0) yerine başka bir dalga fonksiyonu ψ yazılırsa, hesaplanan yeni enerji (E) değeri daima taban durumu enerjisi E_0 'dan daha büyük olacaktır. Aynı zamanda, hesaplanan E değeri ne kadar küçükse, bu enerji taban durumu enerjisine (E_0)'a o kadar yakındır. ψ deneme dalga fonksiyonu da taban durumu dalga fonksiyonuna (ψ_0) yakındır (Erdem, 2006). Bu yöntem karmaşık sistemlerin dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini belirlemek için kullanılır.

3.5.3 Roothaan-Hall Denklemi

Hartree-Fock yaklaşımı Schrödinger denklemini basitleştirmesine rağmen, kimyasal sistemlerin Hartree-Fock denklem çözümleri hala çok karmaşıktır. 1951 yılında Clemens C. J. Roothaan ve George G. Hall birbirlerinden bağımsız şekilde Hartree-Fock yöntemlerini çözecek bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem literatürde Roothaan- Hall denklemleri olarak geçmektedir. Roothaan- Hall spin orbitallerini genişletmek için taban fonksiyonlarının bilinen bir setinin (veya daha uygun olarak, spin orbitallerinin konumsal kısımlarının) kullanılmasını önermişlerdir (Günay, 2014). Bu amaçla denklemlerde genellikle Gaussian tipi (GTO) veya Slater tipi (STO) tipi orbitaller kullanılmaktadır. Roothann-Hall denklemleri sınırlandırılmış kapalı kabuk HF metodudur ve orbitaller iki tane zıt spinli elektronlar tarafından işgal edilmişlerdir. Roothaan ve Hall tekniği genel olarak spin orbitallerini temsil eden baz fonksiyonlarını, bağımsız fonksiyonların lineer kombinasyonu şeklinde genişletir ve sınırlandırılmış kapalı kabuk Hartree-Fock modelinde çalışır (Pakır, 2011). Bu yaklaşım HF eşitliklerini, matris uygulamaları ile çözülebilir bir matris problemine dönüştürür.

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.45)$$

Burada; F Fock matrisi, C katsayılarından oluşan kare matris, S örtme matrisi, ε ise özuyumlu alan (SCF) orbital enerjilerini temsil eden köşegen matristir. Bu eşitlik direkt olarak çözülemeyebilir, çünkü matris elemanları, F matris elemanları uzaysal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini içerir. Bu yüzden, daha öce yaptığımız gibi bir öz-uyumlu alan yaklaşımını (SCF) kullanmalıyız. SCF yöntemini kullanarak iterasyon yapıldığında C katsayıları seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar iterasyon yapmaya devam edilir (Pekparlak, 2012).

3.6 DFT (Density Functional Theory)

Yoğunluk fonksiyonları teorisi ya da yoğunluk fonksiyoneli teorisi, 1927'de Thomas ve Fermi'nin birbirlerinden bağımsız olarak geliştirdikleri bir teoridir. Bu bilim insanlarının çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn(1964) teoremleri ve

onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri, yoğunluk fonksiyonu teorisinin temelini oluşturdu (Cramer, 2004).

Hartree-Fock metodu, çok elektronlu sistemlerin temel hal enerjilerini hesaplanmasında ve sisteme ait dalga fonksiyonlarının belirlenmesinde başarılı bir metod olmasına rağmen bir takım eksiklikleri de vardır. Hartree-Fock metodunda N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki N-1 tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerji yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktalardaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Hartree-Fock modelinde hesaplamalar elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) içermez. Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları sadece çekirdeğe olan uzaklıklarına bağlı olan bir fonksiyon olarak tanımlanır, oysa bu fiziksel açıdan doğru değildir. Hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artması için mutlaka elektron-elektron etkileşimleri hesaplamalara dahil edilmelidir. HF metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmaktadır. HF enerjisi gerçek toplam enerjiye bir üst limit oluşturmaktadır. Bir sistemin göreceli olmayan tam enerjisi (ϵ) ile Hartree-Fock metoduyla elde edilen (E_{HF}) arasındaki farka korelasyon enerjisi ($E_{korelasyon}$) denir.

$$E_{korelasyon} = E_{HF} - \epsilon \quad (3.46)$$

HF metodunda dikkate alınan etkileşmeler elektronlar arasındaki ortalama etkileşmelerdir. Elektronlar arasındaki etkileşmenin enerjisi, korelasyon enerjisine göre çok daha büyüktür. Bu yüzden korelasyon enerjisinin HF enerjisine katkısının çok küçük olduğu söylenebilir. Elektron korelasyon etkilerinin enerjiye katkısı çok az olmakla birlikte diğer moleküler özelliklerin hesaplanmasında çok büyük bir öneme sahiptirler.

DFT, elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar. HF ve DFT metotları çok elektronlu sistemleri farklı açıdan ele alır. DFT metodu çok elektronlu bir sistemde HF metodunda olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF’da temel değişken olarak çok parçacık dalga fonksiyonu kullanılırken, DFT’de bunun yerine tek parçacık yoğunluğu kullanılır. Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen bu yaklaşımda, katı ve moleküllerin enerjilerinin hesaplanmasında yer ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğu temel alınır. Bir başka deyişle, DFT modelindeki temel düşünce, enerji ifadesinin elektron yoğunluğu ρ ya bağlı olmasıdır. Bu yoğunluğa bağlı enerji $E(\rho)$ ile tanımlanarak toplam enerji ifadesine eklenir. DFT metodundaki elektron korelasyon etkisini kapsayan olasılık yoğunluğu ρ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \int \psi_i \psi_i^* d\vec{r}_i \quad (3.47)$$

DFT metodunda enerji şu şekilde tanımlanır:

$$E_{\text{DFT}} = E_T + E_V + E_{\text{coloumb}} + E_{\text{XC}} \quad (3.48)$$

Burada;

E_T : Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji,

E_V : Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji,

E_{coloumb} : Elektron-elektron itmesine ait terim,

E_{XC} : Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini içerir.

E_{XC} terimi genellikle “değiş-tokuş” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E_{\text{XC}}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (3.49)$$

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun bir integrali olarak bulunmuştur ve bu yerel yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı olarak bilinir (Mueller, 2001; Leeuwen, 1994). Değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{XC} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.50)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ sabit yoğunluklu düzgün bir elektron gazı için her bir elektron için değiş-tokuş ve korelasyon enerji terimidir.

DFT metodunda, elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{XC} terimini içeren Schrödinger denkleminin çözümlenebilmesi için Thomas-Fermi-Dirac, Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham yaklaşımlarından faydalanılmıştır.

DFT modeli, HF modelinin aksine çok büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve moleküllerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında daha kullanışlıdır. DFT yöntemler HF yöntemleri ile hemen hemen aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel *ab-initio* yöntemlerinden daha üstündür. Ayrıca daha uygun maliyetlidir. Günümüzde DFT metodu en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

3.6.1 Thomas-Fermi Teorisi

DFT'de karmaşık N-elektron dalga fonksiyonu yerine çok daha basit olan elektron yoğunluğu $\rho(r)$ göz önüne alınmaktadır. Bununla ilgili ilk fikirler Thomas-Fermi (TF) modelinde (Thomas ve Fermi 1927) öne sürülmüştür.


Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür. Sistemin toplam enerjisi elektron-elektron etkileşim enerjisi ve kinetik enerjinin toplamıdır. Elektron-elektron etkileşim enerjisi sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanır. Kinetik enerji ise etkileşmeyen elektronlar sisteminin yoğunluk fonksiyoneliidir. Eğer yoğunluk $\rho(r)$ uzayda yeterince yavaş değişirse, r konumundaki bir elektron kendini $\rho(r)$ yoğunluklu homojen bir ortamda hisseder. Bu düşünceden yola çıkan Thomas ve Fermi homojen elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.51)$$


$$C_F = \frac{3}{10} [(3\pi)^2]^{2/3} = 2,871 \rightarrow \text{Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli.}$$

Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli gibi, elektron-çekirdek çekici etkileşme enerjisi ve elektron-elektron itici Coulomb etkileşme enerjisi de $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli (Parr ve Yang 1989). Böylece bir atomun toplam enerjisini sadece $\rho(r)$ cinsinden yazabiliriz:

$$E_{TF}\rho(\vec{r}) = \frac{3}{10} [(3\pi)^2]^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.52)$$



Elektron-iyon
etkileşme terimi



Elektron-elektron
etkileşme terimi

Thomas-Fermi modeli atomlar için tatmin edici sonuçlar vermez. Çünkü bu model değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi terimlerini içermemektedir. Buna rağmen toplam enerjinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifadesinin ilk örneğidir (Tanak, 2010).

1930 yılında Dirac günümüzde hala kullanılan değiş-tokuş terimini Thomas-Fermi denklemine ekleyerek, yaklaşımı iyileştirmiş oldu. Böylece denklem; artık Thomas-Fermi-Dirac adını almıştır.

$$E_{TFD}\rho(\vec{r}) = \frac{3}{10} [(3\pi)^2]^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.53)$$

Bu denklemde; $-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$: Değiş-tokuş terimidir.

Thomas-Fermi yaklaşımı elementlerin durum denkleminde uygulanmıştır. Fakat Thomas-Fermi tipi yaklaşımlar moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel ve kimyasal gerçeklerden yoksundur. Bu yüzden, bu yaklaşım madde içerisindeki elektronların anlamlı bir şekilde tanımlanmasında başarısız olur (Erkişi, 2007).

3.6.2 Hohenberg-Kohn Yaklaşımları

Pierre Hohenberg ve Walter Kohn 1964 yılında, çok-cisim sistemini tam olarak çözen yoğunluk fonksiyoneli teorisini formüle etmişlerdir. Hohenberg-Kohn yaklaşımı, taban durumunda dejenere olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisini, dalga fonksiyonunu ve moleküle ait bütün elektronik özelliklerini, elektron olasılık yoğunluğuna $\rho(x,y,z)$ bağlı olarak hesaplamayı başarmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Hohenberg ve Kohn, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn DFT'yi homojen olmayan elektron gazının taban durumunu belirlemek için geliştirmişlerdir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu yaklaşıma göre enerji; $V_{EXT}(r)$ dış potansiyeli altında sabitlenmiş çekirdek alanında hareket eden elektronların yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanmıştır (Erkişi, 2007). Buna göre sistemin Hamiltoniyeni:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2}k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.54)$$

şeklinde hesaplanır. Burada, parçacıklar birbiriyle etkileşmeyen bir sistem olarak kabul edilir. Gerçekte var olan bu etkileşme terimleri, bir dış potansiyel yardımı ile tanımlanır. Seçilen dış potansiyel sistemin elektronik özelliklerine bağlıdır (Demirkıran, 2014). Hohenberg ve Kohn DFT metodu için iki önemli teorem öne sürüp bunların ispatını yapmışlardır.

1. Teorem: Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen elektronlar sistemi için bu dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenir (Hohenberg ve Kohn 1964).

1. Teoremin sonucu: Sistemin Hamiltoniyeni, enerjiyi sadece kaydıracak bir sabit dışında tamamen belirlenmiş olacağından, sistemin çok-elektron dalga fonksiyonu ve diğer elektronik özellikleri tamamen belirlenebilir. Başka bir deyişle, $\rho_0(x,y,z)$ bilinirse herhangi bir taban durumu özelliği, örneğin enerji E_0 hesaplanabilir.

2. Teorem: Tüm elektron sistemleri için, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[\rho(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur (Hohenberg ve Kohn 1964).

2. Teoremin sonucu: $E[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları başka yollarla belirlenmelidir.

İkinci HK teoremi enerji varyasyon ilkesine dayanır (Hohenberg ve Kohn 1964). Bu teoreme göre bir deneme yoğunluğu $\tilde{\rho}(\vec{r})$ olmak üzere taban durumu enerjisi E_0 için,

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0 \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. Burada şunu anlıyoruz: $\tilde{\rho}(\vec{r})$ yoğunluğundan hesaplanan toplam enerji $E[\tilde{\rho}]$, taban durumu enerjisi E_0 daha az olamaz Bu ifade dalga fonksiyonu için varyasyon ilkesinin benzeridir.

Buradan yola çıkarak taban-durumu için aynı ρ değerini veren iki farklı potansiyel enerji olamaz. Böylece ρ niceliği, kinetik enerji $T[\rho]$, potansiyel enerji $V[\rho]$ ve toplam enerjiyi $E[\rho]$ de belirler. Bu durumda ρ yoğunluğunun fonksiyoneli olan enerji $E[\rho]$:

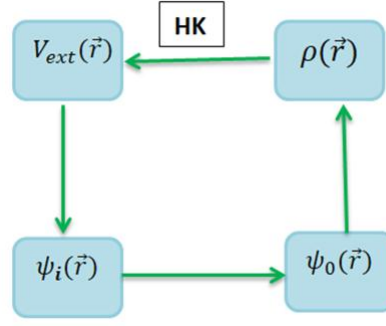
$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (3.56)$$

şeklinde verilir. Burada verilen $T[\rho]$ kinetik enerji fonksiyoneli, $V_{ne}[\rho]$ Çekirdek-elektron etkileşme potansiyel fonksiyoneli, $V_{ee}[\rho]$ Elektron-elektron etkileşme potansiyel fonksiyoneli, $F_{HK}[\rho]$ ise Hohenberg- Kohn fonksiyoneli. $F_{HK}[\rho]$ niceliği şu şekildedir:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.57)$$

F_{HK} evrensel bir fonksiyondur. Nedeni ise kinetik enerji ve iç potansiyel enerjilerin işleyişi tüm sistemler için aynıdır. Bu kurama göre, moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan hesaplamının bir yolu vardır ve yaklaşık fonksiyonellerin en azından yaklaşık çözümler sunacağı açıktır. F_{HK} fonksiyoneli; kinetik enerji $T[\rho]$ ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli $V_{ee}[\rho]$ 'den oluşur. $V_{ee}[\rho]$ niceliği Coulomb ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi olmak üzere iki terim içermektedir. Şekil 3.21'de Hohenberg-Kohn yaklaşımının çalışma prensibi şematik olarak gösterildi.

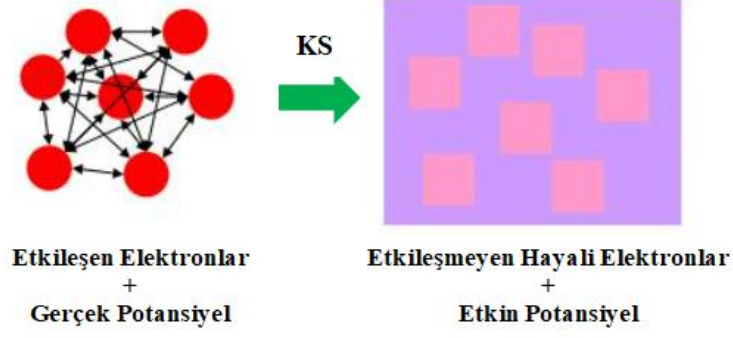
$$V_{ee}[\rho] = V_j[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (3.58)$$



Şekil 3.21: Hohenberg-Kohn yaklaşımı şematik gösterimi.

3.6.3 Kohn-Sham Yaklaşımı

1965 yılında, Kohn ve Sham, HF yaklaşımından yola çıkarak Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemleri denilen bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. KS, çok parçacık problemini, öz uyumlu tek elektron denklemlerine eş değer bir set ile değiştirerek, enerjiyi minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemler türetmişlerdir. KS yaklaşımında elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilir. Bu formülasyonlarda reel ve etkileşen bir elektronlar sistemi, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülür ve elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilir. Bu potansiyel KS tek parçacık potansiyelidir. Şekil 3.22'de KS denklemleri ile DFT'nin ana fikrini anlatan şematik gösterim verildi.



Şekil 3.22:Kohn-Sham denklemleri ile DFT'nin ana fikri.

Kohn-Sham denklemlerinde yukarıda gördüğümüz etkileşen elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen hayali elektronlar yapay sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olarak farz edilir. Genel olarak KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu durum KS denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ayrıca KS elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri de KS denkleminde tanımlanabilir. Bu sayede KS denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına olanak verir.

Kohn-Sham denklemlerinde hesaplamalar, aşağıda verilen yapay hamiltoniyen ile tanımlanan yapay bağımsız parçacık sistemi üzerinde gerçekleştirilir.

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.59)$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (3.60)$$

Burada verilen $\psi_i(\vec{r})$ 'ler Kohn-Sham atomik orbitalleri ($i=0,1,2,\dots,n$), ε_i ise KS orbital enerjisidir. Kohn-Sham yaklaşımında yardımcı sistemin elektron yoğunluğu:

$$\rho(r) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.61)$$

Kohn-Sham orbitalleri kullanılarak kinetik enerji operatörünün beklenen değeri, etkileşimsiz kinetik enerjidir. Elektron yoğunluğu temel alınarak Kohn-Sham orbitallerinin birbiri ile etkileşim halinde olmayan elektron sisteminin kinetik enerjisi:

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (3.62)$$

Klasik elektronik Coulomb enerjisi (Hartree Enerjisi):

$$E_{Hartree}(\rho) = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.63)$$

şeklinde tanımlanır. Kohn-Sham yaklaşımı ile taban durum enerji fonksiyoneli için Hohenberg-Kohn denklemini tekrar yazacak olursak:

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{DIŞ}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{ii}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.64)$$

Burada T_{KS} birbiri ile etkileşim halinde olmayan elektron sisteminin kinetik enerjisi, $V_{DIŞ}$; çekirdek ve diğer alanlar için bir dış potansiyeldir. $E_{Hartree}$ klasik elektronik Coulomb enerjisi, E_{ii} çekirdekler arası etkileşim enerjisi, E_{XC} ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. E_{XC} hataya en çok maruz kalan terimdir ve bilinmeyen fonksiyoneli içerir. Toplam enerji için olan ifadeler, E_{XC} 'nin Hohenberg-Kohn fonksiyoneli şeklinde aşağıda verildiği gibi yazılabileceğini gösterir.

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_{KS}[\rho] - T_{KS}[\rho(\vec{r})] - \int d\vec{r} V_{DIŞ}(\vec{r})\rho(\vec{r}) - E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] - E_{ii}[\rho(\vec{r})] \quad (3.65)$$

Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} kolayca elde edilir.

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta(E_{XC}[\rho])}{\delta\rho} \quad (3.66)$$

KS orbitallerinin önemi, ρ 'yu hesaba katmasıdır. KS orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur. Bu ifadeler yukarıda verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji $E[\rho]$ 'ye bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilebilir.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (3.67)$$

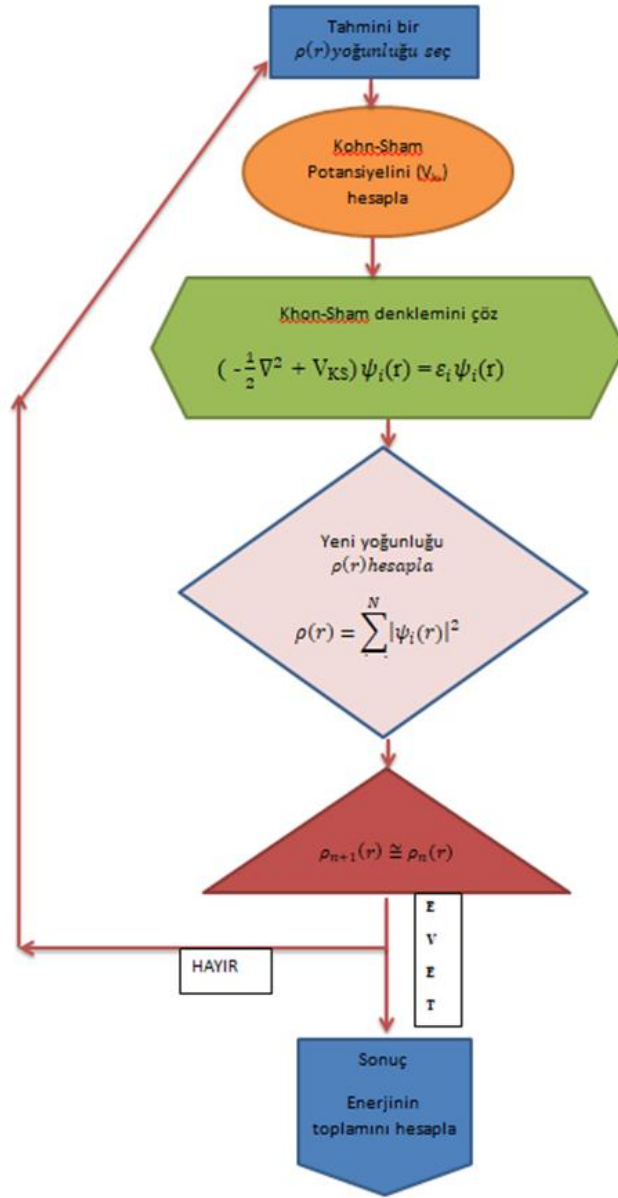
$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{DIŞ}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{HARTREE}(\rho)}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (3.68)$$

Bu denklem Kohn-Sham denklemi olarak bilinir. Buradaki $V_{DIŞ}$, $E_{Hartree}$ ve E_{XC} bilirse, Kohn-Sham potansiyeli V_{KS} bulunabilir. Daha sonra Kohn-Sham potansiyeli V_{KS} 'yi Schrödinger denklemine koyarak Kohn-Sham denklemini çözeriz.

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.69)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.70)$$

Yukarıdaki KS denklemlerini çözerek elde edilen dalga fonksiyonu yerine yazılarak yeni elektron yoğunluğu hesaplanır. Elde edilen elektron yoğunluğu ile denkleme kullanılan elektron yoğunluğu arasındaki fark ihmal edilecek düzeye gelinceye kadar bu işlem devam eder. Bulunan elektron yoğunluğu ile toplam enerji hesaplanır (Soyalp, 2006). Şekil 3.23'de Kohn-Sham yaklaşımının çalışma prensibi şematik olarak gösterildi.



Şekil 3.23: Kohn-Sham yaklaşımı şematik gösterimi.

KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini ifade eder. Bu denklemlerin Schrödinger denkleminde farklı elektron yoğunluğuna bağlı yazılmasıdır, bu da çözüm için kolaylık sağlar. KS denklemlerinin çözümü, Hamiltonyendeki değiş-tokuş ve korelasyon etkisinin temel alındığı iki yaklaşım yapılarak elde edilir (Yapıörner, 2007).

1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)
2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA).

3.6.3.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn-Sham formülasyonunda etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi sadece N tek parçacık dalga fonksiyonu kullanılarak dolaylı yoldan tanımlanır. Ancak değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{XC}(\rho)$ hala bilinmeyen olarak kalır. LDA, $E_{XC}(\rho)$ değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için kullanılan en basit yaklaşımlardan biridir. Yerel yoğunluk yaklaşımında değiş-tokuş enerjisi E_{XC} , yerel yoğunluğa $\rho(r)$ eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir (Mutlugeldi, 2009).

$$E_{XC} \approx E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.71)$$

Bu yaklaşımda $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ sabit homojen $\rho(r)$ yoğunluklu bir elektron gazı (ya da elektron yoğunluğunun sadece konumla çok yavaş değiştiği sistemler) için her bir elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(\vec{r})]$ şeklinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olmak üzere iki kısma ayrılır. Varyasyon ilkesine dayanarak V_{XC}^{LDA} potansiyelini yazacak olursak:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}}{\partial \rho} \quad (3.72)$$

Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronların sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaştıkları ve elektriksel nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin var olduğu kabul edilir (PARR, RG., YANG, W., 1989). Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için geliştirilen bu ifade, açıkça bir yaklaşımdır; çünkü gerçek moleküllerde ne pozitif yük ne de negatif yük eşit olarak dağılmamıştır. Bu yüzden elektron yoğunluğu homojen olmayan sistemler için GGA kullanılmaktadır.

LDA, bant hesaplamalarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılır. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) LDA ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. LDA genellikle mikroskobik özelliklerde tahmin edilen

yapılarda oldukça başarılıdır. Örneğin; LDA yöntemi metaller ve geçiş metallerinden oluşan bileşiklerin yapısal özelliklerinin incelenmesine başarılı sonuçlar vermektedir. LDA yaklaşımı her ne kadar başarılı olsa da, gerçek değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılmaması nedeniyle Schrödinger denkleminde tam doğru bir çözüm sunmaz.

3.6.3.2 Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA)

GGA, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin belirsizliğinde kullanılan bir diğer yaklaşımdır. GGA'da homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Dolayısı ile $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu her yerde aynı olmayacağı için E_{XC} enerjisi, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna ve $\rho(\vec{r})$ gradyanına bağlı olarak hesaplanır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre, ρ 'nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{XC}(\rho(\vec{r}) |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (3.73)$$

Yukarıdaki F_{XC} fonksiyoneli GGA değeri üzerinde ne kadar değişim olduğunu gösteren bir faktördür. F_{XC} fonksiyoneli yoğunluğun üzerine, yoğunluğun gradyanti eklenerek belirlenir. Bu fonksiyonelinin çeşitli formları birçok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Perdew, Becke, Lee-Yang-Parr, Perdew ve Wang, Burke ve Ernzerhof örnek olarak gösterilebilir (Gürler, 2011). Bu fonksiyonellerin hangisi daha iyi sonuç verdiği ise, sistemlerin farklılığına göre farklı sonuçlar ile göstermektedir.

GGA Yaklaşımında, yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılmış oldu. Böylece homojen olmayan sistemler iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Homojen olmayan bir sistemde; değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ elektron yoğunlukları her yerde aynı olmadığı için değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin toplamına eşit olamaz.

$$\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \neq \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (3.74)$$

GGA yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlardır. GGA bazı sistemlerde LDA' dan daha iyi sonuç verir, pek çok sistemde toplam enerjiyi ve bağ uzunluklarını daha iyi tahmin ettiği görülmüştür.

3.6.3.2.1 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Ancak değiş tokuş ve korelasyon enerjisini hesaplamaya dahil etmediği için iyi sonuç vermez. DFT modeli ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini hesapladığı için daha iyi sonuç vermektedir. Buna rağmen DFT'nin de tam sonuç vermediği sistemler söz konusudur. Bu yüzden enerjinin hassas bir şekilde hesaplanması için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji formülasyonunda kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir (Vural, 2014). Karma modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır.

Bu karma modellerden en sık kullanılan ve iyi sonuç verenlerinden birisi B3LYP olarak bilinen, Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modelidir. B3LYP modelindeki değiş-tokuş ve korelasyon enerji ifadesi:

$$E_{B3LYP}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (3.75)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Bu modelde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi :

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.76)$$

şeklinde ifade edilir. Burada:

E_{LDA}^X ; Yerel değiş-tokuş enerjisi,

E_{B88}^X ; Becke 88 değiş-tokuş enerjisi,

E_{VWN3}^C ; Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon enerjisidir.

c_0 , c_1 ve c_2 sabitlerin değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Bu katsayılar deneysel verilerden türetilmiş sabitlerdir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{B3LYP} = E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.77)$$

Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E^V ; çekirdek-elektron ve çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E^J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir (Bahat, 2000).

B3LYP modeli, toplam enerji, bağ uzunluğu ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesapladığı için DFT hesaplamalarında en yaygın kullanılan modeldir.

3.7 Temel Baz Setlerin Seçimi ve Adlandırılması

Teorik hesaplama ve modellemeler yapılırken, bir yapının orbitallerinin matematiksel olarak tanımlanmasına temel set denir. Moleküler orbitaller, baz fonksiyonlarının doğrusal bileşiminden meydana gelirler. Bir hesaplama için doğru bir temel set seçimi çok önemlidir. Dalga fonksiyonu, bir elektronun veya elektron grubunun çekirdekle veya birbirleriyle ilişkisinin matematiksel bir tarifidir. Dalga fonksiyonun karesi ise elektronların mümkün olabileceği tüm yerler üzerinden toplamını hesaplar ve elektron veya elektronların bulunma olasılıklarını verir. Çekirdekten uzaklaştıkça elektronun bulunma olasılığı azalacaktır. Bunu hesaplamak için baz setleri kullanılır. Ne kadar iyi bir baz fonksiyonu seçilirse hesaplama yöntemlerin başarısı da o kadar artacaktır. Doğru tanımlanmış bir baz fonksiyonu ile gerçekleştirilen hesaplama sonuçları deneysel veriler ile uyum içerisindedir. İyi bir baz seti, kolay integre edilebilmeli, çekirdekte ve dış bölgelerde doğru davranış göstermelidir (Koçak, 2015).

Atomik orbitallerin gösteriminde seçilen fonksiyonlar $\phi_{nlm_l}(r, \theta, \phi)$ olup, genellikle küresel harmoniklerin $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ kombinasyonları ve radyal fonksiyonlardan $R_{nl}(r)$ oluşur.

İyi bir baz seti moleküle ait orbitalleri iyi bir şekilde tanımlamalı ve matematiksel işlemlerde kolaylık sağlamalıdır. Atom ve küçük yapıdaki moleküler sistemler için en yaygın kullanılan baz setleri Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitallerdir (GTO).

3.7.1 Slater Tipi Orbitaller (STO)

Bu hesaplamaların ilk yıllarında, hidrojen atomunun öz değer fonksiyonlarıyla benzerlik gösterdiği için Slater tipi orbitaller adı verilen temel fonksiyonlar kullanılmaya başlanmıştır. Slater tipi orbitallerin, matematiksel fonksiyon olarak küresel koordinatlarda gösterimi şu bağıntı ile verilmektedir (Nagy ve Jensen, 2017):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} Y_{l,m}(\theta, \phi) e^{-\zeta r} \quad (3.78)$$

Formülde r, θ ve ϕ terimleri orbitale ait küresel koordinatları ifade ederken, r çekirdekle elektron arasındaki uzaklığı belirtir. N normalizasyon katsayısıdır. $Y_{l,m}$ küresel harmonik fonksiyonu (STO'nun açısal kısmını), ζ orbitalin üstel katsayısını, n ise baş kuantum sayısını ifade etmektedir.

STO, tek elektronlu ve tek çekirdekli sistemlere uygulanabilir. Birden fazla elektronlu sistemlerin integralleri STO ile oldukça uzun ve zor hesaplanır. Bu sorunu çözmek için 1950 yılında S. F. Boys tarafından Gaussian tipi orbitaller geliştirilmiştir (Boys, 1950).

3.7.2 Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)

1950'li yıllarda Samuel Francis Boys'un ve Roy McWeeny'in GTO fonksiyonların avantajına dikkat çekmeleri, *ab-initio* hesaplamaların bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynamıştır.

Hesaplamalarda karşılaşılan temel problem çok merkezli moleküler integrallerin çözümüdür. GTO, çok merkezli integral hesaplamalarında kolaylık sağlar, fakat STO'ya göre sistemi iyi tanımlayamazlar. Çünkü GTO; elektronun,

çekirdeğe çok yakın ve çok uzağındaki durumlarını iyi temsil edememektedir. Bu nedenle sistemin fiziksel özelliklerinin etkili biçimde tanımlanmasında yetersiz kalan GTO yerine hesaplamalarda çok daha hassas sonuçlar veren STO'nun kullanılması daha avantajlıdır (Bayrakdar, 2015).

GTO, Gaussian fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden oluşurlar. Bu çizgisel birleşimi oluşturan Gaussian fonksiyonları 'ilkel fonksiyonlar' olarak adlandırılırlar. Gaussian atomik orbitallerinin kartezyen koordinatlarda gösterimi:

$$X_{i,j,k}(x, y, z) = Nx^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \quad (3.79)$$

Yukarıda verilen denklemde, x, y ve z terimleri, Gaussian tipi orbitalin merkeziyle elektron arasındaki kartezyen koordinat düzlemindeki uzaklığın bileşenleridir. Orbital üstelini gösteren ζ (zeta), fonksiyonun radyal (yarıçapsal) değerini ifade eder. Fonksiyonun açısız kısmındaki i, j ve k terimlerinin toplamı, atom orbitalinin açısız momentumunu tanımlar. Eğer eşitlikteki $i+j+k = 0$ ise kullanılan Gauss fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k=2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi gauss orbitalleri olarak adlandırılır (Küçükterzi, 2020). GTO'lar, alternatif bir gösterim olarak (STO'lar gibi) küresel harmonik fonksiyonların terimleriyle de yazılabilir:

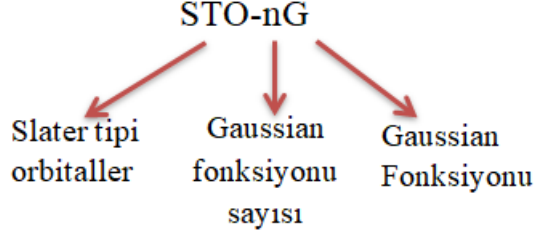
$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = Nr^{2n-2-l} Y_{l,m}(\theta, \phi) e^{-\zeta r^2} \quad (3.80)$$

GTO'lar her ne kadar integral hesaplamalarında başarılı olsa da orbitalleri iyi ifade edemezler. Bu nedenle moleküler integral hesaplamalarında STO kadar doğru ve GTO kadar kolay sonuçlar verebilen baz setlerine ihtiyaç duyulmuştur. Günümüzde, bu problemlerin üstesinden gelebilecek baz setleri geliştirilmiştir. Bu baz setlerinin dayandığı temel prensip GTO'nun doğrusal bileşimlerini kullanarak STO'lar kadar doğru ve hassas sonuçlar verebilen fonksiyonlar elde etmektir (Tanak, 2010). Bu baz setleri dört gruba ayrılır:

- Minimal Baz Setleri "Minimal Basis Set" (STO-nG) : STO-3G, STO-6G gibi.
- Bölünmüş Valans Baz Seti "Split-Valence Basis Set" : 3-21G, 6-31G gibi.
- Polarizasyon Baz Seti "Polarization Basis Set" : 6-31G*, 6-31G** gibi.
- Difüzyon Fonksiyonları: 6-31+G*, 6-31+G** gibi.

3.7.3 Minimal Baz Setleri (Minimal Basis Set)

En basit temel küme çeşididir. STO ve GTO'ların birlikte kullanılmasıyla elde edilirler.



Şekil 3.24: Minimal Baz Setlerin Tanımlanması.

Burada; STO kısmı Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. n sayısı ise temel fonksiyon başına kaç tane ilkel Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. Örneğin; STO-3G temel seti; her bir Slater orbitalinin 3 tane Gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Minimum temel kümelerle yapılan hesaplamalar, çalışılan molekül için sadece bir ilk izlenim edinilmesi açısından yararlı olabilmektedir.

Minimum temel set kullanmanın getirdiği bazı eksiklikler vardır. Bu eksikliklerden birincisi; her atomik orbital için tek bir temel setin kullanılmasıdır. Bundan dolayı tüm hesaplama boyunca radyal üstler değişmeden aynı kalır. Bu yüzden molekül, moleküler çevreye bağlı olarak genişleyemez veya küçülemez. Yani molekülün çevre ile etkileşimi belirsizdir. İkinci eksiklik ise; elektronik dağılımın küresel olmadığı sistemlerin tanımlanmasında minimum temel setlerin yetersiz kalmasıdır. Bu yüzden minimal baz setleri diğer baz setlerine göre daha az tercih edilmektedir.

3.7.4 Bölünmüş Valans Baz Seti (Split-Valence Basis Set)

Minimum temel setin birinci eksikliği, valans temel fonksiyonları için iki set oluşturarak giderilebilir. Valans temel setin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri

bir fonksiyon, valans atomik orbitalleri iki fonksiyon ile gösterilir. Temel set iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısı olarak tanımlanır. İç ve dış kabuk sayesinde moleküle esneklik kazandırılır. Bölünmüş Valans Baz Seti değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Bir baz setini büyütme için molekülü oluşturan atomların değerlik orbitallerini temsil eden baz fonksiyonu sayısını arttırmalıyız. Bölünmüş valans baz setinde, iç kabuklar küçük ölçekli baz setleri ile; değerlik orbitalleri ise fazla sayıda fonksiyon ile temsil edilir ve değerlik orbitallerini temsil eden fonksiyon sayısına göre isimlendirilir. Örneğin; Double zeta temel setlerinde valans elektronlarının tanımlanması için iki tane temel fonksiyon kullanılırken (3-21G, 4-21G, vb.), Triplet zeta setlerde üç temel fonksiyon kullanılır (6-31G, vb.) (Atalay, 2013).

