



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN VE KARARLI
DİMERLERİNİN YAPISAL VE TİTREŞİMSEL ANALİZİ**

Ergücan ÖZTÜRK

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

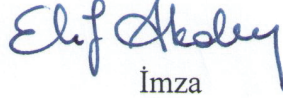
Prof. Dr. Elif AKALIN

Haziran, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 11/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

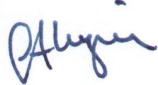
Tez Jürisi:



İmza

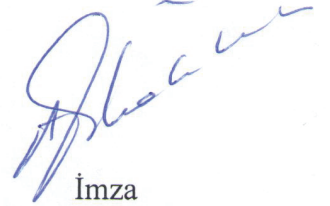
Danışman

Prof. Dr. Elif AKALIN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



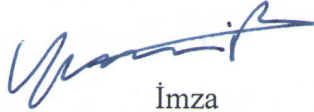
İmza

Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
Kültür Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Ayşen E. ÖZEL
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Yasemin AKKAYA
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



İmza

Doç. Dr. İpek Kanat ÖZTÜRK
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 30369 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimde ve tez çalışmam boyunca gösterdiği ilgi, destek ve yardımlardan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Elif AKALIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, kendimi geliştirmeme büyük katkıları olan Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalındaki tüm saygıdeğer hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve tez çalışmam boyunca gösterdikleri destek için sevgili aileme teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2014

Ergücan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. ELEKTROMANYETİK İŞİNİM	2
2.2. SPEKTRAL BÖLGELER	3
2.2.1. Gama Işınları.....	3
2.2.2. X Işınları	3
2.2.3. Morötesi	3
2.2.4. Kırmızı Altı (IR)	4
2.2.4.1. Yakın Kırmızı Altı:.....	4
2.2.4.2. Orta Kırmızı Altı:	4
2.2.4.3. Uzak Kırmızı Altı:.....	4
2.2.5. Mikrodalga.....	4
2.2.6. Radyo Dalgaları	4
3. MALZEME VE YÖNTEM	5
3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	5
3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	5
3.2. MOLEKÜLER KIRMIZI ALTI (IR) SPEKTROSKOPİSİ	8
3.2.1. Kırmızı Altı Soğurma Spektroskopisi.....	8
3.2.1.1. Beer – Lambert Yasası	9
3.2.1.2. Titreşim Sırasında Dipol Moment Değişimi.....	10
3.2.2. Kırmızı Altı Spektroskopisinin Klasik Görüş Altında Açıklanması.....	11

3.2.3 Kırmızı Altı Spektroskopisinin Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Açıklanması.....	13
3.2.2. Raman Spektroskopisi.....	15
3.2.2.1. Titreşim Sırasında Kutuplanabilirliğin Değişmesi	16
3.2.2.2. Raman Spektroskopisinin Klasik Görüş Altında Açıklanması	17
3.3. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER.....	18
3.3.1. Titreşimin Normal Modları.....	18
3.3.2. Kuantum Mekaniksel Harmonik Titreştirici	20
3.3.3. Anharmonik Titreştirici ve Morse Potansiyeli.....	21
3.3.4. Moleküler Titreşim Bandları.....	23
3.3.4.1. Temel Geçiş Bandları.....	23
3.3.4.2. Üstton Geçiş Bandları.....	23
3.3.4.3. Sıcak Bandlar	23
3.3.4.4. Kombinasyon Bandları.....	23
3.3.5. Moleküler Titreşim Modlarının İsimlendirilmesi	23
3.3.5.1. Bağ Gerilmeleri.....	24
3.3.5.2. Açık Bükülmeleri	25
3.3.5.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülmeleri.....	26
3.3.5.2.2. Düzlem Dışı Açık Bükülmeleri	27
3.4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİNDE ENSTRÜMENTAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	29
3.4.1. Fourier Dönüştürücü Cihazlar.....	29
3.4.1.1. FT-IR Spektroskopisinde Modülasyonu	30
3.4.1.2. Fourier Dönüştürücü IR Spektrometreleri	34
3.4.1.3. FT-Raman Spektrometreleri.....	36
3.5. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	37
3.5.1. LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonları) Yöntemi	38
3.5.2. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri.....	39
3.5.2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	40
4. BULGULAR	41
4.1. SERBEST HALDEKİ 4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ.....	41
4.2.1 NBO (Natural Bond Orbitals – Doğal Bağ Orbitaleri) Analizi	47
4.2.2. BSSE (Basis Set Superposition Error – Baz Set Süperpozisyon Hatası).....	73
4.2.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü	74

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	85
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Elektromanyetik ışınının elektrik ve manyetik alan bileşenleri.	2
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.	3
Şekil 3.1: Madde ortamından geçen elektromanyetik ışınımdaki azalma (I_0 =gelen ışınının şiddeti, I =geçen ışınının şiddeti).....	9
Şekil 3.2: Hidrojen klorür molekülü.	10
Şekil 3.3: Hidrojen klorür molekülünün titreşim hareketi.	11
Şekil 3.4: k sabitli bir yayla bağlanmış m_1 ve m_2 kütleli iki noktasal parçacık.....	11
Şekil 3.5: Stokes, Anti-Stokes ve Rayleigh saçılması süreçlerinin şeması.	16
Şekil 3.6: k_1 ve k_2 kuvvet sabitlerine sahip yaylara bağlı m_1 ve m_2 kütleli parçacıklar.....	18
Şekil 3.7: Harmonik titreştirici için potansiyel kuyusu çizimi ve temel enerji geçişi.	21
Şekil 3.8: Morse Potansiyeli.	22
Şekil 3.9: Tekli, ikili ve üçlü karbon-karbon bağları üzerinde bağ gerilme hareketinin temsili.	24
Şekil 3.10: (a) Simetrik C-H bağ gerilmesi (b) Antisimetrik C-H bağ gerilmesi (c) Halka içi simetrik bağ gerilmesi (nefes alma modu) (d) Halka içi antisimetrik bağ gerilmesi.	25
Şekil 3.11: Su molekülünün açılı bükülme modu.	25
Şekil 3.12: CH düzlem içi açılı bükülmeleri.....	26
Şekil 3.13: (a) NH ₂ Makas (b) NH ₂ rocking titreşim hareketleri.....	27
Şekil 3.14: (a) CH düzlem dışı simetrik açılı bükülmesi (b) CH düzlem dışı antisimetrik açılı bükülmesi.....	27
Şekil 3.15: (a) NH ₂ wagging (b) NH ₂ twisting titreşim kipleri.....	28
Şekil 3.16: Burulmanın gerçekleştiği, A ₁ ve A ₂ yüzeyleri arasındaki T dihedral açısının gösterimi.	28
Şekil 3.17: (a) Simetrik halka burulması (b) Antisimetrik halka burulması.....	29
Şekil 3.18: Michelson-Morley interferometresi.	31

Şekil 3.19: (a) Tek dalga boylu bir kaynağın interferogramı (b) 2 dalga boylu bir kaynağın interferogramı.	33
Şekil 3.20: Tek ışınlı FT-IR spektrometre diyagramı.	35
Şekil 3.21: Çift ışınlı FT-IR spektrometre diyagramı.	36
Şekil 3.22: FT-Raman spektrometre diyagramı.	37
Şekil 4.1: B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş 4-aminopirimidin monomeri.	42
Şekil 4.2: (A) 4-aminopirimidin monomerinin NBO analizi ile elde edilmiş yük dağılımı. (B) 4-aminopirimidin dimerinin NBO analizi ile elde edilmiş yük dağılımı.	49
Şekil 4.3: 4-aminopirimidin molekülünün olası dimer yapıları.	50
Şekil 4.4: B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş 4-aminopirimidin dimeri.	52
Şekil 4.5: Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.	65
Şekil 4.6: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (a) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.	65
Şekil 4.7: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (b) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.	66
Şekil 4.8: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (c) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.	66
Şekil 4.9: 4-aminopirimidin dimerinin Gaussian03 programıyla hesaplanan teorik (A) ve deneysel (B) IR titreşim spektrumları.	76
Şekil 4.10: 4-aminopirimidin dimerinin Gaussian03 programıyla hesaplanan teorik (A) ve deneysel (B) Raman titreşim spektrumları.	77

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Kırmızı altı spektral bölgeleri.....	8
Tablo 4.1: Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü için farklı bazsetler ile hesaplanan enerji değerleri.....	41
Tablo 4.2: 4-aminopirimidin monomerinin B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.....	42
Tablo 4.3: 4-aminopirimidin molekülünün serbest hal durumu için Gaussian03 paket programı ve B3LYP/6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanan temel titreşim dalgasayısı değerleri ve Gar2Ped programı ile hesaplanmış potansiyel enerji dağılımı.....	44
Tablo 4.4: 4-aminopirimidin monomeri için NBO analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjileri.....	47
Tablo 4.5: 4-aminopirimidin dimeri için NBO analizi ile elde edilmiş stabilizasyon enerjileri.....	48
Tablo 4.6: 4-aminopirimidin molekülünün dimerizasyon sırasında hidrojen bağı bölgesindeki yük değişimleri.....	48
Tablo 4.7: 4-aminopirimidin molekülünün dimerizasyon sırasında hidrojen bağı bölgesindeki elektron yoğunluğu değişimleri.....	48
Tablo 4.8: 4-aminopirimidin molekülünün olası dimer yapıları için hesaplanan enerjileri.....	51
Tablo 4.9: 4-aminopirimidin dimerinin yapılan Scan hesaplaması sonuçları.....	51
Tablo 4.10: 4-aminopirimidin dimerinin B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.....	53
Tablo 4.11: 4-aminopirimidin molekülünün dimer yapısının Gaussian03 paket programı ve B3LYP/6-311++ G(d,p) bazseti ile hesaplanan temel titreşim dalga sayısı değerleri ve titreşim kipleri.....	55
Tablo 4.12: 4-aminopirimidin molekülü için Şekil 4.3'de gösterilen 3 dimer yapısı için B3LYP/6-311++ G(d,p) ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları.....	58
Tablo 4.13: 4-aminopirimidin molekülünün monomer ve dimer yapıları için B3LYP/6-311++G(d,p) bazseti kullanılarak hesaplanmış titreşim kiplerinin karşılaştırmalı tablosu.....	67
Tablo 4.14: 4-aminopirimidin dimeri titreşim kipleri için BSSE düzeltmesi.....	73

Tablo 4.15: 4-aminopirimidin dimeri için monomerler arası mesafe ve bağlanma enerjisi için BSSE düzeltmesi.	73
Tablo 4.16: 4-aminopirimidin dimerinin Şekil 4.3 (a) da gösterilen yapısının B3LYP/6-311++G(d,p) bazseti kullanılarak hesaplanan teorik titreşim kipleri ile IR ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile elde edilmiş deneysel titreşim kiplerinin karşılaştırmalı tablosu.....	78

SİMGE LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
c	: Işık hızı
λ	: Dalgaboyu
v	: Titreşim kuantum sayısı
ν	: Titreşim frekansı
ψ	: Dalga fonksiyonu
k	: Yay sabiti

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN VE KARARLI DİMERLERİNİN YAPISAL VE TİTREŞİMSSEL ANALİZİ

Ergücan ÖZTÜRK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Elif AKALIN

Bu çalışmada DNA ve RNA moleküllerinde temel yapıtaşı olan ve birçok biyokimyasal reaksiyonda aktif görev yapan 4-aminopirimidin molekülünün ve kararlı dimer yapılarının DFT yöntemi ile yapısal ve titreşimsel analizi yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmada 4-aminopirimidin molekülünün incelenmiş, kararlı dimer yapıları tespit edilip, serbest ve dimer yapıdaki molekülün titreşim frekansları ve kipleri DFT yöntemi ile hesaplanarak deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Haziran 2014, 94.

Anahtar kelimeler: 4-aminopirimidin, Kırmızıaltı Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi, Dimer Yapılar, DFT Yöntemi

SUMMARY

M.Sc. THESIS

ANALYSIS OF VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURES OF 4-AMINOPYRIMIDINE AND ITS STABLE DIMERS

Ergücan ÖZTÜRK

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Atomic and Molecular Physics

Supervisor : Prof. Elif AKALIN

In this research the vibrational spectra of 4-Aminopyrimidine, which is a constituent of DNA and RNA, and also an active molecule in various biochemical reactions, and vibrational spectra of its stable dimers, have been analysed.

We have done vibrational analysis on both free 4-Aminopyrimidine and on its stable dimers that we had established using theoretical calculations and by comparing the experimental and theoretical wavenumbers we have investigated the dimerization effects on the molecule.

June 2014, 94.

Keywords: 4-aminopyrimidine, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Dimerization, DFT Method

1. GİRİŞ

Bu çalışmada DNA ve RNA moleküllerinde temel yapıtaşı olan ve birçok biyokimyasal reaksiyonda aktif görev yapan 4-aminopirimidin molekülünün ve kararlı dimer yapılarının Gaussian03 [1] paket programı, B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti kullanılarak yapısal ve titreşimsel analizi yapılmıştır. Daha sonra elde edilen veriler deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

Pirimidin halkasındaki N atomları ve hidrojen atomlarından birinin yerine sübstitute olan amin grubu, molekülün ortamdaki diğer moleküller ile etkileşmesini sağlar. Bu etkileşim molekülün kristal yapısında hidrojen bağı ile dimerik yapı oluşumlarının ön plana çıkmasına sebep olur. Molekülün bu karakteristiği nükleik asitlerin kararlılıkları, kopyalama ve çiftlenim mekanizmaları üzerinde doğrudan etkili olduğu gibi cilt kanserinin de temel sebeplerinden biridir.

Ayrıca 4-aminopirimidin bazı birtakım moleküller hücrede kanserli dokuların çoğalmasını sağlayan bazı mutasyona uğramış reseptörlerin inhibitörü olarak görev alarak kanser tedavisi açısından da önemlidir.

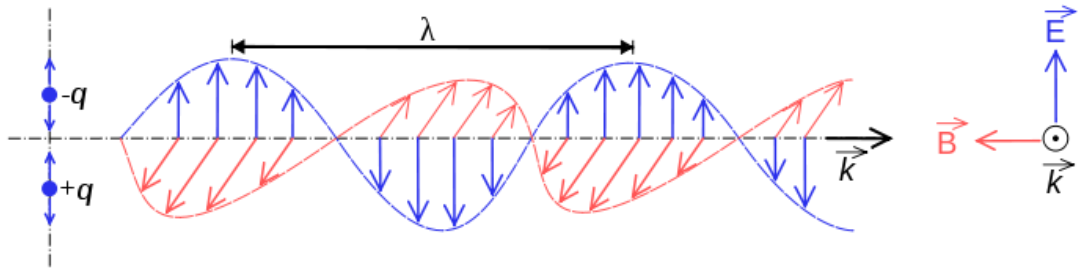
Yaptığımız literatür taramalarında serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü ve kompleks yapıları için deneysel ve teorik çalışmalar gerçekleştirildiği görülmüştür [2, 3, 4, 5]. Kristal yapısı ile ilgili ise tek bir çalışmaya [6] rastlanmıştır. Bu molekülün serbest haldeki yapısı incelendiğinde dimer yapı oluşturmaya yatkın olduğu görülmektedir. Literatür taramalarında bu yönde bir çalışmaya rastlamamıştır. Yapılan bu çalışma ile literatürdeki bu eksik kısma katkı yapılması amaçlanmıştır.

Çalışmamızda öncelikle 4-aminopirimidin molekülünün serbest hali en güncel hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Monomer yapı hakkında elde edilen veriler kullanılarak oluşabilecek olası 3 dimer yapı konformasyonu tespit edilmiş ve teorik hesaplamaları yapılmıştır. Molekülün FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekilerek elde edilen teorik veriler ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ELEKTROMANYETİK IŞINIM

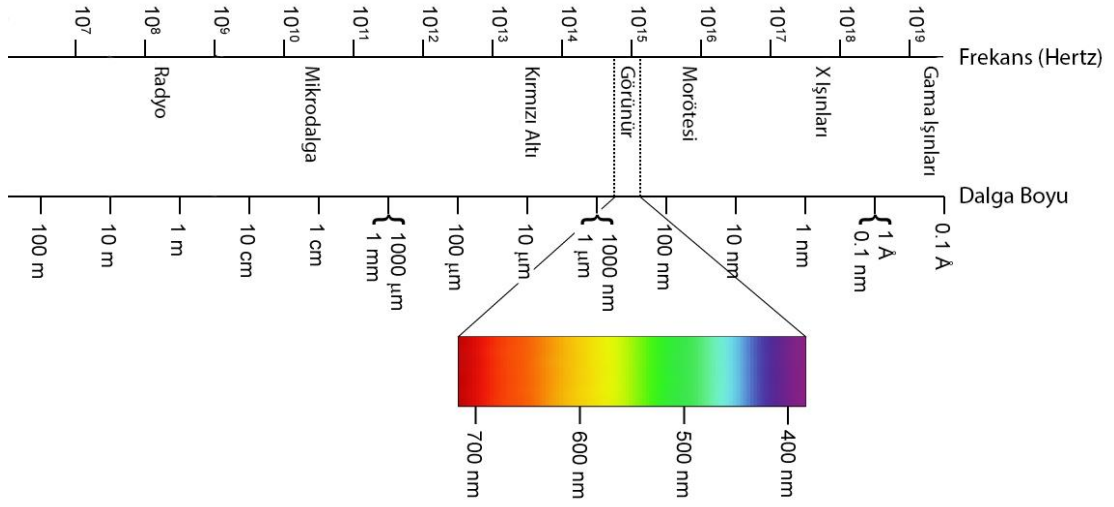
Elektromanyetik ışınının doğası, Maxwell'in elektrodinamik ve manyetodinamik teorilerini temel alarak tanımlanmıştır. Dolayısıyla adı da buradan gelir. Bu teoriye göre ışınım birbirlerine dik iki düzlemde salınım yapan elektrik ve manyetik alanlardan oluşur. Bu alanlar aynı fazdadır ve **Şekil 2.1** de görülebileceği üzere bir sinüs dalgası gibi ilerlerler. Bu elektrik ve manyetik alanların büyüklükleri E ve B sembolleri ile gösterilir [7].



Şekil 2.1: Elektromanyetik ışınının elektrik ve manyetik alan bileşenleri.

Elektromanyetik ışınım yayılmak için aracı parçacıklara ihtiyaç duymaz. Böylece sadece madde içinde değil vakum ortamında da ilerleyebilir. Buradaki en önemli buluş vakum ortamında bütün elektromanyetik spektrumun aynı hızda hareket etmesidir. Bu ışık hızı olarak bilinir. Dolayısıyla elektromanyetik ışınının dalga boyu ve frekansı arasında $c=\lambda\nu$ bağıntısı vardır. Beraberlerinde enerji ve momentum taşırlar. Taşıdığı enerji $E=h\nu$, momentumu ise $p=h/\lambda$ bağıntısı ile gösterilir.

Elektromanyetik dalgalar, dalga boylarına veya frekanslarına göre sınıflandırılırlar. Buna elektromanyetik spektrum denir [8].



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

2.2. SPEKTRAL BÖLGELER

2.2.1. Gama Işınları

En yüksek enerjiye sahip elektromanyetik dalga bölgesidir. Radyoaktif çekirdeklerin nükleer tepkimeleri sırasında yayınlanırlar. Düşük dalga boyları sebebiyle girginlikleri çok yüksektir. Canlı dokular için çok zararlıdır. Gama ışınları ile iç kabuk elektron geçişleri incelenir.

2.2.2. X Işınları

X ışınları iki çeşittir. İlki yüksek enerjili bir elektronun yavaşlatılması ile oluşan “frenleme X ışınları” ya da diğer adıyla “sürekli X ışınları”dır. Diğeri ise yüksek enerjili elektronun atomun iç orbitallerinden bir elektronu koparması ve üst enerji seviyesinden bir elektronun bu boşluğu doldurması sırasında açığa çıkan “karakteristik X ışınları”dır. X ışınları gama ışınları kadar olmasa da oldukça yüksek enerjiye sahiptir ve canlı dokular için tehlikelidir. Tıpta görüntüleme amaçlı ve atomların kristal yapısının incelenmesinde kullanılır.

2.2.3. Morötesi

Morötesi ışınım atomların valans elektronlarının uyarılmasında ve bu elektron geçişlerinin incelenmesinde kullanılır. En büyük morötesi ışın kaynağı Güneş'tir. Morötesi ışınımın yüksek enerjili kısmı (dalga boyu X ışınına yakın olan) iyonlaştırıcı ışınım olarak tanımlanır. Yani bir atomdan elektronu tamamen koparıp onu iyon haline

getirebilir. Ama bu sadece morötesi ışınımın küçük bir bölgesi için geçerlidir. Morötesi ışınım bölgesinin büyük kısmı iyonize edici olmayan ışınımdan oluşur. Fakat yine de kimyasal bağları koparabilecek enerjiye sahip olduğundan organizmalar için tehlikelidir. Bu zararlı ışınımın büyük bir kısmı atmosferin üst katmanı olan stratosferdeki ozon tabakası tarafından soğurulur. Geriye kalan zararsız ışınım özellikle canlılarda D vitamini sentezi için gereklidir.

2.2.4. Kırmızı Altı (IR)

Kırmızı altı ışın bölgesi özellikle atomik ve moleküler spektroskopide kullanılır. Oldukça geniş bir dalga boyu aralığı kapsar, bu yüzden 3 parçaya ayrılabilir:

2.2.4.1. Yakın Kırmızı Altı: Kırmızı altı bölgenin $7 \cdot 10^{-7}$ m ile $3 \cdot 10^{-6}$ m dalga boyu aralığına denk gelen kısmına denir. Moleküllerin üstton veya temel gerilme bandlarının kombinasyon titreşimleri bu bölgede incelenir.

2.2.4.2. Orta Kırmızı Altı: Kırmızı altı bölgenin $3 \cdot 10^{-6}$ m ile $2,5 \cdot 10^{-5}$ m dalga boyu aralığına denk gelen kısmına denir. Moleküllerdeki tekli, çiftli ve üçlü bağ titreşim geçiş bandları bu bölgede gözlemlendiği için kırmızı altı spektroskopisi için çok önemlidir.

2.2.4.3. Uzak Kırmızı Altı: $2,5 \cdot 10^{-5}$ m ile 10^{-4} m dalga boyu aralığına denk gelen bölgedir. Ağır atom içeren moleküllerinin titreşimleri, moleküler torsiyon ve kristal örgü titreşimleri ile moleküllerin serbest dönü geçişlerinin incelendiği önemli bir spektral bölgedir [9, 10].

2.2.5. Mikrodalga

Genellikle radarlarda ve kablosuz iletişim araçlarında kullanılırlar. Ayrıca mikrodalgalar yiyeceklerdeki su moleküllerinin dönü hareketi yapmalarını tetikleyerek ısınmalarını sağlar. Bunun için mikrodalga fırınlarda kullanılırlar. Spektroskopide ise moleküler dönü enerji düzeleri arasındaki geçişlerin incelenmesinde kullanılır. Ayrıca elektron spin rezonans (ESR) olayı bu bölgede gerçekleşir.

2.2.6. Radyo Dalgaları

Televizyon ve radyo yayın sistemlerinde kullanılırlar. Spektroskopide ise çekirdek spin geçişlerinin incelenmesinde radyo dalgalarından faydalanılır. Ayrıca nükleer manyetik rezonans (NMR) bu bölgede çalışılır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopi, moleküller tarafından soğurulan ya da yayınlanan elektromanyetik ışınımın incelenmesidir. Bu inceleme sayesinde, çalışılan örnek tarafından soğurulan veya yayınlanan elektromanyetik ışınımın miktarı, frekansları ya da dalga boyları gibi veriler elde edilir.

