



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MLCl₂ [M=Ni, Cu, Zn; L= 2-AMİNOASETANİLİT] BİLEŞİKLERİNİN
YAPI VE TİTREŞİM PARAMETRELERİNİN DFT METODLARI İLE
İNCELENMESİ

Mahmut Temel ZEYTİNELİ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
HAZİRAN-2015



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MLCl₂ [M=Ni, Cu, Zn; L= 2-AMİNOASETANİLİT] BİLEŞİKLERİNİN
YAPI VE TİTREŞİM PARAMETRELERİNİN DFT METODLARI İLE
İNCELENMESİ**

Mahmut Temel ZEYTİNELİ

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
HAZİRAN-2015**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MLCl₂ [M=Ni, Cu, Zn; L= 2-AMİNOASETANİLİT] BİLEŞİKLERİNİN YAPI
VE TİTREŞİM PARAMETRELERİNİN DFT METODLARI İLE
İNCELENMESİ**

Mahmut Temel ZEYTİNELİ
FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd. Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ danışmanlığında hazırlanan bu tez 10/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ
Başkan


Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Hacı Mustafa ÇAKMAK
Üye

Kod No: 834

Doç. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 336

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

10.06.2015

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Mahmut Temel ZEYTİNELİ

ÖZET

MLCl₂ [M=Ni, Cu, Zn; L= 2-AMİNOASETANİLİT] BİLEŞİKLERİNİN YAPI VE TİTREŞİM PARAMETRELERİNİN DFT METODLARI İLE İNCELENMESİ

MLCl₂ kompleksinde bir asetanilit türevi olan L=2-aminoasetanilit ve metal olarak Ni(II), Cu(II), Zn(II) kullanıldı. Donör-akseptör MLCl₂ komplekslerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ve karma baz setleri kullanılarak elektronik yapısı ve titreşim spektroskopisi çalışmaları Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapıldı. Teorik olarak modellenen sistemin titreşimsel işaretlemeleri ve Toplam Enerji Dağılımı (TED); Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik Metodlar (SQM) kullanılarak elde edildi. Hesaplanan polarizebilite, birinci derece hiperpolarizebilite ve ilgili özellikler analiz edildi. Molekül üzerindeki yük dağılımı moleküler elektrostatik potansiyel haritası ile gösterildi. Sonuç olarak bu moleküllerin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları mevcut deneysel verilerle karşılaştırıldı.

2015, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: 2-Aminoasetanilit, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Infrared Spektrumu, Raman Spektrumu, MEP, NLO.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDIES OF STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PARAMETERS OF $MLCl_2$ [M= Ni, Cu, Zn; L= 2-AMINOACETANILIDE] COMPOUNDS USING DFT METHODS

A derivative of acetanilide, L=2-aminoacetanilide, was used for the $MLCl_2$ complexes [M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)]. Electronic structure and vibrational spectroscopic studies of the $MLCl_2$ donor-acceptor complex have been investigated with the aid of density functional theory with hybrid basis sets by using Gaussian 09W program package. Vibrational assignments and Total Energy Distributions (TED) for a set of theoretical model systems have been obtained by using the Scaled Quantum Mechanical (SQM) methods. The calculated polarizability, first order hyperpolarizability, related properties of the compounds were analyzed. The charge distribution of the title compounds were visualized by the Map of molecular electrostatic potential. Finally, geometric parameters and vibrational frequencies were compared with available experimental data.

2015, 79 pages

Key Words: 2-Aminoacetanilide, Density Functional Theory, Infrared Spectrum, Raman Spectrum, MEP, NLO.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın seçimi planlaması yürütülmesi süresince bilgi birikimi ve yardımları ile beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen saygıdeğer Hocam Yrd. Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmada yer alan nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA Kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Gaussian 09 programının kullanımına izin verdiği için Gazi Üniversitesi'ne teşekkür ederim

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her durumda yanımda olup bana güç veren eşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	5
3.1. Gaussian 09W, Gauss View 5.0.....	5
3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	5
3.2.1. Molekül Titreşimleri	5
3.2.2. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi	9
3.2.3. İnfrared Soğurma (Klasik Kuram)	10
3.2.4. İnfrared Soğurma (Kuantum Mekaniksel)	11
3.3. Raman Spektroskopisi.....	12
3.3.1. Klasik kuram	12
3.3.2. Kuantum kuramı	13
3.4. Karşılıklı Dışlama Kuralı	15
3.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	15
3.6. Moleküler Titreşim Türleri	16
3.6.1. Gerilme titreşimi	16
3.6.2. Açık bükülme titreşimleri	17
3.6.3. Burulma titreşimi (Torsion)	17
3.6.4. Düzlem dışı açı bükülmesi titreşimi	17
3.7. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi	18
3.7.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar ..	19
3.7.2. Moleküler mekanik yöntemler	19
3.7.3. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler	20
3.8. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	22
3.8.1. Nükleer çekim fonksiyoneli	24
3.8.2. Coulomb fonksiyoneli	25
3.8.3. Hartree kinetik fonksiyoneli.....	25
3.8.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli.....	25
3.8.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli.....	26
3.8.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli.....	26
3.8.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli.....	28
3.8.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli.....	28
3.8.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	29
3.9. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti.....	30
3.10. Geometrik Optimizasyon	34
3.11. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF).....	37
3.12. Normal Koordinat Analizi	42
3.12.1 Wilson GF metodu	42
3.12.2. Toplam enerji dağılımı (TED)	47

3.13. SQM Metodu.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	52
4.1. 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Yapı Parametrelerinin İncelenmesi.....	53
4.2 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Non-Lineer Optik özelliklerinin İncelenmesi.....	56
4.3. 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası	57
4.4. Titreşimsel Analiz	59
4.4.1. 2-Aminoasetanilit Molekülünün Titreşim Frekanslarının Analizi ve İşaretlenmesi.....	59
4.4.2. Deneysel Çalışma	61
4.4.3. Metal Komplekslerinin Titreşim Frekanslarının Analizi ve İşaretlenmesi.....	62
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67
EKLER.....	68
EK 1. Çalışmada Yapılan Yayın	68
EK 2. Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler	69
EK 3. Amsd, $\text{Ni}(\text{Amsd})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{amsd})\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{amsd})\text{Cl}_2$ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm^{-1}) ve TED dağılımı.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Amsd molekülünün yapısı..	2
Şekil 1.2.	Ni (Amsd)Cl ₂ Molekülünün yapısı	2
Şekil 1.3.	Cu(Amsd)Cl ₂ Molekülünün yapısı	2
Şekil 1.4.	Zn(Amsd)Cl ₂ Molekülünün yapısı.....	2
Şekil 3.1.	Bir elektromanyetik dalganın elektriksel ve manyetik bileşenleri.....	6
Şekil 3.2.	İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim, dönü geçişleri	9
Şekil 3.3.	Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi	14
Şekil 3.4.	Raman spektrumu enerji diyagramı	14
Şekil 3.5.	Temel titreşim türleri	18
Şekil 3.6.	İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	35
Şekil 3.7.	İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....	36
Şekil 3.8.	SCF yönteminde enerjinin yakınsaması	41
Şekil 4.1.	Amsd.....	53
Şekil 4.2.	Ni (Amsd)Cl ₂	53
Şekil 4.3.	Cu(Amsd)Cl ₂	53
Şekil 4.4.	Zn(Amsd)Cl ₂	53
Şekil 4.5.	Amsd-mep	58
Şekil 4.6.	Ni(Amsd)Cl ₂ -mep	58
Şekil 4.7.	Cu(Amsd)Cl ₂ -mep	58
Şekil 4.8.	Zn(Amsd)Cl ₂ -mep	58
Şekil 4.9.	Amsd molekülünün deneysel ve hesaplanan IR Spektrumu.....	59
Şekil 4.10.	Amsd molekülünün deneysel ve hesaplanan Raman Spektrumu	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri..	6
Çizelge 3.2.	Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler	19
Çizelge 4.1.a.	Bileşiklerin optimize yapı parametreleri; Bağ Uzunluğu (Å).....	54
Çizelge 4.1.b.	Bileşiklerin optimize yapı parametreleri; Bağ Açısı (°).....	55
Çizelge 4.2	Amsd ve metal komplekslerinin hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizibilite sonuçları	56
Çizelge 4.3.	Hesaplanan ve deneysel titreşim frekanslarının spektral bölgelere göre RMS değerleri..	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^X	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^T	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
E_{TF27}^T	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	Nükleer çekim enerjisi
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen

V	Potansiyel enerji
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_α	α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_β	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
ϕ_μ	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
α_{ort}	Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
ν	Titreşim kuantum sayısı
E_T	Toplam enerji
E_{elek}	Elektronik enerji
$E_{dön}$	Dönme enerjisi
E_{tit}	Titreşim enerjisi
χ	Anharmoniklik katsayısı
β	Hiperpolarizebilite katsayısı
α	Polarizebilite katsayısı
a.u.	Atomik sabit
ν	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma titreşimi (torsion)

KISALTMALAR

<i>B3LYP</i>	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
<i>DFT</i>	Yoğunluk fonksiyonel teoremi
<i>ESR</i>	Elektron Spin Rezonans
<i>GAUSSIAN 09W</i>	Gaussian 09W paket programı
<i>HF</i>	Hartree-Fock metodu
<i>IR</i>	Infrared (Kızılötesi)
<i>MP₂</i>	2. mertebeden Möller-Plesset teorisi
<i>NMR</i>	Nükleer Manyetik Rezonans
<i>NQR</i>	Nükleer Quadropol Rezonans

1. GİRİŞ

Asetanilit, ağrı kesici (analjezik) ve ateş düşürücü (antipiretik) özellikleri bulunan ilk anilin türevidir ve hızlı bir şekilde medikal uygulamaya girmiştir (Bosshard ve ark., 1995). Ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip bir ilaç etken madde (parasetamol) olarak insan vücudunda metabolize olduğu tespit edilmiştir (Ledoux ve ark., 1997). Fakat kabul edilemeyen toksin etkileri ortaya çıktığından, asetanilit tek başına ilaç olarak kullanılamaz. Asetanilit kelimesi, geçen 35 yılda 200 den fazla bilimsel makalenin başlığında kullanılmıştır. Genel olarak şu konularda çalışmalar yapılmıştır: *i.* kristal asetanilit ve spektroskopik analizleri *ii.* asetanilit türevlerinin herbisit özellikleri, *iii.* karışımlarının termodinamik özellikleri (Chemla ve Zyss, 1987).

Asetanilit, asetik asit ve anilin yapılarından oluşur. Aseton, kloroform, eter, sıcak su alkolde çözünen gliserol ve benzen; Asetanilit, kokusuz, beyaz pul katı veya kristal toz halindedir. Erime noktası 114°C ve kaynama noktası 304°C dir.

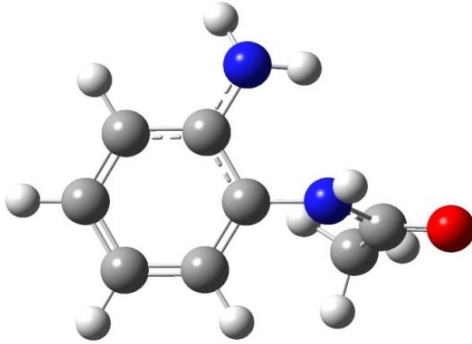
Bu çalışmada asetanilit'in türevi olan 2-aminoasetanilit (Amsd) ligantının (Şekil 1.1) MCl_2 ($M=Ni, Cu, Zn$) tuzları ile yapmış olduğu kompleks moleküllerinin yapısal parametreleri, titreşim frekansları ve lineer olmayan optik özellikleri Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) programı yardımıyla hesaplanmıştır. Moleküllerin en kararlı yapıları Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3, Şekil 1.4'de sırasıyla gösterilmektedir. Bu çalışmadaki hesaplamalar MPW1PW91 iop(3/76=0572004280) hibrit metodu, int=grid=125590 ve gen kullanılarak; C ve H: 6-31+g(d,p), N: 6-31+g(2d), O: cc-pvqz, Cl: 6-31g(2df) ve metal atomları için: sddall ve sdd baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

İlk olarak molekül modelleme yardımıyla ligantın, daha sonra da 2-aminoasetanilit ligantı ve metal tuzlarıyla oluşturulan kompleks moleküllerinin en kararlı konformerleri tespit edildi. Bu konformerlerin geometrik yapıları optimize edildi. Elde edilen en düşük enerjili yapılarının (Şekil 1.1.-1.4.) geometrik parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ile bu titreşim frekanslarına ait Infrared ve Raman şiddetleri Gaussian09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Deneysel olarak elde edilen IR ve Raman spektrumları kullanılarak Ölçeklenmiş Kuantum Mekanik Metodu ve SQM paket programı ile titreşimlerin toplam enerji dağılımı (TED) hesaplanmış, işaretlemeler yapılmıştır. Hesaplanan

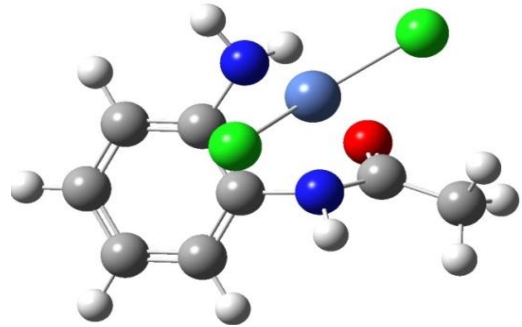
titreşim frekansları ve deneysel veriler karşılaştırılarak RMS değerleri hesaplanmış ve toplam RMS değeri 8.01 olarak elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, incelenen moleküllere benzer asetanilit ve türevlerinin literatürde lineer olmayan optik (NLO) özelliklerinin rapor edilmiş olması (Sajan ve ark., 2006; Abraham ve ark., 2008; Gnanasambandan ve ark., 2014) ve bileşiklerin optik, fotonik özellikli malzeme potansiyeline sahip olması nedeni ile optiksel özelliklerinin araştırılması hedeflendi. Bu çalışmaların ışığında, 2-aminoasetanilit ve kompleks bileşiklerinin birinci derece polar ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmış ve kıyaslanan üre molekülüne göre yüksek hiperpolarizebiliteye sahip olduğu belirlenmiştir.

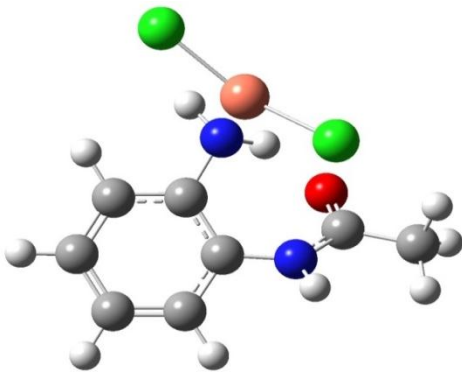
Aşağıda en düşük enerjili halleri verilen (Şekil 1.1.-1.4.) bileşiklerin elektron yoğunluğunun molekül üzerindeki dağılımını gösteren moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) çizilerek (Şekil 4.5.-4.8.); negatif-pozitif bölgeler 3 boyutlu olarak görüldü, bileşiklerin hangi bölgesinin elektrostatik alanının daha güçlü elektron ilgisine sahip olduğu belirlendi ve sonuçlar yorumlandı.



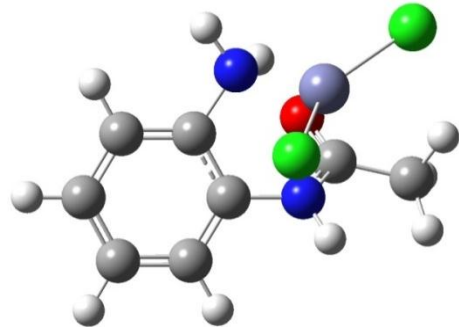
Şekil 1.1. Amsd molekülü



Şekil 1.2. Ni(Amsd)Cl₂ molekülü



Şekil 1.3. Cu(Amsd)Cl₂ molekülü



Şekil 1.4. Zn(Amsd)Cl₂ molekülü

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Binoy ve ark. (2006), asetanilit molekülünün yapısı, mulliken yükleri ve titreşim frekansları ile ilgili Hartre Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel teorilerini kullanarak hesaplamalı çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada; yoğunluk fonksiyonel teorisi ile asetanilit molekülünün düzlemsel yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

Sajan ve ark. (2006) ve Abraham ve ark. (2008) p-amino asetanilit molekülünü yoğunluk fonksiyonel teorisi ve B3LYP/6-311G(d,p) setini kullanarak infrared soğurma, Raman ve SERS spekturumları ile analiz etmişlerdir. Elektrik dipol momenti, birinci derece hiperpolarizebilite (β) değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada da molekülün düzlemsel yapıda, ikincil amid grubunun fenil grubuna göre bükülmüş olduğu görülmüştür. Çalışmada bu molekülün üre molekülünden 30 kat fazla hiperpolarizebilite özelliğine sahip olduğu hesaplanmıştır.

Cabezas ve ark. (2011), acetanilit molekülünün FT-mikrodalga spektroskopi çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada yapı detaylı olarak aydınlatılmıştır. Asetamitin molekülünün cis konformerindeki acetanilit grubu ile fenil halkasının düzlemlerinin birbirine dik olduğu tespit edilmiştir. Deneysel yapı parametreleri MP2/6-311++G(d,p) metot ve baz seti kullanılarak hesaplanan parametrelerle karşılaştırılarak molekülün cis ve trans yapısı detaylı bir şekilde aydınlatılmıştır.

Gnanasambandan ve ark. (2014), p-nitroasetanilit molekülünün teorik ve deneysel olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak geometrik yapısı, titreşim spektroskopisi, HOMO-LUMO enerjileri, lineer olmayan optik özellikleri ve NMR kimyasal kaymaları hesaplanmıştır. Bu çalışmada da incelenen molekülün iyi non-lineer özelliklere sahip ve üre molekülünden 32 kat büyük değere sahip olduğu bulunmuştur. Temel titreşim kipleri SQM hesabı ile toplam enerji dağılımına göre işaretlenmiştir. FT-IR ve FT-Raman spektrumları kaydedilerek işaretlemelerle detaylı olarak karşılaştırılmış ve tüm titreşim modları aydınlatılmıştır. Molekülün elektrostatik potansiyel yüzey haritası çizilerek hesaplanmış, grafiği verilmiş ve ligantın hangi bölgesinin elektrostatik alanının daha güçlü elektron ilgisine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bildiğimiz kadarıyla şimdiye kadar yapılan çalışmalarda 2-aminoasetanilit molekülünün metal klorür tuzları ile oluşturulan komplekslerinin deneysel ve teorik

olarak yapısal ve titreşimsel çalışması yapılmamıştır. Oluşturulan moleküllerin yapılarının ve titreşim kiplerinin detaylı incelenmesinin literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bileşiklerin daha önce elektrostatik patansiyel haritalarının oluşturulmamış olması ve lineer olmayan optiksel özelliklerinin hesaplanmamış olması nedeni ile moleküllerin bu özellikleri aydınlatılacak ve bu çalışmada incelenecektir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Gaussian 09W, Gauss View 5.0

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Gaussian 09W programı sayesinde atom ve moleküllerin enerjilerini, yapı parametrelerini, enerjiye bağlı titreşim frekanslarını, kuvvet sabitlerini, dipol momentlerini, termokimyasal özelliklerini, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjilerini hesaplayabiliriz. Bu özellikleri gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında bulabiliriz. Bu çalışma gaz fazında gerçekleştirilmiştir. GaussView programı, Gaussian 09 programına göndereceğimiz başlangıç dosyalarını hazırlamamıza yardımcı olan ve Gaussian sonuç dosyalarını grafiksel olarak incelemek için tasarlanmış bir programdır. (Frisch ve ark., 2009) GaussView ve Gaussian programları kullanıcılarına 3 ana fayda sağlar.

Birincisi; molekülü gözümüzde canlandırmamızda yardımcı olur. GaussView, büyük molekülleri dahi hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Bu moleküllere basit bilgisayar faresi hareketleriyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemleri yapabiliriz. İkincisi; GaussView, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metotların kompleks başlangıç dosyalarını hazırlar. Son olarak; GaussView grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian sonuçlarını gözden geçirmemizi sağlar. Bu sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Moleküler yapının optimize edilmesi,
- Moleküler orbitaller, atomik yükler,
- Elektrostatik potansiyel enerjisi hesaplanması,
- Titreşim frekanslarına karşılık gelen normal modların gösterimi,
- IR, Raman, NMR ve diğer spektrumlar .