3.7.5 Polarizasyon Baz Seti (Polarization Basis Set)

Daha önce anlattığımız minimal baz setleri ve bölünmüş valans baz setleri atomun çekirdeklerinin konumlarını merkez alan fonksiyonları içermektedir. Oysa bazı moleküllerde yük dağılımları atomları merkez almaz ve molekül kutupludur. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile elde edilen moleküler orbitalleri tanımlarken, her atom orbitalinin yakınındaki diğer orbitali de elektrostatik olarak etkilemesi hesaba katılmalıdır. Bu duruma orbitallerin polarize olması denir ve küresel simetrik yapılarının bozulduğu anlamına gelir (Küçükterzi, 2020). Polarize fonksiyon, izole edilmiş durumda bulunan bir atom için yüksek açısız momentuma sahip olan orbitaller olarak tanımlanır. Polarize baz setleri atomun elektronik taban seviyesi için gerekli olan büyük açısız momentum kuantum sayısına sahip fonksiyonları baz setine ekleyerek bu durumu dalga fonksiyonuna yansıtır. Polarizasyon gerçeğinin hesaba katılmasıyla birlikte, artık saf s, d, p orbitallerinden bahsetmek yerine bunların karışımından söz edilmesi gerekir (Tosun, 2006).

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O, ...) d-fonksiyonlarının, geçiş metallerine f-fonksiyonlarının ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarının eklenmesiyle oluşturulur (Erdoğan, 2012).

Polarize taban fonksiyonlarına örnek olarak; Örnek olarak 6-31G* ya da 6-31G(d), 6-31G** ya da 6-31G(d,p) verilebilir (* simgesi d fonksiyonunun

eklendiğini, ** simgesi (d,p) fonksiyonunun eklendiğini bize gösterir). Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama da o kadar hassaslaşır.

3.7.5.1 6-31G(d) ya da 6-31G* Polarize Baz Seti

Literatürdeki adı 6-31G(d) ya da 6-31G* olarak verilen polarize baz seti, her ağır atoma altı tane polarize d-tipi basit Gaussian fonksiyonunun eklenmesiyle elde edilir. 6-31G(d) temel setinde ise iç kabuk temel fonksiyonlar altı adet GTO'dan oluşmuş olup, iç valans orbitali üç adet GTO ve dış valans orbitali ise bir adet GTO içermektedir. Bu temel set, orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü oldukça kullanışlıdır ve iyi sonuçlar vermektedir. Bu tez çalışmasındaki teorik hesaplamalarda kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinden DFT kullanılmış olup, baz seti olarak 6-31G (d) polarize baz seti kullanılmış ve B3LYP Becke Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi tercih edilmiştir.

3.7.6 Difüzyon Fonksiyonları

Daha önce anlatılan baz setleri elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlı olarak kabul ediyordu. Fakat bazı moleküllerde elektronlar iç kabukta atoma sıkıca bağlıyken dış kabuktaki elektronlar atoma çok zayıf bir şekilde bağlıdır. Bunun sonucunda orbitaller uzayda daha geniş bir alanı kaplar. Bu tür durumlarda yapılan hesaplamalarda sıkıştırılmış baz setlerinin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde, uyarılmış durumdaki sistemlerde bu yetersizlik daha da ön plana çıkmaktadır. Bu yetersizliği gidermek amacıyla baz setine ek olarak difüze fonksiyonlar eklenir ve '+' işareti ile gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+', hem ağır hem de hidrojen atomları için '++' ile gösterilir (Jamroz, 2004).

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinde ağır atomlara difüze fonksiyonu ilave edilmiş şeklindedir. 6-31++G(d) temel seti ise hidrojen atomuna da difüzyon fonksiyonu ilave eder. Hidrojen atomlarındaki difüze fonksiyonlar hassasiyette

nadiren önemli bir azalma yapar. (Pir, 2013). Tablo 3.4’de çeşitli baz setleri ve baz setlerinin tanımları verildi (Robert ve Shawn 2007).

Tablo 3.4: Çeşitli Baz setleri ve tanımları (Robert ve Shawn 2007).

Baz Setlerinin Adı	Baz Setlerinin Tanımı
STO-3G	Minimal baz setidir, büyük sistemler üzerinde daha çok nitel sonuçlar için kullanılır.
3-21G 6-31G	Çift zeta (split valans baz seti); valans bölgedeki fonksiyonların 2 seti orbitalerin daha doğru gösterir.
6-31G* ya da 6-31G(d)	Polarize olmuş split valans baz setidir. Ağır atomlara polarizasyon fonksiyonu ekler. En çok orta büyüklükteki sistemler için kullanılır.
6-31G** ya da 6-31G(d,p)	Çift polarize split valans baz setidir. Hidrojenlere de polarizasyon fonksiyonu ekler. Enerji hesaplamalarında kesin doğru sonuçlar için kullanılır.
6-31+G* ya da 6-31+G(d)	Difüze polarize olmuş split valans baz setidir. Uyarılmış durum ve anyonlarda kullanılır.
6-31+G** ya da 6-31+G(d,p)	Difüze çift polarize olmuş split valans baz setidir.
6-311+G** ya da 6-311+G(d,p)	Üç katlı zeta baz setine ekstra valans elektronlarını ekler.

3.8 Gaussian Programı

Gaussian Programı, ilk kez ‘‘Gauss 70’’ adıyla 1970 yılında Carnegie Mellon Üniversitesi’ndeki John Pople ve araştırma grubu tarafından yayınlanan genel amaçlı bilgisayarlı kimya yazılım paketidir. 1970’den beri sürekli olarak güncellenmektedir. Programın güncel sürümü Gaussian 16’dır.

Gaussian fizikçiler, kimyacılar ve mühendisler tarafından, kimya ile ilgili yerleşmiş ve yeni gelişmekte olan ilgi alanlarında araştırma yapmak, moleküller üzerinde ve deneysel olarak incelenmesi imkansız veya çok zor olan durağan türleri ve bileşikleri de içeren (mesela kısa ömürlü ara birimler, geçiş yapıları ve benzerleri gibi) kesin veya potansiyel reaksiyonlar üzerinde çalışmak için kullanılmaktadır.

Gaussian paket programı kullanılarak, moleküllerin geometrisi, enerjisi, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, teorik IR, UV ve NMR

frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, HOMO-LUMO enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerji hesabı (MEP), molekülün tek ve iki boyutlu konformasyon analizi hesabı ve natürel bağ analizi (NBO) gibi birçok nicelik hesaplanabilir (Akgün, 2013).

Şimdiye kadar kullanılan Gaussian programları: Gaussian 70, Gaussian 76, Gaussian 80, Gaussian 82, Gaussian 86, Gaussian 88, Gaussian 90, Gaussian 92, Gaussian 92 / DFT, Gaussian 94, Gaussian 98, Gaussian 03, Gaussian 09 ve Gaussian 16'dır.

3.8.1 Gaussian 09W Programı

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Gaussian 09W programı, moleküler sistemlerin yapı ve özelliklerini kuramsal hesap yoluyla elde edebilen geniş kapsamlı bir moleküler modelleme programıdır. Moleküle ait birçok fiziksel ve kimyasal özellik, programın içerisinde var olan moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemleri ile hesaplanabilmektedir. Gaussian programı sayesinde gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarda hesaplamalar yapılabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel halinin yanı sıra uyarılmış hali de kullanılabilir (Eren, 2012).

3.8.2 Gaussian View 5.0 Programı

Gaussian 09 programı ile birlikte üç boyutlu görüntüleme yapabilen Gauss View programını da kullanırız. Bu program, incelenen molekülü üç boyutlu olarak görmemizi sağlar. Gauss View 5 programı, Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve Gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür (Foresman ve Frish 1996).

Bu program ile moleküler yapıların görüntüsünü alıp, istediğimiz yöne döndürebiliriz. Ayrıca bu program moleküler yapıda değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış olan moleküllerin sonuçlarını grafiksel olarak incelememize olanak sağlar.

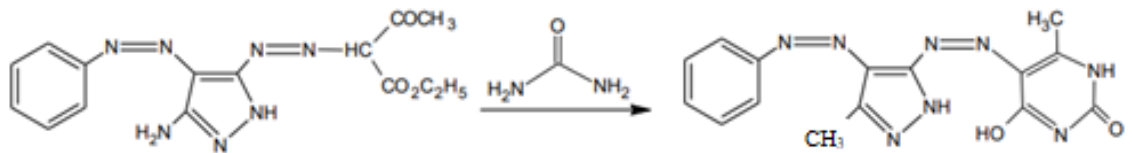
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında Pamukkale Üniversitesi- Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiş olan A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin tayin edilmesi için kuantum tabanlı *ab-initio* yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen teorik veriler, laboratuvarında ölçülen deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

4.1 Moleküllerin Sentezlenmesi

4.1.1 5-[4'-fenilazo-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiğinin (A Molekülü) Sentezi

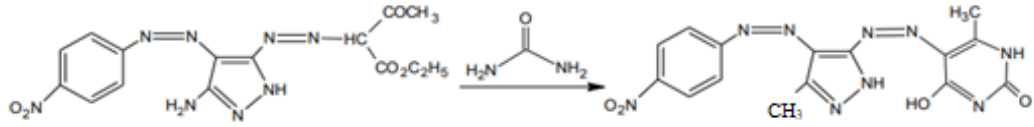
2 gram (5,84 mmol) Etil-2-(4'-(4-fenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo)-3-oksobütanoat bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 60 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,35 gram üre ve 0,39 gram sodyum etoksit ile 6 saat süreyle ısıtılarak 5-(4'-Fenilazo-3'-Metil-1H-pirazol-5-ilazo)-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on bileşiği (A Molekülü) sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Şekil 4.25'de A molekülünün sentezlenme şeması gösterildi. Verim:%64, Erime Noktası (EN) : 212-215 °C.



Şekil 4.25: A Molekülünün sentezlenme şeması.

4.1.2 5-[4'-(4-nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on Bileşiğinin (B Molekülü) Sentezi

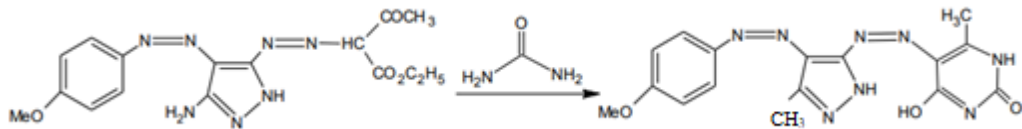
2 gram (5,16 mmol) Etil-2-(4'-(4' nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo)-3-oksobütanoat bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 60 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,31 gram üre ve 0,35 gram sodyum etoksit ile 6 saat süreyle ısıtılarak 5-[4'-(4-nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on bileşiği (B Molekülü) sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Şekil 4.26'da B molekülünün sentezlenme şeması gösterildi. Verim:%72, EN:225-227 °C.



Şekil 4.26: B Molekülünün sentezlenme şeması.

4.1.3 5-[4'-(4-metoksifenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (C Molekülü) Sentezi

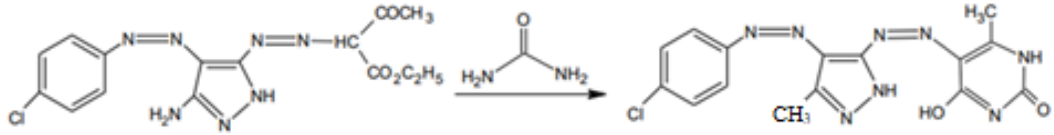
2 gram (5,37 mmol) Etil-2-(4'-(4' metoksifenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo)-3-oksobütanoat bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 60 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,32 gram üre ve 0,36 gram sodyum etoksit ile 6 saat süreyle ısıtılarak 5-[4'-(4-metoksifenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on bileşiği (C Molekülü) sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Şekil 4.27'de C molekülünün sentezlenme şeması gösterildi. Verim:%67, EN:227-230 °C.



Şekil 4.27: C Molekülünün sentezlenme şeması.

4.1.4 5-[4'-(4-klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (D Molekülü) Sentezi

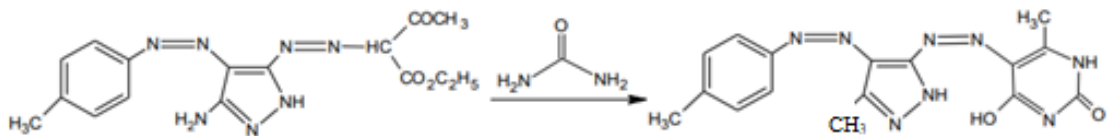
2 gram (5,32 mmol) Etil-2-(4'-(4'klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo)-3-oksobütanoat bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 60 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,32 gram üre ve 0,36 gram sodyum etoksit ile 6 saat süreyle ısıtılarak 5-[4'-(4-klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on bileşiği (D Molekülü) sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Şekil 4.28'de D molekülünün sentezlenme şeması gösterildi. Verim:%72, EN: 163-165 °C.



Şekil 4.28: D Molekülünün sentezlenme şeması.

4.1.5 5-[4'-(4-metilfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on Bileşiğinin (E Molekülü) Sentezi

2 gram (5,62 mmol) Etil-2-(4'-(4'metilfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo)-3-oksobütanoat bileşiği, 250 ml yuvarlak dipli balon içerisinde 60 ml etil alkolde çözülerek mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında 0,33 gram üre ve 0,38 gram sodyum etoksit ile 6 saat süreyle ısıtılarak 5-[4'-metilfenilazo-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on bileşiği (E Molekülü) sentezlendi. Sentezlenen ürün su ile çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. DMF-Su karışımından kristallendirildi. Şekil 4.29'da E molekülünün sentezlenme şeması gösterildi. Verim:%68, EN:135-140 °C.



Şekil 4.29: E Molekülünün sentezlenme şeması.

4.2 Deneysel Ekipmanlar

4.2.1 Deneyslerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tezimizde kullandığımız 5 azo boyar maddenin sentezlenmesinde aşağıda verilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Anilin, p-nitro anilin, p-metoksi anilin, p-kloranilin, p-metil anilin, 3- aminokrotononitril, asetik asit, hidroklorik asit, sodyum asetat, sodyum nitrit, etil alkol, etil asetoasetat, hidrazin monohidrat, üre, tiyoüre, guanidin hidroklorür.

4.2.2 Deneyslerde Kullanılan Cihazlar

- ❖ PERKİN ELMER SPEKTRUM BX 1000 Spektrofotometresi ile ATR-IR spektrumları alındı.
- ❖ SCHIMADZU UV 2100 UV/Visible spectrometer cihazı ile absorpsiyon spektrumları alındı.
- ❖ ELECTROTHERMAL 9100 melting point cihazı ile elde edilen bileşiklerin erime noktaları kapiler içinde kaydedildi.

4.3 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada; A, B, C, D ve E azo boyar moleküllerinin temel titreşim modları ve yapısal özelliklerini karakterize etmek için GAUSSIAN 09 paket programı (Frisch ve diğ. 2009) 6-31G(d) baz seti kullanılarak DFT/B3LYP düzeyinde gerçekleştirilen teorik hesaplamalar yapılmıştır.

İlk olarak Pamukkale Üniversitesi-Kimya Bölümü laboratuvarında sentezlenmiş olan A, B, C, D ve E moleküllerinin minimum enerjiye sahip temel durum kararlı yapısını elde etmek için GAUSSIAN 09 paket programı DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon sayesinde A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin kararlı denge taban durumuna ait moleküler geometrileri, bağ uzunlukları, bağ açılarını, dihedral açıları belirlenerek

moleküler yapının şekil ve bağlanmalarını öğrenilmiştir. Ardından, optimize edilen A, B, C, D ve E moleküllerinin frekans değerlerini ölçmek için optimizasyon işleminde kullanılan temel setler kullanılarak FT-IR spektrumu oluşturuldu.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR manyetik kayma sabitleri, dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde Gauge Atomik Orbitaller (GIAO) kapsamında hesaplandı. ^1H ve ^{13}C -NMR manyetik kayma hesaplamalarında madde sıfır noktasında sinyal veren Tetrametilsilan (TMS) referans olarak kullanıldı. Bunların ardından, her bir molekül için titreşim dalga sayılarının atamaları Titreşimsel Enerji Dağılımları Analiz programı (Vibrational Energy Distribution Analysis / VEDA 4) (Jamroz, 2004) kullanılarak potansiyel enerji dağılım analiziyle (PED) yapıldı. Potansiyel enerji dağılımı (Potential Energy Distribution/ PED), her bir koordinatın her normal titreşimin potansiyel enerjisine katkıda bulunduğu yol olarak tanımlanır. Burada iç koordinatların yer değiştirmeleri ve titreşim türleri (gerilme, burulma, bükülme gibi) nedeniyle potansiyel enerjide değişiklikler meydana gelir. Buradan gelen katkı PED analizleriyle hesaplanır. PED analizini gerçekleştirmek için, 3N-6 doğrusal olarak bağımsız yerel mod koordinatlarını tanımlamak gerekir. Bu sayede, her bir mod karakterinin sayısal olarak belirlenmesi mümkün olur.

A, B, C, D ve E disazo boyar molekülleri için DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak elde edilen harmonik frekansları, kimya laboratuvarında elde edilen deneysel frekanslar ile karşılaştırabilmek için 0,960 düzeltme faktörü (NIST,2013) kullanıldı. Bu düzeltme faktörünün kullanılmasının sebebi; *ab-initio* hesaplamalarında sonlu baz setlerinin kullanılması ve DFT hesaplama yönteminde elektron korelasyonunun tam olarak dahil edilememesi sonucu ortaya çıkan sistematik hataların giderilmesi içindir. *Ab-initio* hesapsal yöntemler kullanılarak elde edilen frekanslar, deneysel elde edilen frekanslara göre daha büyük çıkmaktadır. Bunun sebebi; ilk olarak simülasyon yöntemlerinde gaz fazında çalışılırken, deneysel çalışmaların katı fazda gerçekleştirilmesidir. İkincisi ise potansiyel enerji yüzeyi anharmonik iken, teorik çalışmalarda harmonikmiş gibi hesaplamalar yapılır. Bu iki etmenin yanı sıra *ab-initio* yöntemlerinde yaklaşımlar kullanılması da frekans değerlerinin farklı olmasına neden olur. Bu farklılığı gidermek için National Institute of Standards and Technology (NIST) tarafından her bir metot ve baz seti için ayrı ayrı hesaplanmış düzeltme faktörü verilmiştir.

Bu alışmada, A, B, C, D ve E azo boyar molekülleri için yapılan UV-vis spektrum analizlerinde dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (CH₃CN), asetikasit (CH₃COOH), dimetilformamit(DMF), kloroform (CHCl₃) ve metanol (CH₃OH) gibi farklı polaritelere sahip zcler kullanılmıştır. UV-Vis hesaplamaları da diğer yaptığımız hesaplamalar gibi DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bunların yanı sıra; A, B, C, D ve E azo boyar moleküllerinin dengeye ulaşmış yapıları kullanılarak moleküler orbital analizi GAUSSIAN 09 programında DFT/B3LYP/6-31G(d) baz setinde hesaplanmıştır. Gauss View 05 programı aracılığıyla HOMO-LUMO orbitalleri görüntülenmiştir. Bu hesaplamalara bağlı olarak HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı hesaplanmış ve moleküllere ait elektronik özellikler tayin edilmiştir. Son olarak elde edilen bulguların deneysel verileriyle karşılaştırılması yapıldı.

5. BULGULAR

Tezimizin bu bölümünde, Bölüm 4’de verilen A, B, C, D ve E disazo boyar moleküllerinin *ab-initio* hesaplama yöntemleri ile elde edilen bulgulara yer verilmiştir. Bu moleküllerin yapısal özellikleri FT-IR, UV-Vis, NMR hesaplamaları ile, elektronik özellikleri de elektrostatik potansiyellerinin hesaplanması yöntemi ile elde edilen HOMO-LUMO orbital analizi ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak, elde edilen teorik veriler deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır.

5.1 Moleküllerin Yapısal Özellikleri

Pamukkale Üniversitesi Kimya Laboratuvarında sentezlenmiş olan A, B, C, D ve E moleküllerinin moleküler yapıları Gaussian View 0.5 görüntüleme programı ile oluşturulmuştur. Bu moleküllerin kararlı denge taban durumlarını elde etmek için Gaussian 09 paket programına uyarlanmış DFT’nin B3LYP yöntemi ile 6-31G(d) baz seti kullanıldı. Öncelikle moleküller öz uyumlu alan prensibi altında serbest bırakıldı ve optimize edildi. Moleküllerin taban durumlarına karşılık gelen, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar gibi yapısal parametreler belirlenerek, moleküllerin optimize edilmiş geometrik yapıları tayin edildi. Bu sayede moleküllerin denge durumlarındaki yapısal şekilleri ve atomlar arası bağları Gaussian View 0.5 programı ile detaylı olarak gözlemlendi. Şekil 5.30’ de A molekülünün, Şekil 5.31’de B molekülünün, Şekil 5.32’de C molekülünün, Şekil 5.33’de D molekülünün ve Şekil 5.34’de E molekülünün atomları numaralandırılmış bir şekilde denge halindeki moleküler yapıları gösterildi.

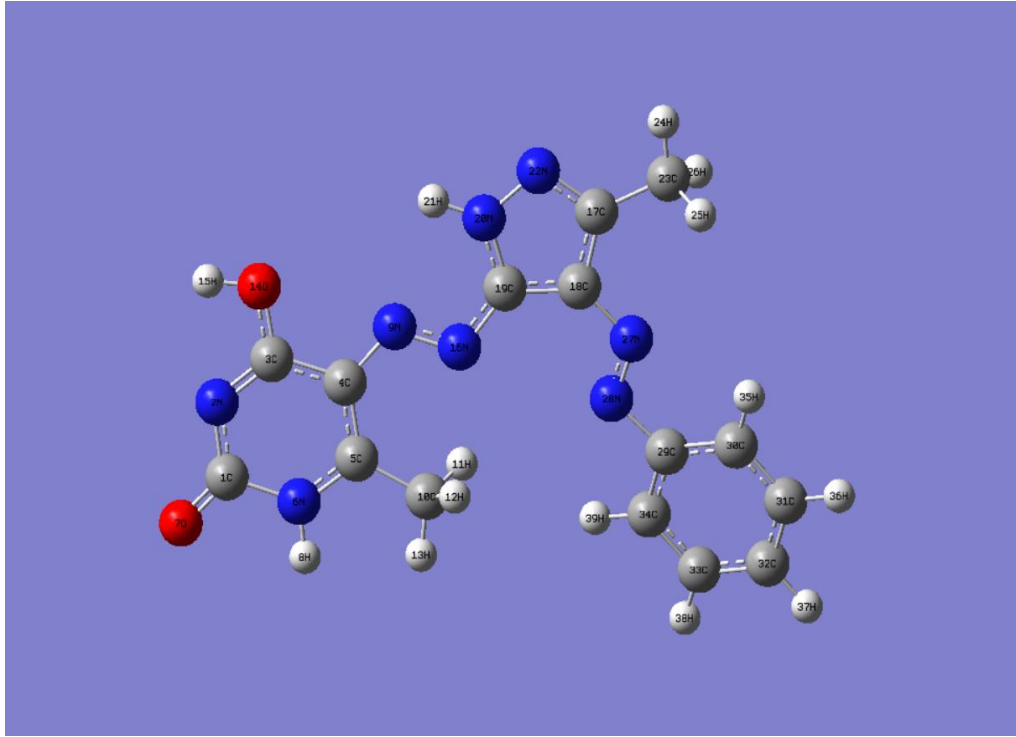
A molekülü, 39 atom ve 111 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların 15 tanesi C atomu, 14 tanesi H atomu, 8 tanesi N atomu ve 2 tanesi de O atomudur. Molekülün geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir.

B molekülü, 41 atom ve 117 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların 15 tanesi C atomu, 13 tanesi H atomu, 9 tanesi N atomu ve 4 tanesi de O atomudur. Molekülün geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir.

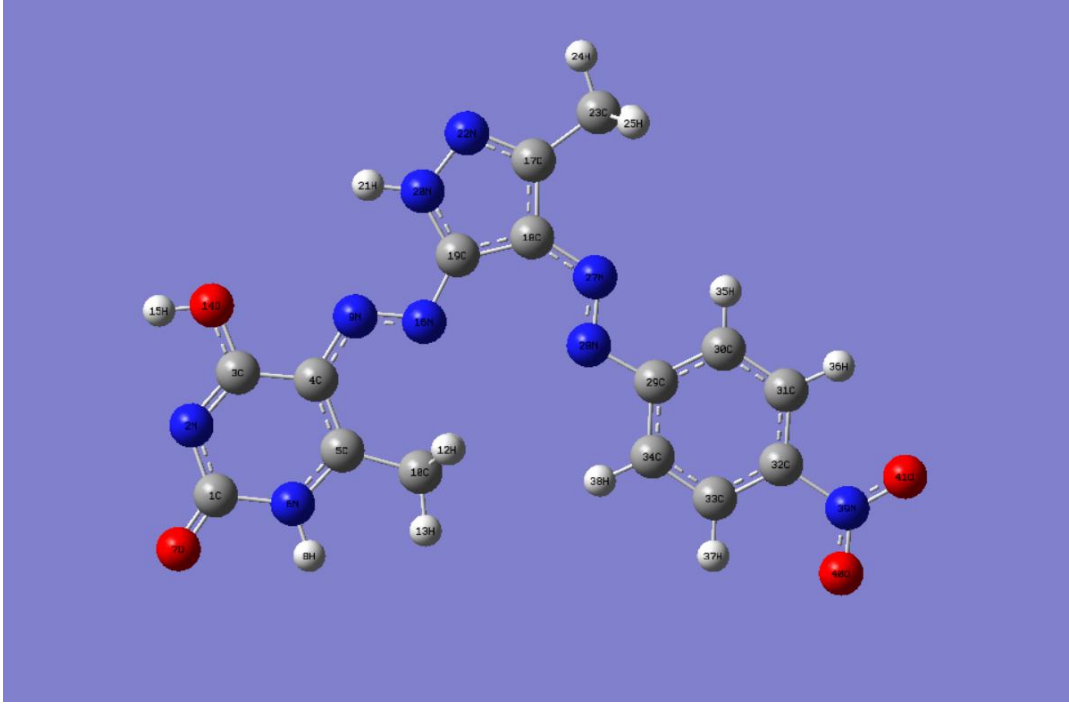
C molekülü, 43 atoma ve 123 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların, 16 tanesi C atomu, 16 tanesi H atomu, 8 tanesi N atomu ve 3 tanesi de O atomudur. Molekülün geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir.

D molekülü, 39 atoma ve 111 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların, 15 tanesi C atomu, 13 tanesi H atomu, 8 tanesi N atomu, 2 tanesi O atomu ve 1 tanesi de Cl atomudur. Molekülün geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir.

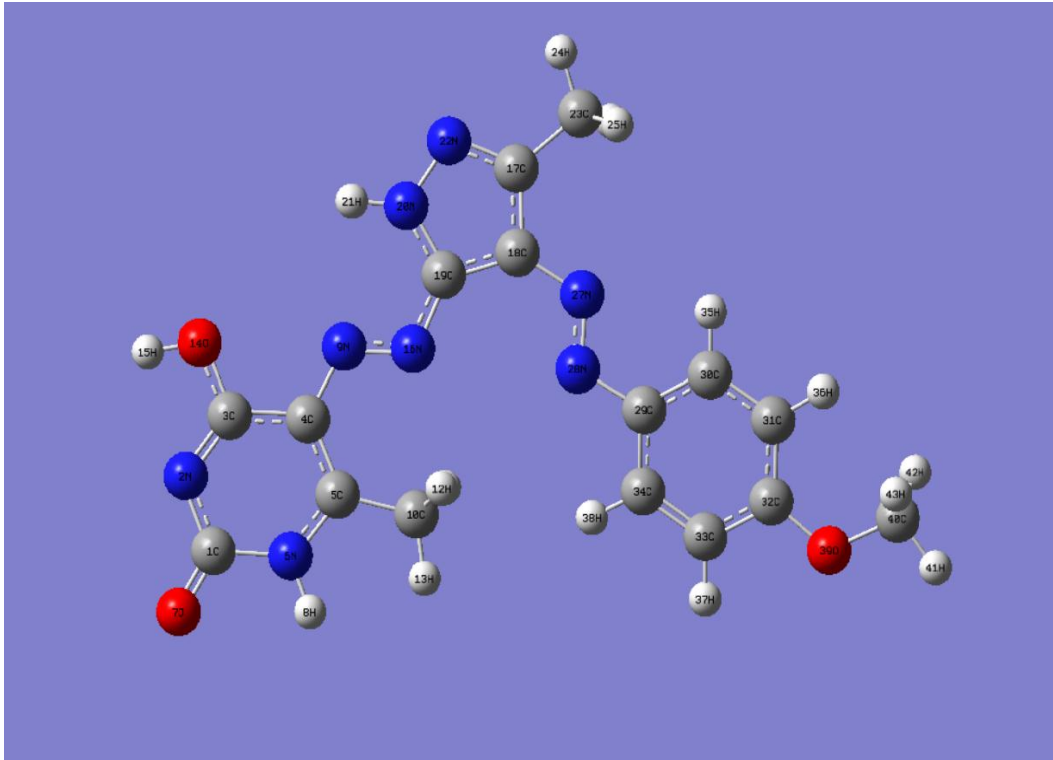
E molekülü, 42 atoma ve 120 temel titreşim moduna sahiptir. Bu atomların, 16 tanesi C atomu, 16 tanesi H atomu, 8 tanesi N atomu ve 2 tanesi de O atomudur. Molekülün geometrisi C_1 nokta grup simetrisine sahiptir.



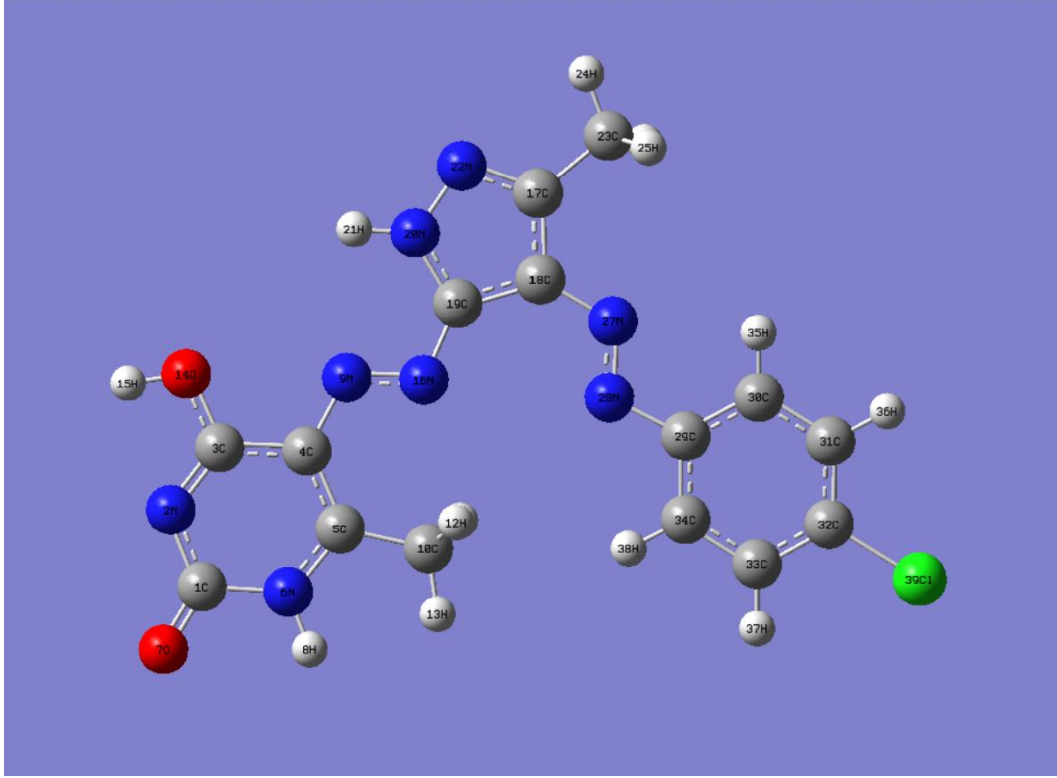
Şekil 5.30: Molekül A için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.



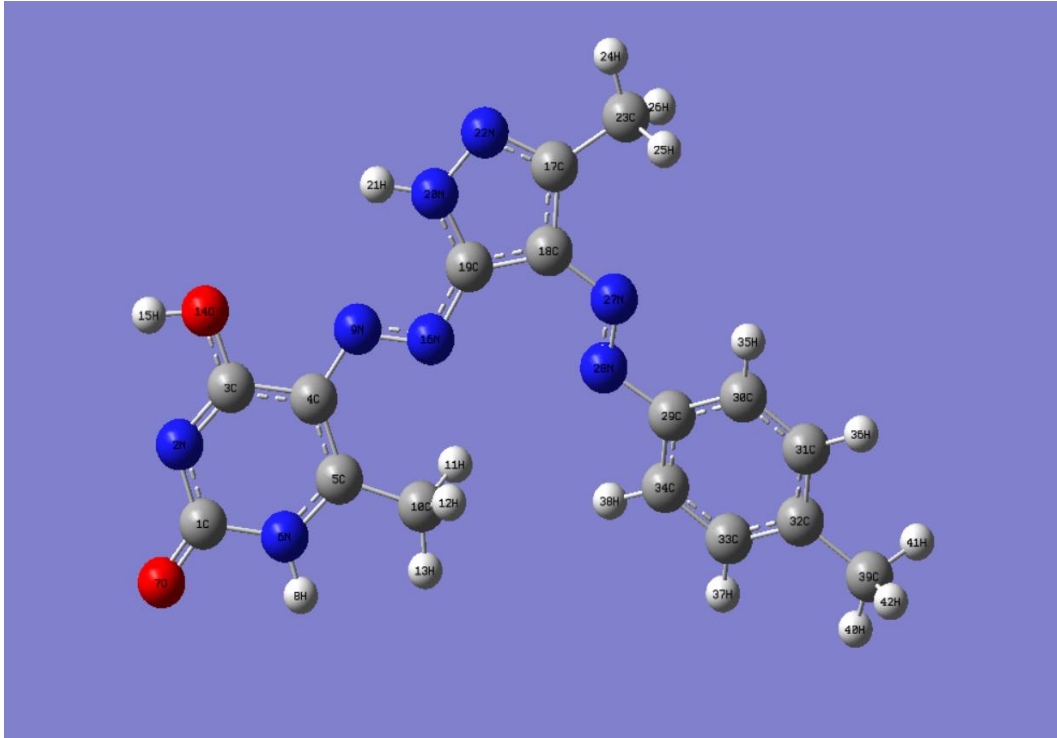
Şekil 5.31: Molekül B için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.



Şekil 5.32: Molekül C için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.



Şekil 5.33: Molekül D için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.



Şekil 5.34: Molekül E için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile dengeye gelmiş moleküler yapı.

Tezin EKLER kısmında optimize edilmiş A, B, C, D ve E moleküllerinin bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açı gibi yapısal parametreleri verildi.

- A molekülünün yapısında; 42 bağ uzunluğu, 64 bağ açısı ve 84 dihedral açı belirlendi.
- B molekülünün yapısında; 44 bağ uzunluğu, 67 bağ açısı ve 88 dihedral açı belirlendi.
- C molekülünün yapısında; 46 bağ uzunluğu, 71 bağ açısı ve 89 dihedral açı belirlendi.
- D molekülünün yapısında; 42 bağ uzunluğu, 64 bağ açısı ve 84 dihedral açı belirlendi.
- E molekülünün yapısında; 45 bağ uzunluğu, 70 bağ açısı ve 90 dihedral açı belirlendi.

5.2 Titreşim Spektroskopi Analizi (FT-IR Spektrum Analizi)

IR spektroskopisi moleküllerin spektrumlarının incelenmesi ve tanımlanmasında önemli yere sahiptir ve absorpsiyon bantları içeren spektrumlar vasıtasıyla maddelerin kendileri arasında kıyaslamalarını sağlar (Ahmadova, 2019). Bu çalışmada, molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi yapıldı. A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP metodu ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 5.35, Şekil 5.36, Şekil 5.37, Şekil 5.38 ve Şekil 5.39 da gösterildi. Hesaplanan teorik FT-IR değerleri deneysel FT-IR değerleri ile kıyaslandı. Her bir molekül için titreşim tipleri, titreşim modları ve temel titreşim modlarının PED ile işaretlemeleri yapıldı. Tablolarda, ν ; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma titreşimleri parametrik olarak gösterilmiştir. Moleküllere ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR verileri ve titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri Tablo 5.5, Tablo 5.6, Tablo 5.7, Tablo 5.8 ve Tablo 5.9'da verilmiştir.