Elektromanyetik ışınımın yayılımı ve soğurulması ile moleküler değişimlerin doğası anlaşılabilir. Dolayısıyla deneysel spektroskopik veriler moleküllerin nicel değerlerinin saptanmasında kullanılabilir. Bu yolla moleküllerin boyut, şekil ve elektronik yapılarının oldukça detaylı ve kesin ölçüleri elde edilebilir. Spektroskopi moleküler yapıları araştırmada en güçlü araçlardan biridir [11].

Moleküler spektrumu elektromanyetik ışınımın yayılımı ve soğurulması sırasında hangi moleküler enerjinin değiştiğine göre sınıflandırmak en uygun yöntemdir. Bunu yapabilmek için öncelikle molekülün toplam enerjisini oluşturan bileşenleri sınıflandırmak gerekir. Bu sınıflandırma Born-Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde yapılır.

3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Moleküller çok sayıda ve birbirinden farklı elektronik yapıya sahip atomlardan oluşurlar. En basit moleküllerde bile Schrödinger denkleminin analitik bir çözümü yoktur. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı bu sorunun üstesinden gelmek için üretilmiştir. Bu yaklaşımın temelinde elektronlar ile atom çekirdeğinin arasındaki büyük kütle farkı vardır.

Protonun kütlesi (1.673×10^{-27} kg) elektron kütlesinin (9.109×10^{-31} kg) yaklaşık 1840 katıdır. Yani elektronlar çekirdeğe göre çok daha hızlı hareket eder. Eğer bu iki hareketin birbirinden bağımsız olduğunu varsayarsak çok parçacıklı bir sistemin toplam

dalga fonksiyonunu elektronik ve çekirdek dalga fonksiyonlarının bileşkesi şeklinde yazabiliriz.

$$\psi = \psi_{elektronik}\psi_{çekirdek} \quad (3.1.1)$$

Bu durumda zaman bağımlı Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi verilir

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right) \right] \psi = E\psi \quad (3.1.2)$$

Buradaki ilk iki terim çekirdek ve elektronik kinetik enerjileri, diğer üç terim ise çekirdekler arasındaki itme, çekirdek-elektron arası çekim, ve elektronlar arasındaki itme etkileşimlerini temsil eder.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığında çekirdeğin kinetik enerjisi yok sayılır ve çekirdeğin her bir mümkün olan pozisyonu için elektronların enerjileri hesaplanır.

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i,i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right) \right] \psi_e = E\psi_e \quad (3.1.3)$$

Tabi ki çekirdeğin pozisyonu enerjii ve elektronların dalga fonksiyonunu etkileyecektir fakat verilen her $r_{jj'}$ için

$$\sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \quad (3.1.4)$$

terimi sabit olacaktır. Böylece elektronik enerji

$$E_e = E - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \quad (3.1.5)$$

şeklinde verilir.

Bu durumda 3.1.3 denklemi

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.1.6)$$

şeklini alır. Çekirdek dalga fonksiyonu da

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + E_e(r_{jj'}) \right] \psi_\zeta = E_\zeta \psi_\zeta \quad (3.1.7)$$

şeklinde verilir.

3.1.6 ve 3.1.7 denklemleri Born-Oppenheimer yaklaşımının bir sonucudur. Bu yaklaşımda toplam dalga denklemi elektronik ve çekirdek kısımları şeklinde yazılabilir. 3.1.6 denklemi her $r_{jj'}$ değeri için çözülebilir ve sistemin elektronik enerjisi elde edilir. Aynı şekilde çekirdek enerjisi de 3.1.7 denklemlerinden elde edilir. Yani kısacası sistemin toplam enerjisini

$$E = E_e + E_\zeta \quad (3.1.8)$$

şeklilde yazılabilir [12].

3.2. MOLEKÜLER KIRMIZI ALTI (IR) SPEKTROSKOPİSİ

Kırmızı altı spektroskopisini üç bölgeye ayırarak inceleyebiliriz.

Tablo 3.1: Kırmızı altı spektral bölgeleri.

Bölge	Dalgaboyu (μm)	Dalgasayısı (cm^{-1})	Frekans (Hertz)
Yakın	0,78 – 2,5	12800 - 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 - 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14} - 6 \times 10^{12}$
Uzak	50 - 1000	200 - 10	$6 \times 10^{12} - 3 \times 10^{11}$
En çok kullanılan	2,5 - 15	4000 - 670	$1,2 \times 10^{14} - 2 \times 10^{13}$

Yakın IR bölgedeki ölçümler genelde fotometreler ile yapılır. En yaygın kullanımı sanayide ve tarımda kullanılan materyellerin nicel analizleri ve kalite kontrolü uygulamalarıdır.

Orta IR bölge spektroskopisinde 80'li yıllara kadar genellikle dispersif cihazlar kullanılmıştır. En çok tercih edilen dispersif eleman ise kırınım ağları idi. Ama Fourier dönüşümlü cihazların kullanılması ile orta IR spektroskopisi büyük bir değişim geçirdi. Fourier dönüşümlü spektrometreler orta IR bölgesindeki uygulama alanını oldukça arttırdı. Bu artışın ardındaki temel sebepler interferometreli cihazların düşük sinyal-gürültü oranına ve daha geniş algılama sınırına sahip olmasıdır. Bu cihazların kullanılmaya başlamasından önce orta IR spektroskopisi genellikle organik maddelerin nitel analizinde ve soğurma spektrumuna bağlı moleküler yapı belirlenmesinde kullanılıyordu. Günümüzde ise kompleks örneklerin nicel analizlerinin yapılmasında, yüzeylerin mikroskopik incelenmesinde, azaltılmış toplam reflektans yöntemiyle katıların incelenmesinde ve fotoakustik ölçümler gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır [13].

3.2.1. Kırmızı Altı Soğurma Spektroskopisi

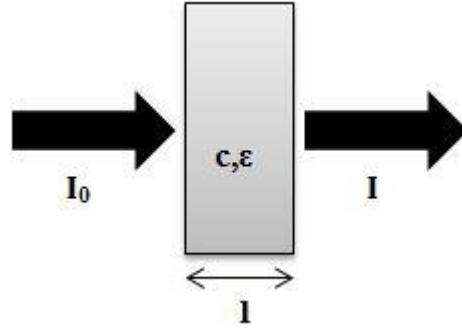
IR soğurma bölgeleri dalgasayısı kullanılarak tanımlanır. Dalgasayısı, birim uzunluktaki dalga sayısını tanımlar, frekans ve soğurulan IR enerjisiyle doğru orantılıdır. Dalgaboyu ile dalgasayısı arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \times 10^{-4} \quad (3.2.1)$$

Maddenin soğurduğu ışın miktarı madde ortamının yoğunluğuna ve ışınının madde ortamında aldığı yola bağlılık gösterir. Madde ortamına gönderilen ışınının soğurulma miktarı *Beer - Lambert yasası* ile açıklanır [14].

3.2.1.1. Beer – Lambert Yasası

Johann Heinrich Lambert tarafından 18.yüzyılda keşfedilen, bir katı madde içinde ilerleyen elektromanyetik ışınının, madde tarafından soğurulma miktarınının maddenin kalınlığına bağlı olduğunu gösteren yasadır. Aynı ilişkinin çözeltiler içinde geçerli olduğu August Beer tarafından 19.yüzyılın ortalarında ispatlanmıştır. Bu yüzden literatürde Beer – Lambert yasası olarak bilinir [9, 10].



Şekil 3.1: Madde ortamından geçen elektromanyetik ışınımdaki azalma (I_0 =gelen ışınının şiddeti, I =geçen ışınının şiddeti).

Beer – Lambert yasasına göre madde içine giren ve dışına çıkan ışınının şiddetleri arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntıyla gösterilir:

$$I = I_0 e^{-\epsilon l c} \quad (3.2.2)$$

Bu bağıntıda ϵ ortamın soğuruculuk katsayısı, l ışınının madde içinde katettiği yol, c ise ortamın yoğunluğunu temsil eder. 3.2.2 denklemini düzenleyip tekrar yazarsak

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l c} \quad (3.2.3)$$

elde ederiz. Buradaki $\frac{I}{I_0}$ ifadesi geçirme oranı (transmitans) olarak tanımlanır ve T harfi ile temsil edilir. 3.2.3 bağıntısının logaritması alınır

$$-\log T = \log \frac{1}{T} = \epsilon l c \quad (3.2.4)$$

elde edilir. Buradaki $-\log T$ ifadesi soğurma oranı olarak tanımlanır ve bir madde ortamı içinde hareket eden ν frekanslı ışınımın soğurulma yüzdesini ifade eder. Buradan yola çıkarak soğurma ile geçirme oranı arasında şu bağıntıyı yazabiliriz.

$$A = \log \frac{1}{T} = \epsilon l c \quad (3.2.5)$$

3.2.1.2. Titreşim Sırasında Dipol Moment Değişimi

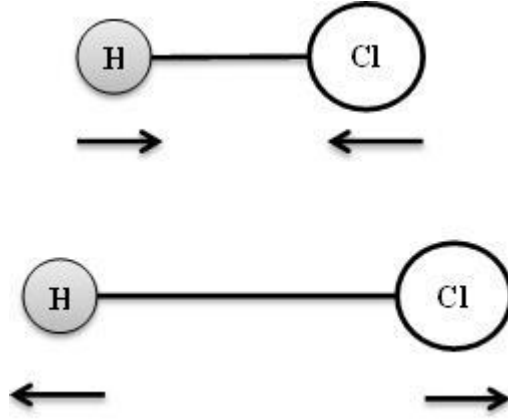
IR ışınımı, morötesi ışınım gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar enerjiye sahip değildir. Dolayısıyla IR ışınımının soğurulması büyük oranda moleküllerin titreşim durumları arasında küçük enerji değişimleri ile sınırlı kalacaktır.

Molekülün IR ışınımını soğurabilmesi için titreşim sırasında dipol momentinde net bir değişim olması gerekmektedir. Ancak bu şartlar altında IR ışınımının değişken elektrik alanı molekül ile etkileşime girerek titreşim hareketlerinin birinin genliğinde değişikliğe yol açabilir. Örneğin hidrojen klorür molekülünü ele alalım:



Şekil 3.2: Hidrojen klorür molekülü.

Hidrojen klorür molekülünde yük dağılımı simetrik değildir çünkü klor atomu daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir. Dolayısıyla hidrojen klorür belirgin bir dipol momente sahiptir ve polar bir moleküldür. Dipol moment, iki yük merkezi arasındaki yük yoğunluğu farkı ve uzaklığa göre belirlenir. Hidrojen klorür molekülü titreştiği sırada, dipol momentinde düzenli bir değişim meydana gelir çünkü molekülün denge konumundaki dipolü ile bağ uzunluğu değiştiğindeki dipolü aynı değildir. Eğer ışınımın frekansı ile molekülün doğal titreşim frekansı eşleşirse soğurulma gerçekleşir ve molekülün titreşim genliğinde değişim olur.



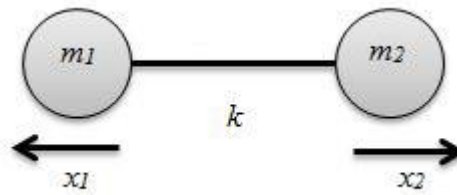
Şekil 3.3: Hidrojen klorür molekülünün titreşim hareketi.

O_2 , N_2 , Cl_2 gibi aynı çekirdeğe sahip diatomik moleküllerde titreşim ya da dönü sırasında dipol moment değişmediği için IR ışınımını soğuramazlar [13].

3.2.2. Kırmızı Altı Spektroskopisinin Klasik Görüş Altında Açıklanması

IR ışınımının elektrik alan bileşeni ile titreşim sırasında değişen bir dipol momente sahip molekülün elektriksel dipol momenti arasındaki etkileşme sonucunda soğrulma ya da yayınlama gerçekleşir. Molekül bu temel titreşim düzeyinden 1.uyarılmış seviyeye uyarıldığında, bu geçişe bağlı olarak molekülün IR spektrumunda bir band gözlemlenir. Klasik görüşe göre bir molekülün titreşim modunu, birbirlerine bir yay ile bağlanmış iki noktasal kütlelerin gerçekleştirdiği harmonik hareket gibi düşünebiliriz.

Birbirlerine k sabitli bir yayla bağlanmış m_1 ve m_2 kütleli iki noktasal parçacık düşünelim.



Şekil 3.4: k sabitli bir yayla bağlanmış m_1 ve m_2 kütleli iki noktasal parçacık.

x_1 ve x_2 , m_1 ve m_2 parçacıklarının denge konumundan yer değiştirmelerini tanımlıyor olsun. Yay için Hooke yasasını uygularsak, kinetik ve potansiyel enerjiyi şöyle yazabiliriz:

$$T = \frac{1}{2}(m_1\dot{x}_1^2 + m_2\dot{x}_2^2) \quad (3.2.6)$$

$$U = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1)^2 \quad (3.2.7)$$

3.2.6 ve 3.2.7 bağıntılarını Lagrange denkleminde yazarsak:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}\right) + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i}\right) = 0 \quad (3.2.8)$$

$$m_1\ddot{x}_1 - k(x_2 - x_1) = 0 \quad (3.2.9)$$

$$m_2\ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1) = 0 \quad (3.2.10)$$

Bu aşamada şöyle bir çözüm önerelim:

$$x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (3.2.11)$$

$$x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (3.2.12)$$

3.2.11 ve 3.2.12 denklemlerini 3.2.9 ve 3.2.10 da yerlerine yazıp \ddot{x}_1 ve \ddot{x}_2 yazalım:

$$\ddot{x}_1 = -4\pi^2\nu^2 A_1 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (3.2.13)$$

$$\ddot{x}_2 = -4\pi^2\nu^2 A_2 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (3.2.14)$$

Bu bağıntıları Lagrange denkleminde elde ettiğimiz 3.2.9 ve 3.2.10 denklemlerinde yerlerine yazarsak

$$(-4\pi^2\nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (3.2.15)$$

$$-kA_1 + (-4\pi^2\nu^2 m_2 + k)A_2 = 0 \quad (3.2.16)$$

elde ederiz. Burada A_1 ve A_2 yok ederek ν ye bağlı bir bağıntı kurabiliriz. Bunun en uygun yolu A 'ların basit olmayan çözümlerinin ancak A 'ların katsayılarının determinantının 0 olmadığı durumda var olduğu önermesini yapmaktır.

$$\begin{vmatrix} (-4\pi^2 v^2 m_1 + k) & -k \\ -k & (-4\pi^2 v^2 m_2 + k) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.2.17)$$

$$(4\pi^2 v^2)^2 m_1 m_2 - 4\pi^2 v^2 k(m_1 + m_2) + k^2 - k^2 = 0 \quad (3.2.18)$$

sonucu çıkar. Bu denklemin köklerinden biri 0'dır. Diğer kök ise:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2.19)$$

Burada μ ile gösterilen terim indirgenmiş kütle temsil eder ve $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıya göre iki atomlu moleküllerin titreşim modunun frekansı, atomları birbirlerine bağlayan yayın –yani atomlar arası kimyasal bağ- kuvvet sabitine bağlıdır [9, 10, 11, 12, 15, 16, 17].

Çok atomlu moleküllerde enerji ifadesini bu yöntemle yazmaya çalışırsak durum karmaşık bir hal alacaktır. Atom sayısındaki artış kimyasal bağ sayısında -dolayısıyla tanımlanması gereken kimyasal bağ kuvvet sabiti sayısında da- artış oluşturacaktır. Bu sebeple çok atomlu moleküllerin frekans hesabı için *GF Matris* yöntemi geliştirilmiştir.

3.2.3 Kırmızı Altı Spektroskopisinin Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Açıklanması

Şimdiye kadar kullandığımız klasik mekanik yöntemler parçacıkların atomik düzeydeki davranışlarını tam olarak açıklamakta yetersizlerdir. Moleküler titreşim enerjileri ve diğer moleküler enerjilerin kuantize doğası bu yöntemlerle açıklanamaz. Fakat basit harmonik titreştirici konseptine başvurarak kuantum mekanik dalga denklemlerini geliştirebiliriz. μ indirgenmiş kütleli diatomik bir molekülün Schrödinger denklemini yazmak istersek

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \left(\frac{1}{2} k q^2 \right) \psi = E \psi \quad (3.2.20)$$

elde ederiz. Buradaki q terimi parçacıkların denge konumundan olan yer değiştirmesini tanımlar. Bu denklem kare kuyu potansiyeline benzer bir yöntemle çözülebilir. Kare kuyu potansiyelinin çözümünden beklenebileceği üzere çözüm sadece E 'nin belli

değerlerinde mümkündür. Bu değerler de kuantum sayıları ile karakterize edilirler ve genellikle “ v ” ile sembolize edilen pozitif tam sayılardan oluşurlar. Dolayısıyla izinli durumlar vardır ve herbir izinli durumun belli bir enerjisi bulunmaktadır. İzinli durumların enerjileri aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad v = 0,1,2,3, \dots \quad (3.2.21)$$

Buradaki $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ terimi klasik yaklaşım denkleminde de bulunmaktadır. Bu terim klasik yaklaşımın titreşim frekansıdır ve ν_m ile gösterilir.

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_m \quad (3.2.22)$$

Titreşim enerji seviyeleri arası geçişlerin, elektromanyetik ışınımın soğurulması ile meydana geldiğini, bu soğurulan ışınımın enerjisinin iki titreşim enerji seviye arasındaki ΔE enerji farkı kadar olduğunu ve titreşim sırasında dipol momentin değişmesine yol açtığını varsayalım. Bu enerji farkı iki ardışık titreşim enerji düzeyi için özdedir. Çünkü denklemdaki v sadece tam sayı değerlerini alır.

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = h\nu_m \quad (3.2.23)$$

Burada değişimi getirecek olan, klasik yaklaşımdaki titreşim frekansı ν_m benzer şekilde elektromanyetik ışınımın frekansı ν dür. Yani

$$E_{\text{radyasyon}} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2.24)$$

ya da

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2.25)$$

Eğer ışınımını dalga sayısı cinsinden göstermek istersek

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2.26)$$

denklemini elde ederiz [13, 15, 16, 17, 18, 19].

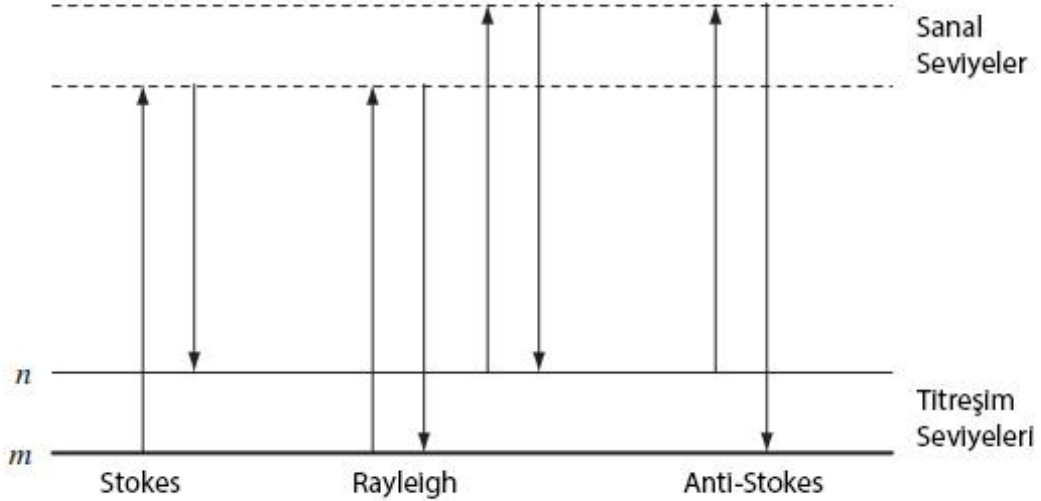
3.2.2. Raman Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınım maddeyle etkileşime girdiğinde, eğer gelen ışınımın –yani fotonun- enerjisi molekülün temel titreşim seviyesi ile uyarılmış titreşim seviyesi arasındaki enerji ile özdeş ise soğurulma gerçekleşir. Yine de gelen fotonun molekül ile etkileşmesi ve saçılması da mümkündür. Bu durumda gelen fotonun enerjisi molekülün iki titreşim seviyesi arasındaki enerjiye eşit olmayabilir.

Elektromanyetik ışınımın kullanımı açısından Raman spektroskopisi ile IR spektroskopisi arasında oldukça fark vardır. IR spektroskopisinde belli bir frekans aralığındaki kırmızı altı ışınım örneğe yönlendirilir. Gelen ışınımın enerjisi ile iki titreşim seviyesi arasındaki enerji farkı eşleştiğinde soğurma gerçekleşir ve molekül üst titreşim seviyesine uyarılır. Daha sonra ışınımın soğurulmayan kısmı örneğin içinden geçer ve incelenir. Bunun tersine Raman spektroskopisinde örneğe tek bir frekansda elektromanyetik ışınım gönderilir. Saçılan ışınım ile gönderilen ışınımın enerjileri arasında iki titreşim seviyesi arasındaki enerji kadar fark vardır. Saçılmanın gerçekleşmesi için gelen ışınımın enerjisinin iki titreşim seviyesi arasındaki enerji farkına denk olmasına gerek yoktur. Saçılma sırasında elektromanyetik ışınım molekül ile etkileşime girer ve molekülü kısa ömürlü sanal bir enerji seviyesine uyarır. Bu seviye kararlı olmadığı için molekül çok kısa süre içinde ışıma yaparak alt seviyelere iner. *Sanal seviye* var olan bir titreşim enerji seviyesi değildir, elektromanyetik ışınım molekül ile etkileştiğinde yaratılır. Bu seviyelerin enerjileri gönderilen ışınımın frekansına bağlıdır.

Saçılma sırasında elektromanyetik ışınımdaki fotonlar ile moleküller çarpışırlar. Bu çarpışmalar esnek veya esnek olmayan çarpışmalar şeklinde olabilir. Esnek çarpışmalarda molekülün enerjisinde değişme olmaz dolayısıyla yayınlanan fotonun enerjisi gönderilen ışınımın enerjisi ile özdeş olacaktır. Bu duruma *Rayleigh saçılması*

denir. En şiddetli süreç budur çünkü bu şekilde saçılan foton sayısı çok yüksektir. Çarpışmanın esnek olmama durumunda iki ihtimal ortaya çıkar. İlki molekülün m temel titreşim seviyesinden bir üst n titreşim seviyesine uyarılmasıdır. Bu durumda yayınlanan fotonun enerjisi gelen fotondan küçük olacaktır. Buna *Stokes saçılması* denir. Benzer şekilde molekül n uyarılmış titreşim seviyesinde iken gönderilen ışınının fotonu saçılma yapabilir ve molekülü m temel titreşim seviyene indirir. Bu durumda yayınlanan fotonun enerjisi gönderilen fotonunkinden büyük olacaktır. George Gabriel Stokes böyle bir durumun asla olamayacağını söylemiştir. Bu nedenle keşfedildiği zaman bu saçılma türüne kendisinin bu sözüne ithafen *Anti-Stokes saçılması* adı verilmiştir.



Şekil 3.5: Stokes, Anti-Stokes ve Rayleigh saçılması süreçlerinin şeması.

