

**FLAVONE MOLEKÜLÜNÜN
YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN HESABI**

Mustafa TÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

Mustafa TÜRK tarafından hazırlanan FLAVONE MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESABI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu alışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Fizik Anabilim Dalı, Gazi .

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY
Fizik Anabilim Dalı, Gazi .

Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GüLLüOğLU
Fizik Anabilim Dalı, Ahi Evran .

Tarih: 05 / 02 / 2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa TÜRK

**FLAVONE MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN HESABI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Mustafa TÜRK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2010

ÖZET

Bu çalışmada flavonenin yapıları ve titreşimleri üzerindeki deneysel ve teorik çalışmalar sunulmaktadır. Molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi ve $3500 - 150 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi arasında kaydedilmiştir. Temel halde flavonenin moleküler geometrisi ve titreşim frekansları Ab initio, HF ve temel kümeleri olarak 6-311++ G(d,p) ve 6-31++ G(d) ile Yoğunluk Fonksiyonel metodu (B3LYP) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bölümde, flavonenin elektronik ve doğrusal olmayan özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan özellikler elektronik enerji, statik kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik ve denge geometrisi ve burulma bağımlılığı altında ilk statik hiperkutuplanabilirliktir. Flavonenin burulma bariyerleri ve doğrusal olmayan optik özellikleri-iki düzlemli açılı korelasyonları HF/6-31++G(d,p), HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) düzeylerinde hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : FT-İnfrared, FT-Raman, Hartree-Fock, Flavone

Sayfa Adedi : 63

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif Özbay

**THE STUDY OF VIBRATIONS OF FLAVONE
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METOD**

(M. Se. Thesis)

Mustafa TÜRK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECNOLOGY**

February 2010

ABSTRACT

In this study, the experimental and theoretical study on the structures and vibrations of flavone are presented. The FT-IR and FT-Raman spectra of molecule have been recorded between 4000-400 cm^{-1} region and 3500-150 cm^{-1} region respectively. The molecular geometry and vibrational frequencies of flavone in the ground state have been calculated by using Ab initio, HF and Density Functional method (B3LYP) with 6-311++ G(d,p) and 6-31++ G(d) as basis sets. In this section, electronic and nonlinear optical properties of flavone were calculated. The calculated properties are electronic energy, static polarizability, anisotropic polarizability and the first static hyperpolarizability at equilibrium geometry and torsional dependence. Torsional barriers and nonlinear optical properties-dihedral angles correlations of flavone were calculated at the HF/6-31++G(d,p), HF/6-311++G(d,p) and B3LYP/6-31++G(d,p) levels.

Science Code : 202.1.008

Key Words : FT-Infrared, FT-Raman, Hartree-Fock, Flavone

Page Number : 63

Adviser : Assist. Prof. Dr. Akif Özbay

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmalar süresinde desteğini esirgemeyen, her zaman bilgilerini paylaşan Sayın Yrd. Doç. Dr. M.Tahir GÜLLÜOĞLU'na teşekkür ederim, Çalışmalarım süresince, yardım ve katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen değerli eşime anlayışından dolayı ve sevgili arkadaşım İlhan YUNA'ya yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, dünyada en çok sevdiğim, değer verdiğim, canlarım, yavrularım Tahacan ve Ebrar'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	2
2.1. Molekül Titreşimleri.....	2
2.2. İnfrared Spektroskopisi.....	5
2.2.1. Klasik kuram.....	6
2.2.2. Kuantum kuramı.....	8
2.3. Raman Spektroskopisi	9
2.3.1. Klasik kuram.....	10
2.3.2. Kuantum kuramı.....	14
2.4. İnfrared ve Raman Aktivlik.....	15
2.5. Moleküler Simetri.....	16
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	17
2.7. Grup Frekansları.....	18
2.8. Molekül Titreşim Türleri	19
2.8.1. Gerilme titreşimi	20
2.8.2. Açık bükülme titreşimleri.....	20

Sayfa

2.8.3. Burulma	21
2.8.4. Düzlem dışı açılı bükülmesi.....	21
3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ	23
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar	23
3.2. Elektronik Yapı Metotları.....	25
3.2.1. Yarı deneysel (Semiempirical) metotlar	26
3.2.2. Ab initio metotları	26
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	28
3.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi	29
3.4. Geometrik Optimizasyon.....	30
3.4.1. Minimizasyon yöntemleri	30
3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu	31
3.5. Hesaplama Yöntemi	34
3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi.....	34
3.5.2. SQM metodu.....	36
3.6. Normal Koordinat Analizi	37
3.6.1. Wilson GF metodu	37
3.7. Toplam Enerji Dağılımı.....	40
4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ	42
4.1. Flavone Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	42
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
5.1.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı	45

Sayfa

5.1.2. Flavone molekülünün titreşim frekansları	50
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	2
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge.....	6
Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları	19
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler .	27
Çizelge 5.1. Benzen halkasının döndürülmesiyle elde edilmiş düşük ve yüksek enerji bariyeri	45
Çizelge 5.2. Flavone molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açıları.....	46
Çizelge 5.3. Flavone molekülünü deneysel ve teorik titreşimleri.....	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı	1
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	5
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	15
Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri.....	22
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği.....	32
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	33
Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişkisaması ile işlem....	35
Şekil 4.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı	43
Şekil 5.1. Flavone molekülünün teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri	47
Şekil 5.2. Flavone molekülünün teorik (HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri	47
Şekil 5.3. Flavone molekülünün teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ açılarının korelasyon grafikleri	48
Şekil 5.4. Flavone molekülünün teorik (HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ açılarının korelasyon grafikleri	48
Şekil 5.5. Flavone molekülünün torsional bariyeri.....	49
Şekil 5.6. Dihedral açı ve dipol moment eğrisi	50
Şekil 5.7. Flavone molekülünün İnfrared spekturumu.....	51
Şekil 5.8. Flavone molekülünün Raman spekturumu	52
Şekil 5.9. Flavone molekülünün teorik(B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel olarak gözlenen titreşim frekanslarının korelasyon grafiği.....	52
Şekil 5.10. Flavone molekülünün teorik(HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel olarak gözlenen titreşim frekanslarının korelasyon grafiği.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
$\hat{H}$	Hamiltoniyen işlemcisi
m	orta şiddetli band
s	Şiddetli band
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
ρ	Elektron yoğunluğu
ν	Frekans
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital
ν	Gerilme titreşimi
vs	çok şiddetli band
vw	çok zayıf band
w	zayıf band

Kısaltmalar**Açıklama****B3LYP**

LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu

DFT

Yoğunluk fonksiyon teorisi

HF

Hartree-Fock metodu

MM

Moleküler mekanik metotlar

SCF

Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)

SQM

Scaled quantum mechanic

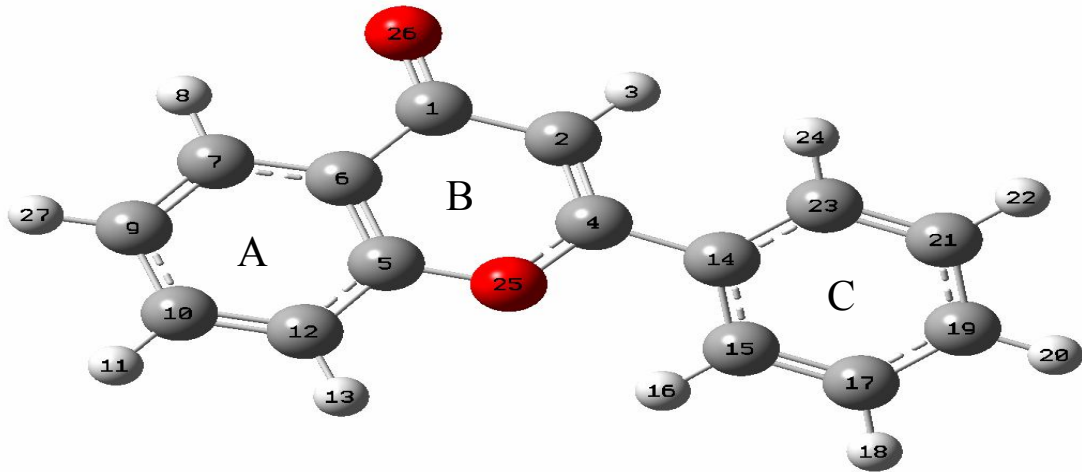
TED

Total energy distrubution (Toplam enerji dağılımı)

1. GİRİŞ

Flavone molekülü, flavonenin (2-Fenilbenzopiran) aromatik, heterosiklik iskeletini içeren, ancak bitkilerde azot içermeyen yaygın biyolojik doğal ürünler sınıfının herhangi bir üyesidir. Flavonoidler genellikle çiçeklerde, meyvelerde ve yapraklarda kırmızıdan maviye kadar renkleri sağlayan biyolojik pigmentlerdir. Bitkilerde renk verici olmanın yanı sıra flavonoidlerin, bitkilerin büyüme ve gelişmesinde; UV-B radyasyonuna karşı korunmasında; mantar önleyici bariyer oluşturmada; antimikrobiyal, böcek öldürücü ve östrojenik aktivitelerinde; bitki çoğalmasında önemli rolleri vardır. Flavonoidler ayrıca anti-mikrobiyal, böcek öldürücü ve östrojenik aktiviteler dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik özellikler gösterirler [1].

Bu çalışmada HF ve DFT yaklaşımlarında flavone molekülünün hesaplama ve deneysel (IR ve Raman) spektrumlarının sonuçlarını bildirmekteyiz. Ab initio HF ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları bizim dalga sayısı saptamalarımızı desteklemeleri için yapılmıştır.



Şekil 1.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Moleküler titreşim spektroskopisi, madde ile elektromagnetik dalganın karşılıklı olarak etkileşimini inceler [2]. Moleküler yapı ile ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arasındaki açılar hakkında bilgileri kapsar. Aynı zamanda molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile molekülün elektronik dağılımı gibi bilgiler de Infrared ve Raman spektroskopi metotlarından elde edilebilir [3,4].

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi, molekülün enerji seviyeleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromagnetik dalganın enerjisine bağlı olarak farklı spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 2.1) [3].

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

olur. Burada, ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı, E'' : Üst titreşim seviyesinin enerji, E' : Alt titreşim seviyesinin enerjisi, $E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım, $E' \rightarrow E''$: Işığın soğrulması.