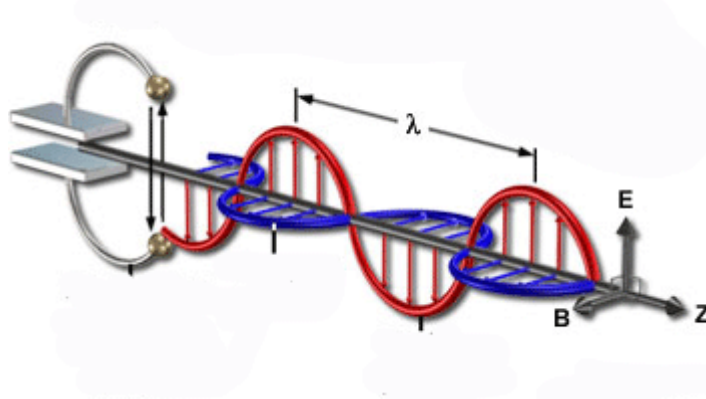
3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi

3.2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceler ve molekül yapısının belirlenmesinde kullanılır. Molekülün

yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar hakkında bilgiler verir (Woodward, 1972).

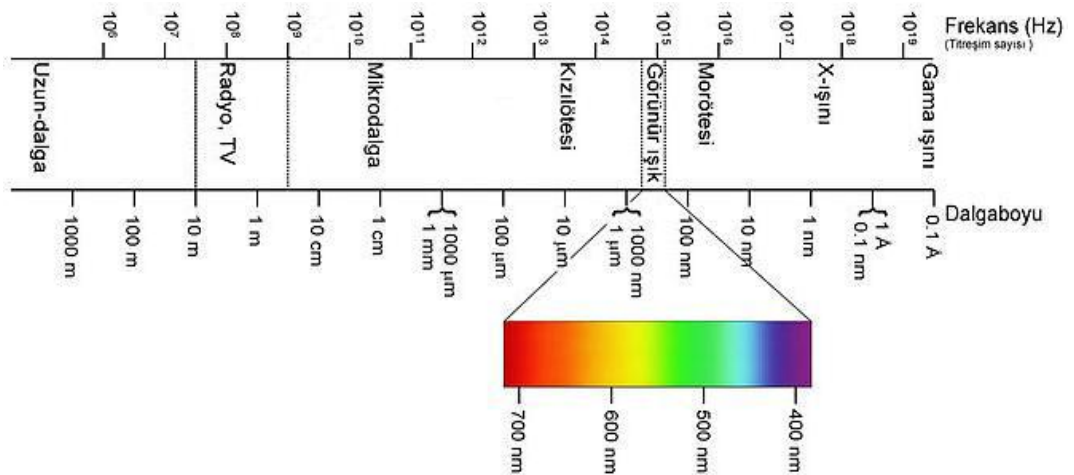
Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ($\vec{E}$) ve manyetik alanı ($\vec{B}$) vardır. Elektromanyetik dalgaların enine dalgalar olmasından dolayı elektrik ve manyetik alan bileşenleri dalganın yayılma doğrultusuna diktir. Şekil 2.1’de elektromanyetik dalganın bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bir elektromanyetik dalganın elektriksel ve manyetik bileşenleri

Elektromanyetik dalganın, maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Çizelge 3.1) (Chang, 1983).

Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri



Radyo dalgaları bölgesi: Yüklü parçacıklar olan elektron ve çekirdeğin spinleri manyetik dipol oluşturur. Bu bölgede çekirdeğin spin manyetik momenti ile

elektromanyetik dalganın manyetik alanının etkileşmesi incelenir. Bu bölgede NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) ve NQR (Nükleer Quadropol Rezonans) spektrumları oluşur.

Mikrodalga bölgesi: Molekülün dönmesi bu bölgede incelenir. Mikrodalga bölgesinde dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu meydana gelir. Bu bölgede spin manyetik momentini ile çekirdeğin manyetik momentinin etkileşmesi incelenir. Bu bölge ESR(Elektron Spin Rezonans) spektrumlarını içerir.

Infrared bölgesi: Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşiği ile molekülün dipol momentinin etkileşmesi suretiyle moleküllerin dönme ve titreşimleri bu bölgede incelenir.

Görünür veya morötesi bölgesi: Bu bölgede elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların yer değiştirmesi bu bölgede incelenir. Ayrıca bu bölgedeki tek frekanslı bir ışınla Raman Saçılma olayı oluşturulabilir. Raman bandları bu bölgede belirir fakat moleküllerin dönme ve titreşimleri hakkında bilgi verir.

X-ışınları bölgesi: Bu bölgedeki spektroskop türü X-ışınları spektroskopisi olarak adlandırılır. Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur.

Serbest bir molekülün kuantum mekaniksel toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen, 1971). Bu durumda bir molekülün kuantum mekaniksel toplam enerjisi, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan *elektronik enerji*, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan *titreşim enerjisi*, molekülün dönmesinden kaynaklanan *dönü enerjisi* olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Dolayısı ile bir molekülün kuantum mekaniksel toplam enerjisini,

$$E_T = E_{tit} + E_{dön} + E_{elek} \quad (3.1)$$

“Eş.(3.1)” deki gibi ifade edebiliriz.

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta\varepsilon_{toplam} = \Delta\varepsilon_{elek} + \Delta\varepsilon_{tit} + \Delta\varepsilon_{dön} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (3.2)$$

“Eş.(3.2)” olarak yazıldığında bu değişimlerin birbirine göre oranları;

$$\Delta\varepsilon_{elek} \cong \Delta\varepsilon_{tit} \times 10^3 \cong \Delta\varepsilon_{dön} \times 10^6 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (3.3)$$

“Eş.(3.3)” deki gibi yazılabilir (Banwell 1983).

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 infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100µm-1µm dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Molekülün titreşim enerjisi;

$$E_t = hV\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - hV\chi\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (3.4)$$

dır. “Eş.(3.4)” deki gibi sağındaki ilk ifade harmonik katkı, ikinci ifade ise anharmonik katkıdır. Burada, ν titreşim kuantum sayısı ve χ anharmonik katsayısıdır.

$\nu = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine,

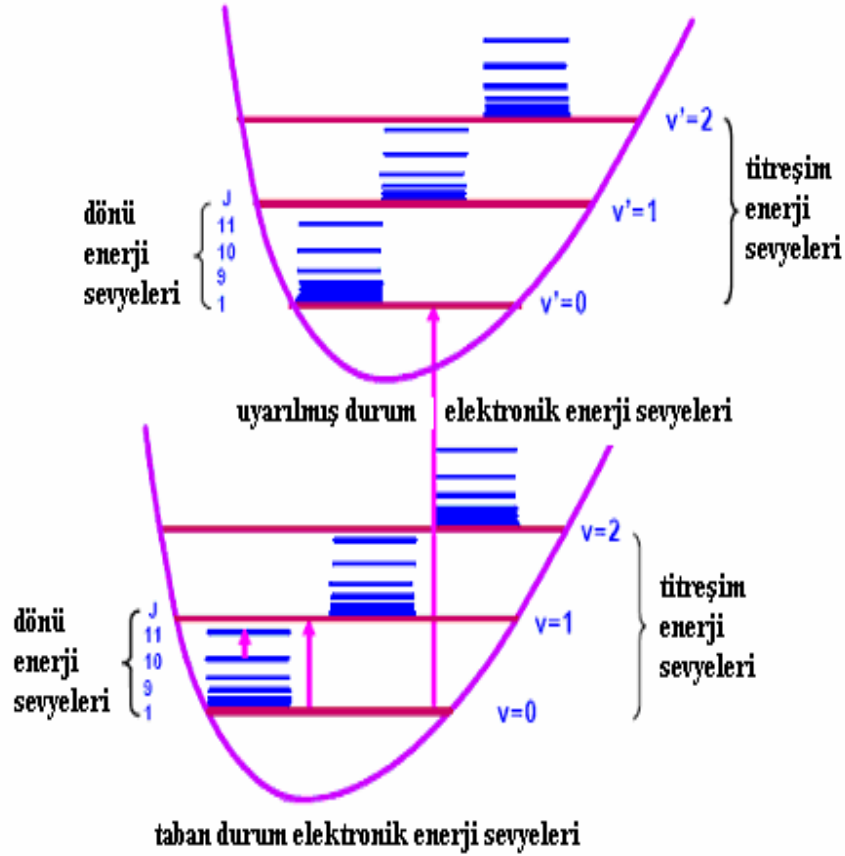
$\nu \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelir.

$\nu: 0 \rightarrow 1$ geçişlerine temel geçiş,

$\nu: 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$ geçişlerine üstton geçişler denir.

$\nu: 1 \rightarrow 2$; geçişine karşılık gelen spektrum bandına ise sıcak band adı verilir.

İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi J dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi artar. Aynı zamanda ν titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır.



Şekil 3.2. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim, dönü geçişleri

Bu enerji seviyelerindeki soğurulan elektromanyetik ışınının frekans bölgesine bağlı olarak spektroskopi dalları ortaya çıkmıştır. Eğer soğurma bir titreşim enerji seviyesinden diğer bir titreşim enerji seviyesine geçişte oluyorsa, elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine karşılık gelir ve spektroskopi dallarından infrared spektroskopisi ile incelenir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir.

3.2.2 İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi

1905 de W.Coblentz tarafından sistematik olarak kullanılmaya başlandı. İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışınların moleküller gruplar tarafından absorblanmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. Dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre, yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır (Chang 1971).

1.Yakın Infrared: Bu bölgede, molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. 12800-4000 cm⁻¹ dalga boyu arasındadır.

2.Orta Infrared: Genellikle moleküllerin titreşimleri bu bölgededir. 4000-200 cm⁻¹ dalga boyu arasındadır. Temel titreşimler genellikle bu bölgeye düşerler. Bu sebeple spektroskopide en çok kullanılan bölgedir. Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmalıdır.

3.Uzak Infrared: Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. 200-10 cm⁻¹ dalga boyu arasındadır. Düşük frekanslardaki titreşimleri veya dönmeleri dedekte etmek güç olduğundan uzak infrared kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. İnfrared soğurması klasik ve kuantum kuramına göre iki şekilde açıklanabilir.

3.2.3 İnfrared soğurma (klasik kuram)

Klasik elektrodinamiğe göre moleküle ait bir titreşim bandının infrared spektroskopisinde gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün elektriksel dipol momentini Kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z gibi üç bileşenli bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir ve bu titreşimin spektrumu infrared bölgesine düşer.

Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre, titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında, Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (3.5)$$

“Eş.(3.5)” deki gibi olduğu görülür.

Burada toplam alınmıştır. Küçük genlikle salınımlar için, $\vec{\mu}$ ’nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right\}_0 \varphi_k \quad (3.6)$$

“Eş.(3.6)” deki gibi yazılabilir.

Klasik teoriye göre, titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişiminin sıfırdan farklı olmasıdır (Bransden 1998).

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \varphi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (3.7)$$

3.2.4. İnfrared soğurma (Kuantum mekaniksel)

Kuantum mekaniğine göre (n) ve (m) dalga fonksiyonları ile belirtilen taban ve uyarılmış iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ısınımın soğrulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Chang 1971).

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.8)$$

; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$;

Taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$; hacim elemanı,

$\vec{\mu}$; elektrik dipol moment operatörü,

“Eş.2.6”, “Eş.2.8” de yerine konursa;

$$\vec{\mu} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} \varphi_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.9)$$

“Eş.(3.9)” elde edilir.

Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

k=p dikkate alınır, temel m düzeyinden n düzeyine geçişi “Eş.3.9” ifadesinde dikkate alırsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_p} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^{(n)} \varphi_p \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.10)$$

IR Spektroskopisinde molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment varsa, yani $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0$ ise, o titreşim IR de gözlenir. Buna infrared gözlem (aktiflik) şartı denir.

3.3. Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir. Saçılma, gelen fotonun moleküle çarparak 3600 de küresel olarak yayınlanmasıdır. Raman olayı iki şekilde incelenir.

3.3.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, örnek moleküller üzerine enerjili foton gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla, maddenin (+) ve (-) yük merkezleri etkileşir. Molekülde başlangıçta bir dipol moment yoksa dış alanın etkisiyle bir dipol moment oluşur. Molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri (yani bir dipol moment) mevcut ise bu dipol moment uygulanan elektrik alan etkisiyle indüklenir. Bu etkileşme:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.11)$$

“Eş.(3.11)” şeklinde bir bağıntı ile verilir. : Elektrik dipol moment vektörü, Elektrik alan vektörü, Kutuplanma yatkınlığı (polarizabilitesi). Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir.

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.12)$$

Eğer molekülün titreşimi (veya dönmesi) sırasında α değişiyorsa, bu katsayının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right)_0 \varphi^2 + \dots \quad (3.13)$$

“Eş.(3.13)” olur. Burada α_e denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, φ ise bir titreşim koordinatıdır. Eğer molekül frekansıyla titreşiyorsa, φ ’nun kendisi zamanın fonksiyonudur ve şu şekilde yazılabilir;

$$\varphi = \varphi_0 \sin(2\pi \nu_{tit} t) \quad (3.14)$$

“Eş (3.14)” şeklinde ifade edilir. Gönderilen elektromanyetik dalganın titreşim frekansı ise,
elektrik alan ifadesi;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.15)$$

“Eş.(3.15)” şeklindedir. Küçük titreşimler için Taylor ifadesindeki ilk iki terimi alıp “Eş.(3.11)” de yerine koyarak işlem yaptığımızda;

$$\mu = \left[\alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi_0 \sin(2\pi\nu_{it} t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.16)$$

olarak yazılır.

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A-B) - \cos(A+B)] \quad (3.17)$$

Yukarıdaki trigonometrik özdeşliği kullanırsak eğer;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 E_0 \varphi_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t) - \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t)] \quad (3.18)$$

“Eş.(3.18)” İfadesini elde ederiz. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, cosinüslü ilk terim Stokes saçılmasına, kosinüslü ikinci terim anti-Stokes saçılmasına, karşılık gelir. Bir titreşimin Raman’da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı; molekülün titreşimi esnasında değişen bir kutuplanma yatkınlığının (polarizibilite) olmasıdır.

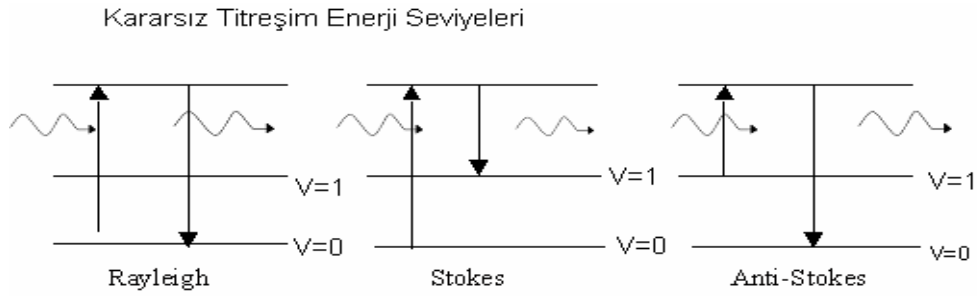
Yani;

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad \text{olmalıdır.}$$

3.3.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniksel kuram, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek kristal üzerine frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Esnek çarpışma sırasında, enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi olur. (Rayleigh saçılması). Esnek olmayan çarpışmada ise madde molekülleri ile ışın fotonu arasında enerji alış

verişi olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Saçılan fotonun frekansı ile verilir. Buna Raman Saçılması denir.



Şekil 3.3. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi (Banwell, 1983)

Molekül taban enerji durumunda iken $h\nu_0$ enerjili fotonlarla uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçiş yapar. Üst kararsız titreşim enerji düzeyindeki molekül $h(\nu_0 - \nu_{it})$ enerjili foton yayınlayarak $\nu = 1$ uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Bu olaya *Stokes saçılması* denir. Molekül taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *Rayleigh saçılması* denir. Molekül önce birinci uyarılmış enerji düzeyinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_{it})$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna *anti-Stokes saçılması* denir (Woodward, 1972).

$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$\nu = \nu_0 - \nu_{vib} \langle \nu_0$	$\nu = \nu_0$	$\nu' = \nu_0 + \nu_{vib} \rangle \nu_0$
Stokes	Rayleigh	Anti - Stokes

Şekil 3.4. Raman spektrumu enerji diyagramı

Boltzmann dağılımına göre; oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, bir üst uyarılmış enerji düzeyindeki molekül sayısından fazla olduğundan, Stokes Saçılmaları, anti-Stokes Saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle de Raman Spektroskopisinde Stokes çizgileri gözlenir.

3.4. Karşılıklı Dışlama Kuralı

Bir molekül i simetri merkezine sahipse Infrared'de gözlenen titreşimleri Raman'da, Raman'da gözlenen titreşimleri de Infrared'de gözlenmez. Bu “karşılıklı dışlama kuralı”(rule of mutual exclusion) olarak bilinir (Banwell, 1983). Bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Molekülün Infrared ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilir.

Raman ve IR Spektroskopileri, bazen molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bazen de aynı titreşimleri verirler. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler (Nakamoto, 1997).

3.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, çekirdek ve elektron hareketini birbirinden ayırır. Bu yaklaşım çok atomlu moleküllere uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi basit bir şekilde incelenemez. Çekirdeklerin yerlerinde sabit kaldığı, yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık olarak incelenebilir. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır (Bransden 1998).

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal titreşimler denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca ötelenme ve ağırlık merkezinden geçen üç eksen boyunca dönme (lineer moleküllerde iki) serbestlik derecelerini çıkarırsak, molekülün $3N-6$ (lineer molekül için $3N-5$) temel titreşim serbestlik derecesi kalır (Brand 1959). Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülmesi (lineer ise $2N-4$) temel titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin

herhangi bir titreşim hareketi, $3N-6$ temel titreşiminden bir veya bir kaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir.

Boltzman olasılık dağılımına göre; moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandlar birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($\nu: 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Daha önce bahsedildiği gibi; ($\nu: 1 \rightarrow 2$) geçişlerine sıcak band, ($\nu: 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$) geçişlerine ise üstton geçişler denir. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür.

Üsttonlar, birleşim ve fark bandların şiddetleri temel titreşimlere göre oldukça küçüktür. Bu bandların şiddetleri rezonans olayı ile artabilir. Rezonans olayı, iki titreşim modunun titreşim frekansları birbirine çok yakın ise ve her iki modda aynı simetri türünde ise gerçekleşebilir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üstton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. CO₂ molekülünün Raman Spektrumunda rezonans olayının gerçekleştiği Fermi tarafından bulunmuştur. Bu nedenle bir temel titreşim ile bir üstton arasındaki rezonans olayına “Fermi Rezonansı” denir.

3.6. Moleküler Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dörde ayrılır. Bu titreşimler aşağıda açıklanmış olup frekans sıralaması;

$\nu_{asimetrik} > \nu_{simetrik} > \delta_{sallanma} > \delta_{makaslama} > \delta_{dalgalanma} > \delta_{kıvrıma} > \delta_{burulma}$ şeklindedir (Baranska, 1987).

3.6.1. Gerilme titreşimi (ν)

Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denilir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalma (asimetrik gerilme) yada bunun tam

tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Şekil 3.5.a'da gerilme titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.6.2. Açı bükülme titreşimleri (δ)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri ρ ile gösterilir. Şekil 3.5.b,c,d'de gerilme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.

a) *Makaslama (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir.

b) *Sallanma (Rocking)*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının α değeri değişmez kalır. ρ_r ile gösterilir. Açı bükülmesinin özel bir durumudur.

c) *Dalgalanma*: Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemedir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denilir.

d) *Kıvrırma (Twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Bağlardan biri ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir, t ile gösterilir.