Stokes ve Anti-Stokes süreçlerinin şiddetleri molekülün titreşim seviyelerinin nüfus yoğunluğuna bağlıdır. Oda sıcaklığı civarında uyarılmış seviyedeki molekül sayısının temel seviyedeki molekül sayısından oldukça küçük olması beklenir. Dolayısıyla Stokes saçılmasına oranla Anti-Stokes saçılması daha düşük şiddettedir. Sıcaklık arttıkça uyarılmış seviyelerdeki molekül popülasyonu artacağı için Anti-Stokes saçılması oranı da artar [13, 16, 17, 19, 20].

3.2.2.1. Titreşim Sırasında Kutuplanabilirliğin Değişmesi

Şiddetli Raman saçılmaları, molekül etrafındaki elektron bulutunun kutuplanabilirliğinin değiştiği titreşim kipinde gerçekleşir. Genellikle moleküllerdeki

simetrik titreşimler kutuplanabilirlikteki en büyük değişimi yaratırlar. Dolayısıyla en büyük saçılmalar bu titreşimler sırasında olur. Bu durum, kırmızı altı spektroskopisinde en şiddetli soğurmaların molekülün dipol momentinde en büyük değişimi yaratan titreşimler sırasında olmasına benzerdir. Buradan da anlaşılabilceği gibi bir molekülün tüm titreşimleri hem Raman hem de IR spektroskopisinde gözlemlenemeyebilir. Gözlenirse dahi iki teknik de oldukça farklı şiddet oranları verecektir. Sonuç olarak bu iki metod, moleküler yapıların incelenmesinde birbirlerini tamamlayıcı olarak kullanılırlar .[20, 21]

3.2.2.2. Raman Spektroskopisinin Klasik Görüş Altında Açıklanması

Moleküle ν_0 frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın taşıdığı elektrik alan ($\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(2\pi\nu_0 t)$) ile molekülün elektriksel özelliği etkileşir. Molekülün başlangıçta bir dipol momentine olmasa bile etkileştiği elektrik alan nedeniyle artı ve eksi yükler kutuplaşır böylece molekülde bir dipol moment indüklemiştir. P dipol momentine elektrik alanına doğrudan eşit değildir. Bu yüzden eşitliğe bir α kutuplanma tensörü eklenmesi gerekir.

$$P = \alpha \varepsilon \quad (3.2.27)$$

Buradaki α 'ya kutuplanma yatkınlığı denir ve bir sabit değildir. Gerilme ve sıkışma durumlarına yani molekülün titreşim frekansına bağlı olarak değişir

$$\alpha = \alpha_0 \sin(2\pi\nu_{titreşim} t) \quad (3.2.28)$$

Buradaki " ν " molekülün titreşim frekansıdır. Molekül sürekli dönü ve titreşim hareketi yaptığı için elektronik dağılımı sürekli değişir. Bu nedenle kutuplanma yatkınlığı bir seriye açılabilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (3.2.29)$$

Buradaki Q molekülün titreşim sayısını temsil eder ve çok atomlu moleküllerde bu sayı $3N-6$ 'dır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_m t) \quad (3.2.30)$$

Molekülün titreşimi sırasında dipol momenti hem kutuplanma yatkinlığına hem de elektrik alana göre değişecektir.

$$P = \alpha_0 \varepsilon_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \varepsilon_0 Q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \sin(2\pi\nu_m t) \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.2.31)$$

$$P = \underbrace{\alpha_0 \varepsilon_0 \sin(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 Q_0 \left[\underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m) t}_{\text{Stokes}} - \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m) t}_{\text{Anti Stokes}} \right] \quad (3.2.32)$$

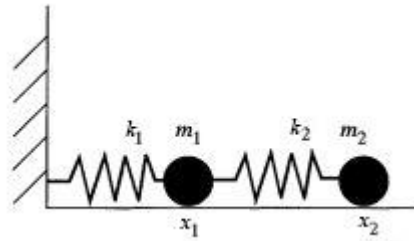
Bu eşitlikten de görülebileceği üzere , Raman olayı sadece kutuplanabilirliğin değiştiği

$\left(\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \right)$ durumlarda gerçekleşir [17, 20, 22, 23, 24].

3.3. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

3.3.1. Titreşimin Normal Modları

Şekil 3.6 daki gibi yaya bağlı bir parçacık düşünelim



Şekil 3.6: k_1 ve k_2 kuvvet sabitlerine sahip yaylara bağlı m_1 ve m_2 kütleli parçacıklar.

Denge konumunu parçacıkların x_1 ve x_2 noktalarında bulunduğu hal olduğunu varsayalım. Eğer parçacıkları çekip yayları esnetirsek yaylardaki geri çağırıcı kuvvetler

$$-k_1(x_1 - x_{1e}) \quad (3.3.1)$$

$$-k_2(x_2 - x_{2e} - x_1 + x_{1e}) \quad (3.3.2)$$

şeklinde olur. Sadeleştirmek için $X_1 = x_1 - x_{1e}$ ve $X_2 = x_2 - x_{2e}$ yazar ve Newton'un ikinci hareket yasasını uygularsak m_1 ve m_2 parçacıkları üzerindeki net kuvvetler

$$k_2(X_2 - X_1) - k_1X_1 = m_1 \frac{d^2X_1}{dt^2} \quad (3.3.3)$$

$$-k_2(X_2 - X_1) = m_2 \frac{d^2X_2}{dt^2}$$

şeklinde olur. X_1 ve X_2 için birçok farklı çözüm vardır. Bunlardan birisi *titreşimin normal kipleri* çözümdür. Bu çözümde parçacıkların aynı açısal frekansta basit harmonik hareket yaptıklarının varsayılır. Parçacıkların bütün titreşim hareketleri titreşim normal modu şeklinde tanımlanabilir. Bu yüzden oldukça önemlidirler.

Parçacıkların aynı frekansta titreştiğini varsayan çözümler bulabilmek için aşağıdaki gibi iki çözüm önerebiliriz:

$$X_1(t) = A \sin(\omega t - \phi_1) \quad (3.3.4)$$

$$X_2(t) = B \sin(\omega t - \phi_2)$$

Buradaki A , B , ϕ_1 ve ϕ_2 sınır koşullarına göre belirlenmesi gereken sabitlerdir. Bu eşitliklerin iki kez türevini alırsak

$$\frac{d^2X_1}{dt^2} = -\omega^2 A \sin(\omega t - \phi_1) \quad (3.3.5)$$

$$\frac{d^2X_2}{dt^2} = -\omega^2 B \sin(\omega t - \phi_2)$$

ve 3.3.3 denklemlerindeki yerlerine yazarsak

$$-\frac{k_1 + k_2}{m_1} X_1 + \frac{k_2}{m_1} X_2 = -\omega^2 X_1 \quad (3.3.6)$$

$$\frac{k_2}{m_2} X_1 - \frac{k_2}{m_2} X_2 = -\omega^2 X_2 \quad (3.3.7)$$

elde ederiz. Bu iki denklem ancak ω , normal mod açışal frekansının mümkün olan iki değeriinden birini aldığıında geçerlidir. Her iki durumda da parçacıklar aynı açışal frekansta titreşecektir.

3.3.2. Kuantum Mekaniksel Harmonik Titreştirici

Harmonik titreştirici modelini kuantum mekanik bakış açışsı altında inceleyelim. Bunun için indirgenmiş kütleşi μ olan diatomik bir molekül düşünelim. Bu molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + U\right)\psi = E\psi \quad (3.3.8)$$

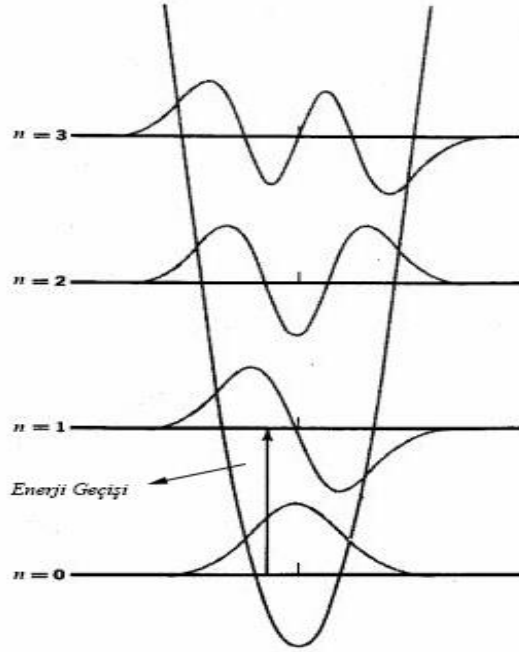
şeklindedir. Buradaki ψ titreşimsel dalga fonksiyonu, U ise titreşimsel potansiyel enerjidir. U titreşimsel potansiyel enerjiyi Hooke yasasından yola çıkarak $U = \frac{1}{2}kx^2$ olarak yazabiliriz.

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi = E\psi \quad (3.3.9)$$

Bu denklemin çözümü için gerekli çözüm fonksiyonları kare kuyu potansiyeli ile aynıdır. Kare kuyu potansiyelinde olduğu gibi çözüm fonksiyonları sadece E 'nin belli değeri için vardır. Bu değeri *titreşim enerji düzeyleri* denir. Bu izinli durumların enerjisi

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right)hv \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3.10)$$

şeklinde elde edilir.



Şekil 3.7: Harmonik titreştirici için potansiyel kuyusu çizimi ve temel enerji geçişi.

Buradan çıkarılacak ilk sonuç titreşim enerji düzeylerinin hiçbir zaman sıfır değeri almayacağıdır. Molekülün en düşük enerjili titreşim seviyesi v 'nin 0 olduğu durumdur buna da *taban enerji düzeyi* denir. Bütün enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı eşittir ve $h\nu$ kadardır. Harmonik titreştirici modelinde sadece $\Delta v = \pm 1$ geçişleri izinlidir [11, 19].

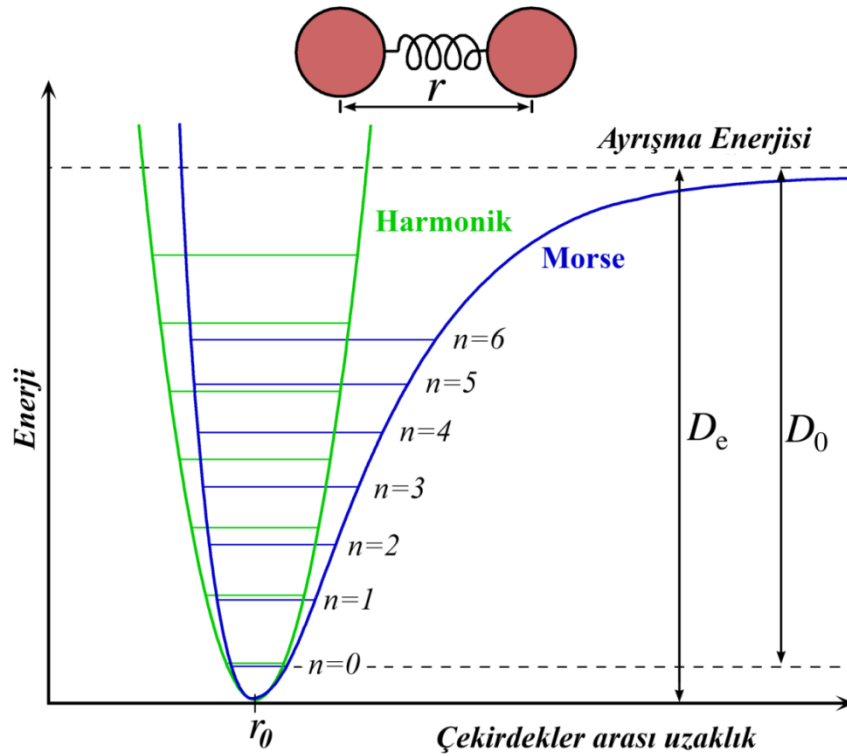
3.3.3. Anharmonik Titreştirici ve Morse Potansiyeli

Harmonik titreştirici modeli moleküler titreşimleri açıklamak için iyi bir başlangıç noktasıdır. Fakat harmonik titreştirici modelinin moleküllerin titreşimleri tam olarak açıklamak için yetersizdir. En büyük problem Şekil 3.7 de de görülebileceği gibi harmonik titreştiricinin potansiyel kuyusunun duvarlarının sonsuz yükseklikte olmasıdır. Duvar yüksekliğinin sonsuz olması kuyu dışına kaçışın olmadığını gösterir. Bu durumda moleküller oluşabilir ama parçalanamazlar. Moleküllere sonsuz enerji bile verilse bu potansiyeli aşamazlar. Fakat bilinmektedir ki bütün moleküller için bir ayrışma enerjisi vardır. Harmonik titreştirici modeli bu durumu açıklamakta yetersizdir [19, 22, 25].

Moleküllerin titreşim spektrumaları üzerinde yapılan araştırmalar göstermiştir ki, moleküller klasik yaklaşımda düşünüldüğü gibi birbirlerine yayla bağlı parçacıklar gibi

titreşmemektedir. Yani moleküller anharmonik titreşim yapmaktadırlar. Diatomik moleküller için anharmonikliğı verebilen en uygun potansiyel enerji ifadesi *Morse potansiyelidir*. Morse potansiyeli şu ifade ile verilir:

$$U = D_e(1 - \exp(-\alpha(r_0 - r)))^2 \quad (3.3.11)$$



Şekil 3.8: Morse Potansiyeli.

Bu eşitlikteki D_e potansiyel kuyusunun derinliğini ve ayrışma enerjisini, D_0 kimyasal ayrışma enerjisi, r_0 molekülün denge konumundaki bağ uzunluğunu, r molekülün bağ uzunluğunu temsil eder. Ayrışma enerjisinin (D_e) ayrışma için gerekli gerçek enerji olan kimyasal ayrışma enerjisinden (D_0) fazla olmasının sebebi $v = 0$ sıfır noktası enerjisi yüzündendir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde Hooke yasasından yola çıkarak elde ettiğimiz 3.3.10 titreşimsel potansiyel enerji terimi yerine Morse potansiyelini kullanırsak bulacağımız enerji

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu \chi_e \quad (3.3.12)$$

şeklinde olur. Buradaki χ_e terimi anharmoniklik sabitidir. 10^{-3} mertebesinde ve daima sıfırdan büyük değerdedir. Eşitlikteki ikinci terimin önündeki “-“ işaretinden dolayı n büyüdükçe titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı azalır ve seviyeler sıklaşır.

Anharmonik titreştirici modelinde geçiş kuralı $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ şeklindedir. $\Delta v = \pm 1$ geçişleri temel seviye geçişleridir ve şiddetli gözlenirler. $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ geçişleri ise üstton geçişleridir.

3.3.4. Moleküler Titreşim Bandları

3.3.4.1. Temel Geçiş Bandları

Temel titreşim enerji düzeyi ile birinci uyarılmış enerji düzeyi arasında yapılan geçişlerdir ($v = 0 \rightarrow v = 1, \Delta v = \pm 1$).

3.3.4.2. Üstton Geçiş Bandları

İkinci ve daha üst enerji seviyeleri ile temel enerji düzeyi arasında yapılan geçişlerdir ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$). Geçiş olasılığı oldukça düşük olsa da uygun şartlar oluştuğunda spektrumlarında gözlemlenebilmektedirler.

3.3.4.3. Sıcak Bandlar

Titreşim kuantum sayıları arasındaki farkın bire eşit olduğu iki uyarılmış enerji düzeyi arasındaki geçişlere denir. Üstton geçişleri gibi düşük olasılığa sahip olup uygun şartlar sağlandığında gözlemlenebilirler.

3.3.4.4. Kombinasyon Bandları

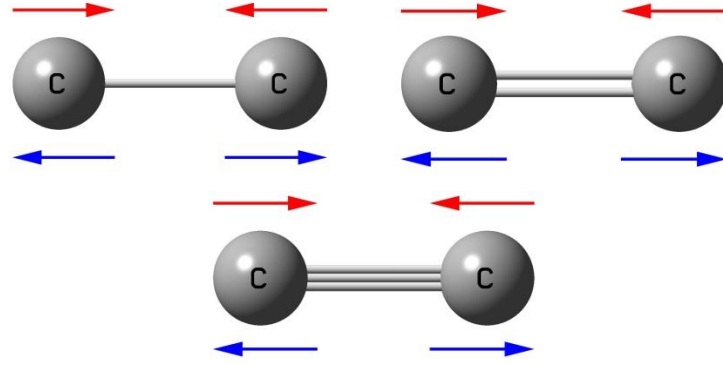
Temel ve üstton geçişlere ait frekansların toplamı veya farkı şeklinde gözlemlenen bandlardır. Spektrumda gözlemlenemeyen temel geçişler, varlıklarını kombinasyon bandlarına olan katılımlarıyla gösterebilirler [9, 26].

3.3.5. Moleküler Titreşim Modlarının İsimlendirilmesi

Moleküler titreşim modlarını daha rahat tanımlamak için kullanılan bazı standart isimlendirmeleri vardır.

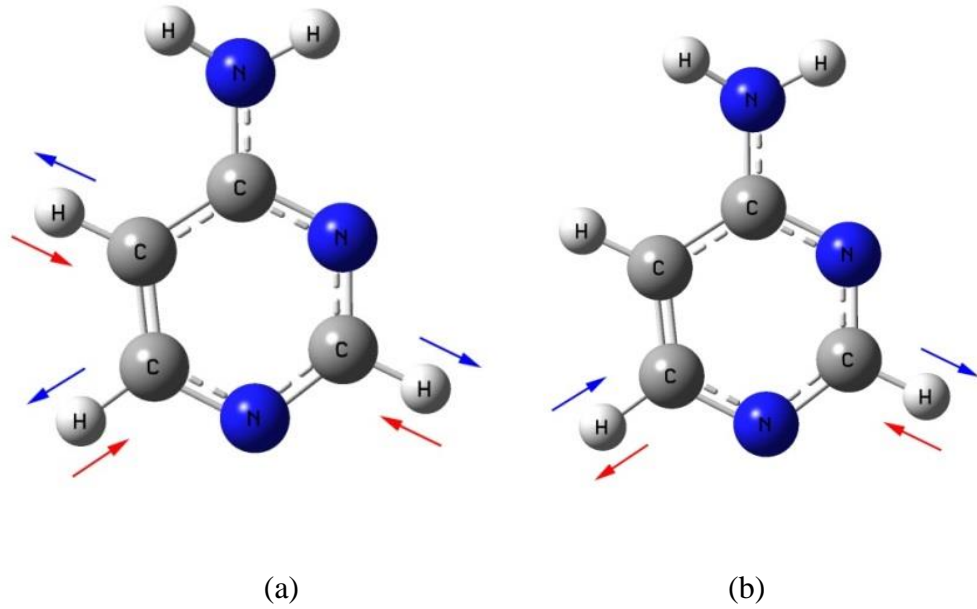
3.3.5.1. Bağ Gerilmeleri

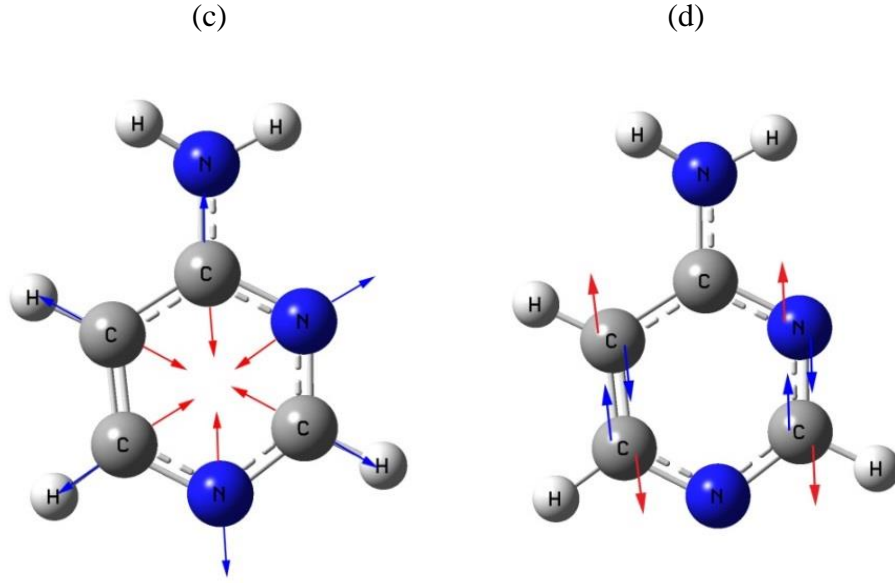
Aralarındaki kimyasal bağ boyunca iki atomun gerçekleştirdiği ileri-geri hareketlere bağ gerilme titreşimleri denir. Aradaki kimyasal bağın mertebesine göre tekli, ikili veya üçlü bağ gerilmesi olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.9: Tekli, ikili ve üçlü karbon-karbon bağları üzerinde bağ gerilme hareketinin temsili.

Çok atomlu moleküllerde bağ gerilmesi modları, molekülün kimyasal bağları üzerinde gerçekleşen gerilme hareketlerinin bir toplamı şeklindedir.



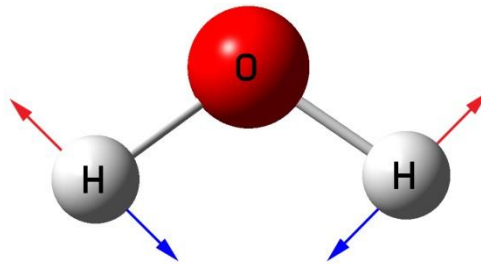


Şekil 3.10: (a) Simetrik C-H bağ gerilmesi (b) Antisimetrik C-H bağ gerilmesi (c) Halka içi simetrik bağ gerilmesi (nefes alma modu) (d) Halka içi antisimetrik bağ gerilmesi.

Şekil 3.10'daki mavi okları bir grup, kırmızı okları ise diğer bir grup olarak değerlendirerek bakmak gerekir. Bu oklar atomların negatif ve pozitif yönde yer değiştirmelerini temsil etmektedirler [9, 17, 26].

3.3.5.2. Açık Bükülmeleri

Moleküler açı bükülmesi basit tabirle birbirlerine bağlı en az 3 atomun bağları arasındaki açı değişimidir.

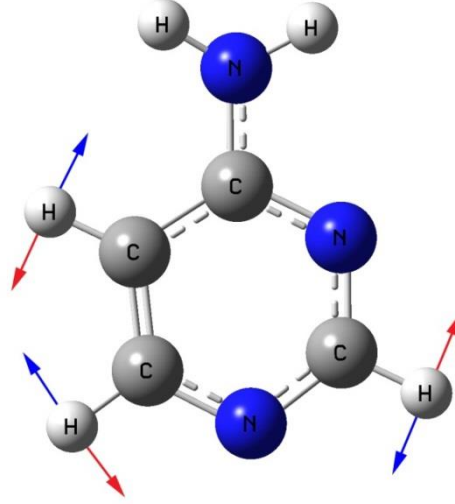


Şekil 3.11: Su molekülünün açı bükülme modu.

Çok atomlu moleküller için açı bükülmeleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere ikiye ayrılabilir.