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

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

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

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

Infrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ -ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü ise “Mössbauer spektroskopisi”dir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer

hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [3]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (2.3)$$

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

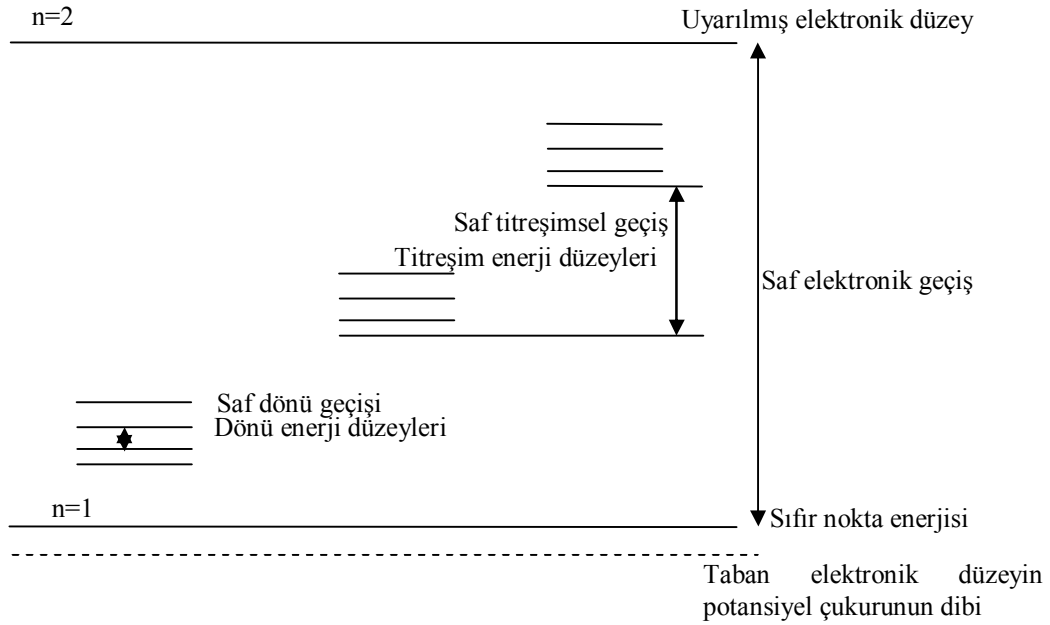
$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \times 10^3 \cong \Delta E_{dönü} \times 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [5].

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak İnfrared spektrum

bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise $100\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$ dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

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



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

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, İnfrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun İnfrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi

dalga boyuna bağılı olarak yakın, orta ve uzak İnfrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [7]. Bunlar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge

BÖLGE	Dalga Boyu Aralığı $\lambda(\mu\text{m})$	Dalga Sayısı Aralığı $\nu(\text{cm}^{-1})$	Frekans Aralığı $\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlendiği bölgedir. Yani İnfrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayımlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayımlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [4,5].

Molekölün elektrik dipol momenti $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$ şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir moleköl, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekölün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekölün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekölün bu titreşimi, spektrumun İnfrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleköl dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekölün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \quad (2.5)$$

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

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

şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekölün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [8]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

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

2.2.2. Kuantum kuramı

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

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; $\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu; $\Psi^{(m)}$: taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6, Eş. 2.8' de yerine konursa

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

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

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

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1)\psi_2^{(n)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

$$\begin{aligned} \int (\pi_k \psi_k^{(n)}) Q (\pi_k \psi_k^{(m)}) d\tau &= \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \\ &\cdots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \end{aligned} \quad (2.12)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için;

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

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 2.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür [1].

2.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekülerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopi dalı, İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopi dalında, örnek

numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine ν_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık ν_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde İnfrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopi türünde İnfrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen μ dipol momentini ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanının etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momentini dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, İnfrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klasik kuram

Klasik kurama göre, ν_0 frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.13)$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektriksel dipol momentini oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment

varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.14)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\vec{\mu}$: indüklenen elektriksel dipol momentini, $\vec{E}$: uygulanan elektrik alan vektörünü ve α : katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, $\vec{E}$ vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 2.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klasik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klâsik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; α_0 : denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.18)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir.

Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik

alan E , ν_0 frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \quad (2.19)$$

Eş. 2.16 ve Eş. 2.19 kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit}t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0t) \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 \\ & [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{tit})t] \end{aligned} \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkinlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2.22)$$

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

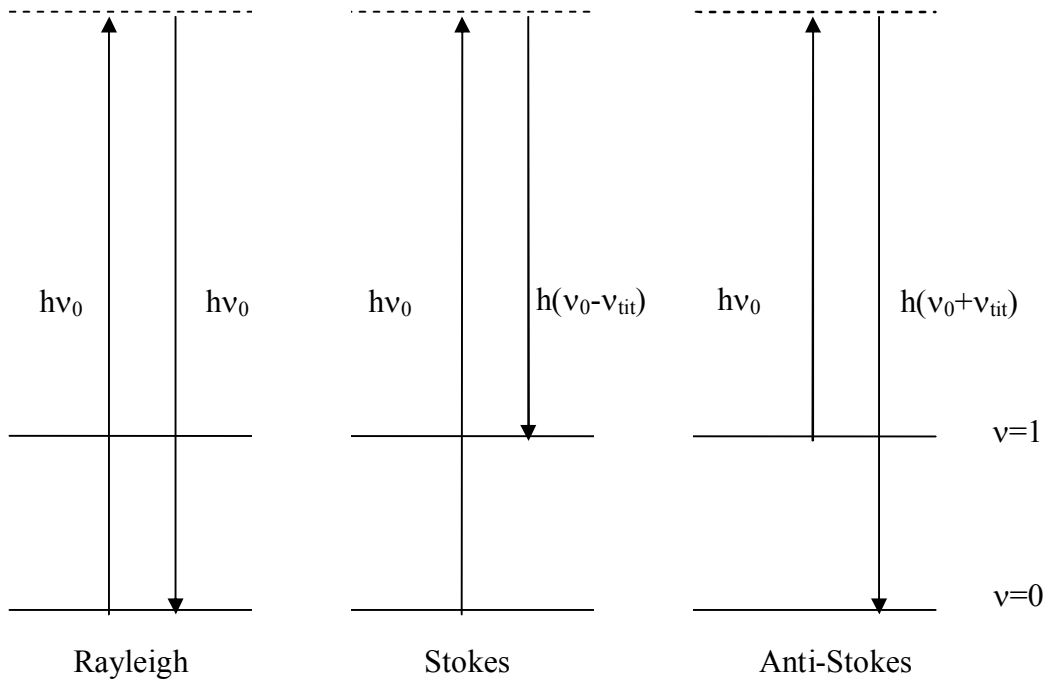
$$\begin{aligned} \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau &= \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\ &= \vec{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \vec{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonallığından dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [1].

2.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya “Stokes saçılması” denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$

enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. $(\nu_0 + \nu_{\text{tit}})$ frekanslı bu saçılmaya ise “Anti Stokes saçılması” denir. Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

2.4. İnfrared ve Raman Aktivlik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin İnfrared ve Raman’da aktif olabilmesi için; İnfrared ve Raman metotlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [1].

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \quad (2.25)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momentini ifadesinin karesi $([\bar{\mu}_{nm}]^2)$ ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin İnfrared aktif olması için $\bar{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrileri aynı olmalıdır [10]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman’da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrileri aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak İnfrared’de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman’da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse İnfrared’de gözlenen titreşimler Raman’da gözlenmez. Raman’da gözlenen titreşimler de İnfrared’de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denilir.

2.5. Moleküler Simetri

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

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden, hangilerinin İnfrared aktif olduğu bulunur [9].

2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve aynı frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler denir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında öteleme ve dönme serbestlik dereceleri çıkarılırsa, molekülün $3N-6$ (lineer molekül için $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır [10]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün İnfrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına “temel titreşim frekansı” denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v$, $3v$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli

bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır [1].

2.7. Grup Frekansları

Moleküldeki belli gruplar belli frekanslarla titreşim yaparlar. Buna grup frekansları denir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde en çok grup frekansları kullanılır. Molekülün bütün atomların aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

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

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

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

2.3’de verilmiştir [12]. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır.

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. $1400-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine, “parmak izi bölgesi” de denir [11].

Çizelge 2.3. Bazı karakteristik grup frekansları

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (Aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	$2962\pm 10-2872\pm 5$
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	$2926\pm 10-2853\pm 10$
-C $\equiv$ C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C $\equiv$ N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C $\equiv$ O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ ükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

2.8. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [13].

2.8.1. Gerilme titreşimi

Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekölün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısılması “simetrik gerilme titreşimi”dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısıılır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri v_s , v_{as} ile (Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b) gösterilir.

2.8.2. Açı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile (Şekil 2.3.c) gösterilir.

Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

- a. *Makaslama*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile (Şekil 2.3.d) gösterilir.
- b. *Sallanma*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile (Şekil 2.3.e) gösterilir.
- c. *Dalgalanma*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekölün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile (Şekil 2.3.f) gösterilir.

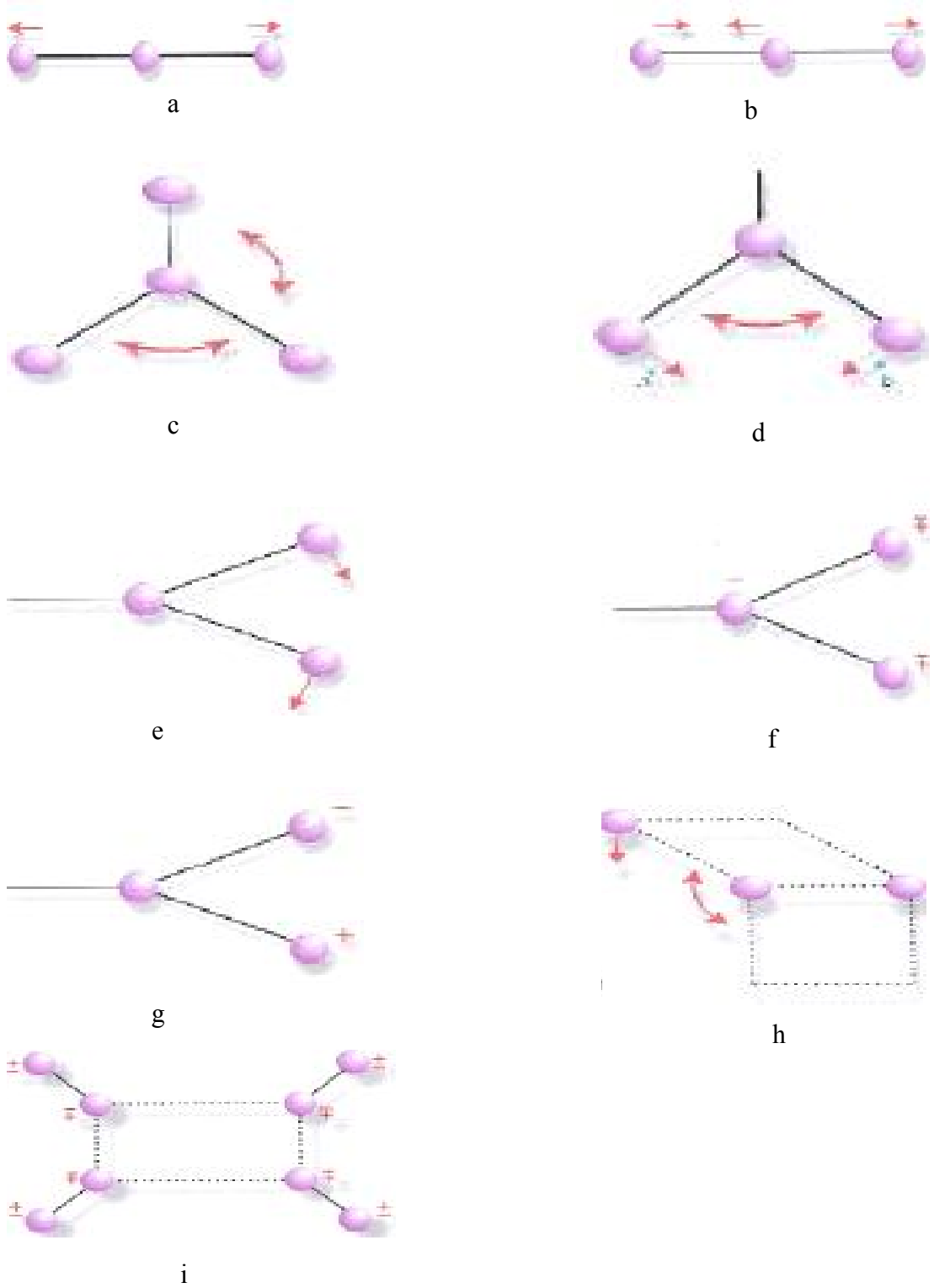
d. *Kıvrırma*: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile (Şekil 2.3.g) gösterilir.