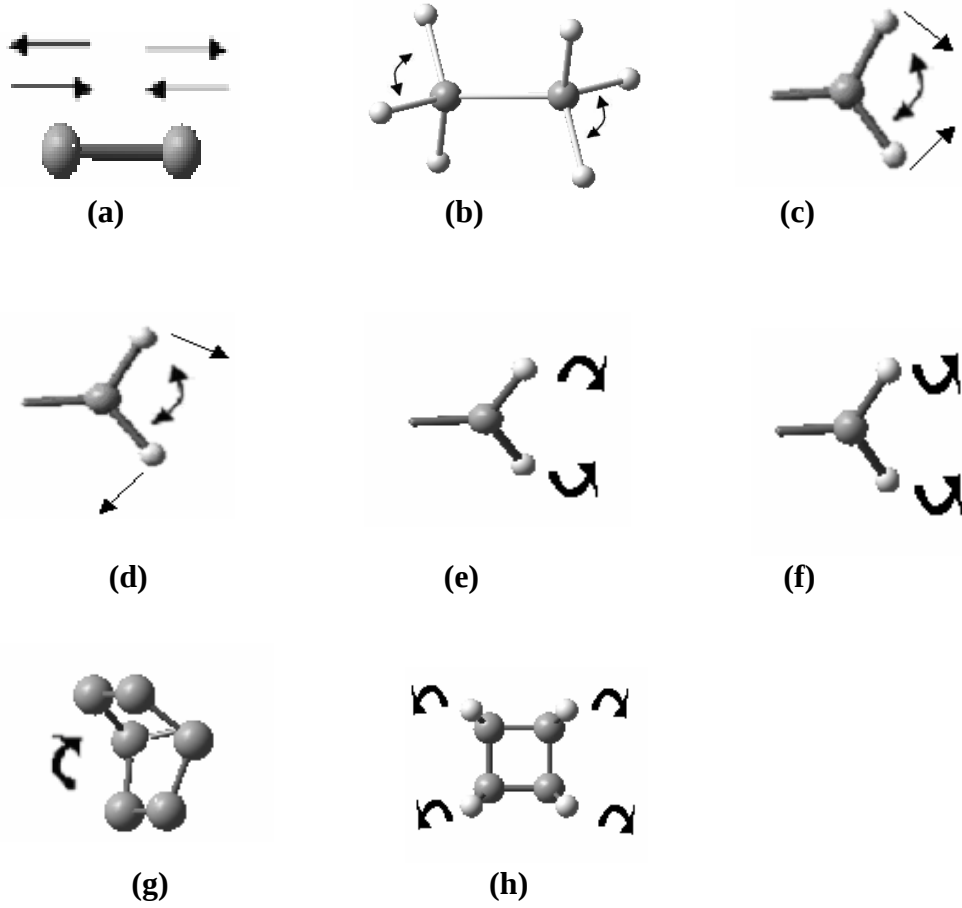
3.6.3. Burulma titreşimi (Torsion)

İki düzlem arasındaki açının bir bağı veya açığı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir, τ ile gösterilir. Şekil 3.5.g'de burulma titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.6.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi denir ve γ ile gösterilir.

Şekil 3.5.h’de düzlem dışı açı bükülme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Temel titreşim türleri

- a) Gerilme titreşimi b) Açı bükülme titreşimi c) Makaslama
d) Sallanma e) Kıvrırma f) Dalgalanma g) Burulma h)Düzlem
dışı açı bükülmesi

3.7. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır.

3.7.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar

Moleküler modelleme; bir molekülün fiziksel özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır (Höltje, 2003).

Moleküler modellemede birçok hesaplama yöntemi vardır. Bu yöntemler iki ana grupta toplanır;

a) Moleküler Mekanik Yöntemler

b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir.

Çizelge 3.2. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler (Pople 1979)

Türev	Hesaplanabilen parametreler
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekülerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Çizelge 3.2’de E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, ϵ elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay, 1987).

3.7.2. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Metod); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metot da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik metotlarında atomlar birer küre, bağlar ise yay olarak

düşünülür, yani moleküler bağlar kütle-yay sistemi olarak kabul edilir. Atomlar arası elektronik etkileşimler ise Coulomb yasası ile göz önüne alınır (Höltje, 2003).

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - a. Gerilme titreşimi
 - b. Açık bükülme titreşimleri
 - c. Burulma titreşimi
 - d. Düzlem dışı açı bükülmesi
2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - a. Van der Waals etkileşimleri
 - b. Elektrostatik etkileşimler

Olarak ifade edilebilir (Leach, 2001; Jensen, 1999).

Bunlara ilaveten moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından bir gerilme, bükülme veya burkulma hareketi komşu bağlara ve bağ açılarına da bağlıdır. Bu etkileşimler burkulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi etkileşimlerdir.

Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (3.19)$$

“Eş.(3.19)” ifadesi ile verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burkulma enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : çapraz etkileşim enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER, CHARMM gibi paket programlar vardır.

3.7.3. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel (semiempirical) yöntemler

Elektronik yapı hesabına dayanan moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Kuantum mekaniksel metotlar ve yarı deneysel metotlar

bir molekülün enerjisi ve fiziksel büyüklükleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.20)$$

Schrödinger denkleminin yalnızca hidrojene benzer iyonlar için tam olarak çözümü yapılabilir. Fakat ikiden fazla elektrona sahip atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Birden fazla elektrona sahip kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denklemini çözmek için Ab initio metodlar matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Ab initio ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz (Jensen, 1999).

Ab initio hesaplama yöntemlerinden bazıları:

Hartree -Fock (HF) metodu, DFT metodunun bazı varyantları örneğin B3LYP, İkinci mertebeden Möller- Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) vb...

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 98W/03W, CADPAC, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programlar vardır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel elektronik yapı yöntemleri de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde, moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler kullanılır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılamayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük moleküler sistemler için de kullanılabilir.

Yarı deneysel elektronik yapı metodlarından bazıları:

Austin model1 (AM1), PM2, vb... Bu metodlar GAUSSIAN03, MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarda kodlanmıştır.

Ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır.

Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile hesaplanması aşağıdaki basamakları içerir:

- a. Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- b. Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- c. Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için öz uyumlu alan (SCF, Self Consistent Field) yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (ψ), atomik orbitallerin (Φ) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı).

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (3.21)$$

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.22)$$

Schrödinger denklemleri çözülür.

Moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada Pulay 'kuvvet' veya 'gradyent' metodu denilen metodu önermiştir. Metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın temel katkısı enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (atomlara etki eden kuvvetler, gradyent) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermesi ve Hartree-Fock metodu için elde edilmiş olmasıdır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için gerçek bir devrim olmuştur. Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmışlardır (Pople, 1979; Pulay, 1987). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur.

3.8. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjiyi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada $\hat{H}$ moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör, ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

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

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.24)$$

yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,

E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunlunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0.4$ atomik birim (hartree) dir (1 hartree (H) = - 27.192 eV'dur.) (Pulay, 1987; Leach, 2001; Bahat, 2000).

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ ' ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim

enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ ' ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var. Buna göre;

(1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu.

(2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde n, $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır yani ρ sabit kabul edilmiştir.

(3) *Fonksiyonel*: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir (Leach, 2001; Gill, 1996). Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin; Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

3.8.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

Z_a nükleer yüküne sahip R_a ' da sabitlenmiş bir a. çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E^V = - \sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (3.25)$$

“Eş.(3.25)” ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır. Bu ifade tam olduğu için bütün SCF metodları bu ifadeyi kullanır.

3.8.2. Coulomb fonksiyoneli

Atomdaki elektronları birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.26)$$

“Eş.(3.26)” ifadesi ile verilir.

3.8.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i. elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.27)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle $E_{H28}^T < E^T$ dir. Bununla birlikte H28 sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıklıktır.

3.8.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930’da Fock hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabilceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna fermi düzeltmesi veya değiş tokuş denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini gösterdi.

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.28)$$

Burada, ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümünde invaryanttır.

3.8.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

1927 yılında Thomas ve Fermi tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti.

Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.29)$$

“Eş.(3.29)” ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

3.8.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tekdüze dağılımı varsayımı altında 1930’ da Dirac değiş tokuş enerjisinin

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.30)$$

“Eş.(3.30)” ile verilebileceğini gösterdi. E_{TF27}^T ve E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT’nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965).

DFT’ de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (3.31)$$

Hohenberg ve Kohn gösterdi ki E^{XC} tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebilir. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.32)$$

Burada ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β , β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir.

E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$\begin{aligned} E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\ E^X[\rho] &= E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \\ E^C[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (3.33)$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\bar{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Şimdi değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel değiş tokuş fonksiyoneli şöyle verilmektedir.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\bar{r}) d^3\bar{r} \quad (3.34)$$

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyoneli aşağıdaki şekilde formüle etti.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\bar{r} \quad (3.35)$$

Burada $x = \rho^{-4/3} |\bar{\nabla}\rho|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir

düzeltilmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir (Kohn, 1965).

3.8.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştırdığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko , Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir . Tekdüze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (3.36)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise, $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}$, $x = r_s^{1/2}$,

$X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)$ ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise, $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (3.37)$$

“Eş.(3.37)” ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir (Csizmadia, 1990; Fri sch, 2004)

3.8.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

Lee Yang Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehllich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehllich formu,

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2$$

$$\left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \right. \\ \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right\} \quad (3.38)$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1+g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \quad \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1+g\rho_r^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad g = 0.349$$

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır (Prasad, 1991; Dennis, 1983).

3.8.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

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

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.39)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (3.40)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.41)$$

olarak elde edilir (Bahat, 2000).

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

3.9. Temel Setler ve 6-311++G(2d,p) Temel Seti

Bu kısımda hesaplamalarda kullanılan atomik setler ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır.

Temel set tanımı orbital kavramının matematiksel ifadesi olarak açıklanabilir. Moleküler bir orbital, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak yazılabilmektedir. Bu toplamı mümkün kılan iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı

cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.42)$$

“Eş.(3.42)” eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $c_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.43)$$

“Eş.(3.43)” ile verilen gaussian tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α, l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_x ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2} \end{aligned} \quad (3.44)$$

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

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.45)$$

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

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.46)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $C_{\mu i}$ çizgisel açılım katsayılarının her bir orbital için ayrı ayrı hesaplanmasıdır.

Bu bölümde atomik orbitaller için önerilen temel set kavramları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin;

$H : 1s$

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

split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler.

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$

Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Polarize temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklinin değişmesine neden olur. Örneğin; polarize temel setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da (orbitallerini de) göz önüne alır. 4-21G*(4-21G(d)), 6-31G*(6-31G(d)) gibi.

Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler $6-31G^{**}(6-31G(d, p))$ olarak gösterilir

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde $6-311++G(2d, p)$ de 6 nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe yarıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca $(2d, p)$ ise $2d$ ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. $6-31++G(d, p)$ de 6 nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını, 31 ise valans orbitallerinin ikiye yarıldığını ve iç kısmı 3 tane Gaussian tipi orbitalden, dış kısmı ise 1 tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğunu belirtmektedir. (d, p) ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan $6-31G^{**}$ temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (3.47)$$

“Eş.(3.47)” olarak yazılabilir. Karbon ve oksijen atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) , \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \\ \phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \quad (3.48) \end{aligned}$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}) , \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r})$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, x^2 - y^2) \exp(-a_d r^2) \quad (3.49)$$

Karbon ve oksijen atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmıştır. Yani,

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \dots\dots\dots (3.50)$$

“Eş.(3.50)” ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (Höltje, 2003; Leach, 2001; Bahat,2000).

3.10. Geometrik Optimizasyon

Bu bölümde moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

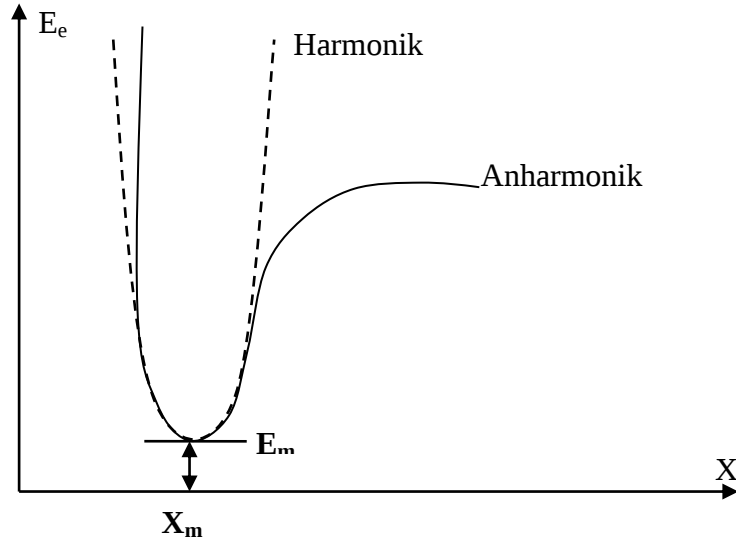
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.2' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (x - x_m)^2 \dots\dots\dots (3.51)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \dots\dots\dots (3.52)$$

“Eş.(3.52)” ifadesi ile verilir.



Şekil 3.6. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı (Csizmadia, 1990)

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2} (\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G (\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (3.53)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m], \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

“Eş.(3.54)” olarak ifade edilir. Burada $(\underline{x} - \underline{x}_m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve $x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.56)$$

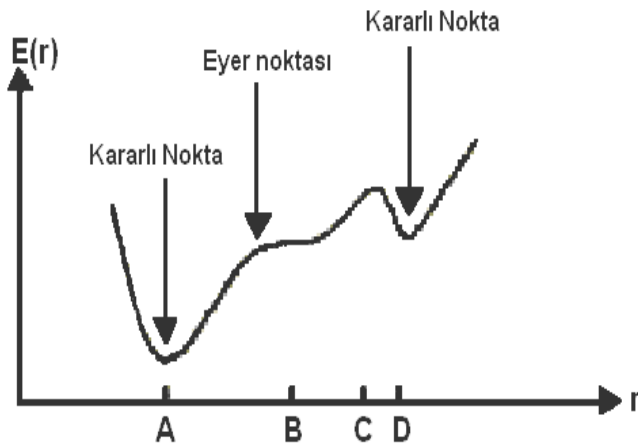
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.57)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 3.3). Maksimumların ve minimumların özellikleri ile anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 3.7. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona minimizasyon denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız.

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir; bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g'nin sıfır olduğu noktaya " kararlı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler.

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

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessiani da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Pople, 1979; Bahat, 2000; Csizmadia, (1990)

3.11. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Bu bölümde Gaussian 03W paket programında bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT çerçevesinde nasıl hesaplandığına bakacağız. Daha önceki bölümlerde kullandığımız ifadeleri tamamen tekrar veya modifiye ederek kullanacağız. Daha önce de belirtildiği gibi kuantum mekaniksel elektronik enerji ifadeleri şu temel kısımlara ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.58)$$

Burada E^T ve E^V kinetik ve elektron-çekirdek etkileşim enerjileri, E^J ise ρ elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve E^{xc} de ρ yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak türetilen elektron-elektron itme enerjisinin geri kalan (değiş-tokuş ve korelasyon) kısmıdır.

Bir moleküler orbital ψ_i , atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonları olarak yazılabileceği daha önce belirtilmişti;

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.59)$$

Toplam elektron yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (3.60)$$

Eş.3.41 ve Eş.3.42'nin kombinasyonundan elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \phi_{\mu} \phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \quad (3.61)$$

“Eş.(3.61)” olarak elde edilir. Burada,

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (3.62)$$

ile verilmekte olup yoğunluk matrisi olarak bilinir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi ise “Eş.(3.59)” in elektron yoğunluğuna ve elektron yoğunluğunun gradyentine bağlı olarak,

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.63)$$

kapalı formunda verilmektedir. Bu enerjiye karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \quad (3.64)$$

“Eş.(3.64)” ifadesi ile verilmektedir. Standart varyasyonel hesap bize şu sonucu verir.

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy} \frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial p^z} \quad (3.65)$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ kısaltması yapılmıştır. $E^{XC}[p]$ biliniyorsa kolaylıkla elde edilebilir. Biz Eş.3.22 ile verilen B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini kullanmaktayız.

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i aşağıdaki tek-elektron denklemlerinin çözümünden elde edilebilir.

$$\hat{F}_{KS} \psi_i = \varepsilon_{i,KS} \psi_i \quad (3.66)$$

Burada Kohn-Sham operatörü $\hat{F}_{KS}$ olarak bilinir. Eş.3.39 daki her bir enerji, yerine yazılıp $c_{\mu i}$ bilinmeyen katsayılarına göre minimize edilip düzenlendiğinde aşağıdaki denklem seti elde edilir.

$$\sum_v^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (3.67)$$

Burada ε_i dolu orbitaller için tek-elektron enerji özdeğerleridir. Burada $S_{\mu i}$ çakışma matrisi olup aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$S_{\mu i} = \int \varphi \mu(\vec{r}) \varphi \nu(r) d\vec{r} \quad (3.68)$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.69)$$

“Eş.(3.69)” ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) \left(-1/2 \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \varphi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.70)$$

$J_{\mu\nu}$ Coulomb matrisi olup,

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\lambda}(\vec{r}) \varphi_{\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.71)$$

“Eş.(3.71)” ifadesi ile verilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve ilgileşim kısmı,

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_{\alpha}} \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \cdot \nabla \rho_{\alpha} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \cdot \nabla \rho_{\beta} \right) \cdot \nabla (\varphi_{\mu} \varphi_{\nu}) \right] d\vec{r} \quad (3.72)$$

“Eş.(3.72)” ifadesi ile verilir. Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Bu matris elemanları ile “Eş.(3.64)” daki ν^{XC} potansiyel ifadesi özdeştir.

Bu ifadeler aşağıda verilen iteratif (ardıl) öz uyumlu alan yöntemi ile çözülür. Sonuçta “Eş.(3.58)” den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^N P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \quad (3.73)$$

elde edilir. Bu ifadenin açık formu bizim kullandığımız modelde şüphesiz ki E^{B3LYP} ’dir.

İlgili molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile hesaplanır. Bu yöntem ana hatları ile aşağıdaki yolu izler.

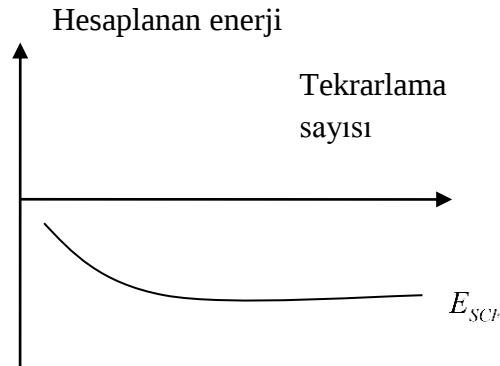
Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanır “Eş.(3.59)”. Atomik orbital olarak 6-31++G** temel seti kullanılır.

Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir “Eş.(3.60)”.

Tahmini enerji ifadesi hesaplanır “Eş.(3.73)”.

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ Hesaplandıktan sonra $F_{\mu\nu}$ hesaplanır “Eş.(3.68)” ve “Eş.(3.72)”. “Eş.(3.67)” daki karakteristik denklemden ε_i ve C_{vi} hesaplanır. En önemli aşamalardan biri budur.

Hesaplanan c_{vi} ’lerden ψ_i ’ler tekrar hesaplanır. Bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevrimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu $\rho, S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \partial E_e / \partial R$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir. Bu işlemin iş akış diyagramı Şekil 3.3’te ana hatları ile verilmiştir. 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.



Şekil 3.8. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

3.12. Normal Koordinat Analizi

Bu bölümde bir molekülün titreşim hareketinin teorik olarak nasıl inceleneceğini üzerinde duracağız. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinin kuvvet sabitinden nasıl hesaplandığını göreceğiz. Toplam enerji dağılımı kesiminde ise elde edilen frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiğinin nasıl belirlendiğini inceleyeceğiz.

3.12.1. Wilson GF metodu

Bir molekülün tüm atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketine normal titreşim denir. Kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak bir molekülün normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür. Bunun içinde molekülle birlikte hareket eden bir koordinat sistemi kullanılır. Belirlenen kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadeleri Lagrange hareket denkleminde yerine yerleştirildiğinde “Karakteristik Denklem” elde edilmiş olur.

İki atomlu bir molekül incelendiğinde, titreşim hareketinin atomları birleştiren bağ boyunca olduğu görülür. Çok atomlu moleküllerde ise bu durumu analiz etmek daha güçtür.

Molekül titreşiminin incelenmesinde kartezyen koordinatlar, iç koordinatlar, doğal iç koordinatlar, normal koordinatlar gibi pek çok koordinat şekli kullanılır. Bu koordinatlara “Titreşimsel Koordinatlar” denir. Çok atomlu moleküllerin kolay incelenmesi amacıyla “Normal koordinatlar” denen bir koordinat sistemi tanımlanır. Kinetik enerji ifadesini, kartezyen koordinatlar cinsinden yazar isek, molekülün titreşimi sonucunda oluşan şekilleri çizmek kolay hale gelir. Eğer potansiyel enerji ifadesi kartezyen koordinat cinsinden yazılırsa ifadede gereksiz etkileşim terimleri ortaya çıkar, iç koordinatlar kullanıldığında sorun giderilir. Kuvvet sabitleri için de iç koordinat seçimi uygun olur. İç koordinatlar kullanıldığında molekülün öteleme ve dönme hareketinden kaçınılmış olunur. Bu nedenle birçok değişik koordinat kullanmak daha uygun olur. Molekül büyüdükçe iç koordinatlar yetersiz kalır ve titreşim hareketinin incelenmesi için doğal iç koordinatlar kullanılır.