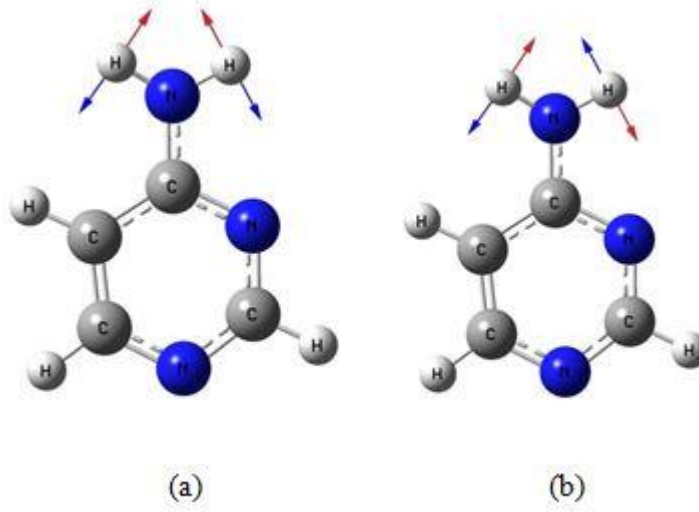
3.3.5.2.1. Düzlem İçi Açık Bükülmeleri

Bir merkez atom ve buna bağlı iki atomun oluşturduğu düzleme, merkez atoma bağlı üçüncü atomun paralel şekilde bükülme hareketi yapmasıyla oluşan açı bükülmesi modlarına *düzlem içi açı bükülme* modları denir.



Şekil 3.12: CH düzlem içi açı bükülmeleri.

Oksijen molekülü ya da 4-aminopirimidin molekülünde pirimidin halkasına bağlı NH₂ amino grubu gibi, bir merkez atoma bağlı iki atomun aralarındaki düzlem içi açı bükülme modları için özel isimlendirmeler vardır. Bunlar “*scissoring (makas)*” ve “*rocking*” açı bükülme modlarıdır.

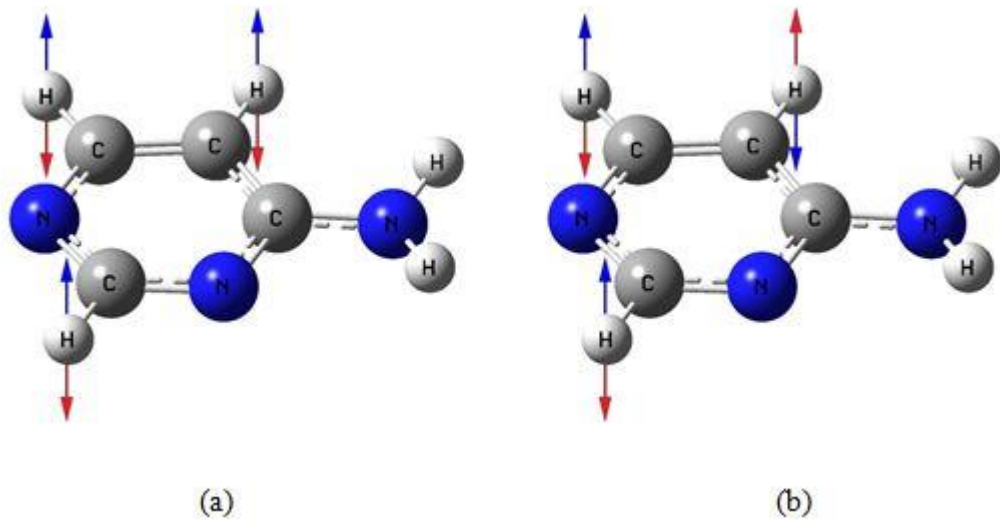


Şekil 3.13: (a) NH_2 Makas (b) NH_2 rocking titreşim hareketleri.

Makas hareketinde hidrojen atomları simetrik bir şekilde birbirlerine yaklaşıp uzaklaşarak aralarındaki açının bükülmesine sebep olurken, rocking hareketinde hidrojen atomları antisimetrik bir şekilde açı bükülmesi gerçekleştirirler.

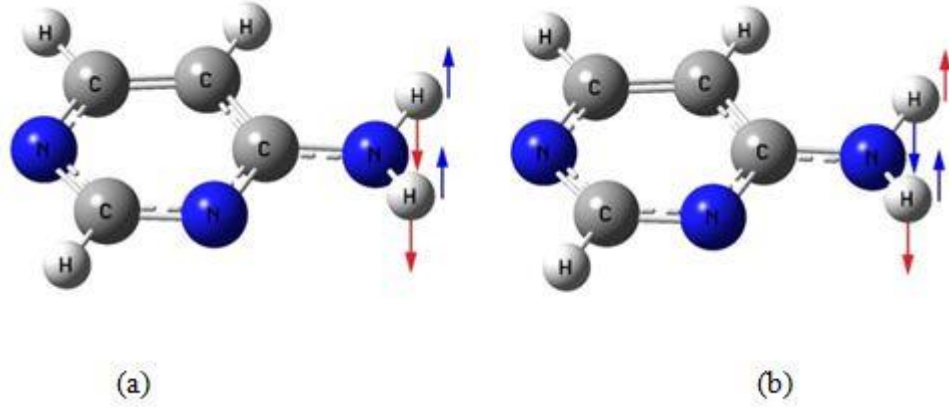
3.3.5.2.2. Düzlem Dışı Açılı Bükülmeleri

Bir merkez atom ve buna bağlı iki atomun oluşturduğu düzleme, merkez atoma bağlı üçüncü atomun dik bir şekilde bükülme hareketi yapmasıyla oluşan açılı bükülmesi modlarına *düzlem dışı açılı bükülme* modları denir.



Şekil 3.14: (a) CH düzlem dışı simetrik açılı bükülmesi (b) CH düzlem dışı antisimetrik açılı bükülmesi.

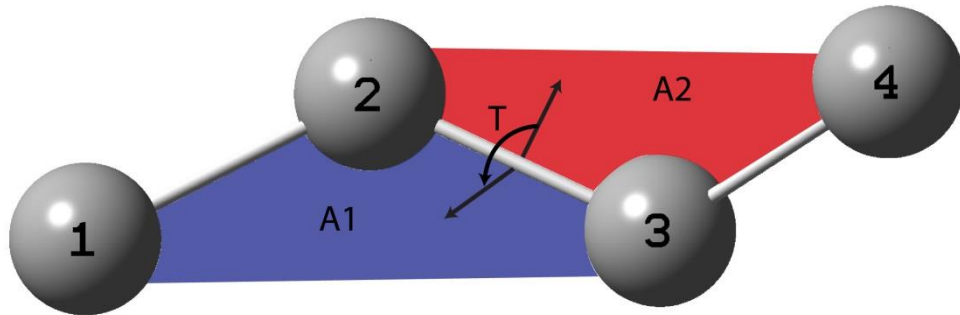
Düzlem içi açı bükülmelerinde olduğu gibi pirimidin halkasına bağlı NH_2 amino grubunun açı bükülme modları için özel isimlendirmeler kullanılır. Bunlar “*wagging*” ve “*twisting*” açı bükülme modlarıdır.



Şekil 3.15: (a) NH_2 wagging (b) NH_2 twisting titreşim kipleri.

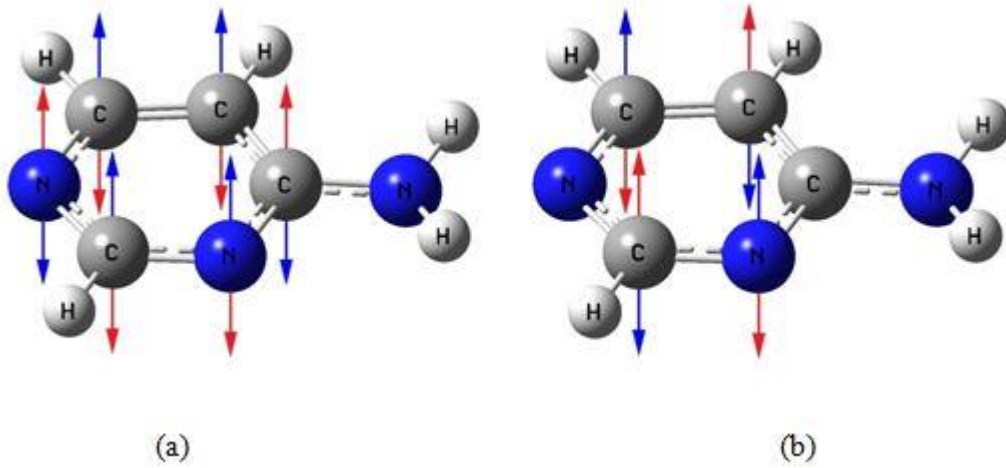
Wagging hareketinde hidrojen atomları simetrik bir şekilde pirimidin halka düzlemine dik şekilde hareket ederler. Twisting hareketinde ise hidrojen atomları antisimetrik bir şekilde pirimidin halka düzlemine dik bir şekilde hareket ederler.

Bu açı bükülme modlarına ek olarak düzlemdışı açı bükülmelerinin etkisiyle oluşan burulma (torsiyon) adıyla tanımlanan bir titreşim modu da vardır. Burulma titreşim modu dört atomun oluşturdukları iki düzlem arasındaki dihedral açının değişmesiyle oluşan titreşim modudur.



Şekil 3.16: Burulmanın gerçekleştiği, A_1 ve A_2 yüzeyleri arasındaki T dihedral açısının gösterimi.

1-2-3 atomları ile 2-3-4 atomlarının oluşturduğu A_1 ve A_2 düzlemleri arasındaki açıya dihedral açı denir. Dihedral açı oluşabilmesi için dört atom olması gerekir. Bu dört atomun oluşturdukları A_1 ve A_2 düzlemlerine dik doğrultuda yaptığı hareketler sonucu atomlar arasındaki dihedral açı değişir. Bu hareketin oluşturduğu titreşim moduna *burulma (torsiyon) modu* denir. Halka yapıya sahip moleküllerde sık görülen bir titreşim modudur.



Şekil 3.17: (a) Simetrik halka burulması (b) Antisimetrik halka burulması.

Bu şekilde sadece burulma moduna dahil olan atomların hareketi gösterilmiştir. Burulma modu gerçekleşirken aynı zamanda karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları düzlem dışı açı bükülmesi yapmaktadırlar.

3.4. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİNDE ENSTRÜMENTAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.4.1. Fourier Dönüşümlü Cihazlar

Fourier dönüşüm spektroskopisi ilk kez 1950'lerin başında astronomlar tarafından uzak yıldızların kırmızı üstü spektrumlarının incelenmesi için geliştirildi. Ancak Fourier dönüşüm yöntemi ile bu uzak kaynakların zayıf kırmızı üstü sinyalleri çevresel gürültüden izole edilebiliyordu. Fourier dönüşümünün kimyasal malzemeler üzerinde kullanımı ise bundan bir 10 yıl sonrasına dayanmaktadır.

Fourier dönüşüm spektroskopisinin birkaç başlıca avantajı vardır. Bunlardan ilki çıkış gücüdür. Fourier dönüşüm enstrümanları daha az optik elemana sahip olduğundan

dedektöre ulaşan ışımının gücü dispersif elemanlar içeren sistemlere göre daha yüksek olmaktadır. Bu da daha yüksek sinyal/gürültü oranı sağlamaktadır.

Bir ikinci avantajı Fourier dönüşümlü cihazlarının çözme gücünün çok yüksek olmasıdır. Bu da dar bir alanda çok fazla spektral çizginin üst üste bindiği karmaşık spektrumlarda herbir spektral çizginin daha rahat belirlenebilmesini sağlar.

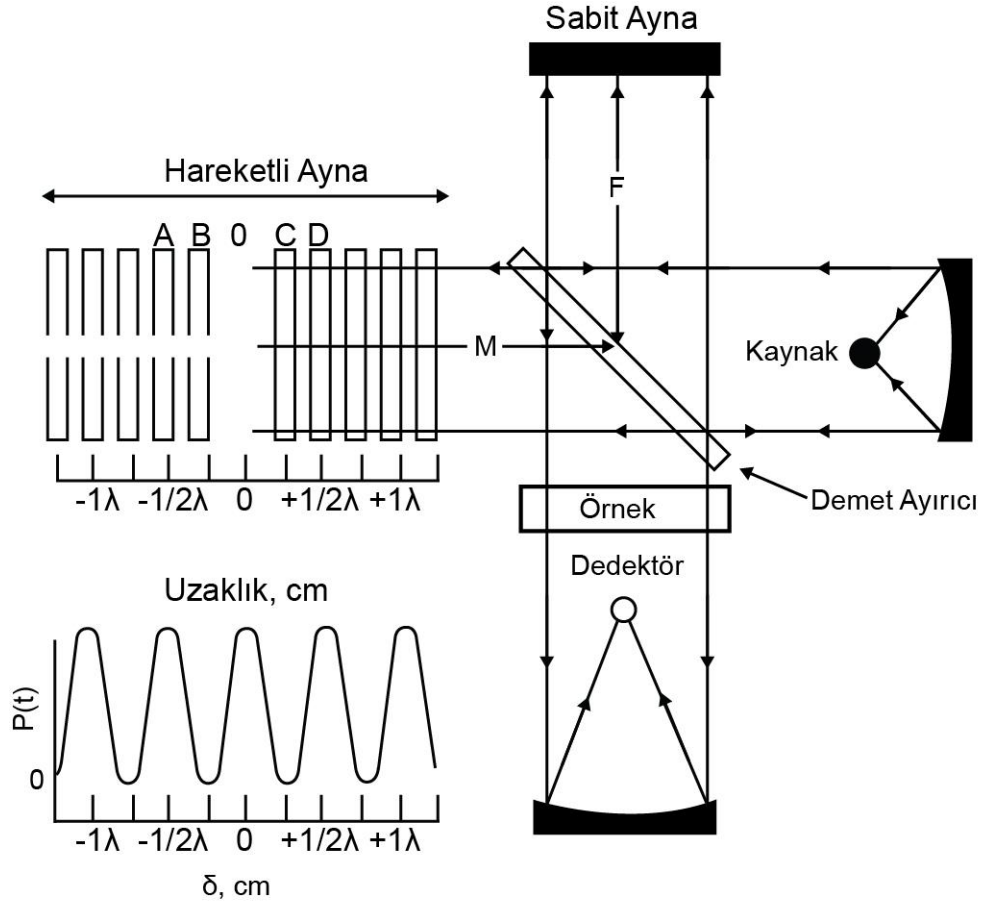
Üçüncü avantaj ise kaynaktan çıkan ışımının eşzamanlı bir biçimde dedektöre ulaşmasıdır. Bu sayede spektrumlar birkaç saniye içinde elde edilebilmektedir [13, 27, 28].

3.4.1.1. FT-IR Spektroskopisinde Modülasyonu

Spektrumlar, ışık şiddetinin frekansa veya dalga sayısının bağlı olarak kayıt edilmesiyle elde edilir. Zamana bağımlı spektroskopide ise spektrum, ışık şiddetinin zamana bağlı değişimi şeklinde elde edilir. Zamana bağımlı spektrumlar frekans bağımlı spektrumlar ile aynı bilgileri içermektedirler ve bu iki sinyal sayısal hesaplamalarla birbirlerine dönüştürülebilmektedirler. Normalde bu işlem oldukça karmaşık ve zahmetlidir ancak günümüz bilgisayar teknolojileri sayesinde birkaç saniye içerisinde yapılabilmektedirler.

Zaman bağımlı sinyaller IR bölgenin ışınım frekansı aralığında (10^{12} - 10^{15}) elde edilirler. Çünkü bu frekans aralığı dedektörler için çok yüksektir. Mevcut dedektörler bu yüksek frekanslı sinyallerin ortalama şiddetine tepki verirler. Bu da şiddetin periyodik değişimi ile ilgili bilgi almamızı engeller. Bu durumdan kurtulmak için yüksek frekanslı sinyalin sahip olduğu zaman ilişkilerini kaybetmeden daha düşük ve ölçülebilir bir frekansa modülasyonu gerekmektedir.

Modüle edilen sinyalin frekansı, orijinal frekans ile doğru orantılı olmalıdır. Bu yüzden sinyalin farklı frekans bölgeleri için değişik modülasyon işlemleri uygulanmalıdır. IR bölgedeki ışınların modülasyonu için en çok kullanılan optik enstrüman *Michelson-Morley İnterferometresi*dir. Michelson-Morley İnterferometresi, ışın demetlerini eşit güçte 2 demete ayırıp, daha sonra demetin ışık şiddetinin değişimini, yol farklarının bir fonksiyonuna bağlı olarak ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesine dayanan bir çalışma prensibine sahiptir.



Şekil 3.18: Michelson-Morley interferometresi.

Işık kaynağından çıkan ışın demetleri demet ayırıcısı üzerine gelir. Burada yarısı yansıtılır, yarısı ise geçirilir. Oluşan iki demetin biri sabit, diğeri ise hareketli aynadan yansıtıldıktan sonra yine demet ayırıcısında buluşurlar. Demet ayırıcısı yine her demetin yarısını geçirip yarısını yansıtır.

Hareketli aynanın hareketi dedektöre ulaşan ışının gücünde tekrarlanabilir biçimde bir dalgalanma oluşturur. Eğer sistemdeki hareketli ayna ile sabit aynanın ayırıcıya olan mesafeleri eşit ise, birleşen demetler yapıcı girişim yaparlar ve ışın gücü maksimum olur. Eğer ayna herhangi bir yönde $\lambda/4$ oranında hareket ettirilirse (B ve C konumları), yansıtılan ışının yol farkı $\lambda/2$ kadar olacaktır. Bu da birleşen ışın demetlerinin yıkıcı girişim yaparak ışın gücünün sıfırlanmasına sebep olur. Aynı şekilde ayna herhangi bir yöne $\lambda/2$ kadar hareket ettirilirse (A ve D konumları), tekrar aynı faza dönmüş olur ve demetler yapıcı girişim yaparak yine ışın gücünü maksimum yaparlar.

İki demetin arasındaki yol farkı, $2(M-F)$ olup şekilde δ terimi ile gösterilmiştir. Dedektörden alınan çıktı gücünün δ 'ya karşı grafiğine *interferogram* denir. Monokromatik ışın için alınan interferogram şeklin sol alt köşesinde verilmiştir.

Michelson interferometresinden geçerek dedektöre gelen ışınların frekansı kaynağın frekansından düşük olacaktır. İki frekans arasındaki bağıntı interferogramdan çıkarılabilir. Ayna, $\lambda/2$ kadar hareket ettirilirse bir sinyalin tam çevrimi oluşur. Eğer ayna ϑ sabit hızıyla hareket ettirilirse, aynanın $\lambda/2$ kadar hareketi için geçen zaman τ ile gösterilir.

$$\vartheta \cdot \tau = \lambda/2 \quad (3.4.1)$$

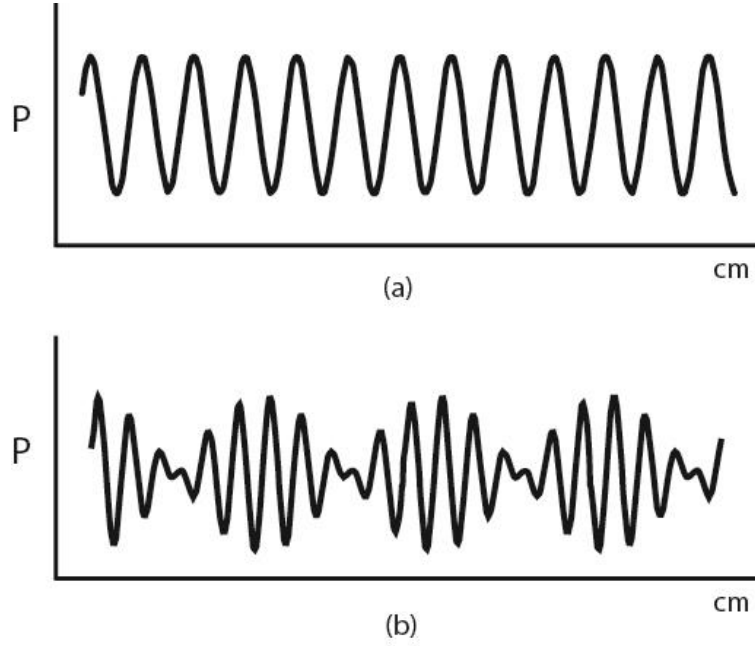
Burada frekansı ışının dalga sayısının fonksiyonu olarak da yazabiliriz.

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{\vartheta}{\lambda/2} = \frac{2\vartheta}{\lambda} = 2\vartheta\bar{v} \quad (3.4.2)$$

Işının optik frekansı ile interferogramın frekansı arasındaki ilişki $\lambda=c/v$ denkleminin 3.4.2 de yerine yazılması ile bulunabilir.

$$f = \frac{2\vartheta}{c} v \quad (3.4.3)$$

Burada ϑ hızı sabit olduğundan interferogramın frekansı ile ışının frekansının doğru orantılı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.19: (a) Tek dalga boylu bir kaynağın interferogramı (b) 2 dalga boylu bir kaynağın interferogramı.

Şekil 3.19 (a) da gösterilen kosinüs dalgası teorik olarak şu şekilde gösterilebilir:

$$P(\delta) = \frac{1}{2}P(\bar{\nu})\cos(2\pi ft) \quad (3.4.4)$$

Buradaki $P(\bar{\nu})$ interferometreye gelen ışın demetinin ışın gücü, $P(\delta)$ ise interferogramın sinyalinin gücüdür. Bu eşitlik pratikte kullanılırken demet ayırıcının ışını tam iki eşit parçaya bölmemesi ve dedektör cevabının frekansla değişmesi hesaba katılarak kısmi değişiklikler yapılır. Bunun için $P(\bar{\nu})$ yerine ona bağlı olan ve sözü edilen faktörleri içeren $B(\bar{\nu})$ kullanılır. Bu şekilde 3.4.4 eşitliği tekrar düzenlenirse

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos(2\pi ft) \quad (3.4.5)$$

elde edilir. Burada daha önce yazdığımız $f = 2\vartheta\bar{\nu}$ eşitliğini 3.4.5 de yerine koyalım:

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos(4\pi\vartheta\bar{\nu}t) \quad (3.4.6)$$

Hareketli aynanın hızı $\vartheta = \delta/2t$ olarak verilir. Bunu da 3.4.6 eşitliğinde yerine koyarsak

$$P(\delta) = B(\bar{\nu})\cos(2\pi\delta\bar{\nu}) \quad (3.4.7)$$

elde edilir.