2.8.3. Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile (Şekil 2.3.h) gösterilir.

2.8.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile (Şekil 2.3.i) gösterilir.



Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri,
a ve b: Bağ gerilme titreşimleri, c: Açık bükülme titreşimleri, d: akaslama,
e: Sallanma ,f: Dalgalanma , g: Kıvrırma h: Burulma, i: Düzlem dışı açı
bükülmesi.

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküllerin fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerinin, fizik yasalarının kodlanmış olduğu bilgisayar programları çalıştırılarak hesaplanmasıdır. Moleküler yapıyı, spektroskopik büyüklükleri ve kimyasal reaksiyonları hesaplar. Molekül fiziği, kimya, biyoloji, malzeme bilimi, ilaç sanayisi ve endüstrilerde yaygın kullanım alanları mevcuttur.

Teorik hesaplamalar olarak adlandırılan bu bilgisayarlı hesaplama metotları Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki metot da benzer tip hesaplamalar yapar. Bu metotlarda temel amaç, molekülün enerjisini analitik olarak yazmaktır. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometri optimizasyonu ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak ifade edilir.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik metotlar (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method), moleküllerin yapısının ve özelliklerinin belirlenmesinde klasik fizik kanunlarını kullanır. Molekül sistemindeki elektronları, yani molekülün elektronik yapısını açık bir şekilde göz önüne almaz. Moleküler mekanik metotlarda molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki kimyasal bağlar ise yay olarak ele alınır, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [14].

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır.

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a. Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k : kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r : gerçek bağ uzunluğudur.

b. Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k_{θ} : açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

c. Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2} k_{\eta} (1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (3.3)$$

şeklinde verilmektedir. k_{η} : kuvvet sabit, η : burulma açısı, η_0 : denge burulma açısı ve n : periyodikliği ifade eder.

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a. Van der Waals etkileşmeleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4)$$

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

b. Elektrostatik etkileşmeler,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.5)$$

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

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

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

$$E_{\text{TOP.}} = E_{\text{GER}} + E_{\text{BÜK}} + E_{\text{BUR}} + E_{\text{V. D. WAALS}} + E_{\text{ELEK}} \quad (3.6)$$

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Molekölü oluşturan atomların elektronik yapısını detaylı bir şekilde göz önüne alarak, hesaplama yapar. Elektronik yapı metotları kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi, Schrödinger denklemi ile verilir. Schrödinger denklemi ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Bu yaklaşım metotlarından biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar, yarı deneysel metotlar ve Ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Yarı deneysel metotlar

Yarı deneysel metotların, moleküler mekanik metotlar ve Ab initio metotları arasında ekstrem bir durumda olduğu söylenebilir. Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanılır. MINDO, AMİ ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardan bazılarıdır. Hesaplama süresi Ab initio hesaplamalarıyla karşılaştırılamayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir. Hesaplamalarda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur.

3.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça uzundur. Hesaplama süresini kısaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler dışında deneysel değerler kullanılmaz [15,16]. Hesaplamalarda molekül geometrisi ve moleküldeki elektron sayısı önemlidir. Molekülün büyüklüğü ve geometrisi hesaplamaların model seçimini etkiler ve dolayısıyla hesaplama süresini de etkiler.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel Ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına dayanır [14]. Bu çalışmalar kuvvet veya gradyent metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) Ab initio metotlar ile analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve

Hartree-Fock elde edilmiştir. Ab initio metotlarından Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970 yılından sonra enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [17,18].

Enerji ifadesinde birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır, ikinci türevler ise kuvvet sabitini hesaplar ve buna bağlı olarak da titreşim frekansları bulunur, infrared şiddetlerinin hesaplanması için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (3.6)$$

Burada; E: Toplam enerji, F: Dış Elektrik Alan, B: Dış Manyetik Alan, I: Nükleer Manyetik Moment, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler [19].

n_F	n_B	n_I	n_R	Özellik
0	0	0	0	Enerji
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme
2	0	0	1	Raman yoğunluğu
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared yoğunlukları
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman yoğunlukları

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin, elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayrım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [20]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$ $E^T = 129$ $E^V = -312$ $E^J = 66$ $E^C = -0,4$ $E^X = -12$ atomik birim hartree'dir (1 hartree $H = 27,192$ eV dir) [15].

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

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

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

Homojen elektron gaz modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT’de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [15, 21]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ’e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

3.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (3.8)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT} ’ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.9)$$

olarak elde edilmiştir [31].

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [15, 23, 24, 84, 85].

3.4. Geometrik Optimizasyon

3.4.1. Minimizasyon yöntemleri

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

1. X-ışınları veri tabanları kullanmak
2. Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak
3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek
4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştür.

Bu şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir f fonksiyonu tanımlanır. Bu f fonksiyonu $x(i)$ değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer,

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

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemleri: Bu metotlar $\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0$ bağıntısını

kullandığı için birinci türev metotları olarak bilinir.

Newton- Raphson yöntemi: Bu metot $\frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir [32, 33].

3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu

Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometriyi oluşturarak başlar. Bir koordinat sisteminde atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlı olduğu sonucuna varılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak tanımlanır. Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır. Bu tanımdan yararlanılarak molekülün denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Hesaplamalarda önce aşağıdaki ifadede görülen gradyent vektörü g hesaplanır.

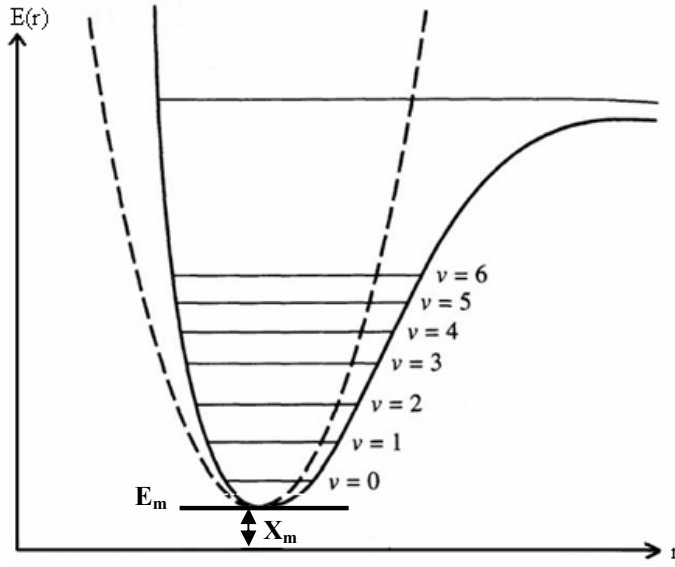
$$\langle g | = \rho = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right] \quad (3.10)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır:

$$\langle g | = [0, 0, \dots] \quad (3.11)$$

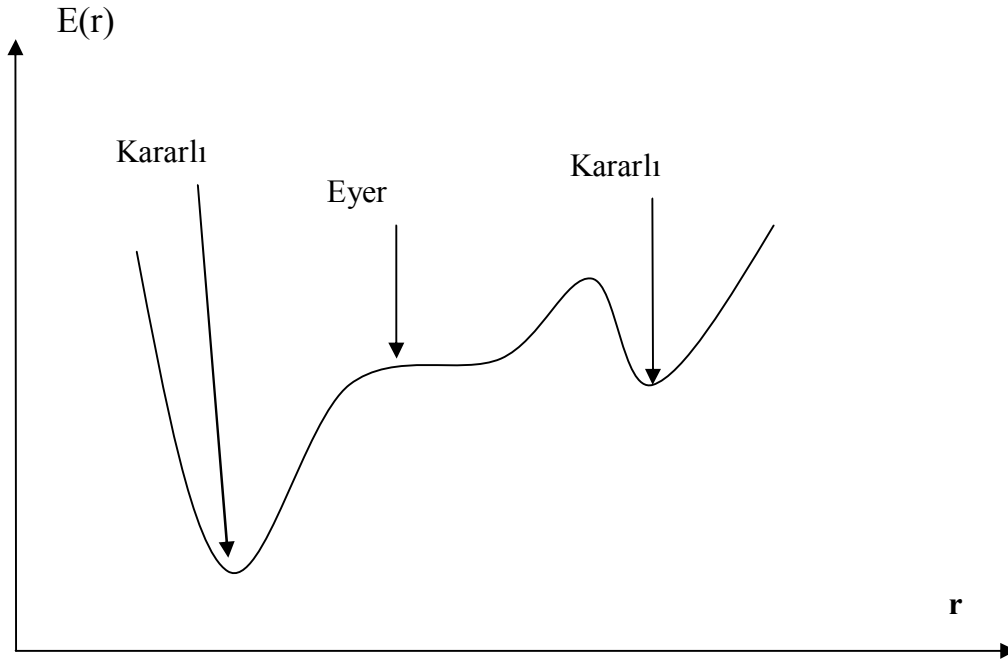
Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1’de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat X_m ile gösterilir.



Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi birçok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar, sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için birçok farklı minimum durum bulunması, molekülün farklı konfigürasyonlar karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinin bir yönünde yerel bir minimum, diğer yönden bir maksimumuna karşılık gelir. Bu tür noktalar “eyer noktaları” olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

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

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

Enerjinin atomik koordinatlarına göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise, optimizasyon tamamlanmış olur [15, 18, 22, 34]

3.5. Hesaplama Yöntemi

3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi

Bu bölümde Gaussian 03W paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı verilmiştir.

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

i. Yaklaşık bir molekül orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarını esas alır.

ii. Elektron yoğunluğu, tahmin edilen bu molekül orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

iii. Tahmin edilen enerji ifadeleri hesaplanır.

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

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2\nabla^2} - \sum \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.12)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.13)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\text{XC}} \quad (3.14)$$

i. Karakteristik denklemden ε_i ve C_{vi} hesaplanır.

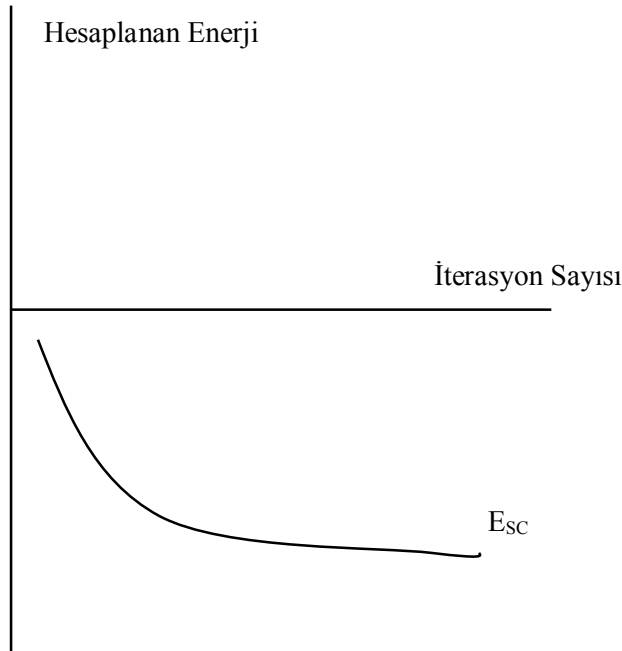
ii. Hesaplanan C_{vi} 'lerden ψ_i 'ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır. Bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{\text{core}}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{\text{XC}}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu

büyükliklerin

bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark esas kabul edilir. Bu fark belli bir değerin altına ininceye kadar devam eder. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise, hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3'de verilmiştir [21, 34]



Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

3.5.2. SQM metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [16]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotta enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [39].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [40]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [41, 42].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır[44].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.