Kinetik enerji N atomlu bir molekül için kartezyen koordinatlar cinsinden yazılırsa;

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.74)$$

olur. Kütle ağırlıklı kartezyen yer değiştirme koordinatı;

$$q_i = \sqrt{m_i} \Delta_{x_i} \quad (3.75)$$

“Eş.(3.75)” şeklinde yazılırsa kinetik enerji;

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.76)$$

“Eş.(3.76)” olarak ifade edilir. Molekülün potansiyel enerjisi sadece titreşim hareketi ile ilgilidir. q_i yer değiştirmelerinin fonksiyonu olarak denge noktası civarında seriye açılırsa;

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.77)$$

dir. Buradan;

$$f_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \quad \text{ve} \quad f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (3.78)$$

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

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (3.79)$$

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

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.80)$$

$$\ddot{q}_j + \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad (3.81)$$

“Eş.(3.81)” elde edilir. Denklemin en uygun çözümü;

$$q_i = A_i \sin(\lambda^{1/2} t + \epsilon) \quad (3.82)$$

“Eş.(3.82)” ile verilir. Burada A_i , λ ve ϵ seçilecek sabitlerdir. Bu çözüm “Eş.(3.81)” da yerine yazılırsa;

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.83)$$

bulunur. Bu ifade;

$$|F - I \lambda| = 0 \quad (3.84)$$

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

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

Kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yalnız köşegen terimleri kapsayacak şekilde seçilen yeni bir Q normal koordinat sistemine göre yazmak işlemlerde kolaylık sağlar. Q , sistemin normal koordinatı olmak üzere;

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} Q_k \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.85)$$

yazılır. Burada l_{ik} 'lar normal koordinatlardan kütle ağırlıklı Kartezyen koordinatlara dönüşüm sabitleridir. l_{ik} 'ların uygun seçimi ile kinetik ve potansiyel enerji;

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad (3.86)$$

$$2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k \quad (3.87)$$

“Eş.(3.87)” olarak tanımlanır.

Bu ifadeler Lagrange hareket denkleminde yerine konur ise;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (3.88)$$

“Eş.(3.88)” bulunur.

Bu denklemin çözümü;

$$Q_k = K_k \sin(\lambda^{1/2} t + \delta) \quad (3.89)$$

“Eş.(3.89)” ile verilir ve normal titreşim olarak adlandırılır (Nakamoto, 199)]. Burada K_k ve δ keyfi sabitlerdir.

Bağ uzunluğundaki ve bağlar arasındaki açılardaki değişimlerde bir koordinat seçilebilir ve bu koordinatlara “İç koordinatlar” adı verilir. Bu koordinatların molekülün dönme ve ötelenmesi ile etkilenmemesi, potansiyel enerjinin yazılmasında kolaylık sağlar. Kinetik enerji ise kartezyen koordinatlarda daha kolay yazıldığından bu iki koordinat arasında geçiş önemlidir. R, elemanları 3N-6 iç koordinat olan sütun matris, X ise bileşenleri 3N kartezyen yer değiştirme koordinatını veren sütun matris olarak seçildiğinde, iki koordinat arasındaki geçiş;

$$R = BX$$

“Eş.(3.90)” ifadesinde belirtildiği gibi bir B dönüşüm matrisi ile dönüştürülebilir. Kartezen koordinatlarda koordinat vektörü, atomların uzaysal konumlarındaki değişimlerini gösterir. Potansiyel enerji ifadesi;

$$2V = R + FR \quad (3.91)$$

“Eş.(3.91)” olarak yazılabilir. Kinetik enerji ifadesi ise;

$$2T = R + G - 1R' \quad (3.92)$$

“Eş.(3.92)” olarak ifade edilebileceği görülür. Elemanlarını harmonik kuvvet sabitlerinin oluşturduğu kuvvet sabiti matrisi F ile ifade edilirse;

$$F = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (3.93)$$

olur. Kinetik enerji matrisi G ile gösterildiğinde;

$$G = BM^{-1}B^+ \quad (3.94)$$

olur. Moleküldeki i. atomun kütlesi m_i olmak üzere $\mu_i = 1/m_i$ tanımlaması yapıldığında M^{-1} matrisi,

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_1 & & & & & \\ & \mu_1 & & & & 0 \\ & & \mu_1 & & & \\ & & & \mu_2 & & \\ & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & \ddots & \\ & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & \mu_N \end{bmatrix} \quad (3.95)$$

olarak verilmektedir. Lagrange hareket denklemleri iç koordinatlarda yazılırsa;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_k} = 0 \quad (3.96)$$

olur. Kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadeleri son denkleme yerleştirildiğinde;

$$|GF - I\lambda| = 0 \quad (3.97)$$

“Eş.(3.97)” ile ifade edilen karakteristik determinanta ulaşılır ve bu determinant moleküler kuvvet alanlarının hesaplanmasında önemlidir. Burada I birim matris, G kinetik enerji matrisinin tersi, F kuvvet sabitlerinden oluşan matris ya da Hessian olarak adlandırılır. λ ise, $\lambda = 4\pi^2 \gamma^2$ ile verilir. Denklemin kökleri bize λ 'yı verir. Buradan ise titreşim dalga sayıları olan γ hesaplanır (Brand, 1959).

3.12.2. Toplam enerji dağılımı (TED)

Bu kesimde hesaplanan $\bar{\nu}$ dalga sayılarının işaretlenmesi yani hangi titreşim hareketine karşılık geldiğinin nasıl belirleneceğini inceleyeceğiz.

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

$$R=LQ \quad (3.98)$$

“Eş.(3.98)” ifadesi ile verilir. Bu ifade daha açık formda yazılabilir;

$$\begin{aligned} R_1 &= l_{11}Q_1 + l_{12}Q_2 + \dots + l_{1N}Q_N \\ R_2 &= l_{21}Q_1 + l_{22}Q_2 + \dots + l_{2N}Q_N \\ &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ &\cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\ R_i &= l_{i1}Q_1 + l_{i2}Q_2 + \dots + l_{iN}Q_N \end{aligned} \quad (3.99)$$

Q_N normal koordinatının ν_N frekansı ile değiştiği bir normal titreşimde, bütün iç koordinatlar $R_1, R_2, \dots, R_i$ aynı frekans ile değişir. Ancak salınımın genliği her bir

koordinat için farklıdır. Q_N ' e karşılık gelen bir normal titreşimde iç koordinatların genliklerinin bağıl oranları,

$$l_{1N} : l_{2N} : \dots : l_{iN} \quad (3.100)$$

“Eş.(3.100)” ifadesi ile verilir. Eğer bu elemanlardan biri diğeri ile karşılaştırıldığında bağıl olarak büyük ise, normal titreşimde bu koordinatın değişiminin neden olduğu titreşim başattır.

(3.99) numaralı eşitlik ile verilen l 'lerin oranı,

$$GFl_N = l_N \lambda_N \quad (3.101)$$

İfadesi ile bir l_N sütun matrisi (veya özvektör) olarak elde edilebilir. l_N matrisi $l_{1N} : l_{2N} : \dots : l_{iN}$ elemanlarından oluşur. Burada; i , iç koordinatların sayısıdır ve G ve F matrisleri biliniyorsa hesaplanabilir. l sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = L\Lambda \quad (3.102)$$

Burada Λ elemanlarını λ değerlerinin oluşturduğu bir köşegen matristir. Buradan l_{ij} 'lerin oranları elde edilir. Değerlerini bulmak için;

$$LL^t = G \quad (3.103)$$

normalizasyon koşulunu kullanmak gerekmektedir. Başka bir durumda, l değerleri bandları deneylerin gösterdiği şekilde işaretlenmez. Bunun nedeni, gerilme ve bükülme koordinatları için l 'nin boyutunun farklı olmasıdır (Nakamoto, 1997; Wilson, 1955).

İç koordinatlarda normal modlar Pulay ve Török tarafından önerilen toplam enerji dağılımı (TED) ile karakterize edilir (Pulay, 1965).

Toplam enerji dağılım matrisi,

$$[TED]_i^k = L_{ik} L_{ki}^{-1} \quad (3.104)$$

“Eş.(3.104)” olarak tanımlanır.

Herhangi bir k titreşim modu için $[TED]_i^k$ değerlerinin toplamı 1’e eşittir ve ilgili modun toplam titreşim enerjisine katkı miktarını vermektedir. Yani titreşim frekanslarının işaretlenmesini toplam enerji dağılımı ile yaparız. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı PED ile de yapılmaktadır. TED ile PED hemen hemen aynı sonucu vermektedir fakat genellikle TED’ in daha iyi sonuç verdiği kabul edilmektedir (Pulay, 1979; Keresztury, 1971).

3.13. SQM Metodu

Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio metodlar ile hesabında en önemli gelişme Pulay’ın “kuvvet” veya “gradyent” metodudur. Bu methodda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için 1. analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir (Pulay, 1969). Enerjinin koordinata göre 2. türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise moleküllerin titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları analitik gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. 1970’li yıllarda özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar (Pulay, 1979) hesaplanan kuvvet sabitleri ve frekanslar ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlara götürmüştür.

- (i) Köşegen gerilme kuvvet sabitleri doğru geometride hesaplandığında sistematik olarak %10-15 büyük,
- (ii) Köşegen bükülme kuvvet sabitleri ise %20-30 büyük fakat yine sistematik,
- (iii) Köşegen dışı çiftlenim kuvvet sabitlerindeki hata ise %10-30 arasında değişmektedir ve daha az sistematiktir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekansını da etkilemektedir. Titreşim frekansları esas olarak köşegen kuvvet sabitlerince belirlenmektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme (scaling) metodu geliştirilmiştir. Bu alanda ilk ciddi çalışmalardan biri Pulay ve Meyer'in etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında 1974'te kullandıkları basit ölçeklemedir (Pulay, 1974). Köşegen kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 ve bükülmelerde %20 azaltılmış olup etkileşim terimlerinde ise teorik değerler değiştirilmemiştir. Benzer çalışmalarda eş zamanlı olarak başka gruplarca da yapılmıştır, Botschvina grubu v.b... (Bleicher, 1975). Teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi amacı ile daha detaylı ölçekleme metodu Blom ve Altona tarafından kullanılmıştır. Blom ve Altona köşegen kuvvet sabitlerini C-C gerilme, C-H gerilme, bükülmeler, sallanma, burulma, CH₂ dalgalanma ve bütün köşegen dışı kuvvet sabitleri için ise ayrı bir ölçekleme faktörü kullanıldı (Blom, 1976). Hesaplanan kuvvet alanlarının ölçeklenmesi P.Pulay'ın öncülüğünde olmuştur. Ölçekleme, sistematik bir şekilde ve bir model olarak özellikle Pulay ve arkadaşlarınca geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* metodları için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM metodu olarak adlandırılmıştır (Pulay, 1983). Bu model ile yapılan çalışmalar eş zamanlı çalışmalar ile karşılaştırıldığında en iyi sonucu veren çalışmalardır.

Orijinal SQM yönteminde, moleküler geometri doğal iç koordinatlarda elde edilir. Doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları olarak bağ açıları ve burulmaları göz önüne alır. Bükülmelerin ve burulmaların uygun çizgisel kombinasyonları grup teorisi yardımı ile belirlenir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlar Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir (Pulay, 1974; Fogarasi, 1992; Frisch,1992) Doğal iç koordinatlar gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Kartezyen koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir ve ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanır. F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF, DFT,...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$F_{ij}^{SQM} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (3.105)$$

Burada S_i ve S_j sırası ile i . ve j . doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir. Özellikle belirtmek gerekir ki ölçeklenmiş kuvvet sabiti matrisi sonuç normal modları yani titreşim frekanslarını ve şiddeti etkiler. Sonuçta elde edilen teorik sonuçların frekans ve şiddet değerleri deneysel sonuçlar ile oldukça uyum halinde olur (Pulay, 1983; Fogarasi, 1992; Fogarasi, 1985; Pongor, 1992).

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P.Pulay ve G.Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir (Rauhut, 1995). 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O,...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerler ile karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. 11 tane ölçekleme faktörü farklı tipteki iç koordinatlar için önerilmiştir. Belirlenen bu ölçekleme faktörleri 11 tane orta büyüklükteki test molekülünün 309 tane temel titreşim frekansları ve infrared spektrumları için test edilmiştir. Bu ölçekleme faktörleri SCALE2 programında kodlanmıştır (Pongor, 1993). Genellikle DFT/B3LYP 6-31 G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\sim 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedenleri daha önce de belirtildiği gibi anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı v.b. dir (Rauhut, 1995).

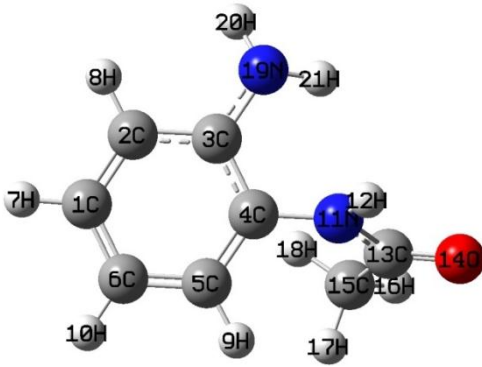
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada 2-aminoasetanilit ligantına NiCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 metal tuzlarının bağlanmasıyla oluşmuş kompleks moleküllerinin geometrik yapıları optimize edilerek, bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları ile bu titreşim frekanslarına ait İnfrared ve Raman şiddetleri belirlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan geometrik yapı ve titreşim parametreleri deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Bileşiklerin non-lineer optik özellikleri aynı metod ve baz seti kullanarak hesaplanmış ve üre molekülünün hiperpolarizebilite değeri ile karşılaştırılmıştır. Tüm moleküllere ait elektrostatik potansiyel haritası çizilerek elektron yoğunluğu dağılımı grafik üzerinde görünür hale gelmiştir. Bu haritada ortaya çıkan yüzey, molekülün elektron ilgisinin hangi bölgelerde olduğu hakkında bilgi vermektedir. Son kısımda ise Amsd molekülünün ve komplekslerin hesaplanan titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılmıştır. Amsd molekülünün deneysel olarak kaydedilen IR ve Raman Spektrumları da titreşim tablosunda verilmiştir. İşaretlemeler yapılırken SQM Programı kullanılarak ölçekleme yapılmıştır.

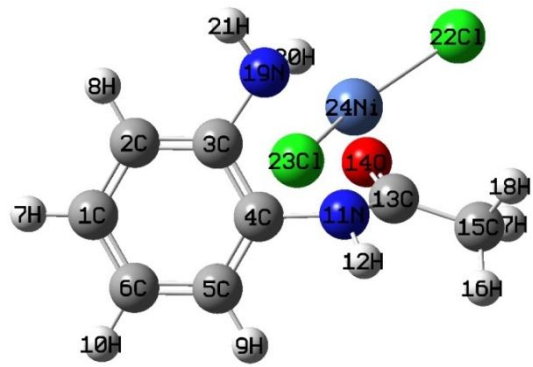
Bu çalışmadaki hesaplamaları yapabilmek için kullanılan metod ve baz seti her bir atom için en iyi sonuçları verecek şekilde seçilmiştir. Çatıkkaş ve Zeytineli tarafından (2014) yapılan çalışmada PBE1PBE metodu kullanılarak yapı parametreleri belirlenmiş, HOMO-LUMO ve NLO özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metod ve baz seti seçimi yapılırken 2-Aminoasetanilit (Şekil 4.1) molekülü için çeşitli metodlar ayrı ayrı denendikten sonra MPW1PW91 iop(3/76=0572004280) hibrit metodu int=grid=125590 ile gen; C ve H atomları için: 6-31+g(d, p), N atomu için: 6-31+g(2d), O atomu için: cc-pvqz, Cl atomu için: 6-31g(2df), metal atomları (Ni, Cu, Zn) için: sddall ve sdd baz seti kullanılmıştır. Tüm yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları Gaussian 09 ve Gauss View programları kullanılarak yapılmıştır.

4.1. 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Yapı Parametrelerinin İncelenmesi

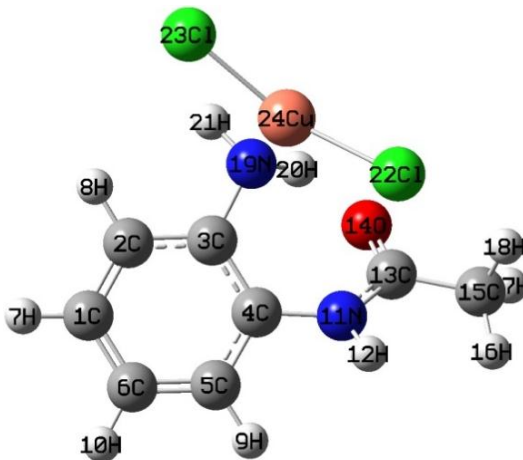
Amsd ligantının ve komplekslerin en düşük enerjili geometrik yapıları aşağıdaki Şekil 4.1-4.4'de gösterilmektedir. Bu bileşiklerin yapısı incelendiğinde; Çizelge 4.1.a.'da görüldüğü gibi C₃-N₁₉ bağ uzunluğunun Amsd'de 1,378Å iken, Ni(Amsd)Cl₂ Cu(Amsd)Cl₂ ve Zn(Amsd)Cl₂ ve komplekslerinde bu bağ uzunluğu değişmiş ve sırasıyla: 1,426Å, 1,422Å ve 1,423Å olmuştur. Kompleks moleküllerindeki C₃-N₁₉ bağındaki bu değişim metallerin N₁₉ atomundan metallerin bağ yaptığını anlaşılmaktadır. C₄-N₁₁ atomlarının bağ uzunluğu incelenirse; ligant: 1,413Å komplekslerin: 1,432 Å, 1,414 Å ve 1,407Å olarak önemli bir değişiklik olmaması metallerin N₁₁ atomundan değil de N₁₉ atomundan bağlandığını göstermektedir. Çizelge 4.1.a.'da görüldüğü gibi metal ile N₁₉ atomları arasındaki bağ uzunluğu en düşük Cu-N₁₉ arasında 1.996Å olduğu halde Ni-N₁₉=2,073Å ve Zn-N₁₉=2,113Å'dur.



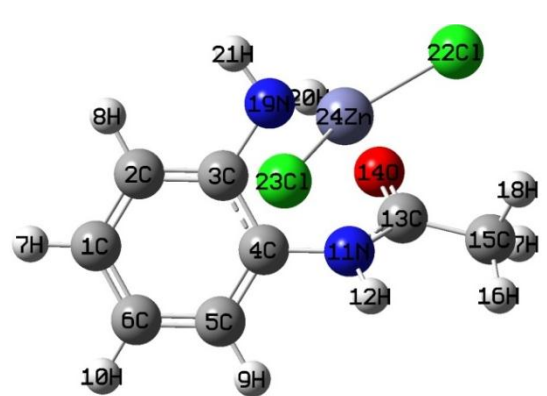
Şekil 4.1. Amsd



Şekil 4.2. Ni(Amsd)Cl₂



Şekil 4.3. Cu(Amsd)Cl₂



Şekil 4.4. Zn(Amsd)Cl₂

Yapı ile ilgili diğer parametreler (bağ açısı) ise Çizelge 4.1.b.'de verilmektedir. $H_{20}-N_{19}-H_{21}$ açısı incelendiğinde 113.2° den 109° ye düşüş gözlenmiş diğer açılarda önemli bir değişim görülmemektedir. Kompleks yapılarıdaki $Cl_{22}-M_{24}-Cl_{23}$ açıları incelendiğinde en küçük açı $Cl-Cu-Cl$ açısı $140,4^\circ$ dir.