Gaussian 09 programı DFT/B3LYP/6-31G(d) baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde ettiğimiz frekans değerleri, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen frekans değerlerinden büyüktür. Bunun sebebi ab-initio

hesaplamalarında sonlu baz setlerinin kullanılması, elektron korelasyonunun tam olarak dahil edilememesi, potansiyel enerji yüzeyi anharmonik iken, teorik çalışmalarda harmonikmiş gibi hesaplamalar yapılmasıdır. Bunların yanı sıra simülasyon yöntemlerinde gaz fazında çalışılırken, deneysel çalışmaların katı fazda gerçekleştirilmesi de teorik frekansın deneysel frekanstan büyük olmasına sebebiyet vermektedir. Teorik sonuçların deneysel değerler ile uyumlu olması amacıyla teorik elde edilen titreşim frekansları 0,960 (NIST, 2013) ölçeklendirme faktörü ile çarpıldı. Tablo 5.10'da A, B, C, D ve E moleküllerinin deneysel ve teorik FT-IR verilerinin karşılaştırılması gösterildi.

- 39 atomlu A molekülü için:

$$3N-6= 3(39)-6= 117-6= 111 \text{ temel titreşim modundan};$$

$$N-1= 39-1=38 \text{ tanesi gerilme (stretching) titreşimi}$$

$$N-2=39-2=37 \text{ tanesi açı bükülme (bending) titreşimi}$$

$$N-3=39-3=36 \text{ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir.}$$

- 41 atomlu B molekülü için:

$$3N-6= 3(41)-6= 123-6= 117 \text{ temel titreşim modundan};$$

$$N-1= 41-1=40 \text{ tanesi gerilme (stretching) titreşimi}$$

$$N-2=41-2=39 \text{ tanesi açı bükülme (bending) titreşimi}$$

$$N-3=41-3=38 \text{ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir.}$$

- 43 atomlu C molekülü için:

$$3N-6= 3(43)-6= 129-6= 123 \text{ temel titreşim modundan};$$

$$N-1= 43-1=42 \text{ tanesi gerilme (stretching) titreşimi}$$

$$N-2=43-2=41 \text{ tanesi açı bükülme (bending) titreşimi}$$

$$N-3=43-3=40 \text{ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir.}$$

- 39 atomlu D molekülü için:

$3N-6 = 3(39)-6 = 117-6 = 111$ temel titreşim modundan;

$N-1 = 39-1 = 38$ tanesi gerilme (stretching) titreşimi

$N-2 = 39-2 = 37$ tanesi aç bükülme (bending) titreşimi

$N-3 = 39-3 = 36$ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir.

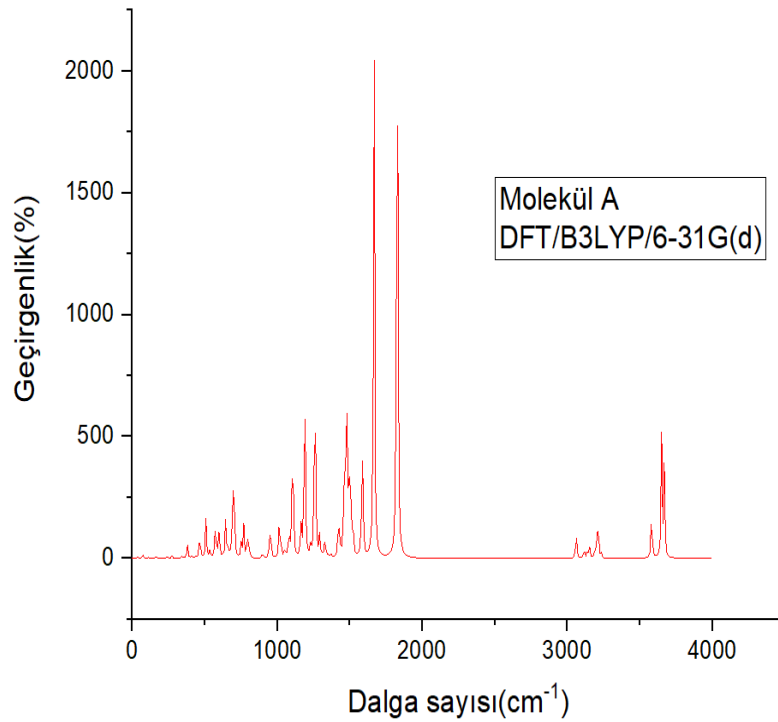
- 42 atomlu E molekülü için:

$3N-6 = 3(42)-6 = 126-6 = 120$ temel titreşim modundan;

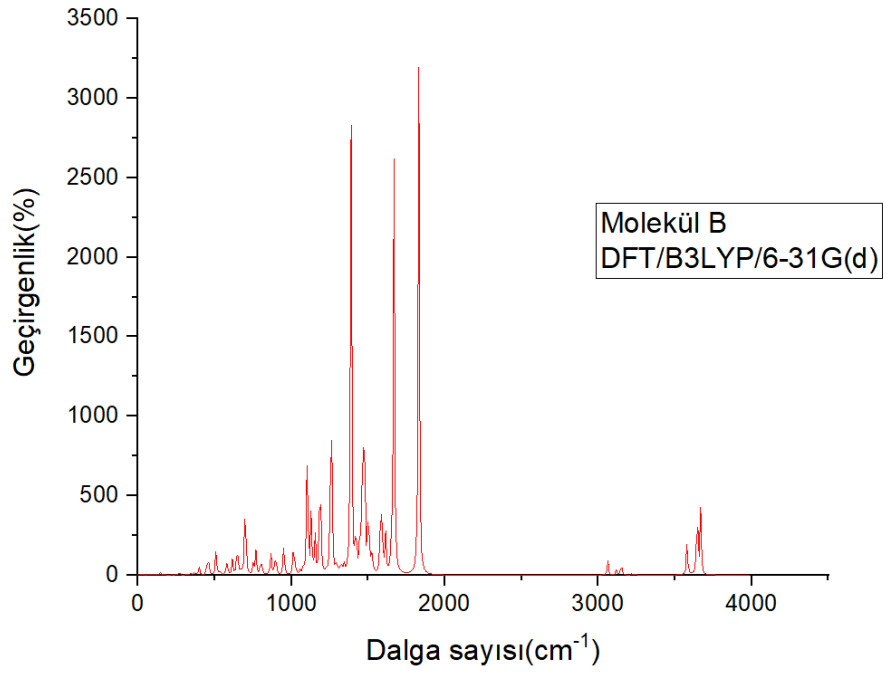
$N-1 = 42-1 = 41$ tanesi gerilme (stretching) titreşimi

$N-2 = 42-2 = 40$ tanesi aç bükülme (bending) titreşimi

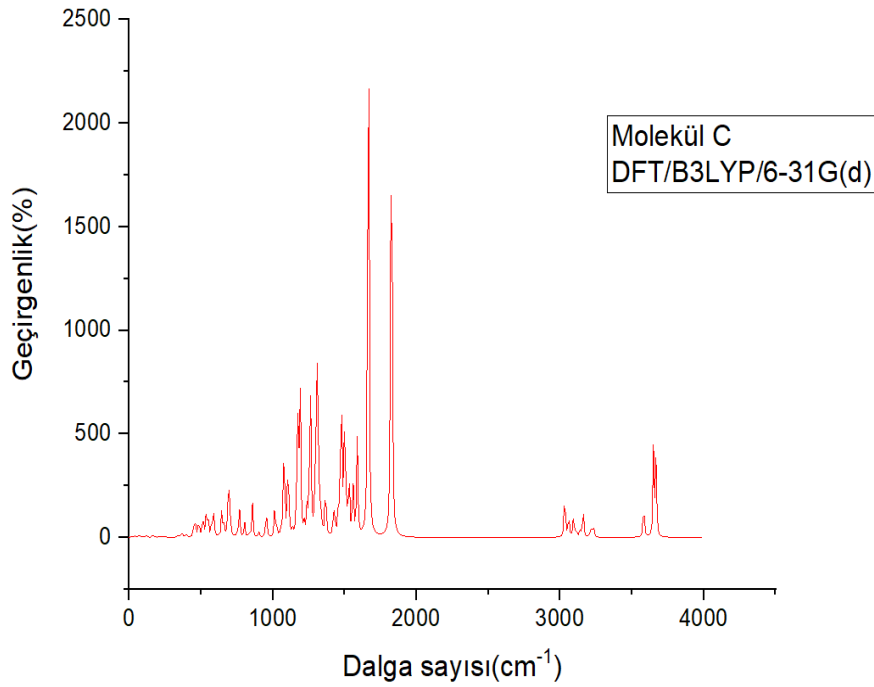
$N-3 = 42-3 = 39$ tanesi de burulma (torsion) titreşimidir.



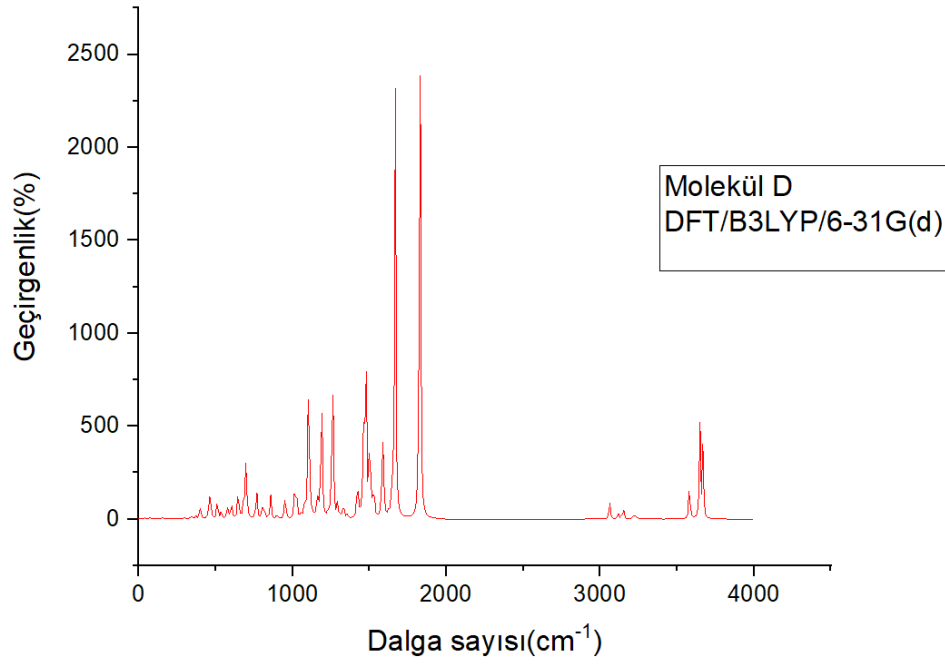
Şekil 5.35: A için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.



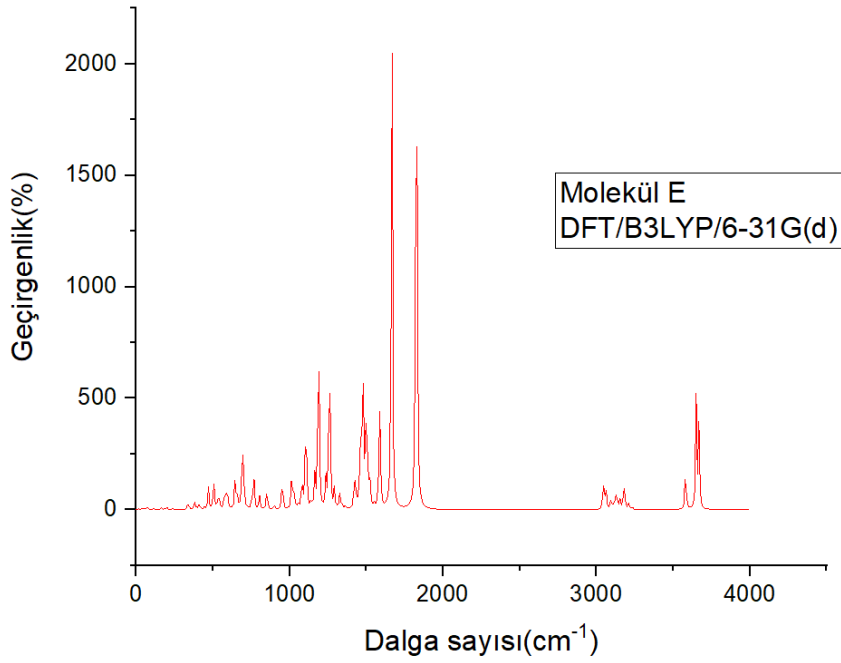
Şekil 5.36: B için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.



Şekil 5.37: C için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.



Şekil 5.38: D için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.



Şekil 5.39: E için DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik FT-IR spektrumu.

Tablo 5.5: A molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.

DFT/B3LYP/6-31G(d)		FT-IR (cm^{-1})			Mod Türleri
Mod	Frekans (Ölçeksiz)	Frekans (Ölçekli)	I^{IR}	Deney	İşaretleme [PED]>10%
1	15,34	14,72	1,20		τ CCNN (44)+ τ NNCN(32)
2	18,99	18,23	0,18		τ CCNN(45)+ τ NNCN(17)
3	32,03	30,74	0,44		δ CCN(17)+ δ CNN(10)+ δ NNC(20)+ τ NNCN(11)
4	39,25	37,68	1,78		τ NCCN(33)+ τ NCNC(28)
5	66,78	64,10	1,36		γ NNCC(13)+ τ CNNC(30)
6	72,69	69,78	2,72		δ CCN(10)+ τ NCNC(14)
7	76,51	73,44	1,72		δ CNN(10)+ δ NNC(10)+ τ NCNC(10)
8	90,20	86,59	0,12		γ NNCC(11)+ τ CNNC(13)+ τ HCCC(44)
9	115,86	111,22	1,77		τ CCNN(17)+ τ HCCN(12)+ τ NCCN(15)+ τ NNCN(22)
10	145,72	139,89	0,90		δ CCN(18)+ δ NCC(11)
11	161,52	155,05	0,11		γ CNCC(13)+ τ CNCC(30)+ τ NCNC(24)
12	165,03	158,42	2,21		τ CNCC(11)+ τ NCNC(33)
13	181,34	174,08	0,59		γ CCNC(11)+ τ HCCN(15)+ τ NNCC(11)
14	187,38	179,88	0,76		δ CCN(14)+ δ NCN(12)+ ν NC(12)
15	218,51	209,76	0,56		τ CNCC(11)+ τ CNCN(57)
16	239,92	230,32	1,93		δ CCN(24)
17	246,30	236,44	1,25		γ CCNC(15)+ τ CCNN(15)+ τ NNCN(15)
18	267,30	256,60	0,10		δ CCN(10)+ δ CNN(12)+ δ NCC(11)+ ν NC(15)
19	274,50	263,52	3,64		τ CCCC(39)+ τ NNCN(12)
20	337,07	323,58	1,37		δ CCN(41)
21	343,88	330,12	2,36		δ CCN(17)+ γ CCNC(10)
22	376,83	361,75	3,91		γ CCNC(11)+ τ NCCN(22)
23	381,59	366,32	14,20		δ CNC(12)+ δ OCN(27)
24	410,32	393,90	3,41		δ CCN(14)+ δ NCC(16)+ δ OCN(13)
25	421,20	404,35	0,08		τ CCCC(69)+ τ HCCC(14)
26	440,84	423,20	2,93		τ NCCN(18)
27	466,62	447,95	33,41		δ NCC(13)+ δ NCN(18)
28	508,39	488,05	46,93		δ CNC(14)+ δ NCN(28)

Tablo 5.5: (Devamı)

29	535,13	513,72	6,97	δ CNC(13)
30	540,14	518,53	3,72	δ CNC(12)+ γ NNCC(11)+ τ CCCC(11)
31	570,59	547,76	18,48	δ CCC(18)
32	575,45	552,43	29,01	γ CNCC(33)+ τ HCCN(10)+ τ HOCC(23)
33	596,20	572,35	33,63	τ CNNC(15)+ τ HNNC(49)+ τ NNCC(10)
34	605,41	581,19	6,28	δ CCC(24)
35	627,15	602,06	2,40	ν NC(10)
36	631,32	606,06	1,09	δ CCC(66)
37	645,11	619,30	55,78	τ HNNC(16)+ τ HOCC(60)
38	663,58	637,03	12,08	δ CCN(10)+ δ OCN(23)
39	693,67	665,92	97,10	γ OCNC(17)+ τ HNNC(59)
40	699,43	671,45	6,08	τ CCCC(24)+ τ CNNC(18)+ τ HNNC(18)
41	702,86	674,74	53,32	τ CCCC(28)+ τ CNNC(15)+ τ HCCC(12)+ τ HNNC(17)
42	706,67	678,40	7,87	δ CNN(11)+ δ NNC(10)+ δ OCN(10)+ ν CC(14)
43	751,96	721,88	18,06	γ OCNC(13)+ τ NNCC(26)
44	767,84	737,12	40,93	γ ONNC(73)
45	769,7	738,91	1,38	γ OCNC(44)
46	792,67	760,96	26,75	γ NNCC(14)+ τ HCCC(43)
47	801,86	769,78	16,64	δ NNC(14)+ ν CC(12)
48	811,88	779,40	2,64	δ CCC(10)+ ν NC(21)
49	861,01	826,56	0,32	τ HCCC(77)
50	898,68	862,73	7,52	δ NNC(19)+ ν CC(15)
51	943,32	905,58	5,54	τ HCCC(67)
52	950,4	912,38	14,95	δ NNC(12)+ ν NC(11)
53	953,84	915,68	29,85	ν CC(14)+ ν NC(25)
54	980,26	941,04	0,36	τ CCCC(19)+ τ HCCC(70)
55	1004,35	964,17	0,33	τ CCCC(19)+ τ HCCC(71)
56	1013	972,48	35,67	δ CNN(12)+ δ HCH(15)+ ν NC(10)+ τ CCC(41)
57	1016,72	976,05	1,61	δ CCC(58)+ ν CC(31)
58	1024,85	983,85	25,81	δ HCH(15)+ ν CC(11)+ τ HCCN(34)
59	1048,82	1006,86	4,20	δ CCC(10)+ δ HCC(13)+ ν CC(38)
60	1054,14	1011,97	7,58	δ HCH(19)+ γ CNCC(13)+ τ HCCN(61)
61	1078,58	1035,43	7,04	δ HCH(22)+ γ CCNC(10)+ τ HCCC(51)

Tablo 5.5: (Devamı)

62	1080,39	1037,17	31,28		$\delta\text{NNC}(12)+\tau\text{HCCC}(11)$
63	1105,08	1060,87	119,59		$\delta\text{NNC}(12)+\tau\text{HCCC}(11)$
64	1108,41	1064,07	63,14		$\delta\text{HCC}(26)+\nu\text{CC}(15)$
65	1163,07	1116,54	43,76		$\delta\text{HNN}(14)+\nu\text{NN}(47)$
66	1181,98	1134,70	26,38		$\delta\text{HCC}(47)+\nu\text{CC}(11)$
67	1189,65	1142,06	213,19		$\delta\text{HOC}(14)+\nu\text{NC}(38)$
68	1191,04	1143,39	0,31		$\delta\text{HCC}(66)$
69	1230,5	1181,28	16,68		$\delta\text{HCC}(18)+\nu\text{CC}(15)+\nu\text{NC}(25)$
70	1259,99	1209,59	295,47		$\delta\text{HOC}(27)+\nu\text{NC}(15)$
71	1292,45	1240,75	28,61		$\nu\text{NC}(10)+\nu\text{OC}(14)$
72	1307,72	1255,41	1,93		$\delta\text{HNC}(17)+\nu\text{NC}(21)$
73	1322,11	1269,22	2,85		$\delta\text{HNC}(14)+\delta\text{HNN}(14)+\delta\text{HOC}(10)$
74	1330,16	1276,95	26,92		$\delta\text{HNC}(10)+\nu\text{NC}(28)$
75	1351,17	1297,12	3,43		$\delta\text{HCC}(64)$
76	1369,14	1314,37	5,44		$\nu\text{CC}(71)$
77	1421,67	1364,80	52,94	1369	$\delta\text{HCH}(30)+\nu\text{NC}(11)$
78	1428,84	1371,68	10,93		$\delta\text{HCH}(31)$
79	1436,5	1379,04	4,15		$\delta\text{HCH}(77)+\nu\text{NC}(11)$
80	1459,55	1401,16	103,36		$\delta\text{CCN}(18)+\delta\text{NCC}(11)$
81	1472,28	1413,38	75,51		$\delta\text{HCH}(32)+\nu\text{OC}(13)$
82	1479,32	1420,14	138,80	1415	$\delta\text{HNN}(11)$
83	1482,79	1423,47	9,02		$\delta\text{HCH}(59)+\tau\text{HCCN}(16)$
84	1491,48	1431,82	57,43		$\delta\text{HCC}(19)+\nu\text{NN}(20)$
85	1499,19	1439,22	48,22		$\delta\text{HCH}(15)+\delta\text{HNC}(10)+\nu\text{OC}(10)$
86	1502,74	1442,63	54,67		$\delta\text{HCH}(23)+\nu\text{CC}(11)$
87	1508,56	1448,21	28,68		$\delta\text{HCH}(46)$
88	1512,73	1452,22	1,75		$\delta\text{HCH}(33)+\nu\text{NC}(11)+\tau\text{HCCN}(13)$
89	1518,03	1457,30	11,98		$\delta\text{HCC}(13)+\nu\text{CC}(11)+\nu\text{NN}(18)$
90	1523,26	1462,32	23,77		$\delta\text{HCH}(51)+\tau\text{HCCC}(12)$
91	1539,15	1477,58	0,62		$\delta\text{CCC}(11)+\delta\text{HCC}(37)+\nu\text{NN}(13)$
92	1585,07	1521,66	138,25		$\delta\text{HNC}(15)+\nu\text{CC}(31)$
93	1591,77	1528,09	42,80		$\nu\text{CC}(20)+\nu\text{NC}(20)$
94	1639,93	1574,33	3,08		$\delta\text{CCC}(25)+\delta\text{HCC}(11)+\nu\text{CC}(46)$

Tablo 5.5: (Devamı)

95	1656,81	1590,53	5,00		δ CCC(10)+vCC(52)
96	1667,33	1600,63	693,10	1668	vNC(57)
97	1827,26	1754,16	963,19	1708	vOC(81)
98	3059,61	2937,22	23,69	2850	vCH(93)
99	3063,04	2940,51	13,15	2919	vCH(93)
100	3114,65	2990,06	12,13		vCH(100)
101	3136,51	3011,04	6,84		vCH(97)
102	3151,11	3025,06	11,40		vCH(94)
103	3152,12	3026,03	6,35		vCH(95)
104	3185,05	3057,64	3,1188		vCH(99)
105	3194,37	3066,59	11,64	3061	δ CCN(17)+ δ CNN(10)+ δ NNC(20)+ τ NNCN(11)
106	3205,93	3077,69	33,33		vCH(93)
107	3214,97	3086,37	21,38		vCH(96)
108	3234,11	3104,74	5,92		vCH(100)
109	3580,33	3437,11	66,41	3280	vNH(100)
110	3649,27	3503,29	146,26	3393	vNH(100)
111	3667,59	3520,88	109,07		vOH(100)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, v; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.6: B molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm⁻¹) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.

FT-IR (cm ⁻¹)					
Mod	DFT/B3LYP/6-31G(d)			Deney	Mod Türleri İşaretleme [PED]>10%
	Frekans (Ölçeksiz)	Frekans (Ölçekli)	I ^{IR}		
1	9,52	9,13	0,23		τCCNN(37)+τNNCN(39)
2	14,00	13,44	1,96		τCCNN(44)+τNNCN(29)
3	25,35	24,33	1,04		δCCN(18)+δCNN(27)+δNNC(24)
4	37,95	36,43	1,87		τCNNC(24)+τNCCN(31)+τNCNC(13)
5	43,05	41,32	0,06		γNNCC(14)+τCCCC(10)+τCNNC(12)+τNNCN(14)
6	63,50	60,96	0,05		τONCC(90)
7	67,57	64,86	0,95		δCCN(16)+δCNN(16)+δNCC(11)+δNNC(29)
8	74,00	71,04	2,19		τNCNC(19)+τNNCN(10)
9	93,95	90,19	0,27		τHCCC(50)
10	99,42	95,44	0,77		τCCNN(20)+τCNNC(10)+τHCCN(10)+τNCCN(21)
11	121,85	116,97	1,92		δCCN(24)+δNCC(12)+δNNC(10)
12	145,26	139,44	6,05		γNCCC(12)+τCCCC(14)+τHCCN(13)
13	162,07	155,58	0,53		γCNCC(16)+τCNCC(33)+τCNCN(11)+τNCNC(15)
14	167,60	160,89	0,20		τCNNC(11)+τNCNC(19)
15	175,06	168,05	1,14		δCCN(30)
16	187,24	179,75	0,43		τCCNN(14)+τHCCN(18)
17	217,97	209,25	0,43		τCNCC(13)+τCNCN(53)
18	221,47	212,61	0,48		δNCC(16)
19	244,34	234,56	0,08		γCCNC(15)+τCCNN(13)+τNNCN(11)
20	246,44	236,58	0,46		γCCNC(15)+τCCNN(13)+τNNCN(11)

Tablo 5.6: (Devamı)

21	270,56	259,73	6,09	$\delta\text{CCN}(20)+\delta\text{NCC}(34)+\delta\text{ONC}(13)$
22	313,40	300,86	1,94	$\gamma\text{NCCC}(19)+\gamma\text{NNCC}(19)+\tau\text{CCCC}(18)+\tau\text{NCCN}(17)$
23	335,40	321,98	0,61	$\delta\text{CCN}(61)$
24	345,72	331,89	3,63	$\gamma\text{CCNC}(17)+\gamma\text{NNCC}(10)+\tau\text{CCNN}(11)+\tau\text{NCCN}(10)$
25	366,48	351,82	6,00	$\delta\text{CCN}(16)+\delta\text{OCN}(13)$
26	386,70	371,23	2,01	$\gamma\text{CCNC}(11)+\tau\text{NCCN}(23)$
27	398,43	382,49	15,71	$\delta\text{OCN}(42)$
28	425,75	408,72	0,01	$\tau\text{CCCC}(69)+\tau\text{HCCC}(10)$
29	444,52	426,73	4,31	$\tau\text{CNNC}(26)+\tau\text{NCCN}(19)$
30	451,78	433,70	20,78	$\nu\text{NC}(18)$
31	461,83	443,35	21,15	$\delta\text{CNN}(17)+\delta\text{NCC}(10)$
32	509,95	489,55	53,18	$\delta\text{CNC}(13)+\delta\text{NCN}(38)$
33	530,39	509,17	2,36	$\delta\text{CNC}(10)+\delta\text{ONC}(19)$
34	533,79	512,43	3,27	$\gamma\text{NNCC}(13)+\tau\text{CCCC}(16)$
35	542,87	521,15	1,76	$\delta\text{CNC}(11)+\delta\text{ONC}(29)$
36	577,79	554,67	24,06	$\gamma\text{CNCC}(36)+\tau\text{HCCN}(10)+\tau\text{HOCC}(25)$
37	585,76	562,32	7,45	$\delta\text{CNN}(12)+\nu\text{CC}(11)$
38	615,99	591,35	28,15	$\tau\text{HNCC}(45)+\tau\text{NNCC}(12)$
39	623,58	598,63	0,61	$\nu\text{CC}(11)+\nu\text{NC}(11)$
40	640,82	615,18	4,10	$\delta\text{CCC}(67)$
41	647,57	621,66	63,85	$\tau\text{HNCN}(14)+\tau\text{HOCC}(58)$
42	654,05	627,88	7,47	$\delta\text{CCC}(18)$
43	673,39	646,45	9,27	$\delta\text{CCC}(10)+\delta\text{OCN}(19)$
44	696,22	668,37	78,05	$\gamma\text{OCNC}(18)+\tau\text{HNCN}(56)$
45	699,53	671,54	18,34	$\gamma\text{OCON}(14)+\tau\text{CCCC}(19)+\tau\text{HNCC}(18)$
46	704,31	676,13	52,84	$\gamma\text{OCON}(15)+\tau\text{CCCC}(16)+\tau\text{HNCC}(22)$

Tablo 5.6: (Devamı)

47	709,98	681,58	3,28	δ CNN(11)+vCC(15)
48	752,65	722,54	22,42	γ OCNC(12)+ γ OCON(16)+ τ NNCC(19)
49	766,76	736,08	2,69	γ OCNC(25)+ γ OCON(15)+ τ CNCC(11)
50	768,33	737,59	41,88	γ ONNC(74)
51	776,85	745,77	2,13	γ NNCC(12)+ γ OCNC(10)+ γ OCON(14)+ τ NNCC(14)
52	800,20	768,19	26,62	δ NNC(12)+vCC(12)
53	809,32	776,94	17,23	δ ONO(13)+vNC(10)
54	854,24	820,07	0,40	τ HCCC(97)
55	866,12	831,47	45,08	δ ONO(37)+vCC(13)+vON(11)
56	892,00	856,32	31,87	τ HCCC(71)
57	901,87	865,79	21,18	δ NNC(15)+vCC(22)
58	949,45	911,47	36,20	vNC(25)
59	953,44	915,30	27,21	δ CNN(10)+ δ NNC(17)+vCC(10)+vNC(21)
60	986,57	947,10	0,24	τ CCCC(16)+ τ HCCC(72)
61	1007,72	967,41	0,06	τ HCCC(79)
62	1012,85	972,33	39,76	δ HCH(17)+ τ HCCC(40)
63	1023,55	982,60	28,70	δ HCH(16)+vCC(11)+ τ HCCN(36)
64	1026,45	985,39	1,50	δ CCC(66)
65	1056,10	1013,85	7,69	δ HCH(20)+ γ CNCC(14)+ τ HCCN(63)
66	1078,24	1035,11	7,14	δ HCH(16)+ τ HCCC(38)
67	1078,80	1035,64	11,65	τ HCCC(17)
68	1104,62	1060,43	278,80	vOC(11)
69	1129,78	1084,58	13,15	δ HCC(80)+vCC(43)+vNC(21)
70	1130,41	1085,19	105,63	δ HCC(80)+vCC(43)+vNC(21)
71	1154,84	1108,64	73,95	δ HNN(13)+vNN(49)
72	1180,73	1133,50	10,78	δ HCC(47)+vNC(13)

Tablo 5.6: (Devamı)

73	1187,84	1140,32	258,01		$\delta\text{HOC}(15)+\nu\text{NC}(44)$
74	1229,79	1180,59	5,56		$\delta\text{HCC}(14)+\nu\text{CC}(13)+\nu\text{NC}(33)$
75	1260,20	1209,79	462,77		$\delta\text{HOC}(25)$
76	1294,89	1243,09	24,62		$\nu\text{NC}(15)+\nu\text{OC}(13)$
77	1311,68	1259,21	3,00		$\delta\text{HNC}(18)+\nu\text{NC}(17)$
78	1320,58	1267,75	3,95		$\delta\text{HNN}(16)$
79	1323,77	1270,81	18,05		$\delta\text{HCC}(48)+\delta\text{HNC}(13)$
80	1342,22	1288,53	20,29		$\nu\text{NC}(36)$
81	1384,73	1329,34	81,34		$\nu\text{CC}(79)$
82	1390,26	1334,64	788,41		$\delta\text{ONO}(12)+\nu\text{ON}(71)$
83	1421,32	1364,46	101,14		$\delta\text{HCH}(28)$
84	1428,11	1370,98	0,31		$\delta\text{HCH}(32)$
85	1436,78	1379,30	1,17		$\delta\text{HCH}(73)$
86	1447,88	1389,96	85,51	1380	$\nu\text{CC}(16)+\nu\text{NN}(25)$
87	1461,50	1403,04	136,83		$\delta\text{HNN}(10)+\nu\text{CC}(12)+\nu\text{NN}(21)$
88	1472,96	1414,04	212,74		$\delta\text{HCH}(16)+\nu\text{NN}(10)+\nu\text{OC}(10)$
89	1478,49	1419,35	138,41	1418	$\delta\text{HCH}(11)$
90	1481,19	1421,94	9,95		$\delta\text{HCH}(60)+\tau\text{HCCN}(18)$
91	1497,68	1437,77	29,51		$\delta\text{HCH}(13)+\nu\text{OC}(10)$
92	1502,35	1442,25	108,27		$\nu\text{NN}(10)$
93	1507,55	1447,24	9,70		$\delta\text{HCH}(65)+\tau\text{HCCC}(12)$
94	1509,93	1449,53	6,22		$\nu\text{CC}(10)+\nu\text{NN}(35)$
95	1514,45	1453,87	4,39		$\delta\text{HCH}(26)+\nu\text{NC}(21)+\tau\text{HCCN}(11)$
96	1523,03	1462,10	35,76		$\delta\text{HCH}(52)$
97	1533,45	1472,11	7,32		$\delta\text{HCC}(39)$
98	1583,25	1519,92	155,11		$\delta\text{HNC}(12)+\nu\text{CC}(34)$

Tablo 5.6: (Devamı)

99	1592,07	1528,38	83,96		δ HNN(10)+ ν CC(18)+ ν NC(18)
100	1613,73	1549,18	77,17		ν CC(13)+ ν ON(49)
101	1651,91	1585,83	36,56		ν CC(49)
102	1665,87	1599,23	98,45		ν CC(28)+ ν ON(37)
103	1669,45	1602,67	703,28	1605	ν NC(57)
104	1830,67	1757,44	931,55	1627	ν OC(80)
105	3061,63	2939,16	19,64	2921	ν CH(93)
106	3063,88	2941,32	10,91	2955	ν CH(94)
107	3116,71	2992,04	10,84		ν CH(100)
108	3140,31	3014,69	2,40		ν CH(95)
109	3148,05	3022,12	9,96		ν CH(93)
110	3153,86	3027,70	10,51		ν CH(93)
111	3219,97	3091,17	3,76	3063	ν CH(100)
112	3240,12	3110,51	1,08		ν CH(93)
113	3252,62	3122,51	0,07		ν CH(92)
114	3254,51	3124,32	0,24		ν CH(99)
115	3579,19	3436,02	71,88	3314	ν NH(100)
116	3645,07	3499,26	160,15	3432	ν NH(100)
117	3666,98	3520,30	119,07		ν OH(100)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, ν ; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.7: C molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.