2. Geometri optimizasyonun yapılması: Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g 'yi verir. g 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması: Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

3.6. Normal Koordinat Analizi

Normal koordinat analizi kullanılarak moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyebiliriz. Bu yöntemde;

- Molekülün nokta grubu belirlenir.
- Normal modların kaç farklı simetri türüne sahip oldukları belirlenir.
- Bu simetri türlerine ait titreşim sayıları belirlenir.
- Molekülün özelliğine göre titreşim türlerinin IR ve Raman aktiflikleri belirlenir.

3.6.1. Wilson GF metodu

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

Moleküllerin titreşimlerini incelerken birçok koordinat sistemi kullanılır. Bu titreşim koordinatları; kartezyen koordinatlar, iç koordinatlar, doğal iç koordinatlar ve normal koordinatlardan oluşur. Farklı koordinat sistemleri kullanılmasının nedenleri şunlardır.

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

N atomlu molekülün kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinatlarda,

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.15)$$

olarak yazılabilir. Kütle ağırlıklı genelleştirilmiş koordinatlar,

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad (3.16)$$

olarak verilir. Kinetik enerji ifadesi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.17)$$

şeklinde yazılır. Potansiyel enerji ise,

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (3.18)$$

biçiminde gösterilir. Moleküle ait titreşimlerin hesaplanmasında normal koordinatlar kullanılır. Bir koordinat sisteminde, yer değiştirme koordinatı (q_i), normal koordinat Q şeklinde ifade edilir. Yani,

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad (3.19)$$

olarak verilir. Bu ifadedeki normal koordinatlar

$$Q_i = Q_i^0 \sin(2\pi\nu_i t + \phi_i) \quad (3.20)$$

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

N atomlu bir molekül için $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, molekülün $3N-6$ temel titreşimi bulunur. Normal titreşimlerin her biri değerinden bağımsız olarak hesaplanır. Bir normal titreşimin nasıl hesaplandığını görelim. Başlangıç şartları ($Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 \neq 0, Q_3^0 \neq 0$) şeklinde alındığında Eş. 3.21 ifadesi;

$$q_k = B_{kl} Q_l = B_{kl} Q_l^0 \sin(2\pi\nu_l t + \phi_l) \quad (3.21)$$

$$q_k = A_{kl} \sin(2\pi\nu_l t + \phi_l) \quad (3.22)$$

şeklinde verilir. Bu titreşim modunda bütün atomlar aynı frekansta ve aynı fazda titreşir. Bu nedenle Eş. 3.21 ifadesi bütün k'lar için geçerlidir.

3.7. Toplam Enerji Dağılımı

Molekülün toplam enerji dağılımını kullanarak hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği belirlenebilir [37]. Bu kısımda moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlenmesinin nasıl yapıldığı incelenecektir.

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

$$R=LQ \quad (3.23)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade açık formda,

$$\begin{aligned} R_1 &= \ell_{11}Q_1 + \ell_{12}Q_2 + \dots + \ell_{1N}Q_N \\ R_2 &= \ell_{21}Q_1 + \ell_{22}Q_2 + \dots + \ell_{2N}Q_N \\ &\vdots \\ R_i &= \ell_{i1}Q_1 + \ell_{i2}Q_2 + \dots + \ell_{iN}Q_N \end{aligned} \quad (3.24)$$

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

$$\ell_{1N} : \ell_{2N} : \dots : \ell_{iN} \quad (3.25)$$

ifadesi ile verilir. Birbirleri ile karşılaştırıldığında genliklerinin oranı,

$$GF\ell_N = \ell_N \lambda_N \quad (3.26)$$

şeklindedir. Burada ℓ_N sütun matrisi olup, $\ell_{1N}, \ell_{2N}, \dots, \ell_{iN}$ elemanlarından oluşur ve i 'inci iç koordinatların sayısı olarak tanımlanır. Bu sütun matrisi G ve F matrisleri biliniyorsa hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = LA \quad (3.27)$$

Burada, Λ : elemanları λ değerlerini oluşturduğu bir köşegen matrisidir. Buradan ℓ_{ij} 'lerin oranları elde edilir.

$$G = LL' \quad (3.28)$$

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermemektedir [11,12].

Pulay ve Török tarafından toplam enerji dağılımının (TED) matris gösterimi şu şekilde karakterize edilmiştir.

$$[TED]_i^k = L_{ik} L'_{ik} \quad (3.29)$$

Herhangi bir k titreşim modu için $[TED]_i^k$ değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı (PED) kullanılarak da yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuçlar verdiği kabul edilmektedir [21, 38].

4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ

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

Moleküle ait temel titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin İnfrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için aşağıda verilen formülü kullanılır.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (4.1)$$

Burada,

n_i = i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h = grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

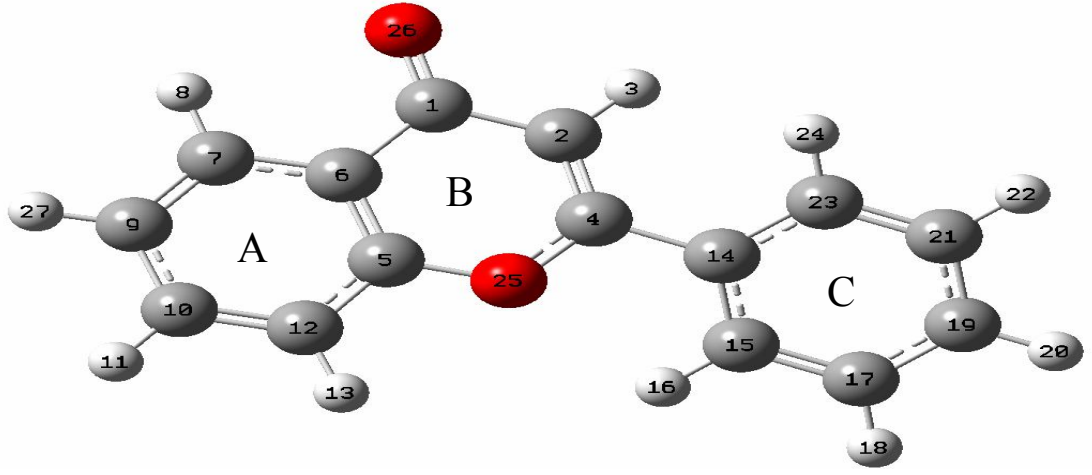
$\chi_i(s)$ = i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri'dir.

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketlerinin molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunduğunu daha önce belirtmiştik. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla, moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.

4.1. Flavone Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Flavone molekülü $C_{15}H_{10}O_2$ kapalı formülüne sahip 27 atomlu bir moleküldür. Atomlarının uzayda dağılışı Şekil 4.1'de verilmiştir. Temel titreşim modları 3N-6'dan

75 temel titreşimi vardır. Bu molekülün simetrisi incelendiğinde hiç bir simetri elemanı bulunamadığı sadece E simetriye sahiptir. Bu nedenle flavone molekülü C_1 nokta grubundadır. Molekülün tüm temel titreşimleri A simetrisine sahiptir.



Şekil 4.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Flavone molekülü $C_{15}H_{10}O_2$ kapalı formülüne sahip 27 atomlu bir moleküldür. Atomlarının uzayda dizilişi Şekil 4.1’de verilmiştir. 75 temel titreşim modu vardır. Bu nedenle flavone molekülü C_1 nokta grubundadır.

Bitkilerde azot içermeyen yaygın biyolojik doğal ürünler sınıfının herhangibir üyesidir. Flavonlar genellikle çiçeklerde, meyvelerde ve yapraklarda kırmızıdan maviye kadar renkleri sağlayan biyolojik pigmentlerdir. Bitkilerde renk verici olmanın yanı sıra flavonoidlerin, bitkilerin büyüme ve gelişmesinde; UV-B radyasyonuna karşı korunmasında; mantar önleyici bariyer oluşturmada; antimikrobiyal, böcek öldürücü ve östrojenik aktivitelerinde; bitki çoğalmasında önemli rolleri vardır. Flavonoidler ayrıca anti-mikrobiyal, böcek öldürücü ve östrojenik aktiviteler dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik özellikler gösterirler.[1.4]

Mantas ve ark. [39] flavon ve ilişkin bileşiklerin ab initio konformasyonel (uyuşumsal) analizini gerçekleştirmiştir. Bahsedilen çalışmada, konformasyonel analiz HF/STO-3G teori düzeyinde hesaplanmış ve optimize edilmiş geometrik parametreler ve titreşim spektrumları HF ile STO-3G ve 3-21G taban kümeleriyle hesaplanmıştır. Ne var ki, bahsedilen çalışmada yalnızca flavon frekanslarının değerleri verilmiştir. Waller ve ark. flavonun tek bir kristalini sentezlemiş ve yapısal olarak karakterize etmiştir [40].

Bu çalışmada HF ve DFT yaklaşımlarında flavone molekülünün hesaplama ve deneysel (IR ve Raman) spektrumlarının sonuçlarını bildirmekteyiz. Bilindiği kadarıyla, flavonenin ayrıntılı kuantum kimyasal hesaplamaları ya da titreşim spektrumları daha önce yayınlanmamıştır. Bu nedenle mevcut araştırma bu molekülün titreşim spektrumlarının tamamıyla araştırılması ve çeşitli modların daha büyük dalga sayısı kesinliğiyle tanımlanması için yapılmıştır. Ab initio, HF ve

Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) hesaplamaları bizim dalga sayısı saptamalarımızı desteklemeleri için yapılmıştır.