Çizelge 4.1.a. Bileşiklerin optimize yapı parametreleri; Bağ Uzunluğu (Å)

Bağ Uzunluğu (Å)	Amsd	Ni(Amsd)Cl ₂	Cu(Amsd)Cl ₂	Zn(Amsd)Cl ₂
C ₁ -C ₂	1.379	1.383	1.378	1.382
C ₁ -C ₆	1.385	1.382	1.384	1.383
C ₁ -H ₇	1.079	1.078	1.078	1.078
C ₂ -C ₃	1.393	1.379	1.387	1.381
C ₂ -H ₈	1.080	1.080	1.080	1.080
C ₃ -C ₄	1.399	1.385	1.393	1.388
C₃-N₁₉	1.378	1.426	1.423	1.422
C ₄ -C ₅	1.384	1.379	1.389	1.383
C₄-N₁₁	1.413	1.432	1.407	1.414
C ₅ -C ₆	1.381	1.383	1.378	1.381
C ₅ -H ₉	1.079	1.079	1.080	1.079
C ₆ -H ₁₀	1.078	1.078	1.078	1.078
N ₁₁ -H ₁₂	1.005	1.008	1.001	1.003
N ₁₁ -C ₁₃	1.366	1.423	1.352	1.376
C ₁₃ -O ₁₄	1.206	1.193	1.217	1.207
C ₁₃ -C ₁₅	1.502	1.491	1.496	1.495
C ₁₅ -H ₁₆	1.083	1.087	1.086	1.086
C ₁₅ -H ₁₇	1.088	1.083	1.084	1.084
C ₁₅ -H ₁₈	1.086	1.089	1.088	1.088
N ₁₉ -H ₂₀	1.001	1.014	1.028	1.020
N ₁₉ -H ₂₁	1.003	1.007	1.010	1.008
N ₁₉ -M ₂₄		2.073	1.996	2.113
Cl ₂₂ -M ₂₄		2.195	2.134	2.146
Cl ₂₃ -M ₂₄		2.187	2.138	2.139

Çizelge 4.1.b. Bileşiklerin optimize yapı parametreleri; Bağ Açısı (°)

Bağ Açısı (°)	Amsd	Ni(Amsd)Cl ₂	Cu(Amsd)Cl ₂	Zn(Amsd)Cl ₂
C ₂ -C ₁ -C ₆	120.7	120.2	120.0	119.7
C ₂ -C ₁ -H ₇	119.3	119.6	119.7	119.8
C ₆ -C ₁ -H ₇	120.0	120.1	120.3	120.6
C ₁ -C ₂ -C ₃	120.8	119.8	120.2	121.0
C ₂ -C ₁ -H ₈	120.1	120.4	120.2	120.3
C ₃ -C ₂ -H ₈	119.2	119.8	119.6	118.7
C ₂ -C ₃ -C ₄	118.5	119.9	119.8	119.6
C ₂ -C ₃ -N ₁₉	121.4	123.4	122.2	119.1
C ₄ -C ₃ -N ₁₉	120.1	116.6	117.9	121.2
C ₃ -C ₄ -C ₅	120.1	120.4	119.7	118.7
C ₃ -C ₄ -N ₁₁	118.6	117.7	119.7	123.9
C ₅ -C ₄ -N ₁₁	121.3	121.9	120.3	121.4
C ₄ -C ₅ -C ₆	121.1	119.7	119.2	118.4
C ₄ -C ₅ -H ₉	118.4	119.8	120.4	120.2
C ₆ -C ₅ -H ₉	120.5	120.5	119.8	119.6
C ₁ -C ₆ -C ₅	118.9	120.0	120.3	120.6
C ₁ -C ₆ -H ₁₀	120.7	120.2	119.8	119.9
C ₅ -C ₆ -H ₁₀	120.4	119.8	115.8	115.3
C ₄ -N ₁₁ -H ₁₂	118.4	112.7	122.9	128.3
C ₄ -N ₁₁ -C ₁₃	127.4	116.7	128.3	122.9
H ₁₂ -N ₁₁ -C ₁₃	113.7	100.6	116.9	116.4
N ₁₁ -C ₁₃ -O ₁₄	120.6	113.9	121.3	122.8
N ₁₁ -C ₁₃ -C ₁₅	117.0	104.4	115.7	115.3
O ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₅	122.4	106.5	123.0	121.9
C ₁₃ -C ₁₅ -H ₁₆	107.9	119.8	113.4	113.2
C ₁₃ -C ₁₅ -H ₁₇	109.4	114.9	108.6	108.7
C ₁₃ -C ₁₅ -H ₁₈	112.7	125.2	107.6	107.7
H ₁₆ -C ₁₅ -H ₁₇	108.2	112.0	110.0	110.0
H ₁₆ -C ₁₅ -H ₁₈	110.7	108.8	108.8	108.5
H ₁₇ -C ₁₅ -H ₁₈	107.7	108.1	108.3	108.6
C ₃ -N ₁₉ -H ₂₀	115.6	110.2	109.1	108.6
C ₃ -N ₁₉ -H ₂₁	114.9	108.8	111.3	109.9
H₂₀-N₁₉-H₂₁	113.2	108.9	109.0	109.3
C ₄ -N ₁₁ -M ₂₄		111.0	72.3	91.8
H ₁₂ -N ₁₁ -M ₂₄		111.8	110.7	103.3
C ₁₃ -N ₁₁ -M ₂₄		105.5	89.1	96.4
C ₃ -N ₁₉ -M ₂₄		108.7	110.0	113.2
H ₂₀ -N ₁₉ -M ₂₄		103.8	104.2	113.3
H ₂₁ -N ₁₉ -M ₂₄		115.8	113.0	102.3
N ₁₁ -M ₂₄ -N ₁₉		77.5	49.5	63.3
N ₁₁ -M ₂₄ -Cl ₂₂		106.8	63.0	
N ₁₁ -M ₂₄ -Cl ₂₃		97.1	142.5	
N ₁₉ -M ₂₄ -Cl ₂₂		101.7	107.8	
N ₁₉ -M ₂₄ -Cl ₂₃		108.8	111.7	
Cl ₂₂ -M ₂₄ -Cl ₂₃		144.7	140.4	

4.2. 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Non-Linear Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Non-linear optik özellikler gösteren moleküller: optik mantık ve optik hafıza, optik anahtar, optik modülasyon gibi yeteneklere sahiptir ve telekominikasyon, sinyal işleme ve online bağlantılarda kullanıldığından bu moleküllerin araştırılması ve geliştirilmesi günümüz teknolojisinde büyük öneme sahiptir (Andraud ve ark., 1994). Daha önceki çalışmalarda Abraham ve Ark.'nın 2008 yılında incelediği *p*-aminoasetanilit molekülünün ve Gnanasambandan ve Ark.'nın 2014 yılında incelediği *p*-nitroasetanilit molekülünün optik davranışlara sahip olduğu DFT metodu ile yapılan teorik hesaplama ile bulunmuş ve rapor edilmiştir. Bu çalışmada ise ligant molekülü: aminoasetanilit, ligant ve metal tuzları ile oluşturulan kompleks bileşiklerinin optimize yapılarının polarizebilite özellikleri araştırıldı. Tüm bileşiklerin birinci dereceden hiperpolarizebilite (β_0) ve non linear nicelikleri belirlenen set yardımıyla Gaussian 09 programı ile hesaplanmıştır. Linneer polarizebilite: α , dipol momente $\mu=\alpha \cdot E$ dir. Dış elektrik alanı E 'nin taylor serisine açılımı: $E=E^0-\mu_\alpha F_\alpha-(1/2)\alpha_{\alpha\beta}F_\alpha F_\beta-(1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma}F_\alpha F_\beta F_\gamma+\dots$ şeklindedir. Dipol moment, $\mu=(\mu_x^2+\mu_y^2+\mu_z^2)^{1/2}$, polarizebilite, $\alpha=(1/3)(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})$, $\Delta\alpha=2^{-1/2}[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2+6\alpha_{xx}^2]^{1/2}$ ve $\beta_0=(\beta_x^2+\beta_y^2+\beta_z^2)^{1/2}$ kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Bu çizelgede görüldüğü gibi en büyük $\beta_{tot}/\beta_{tot(urea)}$ değeri, Cu(Amsd)Cl₂ molekülü için hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Amsd ve metal komplekslerinin hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizibilite sonuçları

Molekül	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β_{tot} (a.u.)	β_{tot} (esu)	$\beta_{tot}/\beta_{tot(üre)}^*$	$\beta_{tot}/\beta_{tot(üre)}^{**}$
Ligant (Amsd)	108.7	53.4	342.4	3.0E-30	5.0	7.9
Ni(Amsd)Cl ₂	148.6	45.2	306.4	2.6E-30	4.5	7.1
Cu(Amsd)Cl ₂	155.2	58.4	510.9	4.4E-30	7.5	11.8
Zn(Amsd)Cl ₂	148.5	46.4	376.4	3.3E-30	5.5	8.7

$\beta_{tot(üre)}$: *B3LYP/6-311++G(d,p) için $0.592 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ve

**B3LYP/6-31G(d) için $0.373 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$

Bu nedenle Cu(Amsd)Cl₂ molekülünün NLO özelliği en fazladır. $\beta_{tot(üre)}$ değeri iki farklı set kullanılarak hesaplanmıştır; B3LYP/6-311++G(d,p) için $0.592 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ ve B3LYP/6-31G(d) için $0.373 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ olarak bulunmuş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

4.3. 2-Aminoasetanilit ve Metal Komplekslerinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) $V(r)$, birim pozitif yük ile sistemin moleküler yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisini tanımlamaktadır. $V(r)$ potansiyeli Eş. (4.1)' deki gibi ifade edilmektedir.

$$V(r)=\sum_A \frac{Z_A}{(R_A-r)} - \int \frac{\rho(r')}{(r'-r)} d(r') \quad (4.1)$$

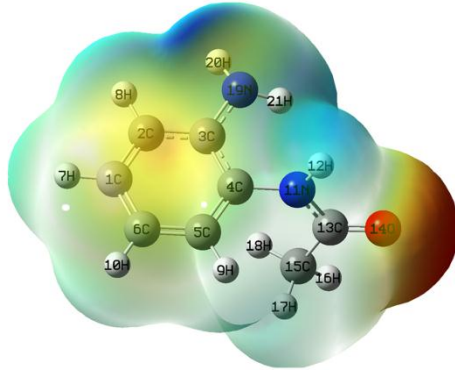
Bir molekül için MEP fonksiyonu, sadece elektronik dağılımı gösteren elektron yoğunluğu fonksiyonunun aksine hem çekirdek hem de elektronik dağılımdan gelen katkıların toplamından oluşur. Bir molekülün elektrostatik potansiyeli, moleküller arası etkileşimlerin ve kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir katkıya sahiptir (Poltzer ve ark., 2002)

Bir molekülün atomik yüklerini hesaplamak için tahmini atomik yükler tanımlanır. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılarak türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyele uygun olduğu anda ise, incelediğimiz molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak elektrostatik potansiyeli (ESP) hesaplanır. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar gösterebilirler. ESP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir. ESP potansiyel yüzeyine ek olarak, sabit elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve toplam yoğunluk ile contour GausView5.0 programı ile hesaplanarak çizimi yapılır.

MEP haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. MEP haritasında nötr molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir. Kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri belirtir. Şekil 4.5.-8.'de görülen skalada elektron yoğunluğu potansiyeli şu sıraya göre: kırmızı<turuncu<sarı<yeşil<cyan(cam göbeği)<mavi renge doğru azalmaktadır. Şekil 4.5.-4.8.'de moleküllerin MEP haritaları verilmiştir. Burada görüldüğü gibi ligant üzerindeki oksijen atomu üzerinde kırmızı renk elektron yoğunluğunun fazla olduğunu anlatmaktadır.

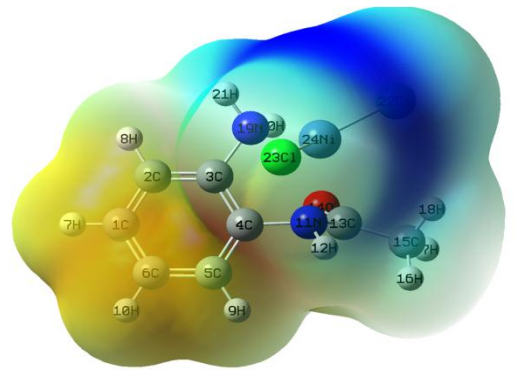
Kompleks üzerinde; metaller üzerinde mavi, benzen üzerinde turuncu renkleri görülmektedir. Bunun anlamı, metallerin olduğu bölgede elektron yoğunluğunu az, benzen üzerinde ise elektron yoğunluğu fazladır. Elektronegatif ve elektropozitif bölgeleri bu haritada daha net görülebilmektedir.

-0.105e-0 0.105e-0



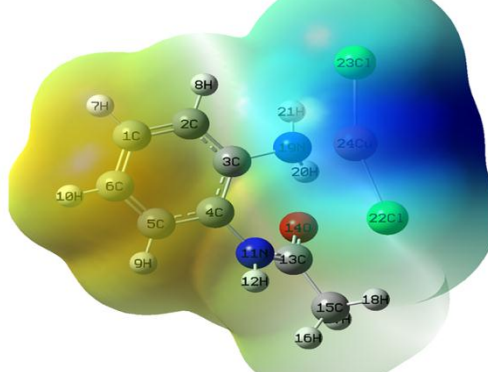
Şekil 4.5. Amsd-mep

-0.569e-0 0.569e-0



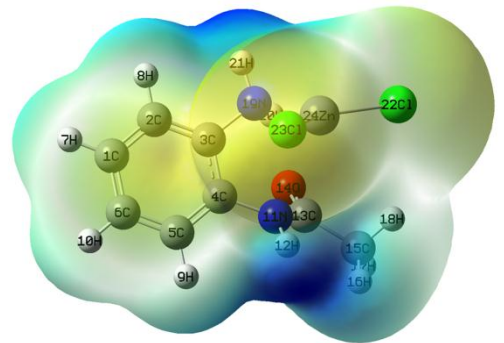
Şekil 4.6. Ni(Amsd)Cl₂-mep

-0.640e-0 0.640e-0



Şekil 4.7. Cu(Amsd)Cl₂-mep

-0.123e-0 0.123e-0



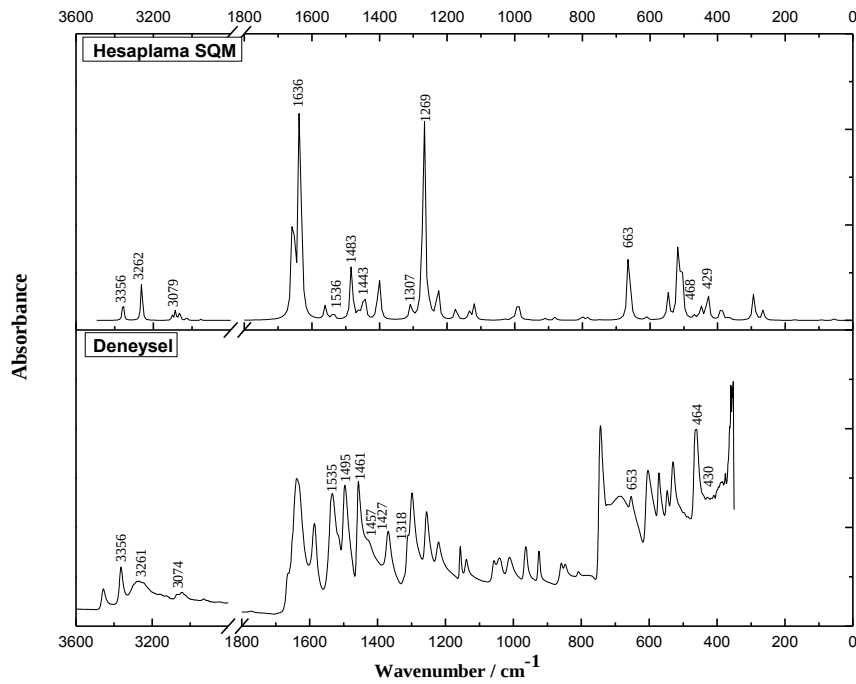
Şekil 4.8. Zn(Amsd)Cl₂-mep

4.4. Titreşimsel Analiz

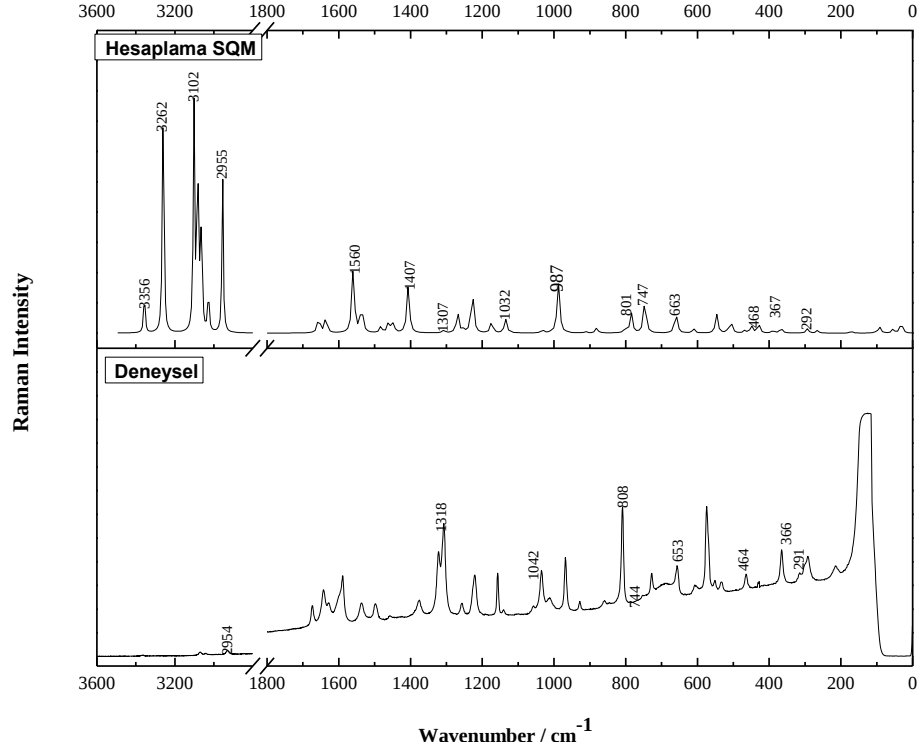
Doğrusal olmayan N atom sayısına sahip moleküllerin $3N-6$ tane titreşim modu vardır. Ligantın atom sayısı 21, kompleksin ise 24 tane olduğundan ligantın 57 titreşim kipi, her bir kompleksin ise 66 temel titreşim kipi vardır. Kompleksin liganttan 9 farklı titreşimi vardır, bu titreşimler Gauss View 05 programı yardımıyla incelenmiş isimlendirilme ve işaretleme yapılmış Ek 3.'de gösterilmiştir. Ligantın ve komplekslerin Gaussian programı ile hesaplanan harmonik titreşimleri, SQM metodu ile elde edilen ölçeklenmiş frekansları, IR ve Raman şiddetleri, IR ve Raman spektrumlarında (Şekil 4.9. ve 4.10.) gözlenen pikler, toplam enerji dağılımı (TED) ve işaretlemeler Ek 2. ve Ek 3.'te verilmektedir.

4.4.1. 2-Aminoasetanilit Molekülünün Titreşim Frekanslarının Analizi ve İşaretlenmesi

Bu çalışmada Amsd ligantının deneysel olarak kaydedilen ve hesaplanan (SQM) IR spektrumu Şekil 4.9'da ve Raman spektrumu ise Şekil 4.10.'da verilmektedir. Bu grafiklerde SQM metodu ile düzeltilmiş hesaplama sonuçları deneysel değerlerle birlikte verilmektedir. Grafiklerde işaretlenen bandlar her bir spektrum spektrum üzerinde görülmektedir.



Şekil 4.9. Amsd molekülünün deneysel ve hesaplanan IR Spektrumu



Şekil 4.10. Amsd molekülünün deneysel ve hesaplanan Raman Spektrumu

Amsd ligantının harmonik frekans değerleri ve harmonik frekansların IR ve Raman şiddetleri, deneysel olarak IR ve Raman spektrum pikleri, SQM metodu ile elde edilen frekanslar ve IR, Raman şiddetleri, toplam enerji dağılımı ve işaretlemeler Ek 2.'deki çizelgede verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel titreşim parametreleri (Ek 2. ve Şekil 4.9. ve 4.10.) incelenecek olursa; karakteristik olarak NH gerilme titreşimleri 3100 - 3500 cm^{-1} aralığında gözlenir, IR spektrumu analizinde Şekil 4.9'da NH gerilme titreşimine karşılık gelen 3356, 3261, 3260 cm^{-1} bandları gözlenmiştir. Aromatik yapılarda CH gerilme titreşimi 3000-3100 cm^{-1} bölgesinde beklenmektedir (Varsanyi, 1969). IR spektrumunda 3074 cm^{-1} bandı aromatik CH gerilme piki olarak işaretlenmiştir. 3074 cm^{-1} pikine karşılık gelen hesaplanan frekans 3079 cm^{-1} 'dir. Metil grubuna ait CH gerilme titreşimi IR 3030-3065 cm^{-1} bandları gözlemiştir. C=O gerilme ve CNH bükülme titreşimi Raman spektrumunda (Şekil 4.10) 1642 cm^{-1} , hesaplama değeri ise 1642 cm^{-1} 'dir. Aromatik C=C 1400-1600 cm^{-1} aralığında beklenir. Infrared spektrumunda 1427, 1495, 1535 cm^{-1} bandları C=C aromatik gerilme pikleri gözlenmiştir. IR spektrumunda gözlenen 525 cm^{-1} bandı OCC açılı bükülme titreşimi, Raman spektrumunda gözlenen 366 cm^{-1} piki ise OCN açılı bükülme titreşimi olarak

işaretlenmiştir, hesaplama değeri ise 367 cm^{-1} 'dir. Raman 464 cm^{-1} bandı NCC açılı bükülme titreşimidir.