Şekil 3.19 (b)'deki gibi sürekli spektrum veren bir ışın kaynağına ilişkin interferogram sonsuz sayıda kosinüslü terimlerin toplamı olarak verilebilir. Yani:

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu})\cos(2\pi\delta\bar{\nu})d\bar{\nu} \quad (3.4.8)$$

Bu integralin Fourier dönüşümü aşağıdaki gibi olur

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta)\cos(2\pi\delta\bar{\nu})d\delta \quad (3.4.9)$$

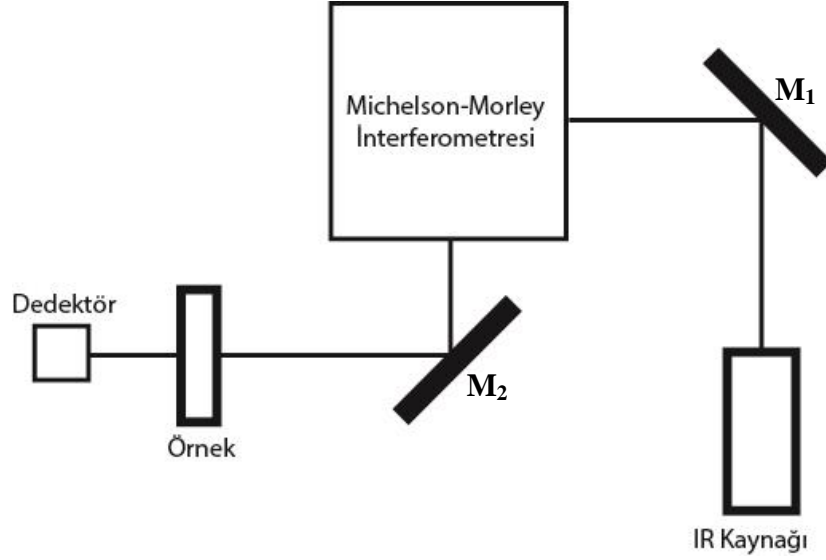
Tam bir Fourier dönüşümü gerçek (kosinüslü) ve sanal (sinüslü) bileşenler içerir. Sadece kosinüslü terimleri göstermemizin sebebi bunu gerçek ve çift fonksiyonların dönüşümleri için yeterli olmasıdır. Optik Fourier dönüşümlü spektroskopi, $P(\delta)$ değerini δ 'nın fonsiyonu olarak kaydetmekten ve bu bağıntıyı, $B(\bar{\nu})$ 'yi $\bar{\nu}$ 'nin bir fonksiyonu olarak verecek şekilde matematiksel olarak dönüştürmeyi içerir. Yukarıda verilen iki denklem oldukları gibi kullanılamazlar, çünkü ışın demetinin sıfırdan sonsuz dalga sayısına kadar ışın içerdiğini ve aynanın sonsuz hareket edebileceğini kabul etmiştir [9, 13, 23, 27].

3.4.1.2. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometreleri

FT-IR spektrometreler ilk ortaya çıktıkları zaman boyut olarak büyük ve oldukça pahalıydılar. Ayrıca sürekli mekanik ayarlamalarının yapılması gerekiyordu. Bu yüzden sadece hız, yüksek çözünürlük gibi FT-IR yeteneklerinin gerektiği özel uygulamalarda kullanılmaktaydı. Zaman geçtikçe masaüstünde kullanılacak boyutlarda uygun fiyatlı FT-IR spektrometreler ortaya çıktı. Basit özellikte FT-IR spektrometreler dispersif spektrometrelerden daha uygun fiyatlara elde edilebilir hale gelince hızlıca dispersif cihazların yerlerini aldılar.

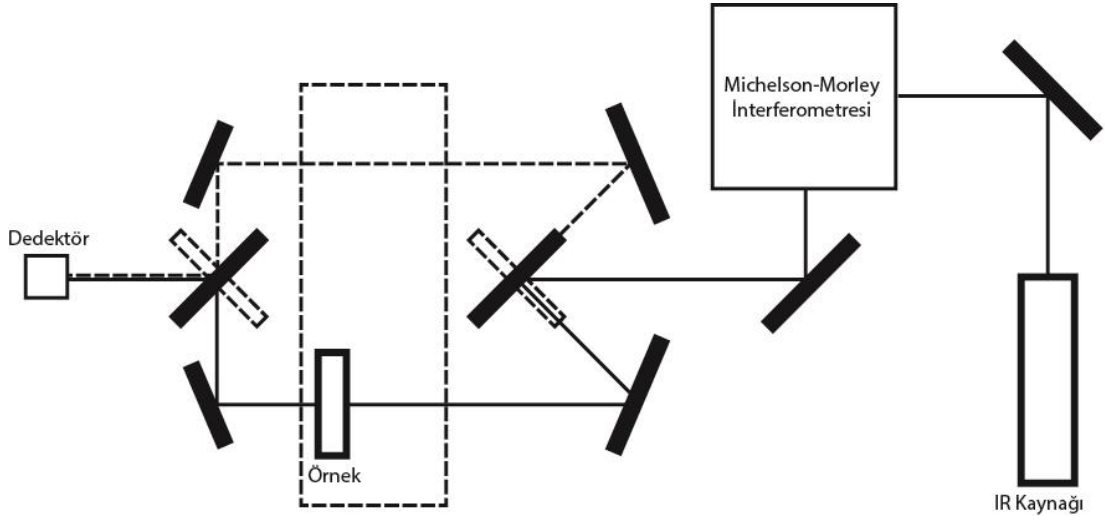
FT-IR spektrometreler tek ışınlı (single-beam) ve çift ışınlı (double beam) olabilirler. Tek ışınlı FT-IR spektrometrelerde ölçüm yapmak için öncelikle bir referans interferogram elde etmek gerekir. Bunun için genellikle havanın interferogramı çekilir.

Bu referans interferogram Fourier dönüşümü ile dalga sayısı-şiddet spektrumuna dönüştürülür ve spektrometrenin bilgisayarının hafızasına kaydedilir. Daha sonrasında incelenmek istenen örnek spektrometreye yerleştirilir aynı işlem uygulanır. Daha sonra bu örneğin şiddetinin referans şiddetine oranından her bir dalgasayısındaki soğurulma hesaplanır.



Şekil 3.20: Tek ışınli FT-IR spektrometre diyagramı.

Çift ışınli spektrometrelerde ise referans spektrum ile örneğin spektrumu aynı anda elde edilir. Bunun için bir ayna sistemi kullanılır. Ayna sistemleri senkronize bir şekilde hareket ederler ve bir konumlarında örnekten geçen ışını, diğer konumlarında ise referanstan geçen ışını dedektöre yöneltirler. Bu aynalar Michelson interferometresi içindeki hareketli aynadan daha hızlı bir biçimde hareket ederler. Böylece referans ve örnek spektrumu aynı anda elde edilebilir.



Şekil 3.21: Çift ışınlı FT-IR spektrometre diyagramı.

FT-IR spektrometrelerde kırmızı altı kaynağı olarak katı materyeller kullanılır. Bu materyeller 1500-2000 Kelvin seviyesine ısıtılırlar. Bu ısınma sonucu malzeme kara cisim ışımasına benzer şekilde sürekli bir ışımaya yapar. Bu sıcaklıktaki ışımaya gücü 5000 cm^{-1} seviyelerine kadar çıkabilir. Bu malzemelerden en çok kullanılanları *Nernst Glower* ve *Globar*'dir.

Nernst Glower nadir toprak elementlerinden yapılmış 1-3 mm yarıçap ve 1-2 cm uzunluğa sahip silindirik bir çubuktur. Çubuğun iki ucunda elektrik bağlantısını sağlamak için platinyum başlıklar gömülmüştür. Elektrik akımı geçirildiğinde 1200-2200 K arası sıcaklığa ulaşabilir. Globar ise yaklaşık 5 mm çapında ve 5 cm uzunlukta silisyum karbür (SiC) bir çubuktur. İçinden akım geçirildiğinde 1300-1500 K sıcaklığa ulaşır kırmızı üstü bölgesinde ışımaya yapar [13, 27, 28, 29].

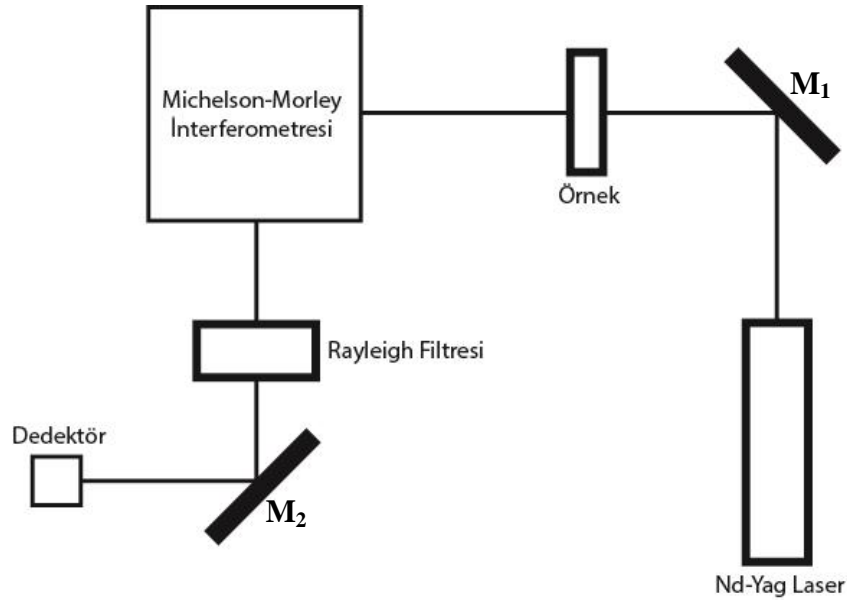
3.4.1.3. FT-Raman Spektrometreleri

FT-Raman spektrometreleri FT-IR spektrometrelerde olduğu gibi Michelson-Morley interferometresi kullanır. Işın kaynağı olarak ise Nd-YAG laserden faydalanırlar. Nd-YAG laser gibi 1064 nm'lik bir kaynağın kullanılması örneğin floresansını sanal olarak ortadan kaldırır. Böylece boya gibi floresans yapan malzemeler FT-Raman spektrometresi ile incelenebilir.

FT-Raman spektrometrelerinde optik filtreleme gereklidir. Rayleigh saçılmasının gücü Stokes saçılmalarına göre yaklaşık 10^6 kat daha kuvvetlidir. Bu durumda gelen ışımının

şiddetinin dedektöre ulaşmadan önce azaltılması gerekir. Bunun için Rayleigh filtreleri kullanılır.

FT-Raman spektrometrelerde kaynaktan çıkan ışın lens kullanılarak örnek üzerine odaklanır. Örnekten saçılan ışınlar parabolik aynalar kullanılarak toplanır ve Michelson-Morley interferometresine gönderilirler. Buradan çıkan ışın filtreden geçirilerek ışınımın Rayleigh saçılmasını içeren kısmı ortadan kaldırılır. Filtreden geçen ışın dedektöre gönderilir. Çoğu FT-Raman spektrometresi oda sıcaklığında çalışan InGaAs dedektör veya N₂ soğutmalı Ge dedektörler kullanılır [13, 27, 28].



Şekil 3.22: FT-Raman spektrometre diyagramı.

3.5. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bir molekülün elektronik enerjisini hesaplamak için molekülün zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir.

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.5.1)$$

3.5.1 numaralı ifadenin çözümünde için iki büyük problem vardır. Bunlardan ilki molekülün Hamiltonyen teriminden kaynaklanır. 3.5.1 denklemindeki elektronik Hamiltonyen operatörünü Born- Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde açarsak

$$H_e = T_e + V_{ce} + V_{ee} \quad (3.5.2)$$

elde ederiz. Buradaki T_e terimi elektronun kinetik enerjisini, $V_{\text{çe}}$ terimi çekirdek-elektron arası etkileşmeyi, V_{ee} terimi ise elektronlar arasındaki etkileşmeyi temsil etmektedir. Buradaki problem elektronlar arası etkileşmeyi temsil eden V_{ee} teriminin küresel simetrik olmayışıdır. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin matematiksel olarak sadece küresel simetrik bir potansiyel enerji terimi ile tanımlanabilen sistemler için çözümü vardır. Bu durumda moleküler sistemler için sadece bazı yaklaşıklıklar çerçevesinde Schrödinger denkleminin çözümleri elde edilebilir.

Schrödinger denkleminin çözümü ile ilgili ikinci problem ise ψ_e elektronik dalga fonksiyonunun tanımlanmasındadır. Eşitlikteki E_e terimi ile gösterilen elektronik enerji özdeğerlerinin gerçeğe yakın olarak hesaplanabilmesi için molekülün elektronik dalga fonksiyonunun çok iyi tanımlanması gerekir [19, 25, 30, 31, 32].

3.5.1. LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Atomik Orbitallerin Lineer Kombiyasyonları) Yöntemi

Çok elektronlu sistemler için genel durum fonksiyonu sistemdeki her bir elektronun durum fonksiyonunu çarpım terimleriyle ifade edilen Slater determinanı ile verilir. Bunun için her bir elektron için uygun bir tek elektron orbital fonksiyonu tanımlanmalıdır. Bu orbital fonksiyonunu tanımlamak için üç farklı seçenek vardır.

-Hidrojen benzeri atomik orbital fonksiyonları

-Slater tipi atomik orbital fonksiyonları

-Gaussian tipi atomik orbital fonksiyonları

Bu üç farklı tipteki orbital fonksiyonunu molekül içindeki elektronların tek elektron molekül orbitallerini tanımlamak için kullanılabilir. Molekül içindeki elektronlar yerleşik değildir. Elektronlar molekül içindeki atomik orbitalleri belirli ölçüde işgal ederler. Bu yüzden elektron için yazılacak olan tek elektron dalga fonksiyonu içinde tüm atomik orbitallere ait katkılar yer alır. Bu durumda molekül orbitalleri, atomik orbitallerin bir lineer toplamı şeklinde yazılabilmektedir. Buna LCAO, yani “*atomik orbitallerin lineer kombinasyonu*” yöntemi denir.

Orbital fonksiyonu tanımlamada üç seçeneğimiz olduğunu söylemiş olsak da hesaplamalarda çoğunlukla gaussian tipi atomik orbital fonksiyonları kullanılır. Bunun sebebi slater tipi ve hidrojen benzeri atomik orbital fonksiyonlarının gaussian tipi atomik orbital fonksiyonlarına göre hesaplamalarının zor olmasıdır. Ayrıca slater tipi fonksiyonlar atomik orbital hesaplarında olduğu kadar iyi bir şekilde yük dağılımını ifade edemezler. Buna karşın bir adet slater tipi fonksiyon kullanmak yerine birden fazla gaussian tipi fonksiyonun uygun oranlardaki katkılarının süperpozisyonu ile elde edilen fonksiyonların kullanılması moleküler orbitalleri tanımlamada daha başarılı sonuçlar vermektedir [19, 25, 30, 31, 32].

3.5.2. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri

Molekülün elektronik hamiltonyeni küresel simetrik olmayan terimler içerdiğinden ve bu haliyle çözülemediğinden yerine bu terimleri içermeyen pseudo bir hamiltonyen tanımlanması gerekir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalardan biri Rayner Hartree ve Vladimir Fock tarafından geliştirilen “*Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field)*” yani “öz uyumlu alan” teorisidir. Bu teoriye göre molekül içindeki her bir elektronun kendi dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeğin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilir. Hartree-Fock teorisinin önerdiği pseudo hamiltonyenin tanımlanması moleküler orbitallerin ne kadar iyi tanımlandığına bağlıdır. Bu yüzden molekülün elektronik dalga fonksiyonu ve ortalama potansiyel alanı birbirlerini iyileştirecek şekilde döngüsel bir hesaplamaya tabi tutulur. Bu döngüsel hesaplama sisteminin toplam enerjisinin en küçük değeri alacağı duruma kadar devam eder [19, 26].

Hartree-Fock SCF teorisi Schrödinger denklemi için bir çözüm önerse de kusursuz değildir. Özellikle temelinde yer alan her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan etkisinde olduğu varsayımı, elektronların birbirleriyle yaptığı anlık etkileşmelerin (elektron korelasyonu) göz ardı edilmesine sebep olur. Bu durumdan kurtulmak için Hartree-Fock SCF teorisi bir basamak kabul edilip, SCF hesaplamalarına elektron korelasyon etkisini çeşitli biçimlerde ekleyen ab-initio yöntemler geliştirilmiştir. Bu ab-initio yöntemlerden bilgisayar üzerinde kullanımı daha hızlı olan ve günümüzde en çok kullanılanı kısaca DFT olarak bilinen “*Density Functional Theory*” yani “yoğunluk fonksiyon teorisi”dir.

3.5.2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisi, elektron korelasyonunun hesaba katılarak Hartree-Fock yöntemindeki eksikliğin giderilmesi amacıyla geliştirilmiş bir moleküler enerji hesaplama yöntemidir. DFT yönteminin temelinde Pierre Hohenberg ve Walter Kohn'un geliştirdiği *Hohenberg-Kohn teoremi* vardır. Bu teorem ile elektron yoğunluğunun elektronik hamiltonyeni, dolayısıyla da sistemin bütün özelliklerini eşsiz bir biçimde tanımladığı gösterilmiştir. DFT yöntemi bu tanıma baz alarak n elektronlu bir sistemin taban durum elektronik enerjisini elektron olasılık yoğunluğu cinsinden tanımlamıştır.

$$E(\rho) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}(\rho) \quad (3.5.3)$$

Bu denklemdeki ilk toplam terim elektronların kinetik enerjisini (E^T), ikinci toplam terimi çekirdek-elektron etkileşmesinin potansiyel enerjisini (E^V), toplam yük dağılımı arasındaki Coulomb etkileşmesini (E^J), son terim ise elektron değiştokuş-korelasyon potansiyel enerjisini (E^{XC}) temsil eder.

Elektron korelasyon potansiyel enerji teriminin tanımlanmasına göre DFT yöntemi çeşitlenmektedir ve isimlendirmeleri buna göre yapılmaktadır. Günümüzde en çok, Becke'nin 3 melez değiştokuş fonksiyonunun Lee, Yang ve Parr tarafından geliştirilen korelasyon fonksiyonu ile birleştirilmesinden oluşan bir melez DFT yöntemi olan B3LYP yöntemi kullanılır.

DFT yöntemi moleküler enerji hesaplama yöntemleri içerisinde an itibariyle gerçeğe en yakın ve güvenilir sonuç veren yöntemdir. Hartree-Fock ve diğer ab-initio yöntemlere kıyasla bilgisayar kaynaklarının kullanımının hesaplama süresine oranı açısından daha verimlidir. Bu yüzden günümüzde moleküler enerji hesaplamaları için büyük oranda DFT yöntemleri kullanılır [9, 19, 25, 30, 31, 33, 34].

4. BULGULAR

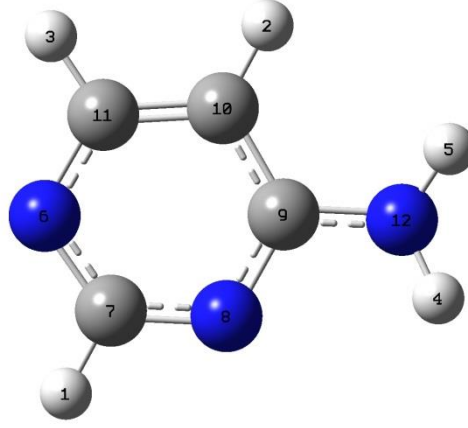
4.1. SERBEST HALDEKİ 4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü için referans geometri parametreleri [6] Gaussian03 paket programı içerisinde bulunan B3LYP [35] DFT elektronik yapı hesaplama yöntemi ile 6-31 G(d,p), 6-31+ G(d,p), 6-31++ G(d,p), 6-311 G(d,p), 6-311+ G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) [36] baz setleri kullanılarak geometri optimizasyon ve frekans hesaplamaları gerçekleştirildi.

Tablo 4.1: Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü için farklı baz setler ile hesaplanan enerji değerleri.

Baz set	Enerji (a.u.)
6-31 G(d,p) /B3LYP	-319.70344872
6-31+ G(d,p) /B3LYP	-319.71937555
6-31++ G(d,p) /B3LYP	-319.71953104
6-311 G(d,p) /B3LYP	-319.77764349
6-311+ G(d,p) /B3LYP	-319.78634181
6-311++ G(d,p) /B3LYP	-319.78641908

Geometri optimizasyon hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan en düşük enerjiyi elde etmemizi sağlayan baz set olarak 6-311++ G(d,p) belirlendi. Molekülün optimize geometri parametreleri **Tablo 4.2**'de gösterilmiştir. B3LYP metodu ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile elde edilen Gaussian03 sonuç dosyası Gar2Ped programı içerisinde kullanılıp molekülün P.E.D. (Potansiyel Enerji Dağılımı) hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.3**'de verilmiştir. Ayrıca 4-aminopirimidin molekülü için Gaussian03 paket programı kullanılarak NBO (Natural Bond Orbitals) analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.4**'de verilmiştir.



Şekil 4.1: B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş 4-aminopirimidin monomeri.

Tablo 4.2: 4-aminopirimidin monomerinin B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

	Atomlar	Değer	Atomlar	Değer	
R1	R(1,7)	1.0865	A1	A(7,6,11)	114.9404
R2	R(2,10)	1.0836	A2	A(1,7,6)	116.5136
R3	R(3,11)	1.0865	A3	A(1,7,8)	115.8593
R4	R(4,12)	1.0081	A4	A(6,7,8)	127.6268
R5	R(5,12)	1.0061	A5	A(7,8,9)	116.6749
R6	R(6,7)	1.3317	A6	A(8,9,10)	120.8832
R7	R(6,11)	1.3437	A7	A(8,9,12)	116.7432
R8	R(7,8)	1.3329	A8	A(10,9,12)	122.3555
R9	R(8,9)	1.3416	A9	A(2,10,9)	121.8562
R10	R(9,10)	1.4087	A10	A(2,10,11)	121.536
R11	R(9,12)	1.3662	A11	A(9,10,11)	116.6072
R12	R(10,11)	1.3806	A12	A(3,11,6)	116.3257

Tablo 4.2 (Devam)

	Atomlar	Değer		Atomlar	Değer
A13	A(3,11,10)	120.4074	D9	D(8,9,10,2)	-179.7577
A14	A(6,11,10)	123.2669	D10	D(8,9,10,11)	-0.0336
A15	A(4,12,5)	117.6184	D11	D(12,9,10,2)	-1.3564
A16	A(4,12,9)	116.7855	D12	D(12,9,10,11)	178.3676
A17	A(5,12,9)	120.0246	D13	D(8,9,12,4)	-11.7268
D1	D(11,6,7,1)	179.9411	D14	D(8,9,12,5)	-164.7933
D2	D(11,6,7,8)	0.1363	D15	D(10,9,12,4)	169.8096
D3	D(7,6,11,3)	-179.9441	D16	D(10,9,12,5)	16.7431
D4	D(7,6,11,10)	0.0932	D17	D(2,10,11,3)	-0.3734
D5	D(1,7,8,9)	179.8962	D18	D(2,10,11,6)	179.5878
D6	D(6,7,8,9)	-0.2979	D19	D(9,10,11,3)	179.9016
D7	D(7,8,9,10)	0.2296	D20	D(9,10,11,6)	-0.1372
D8	D(7,8,9,12)	-178.2582			

Açıklama: R, atomlar arası bağ uzunluğunu (A^0); A, atomlar arası açığı (derece cinsinden); D, Atomlar arası dihedral açı değerini (derece cinsinden) temsil eder.

Tablo 4.3: 4-aminopirimidin molekülünün serbest hal durumu için Gaussian03 paket programı ve B3LYP/6-311++G(d,p) bazseti ile hesaplanan temel titreşim dalga sayısı değerleri ve Gar2Ped programı ile hesaplanmış potansiyel enerji dağılımı.