Mod	Frekans (Ölçeksiz)	Frekans (Ölçekli)	I^{IR}	FT-IR (cm^{-1})	Mod Türleri İşaretleme [PED]>10%
				DFT/B3LYP/6-31G(d) Deney	
1	9,68	9,29	0,78		$\tau_{\text{CCNN}}(38)+\tau_{\text{NNCN}}(18)$
2	15,07	14,46	0,99		$\tau_{\text{CCNN}}(50)+\tau_{\text{NNCN}}(29)$
3	28,30	27,16	0,27		$\delta_{\text{CCN}}(15)+\delta_{\text{CNN}}(13)+\delta_{\text{NNC}}(21)$
4	39,15	37,58	2,40		$\tau_{\text{NCCN}}(33)+\tau_{\text{NCNC}}(33)$
5	49,09	47,12	0,90		$\gamma_{\text{NNCC}}(14)+\tau_{\text{CCCC}}(17)+\tau_{\text{CNNC}}(17)$
6	67,96	65,24	2,67		$\delta_{\text{CCN}}(16)+\delta_{\text{CNN}}(16)+\delta_{\text{NCC}}(10)+\delta_{\text{NNC}}(27)$
7	75,92	72,88	2,09		$\tau_{\text{NCNC}}(21)$
8	87,44	83,94	0,13		$\tau_{\text{COCC}}(26)+\tau_{\text{HCCC}}(19)$
9	97,11	93,22	0,38		$\tau_{\text{CNNC}}(13)+\tau_{\text{COCC}}(29)+\tau_{\text{HCCC}}(21)$
10	115,36	110,74	2,11		$\tau_{\text{CCNN}}(10)+\tau_{\text{HCCN}}(11)+\tau_{\text{NCCN}}(14)+\tau_{\text{NNCN}}(17)$
11	123,84	118,88	2,13		$\delta_{\text{CCN}}(22)+\delta_{\text{NCC}}(10)$
12	159,20	152,83	1,71		$\gamma_{\text{CNCC}}(11)+\tau_{\text{CNCC}}(28)$
13	164,68	158,09	2,27		$\tau_{\text{NCNC}}(34)$
14	176,16	169,11	0,70		$\gamma_{\text{CCNC}}(10)+\tau_{\text{NNCC}}(11)$
15	181,27	174,01	1,26		$\delta_{\text{CCN}}(27)$
16	206,89	198,61	2,32		$\tau_{\text{CCCC}}(20)+\tau_{\text{CCNN}}(10)$
17	218,93	210,17	0,48		$\tau_{\text{CNCC}}(10)+\tau_{\text{CNCN}}(57)$
18	227,85	218,73	1,56		$\delta_{\text{CCN}}(14)+\delta_{\text{OCC}}(11)$
19	244,81	235,01	0,48		$\delta_{\text{CCN}}(12)+\nu_{\text{NC}}(10)$
20	246,75	236,88	0,46		$\gamma_{\text{CCNC}}(17)+\tau_{\text{CCNN}}(13)+\tau_{\text{HCCN}}(10)+\tau_{\text{NNCN}}(15)$
21	254,64	244,45	1,67		$\tau_{\text{HCOC}}(45)$
22	278,32	267,18	0,56		$\delta_{\text{COC}}(20)+\delta_{\text{OCC}}(24)$

Tablo 5.7: (Devamı)

23	335,93	322,49	2,00	δ CCN(31)
24	344,71	330,92	1,63	δ CCN(25)
25	350,69	336,66	1,66	γ CCNC(14)+ γ NNCC(10)+ τ NCCN(19)
26	368,54	353,79	11,60	δ CCN(19)+ δ OCN(14)
27	396,76	380,88	6,07	δ OCN(44)
28	412,48	395,98	1,38	τ CCCC(24)+ τ NCCN(13)
29	431,31	414,05	0,13	τ CCCC(60)+ τ HCCC(10)
30	450,59	432,56	26,40	τ CNNC(13)+ τ COCC(29)+ τ HCCC(21)
31	464,30	445,72	16,72	τ NCCN(11)
32	485,14	465,73	31,67	δ CCC(12)+ δ OCC(15)
33	513,04	492,51	39,34	δ CNC(12)+ δ NCN(21)
34	534,06	512,69	28,79	δ CNC(21)
35	544,33	522,55	12,10	δ CNC(14)
36	551,04	528,99	23,25	γ OCCC(17)
37	575,33	552,31	31,04	γ CNCC(37)+ τ HOCC(22)
38	588,79	565,23	27,11	τ CNNC(12)+ τ HNNC(42)+ τ NNCC(10)
39	593,70	569,95	7,36	τ HNNC(10)
40	625,82	600,78	0,97	vCC (11)+vNC(21)
41	645,63	619,80	49,30	τ HNCN(16)+ τ HOCC(58)
42	649,03	623,06	2,62	δ CCC(42)
43	662,10	635,61	15,84	δ CCN(10)+ δ OCN(20)
44	692,21	664,52	106,62	γ OCNC(16)+ τ HNCN(65)
45	700,92	672,88	36,10	τ CNNC(34)+ τ HNNC(32)
46	702,74	674,63	7,80	δ OCN(12)
47	729,74	700,55	1,72	γ NNCC(11)+ γ OCCC(14)+ τ CCCC(32)
48	755,37	725,15	7,43	γ OCNC(15)+ τ NNCC(17)

Tablo 5.7: (Devamı)

49	762,34	731,84	2,92	δ CCC(10)+ ν NC(12)+ ν OC(12)
50	767,54	736,83	40,53	γ ONNC(78)
51	771,13	740,28	1,77	γ OCNC(33)+ τ NNCC(12)
52	803,45	771,31	22,69	δ NNC(16)+ ν NC(14)
53	828,71	795,56	1,77	τ HCCC(85)
54	837,63	804,12	8,12	ν CC(27)
55	858,81	824,45	47,36	γ OCCC(16)+ τ HCCC(65)
56	902,20	866,11	9,21	δ NNC(17)+ ν CC(26)
57	950,42	912,40	9,24	δ CNN(10)+ δ NNC(19)
58	955,39	917,17	35,66	ν CC(15)+ ν NC(42)
59	966,90	928,22	0,17	τ CCCC(10)+ τ HCCC(76)
60	980,91	941,67	0,90	τ CCCC(10)+ τ HCCC(72)
61	1012,78	972,26	35,44	δ HCH(16)+ τ HCCC(42)
62	1023,38	982,44	0,43	δ CCC(74)
63	1025,47	984,45	24,27	δ CNC(10)+ δ HCH(15)+ ν CC(12)+ τ HCCN(33)
64	1054,73	1012,54	7,46	δ HCH(19)+ γ CNCC(15)+ τ HCCN(60)
65	1073,41	1030,47	69,10	ν OC(71)
66	1078,78	1035,62	24,82	δ HCH(18)+ τ HCCC(48)
67	1080,51	1037,28	79,06	τ HCCC(12)
68	1106,13	1061,88	153,13	δ NCN(11)+ ν OC(10)
69	1135,96	1090,52	9,94	δ HCC(62)
70	1166,07	1119,42	39,58	δ HNN(16)+ ν NN(48)
71	1177,10	1130,01	243,14	δ HCC(49)
72	1183,83	1136,47	0,71	δ HCH(24)+ τ HCOC(75)
73	1190,78	1143,14	206,19	δ HOC(13)+ ν NC(41)
74	1217,42	1168,72	16,61	δ HCH(19)+ τ HCOC(61)

Tablo 5.7: (Devamı)

75	1239,90	1190,30	55,96		$\delta\text{HCC}(20)+\nu\text{NC}(26)$
76	1260,97	1210,53	299,99		$\delta\text{HOC}(26)+\nu\text{NC}(15)$
77	1291,22	1239,57	31,80		$\nu\text{NC}(11)+\nu\text{OC}(12)$
78	1303,76	1251,60	195,64		$\delta\text{HNC}(11)+\nu\text{OC}(16)$
79	1312,64	1260,13	300,16		$\nu\text{NC}(10)+\nu\text{OC}(24)$
80	1322,11	1269,22	4,58		$\delta\text{HNC}(11)+\delta\text{HNN}(12)+\nu\text{NC}(18)$
81	1328,64	1275,49	26,23		$\nu\text{NC}(24)$
82	1338,10	1284,57	25,63		$\delta\text{HCC}(52)$
83	1367,22	1312,53	98,09		$\nu\text{CC}(71)$
84	1422,14	1365,25	35,62		$\delta\text{HCH}(24)+\nu\text{NC}(15)$
85	1429,28	1372,10	23,12		$\delta\text{HCH}(36)+\nu\text{NC}(10)$
86	1436,17	1378,72	6,08		$\delta\text{HCH}(75)+\nu\text{NC}(12)$
87	1456,87	1398,59	53,78	1394	$\delta\text{HNN}(13)+\nu\text{NN}(46)$
88	1470,08	1411,27	68,83		$\nu\text{CC}(13)$
89	1473,08	1414,15	27,31		$\delta\text{HCH}(14)+\nu\text{NN}(11)$
90	1481,17	1421,92	147,63	1429	$\delta\text{HNN}(13)$
91	1483,66	1424,31	12,27		$\delta\text{HCH}(63)+\tau\text{HCCN}(17)$
92	1495,49	1435,67	44,43		$\delta\text{HCH}(15)$
93	1499,62	1439,63	101,46		$\delta\text{HCH}(39)$
94	1504,06	1443,89	27,47		$\delta\text{HCH}(42)$
95	1507,13	1446,84	20,03		$\delta\text{HCH}(21)+\nu\text{NN}(32)$
96	1510,21	1449,80	32,32		$\delta\text{HCH}(26)$
97	1512,36	1451,86	4,27		$\delta\text{HCH}(28)+\nu\text{NC}(10)+\tau\text{HCCN}(11)$
98	1522,13	1461,24	6,28		$\delta\text{HCH}(73)+\tau\text{HCOC}(22)$
99	1523,02	1462,09	27,40		$\delta\text{HCH}(55)+\tau\text{HCCC}(12)$
100	1533,28	1471,94	63,41		$\delta\text{HCH}(73)+\tau\text{HCOC}(11)$

Tablo 5.7: (Devamı)

101	1557,98	1495,66	104,41		δ HCC(32)+vCC(11)
102	1585,86	1522,42	99,69		δ HNC(10)+vCC(24)
103	1589,67	1526,08	67,84		vCC(25)+vNC(22)
104	1625,54	1560,51	1,55		δ CCC(25)+vCC(47)
105	1662,96	1596,44	419,54		vCC(44)
106	1667,38	1600,68	579,75	1667	vNC(48)
107	1826,14	1753,09	987,76	1707	vOC(79)
108	3031,99	2910,71	86,13		vCH(91)
109	3058,71	2936,36	24,94		vCH(93)
110	3062,65	2940,14	13,53		vCH(92)
111	3093,96	2970,20	38,52		vCH(100)
112	3113,39	2988,85	13,04		vCH(100)
113	3135,92	3010,48	7,15		vCH(97)
114	3150,15	3024,14	12,24	2850	vCH(94)
115	3152,98	3026,86	5,63	2922	vCH(95)
116	3163,23	3036,70	29,49	2950	vCH(91)
117	3205,83	3077,59	6,92	3075	vCH(96)
118	3220,25	3091,44	10,96		vCH(95)
119	3221,74	3092,87	9,46		vCH(96)
120	3234,57	3105,18	11,49		vCH(95)
121	3581,62	3438,35	63,25	3193	vNH(100)
122	3651,11	3505,06	160,24	3391	vNH(100)
123	3668,14	3521,41	110,59		vOH(100)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, v; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.8: D molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.

Mod	Frekans (Ölçeksiz)	Frekans (Ölçekli)	I^{IR}	FT-IR (cm^{-1})	
				DFT/B3LYP/6-31G(d)	Deneysel
				Mod Türleri İşaretleme [PED]>10%	
1	11,77	11,29	0,78		$\tau\text{CCNN}(40)+\tau\text{NNCN}(39)$
2	14,39	13,81	0,93		$\tau\text{CCNN}(41)+\tau\text{CNNC}(10)+\tau\text{NNCN}(20)$
3	26,70	25,63	0,49		$\delta\text{CCN}(18)+\delta\text{CNN}(16)+\delta\text{NNC}(24)$
4	38,89	37,33	1,91		$\tau\text{NCCN}(36)+\tau\text{NCNC}(34)$
5	47,47	45,57	0,16		$\gamma\text{NNCC}(16)+\tau\text{CCCC}(13)+\tau\text{CNNC}(22)+\tau\text{NNCN}(12)$
6	68,37	65,63	1,61		$\delta\text{CCN}(17)+\delta\text{CNN}(16)+\delta\text{NCC}(10)+\delta\text{NCN}(11)+\delta\text{NNC}(27)$
7	75,04	72,03	2,10		$\tau\text{NCNC}(26)$
8	91,68	88,01	0,06		$\tau\text{HCCC}(53)$
9	103,51	99,36	1,04		$\tau\text{CCNN}(16)+\tau\text{CNNC}(11)+\tau\text{NCCN}(21)+\tau\text{NNCN}(13)$
10	125,56	120,53	0,66		$\delta\text{CCN}(21)+\delta\text{NCC}(12)$
11	153,74	147,59	3,05		$\tau\text{CCCC}(11)+\tau\text{HCCN}(16)$
12	162,85	156,33	0,78		$\gamma\text{CNCC}(15)+\tau\text{CNCC}(30)+\tau\text{CNCN}(13)+\tau\text{NCNC}(11)$
13	169,90	163,10	0,18		$\tau\text{NCNC}(28)$
14	178,96	171,80	1,50		$\delta\text{CCN}(30)+\delta\text{NCN}(13)$
15	191,25	183,60	1,00		$\tau\text{CCNN}(14)+\tau\text{HCCN}(14)$
16	218,35	209,61	0,53		$\tau\text{CNCC}(13)+\tau\text{CNCN}(51)$
17	229,00	219,84	0,77		$\delta\text{CCN}(17)+\delta\text{CICC}(10)+\nu\text{NC}(14)$
18	246,31	236,45	0,33		$\gamma\text{CCNC}(11)$
19	248,70	238,75	0,72		$\gamma\text{CCNC}(11)$
20	296,75	284,88	4,90		$\delta\text{CCN}(14)+\delta\text{CICC}(60)$
21	329,69	316,50	1,64		$\gamma\text{CICCC}(16)+\gamma\text{NNCC}(21)+\tau\text{CCCC}(13)+\tau\text{NCCN}(23)$
22	338,18	324,65	0,67		$\delta\text{CCN}(54)$

Tablo 5.8: (Devamı)

23	345,23	331,42	3,58	γ CCNC(18)+ γ NNCC(10)+ τ CNNC(10)+ τ NCCN (10)
24	371,42	356,56	6,01	δ CCN(13)+ δ OCN(18)
25	394,16	378,39	6,87	γ CICCC(10)+ τ CCCC(10)+ τ CNNC(10)+ τ NCCN(15)
26	402,83	386,71	19,94	δ OCN(27)
27	426,14	409,09	0,22	τ CCCC(67)
28	447,69	429,78	3,13	τ NCCN(18)
29	459,73	441,34	33,42	δ NCC(12)+ ν CIC(28)+ ν NC(10)
30	467,58	448,87	32,31	δ NCC(14)+ δ NCN(19)
31	511,57	491,10	39,64	δ CNC(14)+ δ NCN(29)
32	536,40	514,94	6,79	δ CNC(15)
33	539,06	517,49	7,43	γ NNCC(11)+ τ CCCC(12)
34	576,60	553,53	25,63	γ CNCC(33)+ τ HCCN(10)+ τ HOCC(24)
35	585,17	561,76	3,38	δ CCN(10)+ ν CC(13)
36	603,33	579,19	33,76	τ CNNC(16)+ τ HNNC(49)+ τ NNCC(10)
37	624,17	599,20	0,80	δ CNC(10)+ ν CC(12)+ ν NC(23)+ ν OC(10)
38	642,02	616,33	2,26	δ CCC(71)
39	646,67	620,80	55,94	τ HNCC(17)+ τ HOCC(59)
40	656,46	630,20	5,59	δ CCC(11)+ δ OCN(10)
41	678,70	651,55	19,06	δ CCC(11)+ δ OCN(16)+ ν CIC(14)
42	694,39	666,61	97,47	γ OCNC(17)+ τ HNCC(59)
43	701,86	673,78	42,08	τ CNNC(34)+ τ HNNC(37)
44	711,35	682,89	1,79	δ CNN(11)+ ν CC(15)
45	719,12	690,35	1,33	γ NNCC(11)+ τ CCCC(45)
46	756,91	726,63	10,29	γ OCNC(22)+ τ NNCC(19)
47	767,85	737,13	41,45	γ ONNC(72)
48	771,74	740,87	0,53	γ OCNC(33)+ τ NNCC(14)

Tablo 5.8: (Devamı)

49	802,20	770,11	23,91	$\delta\text{NNC}(16)+\nu\text{CC}(10)+\nu\text{NC}(11)$
50	818,08	785,35	21,42	$\delta\text{CCC}(10)+\nu\text{CC}(12)+\nu\text{NC}(18)$
51	839,61	806,02	2,339	$\tau\text{HCCC}(96)$
52	858,62	824,27	37,76	$\tau\text{HCCC}(68)$
53	899,22	863,25	10,40	$\delta\text{NNC}(18)+\nu\text{CC}(15)$
54	949,68	911,69	16,17	$\delta\text{NNC}(16)+\nu\text{NC}(12)$
55	953,83	915,67	30,21	$\nu\text{CC}(15)+\nu\text{NC}(25)$
56	965,97	927,33	0,11	$\tau\text{CCCC}(15)+\tau\text{HCCC}(77)$
57	990,32	950,70	0,45	$\tau\text{HCCC}(82)$
58	1012,74	972,23	35,28	$\delta\text{CNN}(12)+\delta\text{HCH}(17)+\nu\text{NC}(10)+\tau\text{HCCC}(40)$
59	1024,55	983,56	24,17	$\delta\text{HCH}(15)+\nu\text{CC}(11)+\tau\text{HCCN}(34)$
60	1026,32	985,26	38,17	$\delta\text{CCC}(67)$
61	1055,22	1013,01	7,62	$\delta\text{HCH}(20)+\gamma\text{CNCC}(12)+\tau\text{HCCN}(63)$
62	1078,65	1035,50	15,74	$\delta\text{HCH}(14)+\tau\text{HCCC}(37)$
63	1079,64	1036,45	20,96	$\tau\text{HCCC}(16)$
64	1105,05	1060,84	256,22	$\nu\text{CC}(34)+\nu\text{CIC}(13)$
65	1106,32	1062,06	47,93	$\nu\text{CC}(34)+\nu\text{CIC}(13)$
66	1131,43	1086,17	8,42	$\delta\text{HCC}(69)+\nu\text{CC}(24)$
67	1161,30	1114,84	49,45	$\delta\text{HNN}(14)+\nu\text{NN}(48)$
68	1180,61	1133,38	23,78	$\delta\text{HCC}(41)+\nu\text{CC}(12)$
69	1189,41	1141,83	226,27	$\delta\text{HOC}(14)+\nu\text{NC}(37)$
70	1232,36	1183,06	13,80	$\delta\text{HCC}(17)+\nu\text{CC}(17)+\nu\text{NC}(25)$
71	1260,77	1210,33	316,39	$\delta\text{HOC}(26)+\nu\text{NC}(15)$
72	1293,30	1241,56	28,66	$\nu\text{OC}(14)$
73	1308,98	1256,62	3,13	$\delta\text{HNC}(17)+\nu\text{NC}(20)$
74	1321,20	1268,35	1,81	$\delta\text{HNN}(12)$

Tablo 5.8: (Devamı)

75	1325,12	1272,11	9,54		δ HCC(53)
76	1333,35	1280,01	19,34		ν NC(17)
77	1356,67	1302,40	9,73		ν CC(61)
78	1421,65	1364,78	69,49		δ HCH(26)+ ν NC(11)
79	1428,73	1371,58	9,95		δ HCH(34)
80	1436,33	1378,87	2,40		δ HCH(77)+ ν NC(10)
81	1444,91	1387,11	4,43	1380	δ HCC(11)+ ν CC(35)+ ν NN(15)
82	1460,69	1402,26	138,48	1416	δ HNN(13)+ ν NN(36)
83	1473,12	1414,19	118,35		δ HCH(21)+ ν OC(13)
84	1479,51	1420,32	184,22		δ HNN(10)
85	1482,13	1422,84	7,60		δ HCH(58)+ τ HCCN(17)
86	1497,35	1437,45	40,65		δ HCH(12)+ δ HNC(10)
87	1502,48	1442,38	101,94		δ HCH(58)+ τ HCCC(11)
88	1507,76	1447,44	11,11		δ HCH(58)+ τ HCCC(11)
89	1510,84	1450,40	10,78		ν NN(32)
90	1513,48	1452,94	3,22		δ HCH(28)+ ν NC(10)+ τ HCCN(11)
91	1522,74	1461,83	31,27		δ HCH(56)+ τ HCCC(10)
92	1533,66	1472,31	24,52		δ HCC(40)+ ν NN(11)
93	1584,61	1521,22	127,39		δ HNC(15)+ ν CC(30)
94	1591,29	1527,63	71,10		ν CC(20)+ ν NC(20)
95	1624,42	1559,44	6,51		δ CCC(27)+ ν CC(49)
96	1647,36	1581,46	66,58		δ CCC(10)+ ν CC(53)
97	1668,08	1601,35	701,84	1622	ν NC(57)
98	1828,50	1755,36	960,15	1720	ν OC(81)
99	3060,46	2938,04	22,33	2921	ν CH(93)
100	3063,37	2940,83	12,48		ν CH(93)

Tablo 5.8: (Devamı)

101	3115,39	2990,77	11,93	2955	vCH(99)
102	3138,75	3013,20	5,09		vCH(92)
103	3149,91	3023,91	7,79		vCH(90)
104	3151,98	3025,90	11,30		vCH(93)
105	3211,30	3082,84	4,62	3073	vCH(90)
106	3218,16	3089,43	3,37		vCH(100)
107	3228,82	3099,66	5,22		vCH(89)
108	3238,75	3109,20	3,80		vCH(92)
109	3580,04	3436,83	67,43	3293	vNH(100)
110	3647,92	3502,00	156,96	3400	vNH(100)
111	3667,75	3521,04	113,79		vOH(100)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, ν ; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.9: E molekülüne ait deneysel ve DFT/B3LYP metoduyla hesaplanmış teorik FT-IR, I^{IR} IR şiddetleri (km/mol) ve DFT/B3LYP ile elde edilen titreşim dalga sayılarının (cm^{-1}) PED ile işaretlemeleri. Parantez içindeki PED % 10'un üzerindeki değerleri kapsamaktadır.

Mod	Frekans (Ölçeksiz)	Frekans (Ölçekli)	I^{IR}	FT-IR (cm^{-1}) DFT/B3LYP/6-31G(d)	
				Deney	Mod Türleri İşaretleme [PED]>10%
1	13,22	12,69	0,58		τ CCNN(31)+ τ NNCN(31)
2	16,44	15,78	0,12		τ CCNN(23)+ τ HCCC(31)
3	19,20	18,43	0,78		τ CCNN(31)+ τ HCCC(16)+ τ NNCN(19)
4	28,99	27,83	0,20		δ CCN(15)+ δ CNN(12)+ δ NNC(20)+ τ NNCN(12)
5	39,85	38,25	1,93		τ NCCN(36)+ τ NCNC(31)
6	55,21	53,00	1,39		γ NNCC(15)+ τ CCCC(16)+ τ CNNC(25)
7	70,84	68,00	2,25		δ CCN(19)+ δ CNN(17)+ δ NNC(25)
8	76,45	73,39	2,09		τ NCNC(20)
9	92,26	88,56	0,01		τ HCCC(47)
10	112,84	108,32	1,65		τ CCCC(12)+ τ CCNN(16)+ τ NCCN(17)
11	131,13	125,88	0,43		δ CCN(18)+ δ NCC(13)
12	160,82	154,38	0,48		γ CNCC(13)+ τ CNCC(29)+ τ NCNC(21)
13	165,40	158,78	2,33		τ NCNC(32)
14	176,50	169,44	0,07		τ NCNC(32)
15	183,68	176,33	0,89		δ CCN(26)+ δ NCN(14)+ ν NC(10)
16	201,06	193,01	3,20		γ CCCC(12)+ τ CCNN(12)
17	218,91	210,15	0,71		τ CNCC(10)+ τ CNCN(56)
18	235,64	226,21	1,62		δ CCN(24)+ ν NC(12)
19	248,43	238,49	0,52		γ CCNC(16)+ τ CCNN(11)+ τ NNCN(11)
20	258,29	247,95	0,07		δ CNN(11)+ ν NC(13)
21	327,50	314,40	1,31		δ CCC(35)+ τ NCCN(10)
22	335,52	322,09	2,89		δ CCC(17)+ δ CCN(20)

Tablo 5.9: (Devamı)

23	339,75	326,16	5,05	δ CCN(20)
24	346,05	332,20	2,68	δ CCN(18)+ γ CCNC(13)
25	379,38	364,20	12,51	δ CNC(13)+ δ OCN(28)
26	394,06	378,29	3,25	τ CNNC(11)+ τ NCCN(17)
27	412,08	395,59	8,96	δ CCN(10)+ δ NCC(11)+ δ OCN(13)
28	425,06	408,05	0,74	τ CCCC(60)+ τ HCCC(10)
29	445,70	427,87	3,31	τ NCCN(16)
30	471,21	452,36	29,92	δ NCC(14)+ δ NCN(18)
31	505,40	485,18	45,36	δ CNC(12)+ δ NCC(12)+ δ NCN(24)
32	531,87	510,59	17,69	δ CCC(23)
33	537,47	515,97	1,140	δ CNC(36)+ δ NCC(10)
34	544,68	522,89	10,61	γ CCCC(14)+ γ NNCC(13)+ τ CCCC(10)+ τ CNNC(10)
35	575,87	552,83	28,97	γ CNCC(38)+ τ HCCN(10)+ τ HOCC(23)
36	589,61	566,02	6,95	τ HNNC(13)
37	593,98	570,22	30,44	τ CNNC(12)+ τ HNNC(41)
38	625,75	600,72	0,75	δ CNC(10)+ v CC(12)+ v NC(22)
39	645,69	619,86	51,69	τ HNCN(16)+ τ HOCC(59)
40	651,23	625,18	4,40	δ CCC(68)
41	662,75	636,24	16,05	δ CCN(10)+ δ OCN(20)
42	692,81	665,09	103,79	γ OCNC(16)+ τ HNCN(65)
43	700,85	672,81	37,19	τ CNNC(34)+ τ HNNC(32)
44	703,62	675,47	4,984	δ OCN(11)+ v CC(10)
45	724,51	695,52	1,75	τ CCCC(31)+ τ HCCC(13)
46	753,61	723,46	9,69	γ OCNC(11)+ τ NNCC(16)
47	760,15	729,74	8,42	δ CCC(11)+ γ OCNC(10)+ v CC(14)
48	767,73	737,02	40,76	γ ONNC(79)

Tablo 5.9: (Devamı)

49	771,11	740,26	0,49	γ OCNC(35)+ τ NNCC(12)
50	803,40	771,26	20,39	δ NCN(10)+ δ NNC(17)+ ν NC(12)
51	834,87	801,47	1,55	ν CC(19)+ ν NC(10)
52	849,76	815,76	19,09	τ HCCC(79)
53	859,66	825,27	7,60	τ HCCC(74)
54	900,95	864,91	8,13	δ NNC(17)+ ν CC(26)
55	948,81	910,85	12,86	δ NNC(18)
56	953,95	915,79	34,07	ν CC(15)+ ν NC(30)
57	967,20	928,51	0,43	τ CCCC(15)+ τ HCCC(78)
58	992,60	952,89	0,89	τ CCCC(17)+ τ HCCC(70)
59	1013,39	972,85	35,41	δ CNN(13)+ δ HCH(16)+ ν NC(10)+ τ HCCC(41)
60	1018,17	977,44	9,90	δ CCC(12)+ δ HCH(18)+ τ HCCC(52)
61	1026,02	984,97	23,93	δ HCH(14)+ ν CC(12)+ τ HCCN(33)
62	1033,66	992,31	9,73	δ CCC(49)
63	1054,40	1012,22	7,65	δ HCH(19)+ γ CNCC(14)+ τ HCCN(60)
64	1073,81	1030,85	5,07	δ HCH(21)+ τ HCCC(58)
65	1079,36	1036,18	10,10	δ HCH(20)+ τ HCCC(47)
66	1081,10	1037,85	31,47	δ NNC(10)+ τ HCCC(12)
67	1106,34	1062,08	172,27	ν OC(10)
68	1144,43	1098,65	11,37	δ HCC(58)+ ν CC(26)
69	1164,56	1117,97	42,31	δ HNN(15)+ ν NN(48)
70	1184,58	1137,19	58,60	δ HCC(40)+ ν CC(11)
71	1189,93	1142,33	206,62	δ HOC(13)+ ν NC(39)
72	1236,63	1187,16	36,16	ν CC(47)+ ν NC(16)
73	1240,54	1190,91	3,08	δ CCC(11)+ δ HCC(33)+ ν CC(24)
74	1260,25	1209,84	279,38	δ HOC(27)+ ν NC(14)

Tablo 5.9: (Devamı)

75	1292,12	1240,43	27,72		vNC(11)+vOC(14)
76	1307,37	1255,07	1,69		δ HNC(18)+vNC(19)
77	1322,45	1269,55	4,75		δ HNC(13)+ δ HNN(13)+ δ HOC(10)
78	1329,49	1276,31	24,64		vNC(28)
79	1343,21	1289,48	4,33		δ HCC(66)
80	1364,01	1309,44	4,01		vCC(71)
81	1422,28	1365,38	44,68		δ HCH(26)+vNC(12)
82	1429,68	1372,49	18,37	1370	δ HCH(35)
83	1437,47	1379,97	5,54		δ HCH(78)+vNC(11)
84	1442,65	1384,94	2,47		δ HCH(93)
85	1452,71	1394,60	14,24		δ HCC(12)+vCC(17)+vNN(24)
86	1463,53	1404,98	79,96	1415	δ HNN(10)+vNN(32)
87	1472,90	1413,98	71,17		δ HCH(22)+vOC(13)
88	1481,45	1422,19	147,31		δ HNN(13)
89	1484,21	1424,84	9,77		δ HCH(62)+ τ HCCN(17)
90	1496,81	1436,93	74,14		δ HCH(12)+ δ HNC(12)+vOC(10)
91	1502,90	1442,78	66,95		δ HCH(17)+vNN(11)
92	1507,27	1446,97	10,71		δ HCH(28)+vNN(26)
93	1510,59	1450,16	25,09		δ HCH(25)+vCC(10)
94	1513,16	1452,63	3,36		δ HCH(30)+vNC(10)+ τ HCCN(12)
95	1513,75	1453,20	5,79		δ HCH(77)+ τ HCCC(22)
96	1523,24	1462,31	29,62		δ HCH(55)+ τ HCCC(12)
97	1525,82	1464,78	6,44		δ HCH (60)
98	1552,89	1490,77	5,42		δ CCC(12)+ δ HCC(40)
99	1585,53	1522,10	127,99		δ HNC(10)+vCC(32)
100	1591,10	1527,45	50,63		vCC(21)+vNC(20)

Tablo 5-9: (Devamı)

101	1628,59	1563,44	2,36		vCC(54)
102	1665,50	1598,88	161,09		vCC(47)
103	1667,42	1600,72	578,01	1666	vCC(10)+vNC(47)
104	1826,88	1753,80	973,40	1713	vOC(80)
105	3043,39	2921,65	40,09	2850	vCH(92)
106	3059,64	2937,25	24,08	2920	vCH(93)
107	3062,66	2940,15	13,33	2956	vCH(92)
108	3094,39	2970,61	17,64		vCH(100)
109	3114,42	2989,84	12,36		vCH(100)
110	3128,18	3003,05	16,65		vCH(92)
111	3135,38	3009,96	7,47		vCH(97)
112	3151,06	3025,01	11,90		vCH(94)
113	3153,37	3027,23	5,37		vCH(95)
114	3176,89	3049,81	29,02		vCH(99)
115	3184,40	3057,02	22,62		vCH(91)
116	3210,12	3081,71	9,47	3073	vCH(91)
117	3232,54	3103,23	3,83		vCH(99)
118	3580,24	3437,03	64,55	3395	vNH(100)
119	3649,83	3503,83	153,03	3596	vNH(100)
120	3667,69	3520,98	110,02		vOH(100)

PED: Potansiyel Enerji Dağılımı, v ; gerilme, δ ; düzlem içi bükülme, γ ; düzlem dışı bükülme, τ ; burulma.

Tablo 5.10: A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP yönteminden elde edilen FT-IR verileri ile deneysel FT-IR verilerinin karşılaştırılması.

Molekül	FT-IR TİTREŞİMSEL FREKANSLAR DALGA SAYISI (cm ⁻¹)									
	DENEYSEL					TEORİK(DFT/B3LYP/6-31G(d)/ Ölçekli)				
	V _{Ar-H}	V _{N-H}	V _{Al-H}	V _{C=O}	V _{N=N}	V _{Ar-H}	V _{N-H}	V _{Al-H}	V _{C=O}	V _{N=N}
A	3061	3393	2919	1708	1415	3067	3503	2941	1754	1420
		3280	2850	1668	1369		3437	2937	1601	1365
B	3063	3432	2955	1627	1418	3092	3499	2941	1757	1419
		3314	2921	1605	1380		3436	2939	1603	1390
C	3075	3391	2950	1707	1429	3077	3506	3037	1753	1422
		3193	2922	1667	1394		3438	3027	1601	1399
			2850					3024		
D	3047	3400	2955	1720	1416	3083	3502	2991	1755	1402
		3293	2921	1622	1380		3437	2938	1601	1387
E	3073	3596	2956	1713	1415	3082	3504	2940	1754	1405
		3395	2920	1666	1370		3437	2937	1601	1372
			2850					2922		

Tablo 5.10' daki deneysel sonuçlar incelendiğinde A maddesi için 3280 ve 3393 cm^{-1} deki bandlar pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1369 ve 1415 cm^{-1} deki bandlar N=N gerilme titreşimlerinden ve 1668 ve 1708 cm^{-1} deki bandlar pirimidin halkasına bağlı C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

B maddesi için 3314 ve 3432 cm^{-1} deki bandlar pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1380 ve 1418 cm^{-1} deki bandlar N=N gerilme titreşimlerinden ve 1605 ve 1627 cm^{-1} deki bandlar pirimidin halkasına bağlı C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

C maddesi için 3193 ve 3391 cm^{-1} deki bandlar pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1394 ve 1429 cm^{-1} deki bandlar N=N gerilme titreşimlerinden ve 1667 ve 1707 cm^{-1} deki bandlar pirimidin halkasına bağlı C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

D maddesi için 3293 ve 3400 cm^{-1} deki bandlar pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1380 ve 1416 cm^{-1} deki bandlar N=N gerilme titreşimlerinden ve 1622 ve 1720 cm^{-1} deki bandlar pirimidin halkasına bağlı C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

E maddesi için 3395 ve 3596 cm^{-1} deki bandlar pirazol ve pirimidin halkalarındaki N-H gerilme titreşimlerinden, 1370 ve 1415 cm^{-1} deki bandlar N=N gerilme titreşimlerinden ve 1666 ve 1713 cm^{-1} deki bandlar pirimidin halkasına bağlı C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Yapılarında yalnızca C ve H atomları bulunduran organik bileşiklere hidrokarbonlar adı verilir. Hidrokarbonlar, alifatik bileşikler ve aromatik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Alifatik bileşikler, molekül yapılarında, çeşitli atomların birbirlerine kovalent bağlanarak oluşmuş düz veya dallanmış zincir şeklinde iskelet içeren organik bileşikler ve bunların türevleridir. Aromatik bileşikler, özel bir doymamışlık gösteren benzen (benzol) ve türevleriyle, kondense benzen halkalarının oluşturduğu çeşitli bileşiklerdir. Aromatik Hidrojenler (Ar-H); altılı yapıya bağlı olan Hidrojenlerdir. Alifatik Hidrojenler (Al-H); beşli veya altılı yapıya bağlı olan CH_3 'lerin Hidrojenleridir. Beşli yapıya CH_3 bağlanmasıyla elde edilen

yapıya pirazol, altılı yapıya CH₃ bağlanmasıyla elde edilen yapıya ise primidin adı verilmektedir. X-H'ler ise aromatik ve alifatik hidrojen atomları dışında moleküldeki diğer hidrojenlerdir. Aşağıda, teorik olarak hesaplamalarını yaptığımız A, B, C, D ve E moleküllerinde bulunan bağ titreşimleri hakkında bilgi verilecektir.

5.2.1 C-H Titreşimleri

FT-IR Spektroskopi ölçümlerine göre C-H gerilme titreşimleri 3000- 3100 cm⁻¹ aralığında bulunurlar (Beşergil, 20015). Eğer C-H gerilme titreşimi dalga sayısı < 3000 cm⁻¹ ise doymuş, C-H gerilme titreşimi dalga sayısı ~ 3000-3300 cm⁻¹ aralığında ise doymamış, C-H gerilme titreşimi dalga sayısı 2710-2745 cm⁻¹ aralığında ise aldehit olarak adlandırılır.

A molekülü üç farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. A Molekülünün C-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda aromatik hidrojen için 3067 cm⁻¹, alifatik hidrojenler için 2941 cm⁻¹ ve 2937 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise aromatik hidrojen için 3061 cm⁻¹, alifatik hidrojenler için 2919 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

B molekülü üç farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. B Molekülünün C-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda aromatik hidrojen için 3092 cm⁻¹, alifatik hidrojen için 2941 cm⁻¹ ve 2939 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise aromatik hidrojen için 3063 cm⁻¹, alifatik hidrojenler için 2955 cm⁻¹ ve 2921 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

C molekülü dört farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. C Molekülünün C-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda aromatik hidrojen için 3077 cm⁻¹, alifatik hidrojenler için 3037 cm⁻¹, 3027 cm⁻¹ ve 3024 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise aromatik hidrojen için 3075 cm⁻¹, alifatik hidrojenler için 2950 cm⁻¹, 2922 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

D molekülü üç farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. D Molekülünün C-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda aromatik hidrojen için 3083 cm^{-1} , alifatik hidrojenler için 2991 cm^{-1} ve 2938 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise aromatik hidrojen için 3047 cm^{-1} , alifatik hidrojenler için 2955 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

E molekülü dört farklı dalga boyunda C-H titreşimleri göstermektedir. E Molekülünün C-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda aromatik hidrojen için 3073 cm^{-1} , alifatik hidrojenler için 2940 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise aromatik hidrojen için 3073 cm^{-1} , alifatik hidrojenler için 2956 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

5.2.2 N-H Titreşimleri

Literatüre göre N-H (Amin grubu) titreşimleri $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır (Beşergil, 2015).