Ek 2.'de çizelgede verilen Amsd ligantının SQM frekansları, toplam enerji dağılımı ve işaretlemeler yer almaktadır. SQM metodu kullanılarak titreşimler hesaplanmış ve TED dağılımı elde edilmiştir. Ek 2.'de SQM değerinin hesaplanması için Şekil 4.9. ve 4.10 'da verilen IR ve Raman spektrumlarından elde edilen deneysel değerlerden faydalanılmıştır. SQM metodu ile harmonik kuvvet sabitleri deneysel değerlere yakın olacak şekilde yeniden hesaplanmış ve RMS değeri her bir bölge için elde edilmiştir. Hesaplamaların doğruluğu ve başarısı RMS değerini ile belirlenmektedir. RMS değeri <10 ise deneysel frekans değerleri ve işaretlemeler o kadar doğruya yaklaşılmıştır. Yapılan çalışmada sonucunda Amsd ligantının RMS değeri toplamda 8.01 olarak bulunmuştur. Spektrumdaki bölgelerin ayrı ayrı RMS sonuçları Çizelge 4.3.'de verilmektedir. $0-500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde RMS değeri 2.31 bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Hesaplanan ve deneysel titreşim frekanslarının spektral bölgelere göre RMS değerleri

RMS Parmak izi bölgesi öncesi ($0-500\text{ cm}^{-1}$)	2.31
Parmak izi bölgesi ($500-2500\text{ cm}^{-1}$)	9.78
Parmak izi bölgesi sonrası ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$)	2.76
Toplam RMS	8.01

4.4.2. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada Amsd ligantının IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedilmiştir. Bileşiğe ait deneysel veriler kullanılarak grafik programı yardımıyla IR ve Raman spektrumları çizilmiş ve hesaplanan spektrum değerleri ile karşılaştırılmıştır. IR spektrumu Şekil 4.9.'da, Raman spektrumu ise Şekil 4.10.'da verilmektedir. Bu grafiklerde SQM metodu ile düzeltilmiş hesaplama sonuçları deneysel değerlerle birlikte verilmektedir.

Katı haldeki Amsd ligantının oda sıcaklığında Raman Spektrumu (Renishaw in Via Konfokal Raman spectrometre Gloucestershire, UK, Leica DM2500 mikroskop ekipmanı Wetzlar, Germany) 785 nm yakın infrared diod laser güç kaynağı (maksimum

at 500mW) ve Raman saçılma sinyalleri CCD dedektörü (1024x256 piksel) kullanılarak analiz edilmiştir.

Amsd ligantının oda sıcaklığında Fourier Transform Infrared (Perkin Elmer Spectrum Two ve U-ATR spektrometre) cihazı ile analiz edilmiş ve kaydedilmiştir. Denyesel ve hesaplanan IR spektrum grafiği Şekil 4.9.'da karşılaştırılarak verilmektedir.

4.4.3. Metal Komplekslerinin Titreşim Frekanslarının Analizi ve İşaretlenmesi

Ligantın 57 titreşimi, kompleksin ise toplam 66 titreşimi vardır. Kompleks ve ligant titreşimleri birlikte ve karşılaştırmalı olarak Ek 3.'de verilmektedir. Ek 3.'deki çizelgede her bir titreşimin SQM metodu ile hesaplanan ölçeklenmiş değeri ve TED dağılımı görülmektedir. Çizelgede verilen kompleks titreşimlerinden ligantın titreşimi çıkarılınca $66-57=9$ tane titreşim içerisinde 3 titreşim sadece metal klorür tuzlarına ait kalan 6 titreşim ise ligant ile kompleks arasındaki titreşimdir. Metal klorür tuzlarına ait titreşimler: açılı bükülme titreşimi, simetrik gerilme ve asimetrik gerilme titreşimleri olup Ek 3.'deki çizelgede belirtilmektedir. Bunlar;

- i. Açılı bükülme titreşimi, komplekslerin 8. titreşimidir. Bu titreşimin SQM frekans değerleri sırasıyla Ni(Amsd)Cl_2 , Cu(Amsd)Cl_2 ve Zn(Amsd)Cl_2 molekülleri için 118 cm^{-1} , 221 cm^{-1} ve 108 cm^{-1} olarak Ek 3.'de verilmektedir.
- ii. Simetrik gerilme titreşimi, komplekslere ait 14. metal ile klor atomları arasındaki titreşimdir. Bu titreşime ait SQM frekans değerleri ise sırasıyla Ni(Amsd)Cl_2 , Cu(Amsd)Cl_2 ve Zn(Amsd)Cl_2 molekülleri için 322 cm^{-1} , 343 cm^{-1} ve 341 cm^{-1} dir.
- iii. Asimetrik gerilmeye karşılık gelen 16. titreşim metal ile klor atomları arasındaki titreşimin SQM frekans değerleri sırasıyla Ni(Amsd)Cl_2 , Cu(Amsd)Cl_2 ve Zn(Amsd)Cl_2 için 414 cm^{-1} , 425 cm^{-1} , 393 cm^{-1} dir.

Ligant ile metal klorür tuzları arasındaki 6 titreşim Ek 3.'de verilen Ni(Amsd)Cl_2 , Cu(Amsd)Cl_2 ve Zn(Amsd)Cl_2 moleküllerine ait 4., 5., 6., 9., 10. ve 11. frekanslardır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, moleküler modelleme ile elde ettiğimiz bileşiklerin yapılarının aydınlatılması, titreşim frekanslarının detaylı bir şekilde incelenmesi, lineer olmayan optik özelliklerinin hesaplanması ve elektron yüzey haritası sayesinde yük yoğunluğunun belirlenmesi sağlanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla daha önce teorik çalışması yapılmamış olan bu bileşiklerin yapısal ve elektronik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve literatüre katkı yapılmıştır.

İlk kısımda bileşiklerin Şekil 4.1-4.4’de verilen en düşük enerjili geometrileri ve yapı parametreleri (Çizelge 4.1) incelendi. Amsd ligantının ve komplekslerin bağ uzunlukları ve bağ açıları incelendiğinde metalin ligant ile N₁₉ atomundan bağ yaptığı görülmektedir.

İkinci kısımda bileşiklerin optiksel özellikleri araştırılarak ve polarizebilite ve hiperpolarizibilite sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlar üre molekülü ile kıyaslanarak moleküllerin optik özelliklerinin yüksek olduğu ve en yüksek değerin ise Cu(amsd)Cl₂ kompleksine ait olduğu görülmüştür.

Üçüncü kısımda moleküllerin elektrostatik potansiyel haritası (MEP) çizilmiştir. Kompleks bileşiklerinin MEP haritasına bakıldığında, metaller üzerinde mavi, benzen halkası üzerinde turuncu renkler görülmüştür (Şekil 4.5-8.). Ni(amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinde elektron ilgisinin metal kısımlarda daha fazla olduğu, benzen halkalarında ise elektron ilgisinin az olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece bu moleküllerin başka yapılarla hangi bölgelerden bağ yapabileceği hakkında bilgi elde edilmiştir.

Dördüncü kısımda moleküllerin titreşimleri, IR ve Raman Spektrumları ve işaretlemeler verilmiştir. Ek 2.’de ligantın Ek 3.’de komplekslerin titreşim frekansları, IR ve Raman titreşim bantları, TED dağılımları ve işaretlemeler yapılmıştır. Ligantın titreşim frekanslarının SQM metodu ile üretilen normal mod değerlerini, deneysel değerler (IR ve Raman) ile karşılaştırıldığında RMS sonucu 8,01 olarak bulunmuştur.

Sonuçların daha önceki çalışmalarla ve deney ile elde edilen değerlerle uyumlu olması kullandığımız metot ve baz set takımının birçok araştırma ve çalışmalarda kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Andraud, C., Brotin, T., Garcia, C. Pelle, F., Goldner, P., Bigot, B.A., Collet, 1994. Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyenovanillin, and bisvanillin derivatives **J. Am. Chem. Soc.** 116, 2094-2102.
- Bahat, M., 2000. Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlılı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi', Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-50.
- Banwell, C.N., 1983. (Mc. Graw-Hill Edition). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy.** 60-81, . London
- Banwell, C.N., 1983. (Mc. Graw-Hill Edition). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy.**, 72 -210, London
- Baranska, H., Labudzinska, A., Terpinski, J., 1987. **Laser Raman Spectrometry Analytical Applications**, Wiley, 79-85, New York.
- Bella, S.D., Fragala, I., Ledoux, I., Diar-Garcia, M.A., Marks, T.J. J., 1997. **Am. Chem. Soc.** 119 9550.
- Binoy, J, Prathima, N. B., Murali Krishna, C., Santhosh, C., Hubert Joe, I., and V. S. Jayakumar, 2006. Influence of Intermolecular Amide ydrogen Bonding on he geometry, Atomic Charges, and Spectral Modesof Acetanilide: an Ab Initio Study. **Laser Physics**, 16, No. 8, pp. 1253–1263
- Bleicher, W., Botschvina, P., 1975. Quantum chemical calculations of formyl-radicals, **Mol. Phys.**, 30: 1029-1036
- Blom, C. E., Altona, C., 1976. Application of self-consistent-field ab initio calculations to organic molecules II. Scale factor method for the calculation of vibrational frequencies from ab initio force constants: ethane, propane andcyclopropan', **Mol. Phys.** 31,1377-1391. Netherlands
- Bosshard Ch., 1995. K. Sutter, P.h. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, P. Gunter,Organic Nonlinear Optical Materials, **Advances in Nonlinear Optics**, vol. 1, Gordonand Breach, Amsterdam.
- Bosshard ChK. Sutter, P.h., Pretre, J., Hulliger, M., Florsheimer, P., Kaatz, P., Gunter, ., 1995. Organic Nonlinear Optical Materials, Advances in Nonlinear Optics, vol. 1, Gordonand Breach, Amsterdam.
- Brand, J. C., 1959. Speakman, J. C. D.,**Molecular Structur**, Edward Arnold LTD, , 278 – 280, London.
- Bransden, B. H., Joachim, C. J., 1998. **Atom ve Molekül Fiziğ**, Ed. Köksal, F. ve Gümüş, H., Bilim Yayıncılık, 389 – 426, Samsun.
- Cabezas, C., Varela, M., Caminati S. Mata, W., López, J.C., Alonso, J.L, 2011. **Journal of Molecular Spectroscopy** 268 ,42–46
- Martin, R, R. Fox L., Binkley ,D. J., Defrees J. S., Baker D. J., J., , J. P. ,1995. **Gaussian 94, Revision E.2**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, .
- Chemla, D.S., Zyss, J. (Eds.), 1987. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, vol. 1–2, Academic Press, Orlando, FL.
- Compounds", Part A., **John Wiley&Sons Inc.**, New York,.
- Csizmadia, G. L., 1990. Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity, Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers**, 125 .

- Çatıkkaş, B. ve Zeytineli, M. T., 2014. Electronic Structure and Spectroscopic Analysis of 2-aminoacetanilide Transition Metal Complexes from Theoretical Calculations. **50th Symposium on Theoretical Chemistry Quantum Chemistry and Chemical Dynamic**, 14-18 Eylül 2014, p. 266. Viyana, Avusturya
- Dennis G. R., Gentle, I. R., Ritchie, G. L. D., Andrieu, C. G., 1983. Field-gradient-induced birefringence in dilute solutions of furan, thiophen and selenophen in cyclohexane, **Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.** 2,79, 539-545
- Fogarasi, G., Pulay, P., 1985. Vibrational spectra and Structure, **Ed. Durig, J. R., Elsevier Pub.**, 14,125 .
- Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P. W., Pulay, P., 1992. The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (21), 8191.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B, Scuseria GE, Robb M.A., Cheeseman J.R., ve ark. 2009. Gaussian 09, revision A.2. **Wallingford CT: Gaussian, Inc.**
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M., Gill, P. M. W., 1996. DFT, HF and self consistent field, **Enc. of Comp. Chemistry, Wiley & Sons Ltd.**, 65-87.
- Gnanasambandan, T., Gunasekaran, S., Seshadri, S., Seshadri, 2014. **Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 117 557–567
- Hohenberg, P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas, **Phys. Rev.**, 136 (3b), 864-875.
- Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers G., 2003. **Molecular Modelling**, 2nd ed., Wiley-VCH, 18-78 New York.
- Jalali-Heravi, M. Khandar, A.A. Sheikshoae, I., 1999. **Spectrochim. Acta A** 55, 2537.
- Jose P., Abraham Sajan, D., Hubert Joe, I., Jayakumar, V.S., 2008 **Spectrochimica Acta Part A** 71, 355–367
- Keresztury, G., Jalsovszky, G., 1971. An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution, **J. Mol. Struct.**, 10, 304 Budapest,
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. “Self consistent equations including exchange and correlation effects”, **Phys. Rev. A**, 140,1133-1138 .
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self consistent equations including exchange and correlation effects, **Phys. Rev. A**, 140,1133-1138 .
- Leach R. A., 2001. Molecular modelling, **2. Baskı, Prentice Hill**, 165-200 .
- Ledoux I., Zyss J., in: Khoo I.C., Simoni F., Umeton C., 1997. (Eds.), Novel Optical Materials and Applications, **Wiley**, New York.
- Long, N.J., 1995. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34, Engl.
- Messier, J., Kajzar, F., Prasad, P., 1991. Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, **Kluwer, Dordrecht**
- Nakamoto, K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
- Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., 2002. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. **International Journal of Quantum Chemistry**, 88(1) 19-27.
- Pongor, G., 1993. SCALE2, **Dept. Theor. Chem.**, ELTE, Budapest,
- Pongor, G., Fogarasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., 1992. Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori scaled quantum

- mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine, **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spec.**, 48, 111-119 .
- Prasad, P. N., Williams, D. S., 1991. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, **John Wiley & Sons**, 66,77 New York.
- Pulay, P., 1969. Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory, **Mol. Phys.**, , 17,197-204 . Budapeste.
- Pulay, P., 1983. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for lyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene'', **J. Am. Chem. Soc.**, 105(24), 7037-7047 .
- Pulay, P., 1987. "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II, **Ed. By Lawley K. P., John Wiley & Sons Ltd.**, 43,78. New York.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., 1979. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives, **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 2550-2560 .
- Pulay, P., Meyer, W., 1974. Comparison of the ab initio Force Constants of Ethane, thylene and Acetylene, **Mol. Phys.**, , 27, 473 . Budapest
- Pulay, P., Török, F., 1965. **Acta Chim. Hung.**, 44, 287 .
- Rauhut, G., Pulay, P., 1995. Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields'', **J. Phys. Chem.**, 99(10), 3094 .
- Sajan, D., Hubert Joe, I. and Jayakumar, V.S., 2006. **Journal of Physics: Conference Series** 28 123–126
- Sajan, D., Hubert Joe, I. and Jayakumar, V.S., 2006. **Journal of Physics: Conference Series** 28 123–126
- Scott, A., 1992. **Phys. Rep.** 217, 111.
- Tian, Y. Duan, C. Zhao, C. You, X. W. Mak T.C., Zhang, Z. 1997 Inorg. Chem. 36
- Whiffen, D. H., 1971 "Spectroscopy, Second Edition", **Longman**, 3-61, London.
- Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, C. P., 1955 "Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra'', **Second ed., Mc Graw-Hill Company**, 129-136 . New York
- Woodward, L. A., 1972. "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", **Oxford University Press**, 192-270, New York.
- Woodward, L.A., 1972. "Introduction to the Theory ana Molecular Vibration Spectroscopy", **Longman**, 21-77 ., Oxford
- Varsanyi, G., 1970. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, **Academic Press**, New York

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1975 Yılında Antakya’da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Antakya’da tamamladı. 1994 yılında kazandığı Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliğinden 1998 yılında mezun oldu. 2000 yılında askerliğini tamamladıktan sonra aynı yıl öğretmenlik mesleğine başladı. 2009 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans başladı. Halen Hüseyin Özbuğday Anadolu Lisesi’nde Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek 1. Çalışmada Yapılan Yayın

Çatıkkaş, B. ve Zeytineli , M. T., 2014. Electronic Structure and Spectroscopic Analysis of 2-Aminoacetanilide Transition Metal Complexes from Theoretical Calculations. **50th Symposium on Theoretical Chemistry Quantum Chemistry and Chemical Dynamic**, 14-18 Eylül 2014, p. 266. Viyana, Avusturya

Ek 2. Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
		Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_1	A	35	32	0.1	4.7		$\tau_{12,11,4,3}(24)+\tau_{12,11,4,5}(19)+\tau_{13,11,4,3}(29)+\tau_{13,11,4,5}(23)+\tau_{17,15,13,14}(5)+\tau_{18,15,13,14}(5)$	$\tau(106)$
ν_2	A	61	54	2.3	1.7		$\tau_{12,11,4,3}(5)+\tau_{12,11,4,5}(8)+\tau_{13,11,4,3}(10)+\tau_{13,11,4,5}(7)+\tau_{14,13,11,4}(39)+\tau_{15,13,11,4}(32)$	$\tau(101)$
ν_3	A	99	92	0.7	2.5		$\delta_{13,11,4}(15)+\tau_{11,4,3,2}(13)+\tau_{6,5,4,11}(13)+\tau_{9,5,4,11}(5)+\tau_{13,11,4,5}(7)+\tau_{17,15,13,11}(6)+\tau_{11,4,3,19}(9)$	$\delta_{\text{NCC}}(15)+\tau(53)$
ν_4	A	112	101	0.0	0.5		$\tau_{16,15,13,11}(14)+\tau_{16,15,13,11}(11)+\tau_{17,15,13,11}(15)+\tau_{17,15,13,14}(13)+\tau_{18,15,13,11}(15)+\tau_{18,15,13,14}(13)$	$\tau(81)$
ν_5	A	202	171	1.0	0.8		$\delta_{13,11,4}(10)+\tau_{4,3,2,1}(8)+\tau_{5,4,3,2}(11)+\tau_{19,3,2,1}(14)+\tau_{5,4,3,19}(17)$	$\delta_{\text{NCC}}(10)+\tau(50)$
ν_6	A	301	265	14.8	1.1		$\delta_{13,11,4}(10)+\delta_{15,13,11}(9)+\tau_{3,2,1,6}(6)+\tau_{6,5,4,3}(6)+\tau_{6,5,4,11}(7)+\tau_{19,3,2,1}(9)+\tau_{20,19,3,4}(7)$	$\delta_{\text{NCC}}(19)+\tau(35)$
ν_7	A	321	292	14.7	1.0	291	$\delta_{11,4,3}(7)+\delta_{19,3,2}(5)+\delta_{4,3,19}(6)+\tau_{15,13,11,12}(7)+\tau_{20,19,3,2}(15)+\tau_{20,19,3,4}(8)+\tau_{21,19,3,2}(15)+\tau_{21,19,3,4}(8)$	$\delta_{\text{NCC}}(18)+\tau(58)$
ν_8	A	367	294	26.6	1.0		$\delta_{11,4,3}(14)+\delta_{19,3,2}(12)+\delta_{4,3,19}(12)+\tau_{20,19,3,2}(10)+\tau_{20,19,3,4}(11)+\tau_{21,19,3,2}(7)+\tau_{21,19,3,4}(8)$	$\delta_{\text{NCC}}(48)+\tau(36)$
ν_9	A	396	367	5.3	2.3	366	$\nu_{11,4}(13)+\delta_{4,3,2}(6)+\delta_{5,4,3}(7)+\delta_{5,4,11}(17)+\delta_{14,13,11}(12)+\delta_{15,13,11}(17)$	$\nu_{\text{NC}}(13)+\text{Aromatik } \delta_{\text{CCC}}(13)+\delta_{\text{CCN}}(34)+\delta_{\text{OCN}}(12)$
ν_{10}	A	463	389	24.3	1.2		$\tau_{4,3,2,1}(6)+\tau_{3,2,1,6}(7)+\tau_{1,6,5,4}(5)+\tau_{6,5,4,3}(7)+\tau_{8,2,1,6}(5)+\tau_{11,4,3,2}(5)+\tau_{5,4,3,19}(7)+\tau_{21,19,3,2}(5)$	$\tau(47)$

v: gerilme titreşimi, δ : açılı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 2.(Devamı) Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

	Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
			Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_{11}	A	490	429	47.4	4.5	430		$\delta_{15,13,11}(6)+\tau_{12,11,4,3}(7)+\tau_{14,13,11,12}(9)+\tau_{15,13,11,12}(27)+\tau_{20,19,3,2}(8)+\tau_{20,19,3,4}(11)$	$\delta_{\text{NCC}}(6)+\tau(61)$
ν_{12}	A	516	450	21.2	3.3			$\delta_{14,13,15}(9)+\delta_{19,3,2}(7)+\delta_{4,3,19}(10)+\tau_{5,6,1,2}(6)+\tau_{15,13,11,12}(9)$	$\delta_{\text{OCC}}(9)+\delta_{\text{NCC}}(17)+\tau(15)$
ν_{13}	A	542	468	5.8	1.1		464	$\delta_{11,4,3}(6)+\delta_{5,4,11}(7)+\delta_{19,3,2}(15)+\delta_{4,3,19}(7)+\tau_{5,6,1,2}(8)+\tau_{15,13,11,12}(9)$	$\delta_{\text{NCC}}(35)+\tau(17)$
ν_{14}	A	565	507	88.6	5.6			$\delta_{14,13,15}(15)+\delta_{20,19,3}(6)+\tau_{20,19,3,2}(8)+\tau_{21,19,3,2}(9)+\tau_{21,19,3,4}(14)$	$\delta_{\text{OCC}}(13)+\delta_{\text{HNC}}(6)+\tau(31)$
ν_{15}	A	592	517	107.8	0.7	525		$\delta_{14,13,15}(13)+\tau_{5,6,1,2}(7)+\tau_{21,19,3,2}(7)+\tau_{21,19,3,4}(5)$	$\delta_{\text{OCC}}(13)+\tau(19)$
ν_{16}	A	619	546	39.3	8.7		550	$\nu_{5,4}(8)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{4,3,2}(11)+\delta_{1,6,5}(8)+\delta_{11,4,3}(5)+\delta_{4,3,19}(5)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(8)+\delta_{\text{CCC}}(26)+\delta_{\text{NCC}}(10)$
ν_{17}	A	664	574	36.6	1.1		574	$\delta_{17,15,13}(6)+\tau_{14,13,11,12}(26)+\tau_{15,13,11,4}(6)+\tau_{16,15,13,11}(13)+\tau_{17,15,13,11}(8)+\tau_{18,15,13,14}(8)$	$\delta_{\text{HCC}}(6)+\tau(51)$
ν_{18}	A	667	611	5.1	2.1			$\nu_{15,13}(6)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{2,1,6}(6)+\delta_{6,5,4}(7)+\delta_{14,13,11}(9)$	$\nu_{\text{CC}}(6)+\text{Aromatik } \delta_{\text{CCC}}(20)+\nu_{\text{CC}}(40)+\delta_{\text{CNO}}(9)$
ν_{19}	A	765	658	8.3	6.1			$\nu_{4,3}(9)+\delta_{2,1,6}(6)+\tau_{11,4,3,19}(6)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(9)+\text{Aromatik } \delta_{\text{CCC}}(21)$
ν_{20}	A	790	663	77.7	2.6	653		$\tau_{3,2,1,7}(13)+\tau_{5,6,1,7}(9)+\tau_{9,5,4,3}(6)+\tau_{10,6,1,2}(14)+\tau_{10,6,5,4}(16)+\tau_{9,5,4,11}(6)+\tau_{19,3,2,8}(8)$	$\tau(64)$

v: gerilme titreşimi, δ : açılma titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 2.(Devamı) Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

	Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
			Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_{21}	A	839	747	0.9	17.7	744		$\nu_{15,13}(40)+\delta_{13,11,4}(7)$	$\nu_{CC}(40)+\delta_{NCC}(7)$
ν_{22}	A	868	784	4.4	9.7			$\nu_{3,2}(13)+\nu_{4,3}(9)+\nu_{13,11}(10)+\nu_{15,13}(40)+\nu_{19,13}(16)+\delta_{1,6,5}(10)$	Aromatik $\nu_{CC}(22)+\nu_{CN}(10)+\nu_{CC}(40)+\delta_{CCC}(10)$
ν_{23}	A	900	801	6.8	2.2		808	$\tau_{8,2,1,6}(10)+\tau_{1,6,5,9}(5)+\tau_{10,6,1,7}(10)+\tau_{9,5,4,11}(7)+\tau_{19,3,2,8}(16)$	$\tau(48)$
ν_{24}	A	956	881	4.8	2.5			$\nu_{5,4}(6)+\nu_{11,4}(6)+\nu_{13,11}(8)+\nu_{15,13}(7)+\delta_{2,1,6}(8)+\delta_{1,6,5}(7)+\delta_{14,13,11}(6)$	Aromatik $\nu_{C=C}(6)+\nu_{NC}(14)+\nu_{CC}(7)+\delta_{CCC}(15)$
ν_{25}	A	995	911	3.2	0.6			$\tau_{5,6,1,7}(6)+\tau_{8,2,1,7}(16)+\tau_{9,5,4,3}(8)+\tau_{1,6,5,10}(9)+\tau_{10,6,5,9}(22)+\tau_{9,5,4,11}(12)$	$\tau(73)$
ν_{26}	A	1025	962	1.0	0.3	962		$\tau_{3,2,1,7}(6)+\tau_{8,2,1,7}(20)+\tau_{10,6,1,37}(30)+\tau_{10,6,5,9}(16)$	$\tau(74)$
ν_{27}	A	1052	987	9.2	24.2			$\nu_{2,1}(14)+\nu_{6,1}(37)+\nu_{6,5}(7)$	Aromatik $\nu_{CC}(58)$
ν_{28}	A	1078	991	24.7	2.3			$\nu_{13,11}(6)+\nu_{14,13}(6)+\delta_{16,15,13}(26)+\delta_{18,15,13}(21)+\tau_{17,15,13,11}(5)+\tau_{17,15,13,14}(6)$	$\nu_{C=N}(6)+\nu_{C=O}(6)+\delta_{HCC}(47)+\tau(11)$
ν_{29}	A	1084	1005	3.9	0.5		1014	$\delta_{17,15,13}(38)+\delta_{18,15,13}(15)+\tau_{16,15,13,14}(17)+\tau_{18,15,13,11}(14)$	$\delta_{HCC}(53)+\tau(11)$
ν_{30}	A	1108	1032	2.1	1.6	1042		$\nu_{3,2}(17)+\nu_{6,5}(16)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{6,1,7}(5)+\delta_{6,5,9}(5)+\delta_{20,19,3}(12)+\delta_{21,19,3}(13)$	Aromatik [$\nu_{CC}(33)+\delta_{CCC}(32)+\delta_{HCC}(10)$] + $\delta_{HNC}(25)$

v: gerilme titreşimi, δ : açılma titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 2.(Devamı) Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
		Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_{31}	A	1187	1120	23.9	0.4		$\nu_{2,1}(19)+\nu_{3,2}(8)+\nu_{4,3}(6)+\delta_{8,2,1}(10)+\delta_{3,2,8}(5)+\delta_{6,5,9}(7)+\delta_{10,6,1}(5)+\delta_{20,19,3}(10)+\delta_{21,19,3}(8)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(33)+\delta_{\text{HCC}}(32)$]+ $\delta_{\text{HNC}}(18)$
ν_{32}	A	1205	1135	12.7	7.6	1142	$\nu_{2,1}(7)+\nu_{6,1}(18)+\nu_{6,5}(16)+\delta_{2,1,7}(7)+\delta_{6,1,7}(9)+\delta_{9,5,4}(6)+\delta_{10,6,1}(10)+\delta_{10,6,5}(12)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(41)+\delta_{\text{HCC}}(44)$]
ν_{33}	A	1280	1174	20.2	6.4	1157	$\nu_{4,3}(8)+\nu_{6,5}(7)+\nu_{11,4}(25)+\delta_{2,1,7}(8)+\delta_{3,2,8}(6)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(15)+\nu_{\text{NC}}(25)+\delta_{\text{HCC}}(6)$
ν_{34}	A	1343	1227	56.7	24.6	1221	$\nu_{5,4}(17)+\nu_{11,4}(12)+\nu_{19,3}(31)+\delta_{9,5,4}(8)+\delta_{6,5,9}(6)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(17)+\nu_{\text{NC}}(43)+\delta_{\text{HCC}}(14)$
ν_{35}	A	1371	1252	13.0	1.6	1257	$\nu_{2,1}(8)+\nu_{4,3}(12)+\nu_{5,4}(11)+\nu_{19,3}(8)+\delta_{8,2,1}(8)+\delta_{3,2,8}(6)+\delta_{10,6,5}(8)+\delta_{20,19,3}(6)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(31)+\nu_{\text{CN}}(8)$]+ Aromatik $\delta_{\text{HCC}}(22)+\delta_{\text{HNC}}(22)$
ν_{36}	A	1379	1269	358.0	11.7		$\nu_{13,11}(43)+\nu_{15,13}(12)+\delta_{14,13,11}(8)+\delta_{14,13,15}(8)+\delta_{16,15,13}(6)$	$\nu_{\text{C=N}}(43)+\text{Aromatik } \nu_{\text{C=C}}(12)+\delta(22)$
ν_{37}	A	1390	1307	24.1	1.5	1318	$\nu_{3,2}(9)+\delta_{2,1,7}(7)+\delta_{8,2,1}(6)+\delta_{3,2,8}(6)+\delta_{9,5,4}(15)+\delta_{6,5,9}(12)+\delta_{20,19,3}(7)+\delta_{21,19,3}(12)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(9)+\delta_{\text{HCC}}(46)$]+ $\delta_{\text{HNC}}(19)$
ν_{38}	A	1442	1400	55.3	1.1	1377	$\delta_{16,15,13}(13)+\delta_{17,15,13}(19)+\delta_{16,15,17}(28)+\delta_{18,15,13}(11)+\delta_{16,15,18}(8)+\delta_{17,15,18}(12)$	Metil $\delta_{\text{HCC}}(60)$ + Metil $\delta_{\text{HCH}}(31)$
ν_{39}	A	1492	1407	15.2	25.4		$\nu_{11,4}(5)+\nu_{14,13}(18)+\delta_{12,11,4}(8)+\delta_{12,11,13}(30)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(57)$]
ν_{40}	A	1501	1443	27.8	0.8	1427	$\nu_{3,2}(6)+\nu_{5,4}(6)+\nu_{6,5}(7)+\delta_{2,1,7}(11)+\delta_{6,1,7}(16)+\delta_{10,6,1}(18)+\delta_{10,6,5}(12)$	Aromatik [$\nu_{\text{CC}}(19)+\delta_{\text{HCC}}(57)$]

v: gerilme titreşimi, δ : açılma titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 2.(Devamı) Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

	Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
			Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_{41}	A	1517	1450	17.0	4.8			$\delta_{16,15,13}(9)+\delta_{17,15,13}(5)+\delta_{16,15,18}(14)+\delta_{17,15,18}(36)+\tau_{18,15,13,11}(7)+\tau_{18,15,13,14}(8)$	Metil $\delta_{\text{HCC}}(64)+\tau(15)$
ν_{42}	A	1540	1461	11.6	6.3	1457		$\delta_{16,15,17}(21)+\delta_{18,15,13}(15)+\delta_{16,15,18}(30)+\tau_{16,15,13,11}(9)+\tau_{16,15,13,14}(7)$	$\delta_{\text{HCC}}(16)+\tau(16)$
ν_{43}	A	1594	1483	87.6	3.5	1495		$\nu_{4,3}(8)+\nu_{5,4}(5)+\nu_{6,1}(5)+\delta_{8,2,1}(11)+\delta_{3,2,8}(12)+\delta_{9,5,4}(8)+\delta_{6,5,9}(10)+\delta_{10,6,5}(6)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(18)+\text{Aromatik } \delta_{\text{HCC}}(47)$
ν_{44}	A	1678	1536	11.6	16.5	1535		$\nu_{2,1}(8)+\nu_{3,2}(5)+\nu_{4,3}(19)+\nu_{6,1}(21)+\delta_{2,1,7}(8)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(53)+\text{Aromatik } \delta_{\text{HCC}}(8)$
ν_{45}	A	1700	1560	22.4	38.4			$\nu_{2,1}(14)+\nu_{3,2}(14)+\nu_{5,4}(14)+\nu_{6,5}(15)+\delta_{2,1,7}(8)+\delta_{9,5,4}(8)$	Aromatik $\nu_{\text{CC}}(57)+\text{Aromatik } \delta_{\text{HCC}}(16)$
ν_{46}	A	1729	1636	403.4	9.6		1642	$\nu_{14,13}(55)+\delta_{12,11,13}(7)+\delta_{20,19,21}(11)$	$\nu_{\text{C=O}}(55)+\delta_{\text{CNH}}(18)$
ν_{47}	A	1834	1656	207.3	9.7			$\nu_{14,13}(12)+\delta_{20,19,3}(15)+\delta_{21,19,3}(14)+\delta_{29,19,21}(48)$	$\nu_{\text{C=O}}(12)+\delta_{\text{CNH}}(77)$
ν_{48}	A	3127	2955	1.9	130.3		2954	$\nu_{16,15}(20)+\nu_{17,15}(49)+\nu_{18,15}(31)$	$\nu_{\text{C-H}}$ Metil (100)
ν_{49}	A	3204	3027	4.8	39.3	3030		$\nu_{16,15}(8)+\nu_{17,15}(49)+\nu_{18,15}(43)$	$\nu_{\text{C-H}}$ Metil (100)
ν_{50}	A	3239	3061	8.5	55.2	3065		$\nu_{16,15}(72)+\nu_{18,15}(26)$	$\nu_{\text{C-H}}$ Metil (98)

v: gerilme titreşimi, δ : aç bükölme titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 2.(Devamı) Amsd molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının (cm^{-1}) deneysel değerlerle karşılaştırılması, TED dağılımı ve işaretlemeler.

	Simetri	Harmonik Frekans	SQM			Deneysel		TED>%5	İşaretleme
			Frekans	I _{IR}	I _R	IR	R		
ν_{51}	A	3246	3067	6.9	56.4		$\nu_{7,1}(22)+\nu_{8,2}(74)$		Aromatik ν_{CH} (96)
ν_{52}	A	3259	3079	0.7	94.5	3074	$\nu_{7,1}(7)+\nu_{8,2}(11)+\nu_{9,5}(59)+\nu_{10,6}(23)$		Aromatik ν_{CH} (100)
ν_{53}	A	3266	3086	14.8	67.0		$\nu_{7,1}(55)+\nu_{8,2}(13)+\nu_{9,5}(27)+\nu_{10,6}(71)$		Aromatik ν_{CH} (166)
ν_{54}	A	3284	3102	7.6	206.3		$\nu_{7,1}(15)+\nu_{9,5}(12)+\nu_{10,6}(71)$		Aromatik ν_{CH} (98)
ν_{55}	A	3678	3258	30.1	145.0	3260	$\nu_{20,19}(40)+\nu_{21,19}(60)$		Aromatik ν_{CH} (100)
ν_{56}	A	3683	3262	38.1	104.0	3261	$\nu_{12,11}(100)$		Aromatik ν_{CH} (100)
ν_{57}	A	3789	3356	35.8	42.3	3356	$\nu_{20,19}(60)+\nu_{21,19}(40)$		Aromatik ν_{CH} (100)

v: gerilme titreşimi, δ : aç bükölme titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 3. Amsd, Ni(Amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) ve TED dağılımı.

Amsd					Ni(Amsd)Cl ₂					Cu(Amsd)Cl ₂					Zn(Amsd)Cl ₂					TED > %5				
		v _{har}	I _{IR}	I _R			v _{har}	I _{IR}	I _R	SQM			v _{har}	I _{IR}	I _R	SQM			v _{har}					
υ ₁	A	35	0.1	4.8	υ ₁	A	35	2.2	1.2	35	υ ₁	A	19	0.1	1.2	19	υ ₁	A	30	1.2	1.3	29	τ _{12,11,4,3} (24)+τ _{12,11,4,5} (19)+τ _{13,11,4,3} (29)+ τ _{13,11,4,5} (23)+τ _{17,15,13,14} (5)+τ _{18,15,13,14} (5)	
υ ₂	A	61	2.2	1.6	υ ₂	A	54	1.7	1.3	53	υ ₂	A	51	2.8	2.6	51	υ ₂	A	46	1.7	2.4	46	τ _{12,11,4,3} (5)+τ _{12,11,4,5} (8)+τ _{13,11,4,3} (10)+ τ _{13,11,4,5} (7)+τ _{14,13,11,4} (39)+τ _{15,13,11,4} (32)	
υ ₃	A	99	0.8	2.0	υ ₃	A	68	0.2	1.6	66	υ ₃	A	67	5.6	2.8	66	υ ₃	A	51	0.8	0.6	51	δ _{13,11,4} (15)+τ _{11,4,3,2} (13)+τ _{6,5,4,11} (13)+τ _{9,5,4,11} (5)+ τ _{13,11,4,5} (7)+τ _{17,15,13,11} (6)+τ _{11,4,3,19} (9)	
					υ ₄	A	87	6.5	1.8	87	υ ₄	A	74	0.6	1.5	73	υ ₄	A	86	0.1	0.3	84		
					υ ₅	A	98	6.8	1.0	97	υ ₅	A	83	0.3	0.2	82	υ ₅	A	90	5.7	2.0	89		
					υ ₆	A	110	5.4	1.0	108	υ ₆	A	93	0.3	1.4	92	υ ₆	A	94	6.1	1.0	93		
υ ₄	A	112	0.2	0.8	υ ₇	A	111	8.4	0.9	109	υ ₇	A	112	17.8	1.8	111	υ ₇	A	100	4.9	1.6	98	τ _{16,15,13,11} (14)+τ _{16,15,13,11} (11)+τ _{17,15,13,11} (15)+ τ _{17,15,13,14} (13)+τ _{18,15,13,11} (15)+τ _{18,15,13,14} (13)	
					υ ₈	A	120	10.4	0.7	118	υ ₈	A	122	11.7	0.6	121	υ ₈	A	109	6.6	0.7	108	δ _{MCL2}	
					υ ₉	A	131	5.1	0.5	130	υ ₉	A	134	7.6	0.5	132	υ ₉	A	123	27.7	0.3	121		
					υ ₁₀	A	169	7.0	0.9	167	υ ₁₀	A	178	1.7	2.2	176	υ ₁₀	A	137	4.1	3.2	136		
					υ ₁₁	A	214	12.9	2.6	210	υ ₁₁	A	212	25.6	1.0	209	υ ₁₁	A	198	13.0	2.2	193		
υ ₅	A	202	0.6	1.0	υ ₁₂	A	257	6.4	0.3	252	υ ₁₂	A	298	4.5	0.5	293	υ ₁₂	A	287	11.1	0.5	281	δ _{13,11,4} (10)+τ _{4,3,2,1} (8)+τ _{5,4,3,2} (11)+ τ _{19,3,2,1} (14)+τ _{5,4,3,19} (17)	
υ ₆	A	301	4.5	0.7	υ ₁₃	A	314	0.2	1.3	306	υ ₁₃	A	332	9.1	4.5	316	υ ₁₃	A	316	4.2	0.8	312	δ _{13,11,4} (10)+δ _{15,13,11} (9)+τ _{3,2,1,6} (6)+τ _{6,5,4,3} (6)+ τ _{6,5,4,11} (7)+τ _{19,3,2,1} (9)+τ _{20,19,3,4} (7)	
					υ ₁₄	A	322	25.7	2.8	310	υ ₁₄	A	343	1.8	1.2	340	υ ₁₄	A	341	21.8	6.8	326	v _{MCL} simetrik	

ν: gerilme titreşimi, δ: açılma titreşimi, τ: burulma titreşimi (torsion)

Ek 3.(Devamı) Amsd, Ni(Amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) ve TED dağılımı.