Ref [1]	B3LYP/6-311++G(d,p)		Gar2Ped P.E.D. (%)
	Ref. [2]	Ölçeklendirilmemiş Ölçeklendirilmiş	
199	188	194	190 τRing (84)
555	292	307	300 NH ₂ Wag (82), vC-NH ₂ (11)
385	371	383	375 τRing (93)
388	381	394	385 δC-NH ₂ (80), δRing (7)
549	456	473	463 NH ₂ Twist (73)
680	539	560	548 τRing (54), vRing (28),
774	545	566	554 τRing (36), vRing (45),
817	667	693	678 δRing (86)
868	759	787	770 τRing (94)
1071	800	828	810 γCH (68), τRing (25)
	854	883	864 vRing (37), vC-NH ₂ (22), δRing(16)
	944	976	955 γCH (87), τRing 12)

Table 4.3 (Devam)

984	966	1001	979	δ Ring (51), ν Ring (41)
997	977	1010	988	γ CH (90), τ Ring (6)
1040	1013	1049	1026	NH2 Rock (57), ν Ring (28)
1090	1056	1092	1068	δ CH (42), ν Ring (39), δ Ring (6)
1178	1163	1202	1176	δ CH (52), ν Ring (43), δ Ring (11)
1334	1247	1273	1245	ν Ring (89), NH2 Rock (7)
1342	1317	1359	1329	ν C-NH2 (28), ν Ring (27), δ CH (28), δ Ring (10)
1399	1321	1365	1335	δ CH (62), ν Ring (13), ν C-NH2 (7), NH2 Rock (6)
1486	1384	1427	1396	δ CH (44), ν Ring (26), ν C-NH2 (8)
1570	1462	1508	1475	δ CH (49), ν Ring (22), ν C-NH2 (12)
1584	1548	1595	1560	ν Ring (65), δ CH (9), NH2 Rock (11), δ Ring (9)
1611	1568	1619	1584	ν Ring (46), NH2 Makas (30), δ Ring (6), δ CH (5)
3025	1598	1649	1613	NH2 Makas (48), ν Ring (15), ν C-NH2 (16)
3038	3061	3151		ν CH (97)
	3071	3160		ν CH (97)

Tablo 4.3 (Devam)

3052	3099	3183	vCH (99)
3442	3478	3596	vNH2 (99)
3559	3606	3720	vNH2 (100)

Açıklama: Ölçeklendirme faktörü monomerin hesaplanan titreşim kipleri ile deneysel titreşim kipleri arasındaki korelasyon hesaplaması yapılarak 1800 cm^{-1} den küçük dalgasayıları için 0,9782 olarak belirlenmiştir. İlgili grafik **Şekil 4.5** de verilmiştir. 3000 cm^{-1} den büyük dalgasayılarında hidrojen bağı etkisiyle yüksek değişim görüldüğü için ölçeklendirmeye tabi tutulmamıştır.

4.2.1 NBO (Natural Bond Orbitals – Doğal Bağ Orbitalleri) Analizi

NBO analizi molekül içi ve moleküller arası bağ ve etkileşimleri incelemek için etkili bir yöntemdir. Ayrıca moleküller sistemlerdeki yük transferleri ve eşlenme etkileşimleri hakkında da bilgi verir.

NBO analizinde donör-akseptör etkileşimleri hesaplamak için ikinci mertebeden Fock matrisi kullanılır. Moleküllerdeki bu etkileşimler lokalize NBO'larındaki doluluğun ideal Lewis yapısından boş Lewis olmayan orbitallere kaymasına sebep olur. Bu durumda her donör (i) ve akseptör (j) orbital için stabilizasyon enerjisi

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (4.2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Buradaki q_i donör orbital doluluğunu, ε_i ve ε_j orbital enerjilerin köşegen ögesi, $F(i,j)$ ise NBO Fock matrisinin köşegen eğesidir. E_2 değeri arttıkça elektron donörleri ile akseptörleri arasındaki etkileşim o kadar şiddetli olur. [37, 38]

Tablo 4.4: 4-aminopiridin monomeri için NBO analizi sonucu elde edilen stabilizasyon enerjileri.

Donör (i)	Akseptör (j)	E_2 (kcal/mol)
(CR) N12	H4	0,55
(CR) N12	H5	0,52
(LP) N12	H4	0,88
(LP) N12	H5	0,89

Açıklama: CR core (temel) NBO orbitallerini, LP ise lone pair (yalın çift) NBO orbitallerini simgeler.

Tablo 4.5: 4-aminopirimidin dimeri için NBO analizi ile elde edilmiş stabilizasyon enerjileri.

Donör (i)	Akseptör (j)	E ₂ (kcal/mol)
(BD) N10-H11	N13	0,16
(LP) N13	H11	0,11
(LP) N13	N10-H11	10,65

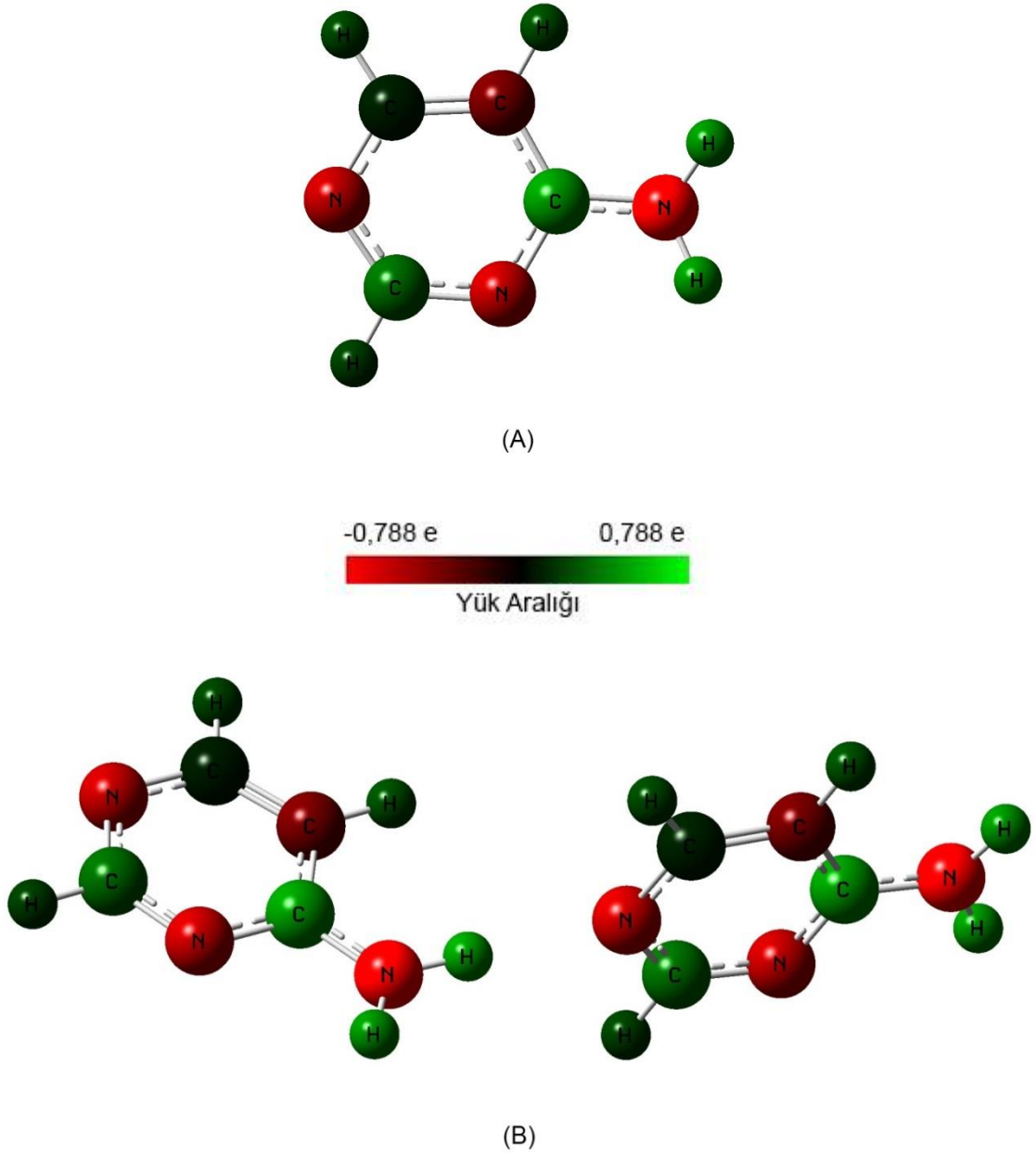
Açıklama: BD çift bağ NBO orbitallerini simgeler.

Tablo 4.6: 4-aminopirimidin molekülünün dimerilizasyon sırasında hidrojen bağı bölgesindeki yük değişimleri.

Monomer		Dimer		Δe
Atom	Yük (e)	Atom	Yük (e)	
N1	-0,51602	N13	-0,56811	0,052
H5	0,38456	H5	0,42488	0,04

Tablo 4.7: 4-aminopirimidin molekülünün dimerilizasyon sırasında hidrojen bağı bölgesindeki elektron yoğunluğu değişimleri.

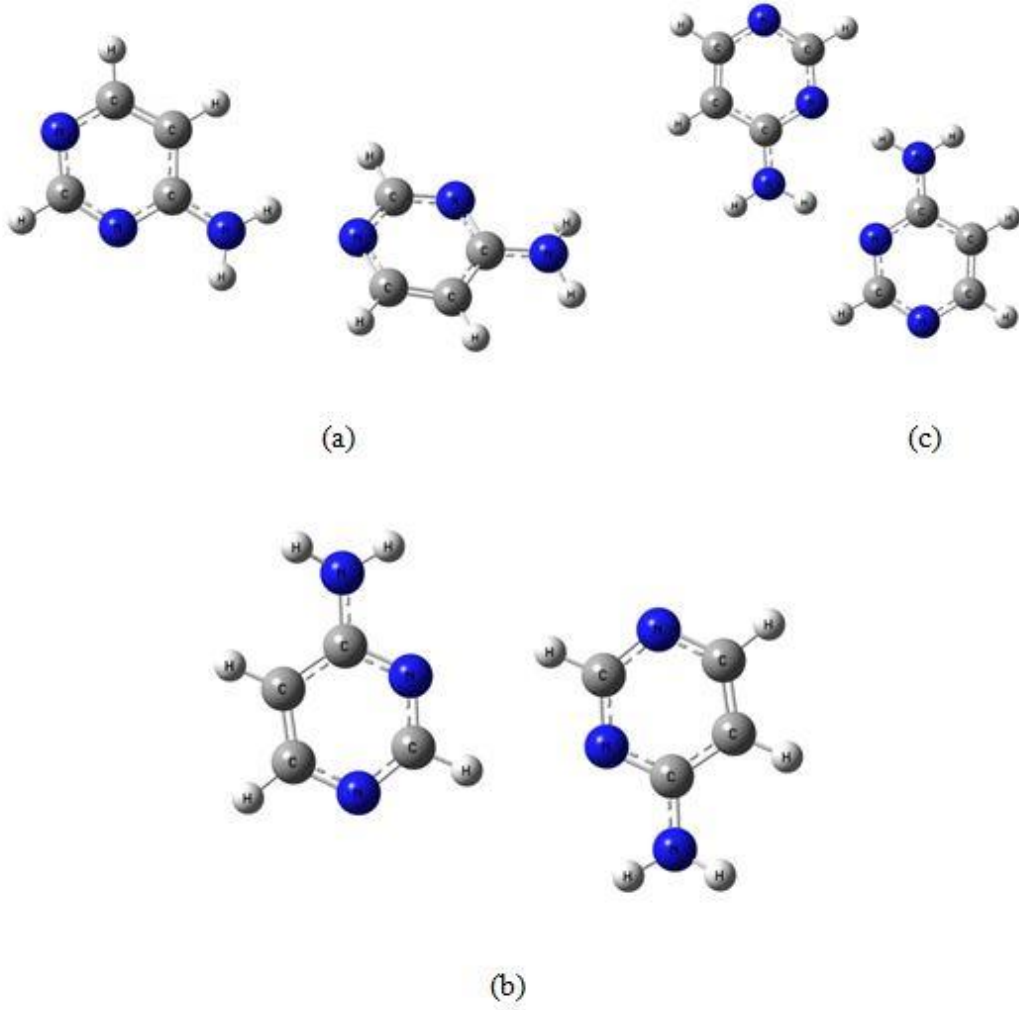
Monomer		Dimer		Δe
Atom	Elektron Yoğunluğu (e)	Atom	Elektron Yoğunluğu (e)	
N1	7,51602	N13	7,56811	0,052
H5	0,61544	H5	0,57512	0,04



Şekil 4.2: (A) 4-aminopirimidin monomerinin NBO analizi ile elde edilmiş yük dağılımı. (B) 4-aminopirimidin dimerinin NBO analizi ile elde edilmiş yük dağılımı.

4.2. DİMER YAPIDAKİ 4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

4-aminopirimidin molekülünün dimer yapısının incelenmesinin temel sebebi molekülün doğal kristal yapısının dimer formunda olmasıdır. Bu çalışmada 4-aminopirimidin molekülünün oluşturabileceği üç farklı dimer yapısı seçtik.



Şekil 4.3: 4-aminopirimidin molekülünün olası dimer yapıları.

Gaussian03 paket programı ve B3LYP/6-311++ G(d,p) baz seti kullanılarak yapılan hesaplamalarda bu üç konformasyondan en düşük enerjiye sahip olanın **Şekil 4.3 (c)**'de gösterilen konformasyon olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel incelemeler ve 4-aminopirimidin molekülünün kristal yapısı hakkında yapılan çalışmalarda [6] da molekülün dimer yapısının **Şekil 4.3 (a)**'da gösterilen konformasyonda olduğu

gösterilmiştir. Dolayısıyla çalışmadaki teorik hesaplamalara molekülün bu dimer yapısı göz önüne alınarak devam edilmiştir.

Tablo 4.8: 4-aminopirimidin molekülünün olası dimer yapıları için hesaplanan enerjileri.

Konformasyon	Enerji (a.u.)
(a)	-639.585
(b)	-639.575
(c)	-639.590

Öncelikle geometri optimizasyonu yapılmış serbest haldeki 4-aminopirimidin monomerinin geometri parametreleri kullanılarak, iki 4-aminopirimidin monomeri **Şekil 4.3 (a)**'daki yapıyı oluşturacak şekilde, hidrojen ile azot atomları arasındaki mesafe hidrojen bağı oluşumuna uygun mesafede ($\approx 2 \text{ \AA}$) yerleştirildi ve Gaussian03 programının "scan" özelliği kullanılarak ikinci monomer aralarında hidrojen bağı üzerinden döndürüldü. Bu tarama işlemi ile 4-aminopirimidin monomerleri arasındaki dihedral açıdan toplam dimer yapı için en düşük enerjiyi vereni belirlendi. Elde edilen bulgular **Tablo 4.9**'de gösterilmiştir.

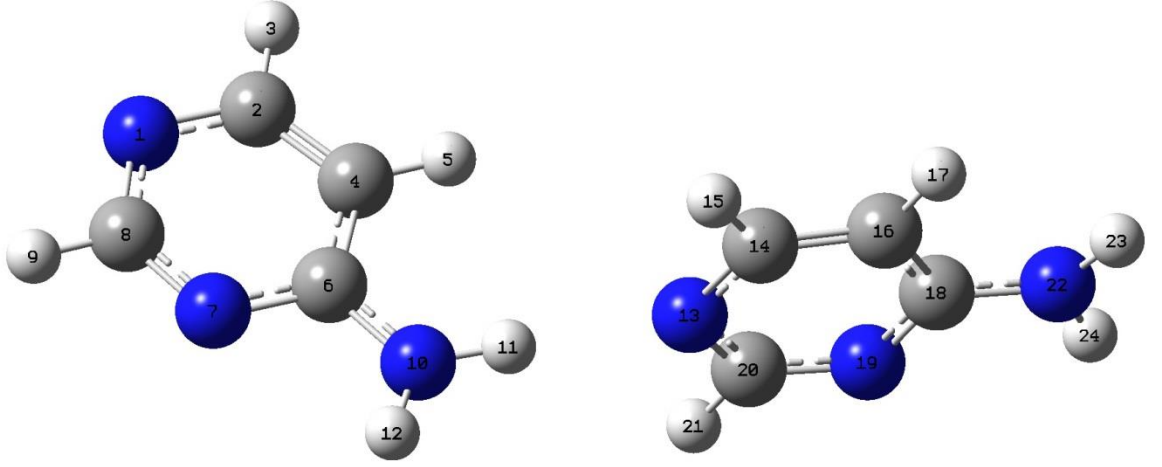
Tablo 4.9: 4-aminopirimidin dimerinin yapılan Scan hesaplaması sonuçları.

Konformasyon	Monomerler Arası Dihedral Açı	Enerji (a.u.)
1	161.391	-639.57660
2	191.391	-639.57769
3	221.391	-639.57882
4	251.391	-639.57885
5	281.391	-639.57792
6	311.391	-639.57673

Tablo 4.9 (Devam)

7	341.391	-639.57615
8	11.391	-639.57656
9	41.391	-639.57736
10	71.391	-639.57777
11	101.391	-639.57755
12	131.391	-639.57692

Program çıktısından elde edilen bu veri tekrar B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak dimer yapının geometri optimizasyonu ve frekans hesaplamaları yapıldı. Elde edilen bulgular **Tablo 4.10** ve **Tablo 4.11**'de gösterilmiştir.

**Şekil 4.4:** B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş 4-aminopirimidin dimeri.

Tablo 4.10: 4-aminopirimidin dimerinin B3LYP/6-311++ G(d,p) ile optimize edilmiş geometri parametreleri.

	Atomlar	Değer		Atomlar	Değer
R1	R (1,2)	1,35	A1	R (11,13)	2,04
R2	R (2,3)	1,09	A2	R (13,14)	1,35
R3	R (2,4)	1,38	A3	R (14,15)	1,09
R4	R (4,5)	1,08	A4	R (14,16)	1,38
R5	R (4,6)	1,41	A5	R (16,17)	1,08
R6	R (6,7)	1,35	A6	R (16,18)	1,41
R7	R (7,8)	1,33	A7	R (18,19)	1,34
R8	R (8,9)	1,09	A8	R (19,20)	1,33
R9	R (8,1)	1,33	A9	R (20,21)	1,09
R10	R (6,10)	1,35	A10	R (20,13)	1,34
R11	R (10,11)	1,02	A11	R (18,22)	1,36
R12	R (10,12)	1,01	A12	R (22,23)	1,01

Tablo 4.10 (Devam)

	Atomlar	Değer		Atomlar	Değer
R1	R (22,24)	1,01	A1	A (6,10,12)	117,40
R2	A (1,2,4)	123,46	A2	A (11,10,12)	120,08
R3	A (3,2,4)	120,35	A3	A (13,14,16)	123,00
R4	A (2,4,6)	116,82	A4	A (15,14,16)	120,60
R5	A (5,4,6)	121,33	A5	A (14,16,18)	116,70
R6	A (4,6,7)	120,37	A6	A (17,16,18)	121,89
R7	A (6,7,8)	116,78	A7	A (16,18,19)	120,85
R8	A (7,8,1)	127,93	A8	A (18,19,20)	116,83
R9	A (9,8,1)	116,33	A9	A (19,20,13)	127,35
R10	A (8,1,2)	114,64	A10	A (21,20,13)	116,54
R11	A (4,6,10)	122,17	A11	A (20,13,14)	115,27
R12	A (6,10,11)	122,24	D1	D (7,6,13,14)	94,77

Açıklama: R, atomlar arası bağ uzunluğunu (A^0); A, atomlar arası açığı (derece cinsinden); D, Atomlar arası dihedral açı değerini (derece cinsinden) temsil eder.

Tablo 4.11: 4-aminopirimidin molekülünün dimer yapısının Gaussian03 paket programı ve B3LYP/6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanan temel titreşim dalga sayısı değerleri ve titreşim kipleri.

Gaussian03 B3LYP/6-311++ G(d,p) (cm ⁻¹)		
Ölçeklendirilmemiş	Ölçeklendirilmiş	Titreşim Kipleri
8	8	τ (Halka ₁ -Halka ₂) (Dimer)
15	15	τ (Halka ₁ -Halka ₂) (Dimer)
22	22	τ (Halka ₁ -Halka ₂) (Dimer)
33	33	τ (Halka ₁ -Halka ₂) (Dimer)
50	50	τ (Halka ₁ -Halka ₂) (Dimer)
61	61	NH ₂ Wag
99	98	ν NH ₂ -N _{Halka} (Dimer)
190	190	τ Ring
197	197	τ Ring
366	365	τ Ring
389	388	τ Ring
395	394	δ C- NH ₂
410	409	NH ₂ Wag
421	420	δ C-NH ₂
495	494	NH ₂ Twist
547	546	τ Ring
562	561	δ Ring
564	563	τ Ring
572	571	δ Ring
690	688	δ Ring
693	692	δ Ring
740	738	NH ₂ Twist
786	784	γ CH, τ Ring

Tablo 4.11 (Devam)

795	794	γ CH, τ Ring
831	829	γ CH
836	834	γ CH
884	883	Ring Breathing
887	886	Ring Breathing
977	975	γ CH
979	977	γ CH
998	996	δ Ring (Triangular)
1005	1004	δ Ring (Triangular)
1009	1007	γ CH
1011	1009	γ CH
1035	1033	NH ₂ Rock
1063	1061	NH ₂ Rock
1090	1088	δ CH
1093	1091	δ CH
1202	1199	δ CH
1203	1200	δ CH
1276	1273	ν Ring
1278	1275	ν Ring
1366	1363	δ CH
1369	1366	δ CH
1372	1369	δ CH, ν C- NH ₂
1373	1371	δ CH, ν C- NH ₂
1431	1428	δ CH, ν C- NH ₂ , ν Ring

Tablo 4.11 (Devam)

1434	1431	δ CH, ν C- NH ₂ , ν Ring
1514	1511	δ CH, NH ₂ Makas
1515	1512	δ CH, NH ₂ Makas
1584	1581	ν Ring, NH ₂ Rock
1589	1586	ν Ring, NH ₂ Rock
1624	1621	ν Ring, δ CH, NH ₂ Makas
1628	1625	ν Ring, δ CH, NH ₂ Makas
1653	1649	NH ₂ Makas
1671	1668	NH ₂ Makas
3144		ν CH
3149		ν CH
3160		ν CH
3163		ν CH
3190		ν CH
3190		ν CH
3414		ν NH ₂ Simetrik
3609		ν NH ₂ Simetrik
3676		ν NH ₂ Asimetrik
3739		ν NH ₂ Asimetrik

Açıklama: Ölçeklendirme faktörü dimerin hesaplanan titreşim kipleri ile deneysel titreşim kipleri arasındaki korelasyon hesaplaması yapılarak 1800 cm^{-1} den küçük dalgasayıları için 0,9981 olarak belirlenmiştir. İlgili grafik **Şekil 4.6** de verilmiştir. 3000 cm^{-1} den büyük dalgasayılarında hidrojen bağı etkisiyle yüksek değişim görüldüğü için ölçeklendirmeye tabi tutulmamıştır.