A Molekülünün N-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 3503 cm^{-1} ve 3437 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 3393 cm^{-1} ve 3280 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

B Molekülünün N-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 3499 cm^{-1} ve 3436 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 3432 cm^{-1} ve 3314 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

C Molekülünün N-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 3506 cm^{-1} ve 3438 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 3391 cm^{-1} ve 3193 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

D Molekülünün N-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 3502 cm^{-1} ve 3437 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 3400 cm^{-1} ve 3293 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

E Molekülünün N-H titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 3504 cm^{-1} ve 3437 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 3596 cm^{-1} ve 3395 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

5.2.3 C=O Titreşimleri

Bu bölge gerilme titreşimleri $1650 - 1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunur (Beşergil, 2015). C=O büyük bir dipol momente sahip olduğu için IR spektrumundaki en güçlü ve keskin pikdir.

A Molekülündeki C=O karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 97. titreşim modunda yer almaktadır. A Molekülünün C=O titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1754 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1708 cm^{-1} ve 1668 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

B Molekülündeki C=O karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 103. titreşim modunda yer almaktadır. B Molekülünün C=O titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1757 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1627 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

C Molekülündeki C=O karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 106. titreşim modunda yer almaktadır. C Molekülünün C=O titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1753 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1707 cm^{-1} ve 1667 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

D Molekülündeki C=O karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 97. titreşim modunda yer almaktadır. D Molekülünün C=O titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1755 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1720 cm^{-1} ve 1622 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

E Molekülündeki C=O karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 103. titreşim modunda yer almaktadır. E Molekülünün C=O titreşimlerinin dalga sayısı, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1754 cm^{-1} ve 1601 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1713 cm^{-1} ve 1666 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

5.2.4 N=N Titreşimleri

A Molekülündeki N=N karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 77. ve 82. titreşim modunda yer almaktadır. A Molekülünün N=N titreşimlerinin dalga sayıları, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1365 cm^{-1} ve 1401 cm^{-1} olarak bulunurken, bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1369 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

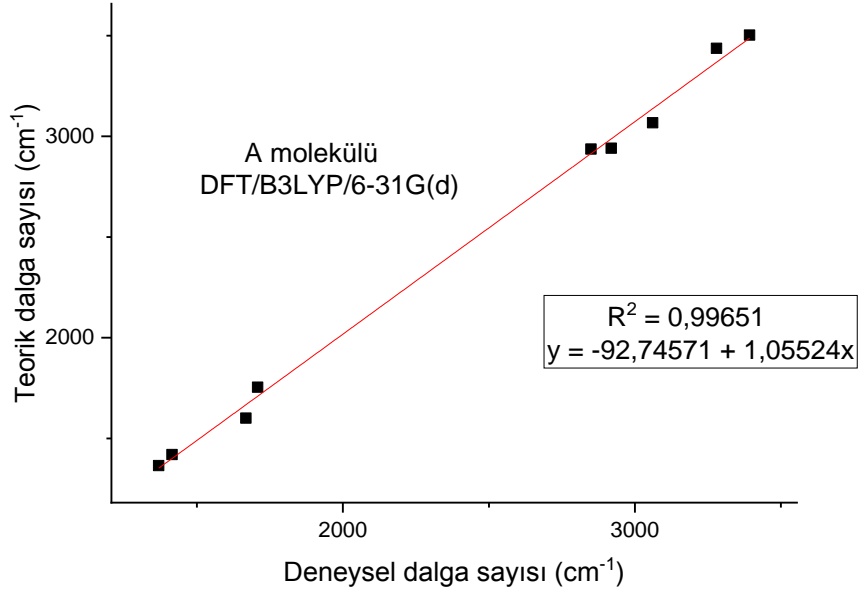
B Molekülündeki N=N karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 86. ve 89. titreşim modunda yer almaktadır. B Molekülünün N=N titreşimlerinin dalga sayıları, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1390 cm^{-1} ve 1419 cm^{-1} olarak bulunurken, bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1380 cm^{-1} ve 1418 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

C Molekülündeki N=N karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 87. ve 90. titreşim modunda yer almaktadır. C Molekülünün N=N titreşimlerinin dalga sayıları, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1399 cm^{-1} ve 1422 cm^{-1} olarak bulunurken bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1394 cm^{-1} ve 1429 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

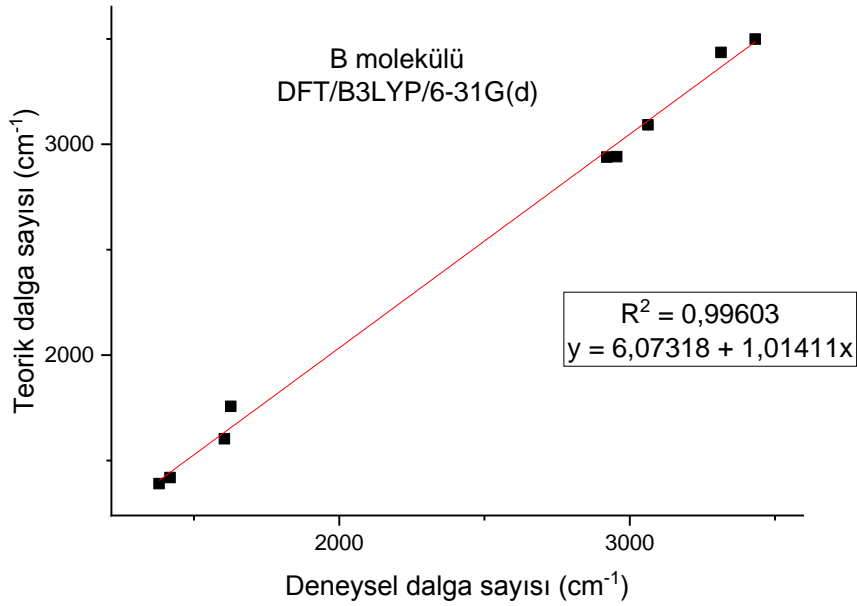
D Molekülündeki N=N karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 81. Ve 82. titreşim modunda yer almaktadır. D Molekülünün N=N titreşimlerinin dalga sayıları, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1387 cm^{-1} ve 1402 cm^{-1} olarak bulunurken, bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1380 cm^{-1} ve 1416 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.

E Molekülündeki N=N karakteristik bağlanma yapısı, işaretleme tablolarında görüleceği üzere 82. ve 86. titreşim modunda yer almaktadır. E Molekülünün N=N

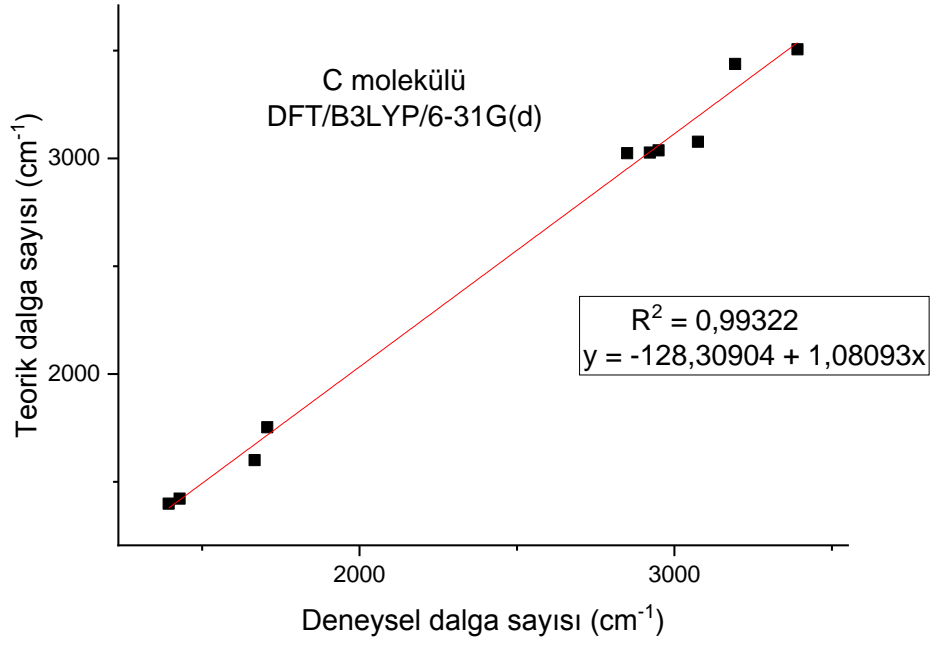
titreşimlerinin dalga sayıları, DFT/B3LYP/6-31G(d) teorik hesaplamaları sonucunda 1372 cm^{-1} ve 1405 cm^{-1} olarak bulunurken, bunlara karşılık gelen deneysel veriler ise 1370 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} olarak ölçülmüştür.



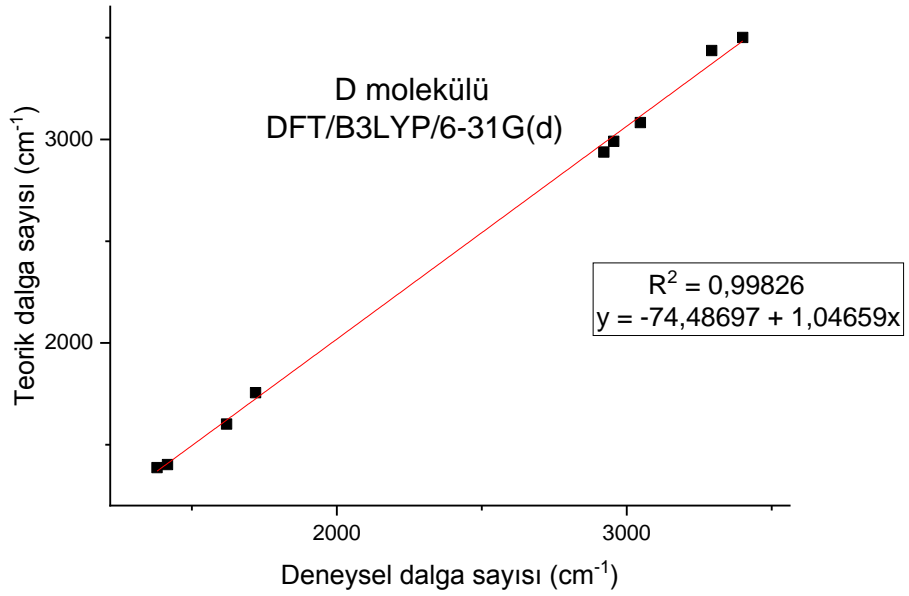
Şekil 5.40: A molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.



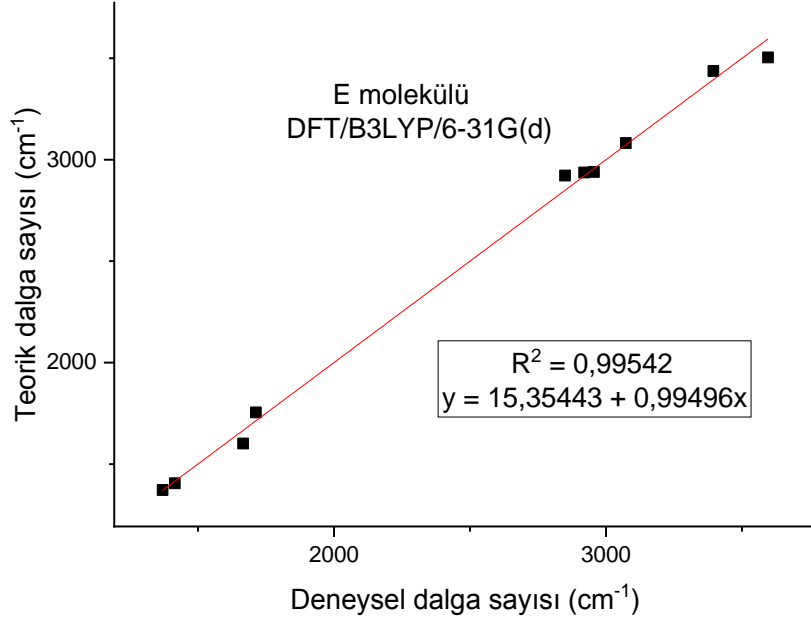
Şekil 5.41: B molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.42: C molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.43: D molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.44: E molekülü için teorik DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik dalga sayılarının deneysel değerleri ile korelasyon ilişkisi.

A, B, C, D ve E moleküllerinin DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış dalga sayıları deneysel değerleri ile karşılaştırıldı. Korelasyonları $y = a + bx$ lineer denklemi altında oluşturuldu. Burada a ve b fit sabitleridir. A, B, C, D ve E molekülleri için korelasyon ilişkileri sırasıyla Şekil 5.40, Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43 ve Şekil 5.44'de sunuldu. Şekillerde görüldüğü üzere hesaplanan dalga sayısı ile deneysel dalga sayısı doğrusal korelasyon içerisindedir.

A molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = -92,74571 + 1,05524x$, ($R^2 = 0,99651$) olarak bulundu.

B molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = 6,07318 + 1,01411x$, ($R^2 = 0,99603$) olarak bulundu.

C molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = -128,30904 + 1,08093x$, ($R^2 = 0,99322$) olarak bulundu.

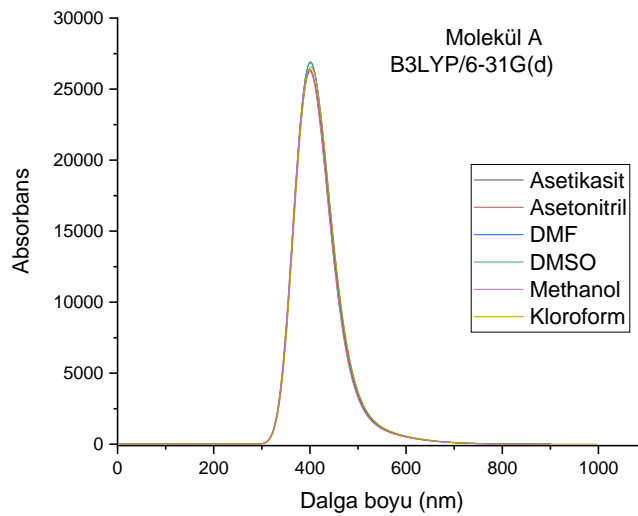
D molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = -74,48697 + 1,06279x$, ($R^2 = 0,99826$) olarak bulundu.

E molekülü için FT-IR korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = 15,35443 + 0,99496x$, ($R^2 = 0,99542$) olarak bulundu.

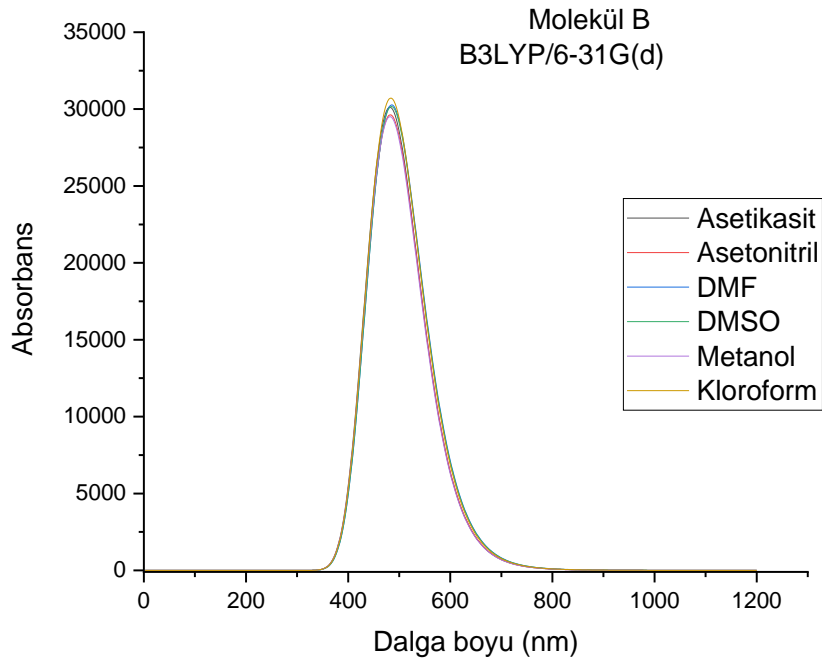
A, B, C, D ve E molekülleri için korelasyon değerleri R^2 'ler sırasıyla 0,99651, 0,99603, 0,99322, 0,99826 ve 0,99542 olarak bulunmuştur. Bu korelasyon değerleri oldukça yüksektir. Bu sonuçlar aynı zamanda teorik olarak yapılan FT-IR spektrum hesaplamalarının başarılı olduğunun bir göstergesidir.

5.3 Morötesi ve Görünür (UV-Vis) Bölge Spekrtoskopi Analizi

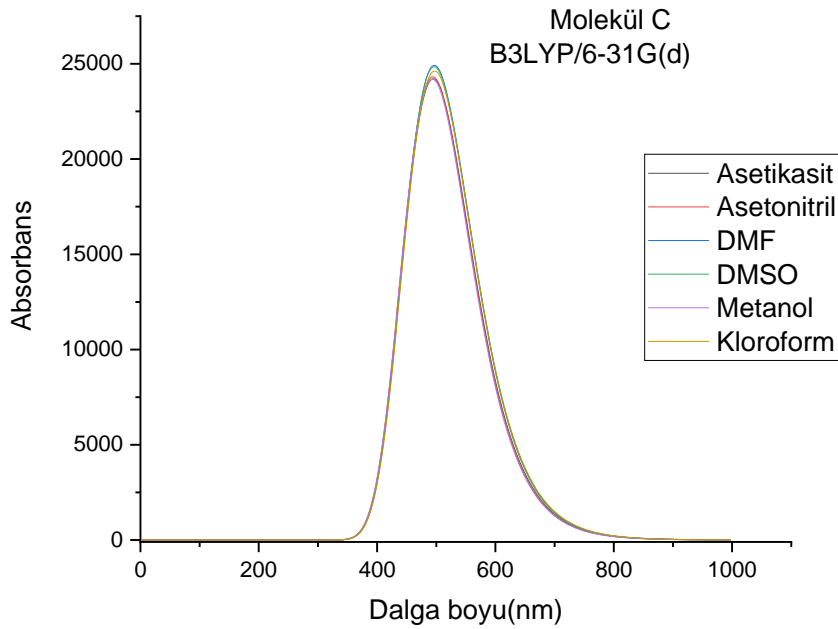
Bu çalışmada, A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin soğurma spektrumları deneysel ve teorik olarak incelendi. Bu moleküller için yapılan UV-Vis spektrum analizlerinde asetikasit, asetonitril, DMF, DMSO, metanol ve kloroform gibi farklı polaritelere sahip altı farklı çözücü kullanılmıştır. Zamana bağlı (Time Dependent) DFT metodu ve B3LYP yaklaşıklığında 6-31G(d) baz seti kullanılarak UV-Vis hesaplamaları gerçekleştirildi. A, B, C, D ve E moleküllerinin altı farklı çözücü için absorbands-dalga boyu grafiği Şekil 5.45, 5.46, 5.47, 5.48 ve 5.49'da gösterildi. A, B, C, D ve E moleküllerinin altı farklı çözücü kullanılarak hesaplanan soğurmanın maksimum olduğu dalga boylarının deneysel ve teorik değerleri Tablo 5.11'de verildi.



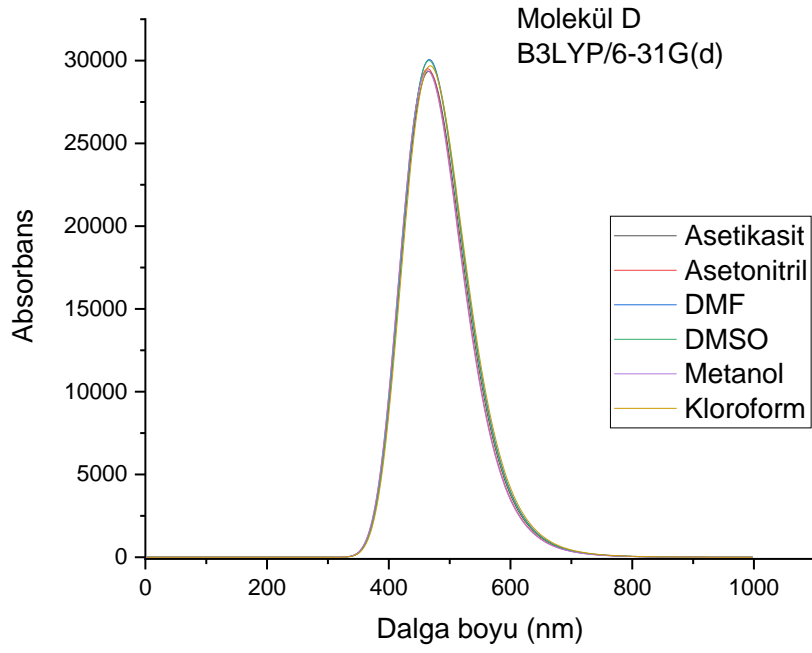
Şekil 5.45: A molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.



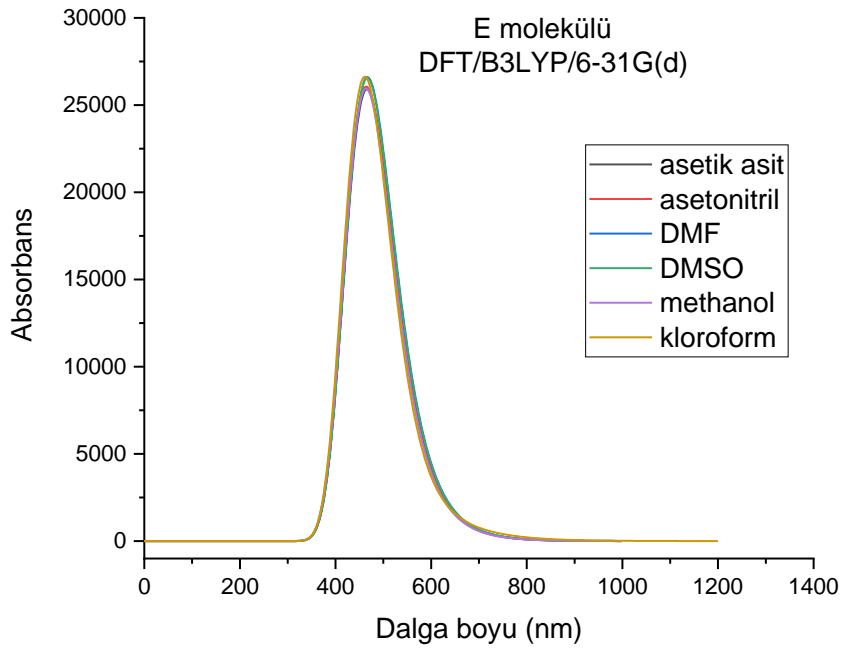
Şekil 5.46: B molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.



Şekil 5.47: C molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.



Şekil 5.48: D molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.



Şekil 5.49: E molekülünün altı farklı çözücü için B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik UV-Vis Spektrumu.

Tablo 5.11: A, B, C, D ve E moleküllerinin altı farklı çözücü ortamındaki UV-Vis dalgalarını maksimum soğurduğu dalga boylarının λ_{\max} (nm), deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan değerleri.

Soğurulan Dalga Boyları λ_{\max} (nm)												
Bileşik	DENEYSEL						DFT/B3LYP/6-31G(d,p)					
	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform	DMSO	DMF	Asetonitril	Metanol	Asetik asit	Kloroform
A	366	366	364	398	364	364	400,09	400,35	398,74	398,44	399,83	401,38
	412	412	398	366		414						
	506											
B	366	366	434	420	368	400	477,13	477,25	476,19	475,95	475,89	487,65
	464	462										
C	388	396	336	338	338	338	453,24	435,35	453,14	453,13	454,52	494,46
	438	440	430	416	431	440						
	505											
D	380	380	372	366	364	362	456,47	456,69	455,52	455,29	457,00	458,28
E	370	370	370	370	372	370	472,85	473,12	471,53	448,86	472,62	456,80
	432	432	398	399		424						

Tablo 5.11'i incelediğimizde deneysel verilere göre, A bileşiği için asetik asit çözücüsü içinde tek, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform çözücülerinde iki, DMSO çözücüsü içinde üç ayrı absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içinde kloroform çözücüsü ile karşılaştırıldığında λ_{max} değerlerinde hipsokromik kayma gözlemlenirken, DMF çözücüsü içinde net bir değişim olmamıştır. DMSO çözücüsü içinde ise 506 nm de görülen pik bize A maddesinin bu çözücüde iyonlaşmış olabileceğini göstermektedir.

Burada bahsedilen **hipsokromik kayma**; kromofor grubun yer değiştirmesiyle ya da çözücü etkisi ile absorpsiyonunun kısa dalgaboyuna kaymasıdır. Kromofor grubun absorpsiyonunun, oksokrom grubun etkisiyle uzun dalgaboyuna kaymasına ise **batokromik kayma** denir.

B bileşiği için, DMSO ve DMF hariç, diğer çözücüler içinde tek bir absorpsiyon bandı gözlemlenirken, DMSO ve DMF de iki absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. DMSO, DMF, asetonitril ve metanol çözücülerinde kloroforma göre λ_{max} değerlerinde batokromik kayma gözlenirken, asetik asit çözücüsü içinde ise hipsokromik kayma gözlenmiştir.

C bileşiği için, DMSO çözücüsü hariç, diğer tüm çözücülerde iki absorpsiyon bandı gözlemlenirken, DMSO içinde üç absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içinde kloroform çözücüsü ile karşılaştırıldığında λ_{max} değerlerinde hipsokromik kayma gözlemlenirken, DMF çözücüsünde net bir değişim olmamıştır. DMSO çözücüsü içinde ise 505 nm de görülen pik bize C maddesinin bu çözücüde iyonlaşmış olabileceğini göstermektedir.

D bileşiği için, her bir çözücü içinde tek bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. DMSO, DMF ve asetonitril çözücülerinde kloroforma göre λ_{max} değerlerinde batokromik kayma gözlenirken, asetik asit ve metanolde ise net bir değişim gözlenmemiştir.

E bileşiği için, asetik asit içinde tek bir absorpsiyon bandı gözlenirken, DMF, asetonitril, metanol ve kloroform içinde iki, DMSO çözücüsü içinde ise üç absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Asetonitril, metanol ve asetik asit içinde kloroform çözücüsü ile karşılaştırıldığında λ_{max} değerlerinde hipsokromik kayma

gözlemlenirken, DMSO ve DMF çözücüleri içinde batokromik kayma gözlenmiştir. DMSO çözücüsü içinde ise 505 nm de görülen pik bize E maddesinin bu çözücüde iyonlaşmış olabileceğini göstermektedir.

Şekil 5.45, 5.46, 5.47, 5.48 ve 5.49 grafiklerinden de görüldüğü gibi; yapılan teorik hesaplamalar sonucunda tüm çözücüler için UV-Vis spektrumunda büyük farklılıklar bulunmamıştır.

DMSO çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için %2, B molekülü için %2, C molekülü için %3, D molekülü için %20 ve E molekülü için %9 civarında farklılık bulunmaktadır.

DMF çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için %2, B molekülü için %3, C molekülü için %1, D molekülü için %20 ve E molekülü için %9 civarında farklılık bulunmaktadır.

Asetonitril çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için hiçbir fark yokken, B molekülü için %9, C molekülü için %5, D molekülü için %22 ve E molekülü için %18 civarında farklılık bulunmaktadır.

Metanol çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için hiçbir fark yokken, B molekülü için %13, C molekülü için %8, D molekülü için %24 ve E molekülü için %12 civarında farklılık bulunmaktadır.

Asetik asit çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için %9, B molekülü için %26, C molekülü için %5, D molekülü için %25 ve E molekülü için %26 civarında farklılık bulunmaktadır.

Kloroform çözücü için teorik ve deneysel sonuçlar arasında; A molekülü için %3, B molekülü için %21, C molekülü için %12, D molekülü için %26 ve E molekülü için %7 civarında farklılık bulunmaktadır. Bu yüzde hata oranları DFT hesaplama yöntemlerindeki hata oranı ile uyumludur.

Teorik hesaplamalar sonucunda A molekülü için 400 nm civarı, B ve E molekülleri için 470 nm civarı, C ve D molekülleri için 470 nm civarı dalga

boylarında ışığı soğurduğu görülmüştür. TD-DFT hesaplamalarının da UV-Vis spektrumunu elde etmede başarılı olduğu görülmektedir.

5.4 NMR Spektrum Analizi

Bu tez çalışmasında, A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Gaussian 09 programında DFT/B3LYP methodu ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak GIAO (Gauge-Including Atomic Orbital) yöntemi ile elde edildi. Hem deneysel hem de teorik NMR spektrumu hesaplamalarında, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma sabitlerini elde etmek amacıyla, dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanıldı. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR manyetik kayma hesaplamalarında her iki analiz yönteminde de sıfır noktasında sinyal veren TMS referans olarak kullanıldı.

A, B, C, D ve E moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş, DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış ^1H -NMR teorik ve kimyasal kayma verileri karşılaştırması Tablo 5.12'de gösterilmiştir. Tablo 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17'de A, B, C, D ve E moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş ve hesaplanmış ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri ve teorik ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Tablo 5.12: A, B, C, D ve E moleküllerinin DMSO çözücüsü ortamında ölçülmüş, DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış ¹H NMR teorik ve deneysel kimyasal kayma değerleri, d (ppm).

Dye No	¹ H NMR ^a (δ, ppm, DMSO-d ₆)					
	Deneysel			DFT/B3LYP/6-31G(d)		
	Aro-H	Al-H	X-H	Aro-H	Al-H	X-H
A	7,33-7,98 (5H, m)	2,33 (3H, s, pyrazole-CH3)	11,99 (1H, b, OH)	7,09-8,29 (5H,m)	2,31 (3H,s,pyrazole-CH3)	5,23(1H, b, OH)
		2,55 (3H, s, pyrimidine-CH3)	12,73 (1H, b, NH)		2,94 (3H, s, pyrimidine-CH3)	5,51(1H, b, NH)
			12,96 (1H, b, NH)			5,64(1H, b, NH)
B	7,52-8,27 (4H, dd)	2,30 (3H, s, pyrazole-CH3)	11,77 (1H, b, OH)	7,14-8,55 (4H, dd)	1,87 (3H, s, pyrazole-CH3)	5,27(1H, b, OH)
		2,55 (3H, s, pyrimidine-CH3)	12,41 (1H, b, NH)		2,96 (3H, s, pyrimidine-CH3)	5,60(1H, b, NH)
			12,88 (1H, b, NH)			5,6812,88 (1H, b, NH)
C	7,05-7,93 (4H, dd)	2,30 (3H, s, pyrazole-CH3)	11,86 (1H, b, OH)	7,05-8,27 (4H, dd)	2,29 (3H, s, pyrazole-CH3)	5,23(1H, b, OH)
		2,56 (3H, s, pyrimidine-CH3)	12,63 (1H, b, NH)		2,90 (3H, s, pyrimidine-CH3)	5,50(1H, b, NH)
		3,83 (3H, s, p-OCH ₃)	12,85 (1H, b, NH)		3,26 (3H, s, p-OCH ₃)	5,62(1H, b, NH)
D	7,45-7,97 (4H, dd)	2,33 (3H, s, pyrazole-CH3)	12,06 (1H, b, OH)	7,06-8,07 (4H, dd)	2,23 (3H, s, pyrazole-CH3)	5,20(1H, b, OH)
		2,54 (3H, s, pyrimidine-CH3)	12,34 (1H, b, NH)		2,61 (3H, s, pyrimidine-CH3)	5,42(1H, b, NH)
			12,77 (1H, b, NH)			5,58(1H, b, NH)

Tablo 5.12: (Devamı)

E	7,03-7,70 (4H, dd)	2,11 (3H, s, p-CH ₃)	11,86 (1H, b, OH)	6,94-8,24 (4H, dd)	1,88 (3H, s, p-CH ₃)	5,23(1H, b, OH)
		2,34 (3H, s, pyrazole-CH ₃)	12,64 (1H, b, NH)		2,95 (3H, s, pyrazole-CH ₃)	5,48(1H, b, NH)
		2,55 (3H, s, pyrimidine-CH ₃)	12,84 (1H, b, NH)		1,55 (3H, s, pyrimidine-CH ₃)	5,64(1H, b, NH)

Kısaltmalar: s: tekli, m: çoklu, d: çiftli, b: geniş.

Yukarıda verilen Tablo 5.12 incelediğinde, deneysel sonuçlara göre DMSO- d_6 çözücüsü içinde çözülmüş A maddesi için 12,73 ve 12,96 ppm de pirazol ve pirimidin halkasına bağlı -NH pikleri, 11,99 ppm de pirimidin halkasına bağlı -OH piki, 7,33-7,98 ppm aralığında aromatik-H pikleri, 2,55 ppm de pirimidine bağlı - CH_3 piki ve 2,33 ppm de pirazole bağlı - CH_3 piki görülmektedir.

B maddesi için 12,41 ve 12,88 ppm de pirazol ve pirimidin halkasına bağlı -NH pikleri, 11,77 ppm de pirimidin halkasına bağlı -OH piki, 7,52-8,27 ppm aralığında aromatik hidrojen pikleri, 2,55 ppm de pirimidine bağlı - CH_3 piki ve 2,30 ppm de pirazole bağlı - CH_3 piki görülmektedir.

C maddesi için, 12,63 ve 12,85 ppm de pirazol ve pirimidin halkasına bağlı -NH pikleri, 11,77 ppm de pirimidin halkasına bağlı -OH piki, 7,05-7,93 ppm aralığında aromatik-H pikleri, 3,83 ppm de fenil halkasına bağlı - OCH_3 piki, 2,56 ppm de pirimidine bağlı - CH_3 piki ve 2,30 ppm de pirazole bağlı - CH_3 piki görülmektedir.

D maddesi için 12,34 ve 12,77 ppm de pirazol ve pirimidin halkasına bağlı -NH pikleri, 12,06 ppm de pirimidin halkasına bağlı -OH piki, 7,45-7,97 ppm aralığında aromatik hidrojen pikleri, 2,54 ppm de pirimidine bağlı - CH_3 piki ve 2,33 ppm de pirazole bağlı - CH_3 piki görülmektedir.

E maddesi için, 12,64 ve 12,84 ppm de pirazol ve pirimidin halkasına bağlı -NH pikleri, 11,86 ppm de pirimidin halkasına bağlı -OH piki, 7,03-7,70 ppm aralığında aromatik-H pikleri, 2,11 ppm de fenil halkasına bağlı - OCH_3 piki, 2,55 ppm de pirimidine bağlı - CH_3 piki ve 2,34 ppm de pirazole bağlı - CH_3 piki görülmektedir.

Tablo 5.13: A Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.

Atom	NMR (ppm)	
	Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
H39	7,33-7,98	8,2953
H38		7,2535
H37		7,2458
H35		7,1442
H36		7,0880
H11	2,55	7,0179
H12		0,9372
H13		0,8814
H15	11,99	5,2311
H26	2,33	2,3069
H25		1,7241
H24		1,6678
H8	12,96	5,6397
H21	12,73	5,5054
C3		163,6333
C1		162,4261
C17		160,8294
C5		151,2201
C19		146,6308
C29		144,7911
C18		131,8122
C34		125,6796
C32		125,6667
C4		124,9266
C31		122,5027
C33		120,2188
C30		105,5301
C10		16,0682
C23		6,1801

Tablo 5.14: B Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.

Atom	NMR (ppm)	
	Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
H38	7,52-8,27	8,5540
H37		7,6035
H35		7,1375
H36		6,0954
H11	2,55	7,0168
H12		0,9553
H13		0,8967
H8	12,88	5,6812
H21	12,41	5,5996
H15	11,77	5,2665
H26	2,30	2,2411
H25		1,6924
H24		1,6632
C3		163,6094
C1		162,3753
C17		160,6512
C32		152,1728
C5		151,4231
C19		147,3261
C29		143,2526
C31		142,9422
C18		132,5983
C34		126,9702
C4		125,2057
C33		112,894
C30		110,5118
C10		15,8778
C23		6,1192

Tablo 5.15: C Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ¹H-NMR ve ¹³C-NMR değerleri

Atom	NMR (ppm)	
	Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
H38	7,05-7,93	8,2671
H35		7,2140
H36		7,0551
H37		6,5799
H11	2,56	7,0069
H12		0,8868
H13		0,8153
H8	12,85	5,6185
H21	12,63	5,4953
H15	11,86	5,2280
H42	3,83	3,2571
H41		2,9813
H43		2,3587
H26	2,30	2,2918
H25		1,7064
H24		1,6526
C3		163,6394
C1		162,4408
C32		160,7821
C17		160,7042
C5		151,3486
C19		146,7531
C29		142,7799
C18		131,9100
C34		126,8839
C4		124,8272
C31		119,1842
C30		108,9255
C33		108,1283
C40		48,0179
C10		15,9440
C23		6,1571

Tablo 5.16: D Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.