Amsd				Ni(Amsd)Cl ₂				Cu(Amsd)Cl ₂				Zn(Amsd)Cl ₂														
		ν_{har}	I_{IR}	I_{R}			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM	TED > %5			
ν_8	A	367	36.7	1.5	ν_{15}	A	349	3.9	1.7	345	ν_{15}	A	354	5.5	2.8	352	ν_{15}	A	346	6.0	1.0	342	$\delta_{11,4,3}(14)+\delta_{19,3,2}(12)+\delta_{4,3,19}(12)+\tau_{20,19,3,2}(10)+\tau_{20,19,3,4}(11)+\tau_{21,19,3,2}(7)+\tau_{21,19,3,4}(8)$			
					ν_{16}	A	414	76.7	0.4	395	ν_{16}	A	425	28.8	2.5	408	ν_{16}	A	393	1.7	1.7	389	ν_{MCl} asimetrik			
ν_7	A	321	17.3	1.1	ν_{17}	A	436	7.5	0.8	433	ν_{17}	A	443	59.5	2.4	427	ν_{17}	A	436	66.3	1.1	414	$\delta_{11,4,3}(7)+\delta_{19,3,2}(5)+\delta_{4,3,19}(6)+\tau_{15,13,11,12}(5)+\tau_{15,13,11,12}(7)+\tau_{20,19,3,2}(15)+\tau_{20,19,3,4}(8)+\tau_{21,19,3,2}(15)+\nu_{11,4}(13)+\delta_{4,3,2}(6)+\delta_{5,4,3}(7)+\delta_{5,4,11}(17)+\delta_{14,13,11}(12)+\delta_{15,13,11}(17)+$			
ν_9	A	396	1.5	3.1	ν_{18}	A	472	5.5	0.1	464	ν_{18}	A	464	11.1	1.1	463	ν_{18}	A	463	4.4	0.2	459	$\tau_{4,3,2,1}(6)+\tau_{3,2,1,6}(7)+\tau_{1,6,5,4}(5)+\tau_{6,5,4,3}(7)+\tau_{8,2,1,6}(5)+\tau_{11,4,3,2}(5)+\tau_{5,4,3,19}(7)+\tau_{21,19,3,2}(5)$			
ν_{10}	A	463	3.5	0.4	ν_{19}	A	500	1.3	0.8	492	ν_{19}	A	502	19.6	0.9	492	ν_{19}	A	489	3.8	0.6	480	$\delta_{15,13,11}(6)+\tau_{12,11,4,3}(7)+\tau_{14,13,11,12}(9)+\tau_{15,13,11,12}(27)+\tau_{20,19,3,2}(8)+\tau_{20,19,3,4}(11)$			
ν_{12}	A	516	51.0	7.1	ν_{21}	A	585	1.0	2.9	577	ν_{21}	A	560	31.6	4.9	556	ν_{21}	A	581	21.8	2.8	571	$\delta_{14,13,15}(9)+\delta_{19,3,2}(7)+\delta_{4,3,19}(10)+\tau_{5,6,1,2}(6)+\tau_{15,13,11,12}(9)$			
ν_{13}	A	542	9.2	0.6	ν_{22}	A	594	5.6	6.8	586	ν_{22}	A	586	8.2	1.1	574	ν_{22}	A	593	14.4	4.8	583	$\delta_{11,4,3}(6)+\delta_{5,4,11}(7)+\delta_{19,3,2}(15)+\delta_{4,3,19}(7)+\tau_{5,6,1,2}(8)+\tau_{15,13,11,12}(9)$			
ν_{14}	A	565	30.8	1.0	ν_{23}	A	624	21.0	1.4	612	ν_{23}	A	606	10.8	6.7	598	ν_{23}	A	608	55.5	1.8	599	$\delta_{14,13,15}(15)+\delta_{20,19,3}(6)+\tau_{20,19,3,2}(8)+\tau_{21,19,3,2}(9)+\tau_{21,19,3,4}(14)$			
ν_{16}	A	619	129.9	6.4	ν_{24}	A	644	11.1	0.8	631	ν_{24}	A	642	0.7	0.6	627	ν_{24}	A	646	5.1	1.7	631	$\nu_{5,4}(8)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{4,3,2}(11)+\delta_{1,6,5}(8)+\delta_{11,4,3}(5)+\delta_{4,3,19}(5)$			
ν_{18}	A	667	13.5	2.5	ν_{25}	A	681	0.5	3.5	672	ν_{25}	A	695	6.7	5.9	683	ν_{25}	A	684	46.3	1.2	668	$\nu_{15,13}(6)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{2,1,6}(6)+\delta_{6,5,4}(7)+\delta_{14,13,11}(9)+$			
ν_{17}	A	664	118.1	2.5	ν_{26}	A	760	7.1	6.0	743	ν_{26}	A	763	6.7	2.9	746	ν_{26}	A	695	14.7	5.2	683	$\delta_{17,15,13}(6)+\tau_{14,13,11,12,26}+\tau_{15,13,11,4}(6)+\tau_{16,15,13,11}(13)+\tau_{17,15,13,11}(8)+\tau_{18,15,13,14}(8)$			
ν_{20}	A	790	83.8	1.5	ν_{27}	A	784	21.1	2.1	764	ν_{27}	A	774	18.3	2.6	756	ν_{27}	A	765	1.4	5.4	749	$\tau_{3,2,1,7}(13)+\tau_{5,6,1,7}(9)+\tau_{9,5,4,3}(6)+\tau_{10,6,1,2}(14)+\tau_{10,6,5,4}(16)+\tau_{9,5,4,11}(6)+\tau_{19,3,2,8}(8)$			
ν_{19}	A	765	2.3	6.6	ν_{28}	A	819	127.3	6.2	798	ν_{28}	A	795	71.6	0.9	776	ν_{28}	A	788	75.1	0.8	770	$\nu_{4,3}(9)+\delta_{2,1,6}(6)+\tau_{11,4,3,19}(6)$			

v: gerilme titreşimi, δ : açılı bükülme titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 3.(Devamı) Amsd, Ni(Amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) ve TED dağılımı.

Amsd				Ni(Amsd)Cl ₂				Cu(Amsd)Cl ₂				Zn(Amsd)Cl ₂				TED > %5							
		ν_{har}	I_{IR}	I_{R}			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM			ν_{har}	I_{IR}	I_{R}	SQM	
ν_{22}	A	868	5.8	7.9	ν_{29}	A	836	48.7	5.2	810	ν_{29}	A	818	16.3	5.3	794	ν_{29}	A	828	8.2	9.2	802	$\nu_{3,2}(13)+\nu_{4,3}(9)+\nu_{13,11}(10)+\nu_{15,13}(40)+\nu_{19,13}(16)+\delta_{1,6,5}(10)$
ν_{15}	A	592	0.6	6.4	ν_{30}	A	902	13.8	0.7	884	ν_{30}	A	899	2.7	4.2	883	ν_{30}	A	897	5.6	0.9	880	$\delta_{14,13,15}(13)+\tau_{5,6,1,2}(7)+\tau_{21,19,3,2}(7)+\tau_{21,19,3,4}(5)$
ν_{21}	A	839	1.3	19.3	ν_{31}	A	907	7.3	1.5	889	ν_{31}	A	916	0.4	2.7	899	ν_{31}	A	912	0.9	0.7	895	$\nu_{15,13}(40)+\delta_{13,11,4}(7)$
ν_{23}	A	900	6.2	0.8	ν_{32}	A	969	5.4	2.2	941	ν_{32}	A	997	1.2	1.0	980	ν_{32}	A	987	0.5	1.0	966	$\tau_{8,2,1,6}(10)+\tau_{1,6,5,9}(5)+\tau_{10,6,1,7}(10)+\tau_{9,5,4,11}(7)+\tau_{19,3,2,8}(16)$
ν_{25}	A	995	2.3	0.5	ν_{33}	A	996	5.3	0.2	981	ν_{33}	A	1016	2.8	1.6	991	ν_{33}	A	1005	3.1	0.8	984	$\tau_{5,6,1,7}(6)+\tau_{8,2,1,7}(16)+\tau_{9,5,4,3}(8)+\tau_{1,6,5,10}(9)+\tau_{10,6,5,9}(22)+\tau_{9,5,4,11}(12)$
ν_{26}	A	1025	0.1	0.2	ν_{34}	A	1037	0.1	0.0	1019	ν_{34}	A	1034	0.0	0.3	1023	ν_{34}	A	1033	0.0	0.0	1024	$\tau_{3,2,1,7}(6)+\tau_{8,2,1,7}(20)+\tau_{10,6,1,37}(30)+\tau_{10,6,5,9}(16)$
ν_{24}	A	956	3.4	3.0	ν_{35}	A	1044	11.0	6.0	1029	ν_{35}	A	1051	9.8	5.3	1025	ν_{35}	A	1052	8.9	5.6	1025	$\nu_{5,4}(6)+\nu_{11,4}(6)+\nu_{13,11}(8)+\nu_{15,13}(7)+\delta_{2,1,6}(8)+\delta_{1,6,5}(7)+\delta_{14,13,11}(6)$
ν_{27}	A	1052	12.7	1.1	ν_{36}	A	1084	48.8	1.9	1054	ν_{36}	A	1082	9.0	0.4	1053	ν_{36}	A	1083	10.8	0.2	1054	$\nu_{2,1}(14)+\nu_{6,1}(37)+\nu_{6,5}(7)$
ν_{28}	A	1078	5.7	2.8	ν_{37}	A	1088	77.1	1.9	1056	ν_{37}	A	1105	2.7	31.0	1068	ν_{37}	A	1097	0.7	23.7	1060	$\nu_{13,11}(6)+\nu_{14,13}(6)+\delta_{16,15,13}(26)+\delta_{18,15,13}(21)+\tau_{17,15,13,11}(5)+\tau_{17,15,13,14}(6)$
ν_{29}	A	1084	1.8	14.2	ν_{38}	A	1095	51.9	26.9	1062	ν_{38}	A	1149	16.9	12.9	1120	ν_{38}	A	1123	133.9	9.9	1093	$\delta_{17,15,13}(38)+\delta_{18,15,13}(15)+\tau_{16,15,13,14}(17)+\tau_{18,15,13,11}(14)$
ν_{30}	A	1108	4.9	7.3	ν_{39}	A	1156	19.0	1.8	1125	ν_{39}	A	1206	85.4	100.6	1171	ν_{39}	A	1164	53.2	6.2	1132	$\nu_{3,2}(17)+\nu_{6,5}(16)+\delta_{3,2,1}(7)+\delta_{6,1,7}(5)+\delta_{6,5,9}(5)+\delta_{20,19,3}(12)+\delta_{21,19,3}(13)$
ν_{31}	A	1187	8.8	3.3	ν_{40}	A	1206	1.7	2.5	1169	ν_{40}	A	1210	8.6	11.3	1173	ν_{40}	A	1207	1.8	2.8	1169	$\nu_{3,2}(17)+\nu_{6,5}(16)+\nu_{4,3}(6)+\delta_{8,2,1}(10)+\delta_{6,2,8}(5)+\delta_{6,5,9}(7)+\delta_{10,6,1}(5)+\delta_{20,19,3}(10)+\delta_{20,19,3}(8)$
ν_{32}	A	1205	10.2	4.7	ν_{41}	A	1215	1.5	4.0	1178	ν_{41}	A	1237	28.3	35.4	1198	ν_{41}	A	1220	12.4	4.7	1183	$\nu_{2,1}(7)+\nu_{6,1}(18)+\nu_{6,5}(16)+\delta_{2,1,7}(7)+\delta_{6,1,7}(9)+\delta_{9,5,4}(6)+\delta_{10,6,1}(10)+\delta_{10,6,5}(12)$
ν_{33}	A	1280	18.3	3.9	ν_{42}	A	1244	115.9	1.0	1211	ν_{42}	A	1281	5.5	27.0	1243	ν_{42}	A	1274	20.5	2.7	1239	$\nu_{4,3}(8)+\nu_{6,5}(7)+\nu_{11,4}(25)+\delta_{2,1,7}(8)+\delta_{3,2,8}(6)$

v: gerilme titreşimi, δ: açı bükülme titreşimi, τ: burulma titreşimi (torsion)

Ek 3.(Devamı) Amsd, Ni(Amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) ve TED dağılımı.

Amsd				Ni(Amsd)Cl ₂				Cu(Amsd)Cl ₂				Zn(Amsd)Cl ₂				TED > %5							
	ν_{har}	I _{IR}	I _R		ν_{har}	I _{IR}	I _R	SQM		ν_{har}	I _{IR}	I _R	SQM		ν_{har}		I _{IR}	I _R	SQM				
ν_{34}	A	1343	15.4	12.8	ν_{43}	A	1266	10.9	0.8	1232	ν_{43}	A	1313	7.3	29.7	1273	ν_{43}	A	1293	69.3	0.8	1255	$\nu_{5,4}(17)+\nu_{11,4}(12)+\nu_{19,3}(31)+\delta_{9,5,4}(8)+\delta_{6,5,9}(6)$
ν_{35}	A	1371	38.6	9.3	ν_{44}	A	1314	13.0	27.8	1268	ν_{44}	A	1326	37.1	5.1	1285	ν_{44}	A	1318	7.4	30.3	1274	$\nu_{2,1}(8)+\nu_{4,3}(12)+\nu_{5,4}(11)+\nu_{19,3}(8)+\delta_{8,2,1}(8)+\delta_{3,2,8}(6)+\delta_{10,6,5}(8)+\delta_{20,19,3}(6)$
ν_{36}	A	1379	161.5	8.4	ν_{45}	A	1350	37.4	12.4	1307	ν_{45}	A	1388	47.8	52.7	1342	ν_{45}	A	1365	53.3	22.5	1320	$\nu_{13,11}(43)+\nu_{15,13}(12)+\delta_{14,13,11}(8)+\delta_{14,13,15}(8)+\delta_{16,15,13}(6)$
ν_{37}	A	1390	5.8	5.6	ν_{46}	A	1385	4.4	0.6	1336	ν_{46}	A	1408	2.1	7.9	1364	ν_{46}	A	1394	1.8	2.1	1347	$\nu_{3,2}(9)+\delta_{2,1,7}(7)+\delta_{8,2,1}(6)+\delta_{3,2,8}(6)+\delta_{9,5,4}(15)+\delta_{6,5,9}(12)+\delta_{20,19,3}(7)+\delta_{20,19,3}(12)$
ν_{38}	A	1442	150.2	1.4	ν_{47}	A	1425	33.9	2.6	1401	ν_{47}	A	1432	52.8	6.3	1409	ν_{47}	A	1429	39.6	3.3	1407	$\delta_{16,15,13}(13)+\delta_{17,15,13}(19)+\delta_{16,15,17}(28)+\delta_{18,15,13}(11)+\delta_{16,15,18}(8)+\delta_{17,15,18}(12)$
ν_{39}	A	1492	61.1	18.0	ν_{48}	A	1472	158.2	6.8	1432	ν_{48}	A	1498	32.4	6.9	1477	ν_{48}	A	1497	46.1	6.5	1468	$\nu_{11,14}(5)+\nu_{14,13}(18)+\delta_{12,11,4}(8)+\delta_{12,11,13}(30)$
ν_{40}	A	1501	8.1	12.6	ν_{49}	A	1501	26.3	6.0	1481	ν_{49}	A	1517	19.1	6.3	1488	ν_{49}	A	1514	54.9	7.7	1485	$\nu_{3,2}(6)+\nu_{5,4}(6)+\nu_{6,5}(7)+\delta_{2,1,7}(11)+\delta_{6,1,7}(16)+\delta_{10,6,1}(18)+\delta_{10,6,5}(12)$
ν_{41}	A	1517	35.5	7.7	ν_{50}	A	1514	10.6	5.5	1496	ν_{50}	A	1533	36.6	13.1	1502	ν_{50}	A	1526	61.9	6.6	1502	$\delta_{16,15,13}(9)+\delta_{17,15,13}(5)+\delta_{16,15,18}(14)+\delta_{17,15,18}(36)+\tau_{18,15,13,11}(7)+\tau_{18,15,13,14}(8)$
ν_{42}	A	1540	26.0	0.4	ν_{51}	A	1550	34.3	2.1	1506	ν_{51}	A	1593	31.1	14.4	1542	ν_{51}	A	1571	170.2	8.0	1524	$\delta_{16,15,17}(21)+\delta_{18,15,13}(15)+\delta_{16,15,18}(30)+\tau_{16,15,13,11}(9)+\tau_{16,15,13,14}(7)$
ν_{43}	A	1594	111.2	9.3	ν_{52}	A	1593	54.7	1.0	1543	ν_{52}	A	1611	373.9	30.8	1561	ν_{52}	A	1594	71.7	2.8	1543	$\nu_{4,3}(8)+\nu_{5,4}(5)+\nu_{6,1}(5)+\delta_{8,2,1}(11)+\delta_{3,2,8}(12)+\delta_{9,5,4}(8)+\delta_{6,5,9}(10)+\delta_{10,6,5,9}(6)$
ν_{44}	A	1678	35.2	2.0	ν_{53}	A	1663	64.9	2.6	1599	ν_{53}	A	1684	118.0	31.4	1620	ν_{53}	A	1652	95.6	3.0	1589	$\nu_{2,1}(8)+\nu_{3,2}(5)+\nu_{4,3}(19)+\nu_{6,1}(21)+\delta_{2,1,7}(8)$
ν_{45}	A	1700	37.7	17.2	ν_{54}	A	1728	3.1	14.2	1670	ν_{54}	A	1715	6.2	40.0	1658	ν_{54}	A	1721	3.3	16.9	1664	$\nu_{2,1}(14)+\nu_{3,2}(14)+\nu_{5,4}(14)+\nu_{6,5}(15)+\delta_{2,1,7}(8)+\delta_{9,5,4}(8)$
ν_{46}	A	1729	85.0	41.7	ν_{55}	A	1731	44996.0	18.2	1673	ν_{55}	A	1729	10.3	48.4	1669	ν_{55}	A	1732	6.2	26.9	1674	$\nu_{14,13}(55)+\delta_{12,11,13}(7)+\delta_{20,19,21}(11)$
ν_{47}	A	1834	570.7	17.3	ν_{56}	A	1896	159.0	7.8	1825	ν_{56}	A	1801	151.0	15.7	1735	ν_{56}	A	1833	160.0	11.0	1765	$\nu_{14,13}(12)+\delta_{20,19,3}(15)+\delta_{21,19,3}(14)+\delta_{29,19,21}(48)$

v: gerilme titreşimi, δ : aç bükölme titreşimi, τ : burulma titreşimi (torsion)

Ek 3.(Devamı) Amsd, Ni(Amsd)Cl₂, Cu(amsd)Cl₂, Zn(amsd)Cl₂ moleküllerinin hesaplanan titreşim frekansları (cm⁻¹) ve TED dağılımı.

Amsd				Ni(Amsd)Cl ₂					Cu(Amsd)Cl ₂					Zn(Amsd)Cl ₂					TED > %5				
	ν _{har}	I _{IR}	I _R		ν _{har}	I _{IR}	I _R	SQM		ν _{har}	I _{IR}	I _R	SQM		ν _{har}	I _{IR}	I _R	SQM					
ν ₄₈	A	3127	1.9	130.4	ν ₅₇	A	3116	7.5	141.8	2999	ν ₅₇	A	3125	3.0	166.7	3008	ν ₅₇	A	3121	6.1	152.7	3004	ν _{16,15} (20)+ν _{17,15} (49)+ν _{18,15} (31)
ν ₄₉	A	3204	4.8	39.4	ν ₅₈	A	3195	3.3	32.5	3074	ν ₅₈	A	3206	7.2	39.6	3085	ν ₅₈	A	3204	5.5	37.0	3083	ν _{16,15} (8)+ν _{17,15} (49)+ν _{18,15} (43)
ν ₅₀	A	3239	8.6	55.2	ν ₅₉	A	3247	1.8	67.3	3124	ν ₅₉	A	3237	2.5	76.3	3116	ν ₅₉	A	3235	3.0	67.1	3113	ν _{16,15} (72)+ν _{18,15} (26)
ν ₅₁	A	3246	6.9	55.1	ν ₆₀	A	3257	2.0	16.6	3135	ν ₆₀	A	3256	1.3	8.4	3134	ν ₆₀	A	3253	3.6	36.3	3131	ν _{7,1} (22)+ν _{8,2} (74)
ν ₅₂	A	3259	0.9	93.5	ν ₆₁	A	3262	2.4	104.8	3139	ν ₆₁	A	3260	3.0	95.4	3137	ν ₆₁	A	3261	1.9	86.6	3138	ν _{7,1} (7)+ν _{8,2} (11)+ν _{9,5} (59)+ν _{10,6} (23)
ν ₅₃	A	3266	14.9	65.8	ν ₆₂	A	3275	5.6	62.6	3152	ν ₆₂	A	3275	4.8	64.3	3152	ν ₆₂	A	3274	6.3	65.3	3151	ν _{7,1} (55)+ν _{8,2} (13)+ν _{9,5} (27)+ν _{10,6} (71)
ν ₅₄	A	3284	7.4	208.0	ν ₆₃	A	3288	4.9	250.3	3164	ν ₆₃	A	3280	407.6	96.9	3154	ν ₆₃	A	3288	5.7	250.2	3164	ν _{7,1} (15)+ν _{9,5} (12)+ν _{10,6} (71)
ν ₅₅	A	3678	30.1	145.4	ν ₆₄	A	3563	41.7	76.4	3425	ν ₆₄	A	3289	4.5	228.6	3165	ν ₆₄	A	3464	112.3	64.8	3330	ν _{20,19} (40)+ν _{21,19} (60)
ν ₅₆	A	3683	38.0	103.8	ν ₆₅	A	3663	35.9	42.3	3521	ν ₆₅	A	3635	49.6	39.1	3494	ν ₆₅	A	3674	42.6	48.9	3532	ν _{12,11} (100)
ν ₅₇	A	3789	35.9	42.5	ν ₆₆	A	3686	40.7	44.7	3543	ν ₆₆	A	3743	46.8	56.3	3598	ν ₆₆	A	3723	41.6	52.2	3579	ν _{20,19} (60)+ν _{21,19} (40)

ν: gerilme titreşimi, δ: aç bükölme titreşimi, τ: burulma titreşimi (torsion)