5.1.1. Flavone molekülünün geometrik yapısı

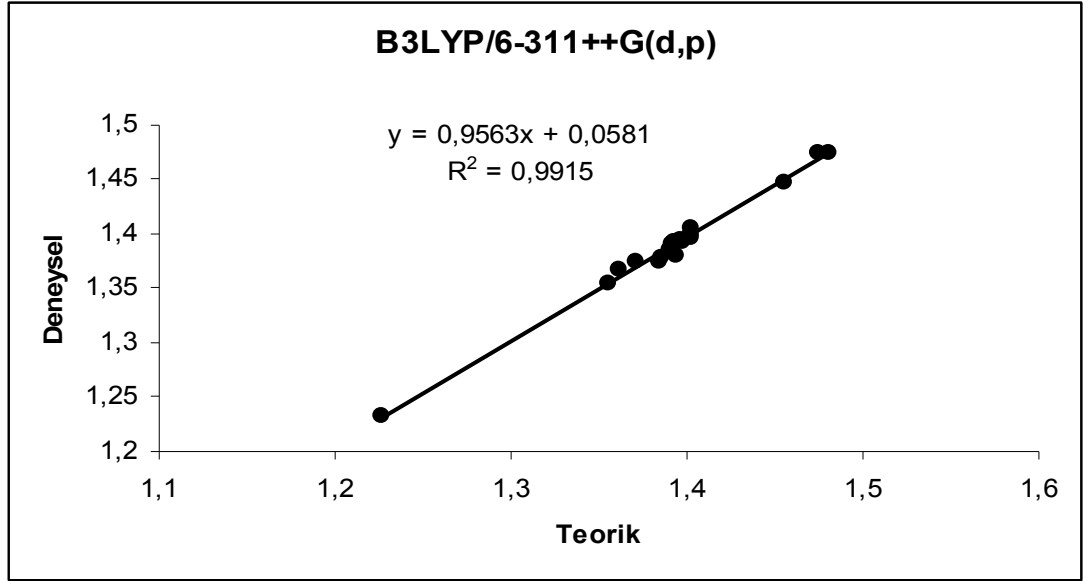
Flavone molekülünün karbon halkalarını A ve B halkaları olmak üzere iki kısma ayrılarak birbirlerine olan etkileşimi incelendi. Bu inceleme, iki halka arasındaki etkileşmesinde dihedral açıların değişimi yapılarak en uygun geometrik yapı tespit edildi. Bu iki halka arasındaki burulma 0° ile 90° değişik incelenerek torsional bariyeri belirlenerek Şekil 5.5’de verilmiştir. Flavone molekülün sonuç denge geometrisi Şekil 4.1’de verilerek atomların en kararlı uzaydaki dizilişleri belirlenmiştir. Burulma açısı için hesaplanan göreceli enerjileri ve dipol moment Şekil 5.6’de verilmiştir. Teorik hesaplamalar için HF ve B3LYP /6-31++G(d, p) yöntemleri kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Benzen halkasının döndürülmesiyle elde edilmiş düşük ve yüksek enerji bariyeri

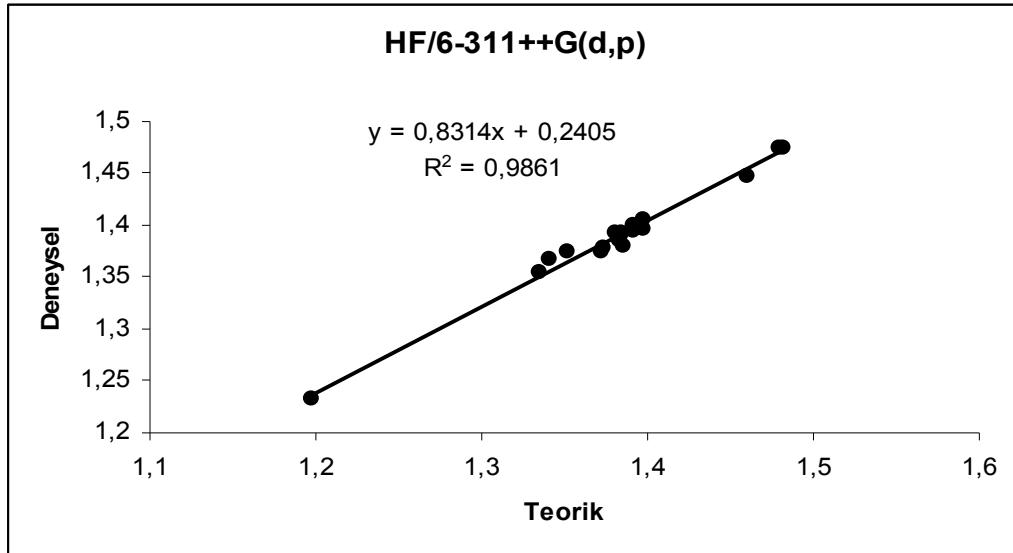
		Minimum Enerji Konformasyonu	Geçiş Durumu	
			Düşük(E_0)	Yüksek (E_{90})
Enerji (Hartree)	HF 6-31++G(d,p)	-723,624177905	723,611046659	723,607800553
	B3LYP 6-31++G(d,p)	-728,114106428	728,110468847	728,105385922
ΔE (kcal/mol)	HF 6-31++G(d,p)	0,0	8,24	10,27
	B3LYP 6-31++G(d,p)	0,0	2,28	5,47
Dipol Momenti (D)	HF 6-31++G(d,p)	0,59	0,61	0,58
	B3LYP 6-31++G(d,p)	0,60	0,58	0,56

Çizelge 5.2. Flavone molekülünün bağ uzunluğu ve bağ açıları

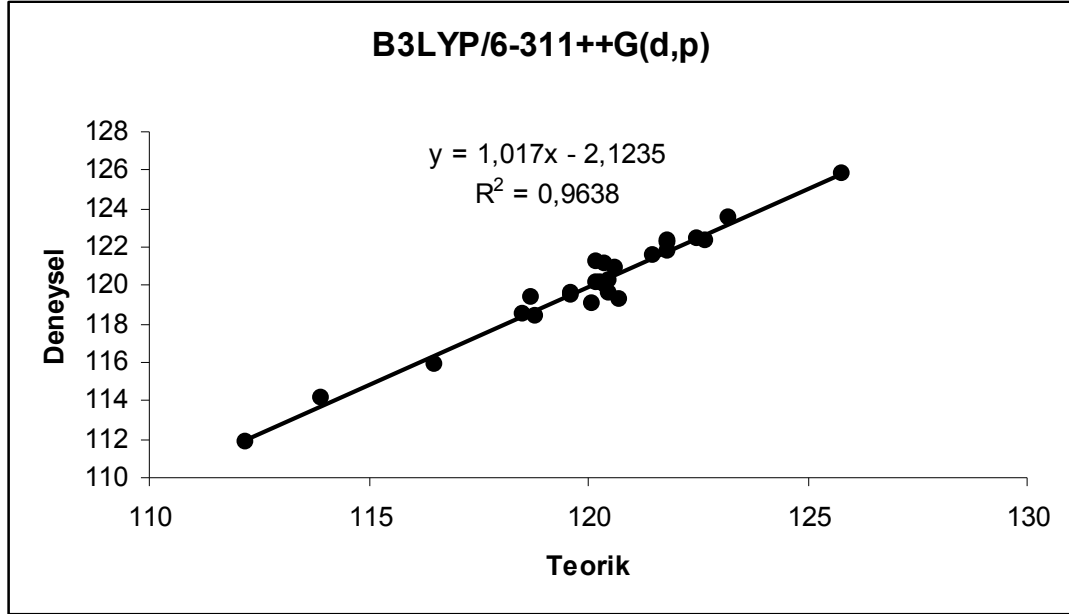
	B3LYP 6-311++G(d,p)	HF 6-311++G(d,p)	X-Işını [6]		B3LYP 6-311++G(d,p)	HF 6-311++G(d,p)	X-Işını[6]
Bağ Uzunluğu (Å)				Bağ Açısı (°)			
C ₁ -C ₂	1,455	1,460	1,448	C ₂ -C ₁ -C ₆	113,9	113,8	114,1
C ₁ -C ₆	1,481	1,479	1,475	C ₂ -C ₁ -O ₂₆	123,2	123,2	123,5
C ₁ -O ₂₆	1,226	1,197	1,232	C ₆ -C ₁ -O ₂₆	122,7	122,9	122,3
C ₂ -C ₄	1,355	1,335	1,354	C ₁ -C ₂ -C ₄	122,5	121,6	122,4
C ₄ -C ₁₄	1,475	1,482	1,475	C ₂ -C ₄ -C ₁₄	125,8	125,3	125,8
C ₄ -O ₂₅	1,361	1,341	1,367	C ₂ -C ₄ -O ₂₅	121,8	122,5	122,2
C ₅ -C ₆	1,398	1,381	1,393	C ₁₄ -C ₄ -O ₂₅	112,2	112,1	111,9
C ₅ -C ₁₂	1,396	1,391	1,395	C ₆ -C ₅ -C ₁₂	121,5	121,3	121,6
C ₅ -O ₂₅	1,371	1,352	1,374	C ₆ -C ₅ -O ₂₅	121,8	121,9	122,3
C ₆ -C ₇	1,403	1,398	1,405	C ₁₂ -C ₅ -O ₂₅	116,5	116,6	115,9
C ₇ -C ₉	1,384	1,372	1,374	C ₁ -C ₆ -C ₅	119,6	119,3	119,6
C ₉ -C ₁₀	1,403	1,398	1,397	C ₁ -C ₆ -C ₇	121,8	121,7	121,8
C ₁₀ -C ₁₂	1,386	1,374	1,379	C ₅ -C ₆ -C ₇	118,5	118,8	118,5
C ₁₄ -C ₁₅	1,402	1,391	1,400	C ₆ -C ₇ -C ₉	120,5	120,4	120,2
C ₁₄ -C ₂₃	1,403	1,391	1,399	C ₇ -C ₉ -C ₁₀	120,2	120,4	120,1
C ₁₅ -C ₁₇	1,391	1,384	1,391	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₂	120,6	120,8	120,9
C ₁₇ -C ₁₉	1,393	1,384	1,393	C ₅ -C ₁₂ -C ₁₀	118,8	118,7	118,4
C ₁₉ -C ₂₁	1,394	1,385	1,380	C ₄ -C ₁₄ -C ₁₅	120,4	120,1	121,1
C ₂₁ -C ₂₃	1,390	1,383	1,385	C ₄ -C ₁₄ -C ₂₃	120,7	120,7	119,3
				C ₁₅ -C ₁₄ -C ₂₃	118,7	119,1	119,4
				C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₇	120,4	120,3	120,0
				C ₁₅ -C ₁₇ -C ₁₉	120,3	120,2	120,1
				C ₁₇ -C ₁₉ -C ₂₁	119,6	119,7	119,5
				C ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	120,2	120,1	121,2
				C ₁₄ -C ₂₃ -C ₂₁	120,5	120,3	119,6
				C ₄ -O ₂₅ -C ₅	120,1	120,7	119,1



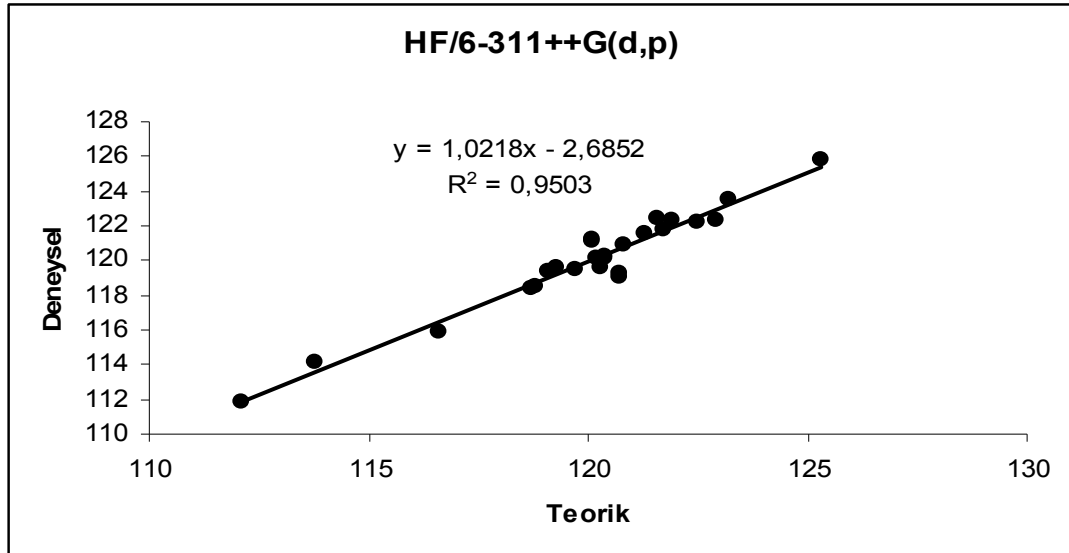
Şekil 5.1. Flavone molekülünün teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