		NMR (ppm)	
	Atom	Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
	H38		8,0673
	H35	7,45-7,97	7,0605
	H37		6,6064
	H36		6,5704
	H11		2,33
	H12		7,0052
	H13		0,8081
	H8	12,77	0,7401
	H21	12,34	5,5752
	H15	12,06	5,4171
	H26		5,2014
	H25	2,54	2,2317
	H24		1,6536
	C3		1,6012
	C1		163,6324
	C17		162,4707
	C5		160,646
	C19		151,2013
	C29		146,6409
	C18		141,5422
	C31		131,7333
	C34		129,9754
	C4		128,7585
	C32		124,5864
	C33		119,512
	C30		119,1207
	C10		110,2866
	C23		15,8751
			6,1116

Tablo 5.17: E Molekülünün DMSO çözeltisi içindeki deneysel ve DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi sonucu elde edilen teorik ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR değerleri.

Atom	NMR (ppm) Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
H38	7,03-7,70	8,2382
H35		7,0747
H37		7,0743
H36		6,9443
H11	2,55	7,0319
H12		0,9272
H13		0,8759
H8	12,84	5,6389
H21	12,64	5,4841
H15	11,86	5,2263
H26	2,34	2,2901
H25		1,7115
H24		1,6439
H41	2,11	1,5465
H40		1,5069
H42		1,0400
C3		163,6207
C1		162,4333
C17		160,8054
C5		151,1882
C19		146,6732
C29		144,0140
C32		139,4044
C18		131,7332
C34		126,0617
C31		124,9438
C4		124,8320
C33		118,1187
C30		106,4829
C10		16,1705
C39		10,9493
C23		6,2903

Yukarıda verilen Tablo 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17’de sadece ^1H -NMR deneysel ölçümleri mevcuttur. ^{13}C çekirdeğinin doğada bulunması oldukça düşük olduğu için, ^{13}C -NMR spektrumunu almak daha çok zaman gerektirmektedir. ^1H -NMR deneysel verileri ise çok kısa sürede alınabilir. Bu yüzden, bu tez çalışmasında hesaplanan teorik veriler sadece deneysel ^1H -NMR verileri ile karşılaştırıldı.

A Molekülünün teorik kimyasal kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,09-8,29 ppm, alifatik hidrojen için 2,31 ppm ve 2,94 ppm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen deneysel kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,33-7,98 ppm, alifatik hidrojen için 2,33 ppm ve 2,55 ppm olarak ölçülmüştür.

B Molekülünün teorik kimyasal kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,14-8,55 ppm, alifatik hidrojen için 1,87 ppm ve 2,96 ppm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen deneysel kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,52-8,27 ppm, alifatik hidrojen için 2,30 ppm ve 2,55 ppm olarak ölçülmüştür.

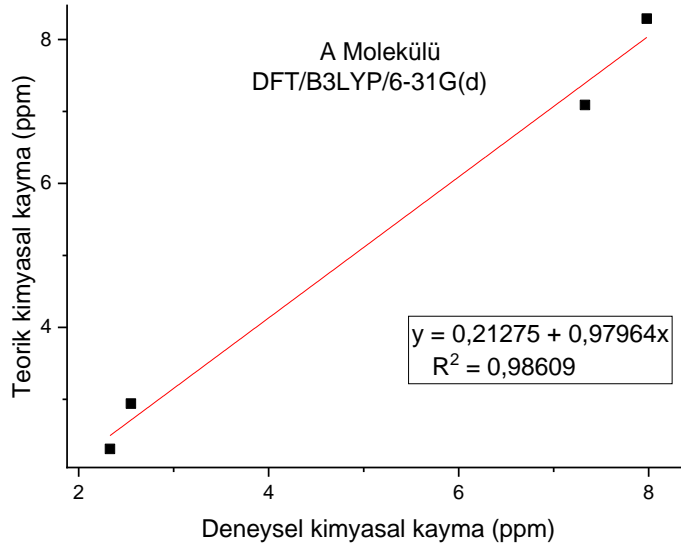
C Molekülünün teorik kimyasal kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,05-8,27 ppm, alifatik hidrojen için 2,29 ppm, 2,90 ppm ve 3,26 ppm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen deneysel kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,05-7,93 ppm, alifatik hidrojen için 2,30 ppm, 2,56 ve 2,83 ppm olarak ölçülmüştür.

D Molekülünün teorik kimyasal kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,06-8,07 ppm, alifatik hidrojen için 2,23 ppm ve 2,61 ppm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen deneysel kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,45-7,97 ppm, alifatik hidrojen için 2,33 ppm ve 2,54 ppm olarak ölçülmüştür.

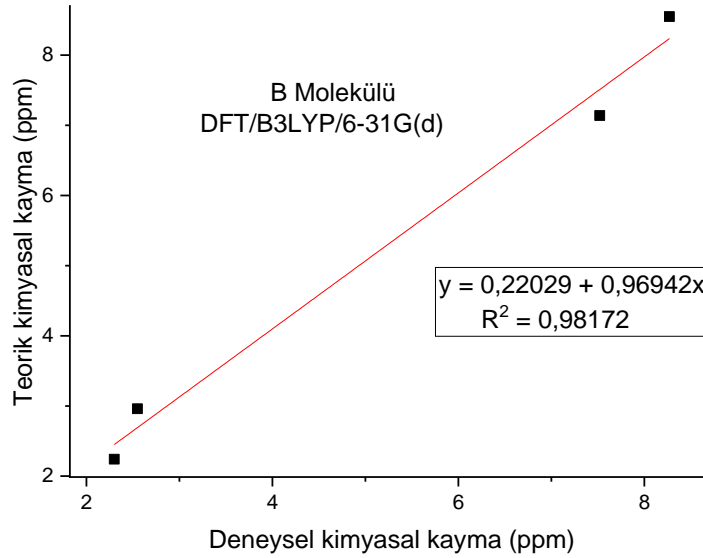
E Molekülünün teorik kimyasal kayma değerleri, aromatik hidrojen için 6,94-8,24 ppm, alifatik hidrojen için 1,88 ppm, 2,95 ppm ve 1,55 ppm olarak hesaplanmıştır. Bunlara karşılık gelen deneysel kayma değerleri, aromatik hidrojen için 7,03-7,70 ppm, alifatik hidrojen için 2,11ppm, 2,34 ppm ve 2,55 ppm olarak ölçülmüştür.

Bu tablolar incelendiğinde, DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri ile deneysel kimyasal kayma değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu sonucuna ulaşabiliriz.

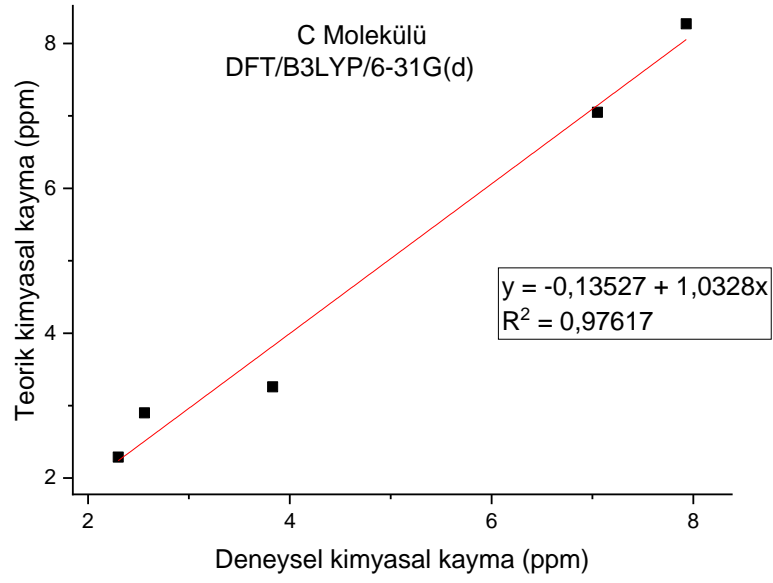
A, B, C, D ve E moleküllerinin DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi sırasıyla Şekil 5.50, Şekil 5.51, Şekil 5.52, Şekil 5.53 ve 5.54 ile gösterilmiştir.



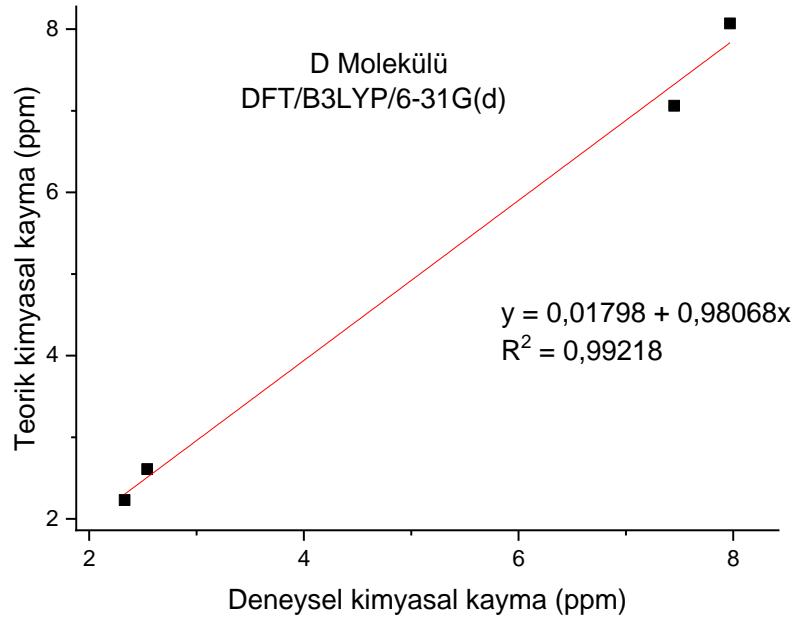
Şekil 5.50: A molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.



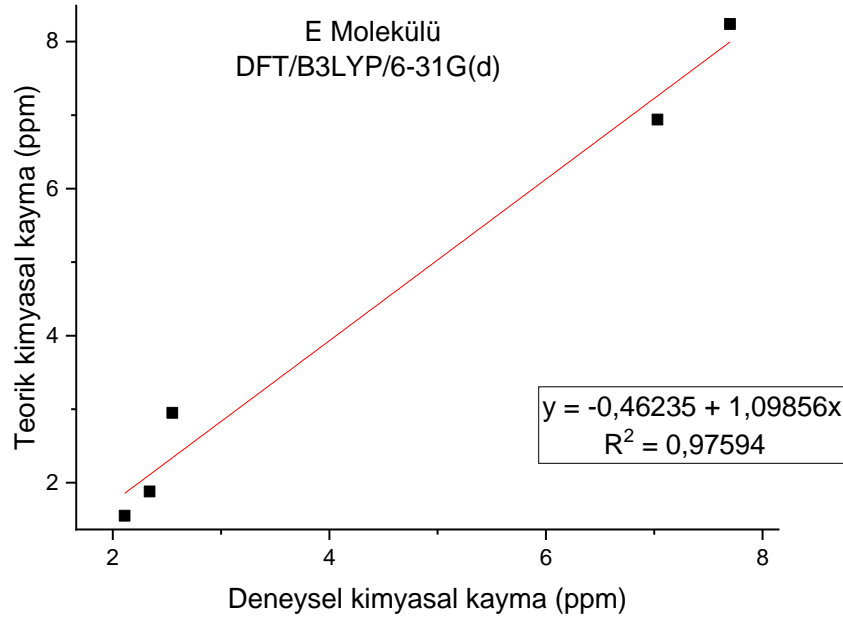
Şekil 5.51: B molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.52: C molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.53: D molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.



Şekil 5.54: E molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerlerinin grafiği ile korelasyon ilişkisi.

A, B, C, D ve E moleküllerinin DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış teorik kimyasal kayma değerleri, deneysel değerleri ile karşılaştırıldı. Korelasyonları $y = a + bx$ lineer denklemi altında oluşturuldu. Burada a ve b fit sabitleridir. A, B, C, D ve E molekülleri için korelasyon ilişkileri sırasıyla Şekil 5.50, Şekil 5.51, Şekil 5.52, Şekil 5.53 ve Şekil 5.54 sunuldu. Şekillerde görüldüğü üzere hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri ve deneysel kimyasal kayma değerleri ile doğrusal korelasyon içerisindedir.

A molekülü için kimyasal kayma korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP metodu için, $y = 0,21275 + 0,97964x$, ($R^2 = 0,98609$) olarak bulundu. B molekülü için kimyasal kayma korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP metodu için $y = 0,22029 + 0,96942x$, ($R^2 = 0,98172$) olarak bulundu. C molekülü için kimyasal kayma korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = -0,13527 + 1,0328x$, ($R^2 = 0,97617$) olarak bulundu. D molekülü için kimyasal kayma korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = 0,01798 + 0,98068x$, ($R^2 = 0,99218$) olarak bulundu. E molekülü için kimyasal kayma korelasyon eşitlikleri DFT/B3LYP/metodu için $y = -0,46235 + 1,09856x$, ($R^2 = 0,97594$) olarak bulundu.

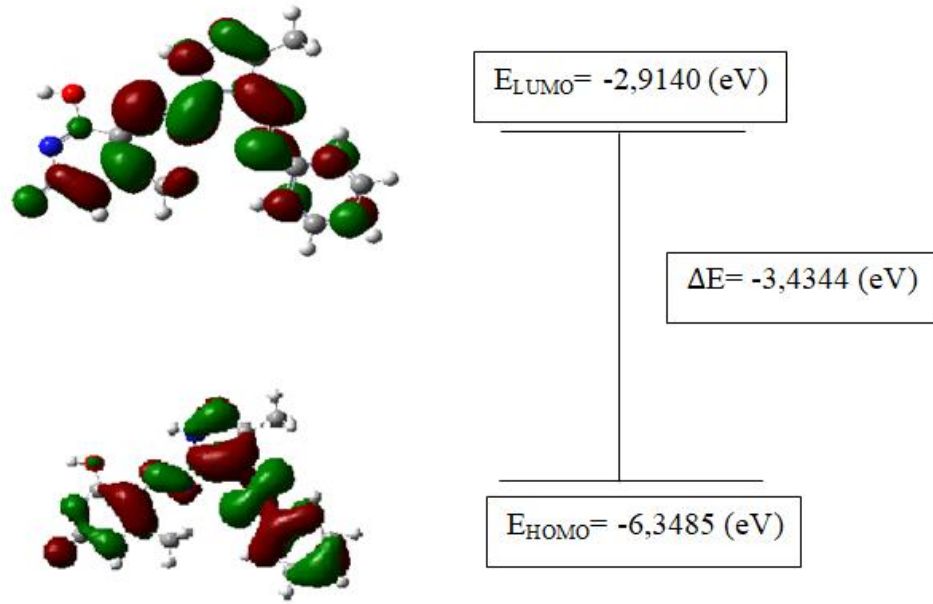
A, B, C, D ve E moleküllerinin R^2 korelasyonlarına baktığımızda sırasıyla 0,98609, 0,98172, 0,97617, 0,99218 ve 0,99218 olarak bulunduğunu görüyoruz. Yine bu korelasyon değerlerine dikkat ettiğimizde $^1\text{H-NMR}$ spektrumları içinde teorik yöntemlerin, deneysel olarak gözlenen değerlere yaklaşık sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz.

5.5 HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analizi

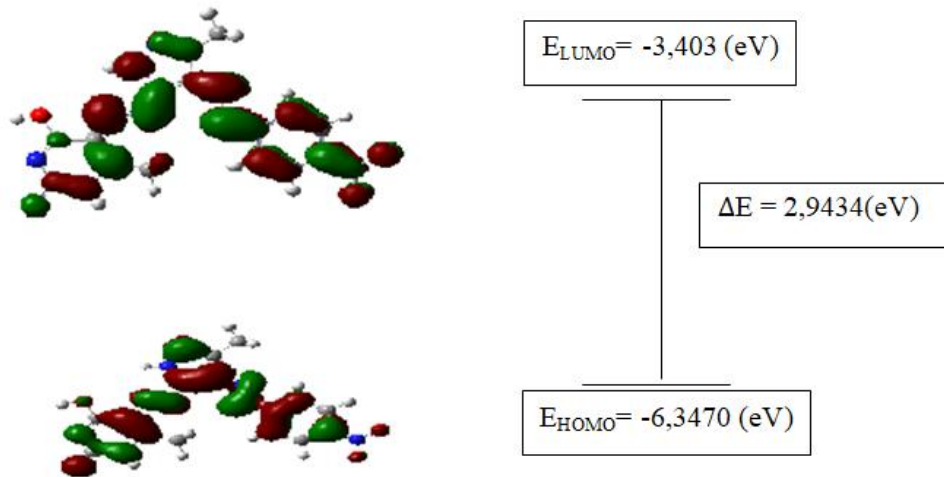
Tezin bu kısmında, A, B, C, D ve E moleküllerinin elektronik ve optik yapı özelliklerini tayin edebilmek ve reaktivesi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Gaussian 09 programı yardımıyla DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile HOMO-LUMO orbital analizi yapılmıştır. Moleküllere ait orbital analizleri sonucunda ortaya çıkan orbital diyagramları Şekil 5.55, 5.56, 5.57, 5.58 ve 5.59'da verilmiştir. Şekil diyagramlarında görülen pozitif bölgeler kırmızı, negatif bölgeler yeşil renk ile görülmektedir. Tablo 5.18'de A, B, C, D ve E molekülleri için HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO mutlak enerji farkı ΔE , HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatifliği (χ), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (s) gösterilmiştir.

Tablo 5.18: A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO enerjileri, HOMO-LUMO Mutlak enerji farkı ΔE , HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegatifliği (χ), kimyasal sertliği (η) ve kimyasal yumuşaklığı (s).

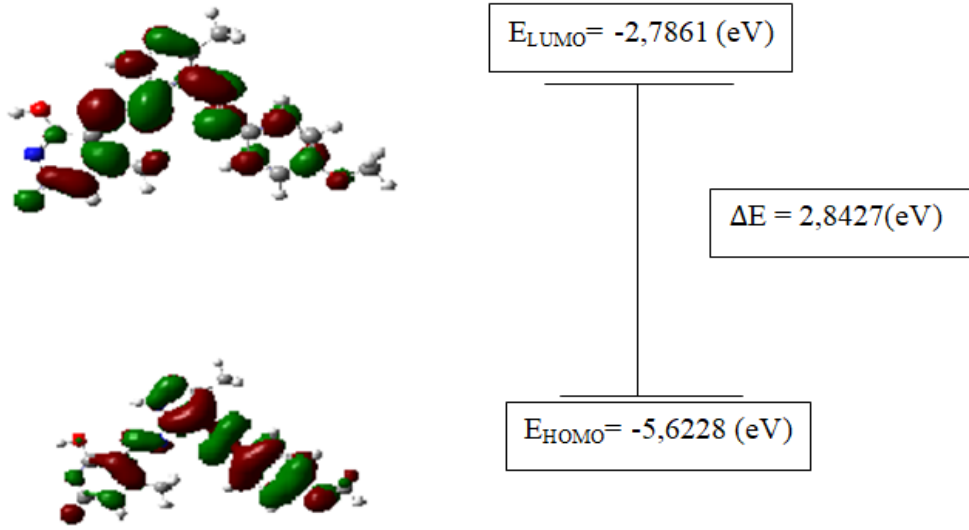
	A Molekülü	B Molekülü	C Molekülü	D Molekülü	E Molekülü
$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	-6,3485	-6,3470	-5,6228	-6,0275	-5,8156
$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	-2,9140	-3,4036	-2,7861	-3,0552	-2,8566
ΔE (eV)	3,4344	2,9434	2,8427	2,972	2,9589
I (eV)	6,3485	6,3470	5,6228	6,0275	5,8156
A (eV)	2,9140	3,4036	2,7861	3,0552	2,8566
χ (eV)	4,6312	4,8753	4,2045	4,5414	4,3361
η (eV)	1,7172	1,4717	1,4183	1,4861	1,4794
S (eV)	0,2911	0,3397	0,3525	0,3364	0,3379



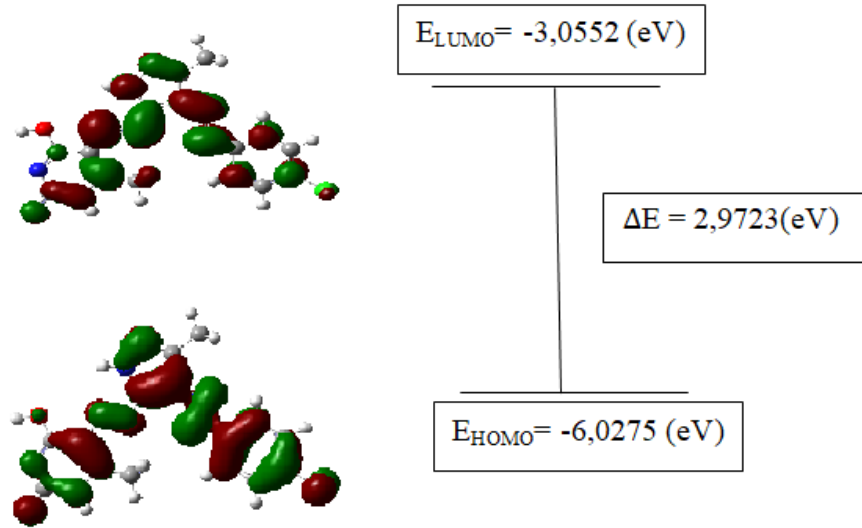
Şekil 5.55: A Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.



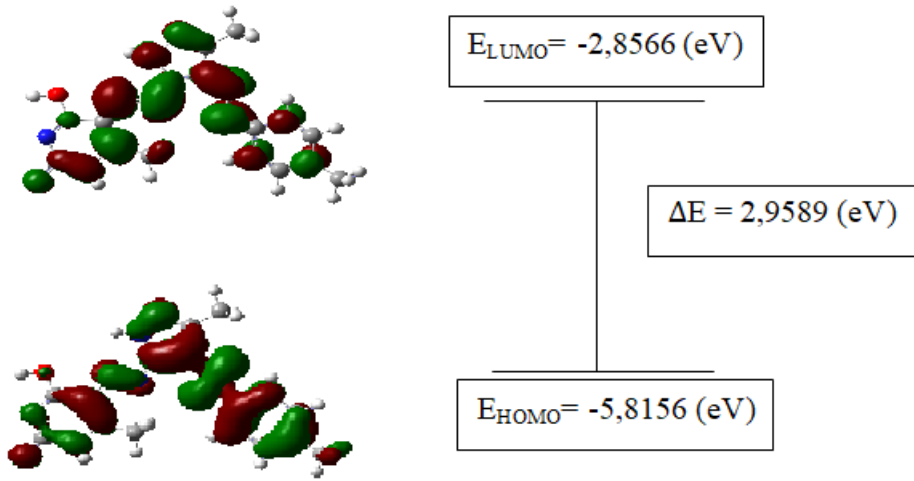
Şekil 5.56: B Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.



Şekil 5.57: C Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.



Şekil 5.58: D Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.



Şekil 5.59: E Molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.

Moleküllerin elektron verme HOMO enerjisi, elektron alma LUMO enerjisi ve molekülün kimyasal kararlılığının ve elektron iletkenliğinin bir ölçüsü olan iki bu orbital arasındaki mutlak enerji farkı parametreleri teorik olarak hesaplanmıştır. A, B, C, D ve E disazo boyarmaddeleri için DFT/B3LYP metodu ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan HOMO enerjileri sırasıyla; -6,3485 (eV) , -6,3470 (eV) , -5,6228 (eV) , -6,0275 (eV) ve -5,8156 (eV) olarak bulunurken, bunlara karşılık LUMO enerjileri sırasıyla; -2,9140 (eV), -3,4036(eV), -2,7861 (eV), -3,0552 (eV) ve -2,8566 (eV) olarak bulundu. Bu verilerden yola çıkarak şöyle bir yorum yapabiliriz: HOMO enerjisi en yüksek olan molekül, C molekülüdür ($E_{HOMO}=-5,6228$ eV). Bu yüzden C molekülü diğer dört moleküle göre daha iyi bir elektron donörüdür. LUMO enerjisi en düşük olan molekül B molekülüdür ($E_{LUMO}= -3,4036$ eV). Bu yüzden B molekülü diğer moleküllere göre daha iyi bir elektron alıcısıdır.

Mutlak enerji farkı ΔE ise A molekülü için 3,4344 (eV), B molekülü için 2,9434 (eV), C molekülü için 2,8427 (eV), D molekülü için 2,9720 (eV) ve E molekülü için 2,9589 (eV) olarak hesaplandı. Mutlak enerji farkı (ΔE) en yüksek olan A molekülünün diğer dört moleküle göre elektron akışı daha zor gerçekleşir ve kutuplanma düşük olur. Bu durumda A molekülünün diğer dört molekülden daha serttir ve reaktivitesi azdır diyebiliriz. Mutlak enerji farkı (ΔE) en küçük olan C

molekülünün diğer dört moleküle göre elektron akışı kolayca yönlendirilebilir ve kutuplanma büyük olur. Bu durumda C molekülü diğer dört molekülden daha yumuşaktır ve reaktivitesi fazladır diyebiliriz. Mutlak enerji farkı ΔE arttıkça elektronların akışı zorlaşır ve bu nedenle de molekülün reaksiyona girme olasılığı azalır (Tunay Taşlı ve diğ. 2020). İyonizasyon potansiyeli en düşük olan molekül C ($I= 5,6228$ eV) molekülüdür.

Elektron ilgisi en yüksek olan molekül B ($A=3,4036$ eV) molekülüdür. Bu yüzden B molekülü moleküller arasındaki en iyi elektron alıcısıdır. İyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi parametrelerini kullanarak elektronegatifliklerini (χ), kimyasal sertliklerini (η) ve kimyasal yumuşaklıklarını (s) hesapladık. Elektronegatifliği en yüksek olan molekül B molekülüdür ($\chi= 4,8753$ eV). Kimyasal sertliği en büyük olan molekül A molekülüdür ($\eta =1,7172$ eV) ve kimyasal yumuşaklığı ($s= 0,2911$ eV) da en küçüktür. C molekülünün kimyasal sertliği en düşüktür ($\eta=1,4183$ eV). DFT/B3LYP metodu 6-31G(d) baz seti kullanılarak yapılan HOMO-LUMO enerji hesaplamaları sonucunda A, B, C, D ve E moleküllerinin elektronik yapıları detaylı olarak incelendi. Tablo 5.18'e bakıldığında, C molekülünün enerji bant aralığı (ΔE) en küçük olduğu için, C molekülünün reaktivitesi diğer moleküllerden daha fazladır. Ayrıca, diğer moleküllere göre daha kolay kutuplandırılabilir (Ergan ve Akbaş 2019). Sonuç olarak DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile azo boyar moleküllerin elektronik ve optik özellikleri başarılı bir şekilde hesaplanmıştır.

6. SONUÇ, ÖNERİ VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, beş farklı disazo boyarmadde sentezlendi ve ilk defa literatüre kazandırıldı. Sentezlenen bu moleküller; A Molekülü (5-[4'-fenilazo-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on), B Molekülü (5-[4'-(4-nitrofenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirimidin-2-on), C Molekülü (5-[4'-(4-metoksi-fenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on), D Molekülü (5-[4'-(4-klorfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on) ve E Molekülüdür (5-[4'-(4-metilfenilazo)-3'-metil-1H-pirazol-5-ilazo]-4-hidroksi-6-metil-1H-pirazol-2-on). Bu moleküllerin yapısal özellikleri FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemler ile tayin edildi. A, B, C, D ve E moleküllerinin UV-Vis analizleri, asetikasit, asetonitril, DMSO, DMF, metanol ve kloroform olmak üzere altı farklı çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. NMR analizleri ise DMSO çözücünde TMS referans maddesi kullanılarak gerçekleştirildi. Elektronik özellikleri de HOMO-LUMO orbital analizi yapılarak karakterize edildi.

Pamukkale Üniversitesi Kimya Laboratuvarında yeni sentezlenen bu moleküllerin, hem deneysel hem de teorik verileri bu tez çalışmasında irdelenmiştir. A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin geometrileri, DFT tabanlı *ab-initio* hesaplama yöntemi, B3LYP karma modeli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon işlemi sonrasında moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları gibi yapısal özellikleri belirlendi. Daha sonra DFT metodu ile moleküllerin titreşim frekansları hesaplandı. Hesaplanan titreşim frekansları, deneysel değerleri ile karşılaştırıldığında benzer davranışlar sergiledikleri gözlemlenmiştir.

A, B, C, D ve E molekülleri için DFT/B3LYP/6-31G(d) ile yapılan teorik titreşim frekansı hesaplamaları ile elde edilen titreşim frekans değerleri, kullanılan metoda özel olan literatürde verilen ölçeklendirme faktörü 0,9600 ile ölçeklendirildi. Teorik ve deneysel veriler ile yapılan kıyaslama sonucu çizilen korelasyon grafiklerinde, R² ler sırasıyla 0,99651, 0,99603, 0,99322, 0,99826 ve 0,99542 olarak

bulunmuştur. Bu korelasyon değerleri hemen hemen bire yakındır ve teorik olarak yapılan FT-IR spektrum hesaplamalarının başarılı olduğunun bir göstergesidir.

A, B, C, D ve E moleküllerinin yapısındaki H ve C atomlarının pozisyonlarını öğrenmek için NMR kimyasal kayma spektrumu ile karakterizasyonu yapılmıştır. Bu beş molekülün her biri için sırasıyla ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kaymaları teorik olarak DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanmıştır. ^1H -NMR'larının deneysel ve teorik olarak elde edilen verileri karşılaştırıldığı zaman R^2 korelasyonlarına baktığımızda sırasıyla 0,98609, 0,98172, 0,97617, 0,99218 ve 0,99218 olarak bulunmuştur. Yine bu korelasyon değerlerine dikkat ettiğimizde ^1H -NMR spektrumları içinde teorik yöntemlerin, deneysel olarak gözlenen değerlere yaklaşık sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz.

Bu beş farklı disazo boyar molekül için ^{13}C -NMR spektrumları teorik olarak hesaplandı, fakat deneysel olarak spektrum alınmadığı için teorik sonuçlar ile deneysel sonuçları karşılaştırılamamıştır. İleride yapılacak deneysel bir çalışmada kullanılabilme üzere ilgili moleküllerin teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR değerleri tabloda verilmiş ve bu moleküller için literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez çalışmasında, A, B, C, D ve E disazo boyarmaddelerinin UV-Vis dalgalarının soğrulma analizleri asetik asit, asetonitrit, DMSO, DMF, metanol ve kloroform olmak üzere altı farklı çözelti için gerçekleştirildi ve çözelti etkisi tartışıldı. Bu moleküllerde C=O, -NO₂, -NO, C=C, -CHO gibi kromofor gruplar bulunduğu için 400-800 nm arasında absorpsiyon görülmektedir. Orbital enerjileri, HOMO-LUMO enerji band aralığı, iyonizasyon potansiyeli, elektronegatifliği, kimyasal sertlik ve yumuşaklığı gibi elektronik özellikler öncü moleküler orbital analizi ile hesaplandı.

Bu çalışma, DFT yöntemine dayalı *ab-initio* hesaplamalarının, azo boyarmaddelerinin yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerini incelemek için güçlü araçlar olduğunu göstermektedir. Gerçekleştirilen teorik hesaplamalar ve deneysel veriler birbirleri ile karşılaştırıldığında iyi bir yaklaşıklık içinde buldukları görülmektedir. Ayrıca, teorik olarak hesaplanan FT-IR ve ^1H -NMR spektrum çalışmalarında elde edilen korelasyonlara bakıldığında, azo boyarmaddeler için teorik hesaplamalarda kullanılmak üzere seçilen DFT yönteminin B3LYP karma

seti ile 6-31G(d) baz seti kullanmanın yeterli olduğu gör÷lmüştür. Sonuç olarak, azo boyarmaddeler için bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda DFT/B3LYP yöntemin kullanılabilceğini söyleyebiliriz.

7. KAYNAKLAR

Ahmadova, G., “N-Metilmorfolin Betain Fosfat Molekülünün Geometrik, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2019).

Akgün, M., “Aminoprimidin Moleküllerinin Dimerik Yapılarının *Ab-initio* DFT Yöntemi ile İncelenerek Titreşim Frekanslarının Hesaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Kültür Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul (2013).

Akkuş, H., “SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana (2007).

Ankara Üniversitesi, “Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi”, (15 Ekim, 2020), Erişim Adresi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51390/mod_resource/content/0/NMR%20spektroskopisi.pdf.

Aslantatar, E., “Bis(2-izobutirilamidofenil)amin Bileşiğinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Mersin (2013).

Aydoğan, M., “Siklobütendion İçeren Yeni Azo Boyar Maddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın (2017).

Bahat, M., “Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopisi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2000).

Banwell, C.N., McCash, E.M., FUNDAMENTALS OF MOLECULAR SPECTROSCOPY, McGraw-Hill College; Subsequent edition (1994).

Bayrakdar, A., “ Yeni Floresan Esaslı Azokaliks(4)arenlerin Sentezi ve Ab-initio Yöntemi ile Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli (2015).

Beşergil, B., “IR ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ; UYGULAMALAR (online) ”, (02.09.2020), http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8_71.html.

Beşergil, B., “IR SPEKTRUMLAR; ORGANİK FONKSİYONEL GRUPLARIN TANIMLANMASI (online) ”, (01.09.2020), http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_586.html.

Born, M., Oppenheimer, J. R., “Zur Quantentheorie der Molekeln" [On the Quantum Theory of Molecules], *Annalen der Physik* (in German) 389 (20), 457–484, (1927).

Bülbül, H., “Schiff Bazı Moleküllerinin Enerjik ve Morfolojik Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Samsun, (2016).

Chang R., “Basic Principles of Spectroscopy”, McGraw Hill Kogakusha Ltd., Japan, (1971).

Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 3rd edition (September 11, 1990).

Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd Edition (2004).

Duru, G., “ Bazı İsoindolin Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemler ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Amasya (2017).

Düz, İ., “ Hg Kalkojenit Malzemelerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Dayalı Ab-initio Yöntemi ile Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli (2018).

Erbölükbaş Özel, A., “ Serbest ve Kompleks Yapıda Bazı Moleküllerin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Saptanması”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul (1996).

Erdoğan, Ş., “ Urazolün Proton Transfer Tepkimelerinin Ab-initio Moleküler Orbital Yöntemleri ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sivas (2012).

Eren, B., “Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ (2014).

Eren, S., “Ab-initio Yöntemlerle AsPdSe Kristalinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Van (2019).

Ergan, E., Akbaş, E., “Investigation of Electronic Properties of Substituted Pyrimidine Derivates with Density Functional Theory”, ICRES 2019: International Conference on Research in Education and Science , Volume 6, Pages 68-73, (2019).

Erkişi, A., “ Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara (2007).

Farisoğulları, D., “ Kiral Bir Miselin Aminoasitleri Diskrimine Etme Yeteneğinin ve Moleküler Dinamik Özelliklerinin NMR İle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Diyarbakır (2011).

Foresman, J. B., Frisch, A. E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pittsburgh: Gaussian Inc, PA, 2757-2762, (1996).

Frisch, M. J. et al., Gaussian 09, Revision A.1, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 270-271, (2009).

Frisch, M., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Cross, J. B., "Gaussian 09, revision A. 02" Gaussian Inc., Wallingford, CT, 270, 271, (2009).

GARY, L.M.; DONALD, A.T., 1999, İnorganic Chemistry, Prentice-Hall, Inc., St. Olaf College Northfield, Minnesota, 642.

Gilani, A. G., Taghvaei V., Rufchahi E.M., Mirzaei M., " Photo-physical and structural studies of some synthesized arylazoquinoline dyes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 185, 111-124, (2017).

Gölgeli, B., "İki merkezli geçiş metali içeren komplekslerde manyetik exchange etkileşmelerinin hesaplanması", Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Malatya (2014).

Griffiths, D.J., *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Nobel Akademik Yayıncılık, İstanbul (2010).

Günay, N., " Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2014).

Gürşen, Y., " 2,6-Distilpridin Molekülünün Molekül Yapısının ve Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2006).

Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* Vol. 24, No. 01, pp. 89-110, Cambridge University Press, (1928).

Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", *Physical review*, 136(3B), B864, (1964).