Tablo 4.12: 4-aminopirimidin molekütü için Şekil 4.3'de gösterilen 3 dimer yapısı için B3LYP/6-311++ G(d,p) ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları

Dimer (a)			Dimer (b)			Dimer (c)			Titreşim Kipleri
Ölçeklendirilmemiş	Ölçeklendirilmiş	Ölçeklendirilmemiş	Ölçeklendirilmiş	Ölçeklendirilmemiş	Ölçeklendirilmiş	Ölçeklendirilmemiş	Ölçeklendirilmiş	Ölçeklendirilmemiş	
8	8							τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
15	15							τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
22	22							τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
33	33							τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
50	50							τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
99	98							ν NH ₂ -N _{Halka} (Dimer)	
		17	17					τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
		21	21					δ Halka1-Halka2 (Dimer)	
		26	26					τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
		43	42					ν CH-N _{Halka} (Dimer)	
		48	48					τ Halka1-Halka2 (Dimer)	
		59	58					δ Halka1-Halka2 (Dimer)	

Table 4.12 (Devam)

	20	20	τ Halka1-Halka2 (Dimer)
	32	31	τ Halka1-Halka2 (Dimer)
	45	45	τ Halka1-Halka2 (Dimer)
	83	83	δ Halka1-Halka2 (Dimer)
	90	89	δ Halka1-Halka2 (Dimer)
	136	136	ν CH-N _{Halka} (Dimer)
190	190	193	τ Halka
197	197	195	τ Ring
61	61	301	NH ₂ Wag
410	409	308	NH ₂ Wag
366	365	380	τ Ring
389	388	386	τ Ring
	392	390	τ Ring

Table 4.12 (Devam)

395	394	395	393	430	428	$\delta\text{C-NH}_2$
421	420	396	394	453	451	$\delta\text{C-NH}_2$
495	494	468	466	736	732	NH_2 Twist
740	739	471	469	761	757	NH_2 Twist
547	546	561	558	553	550	τRing
564	563	561	558	555	552	τRing
562	561			564	561	δRing
572	571			572	569	δRing
		566	563			$\tau\text{Ring}, \delta\text{Ring}$
		568	565			$\tau\text{Ring}, \delta\text{Ring}$
690	689	692	689	697	693	δRing
693	692	693	690	700	696	δRing

Table 4.12 (Devam)

786	785	786	782	784	780	YCH, τ Ring
795	793	788	784			YCH, τ Ring
831	829	826	822	806	802	NH ₂ Twist, τ Ring, YCH
836	834	827	823	835	831	YCH
884	882	882	878	885	880	δ Ring (Breathing)
887	885	884	880	885	880	δ Ring (Breathing)
977	975	985	980	975	970	YCH
979	977	986	981	975	970	YCH
998	996	1001	996	1004	999	δ Ring (Triangular)
1005	1003	1001	996	1007	1002	δ Ring (Triangular)

Table 4.12 (Devam)

1009	1007	1026	1021	1009	1004	YCH
1011	1009	1028	1023	1009	1004	YCH
1035	1033	1049	1044	1069	1063	NH ₂ Rock
1063	1061	1050	1045	1077	1071	NH ₂ Rock
1090	1088	1091	1086	1095	1089	δCH
1093	1091	1093	1088	1098	1092	δCH
1202	1199	1200	1194	1205	1199	δCH
1203	1200	1202	1196	1206	1199	δCH
1276	1273	1269	1262	1287	1280	vRing
1278	1275	1270	1263	1289	1282	vRing
1366	1363	1359	1352	1360	1353	δCH
1369	1366	1359	1352	1361	1354	δCH

Table 4.12 (Devam)

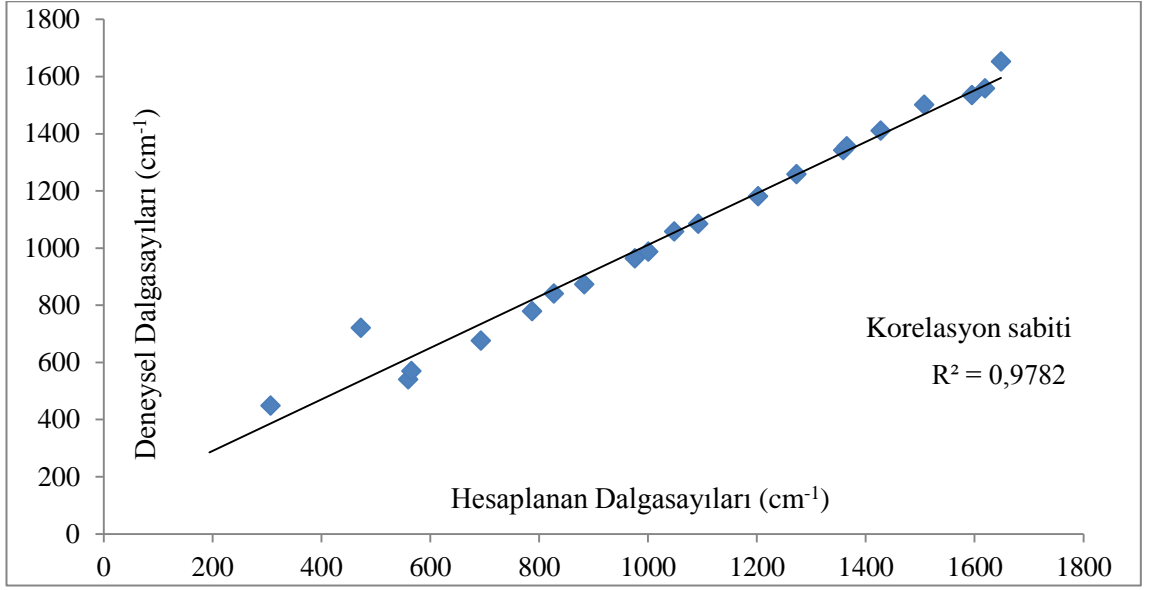
1372	1369	1383	1376	δCH, vC-NH ₂
1373	1370	1383	1376	δCH, vC-NH ₂
		1365		δCH, NH ₂ Rock
		1373		δCH, NH ₂ Rock
1431	1428	1419	1429	δCH, vC- NH ₂ , vRing
1434	1431	1427	1433	δCH, vC- NH ₂ , vRing
1514	1511	1504	1506	δCH, NH ₂ makas
1515	1512	1508	1518	δCH, NH ₂ makas
1584	1581	1587	1574	vRing, NH ₂ Rock
1589	1586	1590	1579	vRing, NH ₂ Rock
1624	1621	1611	1622	vRing, δCH, NH ₂ Makas
1628	1625	1612	1631	vRing, δCH, NH ₂ Makas

Tablo 4.12 (Devam)

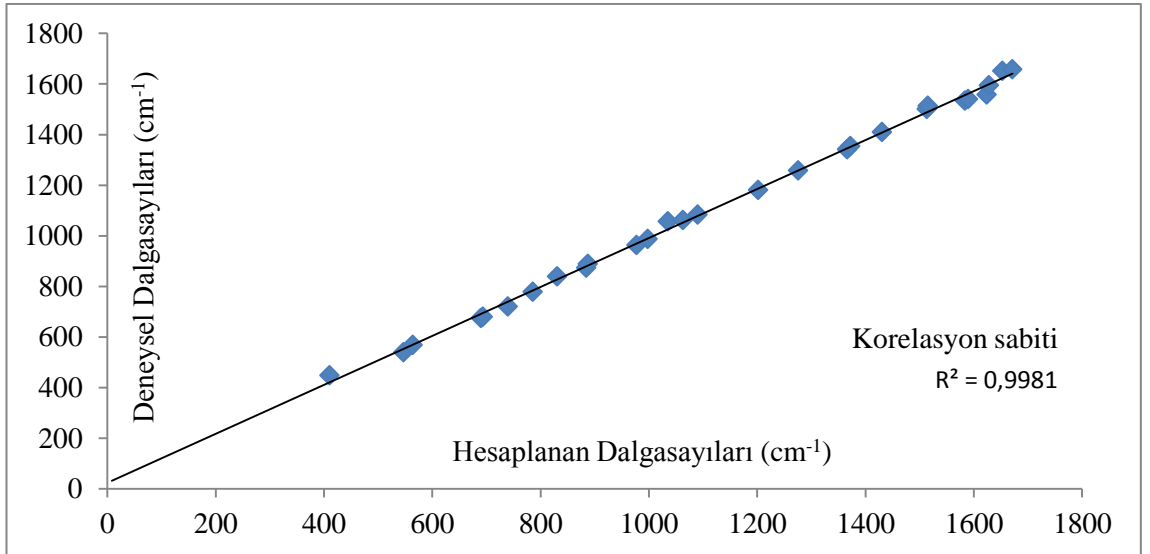
1653	1650	1648	1640	1696	1687	NH ₂ Makas
1671	1668	1649	1641	1700	1691	NH ₂ Makas
3144	3138	3149	3133	3146	3129	vCH
3149	3143	3149	3133	3146	3129	vCH
3160	3154	3163	3148	3153	3136	vCH
3163	3157	3165	3149	3153	3136	vCH
3190	3184	3182	3166	3184	3168	vCH
3190	3184	3183	3167	3185	3168	vCH
3414	3408	3594	3576	3289	3272	vNH ₂ Simetrik
3609	3602	3595	3577	3324	3306	vNH ₂ Simetrik
3676	3669	3718	3699	3689	3669	vNH ₂ Asimetrik
3739	3732	3719	3700	3689	3670	vNH ₂ Asimetrik

Açıklama: Ölçeklendirme faktörü her üç dimer için hesaplanan titreşim kipleri ile deneysel titreşim kipleri arasındaki korelasyon hesaplaması yapılarak 1800 cm⁻¹ den küçük dalgasayılarında Dimer (a) için 0,9981, Dimer (b) için 0,9950, Dimer (c) için 0,9947 olarak belirlenmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil

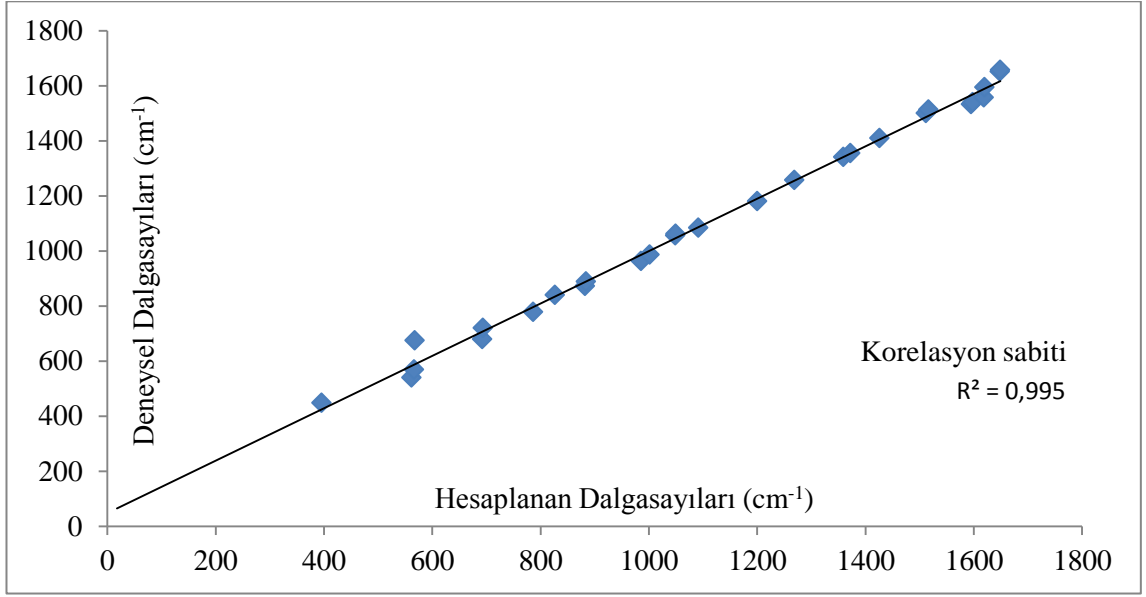
4.8 da verilmiştir. 3000 cm⁻¹ den büyük dalgasayılarında hidrojen bağı etkisiyle yüksek değişim görüldüğü için ölçeklendirmeye tabi tutulmamıştır.



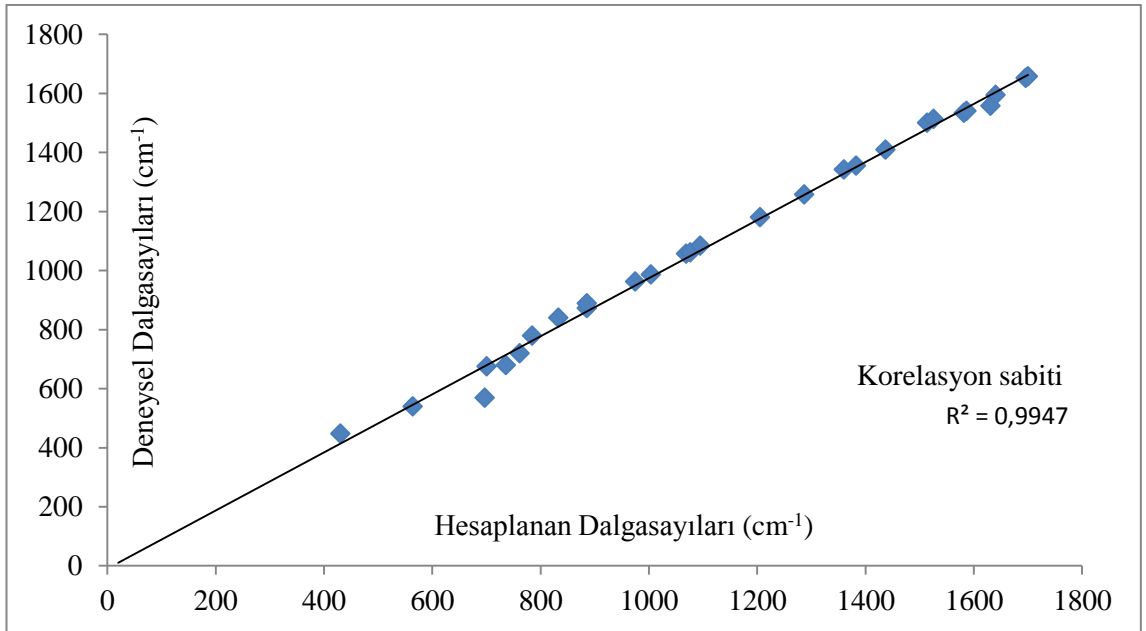
Şekil 4.5: Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülü için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.



Şekil 4.6: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (a) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.



Şekil 4.7: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (b) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.



Şekil 4.8: 4-aminopirimidin molekülünün Şekil 4.3 (c) da gösterilen dimer yapısı için B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplanmış titreşim dalgasayıları ve deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel dalgasayıları arasındaki ilişki.

Tablo 4.13: 4-aminopirimidin molekülünün monomer ve dimer yapılar için B3LYP/6-311++G(d,p) bazseti kullanılarak hesaplanmış titreşim kiplerinin karşılaştırılmalı tablosu.

4-aminopirimidin Dimer		4-aminopirimidin Monomer	
B3LYP/6-311++G(d,p)	Titreşim Kipleri	B3LYP/6-311++G(d,p)	Titreşim Kipleri (%P.E.D.)
8	τ Halka1-Halka2 (Dimer)		
15	τ Halka1-Halka2 (Dimer)		
22	τ Halka1-Halka2 (Dimer)		
33	τ Halka1-Halka2 (Dimer)		
50	τ Halka1-Halka2 (Dimer)		
61	NH ₂ Wag	307	NH ₂ Wag (82)
99	ν NH ₂ -N _{Halka} (Dimer)		
190	τ Ring	194	τ Ring (84)
197	τ Ring	194	τ Ring (84)

Table 4.13 (Devam)

366	τ Ring	383	τ Ring (93)
389	τ Ring		
395	δ C- NH ₂	394	δ C-NH ₂ (80)
410	NH ₂ Wag	307	NH ₂ Wag (82)
421	δ C-NH ₂	394	δ C-NH ₂ (80)
495	NH ₂ Twist	473	NH ₂ Twist (73)
547	τ Ring		
562	δ Ring	560	τ Ring (54)
564	τ Ring		
572	δ Ring	566	τ Ring (36)
690	δ Ring		
693	δ Ring	693	δ Ring (86)

Table 4.13 (Devam)

	NH ₂ Twist	473	NH ₂ Twist (73)
740	NH ₂ Twist	473	NH ₂ Twist (73)
786	γCH, τRing		
795	γCH, τRing	787	τRing (94)
831	γCH		
836	γCH	828	γCH (68), τRing (25)
884	Ring Breathing		
887	Ring Breathing	883	τRing (87)
977	γCH		
979	γCH	976	γCH (87)
998	δRing (Triangular)		
1005	δRing (Triangular)	1001	δRing (51)
1009	γCH		
1011	γCH	1010	γCH (90)

Table 4.13 (Devam)

1035	NH ₂ Rock	1049	NH ₂ Rock (57)
1063	NH ₂ Rock		
1090	δCH	1092	δCH (42), vRing (39)
1093	δCH		
1202	δCH	1202	δCH (52), vRing (43)
1203	δCH		
1276	vRing	1273	vRing (89)
1278	vRing		
1366	δCH	1359	vC- NH ₂ (28), vRing (27), δCH (28)
1369	δCH		
1372	δCH, vC- NH ₂	1365	δCH (62)
1373	δCH, vC- NH ₂		

Tablo 4.13 (Devam)

1431	δ CH, ν C- NH ₂ , ν Ring	1427	δ CH (44), ν Ring (26), ν C- NH ₂ (8)
1434	δ CH, ν C- NH ₂ , ν Ring		
1514	δ CH, NH ₂ Makas	1508	δ CH (49), ν Ring (22), ν C- NH ₂ (12)
1515	δ CH, NH ₂ Makas		
1584	ν Ring, NH ₂ Rock	1595	ν Ring (65), NH ₂ Rock (11)
1589	ν Ring, NH ₂ Rock		
1624	ν Ring, δ CH, NH ₂ Makas	1619	NH ₂ Makas (30), ν Ring (46)
1628	ν Ring, δ CH, NH ₂ Makas		
1653	NH ₂ Makas	1649	NH ₂ Makas (48), ν Ring (15)
1671	NH ₂ Makas		
3144	ν CH	3151	ν CH (97)
3149	ν CH		

Tablo 4.13 (Devam)

3160	vCH	3160	vCH (99)
3163	vCH		
3190	vCH	3183	vCH (99)
3190	vCH		
3414	vNH ₂ Simetrik	3596	vNH ₂ (99)
3609	vNH ₂ Simetrik		
3676	vNH ₂ Asimetrik	3720	vNH ₂ (100)
3739	vNH ₂ Asimetrik		

4.2.2. BSSE (Basis Set Superposition Error – Baz Set Süperpozisyon Hatası)

Zayıf bağlı çoklu moleküler yapılar çalışmalarında moleküller arası mesafeden bağlı oluşan hesaplama hataları vardır. Bu hata genelde düşük baz setler kullanıldığı zaman ortaya çıkar. 4-aminopirimidin dimerindeki monomerleri A ve B olarak adlandıralım. A monomeri B monomerine yaklaştıkça, A monomeri elektron dağılımını daha iyi tanımlamak için B monomerinin baz fonksiyonlarından faydalanır. Benzer şekilde B monomeri de A monomerinin baz fonksiyonlarından faydalanır. Bu durumda AB dimerik yapısı yapay olarak daha kararlı bir yapıya kavuşmuş olur. Burada oluşan hata A ve B monomerlerinin ekstra baz fonksiyonları ile tanımlarındaki iyileşmeden dolayı değil, monomerlerin düzensiz davranışlarından gelir. Monomerler arası mesafe kısaldıkça birbirlerinin baz fonksiyonlarında faydalanıp daha kararlı bir yapıya kavuşabilirler ama bu mesafe arttıkça kararlı yapıya ulaşması zorlaşır. Monomerler arası mesafeye bağlı bu düzensiz baz set tanımlamaları baz set süperpozisyon hatasının temel sebebidir. Bu hatayı düzeltme yöntemlerinden birisi Boys ve Bernardi counterpoise (denkleştirme) düzeltmesidir [39].

Tablo 4.14: 4-aminopirimidin dimeri titreşim kipleri için BSSE düzeltmesi.

B3LYP/6-311++ G(d,p) (cm ⁻¹)			
BSSE Düzeltmesiz	BSSE Düzeltmeli	$\Delta\bar{\nu}$	Titreşim Kipi
61	83	22	NH ₂ Wag

$\Delta\bar{\nu}$ = BSSE düzeltmesiz ve düzeltmeli dalga sayıları arasındaki fark

Tablo 4.15: 4-aminopirimidin dimeri için monomerler arası mesafe ve bağlanma enerjisi için BSSE düzeltmesi.

BSSE Düzeltmesiz		BSSE Düzeltmeli	
R(H11-N13) (Å)	ΔE (kcal/mol)	R(H11-N13) (Å)	ΔE (kcal/mol)
2,04	20,6	2,06	22,6

$$\Delta E = 2 * E_{monomer} - E_{dimer}$$

4.2.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü

Gaussian03 programı teorik IR ve Raman spektrumlarını da verir. Fakat Raman spektrumu dalga sayısı-Raman aktivite cinsinden verilir. Bunun dalga sayısı-şiddet cinsine dönüştürülmesi gerekir. Bunun için Raman saçılması teorisinden elde edilen aşağıdaki bağıntı kullanılır [40, 41, 42]:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp\left(\frac{hc v_i}{k_b T}\right) \right]} \quad (4.2.2)$$

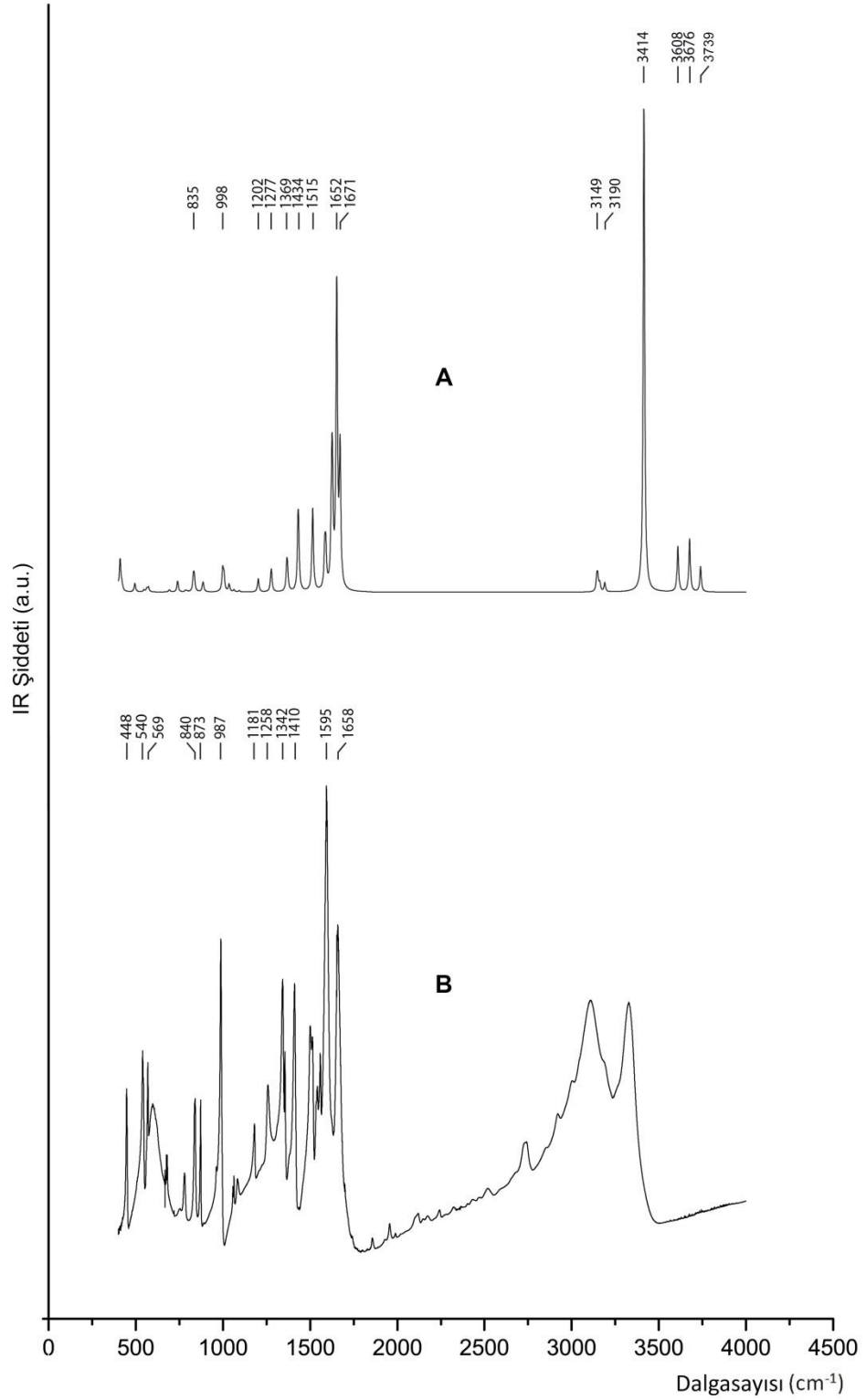
Bu bağıntıdaki v_0 lazer uyarıcı dalga sayısı (bu çalışmada uyarıcı dalga sayısını 1064 nm dalgaboyuna sahip Nd-Yag lasere denk gelen $v_0=9398,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak aldık), v_i i.normal titreşim modunun dalga sayısı, S_i Raman aktivitesi, f ise değeri 10^{-12} olan bir sabittir. h, k_b, c ve T ise sırasıyla Planck sabiti, Boltzman sabiti, ışık hızı ve Kelvin cinsinden ortam sıcaklığıdır.