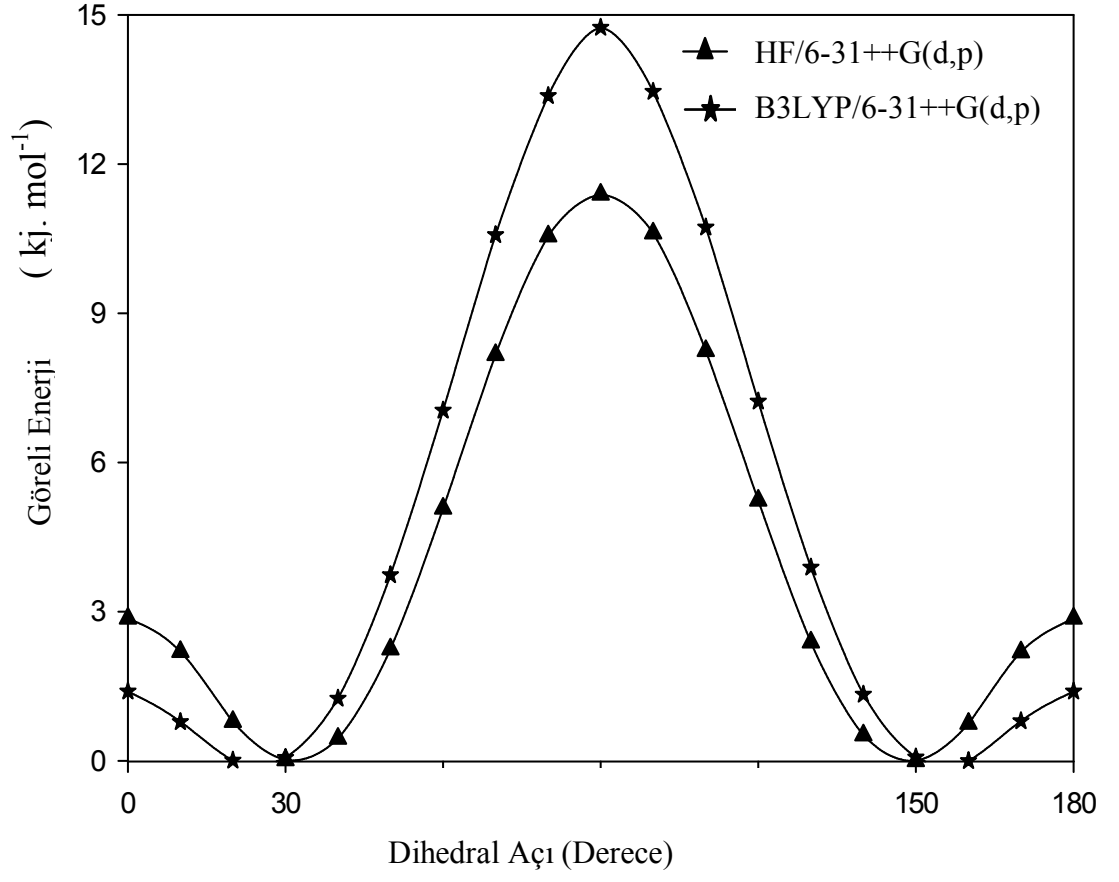
Şekil 5.2. Flavone molekülünün teorik (HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



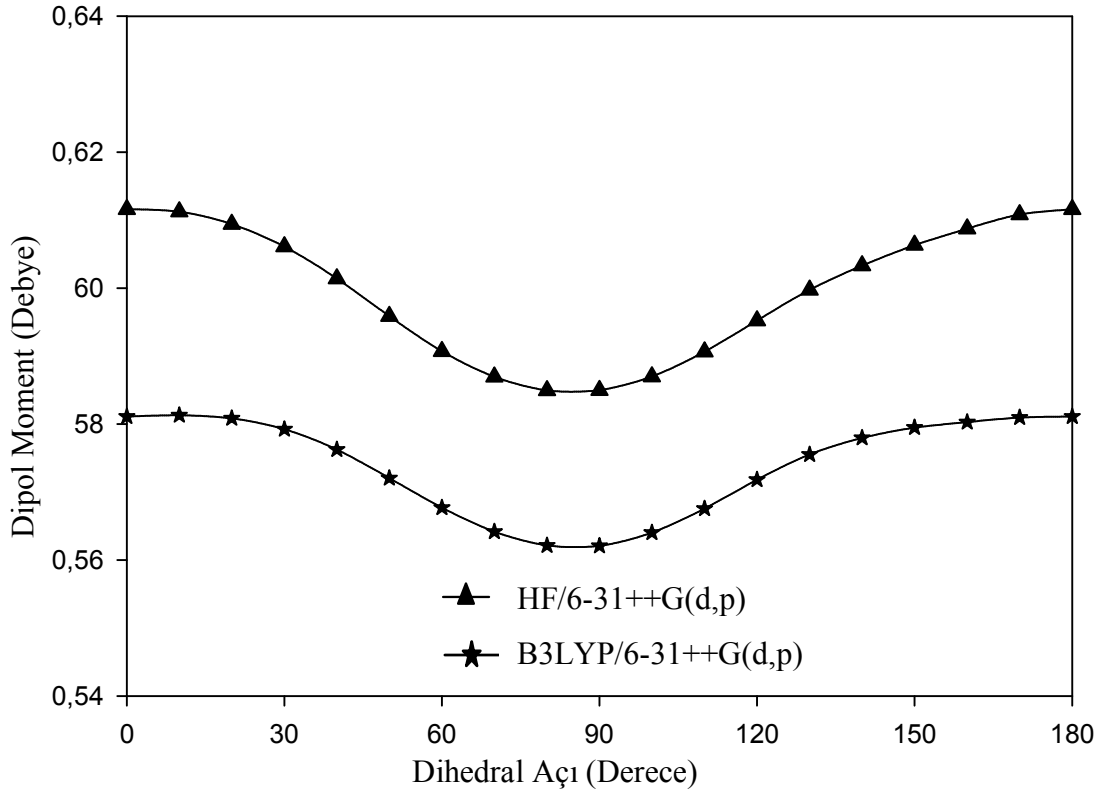
Şekil 5.3. Flavone molekülünün teorik (B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ açılarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.4. Flavone molekülünün teorik (HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel (x-Ray) bağ açılarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.5. Flavone molekülünün torsional bariyeri



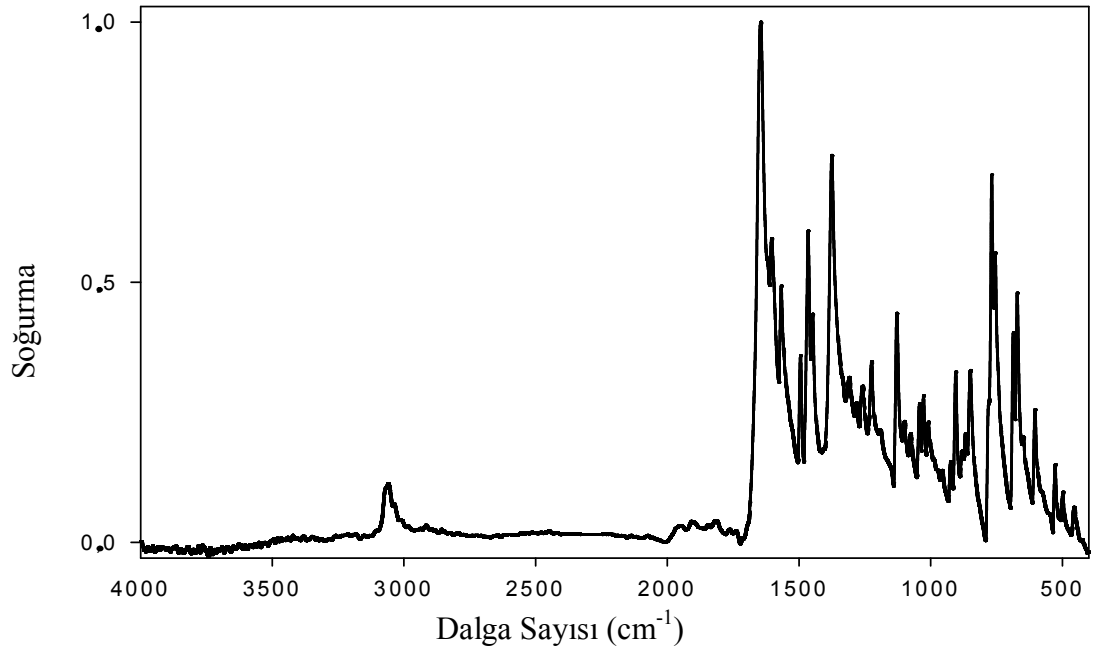
Şekil 5.6. Dihedral aç1 ve dipol moment eğrisi

5.1.2. Flavone molekülünün titreşim frekansları

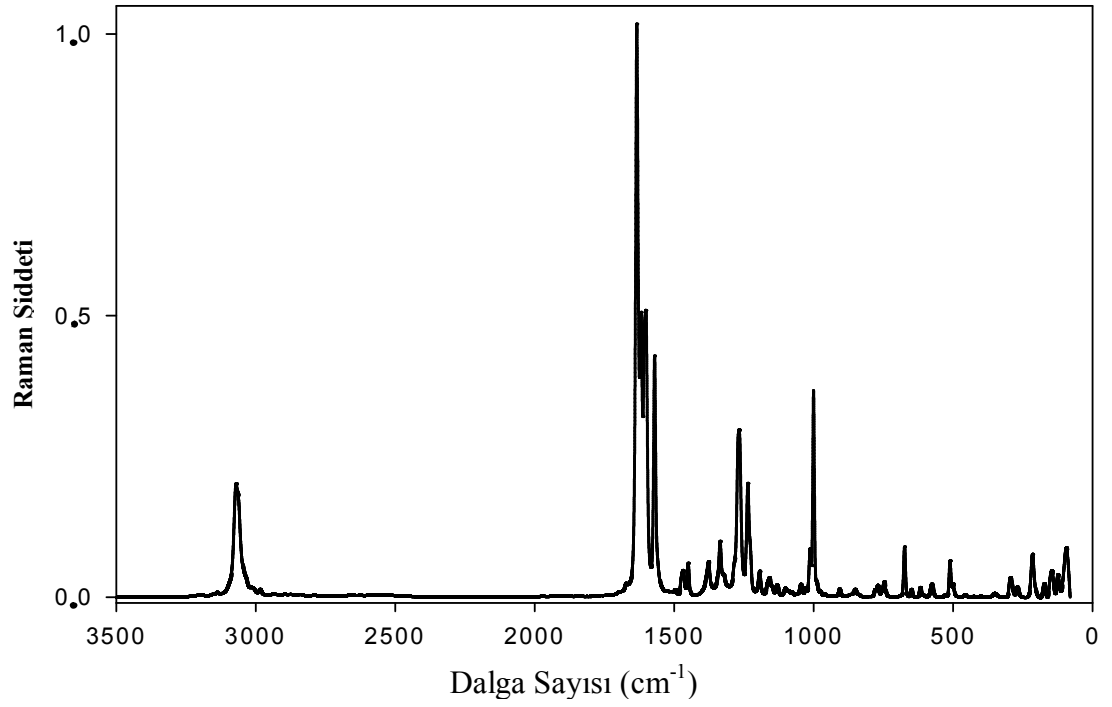
Aromatik bileşkelerde, C-H gerilme frekansları $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında düzlem içi C-H bükülme titreşimleri $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında düzlem dışı C-H bükülme titreşimi $750-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Flavone molekülünde, C-H gerilme titreşimi $3098-3151\text{ cm}^{-1}$ aralığında B3LYP / 6-311 ++ G(d,p) hesaplama metodu ile hesaplanmıştır. Bu titreşimler İnfrared spektrumunda $3040-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Benzene gurubunun 4 tane C-H gerilme titreşimi (ν_{66} , ν_{68} , ν_{70} , ν_{75}) yine aynı bölgede tahmin edilmiştir. Bu pikler deneysel olarak İnfrared spektrumunda 3040 cm^{-1} ve 3070 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Ayrıca yüksek frekans bölgesinde TED hesaplama sonuçları C-H gerilme titreşimlerinin saf modlar olduğu gösterilmiştir. Düzlem içi C-H bükülme titreşimi İnfrared spektrumunda $1079-1260\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlendi. Bu titreşimler $1079-1001\text{ cm}^{-1}$, 1129 ve 1261 cm^{-1} olarak İnfrared spektrumundan gözlendi. Düzlem dışı C-H bükülme titreşimi 769 cm^{-1} , 851 cm^{-1} ,

868 cm^{-1} , 906 cm^{-1} ve 925 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan C-H titreşimleri deneysel olarak gözlenen değerler ile oldukça uyumludur.