Ivamoto, T., Recent developments in the chemistry of Hofmann type and that analogous clathrates, *Journal of Molecular Structure*, 75, 51-65, (1981).

Jamróz, M. H., “Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4.0 Program: Warsaw, 2004”, (2004).

Kabay Erkal, N., “Yeni o,o’- Dihidroksi Azo boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli (2002).

Kalyoncu, S., “Piperazinyumbis(4-Hidroksi Benzen Sülfonat) Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2010).

Karabacak Atay, Ç., Gökalp, M., Özdemir Kart, S., Tilki, T., “Mono azo dyes derived from 5-nitroanthranilic acid: Synthesis, absorption properties and DFT calculations”, *J. Mol. Struct.*, 1141, 237-244, (2017).

Karabacak Atay, Ç., Ozdemir Kart,S., Gökalp, M.,Tuğrul, Ö., Tilki, T., “Characterization, Absorption Properties Of Newly Synthesized Mono Azo Dyes: Experimental And Theoretical Approach”, *Submitted to SCI Journal*, (2018).

Keiner, L.E., Elektromanyetik tayf, Coastal Carolina University, http://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf.

Kocaokutgen, H., Gümrükçüoğlu, İ.E., “ Bazı Azo boyar Maddelerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun, (1989).

Koçak, F., “ Tiyofen İçeren Bazı Bileşiklerin Kristal ve Moleküler Yapılarının Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Amasya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Amasya (2015).

Koçak, G., “Bacillus Subtilis ile Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana, (2011).

Kohn, W., Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review*, 140(4A), A1133, (1965).

Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya, (1998).

Küçükterzi, Ö., “ N-Trans-Sinnamiliden-M-Toluidin Schiff Bazı Molekülünün Yapısının ve Spektroskopik Özelliklerinin DFT ve HF Metotları ile Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara (2020).

Merey, G., “Aletli Analiz Yöntemleri”, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi, http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_7A4L.pdf.

MUELLER, H., 1940a. Properties of Rochelle Salt. Phys. Rev., 57: 829-839. , 1940b. Properties of Rochelle Salt. IV. Phys. Rev. 58: 805–811.

Mutlugeldi, C., “ Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara (2009).

Nist site: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>, The National Institute of Standards and Technology, USA (2013).

N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wieberly, ‘Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy’, Academic Press, USA, (1990).

ODTÜ, “Gaussian (online)”, (07.10.2020), <https://faq.cc.metu.edu.tr/tr/Gaussian>.

Öner, N., “N,N Dimetiltriptamin’in Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2015).

Örek, C., “Triazol ve Siklobütan Halkası İçeren Sülfanil Bileşiklerinin Sentezi, Deneysel ve Teorik Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Elazığ (2018).

Özer, H., “ Tetrahalojeno-4,4’-Bi-1,2,4-Triazol Molekülünün Spektroskopik ve Moleküler Özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemler ile İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Giresun (2016).

Pakır, M.E., “Protionamid Molekülünün Titreşim Spektrumlarının ve Yapılarının İncelenmesi’’, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul (2011).

Parr, R.G. and Yang, W., Density Functional Theory, England: Oxford University Press, 60-101, (1989).

Pekparlak, A., “Melamin İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi’’, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2012).

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized gradient approximation made simple’’, Physical review letters, 77(18), 3865, (1996).

Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation’’, Physical Review B, 46(11), 6671, (1992).

Pir, H., “ Bazı Pridin ve Primidin Bileşiklerinin Geometrik, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi’’, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2013).

Robert, R. G., Shawn, C.S., 2007. A Chemistry Educators‘ Guide to Molecular Modeling.

Sağ Erdem, S., “Hesapsal Ornaik Kimya (online) ’’, https://mimoza.marmara.edu.tr/~erdem/pdf/Hesapsal_Organik_Kimya.pdf, (2006).

Sakarya, H., “ Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 2,2'-ethylenedianiline molekülünün FT-IR, FT-Raman ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik

çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Kırşehir (2015).

Saygın, B., “ Bis(oksi-1-metilkinolinyum) hidroiyodür molekülünün geometrik ve spektroskopik yapısının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya (2011).

Slater, J. C., “Note on Hartree's method”, Physical Review, 35(2), 210, (1930).

Soyalp, F., “ Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara (2006).

T.O.B.B. Merkezi İşlem Birimi (1988), 1988 İstatiksel Yıllığı, Ankara.

Talip, P., “ 3-Bromobenzil Alkol Molekülünün Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Isparta (2011).

Tanak, H., “Schiff Bazı ve Nitril İçeren Bazı Moleküllerin Enerjilerinin, Yapılarının ve Elektriksel Özelliklerinin Deneysel ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Samsun (2010).

Tanboğa Korkmaz, E., “ İletken Polimer Oluşturabilecek Elektroaktif Monomerlerin Molekül Yapılarının ve Spektroskopik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli (2015).

Tezer, D., “Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir (2011).

Thomas, L. H., “The Calculation of Atomic Fields”, In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 23, No. 05, pp. 542-548. Cambridge University Press, (1927).

Tosun, Z., “ Bazı Oksim Bileşiklerinin Titreşimlerinin Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Konya (2006).

Tuğrul, Ö., “Azo Boyar Maddelerin Yapısal ve Bazı Spektroskopik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemi ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Denizli (2018).

Tunay Taşlı, P., Karabacak Atay, Ç., Demirtürk, T., Tilki, T., “Experimental and computational studies of newly synthesized azo dyes based materials”, Journal of Molecular Structure, 1201, 127098 (2020).

Tunay Taşlı, P., Soğancı, T., Özdemir Kart, S., Kart, H.H., Ak, M., “Quantum mechanical chemical calculations of different monomeric structures with the same electroactive group to clarify the relationship between structure and ultimate optical and electrochemical properties of their conjugated polymers”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 149, 109720 (2020).

UV-Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi, <https://docplayer.biz.tr/1287226-Ultraviyole-gorunur-bolge-absorpsiyon-spektroskopisi.html>, 2014.

Vural, H., “ Çelikdamik Asit Koordinasyon Bileşiklerinin Deneysel ve Hesaplamalı Yöntemlerle İncelenmesi, DNA ile Etkileşimlerin Moleküler Modellemesi”, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Samsun, (2014).

Yapıörner, E., “TeO₂ Kristalinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana (2010).

8. EKLER

Optimize edilmiş olan A, B, C, D ve E moleküllerinin bağ açısı, bağ uzunluğu ve dihedral açı gibi yapısal parametreleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo A.1: DFT/B3LYP/6-31G(d) metotarı ile hesaplanan A molekülünün bağ uzunlukları (Å).

	BAĞ UZUNLUĞU(Å)	SEMBOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	R(1,2)	C1-N2	1,4704
2.	R(1,6)	C1-N6	1,4745
3.	R(1,7)	C1-O7	1,2584
4.	R(2,3)	N2-C3	1,2886
5.	R(3,4)	C3-C4	1,5345
6.	R(3,14)	C3-O14	1,4300
7.	R(4,5)	C4-C5	1,3549
8.	R(4,9)	C4-N9	1,4700
9.	R(5,6)	C5-N6	1,4755
10.	R(5,10)	C5-C10	1,5400
11.	R(6,8)	N6-H8	1,0000
12.	R(9,16)	N9-N16	1,2320
13.	R(10,11)	C10-H11	1,0700
14.	R(10,12)	C10-H12	1,0700
15.	R(10,13)	C10-H13	1,0700
16.	R(14,15)	O14-H15	0,9600
17.	R(16,19)	N16-C19	1,4700
18.	R(17,18)	C17-C18	1,5154
19.	R(17,22)	C17-N22	1,3023
20.	R(17,23)	C17-C23	1,5400
21.	R(18,19)	C18-C19	1,3317
22.	R(18,27)	C18-N27	1,4700
23.	R(19,20)	C19-N20	1,4807
24.	R(20,21)	N20-H21	1,0000
25.	R(20,22)	N20-N22	1,4289
26.	R(23,24)	C23-H24	1,0700
27.	R(23,25)	C23-H25	1,0700
28.	R(23,26)	C23-H26	1,0700
29.	R(27,28)	N27-N28	1,2320

Tablo A.1: (Devamı)

30.	R(28,29)	N28-C29	1,4700
31.	R(29,30)	C29-C30	1,5400
32.	R(29,34)	C29-C34	1,3552
33.	R(30,31)	C30-C31	1,3552
34.	R(30,35)	C30-H35	1,0700
35.	R(31,32)	C31-C32	1,5400
36.	R(31,36)	C31-H36	1,0700
37.	R(32,33)	C32-C33	1,3552
38.	R(32,37)	C32-H37	1,0700
39.	R(33,34)	C33-C34	1,5400
40.	R(33,38)	C33-H38	1,0700
41.	R(34,39)	C34-H39	1,0700

Tablo A.2: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan A Molekülünün Bağ açıları (⁰).

	BAĞ AÇILARI(⁰)	SEMBOOLIK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	A(2,1,6)	N2-C1-N6	121,1053
2.	A(2,1,7)	N2-C1-O7	119,4507
3.	A(6,1,7)	N6-C1-O7	119,4424
4.	A(1,2,3)	C1-N2-C3	120,2329
5.	A(2,3,4)	N2-C3-C4	119,5011
6.	A(2,3,14)	N2-C3-O14	120,2449
7.	A(4,3,14)	C4-C3-O14	120,2490
8.	A(3,4,5)	C3-C4-5C	120,1770
9.	A(3,4,9)	C3-C4-N9	119,9052
10.	A(5,4,9)	C5-C4-N9	119,9169
11.	A(4,5,6)	C4-C5-N6	121,1246
12.	A(4,5,10)	C4-C5-C10	119,4427
13.	A(6,5,10)	N6-C5-C10	119,4309
14.	A(1,6,5)	C1-N6-C5	111,7682
15.	A(1,6,8)	C1-N6-H8	109,1360
16.	A(5,6,8)	C5-N6-H8	108,9452
17.	A(4,9,16)	C4-N9-N16	119,9997
18.	A(5,10,11)	C5-C10-H11	109,4712
19.	A(5,10,12)	C5-C10-H12	109,4719
20.	A(5,10,13)	C5-C10-H13	109,4708
21.	A(11,10,12)	H11-C10-H12	109,4710
22.	A(11,10,13)	H11-C10-H13	109,4716

Tablo A.2: (Devamı)

23.	A(12,10,13)	H12-C10-H13	109,4708
24.	A(3,14,15)	C3-O14-H15	109,4715
25.	A(9,16,19)	N9-N16-C19	120,0000
26.	A(18,17,22)	C18-C17-N22	108,7533
27.	A(18,17,23)	C18-C17-C23	125,6194
28.	A(22,17,23)	N22-C17-C23	125,6250
29.	A(17,18,19)	C17-C18-C19	105,7316
30.	A(17,18,27)	C17-C18-N27	127,1230
31.	A(19,18,27)	C19-C18-N27	127,1407
32.	A(16,19,18)	N16-C19-C18	125,5160
33.	A(16,19,20)	N16-C19-N20	125,5402
34.	A(18,19,20)	C18-C19-N20	108,9425
35.	A(19,20,21)	C19-N20-H21	110,4855
36.	A(19,20,22)	C19-N20-N22	104,1749
37.	A(21,20,22)	H21-N20-N22	109,8521
38.	A(17,22,20)	C17-N22-N20	109,8052
39.	A(17,23,24)	C17-C23-H24	109,4713
40.	A(17,23,25)	C17-C23-H25	109,4717
41.	A(17,23,26)	C17-C23-H26	109,4711
42.	A(24,23,25)	H24-C23-H25	109,4715
43.	A(24,23,26)	H24-C23-H26	109,4709
44.	A(25,23,26)	H25-C23-H26	109,4708
45.	A(18,27,28)	C18-N27-N28	120,0001
46.	A(27,28,29)	N27-N28-C29	119,9991
47.	A(28,29,30)	N28-C29-C30	119,9985
48.	A(28,29,34)	N28-C29-C34	120,0015
49.	A(30,29,34)	C30-C29-C34	120,0000
50.	A(29,30,31)	C29-C30-C31	120,0004
51.	A(29,30,35)	C29-C30-H35	119,9993
52.	A(31,30,35)	C31-C30-H35	120,0002
53.	A(30,31,32)	C30-C31-C32	119,9998
54.	A(30,31,36)	C30-C31-H36	120,0000
55.	A(32,31,36)	C32-C31-H36	120,0002
56.	A(31,32,33)	C31-C32-C33	120,0001
57.	A(31,32,37)	C31-C32-H37	119,9997
58.	A(33,32,37)	C33-C32-H37	120,0001
59.	A(32,33,34)	C32-C33-C34	119,9999
60.	A(32,33,38)	C32-C33-H38	119,9996
61.	A(34,33,38)	C34-C33-H38	120,0004

Tablo A.2: (Devamı)

62.	A(29,34,33)	C29-C34-C33	119,9997
63.	A(29,34,39)	C29-C34-H39	120,0002
64.	A(33,34,39)	C33-C34-H39	120,0001

Tablo A.3: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan A Molekülünün dihedral bağ açıları (⁰).

	DİHEDRAL AÇILAR (⁰)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ (⁰)	DFT/B3LYP/6-31G(d)
1.	D(6,1,2,3)	N6-C1-N2-C3	-13,6310
2.	D(7,1,2,3)	O7-C1-N2-C3	166,8228
3.	D(2,1,6,5)	N2-C1-N6-C5	27,6406
4.	D(2,1,6,8)	N2-C1-N6-H8	148,2112
5.	D(7,1,6,5)	O7-C1-N6-C5	-152,8132
6.	D(7,1,6,8)	O7-C1-N6-H8	-32,2426
7.	D(1,2,3,4)	C1-N2-C3-C4	-4,3895
8.	D(1,2,3,14)	C1-N2-C3-O14	176,4207
9.	D(2,3,4,5)	N2-C3-C4-C5	6,3617
10.	D(2,3,4,9)	N2-C3-C4-N9	-173,2961
11.	D(14,3,4,5)	O14-C3-C4-C5	-174,4485
12.	D(14,3,4,9)	O14-C3-C4-N9	5,8937
13.	D(2,3,14,15)	N2-C3-O14-H15	-30,4093
14.	D(4,3,14,15)	C4-C3-O14-H15	150,407
15.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-N6	10,0677
16.	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	-170,4318
17.	D(9,4,5,6)	N9-C4-C5-N6	-170,2746
18.	D(9,4,5,10)	N9-C4-C5-C10	9,2259
19.	D(3,4,9,16)	C3-C4-N9-N16	179,8379
20.	D(5,4,9,16)	C5-C4-N9-N16	0,1792
21.	D(4,5,6,1)	C4-C5-N6-C1	-25,5910
22.	D(4,5,6,8)	C4-C5-N6-H8	-146,2729
23.	D(10,5,6,1)	C10-C5-N6-C1	154,9084
24.	D(10,5,6,8)	C10-C5-N6-H8	34,2266
25.	D(4,5,10,11)	C4-C5-C10-H11	-29,7507
26.	D(4,5,10,12)	C4-C5-C10-H12	90,2494
27.	D(4,5,10,13)	C4-C5-C10-H13	-149,7509
28.	D(6,5,10,11)	N6-C5-C10-H11	149,7583
29.	D(6,5,10,12)	N6-C5-C10-H12	-90,2415
30.	D(6,5,10,13)	N6-C5-C10-H13	29,7581
31.	D(4,9,16,19)	C4-N9-N16-C19	179,9847
32.	D(9,16,19,18)	N9-N16-C19-C18	-179,7667
33.	D(9,16,19,20)	N9-N16-C19-N20	-0,2246
34.	D(22,17,18,19)	N22-C17-C18-C19	-0,7081
35.	D(22,17,18,27)	N22-C17-C18-N27	178,5497
36.	D(23,17,18,19)	C23-C17-C18-C19	179,8251
37.	D(23,17,18,27)	C23-C17-C18-N27	-0,9171
38.	D(18,17,22,20)	C18-C17-N22-N20	10,7652
39.	D(23,17,22,20)	C23-C17-N22-N20	-169,7681
40.	D(18,17,23,24)	C18-C17-C23-H24	149,6886
41.	D(18,17,23,25)	C18-C17-C23-H25	-90,3107
42.	D(18,17,23,26)	C18-C17-C23-H26	29,689

Tablo A.3: (Devamı)

43.	D(22,17,23,24)	N22-C17-C23-H24	-29,6901
44.	D(22,17,23,25)	N22-C17-C23-H25	90,3105
45.	D(22,17,23,26)	N22-C17-C23-H26	-149,6897
46.	D(17,18,19,16)	C17-C18-C19-N16	170,3632
47.	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-N20	-9,2428
48.	D(27,18,19,16)	N27-C18-C19-N16	-8,8944
49.	D(27,18,19,20)	N27-C18-C19-N20	171,4995
50.	D(17,18,27,28)	C17-C18-N27-N28	-179,549
51.	D(19,18,27,28)	C19-C18-N27-N28	-0,4452
52.	D(16,19,20,21)	N16-C19-N20-H21	77,8661
53.	D(16,19,20,22)	N16-C19-N20-N22	-164,2122
54.	D(18,19,20,21)	C18-C19-N20-H21	-102,5279
55.	D(18,19,20,22)	C18-C19-N20-N22	15,3938
56.	D(19,20,22,17)	C19-N20-N22-C17	-15,9002
57.	D(21,20,22,17)	H21-N20-N22-C17	102,4565
58.	D(18,27,28,29)	C18-N27-N28-C29	179,9858
59.	D(27,28,29,30)	N27-N28-C29-C30	0,0016
60.	D(27,28,29,34)	N27-N28-C29-C34	-179,9986
61.	D(28,29,30,31)	N28-C29-C30-C31	-179,9989
62.	D(28,29,30,35)	N28-C29-C30-H35	0,0006
63.	D(34,29,30,31)	C34-C29-C30-C31	0,0013
64.	D(34,29,30,35)	C34-C29-C30-H35	-179,9992
65.	D(28,29,34,33)	N28-C29-C34-C33	179,9994
66.	D(28,29,34,39)	N28-C29-C34-H39	-0,0001
67.	D(30,29,34,33)	C30-C29-C34-C33	-0,0008
68.	D(30,29,34,39)	C30-C29-C34-H39	179,9997
69.	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	-0,0007
70.	D(29,30,31,36)	C29-C30-C31-H36	179,9989
71.	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	179,9997
72.	D(35,30,31,36)	H35-C30-C31-H36	-0,0006
73.	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	-0,0002
74.	D(30,31,32,37)	C30-C31-C32-H37	-179,9997
75.	D(36,31,32,33)	H36-C31-C32-C33	-179,9999
76.	D(36,31,32,37)	H36-C31-C32-H37	0,0006
77.	D(31,32,33,34)	C31-C32-C33-C34	0,0007
78.	D(31,32,33,38)	C31-C32-C33-H38	-179,9997
79.	D(37,32,33,34)	H37-C32-C33-H38	-179,9998
80.	D(37,32,33,38)	H37-C32-C33-H38	-0,0002
81.	D(32,33,34,29)	C32-C33-C34-C29	-0,0002
82.	D(32,33,34,39)	C32-C33-C34-H39	179,9993
83.	D(38,33,34,29)	H38-C33-C34-C29	-179,9998
84.	D(38,33,34,39)	H38-C33-C34-H39	-0,0003

Tablo A.4: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan B molekülünün bağ uzunlukları (Å).

	BAĞ UZUNLUĞU (Å)	SEMBOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-311G(d)
1.	R(1,2)	C1-N2	1,4704
2.	R(1,6)	C1-N6	1,4745
3.	R(1,7)	C1-O7	1,2584
4.	R(2,3)	N2-C3	1,2886
5.	R(3,4)	C3-C4	1,5345
6.	R(3,14)	C3-O14	1,4300
7.	R(4,5)	C4-C5	1,3549
8.	R(4,9)	C4-N9	1,4700
9.	R(5,6)	C5-N6	1,4755
10.	R(5,10)	C5-C10	1,5400
11.	R(6,8)	N6-H8	1,000
12.	R(9,16)	N9-N16	1,2320
13.	R(10,11)	C10-H11	1,0700
14.	R(10,12)	C10-H12	1,0700
15.	R(10,13)	C10-H13	1,0700
16.	R(14,15)	O14-H15	0,9600
17.	R(16,19)	N16-C19	1,4700
18.	R(17,18)	C17-C18	1,5154
19.	R(17,22)	C17-C22	1,3023
20.	R(17,23)	C17-C23	1,5400
21.	R(18,19)	C18-C19	1,3317
22.	R(18,27)	C18-N27	1,4700
23.	R(19,20)	C19-N20	1,4807
24.	R(20,21)	N20-H21	1,0000
25.	R(20,22)	N20-N22	1,4289
26.	R(23,24)	C23-H24	1,0700
27.	R(23,25)	C23-H25	1,0700
28.	R(23,26)	C23-H26	1,0700
29.	R(27,28)	N27-N28	1,2320
30.	R(28,29)	N28-C29	1,4700
31.	R(29,30)	C29-C30	1,5400
32.	R(29,34)	C29-C34	1,3552
33.	R(30,31)	C30-C31	1,3552
34.	R(30,35)	C30-H35	1,0700
35.	R(31,32)	C31-C32	1,5400
36.	R(31,36)	C31-H36	1,0700

Tablo A.4: (Devamı)

37.	R(32,33)	C32-C33	1,3552
38.	R(32,39)	C32-N39	1,4700
39.	R(33,34)	C33-C34	1,5400
40.	R(33,37)	C33-H37	1,0700
41.	R(34,38)	C34-H38	1,0700
42.	R(39,40)	N39-O40	1,3600
43.	R(39,41)	N39-O41	1,3600

Tablo A.5: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan B Molekülünün Bağ açıları (°).

	BAĞ AÇILARI (°)	SEMBOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	A(2,1,6)	N2-C1-N6	121,1057
2.	A(2,1,7)	N2-C1-O7	119,4504
3.	A(6,1,7)	N6-C1-O7	119,4423
4.	A(1,2,3)	C1-N2-C3	120,2330
5.	A(2,3,4)	N2-C3-C4	119,5004
6.	A(2,3,14)	N2-C3-O14	120,2441
7.	A(4,3,14)	C4-C3-O14	120,2506
8.	A(3,4,5)	C3-C4-C5	120,1771
9.	A(3,4,9)	C3-C4-N9	119,9059
10.	A(5,4,9)	C5-C4-N9	119,9162
11.	A(4,5,6)	C4-C5-N6	121,1248
12.	A(4,5,10)	C4-C5-C10	119,4435
13.	A(6,5,10)	N6-C5-C10	119,4298
14.	A(1,6,5)	C1-N6-C5	111,7675
15.	A(1,6,8)	C1-N6-H8	109,1371
16.	A(5,6,8)	C5-N6-H8	108,9448
17.	A(4,9,16)	C4-N9-N16	119,9993
18.	A(5,10,11)	C5-C10-H11	109,4712
19.	A(5,10,12)	C5-C10-H12	109,4712
20.	A(5,10,13)	C5-C10-H13	109,4712
21.	A(11,10,12)	H11-C10-H12	109,4712
22.	A(11,10,13)	H11-C10-H13	109,4712
23.	A(12,10,13)	H12-C10-H13	109,4712
24.	A(3,14,15)	C3-O14-H15	109,4713
25.	A(9,16,19)	N9-N16-C19	120,0006
26.	A(18,17,22)	C18-C17-N22	108,7531

Tablo A.5: (Devamı)

27.	A(18,17,23)	C18-C17-C23	125,6192
28.	A(22,17,23)	N22-C17-C23	125,6253
29.	A(17,18,19)	C17-C18-C19	105,7319
30.	A(17,18,27)	C17-C18-N27	127,1222
31.	A(19,18,27)	C19-C18-N27	127,1413
32.	A(16,19,18)	N16-C19-C18	125,5171
33.	A(16,19,20)	N16-C19-N20	125,5398
34.	A(18,19,20)	C18-C19-N20	108,9418
35.	A(19,20,21)	C19-N20-H21	110,4857
36.	A(19,20,22)	C19-N20-N22	104,1748
37.	A(21,20,22)	H21-N20-N22	109,852
38.	A(17,22,20)	C17-N22-N20	109,8051
39.	A(17,23,24)	C17-C23-H24	109,4712
40.	A(17,23,25)	C17-C23-H25	109,4712
41.	A(17,23,26)	C17-C23-H26	109,4712
42.	A(24,23,25)	H24-C23-H25	109,4712
43.	A(24,23,26)	H24-C23-H26	109,4712
44.	A(25,23,26)	H25-C23-H26	109,4712
45.	A(18,27,28)	C18-N27-N28	120,0001
46.	A(27,28,29)	N27-N28-C29	120,0001
47.	A(28,29,30)	N28-N29-C30	120,0000
48.	A(28,29,34)	N28-N29-C34	120,0001
49.	A(30,29,34)	C30-N29-C34	120,0000
50.	A(29,30,31)	N29-C30-C31	120,0000
51.	A(29,30,35)	N29-C30-H35	120,0000
52.	A(31,30,35)	C31-C30-H35	120,0000
53.	A(30,31,32)	C30-C31-C32	120,0000
54.	A(30,31,36)	C30-C31-H36	120,0000
55.	A(32,31,36)	C32-C31-H36	120,0000
56.	A(31,32,33)	C31-C32-C33	120,0001
57.	A(31,32,39)	C31-C32-N39	119,9998
58.	A(33,32,39)	C33-C32-N39	120,0001
59.	A(32,33,34)	C32-C33-C34	119,9999
60.	A(32,33,37)	C32-C33-H37	120,0000
61.	A(34,33,37)	C34-C33-H37	120,0001
62.	A(29,34,33)	N29-C34-C33	120,0000
63.	A(29,34,38)	N29-C34-H38	120,0000
64.	A(33,34,38)	C33-C34-H38	119,9999
65.	A(32,39,40)	C32-N39-O40	109,4712

Tablo A.5: (Devamı)

66.	A(32,39,41)	C32-N39-O41	109,4713
67.	A(40,39,41)	O40-N39-O41	109,4712

Tablo A.6: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan B Molekülünün dihedral bağ açıları (⁰).

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL BAĞ AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	D(6,1,2,3)	N6-C1-N2-C3	-13,6309
2.	D(7,1,2,3)	O7-C1-N2-C3	166,8234
3.	D(2,1,6,5)	N2-C1-N6-C5	27,6422
4.	D(2,1,6,8)	N2-C1-N6-H8	148,2127
5.	D(7,1,6,5)	O7-C1-N6-C5	-152,8121
6.	D(7,1,6,8)	O7-C1-N6-H8	-32,2416
7.	D(1,2,3,4)	C1-N2-C3-C4	-4,3933
8.	D(1,2,3,14)	C1-N2-C3-O14	176,4170
9.	D(2,3,4,5)	N2-C3-C4-C5	6,3677
10.	D(2,3,4,9)	N2-C3-C4-N9	-173,2896
11.	D(14,3,4,5)	O14-C3-C4-N9	-174,4427
12.	D(14,3,4,9)	O14-C3-C4-N9	5,9000
13.	D(2,3,14,15)	N2-C3-O14-H15	-30,4082
14.	D(4,3,14,15)	C4-C3-O14-H15	150,4082
15.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-N6	10,0636
16.	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	-170,4358
17.	D(9,4,5,6)	N9-C4-C5-N6	-170,2792
18.	D(9,4,5,10)	N9-C4-C5-C10	9,2215
19.	D(3,4,9,16)	C3-C4-N9-N16	179,8303
20.	D(5,4,9,16)	C5-C4-N9-N16	0,1721
21.	D(4,5,6,1)	C4-C5-N6-C1	-25,5902
22.	D(4,5,6,8)	C4-C5-N6-H8	-146,2729
23.	D(10,5,6,1)	C10-C5-N6-C1	154,909
24.	D(10,5,6,8)	C10-C5-N6-H8	34,2264
25.	D(4,5,10,11)	C4-C5-C10-H11	-29,7547
26.	D(4,5,10,12)	C4-C5-C10-H12	90,2453
27.	D(4,5,10,13)	C4-C5-C10-H13	-149,7547
28.	D(6,5,10,11)	N6-C5-C10-H11	149,7545
29.	D(6,5,10,12)	N6-C5-C10-H12	-90,2455
30.	D(6,5,10,13)	N6-C5-C10-H13	29,7545
31.	D(4,9,16,19)	C4-N9-N16-C19	-180,0000
32.	D(9,16,19,18)	N9-N16-C19-C18	-179,7701
33.	D(9,16,19,20)	N9-N16-C19-N20	-0,2275
34.	D(22,17,18,19)	N22-C17-C18-C19	-0,7087
35.	D(22,17,18,27)	N22-C17-C18-N27	178,5499
36.	D(23,17,18,19)	C23-C17-C18-C19	179,8244
37.	D(23,17,18,27)	C23-C17-C18-N27	-0,9170
38.	D(18,17,22,20)	C18-C17-N22-N20	10,7672
39.	D(23,17,22,20)	C23-C17-N22-N20	-169,766
40.	D(18,17,23,24)	C18-C17-C23-H24	149,6894
41.	D(18,17,23,25)	C18-C17-C23-H25	-90,3105
42.	D(18,17,23,26)	C18-C17-C23-H26	29,6895
43.	D(22,17,23,24)	N22-C17-C23-H24	-29,6895
44.	D(22,17,23,25)	N22-C17-C23-H25	90,3105
45.	D(22,17,23,26)	N22-C17-C23-H26	-149,6895

Tablo A.6: (Devamı)

46.	D(17,18,19,16)	C17-C18-C19-N16	170,3628
47.	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-N20	-9,2438
48.	D(27,18,19,16)	N27-C18-C19-N16	-8,8957
49.	D(27,18,19,20)	N27-C18-C19-N20	171,4977
50.	D(17,18,27,28)	C17-C18-N27-N28	-179,5524
51.	D(19,18,27,28)	C19-C18-N27-N28	-0,4476
52.	D(16,19,20,21)	N16-C19-N20-H21	77,8678
53.	D(16,19,20,22)	N16-C19-N20-N22	-164,2107
54.	D(18,19,20,21)	C18-C19-N20-H21	-102,5257
55.	D(18,19,20,22)	C18-C19-N20-N22	15,3958
56.	D(19,20,22,17)	C19-N20-N22-C17	-15,9028
57.	D(21,20,22,17)	H21-N20-N22-C17	102,454
58.	D(18,27,28,29)	C18-N27-N28-C29	179,9998
59.	D(27,28,29,30)	N27-N28-C29-C30	0,0002
60.	D(27,28,29,34)	N27-N28-C29-C34	-179,9999
61.	D(28,29,30,31)	N28-C29-C30-C31	179,9997
62.	D(28,29,30,35)	N28-C29-C30-H35	-0,0002
63.	D(34,29,30,31)	C34-C29-C30-C31	-0,0002
64.	D(34,29,30,35)	C34-C29-C30-H35	179,9999
65.	D(28,29,34,33)	N28-C29-C34-C33	-179,9998
66.	D(28,29,34,38)	N28-C29-C34-H38	0,0001
67.	D(30,29,34,33)	C30-C29-C34-C33	0,0001
68.	D(30,29,34,38)	C30-C29-C34-H38	-180,0000
69.	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	0,0002
70.	D(29,30,31,36)	C29-C30-C31-H36	-179,9998
71.	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	-179,9999
72.	D(35,30,31,36)	H35-C30-C31-H36	0,0002
73.	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	-0,0001
74.	D(30,31,32,39)	C30-C31-C32-N39	179,9999
75.	D(36,31,32,33)	H36-C31-C32-C33	179,9999
76.	D(36,31,32,39)	H36-C31-C32-N39	-0,0001
77.	D(31,32,33,34)	C31-C32-C33-C34	-0,0001
78.	D(31,32,33,37)	C31-C32-C33-H37	179,9999
79.	D(39,32,33,34)	N39-C32-C33-C34	180,0000
80.	D(39,32,33,37)	N39-C32-C33-H37	-0,0001
81.	D(31,32,39,40)	C31-C32-N39-O40	-29,9995
82.	D(31,32,39,41)	C31-C32-N39-O41	90,0005
83.	D(33,32,39,40)	C33-C32-N39-O40	150,0005
84.	D(33,32,39,41)	C33-C32-N39-O41	-89,9996
85.	D(32,33,34,29)	C32-C33-C34-C29	0,0001
86.	D(32,33,34,38)	C32-C33-C34-H38	-179,9999
87.	D(37,33,34,29)	H37-C33-C34-C29	-179,9999
88.	D(37,33,34,38)	H37-C33-C34-H38	0,0002

Tablo A.7: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan C molekülünün bağ uzunlukları (Å).

	BAĞ UZUNLUĞU (Å)	SEMBOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	R(1,2)	C1-N2	1,3730
2.	R(1,6)	C1-N6	1,4302
3.	R(1,7)	C1-O7	1,2161
4.	R(2,3)	N2-C3	1,3058
5.	R(3,4)	C3-C4	1,4465
6.	R(3,14)	C3-O14	1,3394
7.	R(4,5)	C4-C5	1,3981
8.	R(4,9)	C4-N9	1,3846
9.	R(5,6)	C5-N6	1,3514
10.	R(5,10)	C5-C10	1,4973
11.	R(6,8)	N6-H8	1,0144
12.	R(9,16)	N9-N16	1,2783
13.	R(10,11)	C10-H11	1,0927
14.	R(10,12)	C10-H12	1,0944
15.	R(10,13)	C10-H13	1,0953
16.	R(14,15)	O14-H15	0,9770
17.	R(16,19)	N16-C19	1,3805
18.	R(17,18)	C17-C18	1,4268
19.	R(17,22)	C17-N22	1,3325
20.	R(17,23)	C17-C23	1,4952
21.	R(18,19)	C18-C19	1,4126
22.	R(18,27)	C18-N27	1,3838
23.	R(19,20)	C19-N20	1,3587
24.	R(20,21)	N20-H21	1,0104
25.	R(20,22)	N20-N22	1,3510
26.	R(23,24)	C23-H24	1,0930
27.	R(23,25)	C23-H25	1,0953
28.	R(23,26)	C23-H26	1,0961
29.	R(27,28)	N27-N28	1,2701
30.	R(28,29)	N28-C29	1,4113
31.	R(29,30)	C29-C30	1,4048
32.	R(29,34)	C29-C34	1,4060
33.	R(30,31)	C30-C31	1,3897
34.	R(30,35)	C30-H35	1,0844
35.	R(31,32)	C31-C32	1,4059
36.	R(31,36)	C31-H36	1,0841

Tablo A.7: (Devamı)

37.	R(32,33)	C32-C33	1,4042
38.	R(32,39)	C32-O39	1,3600
39.	R(33,34)	C33-C34	1,3854
40.	R(33,37)	C33-H37	1,0853
41.	R(34,38)	C34-H38	1,0858
42.	R(39,40)	O39-C40	1,4210
43.	R(40,41)	C40-H41	1,0912
44.	R(40,42)	C40-H42	1,0975
45.	R(40,43)	C40-H43	1,0975

Tablo A.8: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan C Molekülünün Bağ açıları ($^{\circ}$).