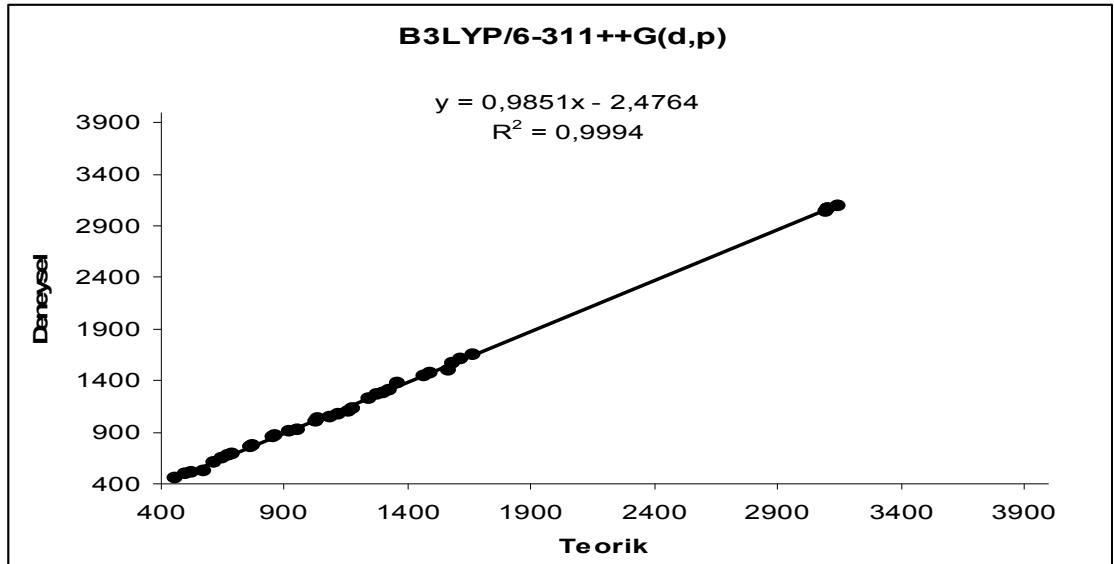
En şiddetli pik 1646 cm^{-1} (IR) ve 1633 cm^{-1} (Raman) olarak gözlenen C=O gerilme titreşimidir. Temel CC=O bükülme modu ise 606 cm^{-1} (IR) ve 616 cm^{-1} (Raman) deneysel olarak gözlenmiştir. Bu pik 599 cm^{-1} olarak B3LYP / 6-311 ++ G(d,p) hesaplama metodu ile tahmin edilmiştir. Flavonin CC halka gerilme titreşimleri 1606 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Flavone diğer CC gerilme modları 1569 cm^{-1} - 1011 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



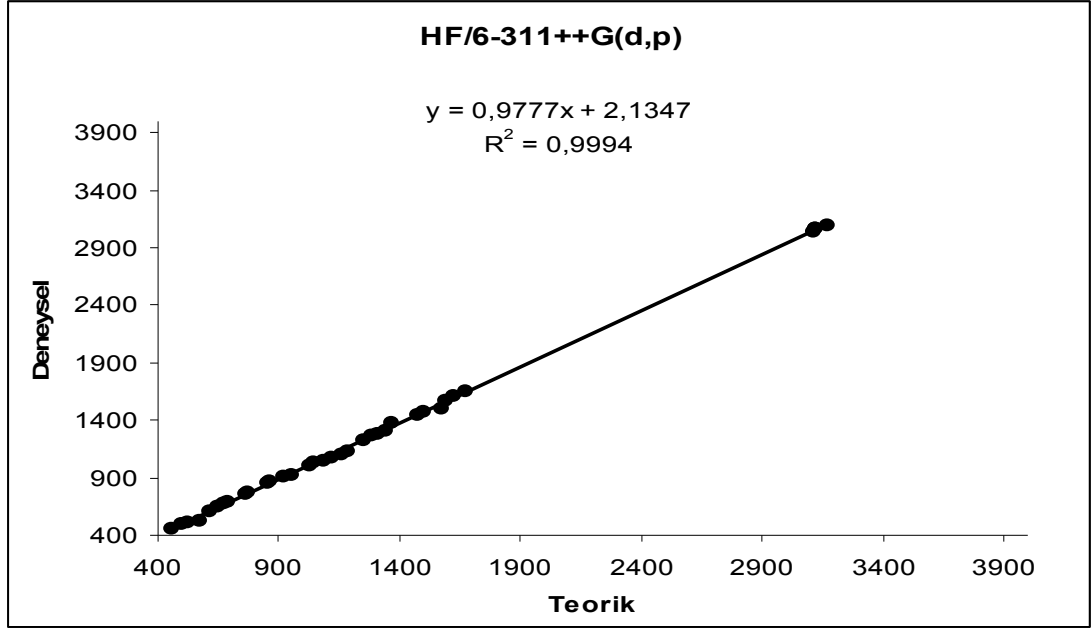
Şekil 5.7. Flavone molekülünün İnfrared spekturumu



Şekil 5.8. Flavone molekülünün Raman spekturumu



Şekil 5.9. Flavone molekülünün teorik(B3LYP/6-311++G(d,p)) ve deneysel olarak gözlenen titreşim frekanslarının korelasyon grafiği



Şekil 5.10. Flavone molekülünün teorik(HF/6-311++G(d,p)) ve deneysel olarak gözlenen titreşim frekanslarının korelasyon grafiği

Çizelge 5.3. Flavone molekülünü deneysel ve teorik titreşimleri

	B3LYP/6-311++G(d,p)				B3LYP 6-31++G(d,p)					Deneysel IR.	Deneysel RA	Enerji Dağılımı(>%)
	Frek. ^a	Frek. ^b	IR ^c .	RA ^f .	Frek. ^a	Frek. ^c	Ra [5]	SERS [5]	Gaz fazı [6]			
v ₁	34	33	0,09	0,06	33	32				-		Γ _{CCCO} (50) Γ _{CCCC} (42)
v ₂	57	56	0,07	4,85	58	57				-		Γ _{CCCC} (39) Γ _{COCC} (27)
v ₃	102	100	0,07	0,08	103	100				-	94 m	δ _{CCC} (33) δ _{CCO} (20)
v ₄	119	116	0,52	0,10	122	119				-	123 w	Γ _{CCCO} (36) Γ _{CCCC} (28)
v ₅	154	151	0,08	0,46	157	153				-	144 w	Γ _{CCCC} (33) Γ _{COCC} (25)
v ₆	202	198	0,30	0,02	205	200				-	215 m	Γ _{CCCC} (33) Γ _{CCCO} (30)
v ₇	264	258	0,29	0,34	264	258				-		δ _{CCC} (23) ν _{CC} (16) δ _{CCO} (15) ν _{CO} (10)
v ₈	281	275	0,01	63,69	283	276				-	267 w	Γ _{CCCO} (13) ν _{CC} (10)
v ₉	294	288	0,60	24,56	294	288	295			-	294 w	δ _{CCC} (25) δ _{CCO} (16)
v ₁₀	347	339	0,97	0,78	347	339		346		-		δ _{CCC} (35) δ _{CCO} (24)
v ₁₁	410	401	0,03	13,01	412	403				-		Γ _{CCCC} (65) Γ _{CCCH} (34) (P)
v ₁₂	434	425	0,06	2,24	436	426				-		Γ _{CCCC} (43) Γ _{CCCH} (19)
v ₁₃	468	458	0,77	3,58	469	459		449		457 vw	454 vw	Γ _{CCCH} (30) Γ _{CCCC} (21) (P)
v ₁₄	504	493	0,52	3,57	503	492				-		δ _{CCC} (32) δ _{CCH} (10) δ _{CCO} (13) δ _{COC} (12)
v ₁₅	514	503	0,46	1,49	514	503	501			500 vw	498 vw	δ _{CCC} (25) ν _{CC} (22) δ _{CCO} (18)
v ₁₆	535	523	0,96	3,61	538	526	511			509	510 m	Γ _{CCCC} (25) Γ _{CCCH} (25) Γ _{CCCO} (15)
v ₁₇	588	575	0,15	17,53	586	573		520		529 w	527 w	δ _{CCH} (28) δ _{CCC} (14)
v ₁₈	613	599	2,76	35,24	612	598				-		δ _{CCO} (32) δ _{CCC} (14)
v ₁₉	633	619	0,04	41,74	631	617	621	614		606 m	616 w	δ _{CCC} (58) (P) δ _{CCH} (20)