	BAĞ AÇILARI ($^{\circ}$)	SEMBOİLİK BAĞ AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	A(2,1,6)	N2-C1-N6	121,1057
2.	A(2,1,7)	N2-C1-O7	119,4504
3.	A(6,1,7)	N6-C1-O7	119,4423
4.	A(1,2,3)	C1-N2-C3	120,2330
5.	A(2,3,4)	N2-C3-C4	119,5004
6.	A(2,3,14)	N2-C3-O14	120,2441
7.	A(4,3,14)	C4-C3-O14	120,2506
8.	A(3,4,5)	C3-C4-C5	120,1771
9.	A(3,4,9)	C3-C4-N9	119,9059
10.	A(5,4,9)	C5-C4-N9	119,9162
11.	A(4,5,6)	C4-C5-N6	121,1248
12.	A(4,5,10)	C4-C5-C10	119,4435
13.	A(6,5,10)	N6-C5-C10	119,4298
14.	A(1,6,5)	C1-N6-C5	111,7675
15.	A(1,6,8)	C1-N6-H8	109,1371
16.	A(5,6,8)	C5-N6-H8	108,9448
17.	A(4,9,16)	C4-N9-N16	119,9993
18.	A(5,10,11)	C5-C10-H11	109,4712
19.	A(5,10,12)	C5-C10-H12	109,4712
20.	A(5,10,13)	C5-C10-H13	109,4712
21.	A(11,10,12)	H11-C10-H12	109,4712
22.	A(11,10,13)	H11-C10-H13	109,4712
23.	A(12,10,13)	H12-C10-H13	109,4712
24.	A(3,14,15)	C3-O14-H15	109,4713

Tablo A.8: (Devamı)

25.	A(9,16,19)	N9-N16-C19	120,0006
26.	A(18,17,22)	C18-C17-N22	108,7531
27.	A(18,17,23)	C18-C17-C23	125,6192
28.	A(22,17,23)	N22-C17-C23	125,6253
29.	A(17,18,19)	C17-C18-C19	105,7319
30.	A(17,18,27)	C17-C18-N27	127,1222
31.	A(19,18,27)	C19-C18-N27	127,1413
32.	A(16,19,18)	N16-C19-C18	125,5171
33.	A(16,19,20)	N16-C19-N20	125,5398
34.	A(18,19,20)	C18-C19-N20	108,9418
35.	A(19,20,21)	C19-N20-H21	110,4857
36.	A(19,20,22)	C19-N20-N22	104,1748
37.	A(21,20,22)	H21-N20-N22	109,8520
38.	A(17,22,20)	C17-N22-N20	109,8051
39.	A(17,23,24)	C17-C23-H24	109,4712
40.	A(17,23,25)	C17-C23-H25	109,4712
41.	A(17,23,26)	C17-C23-H26	109,4712
42.	A(24,23,25)	H24-C23-H25	109,4712
43.	A(24,23,26)	H24-C23-H26	109,4712
44.	A(25,23,26)	H25-C23-H26	109,4712
45.	A(18,27,28)	C18-N27-N28	120,0001
46.	A(27,28,29)	N27-N28-C29	120,0001
47.	A(28,29,30)	N28-C29-C30	120,0000
48.	A(28,29,34)	N28-C29-C34	120,0001
49.	A(30,29,34)	C30-C29-C34	120,0000
50.	A(29,30,31)	C29-C30-C31	120,0000
51.	A(29,30,35)	C29-C30-H35	120,0000
52.	A(31,30,35)	C31-C30-H35	120,0000
53.	A(30,31,32)	C30-C31-C32	120,0000
54.	A(30,31,36)	C30-C31-H36	120,0000
55.	A(32,31,36)	C32-C31-H36	120,0000
56.	A(31,32,33)	C31-C32-C33	120,0001
57.	A(31,32,39)	C31-C32-O39	119,9998
58.	A(33,32,39)	C33-C32-O39	120,0001
59.	A(32,33,34)	C32-C33-C34	119,9999
60.	A(32,33,37)	C32-C33-H37	120,0000
61.	A(34,33,37)	C34-C33-H37	120,0001
62.	A(29,34,33)	C29-C34-C33	120,0000
63.	A(29,34,38)	C29-C34-H38	120,0000

Tablo A.8: (Devamı)

64.	A(33,34,38)	C33-C34-H38	119,9999
65.	A(32,39,40)	C32-O39-C40	109,5000
66.	A(39,40,41)	O39-C40-H41	109,4712
67.	A(39,40,42)	O39-C40-H42	109,4712
68.	A(39,40,43)	O39-C40-H43	109,4712
69.	A(41,40,42)	H41-C40-H42	109,4713
70.	A(41,40,43)	H41-C40-H43	109,4712
71.	A(42,40,43)	H42-C40-H43	109,4712

Tablo A.9: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan C Molekülünün dihedral bağ açıları (⁰).

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	D(6,1,2,3)	N6-C1-N2-C3	-13,6309
2.	D(7,1,2,3)	O7-C1-N2-C3	166,8234
3.	D(2,1,6,5)	N2-C1-N6-C5	27,6422
4.	D(2,1,6,8)	N2-C1-N6-H8	148,2127
5.	D(7,1,6,5)	O7-C1-N6-C5	-152,8121
6.	D(7,1,6,8)	O7-C1-N6-H8	-32,2416
7.	D(1,2,3,4)	C1-N2-C3-C4	-4,3933
8.	D(1,2,3,14)	C1-N2-C3-O14	176,4170
9.	D(2,3,4,5)	N2-C3-C4-C5	6,3677
10.	D(2,3,4,9)	N2-C3-C4-N9	-173,2896
11.	D(14,3,4,5)	O14-C3-C4-C5	-174,4427
12.	D(14,3,4,9)	O14-C3-C4-N9	5,9000
13.	D(2,3,14,15)	N2-C3-O14-H15	-30,4082
14.	D(4,3,14,15)	C4-C3-O14-H15	150,4082
15.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-N6	10,0636
16.	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	-170,4358
17.	D(9,4,5,6)	N9-C4-C5-N6	-170,2792
18.	D(9,4,5,10)	N9-C4-C5-C10	9,2215
19.	D(3,4,9,16)	C3-C4-N9-N16	179,8303
20.	D(5,4,9,16)	C5-C4-N9-N16	0,1721
21.	D(4,5,6,1)	C4-C5-N6-C1	-25,5902
22.	D(4,5,6,8)	C4-C5-N6-H8	-146,2729
23.	D(10,5,6,1)	C10-C5-N6-C1	154,909
24.	D(10,5,6,8)	C10-C5-N6-H8	34,2264
25.	D(4,5,10,11)	C4-C5-C10-H11	-29,7547
26.	D(4,5,10,12)	C4-C5-C10-H12	90,2453
27.	D(4,5,10,13)	C4-C5-C10-H13	-149,7547
28.	D(6,5,10,11)	N6-C5-C10-H11	149,7545
29.	D(6,5,10,12)	N6-C5-C10-H12	-90,2455
30.	D(6,5,10,13)	N6-C5-C10-H13	29,7545
31.	D(4,9,16,19)	C4-N9-N16-C19	-180,0000
32.	D(9,16,19,18)	N9-N16-C19-C18	-179,7701
33.	D(9,16,19,20)	N9-N16-C19-N20	-0,2275
34.	D(22,17,18,19)	N22-C17-C18-C19	-0,7087
35.	D(22,17,18,27)	N22-C17-C18-N27	178,5499
36.	D(23,17,18,19)	C23-C17-C18-C19	179,8244

Tablo A.9: (Devamı)

37.	D(23,17,18,27)	C23-C17-C18-N27	-0,9170
38.	D(18,17,22,20)	C18-C17-N22-N20	10,7672
39.	D(23,17,22,20)	C23-C17-N22-N20	-169,766
40.	D(18,17,23,24)	C18-C17-C23-H24	149,6894
41.	D(18,17,23,25)	C18-C17-C23-H25	-90,3105
42.	D(18,17,23,26)	C18-C17-C23-H26	29,6895
43.	D(22,17,23,24)	N22-C17-C23-H24	-29,6895
44.	D(22,17,23,25)	N22-C17-C23-H25	90,3105
45.	D(22,17,23,26)	N22-C17-C23-H26	-149,6895
46.	D(17,18,19,16)	C17-C18-C19-N16	170,3628
47.	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-N20	-9,2438
48.	D(27,18,19,16)	N27-C18-C19-N16	-8,8957
49.	D(27,18,19,20)	N27-C18-C19-N20	171,4977
50.	D(17,18,27,28)	C17-C18-N27-N28	-179,5524
51.	D(19,18,27,28)	C19-C18-N27-N28	-0,4476
52.	D(16,19,20,21)	N16-C19-N20-H21	77,8678
53.	D(16,19,20,22)	N16-C19-N20-N22	-164,2107
54.	D(18,19,20,21)	C18-C19-N20-H21	-102,5257
55.	D(18,19,20,22)	C18-C19-N20-N22	15,3958
56.	D(19,20,22,17)	C19-N20-N22-C17	-15,9028
57.	D(21,20,22,17)	H21-N20-N22-C17	102,4540
58.	D(18,27,28,29)	C18-N27-N28-C29	179,9998
59.	D(27,28,29,30)	N27-N28-C29-C30	0,0002
60.	D(27,28,29,34)	N27-N28-C29-C34	-179,9999
61.	D(28,29,30,31)	N28-C29-C30-C31	179,9997
62.	D(28,29,30,35)	N28-C29-C30-H35	-0,0002
63.	D(34,29,30,31)	C34-C29-C30-C31	-0,0002
64.	D(34,29,30,35)	C34-C29-C30-H35	179,9999
65.	D(28,29,34,33)	N28-C29-C34-C33	-179,9998
66.	D(28,29,34,38)	N28-C29-C34-H38	0,0001
67.	D(30,29,34,33)	C30-C29-C34-C33	0,0001
68.	D(30,29,34,38)	C30-C29-C34-H38	-180,0000
69.	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	0,0002
70.	D(29,30,31,36)	C29-C30-C31-H36	-179,9998
71.	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	-179,9999
72.	D(35,30,31,36)	H35-C30-C31-H36	0,0002
73.	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	-0,0001
74.	D(30,31,32,39)	C30-C31-C32-O39	179,9999
75.	D(36,31,32,33)	H36-C31-C32-C33	179,9999
76.	D(36,31,32,39)	H36-C31-C32-O39	-0,0001
77.	D(31,32,33,34)	C31-C32-C33-C34	-0,0001
78.	D(31,32,33,37)	C31-C32-C33-H37	179,9999
79.	D(39,32,33,34)	O39-C32-C33-C34	180,0000
80.	D(39,32,33,37)	O39-C32-C33-H37	-0,0001
81.	D(31,32,39,40)	C31-C32-O39-C40	58,7894
82.	D(33,32,39,40)	C33-C32-O39-C40	-121,2107
83.	D(32,33,34,29)	C32-C33-C34-C29	0,0001
84.	D(32,33,34,38)	C32-C33-C34-H38	-179,9999
85.	D(37,33,34,29)	H37-C33-C34-C29	-179,9999
86.	D(37,33,34,38)	H37-C33-C34-H38	0,0002
87.	D(32,39,40,41)	C32-O39-C40-H41	163,4922
88.	D(32,39,40,42)	C32-O39-C40-H42	-76,5078
89.	D(32,39,40,43)	C32-O39-C40-H43	43,4922

Tablo A.10: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan D molekülünün bağ uzunlukları (Å).

	BAĞ UZUNLUĞU (Å)	SEMBOLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	R(1,2)	C1-N2	1,4704
2.	R(1,6)	C1-N6	1,4745
3.	R(1,7)	C1-O7	1,2584
4.	R(2,3)	N2-C3	1,2886
5.	R(3,4)	C3-C4	1,5345
6.	R(3,14)	C3-O14	1,4300
7.	R(4,5)	C4-C5	1,3549
8.	R(4,9)	C4-N9	1,4700
9.	R(5,6)	C5-N6	1,4755
10.	R(5,10)	C5-C10	1,5400
11.	R(6,8)	N6-H8	1,0000
12.	R(9,16)	N9-N16	1,2320
13.	R(10,11)	C10-H11	1,0700
14.	R(10,12)	C10-H12	1,0700
15.	R(10,13)	C10-H13	1,0700
16.	R(14,15)	O14-H15	0,9600
17.	R(16,19)	N16-C19	1,4700
18.	R(17,18)	C17-C18	1,5154
19.	R(17,22)	C17-N22	1,3023
20.	R(17,23)	C17-C23	1,5400
21.	R(18,19)	C18-C19	1,3317
22.	R(18,27)	C18-N27	1,4700
23.	R(19,20)	C19-N20	1,4807
24.	R(20,21)	N20-H21	1,0000
25.	R(20,22)	N20-N22	1,4289
26.	R(23,24)	C23-H24	1,0700
27.	R(23,25)	C23-H25	1,0700
28.	R(23,26)	C23-H26	1,0700
29.	R(27,28)	N27-N28	1,2320
30.	R(28,29)	N28-C29	1,4700
31.	R(29,30)	C29-C30	1,5400
32.	R(29,34)	C29-C34	1,3552
33.	R(30,31)	C30-C31	1,3552
34.	R(30,35)	C30-H35	1,0700
35.	R(31,32)	C31-C32	1,5400
36.	R(31,36)	C31-H36	1,0700

Tablo A.10: (Devamı)

37.	R(32,33)	C32-C33	1,3552
38.	R(32,39)	C32-C139	1,7600
39.	R(33,34)	C33-C34	1,5400
40.	R(33,37)	C33-H37	1,0700
41.	R(34,38)	C34-H38	1,0700

Tablo A.11: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan D Molekülünün Bağ açıları (°).

	BAĞ AÇISI (°)	SEMBOİLİK BAĞ AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	A(2,1,6)	N2-C1-N6	121,1057
2.	A(2,1,7)	N2-C1-O7	119,4504
3.	A(6,1,7)	N6-C1-O7	119,4423
4.	A(1,2,3)	C1-N2-C3	120,233
5.	A(2,3,4)	N2-C3-C4	119,5004
6.	A(2,3,14)	N2-C3-O14	120,2441
7.	A(4,3,14)	C4-C3-O14	120,2506
8.	A(3,4,5)	C3-C4-C5	120,1771
9.	A(3,4,9)	C3-C4-N9	119,9059
10.	A(5,4,9)	C5-C4-N9	119,9162
11.	A(4,5,6)	C4-C5-N6	121,1248
12.	A(4,5,10)	C4-C5-C10	119,4435
13.	A(6,5,10)	N6-C5-C10	119,4298
14.	A(1,6,5)	C1-N6-C5	111,7675
15.	A(1,6,8)	C1-N6-H8	109,1371
16.	A(5,6,8)	C5-N6-H8	108,9448
17.	A(4,9,16)	C4-N9-N16	119,9993
18.	A(5,10,11)	C5-C10-H11	109,4712
19.	A(5,10,12)	C5-C10-H12	109,4712
20.	A(5,10,13)	C5-C10-H13	109,4712
21.	A(11,10,12)	H11-C10-H12	109,4712
22.	A(11,10,13)	H11-C10-H13	109,4712
23.	A(12,10,13)	H12-C10-H13	109,4712
24.	A(3,14,15)	C3-O14-H15	109,4713
25.	A(9,16,19)	N9-N16-C19	120,0006
26.	A(18,17,22)	C18-C17-N22	108,7531
27.	A(18,17,23)	C18-C17-C23	125,6192
28.	A(22,17,23)	N22-C17-C23	125,6253

Tablo A.11:(Devamı)

29.	A(17,18,19)	C17-C18-C19	105,7319
30.	A(17,18,27)	C17-C18-N27	127,1222
31.	A(19,18,27)	C19-C18-N27	127,1413
32.	A(16,19,18)	N16-C19-C18	125,5171
33.	A(16,19,20)	N16-C19-N20	125,5398
34.	A(18,19,20)	C18-C19-N20	108,9418
35.	A(19,20,21)	C19-N20-H21	110,4857
36.	A(19,20,22)	C19-N20-N22	104,1748
37.	A(21,20,22)	H21-N20-N22	109,852
38.	A(17,22,20)	C17-N22-N20	109,8051
39.	A(17,23,24)	C17-C23-H24	109,4712
40.	A(17,23,25)	C17-C23-H25	109,4712
41.	A(17,23,26)	C17-C23-H26	109,4712
42.	A(24,23,25)	H24-C23-H25	109,4712
43.	A(24,23,26)	H24-C23-H26	109,4712
44.	A(25,23,26)	H25-C23-H26	109,4712
45.	A(18,27,28)	C18-N27-N28	120,0001
46.	A(27,28,29)	N27-N28-C29	120,0001
47.	A(28,29,30)	N28-C29-C30	120,0000
48.	A(28,29,34)	N28-C29-C34	120,0001
49.	A(30,29,34)	C30-C29-C34	120,0000
50.	A(29,30,31)	C29-C30-C31	120,0000
51.	A(29,30,35)	C29-C30-H35	120,0000
52.	A(31,30,35)	C31-C30-H35	120,0000
53.	A(30,31,32)	C30-C31-C32	120,0000
54.	A(30,31,36)	C30-C31-H36	120,0000
55.	A(32,31,36)	C32-C31-H36	120,0000
56.	A(31,32,33)	C31-C32-C33	120,0001
57.	A(31,32,39)	C31-C32-C139	119,9998
58.	A(33,32,39)	C33-C32-C139	120,0001
59.	A(32,33,34)	C32-C33-C34	119,9999
60.	A(32,33,37)	C32-C33-H37	120,0000
61.	A(34,33,37)	C34-C33-H37	120,0001
62.	A(29,34,33)	C29-C34-C33	120,0000
63.	A(29,34,38)	C29-C34-H38	120,0000
64.	A(33,34,38)	C33-C34-H38	119,9999

Tablo A.12: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan D Molekülünün dihedral bağ açıları (⁰).

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	D(6,1,2,3)	N6-C1-N2-C3	-13,6309
2.	D(7,1,2,3)	O7-C1-N2-C3	166,8234
3.	D(2,1,6,5)	N2-C1-N6-C5	27,6422
4.	D(2,1,6,8)	N2-C1-N6-H8	148,2127
5.	D(7,1,6,5)	O7-C1-N6-C5	-152,8121
6.	D(7,1,6,8)	O7-C1-N6-H8	-32,2416
7.	D(1,2,3,4)	C1-N2-C3-C4	-4,3933
8.	D(1,2,3,14)	C1-N2-C3-O14	176,4170
9.	D(2,3,4,5)	N2-C3-C4-C5	6,3677
10.	D(2,3,4,9)	N2-C3-C4-N9	-173,2896
11.	D(14,3,4,5)	O14-C3-C4-C5	-174,4427
12.	D(14,3,4,9)	O14-C3-C4-N9	5,9000
13.	D(2,3,14,15)	N2-C3-O14-H15	-30,4082
14.	D(4,3,14,15)	C4-C3-O14-H15	150,4082
15.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-N6	10,0636
16.	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	-170,4358
17.	D(9,4,5,6)	N9-C4-C5-N6	-170,2792
18.	D(9,4,5,10)	N9-C4-C5-C10	9,2215
19.	D(3,4,9,16)	C3-C4-N9-N16	179,8303
20.	D(5,4,9,16)	C5-C4-N9-N16	0,1721
21.	D(4,5,6,1)	C4-C5-N6-C1	-25,5902
22.	D(4,5,6,8)	C4-C5-N6-H8	-146,2729
23.	D(10,5,6,1)	C10-C5-N6-C1	154,909
24.	D(10,5,6,8)	C10-C5-N6-H8	34,2264
25.	D(4,5,10,11)	C4-C5-C10-H11	-29,7547
26.	D(4,5,10,12)	C4-C5-C10-H12	90,2453
27.	D(4,5,10,13)	C4-C5-C10-H13	-149,7547
28.	D(6,5,10,11)	N6-C5-C10-H11	149,7545
29.	D(6,5,10,12)	N6-C5-C10-H12	-90,2455
30.	D(6,5,10,13)	N6-C5-C10-H13	29,7545
31.	D(4,9,16,19)	C4-N9-N16-C19	-180,0000
32.	D(9,16,19,18)	N9-N16-C19-C18	-179,7701
33.	D(9,16,19,20)	N9-N16-C19-N20	-0,2275
34.	D(22,17,18,19)	N22-C17-C18-C19	-0,7087
35.	D(22,17,18,27)	N22-C17-C18-N27	178,5499
36.	D(23,17,18,19)	C23-C17-C18-C19	179,8244
37.	D(23,17,18,27)	C23-C17-C18-N27	-0,9170
38.	D(18,17,22,20)	C18-C17-N22-N20	10,7672
39.	D(23,17,22,20)	C23-C17-N22-N20	-169,7660
40.	D(18,17,23,24)	C18-C17-C23-H24	149,6894
41.	D(18,17,23,25)	C18-C17-C23-H25	-90,3105
42.	D(18,17,23,26)	C18-C17-C23-H26	29,6895
43.	D(22,17,23,24)	N22-C17-C23-H24	-29,6895
44.	D(22,17,23,25)	N22-C17-C23-H25	90,3105
45.	D(22,17,23,26)	N22-C17-C23-H26	-149,6895
46.	D(17,18,19,16)	C17-C18-C19-N16	170,3628
47.	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-N20	-9,2438
48.	D(27,18,19,16)	N27-C18-C19-N16	-8,8957
49.	D(27,18,19,20)	N27-C18-C19-N20	171,4977
50.	D(17,18,27,28)	C17-C18-N27-N28	-179,5524
51.	D(19,18,27,28)	C19-C18-N27-N28	-0,4476
52.	D(16,19,20,21)	N16-C19-N20-H21	77,8678
53.	D(16,19,20,22)	N16-C19-N20-N22	-164,2107
54.	D(18,19,20,21)	C18-C19-N20-H21	-102,5257
55.	D(18,19,20,22)	C18-C19-N20-N22	15,3958

Tablo A.12: (Devamı)

56.	D(19,20,22,17)	C19-N20-N22-C17	-15,9028
57.	D(21,20,22,17)	H21-N20-N22-C17	102,4540
58.	D(18,27,28,29)	C18-N27-N28-C29	179,9998
59.	D(27,28,29,30)	N27-N28-C29-C30	0,0002
60.	D(27,28,29,34)	N27-N28-C29-C34	-179,9999
61.	D(28,29,30,31)	N28-C29-C30-C31	179,9997
62.	D(28,29,30,35)	N28-C29-C30-H35	-0,0002
63.	D(34,29,30,31)	C34-C29-C30-C31	-0,0002
64.	D(34,29,30,35)	C34-C29-C30-H35	179,9999
65.	D(28,29,34,33)	N28-C29-C34-C33	-179,9998
66.	D(28,29,34,38)	N28-C29-C34-H38	0,0001
67.	D(30,29,34,33)	C30-C29-C34-C33	0,0001
68.	D(30,29,34,38)	C30-C29-C34-H38	-180,0000
69.	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	0,0002
70.	D(29,30,31,36)	C29-C30-C31-H36	-179,9998
71.	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	-179,9999
72.	D(35,30,31,36)	H35-C30-C31-H36	0,0002
73.	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	-0,0001
74.	D(30,31,32,39)	C30-C31-C32-C139	179,9999
75.	D(36,31,32,33)	H36-C31-C32-C33	179,9999
76.	D(36,31,32,39)	H36-C31-C32-C139	-0,0001
77.	D(31,32,33,34)	C31-C32-C33-C34	-0,0001
78.	D(31,32,33,37)	C31-C32-C33-H37	179,9999
79.	D(39,32,33,34)	C139-C32-C33-H37	180,0000
80.	D(39,32,33,37)	C139-C32-C33-H37	-0,0001
81.	D(32,33,34,29)	C32-C33-C34-C29	0,0001
82.	D(32,33,34,38)	C32-C33-C34-H38	-179,9999
83.	D(37,33,34,29)	H37-C33-C34-C29	-179,9999
84.	D(37,33,34,38)	H37-C33-C34-H38	0,0002

Tablo A.13: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan E molekülünün bağ uzunlukları (Å).

	BAĞ UZUNLUĞU (Å)	SEMBOİLİK BAĞ UZUNLUĞU GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	R(1,2)	C1-N2	1,3729
2.	R(1,6)	C1-N6	1,4309
3.	R(1,7)	C1-O7	1,2159
4.	R(2,3)	N2-C3	1,3057
5.	R(3,4)	C3-C4	1,4467
6.	R(3,14)	C3-O14	1,3392
7.	R(4,5)	C4-C5	1,3985
8.	R(4,9)	C4-N9	1,3840
9.	R(5,6)	C5-N6	1,3510
10.	R(5,10)	C5-C10	1,4972
11.	R(6,8)	N6-H8	1,0144
12.	R(9,16)	N9-N16	1,2781
13.	R(10,11)	C10-H11	1,0927

Tablo A.13: (Devamı)

14.	R(10,12)	C10-H12	1,0945
15.	R(10,13)	C10-H13	1,0953
16.	R(14,15)	O14-H15	0,9770
17.	R(16,19)	N16-C19	1,3811
18.	R(17,18)	C17-C18	1,4267
19.	R(17,22)	C17-N22	1,3324
20.	R(17,23)	C17-C23	1,4951
21.	R(18,19)	C18-C19	1,4126
22.	R(18,27)	C18-N27	1,3837
23.	R(19,20)	C19-N20	1,3578
24.	R(20,21)	N20-H21	1,0106
25.	R(20,22)	N20-N22	1,3516
26.	R(23,24)	C23-H24	1,0930
27.	R(23,25)	C23-H25	1,0953
28.	R(23,26)	C23-H26	1,0961
29.	R(27,28)	N27-N28	1,2689
30.	R(28,29)	N28-C29	1,4156
31.	R(29,30)	C29-C30	1,4078
32.	R(29,34)	C29-C34	1,4004
33.	R(30,31)	C30-C31	1,3867
34.	R(30,35)	C30-H35	1,0842
35.	R(31,32)	C31-C32	1,4079
36.	R(31,36)	C31-H36	1,0882
37.	R(32,33)	C32-C33	1,3996
38.	R(32,39)	C32-C39	1,5096
39.	R(33,34)	C33-C34	1,3934
40.	R(33,37)	C33-H37	1,0874
41.	R(34,38)	C34-H38	1,0860
42.	R(39,40)	C39-H40	1,0943
43.	R(39,41)	C39-H41	1,0973
44.	R(39,42)	C39-H42	1,0973

Tablo A.14: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan E Molekülünün Bağ açıları (⁰).

	BAĞ AÇILARI (°)	SEMBOLİK BAĞ AÇISI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	A(2,1,6)	N2-C1-N6	115,3765
2.	A(2,1,7)	N2-C1-O7	126,2814
3.	A(6,1,7)	N6-C1-O7	118,3421
4.	A(1,2,3)	C1-N2-C3	119,7320
5.	A(2,3,4)	N2-C3-C4	126,0047
6.	A(2,3,14)	N2-C3-O14	117,4458
7.	A(4,3,14)	C4-C3-O14	116,5491
8.	A(3,4,5)	C3-C4-C5	115,4628
9.	A(3,4,9)	C3-C4-N9	116,3903
10.	A(5,4,9)	C5-C4-N9	128,1398
11.	A(4,5,6)	C4-C5-N6	117,1278
12.	A(4,5,10)	C4-C5-C10	125,9216
13.	A(6,5,10)	N6-C5-C10	116,9506
14.	A(1,6,5)	C1-N6-C5	126,2955
15.	A(1,6,8)	C1-N6-H8	113,9461
16.	A(5,6,8)	C5-N6-H8	119,7578
17.	A(4,9,16)	C4-N9-N16	116,7973
18.	A(5,10,11)	C5-C10-H11	111,0468
19.	A(5,10,12)	C5-C10-H12	110,5603
20.	A(5,10,13)	C5-C10-H13	110,5898
21.	A(11,10,12)	H11-C10-H12	104,7023
22.	A(11,10,13)	H11-C10-H13	110,3095
23.	A(12,10,13)	H12-C10-H13	109,4765
24.	A(3,14,15)	C3-O14-H15	105,1971
25.	A(9,16,19)	N9-N16-C19	112,4152
26.	A(18,17,22)	C18-C17-N22	111,1423
27.	A(18,17,23)	C18-C17-C23	127,6429
28.	A(22,17,23)	N22-C17-C23	121,2101
29.	A(17,18,19)	C17-C18-C19	104,6897
30.	A(17,18,27)	C17-C18-N27	121,7457
31.	A(19,18,27)	C19-C18-N27	133,5535
32.	A(16,19,18)	N16-C19-C18	129,8767
33.	A(16,19,20)	N16-C19-N20	124,8225
34.	A(18,19,20)	C18-C19-N20	105,2328
35.	A(19,20,21)	C19-N20-H21	125,0936
36.	A(19,20,22)	C19-N20-N22	113,7302
37.	A(21,20,22)	H21-N20-N22	121,1543
38.	A(17,22,20)	C17-N22-N20	105,2034

Tablo A.14: (Devamı)

39.	A(17,23,24)	C17-C23-H24	109,7185
40.	A(17,23,25)	C17-C23-H25	111,0142
41.	A(17,23,26)	C17-C23-H26	111,2838
42.	A(24,23,25)	H24-C23-H25	109,0795
43.	A(24,23,26)	H24-C23-H26	108,5735
44.	A(25,23,26)	H25-C23-H26	107,0895
45.	A(18,27,28)	C18-N27-N28	116,5919
46.	A(27,28,29)	N27-N28-C29	113,9835
47.	A(28,29,30)	N28-C29-C30	124,9887
48.	A(28,29,34)	N28-C29-C34	115,9479
49.	A(30,29,34)	C30-C29-C34	119,0610
50.	A(29,30,31)	C29-C30-C31	119,8998
51.	A(29,30,35)	C29-C30-H35	118,8498
52.	A(31,30,35)	C31-C30-H35	121,2504
53.	A(30,31,32)	C30-C31-C32	121,4829
54.	A(30,31,36)	C30-C31-H36	119,3698
55.	A(32,31,36)	C32-C31-H36	119,1471
56.	A(31,32,33)	C31-C32-C33	118,1119
57.	A(31,32,39)	C31-C32-C39	120,5119
58.	A(33,32,39)	C33-C32-C39	121,3760
59.	A(32,33,34)	C32-C33-C34	120,9199
60.	A(32,33,37)	C32-C33-H37	119,4563
61.	A(34,33,37)	C34-C33-H37	119,6238
62.	A(29,34,33)	C29-C34-C33	120,5229
63.	A(29,34,38)	C29-C34-H38	118,4528
64.	A(33,34,38)	C33-C34-H38	121,0213
65.	A(32,39,40)	C32-C39-H40	111,5195
66.	A(32,39,41)	C32-C39-H41	111,3077
67.	A(32,39,42)	C32-C39-H42	111,3274
68.	A(40,39,41)	H40-C39-H41	107,7917
69.	A(40,39,42)	H40-C39-H42	107,7824
70.	A(41,39,42)	H41-C39-H42	106,8972

Tablo A.15: DFT/B3LYP/6-31G(d) metodu ile hesaplanan E Molekülünün dihedral bağ açıları (⁰).

	DİHEDRAL AÇILAR (°)	SEMBOLİK DİHEDRAL AÇI GÖSTERİMİ	DFT/B3LYP 6-31G(d)
1.	D(6,1,2,3)	N6-C1-N2-C3	0,0602
2.	D(7,1,2,3)	O7-C1-N2-C3	-179,8823
3.	D(2,1,6,5)	N2-C1-N6-C5	0,1153
4.	D(2,1,6,8)	N2-C1-N6-H8	-179,5905
5.	D(7,1,6,5)	O7-C1-N6-C5	-179,9373
6.	D(7,1,6,8)	O7-C1-N6-H8	0,3568
7.	D(1,2,3,4)	C1-N2-C3-C4	-0,2944
8.	D(1,2,3,14)	C1-N2-C3-O14	179,961
9.	D(2,3,4,5)	N2-C3-C4-C5	0,3415
10.	D(2,3,4,9)	N2-C3-C4-N9	179,4460
11.	D(14,3,4,5)	O14-C3-C4-C5	-179,9119
12.	D(14,3,4,9)	O14-C3-C4-N9	-0,8074
13.	D(2,3,14,15)	N2-C3-O14-H15	-0,2098
14.	D(4,3,14,15)	C4-C3-O14-H15	-179,9788
15.	D(3,4,5,6)	C3-C4-C5-N6	-0,1489
16.	D(3,4,5,10)	C3-C4-C5-C10	179,7799
17.	D(9,4,5,6)	N9-C4-C5-N6	-179,129
18.	D(9,4,5,10)	N9-C4-C5-C10	0,7998
19.	D(3,4,9,16)	C3-C4-N9-N16	177,6558
20.	D(5,4,9,16)	C5-C4-N9-N16	-3,3722
21.	D(4,5,6,1)	C4-C5-N6-C1	-0,0586
22.	D(4,5,6,8)	C4-C5-N6-H8	179,6317
23.	D(10,5,6,1)	C10-C5-N6-C1	-179,9939
24.	D(10,5,6,8)	C10-C5-N6-H8	-0,3036
25.	D(4,5,10,11)	C4-C5-C10-H11	-51,6641
26.	D(4,5,10,12)	C4-C5-C10-H12	64,1068
27.	D(4,5,10,13)	C4-C5-C10-H13	-174,473
28.	D(6,5,10,11)	N6-C5-C10-H11	128,2649
29.	D(6,5,10,12)	N6-C5-C10-H12	-115,9643
30.	D(6,5,10,13)	N6-C5-C10-H13	5,4560
31.	D(4,9,16,19)	C4-N9-N16-C19	-179,5352
32.	D(9,16,19,18)	N9-N16-C19-C18	-177,1816
33.	D(9,16,19,20)	N9-N16-C19-N20	6,2721
34.	D(22,17,18,19)	N22-C17-C18-C19	-0,3847
35.	D(22,17,18,27)	N22-C17-C18-N27	-179,323
36.	D(23,17,18,19)	C23-C17-C18-C19	-179,6041
37.	D(23,17,18,27)	C23-C17-C18-N27	1,4576
38.	D(18,17,22,20)	C18-C17-N22-N20	0,2260
39.	D(23,17,22,20)	C23-C17-N22-N20	179,5033
40.	D(18,17,23,24)	C18-C17-C23-H24	-174,4276
41.	D(18,17,23,25)	C18-C17-C23-H25	-53,7859
42.	D(18,17,23,26)	C18-C17-C23-H26	65,3900
43.	D(22,17,23,24)	N22-C17-C23-H24	6,4237
44.	D(22,17,23,25)	N22-C17-C23-H25	127,0653
45.	D(22,17,23,26)	N22-C17-C23-H26	-113,7587
46.	D(17,18,19,16)	C17-C18-C19-N16	-176,6868
47.	D(17,18,19,20)	C17-C18-C19-N20	0,3751
48.	D(27,18,19,16)	N27-C18-C19-N16	2,0674
49.	D(27,18,19,20)	N27-C18-C19-N20	179,1293
50.	D(17,18,27,28)	C17-C18-N27-N28	-168,0715
51.	D(19,18,27,28)	C19-C18-N27-N28	13,3456
52.	D(16,19,20,21)	N16-C19-N20-H21	-1,3225
53.	D(16,19,20,22)	N16-C19-N20-N22	176,9850
54.	D(18,19,20,21)	C18-C19-N20-H21	-178,5761
55.	D(18,19,20,22)	C18-C19-N20-N22	-0,2685

Tablo A.15: (Devamı)

56.	D(19,20,22,17)	C19-N20-N22-C17	0,0306
57.	D(21,20,22,17)	H21-N20-N22-C17	178,4125
58.	D(18,27,28,29)	C18-N27-N28-C29	-177,8321
59.	D(27,28,29,30)	N27-N28-C29-C30	7,7977
60.	D(27,28,29,34)	N27-N28-C29-C34	-172,7725
61.	D(28,29,30,31)	N28-C29-C30-C31	179,6650
62.	D(28,29,30,35)	N28-C29-C30-H35	-0,2201
63.	D(34,29,30,31)	C34-C29-C30-C31	0,2516
64.	D(34,29,30,35)	C34-C29-C30-H35	-179,6335
65.	D(28,29,34,33)	N28-C29-C34-C33	-179,9395
66.	D(28,29,34,38)	N28-C29-C34-H38	0,6843
67.	D(30,29,34,33)	C30-C29-C34-C33	-0,4740
68.	D(30,29,34,38)	C30-C29-C34-H38	-179,8501
69.	D(29,30,31,32)	C29-C30-C31-C32	0,0396
70.	D(29,30,31,36)	C29-C30-C31-H36	-179,8044
71.	D(35,30,31,32)	H35-C30-C31-C32	179,9218
72.	D(35,30,31,36)	H35-C30-C31-H36	0,0779
73.	D(30,31,32,33)	C30-C31-C32-C33	-0,1107
74.	D(30,31,32,39)	C30-C31-C32-C39	-179,9483
75.	D(36,31,32,33)	H36-C31-C32-C33	179,7336
76.	D(36,31,32,39)	H36-C31-C32-C39	-0,1040
77.	D(31,32,33,34)	C31-C32-C33-C34	-0,1127
78.	D(31,32,33,37)	C31-C32-C33-H37	179,9316
79.	D(39,32,33,34)	C39-C32-C33-C34	179,7233
80.	D(39,32,33,37)	C39-C32-C33-H37	-0,2323
81.	D(31,32,39,40)	C31-C32-C39-H40	-179,6861
82.	D(31,32,39,41)	C31-C32-C39-H41	-59,2654
83.	D(31,32,39,42)	C31-C32-C39-H42	59,8915
84.	D(33,32,39,40)	C33-C32-C39-H40	0,4817
85.	D(33,32,39,41)	C33-C32-C39-H41	120,9024
86.	D(33,32,39,42)	C33-C32-C39-H42	-119,9407
87.	D(32,33,34,29)	C32-C33-C34-C29	0,4086
88.	D(32,33,34,38)	C32-C33-C34-H38	179,7686
89.	D(37,33,34,29)	H37-C33-C34-C29	-179,6358
90.	D(37,33,34,38)	H37-C33-C34-H38	0,2758