Çizelge 5.3. (Devam) Flavone molekülünü deneysel ve teorik titreşimleri

V ₂₀	663	649	0,32	65,82	663	648	652			650 w	649 vw	$\Gamma_{CCCC} (13) \Gamma_{CCCO} (13) \Gamma_{COCC} (11) \Gamma_{CCCC} (11) (P)$
V ₂₁	685	670	2,47	20,36	684	669				-		$\Gamma_{CCCC} (24) \Gamma_{CCCO} (18)$
V ₂₂	686	671	0,83	0,21	684	669	675	680		673 m	674 m	$\delta_{CCC} (15) (P)$
V ₂₃	703	687	6,26	7,45	702	686				687 m		$\Gamma_{CCCH} (55) \Gamma_{CCCC} (33) (P)$
V ₂₄	754	737	0,88	3,75	755	738				-		$\delta_{CCC} (41) \delta_{CCC} (12)$
V ₂₅	768	751	3,26	33,53	765	748				-		$\Gamma_{CCCH} (33) \Gamma_{CCCC} (24) \Gamma_{CCCO} (16)$
V ₂₆	783	766	17,36	5,80	783	766		746	755	756 m	745	$\Gamma_{CCCH} (38) \Gamma_{CCCH} (15) (P)$
V ₂₇	789	772	0,55	2,17	788	771				769 s	768	$\Gamma_{CCCH} (22) \Gamma_{CCCH} (19)$
V ₂₈	853	835	0,43	4,02	855	837				-		$\Gamma_{CCCH} (93) (P)$
V ₂₉	860	841	2,02	5,89	860	841		838		-		$\delta_{CCC} (28) \nu_{OC} (15) (P)$
V ₃₀	873	854	3,35	50,73	874	855	856			851 m	850 vw	$\Gamma_{CCCO} (41) \Gamma_{CCCH} (33)$
V ₃₁	882	862	0,50	1,62	884	864				868 w		$\Gamma_{CCCH} (45) \Gamma_{HCCH} (17) \Gamma_{OCCH} (17)$
V ₃₂	920	900	3,54	65,77	919	899				-		$\delta_{OCC} (15) \delta_{COCC} (12) \delta_{CCC} (10) \nu_{OC} (11) \nu_{CC} (10) (P)$
V ₃₃	942	921	0,30	69,54	942	921				906 m	904 w	$\Gamma_{CCCH} (57) \Gamma_{HCCH} (32) (P)$
V ₃₄	979	957	0,26	100	979	957		929		925 vw		$\Gamma_{HCCH} (48) \Gamma_{CCCH} (37)$
V ₃₅	991	969	0,08	48,29	989	967				-		$\Gamma_{HCCH} (53) (P) \Gamma_{CCCH} (33) (P)$
V ₃₆	1003	981	0,03	0,95	1005	983				-		$\Gamma_{HCCH} (60) \Gamma_{CCCH} (29)$
V ₃₇	1008	986	0,02	1,37	1008	986				-		$\Gamma_{HCCH} (77) (P)$
V ₃₈	1016	993	0,32	2,73	1014	992				-		$\nu_{CC} (40) (P) \delta_{CCC} (40) (P)$
V ₃₉	1031	1009	1,50	2,84	1035	1013				-		$\nu_{CC} (46) \nu_{OC} (17) (P)$
V ₄₀	1049	1026	3,27	3,03	1052	1029	1002	1005		1011 w	1000 s	$\nu_{CC} (33) (P) \nu_{CC} (20) \delta_{CCH} (15) (P)$
V ₄₁	1063	1040	3,07	3,20	1067	1044	1013			1029 m	1012 m	$\nu_{OC} (20) \nu_{CC} (19) (P)$
V ₄₂	1108	1084	1,87	0,65	1110	1086	1048			1044 m	1044 vw	$\nu_{CC} (36) \delta_{CCH} (27) (P)$
V ₄₃	1109	1085	0,05	5,70	1111	1086						$\delta_{CCH} (35) \nu_{CC} (19)$

Çizelge 5.3. (Devam) Flavone molekülünü deneysel ve teorik titreşimleri

V ₄₄	1147	1122	7,98	1,89	1149	1124		1098		1079 w		δ_{CCH} (44) ν_{CC} (37)
V ₄₅	1174	1148	0,03	1,73	1177	1151						δ_{CCH} (71) ν_{CC} (16)
V ₄₆	1186	1160	0,03	0,06	1188	1162	1100			1101 m	1100 vw	δ_{CCH} (74) (P) ν_{CC} (15) (P)
V ₄₇	1208	1182	2,22	4,85	1211	1184	1143			1129 s	1131 vw	δ_{CCH} (75) (P) ν_{CC} (15) (P)
V ₄₈	1235	1208	7,24	0,08	1246	1219	1162	1170		-	1160 vw	ν_{OC} (39) ν_{CC} (27) δ_{CCH} (15)
V ₄₉	1253	1225	0,60	0,10	1257	1230	1195			-	1191 w	δ_{CCH} (28) ν_{CC} (22) (P) ν_{CC} (R-P) (18)
V ₅₀	1273	1245	4,44	0,46	1278	1250	1235	1244		1226 m	1235 s	δ_{CCH} (47) ν_{CC} (12) (P)
V ₅₁	1307	1278	1,00	0,02	1313	1284	1270	1256		1260 m	1266 s	δ_{CCH} (29) ν_{CC} (26) (P)
V ₅₂	1330	1301	10,06	0,34	1339	1310				1283 w		ν_{CC} (44) (P)
V ₅₃	1355	1325	3,02	63,69	1365	1335				-		ν_{CC} (31) ν_{CC} (24) (P) δ_{CCH} (25) (P)
V ₅₄	1359	1329	0,76	24,56	1372	1342	1336	1322		1311 w	1334 m	ν_{CC} (45) δ_{CCH} (28) (P)
V ₅₅	1386	1356	65,23	0,78	1397	1366	1377	1359		1376 s	1374 w	ν_{CC} (21) ν_{CO} (18) δ_{CCH} (11)
V ₅₆	1478	1445	3,93	13,01	1483	1450				-		δ_{CCH} (52) ν_{CC} (29)
V ₅₇	1492	1459	19,66	2,24	1498	1465				-		δ_{CCH} (39) ν_{CC} (28)
V ₅₈	1501	1468	0,63	3,58	1507	1474	1452	1403		1449 m	1449 w	δ_{CCH} (51) ν_{CC} (35)
V ₅₉	1525	1491	2,77	3,57	1531	1497	1470		1474	1466 s	1469 w	δ_{CCH} (60) (P) ν_{CC} (29)
V ₆₀	1604	1568	8,84	1,49	1612	1576			1495	1495 s		ν_{CC} (64)
V ₆₁	1616	1580	0,81	3,61	1624	1588	1570	1556		1569 m	1571 s	ν_{CC} (48) (P) ν_{CC} (19) (P)
V ₆₂	1642	1606	0,07	17,53	1650	1614				-		ν_{CC} (60) (P) δ_{CCH} (15)
V ₆₃	1643	1607	11,42	35,24	1651	1615				-		ν_{CC} (59)
V ₆₄	1654	1618	18,50	41,74	1662	1626	1603	1603	1653	1606 m	1602 s	ν_{CC} (64)
V ₆₅	1704	1666	100	65,82	1712	1675	1634	1636	1683	1646 vs	1633 vs	ν_{CO} (77)
V ₆₆	3168	3098	0,08	20,36	3185	3115			3025	3040 vw		ν_{CH} (99) (P)
V ₆₇	3173	3103	0,54	0,21	3191	3121				3059 s		ν_{CH} (100)

Çizelge 5.3. (Devam) Flavone molekülünü deneysel ve teorik titreşimleri

v ₆₈	3178	3108	1,28	7,45	3195	3125	3075	2929		3070 vw	3069 s	υCH (97) (P)
v ₆₉	3186	3116	1,51	3,75	3204	3134				-		υCH (98)
v ₇₀	3188	3118	3,31	33,53	3205	3135				-		υ _{CH} (97) (P)
v ₇₁	3197	3126	1,66	5,80	3214	3144				-		υ _{CH} (94)
v ₇₂	3198	3127	0,62	2,17	3216	3145				-		υ _{CH} (99)
v ₇₃	3202	3131	1,83	4,02	3219	3149				-		υ _{CH} (99)
v ₇₄	3209	3139	0,62	5,89	3226	3155						υ _{CH} (98) (P)
v ₇₅	3222	3151	0,22	50,73	3242	3171			3095	3100 vw	3135 vw	υ _{CH} (97)

P: fenil (C halka), R: A ve B halka, υ: gerilme, δ: aç bükölme, Γ: burulma, vs: çok şiddetli; s:şiddetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf; ^a skala faktörsüz; ^b skala faktörlü 0.8900; ^c skalafaktörlü 0.9781.

KAYNAKLAR

1. Woodward, L.A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, **Oxford**, 21-77 (1972).
2. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, New York, 1-100 (1971).
3. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed. ", **Longman**, London, 50-60 (1971).
4. E. Middleton Jr., C. Kandaswami and T. C. Theoharides, **Pharmacological reviews**, 52 (4),673 (2000).
5. İnternet: Kimyasal Teknik Veri tabanı Sitesi "FLAVONES"
<http://chemicaland21.com/fc/FLAVONES.htm>, (2009)
6. T. Teslova, C. Corredor, R. Livingstone, T. Spataru, R. L. Birke, J. R. Lombardi, M. V. Canamares and M. Leona, **Journal of Raman Spectroscopy**, 38, 802 (2007).
7. Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarendon press, **Oxford**, 25-70(1985).
8. Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", **Longman**, London, 5-82 (1983).
9. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2 nd ed." **Wiley**, London, 27-64 (1971).
10. Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of İnfrared and Raman Vibrational Spectra", **Mc Graw Hill**, NewYork, 2-92 (1955).

11. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5 th ed. ", **Wiley**, New York, 7-51 (1997).
12. Rao, C., "Chemical Application of İnfrared Spectroscopy", **Academic Pres Inc.**, NewYork, 50-85 (1963).
13. Gans, P., "Vibrating Molecules", **Chapman and Hall**, London, 18-59 (1971).
14. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde 130 edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması", **Gazi University Journal of Science**, 16(1): 27-35 (2003).
15. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", **John Wiley and Sons Inc.**, NewYork, 5-67 (1999).
16. Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", **Molecular Physic**, 17(2): 197-204 (1969).
17. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., **International Journal of Quantum Chemistry Symposium**, 13: 225 (1979)
18. Pulay, P., "Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry", by K. P. Lawley 11nd ed., **John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 (1987).
19. Cramer, C. J., "Essentials of Computational Chemistry", **John Wiley & Sons**, University of Minnesota, 70-98 (2002).
20. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", **Oxford University Press**, New York, 240-254 (1997).

21. Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, **Wiley-VCH**, Amsterdam, 40-90 (2000).
22. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-45 (2000).
23. Gill, P. M. W., “DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry”, **John Wiley&Sons**, New York, 80-105 (1996).
24. Parr, R.G., Yang, W., “Density Functional Theory”, **Oxford University Press**, England, 60-101 (1989).
25. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, **Physical Review**, 136 (3B): 864-871 (1964).
26. Kohn, W., Sham, L. J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects”, **Physical Review**, 140 (4A): 1113 -1138 (1965).
27. Becke, A. D., “Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior”, **Physical Review** , A 38(6): 3098-3100 (1988). 131
28. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, **Canadian Journal of Physics**, 58(8): 1200-1211 (1980).
29. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density”, **Physical Review**, B 37(2): 785-789 (1988).

30. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., “Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr”, *Chemical Physics Letter*, 157(3): 200-206 (1989).
31. Becke, A. D., “Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange”, *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652 (1993).
32. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., “Molecular Modelling, 2nd ed. ”, *Wiley-VCH*, 18-78 (2003).
33. Leach, A. E., “Molecular modelling principles and applications”, *Paerson Education Limited*, England, 455-501 (2001).
34. Csizmadia, G. L., “Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity”, Ed. by Ögretir, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers*, USA, 15-74 (1981).
35. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., “Ab initio molecular orbital theory”, *Wiley-Interscience*, New York, 55-80 (1986).
36. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., “Molecular Vibrations the Theory İnfrared and Raman Vibrational Spectra”, *McGraw Hill*, NewYork, 2-92 (1995).
37. Arslan, H., “p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin termel davranışlarının incelenmesi ve normal koordinat analizi”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 29-32 (1998).
38. Keresztury, G., Jalsovszky, G., “An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution”, *Journal of Molecular Structure*, 10 (2): 304-305 (1971).

39. Mantas, E. Deretey, F. H. Ferretti, M. Estrada, I. G. Csizmadia, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 504,77, (2000).
40. M. P. Waller, D. E. Hibbs, J. Overgaard, J. R. Hanrahan and T. W. Hambley, *Acta Crystallographica Section E*, 59,767, (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TÜRK, Mustafa
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.01.1966 Yahyalı
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 490 82 21
 Faks : 0 (312) 294 58 77
 e-mail : mturk@dpt.gov.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	1989
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	1989
Lise	Yahyagazi Lisesi	1983

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1990-2004	Gemlik Gübre Sanayi A.Ş.	Programcı,Teknik Uzman
2004-	Devlet Planlama Teşkilatı	Programcı

Yabancı Dil

İngilizce