Gaussian03 programı ile hesaplanan titreşim modlarının dalga sayısı değerleri ve buna karşılık gelen Raman aktivite değerleri yerlerin yazılıp 4-aminopirimidin molekülünün teorik Raman spektrumu dalgasayısı – şiddet cinsinden elde edilmiştir.

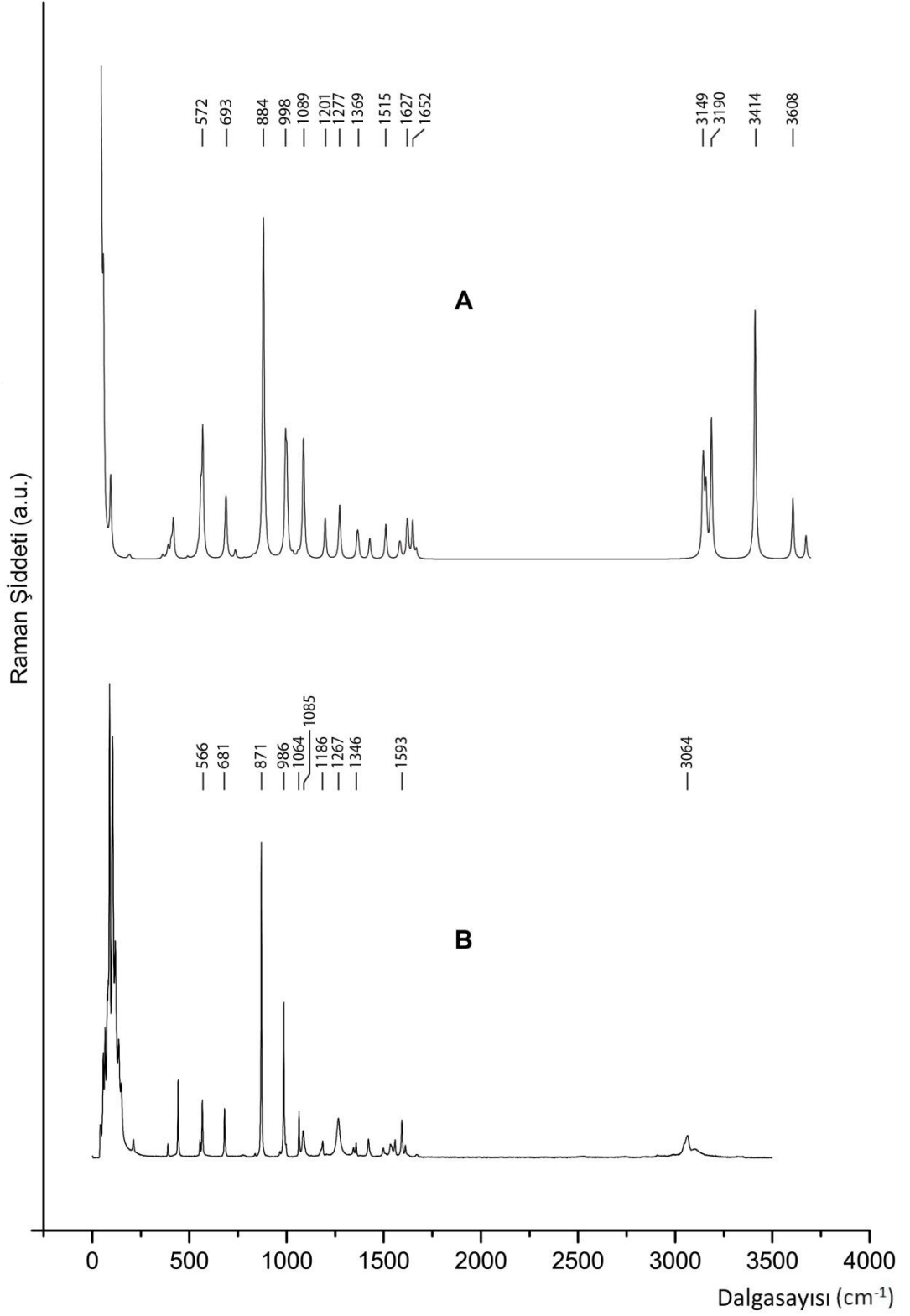
4.3. 4-AMİNOPİRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN DENEYSEL RAMAN VE KIRMIZI SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

4-aminopirimidin molekülünün deneysel FT-IR spektrumu Jasco 6300 FV, FT-Raman spekturumu ise 1064 nm ND-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram spektrometreleri kullanılarak ölçülmüştür.

4-aminopirimidin molekülü toz yapıda olduğu için FT-IR spektrumu KBr disk yöntemi kullanılarak çekilmiştir. Disk hazırlamak için malzeme 400-4000 cm^{-1} bölgesinde transparan olan potasyum bromür (KBr) ile belli oranlarda karıştırılmış ve basınç uygulanarak bir disk haline getirilmiştir.



Şekil 4.9: 4-aminopirimidin dimerinin Gaussian03 programıyla hesaplanan teorik (A) ve deneysel (B) IR titreşim spektrumları.



Şekil 4.10: 4-aminopirimidin dimerinin Gaussian03 programıyla hesaplanan teorik (A) ve deneysel (B) Raman titreşim spektrumları.

Tablo 4.16: 4-aminopirimidin dimerinin Şekil 4.3 (a) da gösterilen yapısının B3LYP/6-311++G(d,p) bazseti kullanılarak hesaplanan teorik titreşim kipleri ile IR ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile elde edilmiş deneysel titreşim kiplerinin karşılaştırılmalı tablosu.

	B3LYP/6-311++G(d,p) (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	IR	Raman	Titreşim Kipleri
8							τ Halkal-Halka2 (Dimer)
15							τ Halkal-Halka2 (Dimer)
22							τ Halkal-Halka2 (Dimer)
33							τ Halkal-Halka2 (Dimer)
50							τ Halkal-Halka2 (Dimer)
61							NH2 Wag
99							ν NH2-NHalka (Dimer)
190			212			22	τ Ring

Table 4.16 (Devam)

197					τ Ring
366					τ Ring
389		389			τ Ring
395					δ C- NH ₂
410	448	442	38	32	NH ₂ Wag
421			27	21	δ C-NH ₂
495					NH ₂ Twist
547	540	556	7	16	τ Ring
562			22	6	δ Ring
564	569	566	5	2	τ Ring
572			3	6	δ Ring

Table 4.16 (Devam)

690	675	15	9	δ Ring
693	680	681	12	δ Ring
740	720	20		NH ₂ Twist
786	779	7	19	τ Ring, γ CH
795		16	18	τ Ring, γ CH
831	840	9	7	τ Ring, γ CH
836		4	2	τ Ring, γ CH
884	873	11	13	Ring Breathing, ν C-NH ₂
887	889	2	16	Ring Breathing, ν C-NH ₂
977	963	14	10	γ CH
979		16	12	γ CH

Table 4.16 (Devam)

998		11	12	δ Ring, vCH
1005	987	18	19	δ Ring, vCH
1009			13	γ CH
1011		996	15	γ CH
1035	1057	22		NH ₂ Rock
1063	1062	1	2	NH ₂ Rock
1090		6	5	δ CH
1093	1084	9	8	δ CH
1202		21	16	δ CH, vRing
1203	1181	22	17	δ CH, vRing

Table 4.16 (Devam)

1276		18	9	vRing
1258	1267			
1278		20	11	vRing
1366		24	20	δ CH
1342	1346			
1369		27	23	δ CH
1372		17	14	vC- NH ₂
1355	1358			
1373		18	15	vC- NH ₂
1431		21	10	δ CH, vC- NH ₂ , vRing
1410	1421			
1434		24	13	δ CH, vC- NH ₂ , vRing
1501		13	16	δ CH, vC- NH ₂ , vRing
1498	1498			
1514		1	17	δ CH, vC- NH ₂ , vRing
1515	1514			

Table 4.16 (Devam)

1584	1534	50	48	vRing, NH ₂ Rock
1589	1541	48	53	vRing, NH ₂ Rock
1624	1558	66	66	NH ₂ Makas, vRing
1628	1595	33	35	NH ₂ Makas, vRing
1653	1652	1	42	NH ₂ Makas, vRing
1671	1658	13	0	NH ₂ Makas, vRing
3144	3045		99	vCH
3149	3048		101	vCH
3160	3058		102	vCH
3163				vCH

Tablo 4.16 (Devam)

3190	3062	128	ν CH
3190	3064	126	ν CH
3414	3108	306	ν NH ₂ Simetrik
3609	3187	422	ν NH ₂ Simetrik
3676	3261	415	ν NH ₂ Asimetrik
3739	3328	411	ν NH ₂ Asimetrik

$\Delta\bar{\nu}$ = Teorik hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen titreşim dalga sayıları arasındaki fark

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Serbest haldeki 4-aminopirimidin molekülünün geometri parametreleri için molekülün kristal yapısı hakkındaki çalışmadan [6] elde edilen değerler temel alındı. Bu geometri parametreleri Gaussian03 paket programı dahilindeki B3LYP DFT hesaplama yöntemi ve 6-31 G(d,p), 6-31+ G(d,p), 6-31++ G(d,p), 6-311 G(d,p), 6-311+ G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) baz setleri ile optimize edildi. Burada en düşük enerjiyi veren baz setin 6-311++ G(d,p) olduğu tespit edildi ve hesaplamalara bu baz set üzerinden devam edildi.

Geometri optimizasyonu yapılmış monomer için B3LYP yöntemi ve 6-311++ G(d,p) baz seti kullanılarak titreşim dalgasayısı hesaplaması yapıldı. Bu hesaplamadan çıkan sonuçlar Gar2Ped programında kullanılarak titreşim kiplerinin potansiyel enerji dağılımı (P.E.D.) hesabı yapıldı. Bu hesaplardan elde edilen sonuçlar **Tablo 4.3**'de verilmiştir

Geometri optimizasyonu yapılmış molekül için NBO (natural bond orbitals) analizi de gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda **Şekil 4.2 (A)**'da da görülebileceği üzere halka yapısı içindeki azot atomlarının negatif yüklü, halkaya bağlı amin grubunun hidrojen atomlarının ise pozitif yüklüdürler. Bu durum molekülün bu bölgelerden dimer yapısı oluşturmaya yatkın olduğunu göstermektedir.

4-aminopirimidin molekülü için dimer yapısı olarak 3 farklı yapı seçildi. Bunlardan Dimer 1 (**Şekil 4.3 (a)**) olarak adlandırdığımız yapı [6]'teki 4-aminopirimidin'in kristal yapısı çalışmasına yakındır. Diğer iki yapı 2-aminopirimidin molekülünün dimer yapısı hakkındaki çalışmadan [43] yola çıkarak oluşturuldu. Tüm çalıştığımız dimer formları **Şekil 4.3**'de gösterilmişlerdir. Bunlardan en düşük enerjili olan Dimer 3 (**Şekil 4.3 (c)**) yapısıdır. Ancak deneysel veriler çalıştığımız molekülün Dimer 1 (**Şekil 4.3 (a)**) yapısına da sahip olabileceğini göstermektedir. Bu yapıyı oluşturabilmek için geometri optimizasyonu yapılmış 4-aminopirimidin monomerinin amin grubunda bulunan hidrojen atomu ile hidrojen bağı oluşturabilecek mesafeye (yaklaşık 2 \AA) ikinci bir 4-aminopirimidin molekülü yerleştirildi ve geometri optimizasyonu yapıldı. Dimer yapıda bu iki monomer arasındaki dihedral açığı tespit edebilmek için Gaussian03 programı dahilindeki "scan" özelliğini kullanılarak hidrojen bağı üzerinden ikinci monomer 30°

aralıklar ile dördürüldü. Elde edilen 12 konformasyondan en düşük enerjili **Tablo 4.9**'de de görülebileceği üzere 4 no'lu konformasyon vermiştir. Bu 4 no'lu konformasyonunun geometri parametreleri B3LYP metodu ve 6-311++ G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edildi ve bu son optimize edilmiş yapı üzerinden titreşim dalgasayıları hesaplamaları yapıldı.

Şekil 4.3 (b) ve **(c)** konformasyonları için de benzer şekilde iki monomer hidrojen bağı oluşturabilecekleri mesafelerde yerleştirildi ve geometri optimizasyonları ve titreşim dalgasayıları hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda **Şekil 4.3 (c)** konformasyonu **Şekil 4.3 (a)** konformasyonuna göre daha düşük enerjiye sahip olduğu görüldü. Elde ettiğimiz deneysel sonuçlar, molekülün kristal yapısında birden fazla dimer yapısının bulunduğunu göstermektedir. 4-aminopirimidin molekülünün kristal yapısı ile ilgili yapılan çalışmada [6] **Şekil 4.3 (a)** konformasyonunun molekülün kristal yapısını oluşturduğu belirtilmiştir. Yaptığımız NBO analizi de bu konformasyonun dimer yapıya uygun olduğunu gösterdi. Bu nedenle çalışmaya **Şekil 4.3 (a)** konformasyonu temel alınarak devam edildi.

Dimer yapı için titreşim dalgasayıları hesaplandıktan sonra serbest haldeki molekül için olduğu gibi NBO analizi yapıldı ve hidrojen bağının olduğu bölgedeki yük dağılımları incelendi.

Dimer yapının Gar2Ped programı ile yapılan P.E.D. hesabı hidrojen bağının tanımından dolayı Gaussian03 ile yapılan titreşim dalgasayıları hesabı ile tutarsız sonuçlar vermiştir. Bu yüzden dimer yapı için P.E.D. hesabı bu çalışmaya eklenmedi.

Çalışmanın deneysel kısmında, 4-aminoprimidin molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekildi. Bunun için Jasco 6300 FV FT-IR ve 1064 nm ND-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram FT-Raman kullanıldı. FT-IR spektrumu çekilirken potasyum bromür (KBr) disk yöntemi kullanıldı. Elde edilen spektrumlarda pikler belirlendi ve bunların hangi moleküler titreşimlere ait olduğu tespit edildi. Teorik ve deneysel hesaplamalar sonucu ortaya çıkan titreşim dalgasayılarının karşılaştırması **Tablo 4.16**'da verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumların ise **Şekil 4.9** ve **Şekil 4.10**'de gösterilmiştir. FT-Raman spektrumu ile Gaussian03 programı ile hesaplanan teorik

Raman spektrumlarının karşılaştırılabilmesi için Gaussian03 programının hesapladığı Raman aktivite değerlerinin Raman şiddet değerlerine dönüştürüldü.

NBO Analizi

4-aminopirimidin molekülü için NBO analizi B3LYP DFT metodu ve 6-311++ G(d,p) baz seti ile hesaplandı. Moleküller arasındaki hidrojen bağının güvenilirliği ve doğası bağın bulunduğu bölgedeki elektron yoğunluklarına bakılarak incelenebilir. Yapılan NBO analizi (LP) N13 ile σ^* (N10-H11) zıt-bağ orbitalleri arasında hidrojen bağ etkileşimi olduğunu göstermiştir. (LP) N13 - σ^* (N10-H11) arası etkileşim **Tablo 4.5**'de gösterildiği üzere 10,65 kcal/mol de tespit edildi.

Monomer ve dimer yapılarda hidrojen bağı yapan azot atomlarının dimerizasyon sonrası yüklerinin arttığı ve elektron yoğunluklarının arttığı (0,052 e) görüldü. Bu durum 4-aminopirimidin molekülün dimer yapı oluştururken bu bölgeden hidrojen bağı yapabileceğini göstermektedir.

NH₂ Titreşimleri

4-aminopirimidin molekülü dimer yapı oluştururken iki monomer arasında oluşan hidrojen bağı dolayısıyla en büyük değişimin NH₂'ye ait titreşim kiplerinde olması beklenir. Monomer ve dimer yapılardaki NH₂ grubunun titreşim kiplerine ait dalgasayıları incelendiğinde bu açıkça görülebilmektedir. Çalıştığımız dimer yapıda NH₂ grubundan bir tanesi H-bağı etkileşmesi yaparken diğeri serbest haldedir. Monomer yapıda 307 cm⁻¹ olarak hesaplanan NH₂ wag titreşim kipi H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için 410 cm⁻¹ de çıkarken, serbest NH₂ grubu için 61 cm⁻¹ değerindedir. 4-aminopirimidin dimerinin deneysel spektrumları karşılaştırıldığında H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için bu kip, IR spektrumunda 448 cm⁻¹'de, Raman spektrumunda ise 442 cm⁻¹'de gözlenmektedir.

NH₂ twist titreşim kipini incelediğimizde monomer yapı için bu hareket 473 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer yapıda ise twist hareketi serbest NH₂ grubu için 495 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu içinse bu hareket 740 cm⁻¹'de hesaplandığı görülmektedir.

NH₂ rock titreşim kipini incelediğimizde monomer yapıda bu hareket 1049 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu değer serbest NH₂ grubu için 1035 cm⁻¹ olarak, H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için 1063 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu iki titreşim hareketi IR spektrumunda 1057 cm⁻¹ ve 1062 cm⁻¹'de iki pik olarak gözlenmiştir.

NH₂ makas titreşim kipi monomer yapıda 1649 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık olarak dimer yapıda bu titreşim hareketi serbest NH₂ grubu için 1653 cm⁻¹, H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için ise 1671 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel spektrumları incelendiğinde IR spektrumunda 1652 cm⁻¹ ve 1658 cm⁻¹'de, Raman spektrumunda ise 1664 cm⁻¹ ve 1671 cm⁻¹ de pikler gözlenmiştir.

Simetrik ve asimetrik NH₂ bağ gerilmeleri en çok değişimin gözleendiği titreşim kipleri olmuşlardır. NH₂ simetrik bağ gerilmesi monomer yapıda 3596 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer yapıda ise serbest NH₂ grubu için 3609 cm⁻¹ olarak hesaplanmışken H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için değer 3414 cm⁻¹'e düştüğü hesaplanmıştır. Benzer şekilde asimetrik NH₂ bağ gerilmesi monomer yapıda 3720 cm⁻¹ olarak hesaplanmışken, dimer yapıda H-bağı etkileşmesi yapan NH₂ grubu için 3676 cm⁻¹, serbest NH₂ grubu için 3739 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel IR spektrumu incelendiğinde simetrik NH₂ hareketi için 3108 cm⁻¹ ve 3187 cm⁻¹'de, asimetrik NH₂ hareketi için 3261 cm⁻¹ ve 3328 cm⁻¹ de pikler gözlenmişler.

Yapılan bu incelemeler sonucu dimer yapıda birbirilerine yakın değerlerde çıkması gereken NH₂ grubu titreşim kiplerinde hidrojen bağından kaynaklı kaymalar olduğu görülmektedir. Hesaplanan bu değerler ile deneysel sonuçlarımız tutarlıdır.

C-H Titreşimleri

Çalıştığımız Dimer 1 (**Şekil 4.3 (a)**) yapısında hidrojen bağının halka yapı üzerinde bir etkisi olmadığından C-H titreşimlerinin monomer yapı ile yakın değerlerde çıkması beklenir. 4-aminopirimidin molekülünün monomer ve dimer yapıların B3LYP/6-311++G(d,p) ile yapılan hesaplamaların karşılaştırıldığında C-H titreşimleri hemen hemen aynı dalgasayısı değerlerinde hesaplanmışlardır. Bu hesaplanan değerler ile deneysel veriler karşılaştırıldığında birbirleri ile oldukça uyumlu oldukları görüldü. Molekülün kristal yapısından dolayı sadece vCH gerilme titreşim kiplerinin teorik değerleri deneysel sonuçlardan yaklaşık 100 cm⁻¹ daha büyük hesaplanmıştır.

Halka Titreşimleri

Molekülün dimer yapısında, halka yapı titreşimleri C-H titreşimlerinde olduğu gibi hidrojen bağından etkilenmedikleri için monomer ve dimer yapıda halka yapı titreşim kipleri birbirlerine çok yakın değerlerde hesaplandılar. Bu yapılan hesaplama sonuçları ile deneysel sonuçlar birbirleri ile uyumludurlar.

BSSE (Basis Set Superposition Error – Baz Set Süperpozisyon Hatası)

Baz set süperpozisyon hatası zayıf bağlı çoklu moleküler yapılarda karşılaşılan bir hesaplama hatasıdır. Monomerler arası mesafe azaldıkça birbirlerinin baz set fonksiyonlarından faydalanıp daha kararlı yapılar oluştururlar. Bu da baz set tanımında monomerler arası mesafeye bağlı düzensizlik ortaya çıkarır. Bu hata genellikle düşük baz setler ile yapılan hesaplamalarda ortaya çıkar. Bu hatayı düzeltmek için Boys ve Bernardi counterpoise (denkleştirme) düzeltme yöntemini kullandık. Yapılan BSSE düzeltme işlemi sonucunda monomerler arasındaki hidrojen bağ uzunluğunun $2,04 \text{ \AA}$ değerinden $2,06 \text{ \AA}$ değerine, bağlanma enerjisinin de $20,6 \text{ kcal/mol}$ değerinden $22,6 \text{ kcal/mol}$ değerine düzeldiği görüldü. Moleküler titreşimlerde ise sadece H-bağı etkileşmesi yapan NH_2 grubuna ait wag titreşim kipinin 61 cm^{-1} değerinden 83 cm^{-1} değerine yükseldiği görüldü. Bu değişimin sebebi olarak hidrojen bağ uzunluğunun değişmesini gösterebiliriz. BSSE düzeltmesinin hesaplamalarda çok fazla bir değişim yapmamasının (sadece wag titreşiminde düzelme olmuştur) sebebi yeterince büyük bir baz set (6-311++ G(d,p)) kullanılmasıdır.

KAYNAKLAR

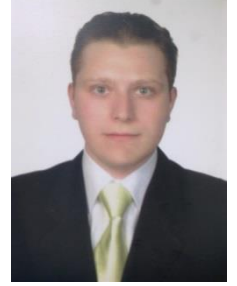
- [1]. Gaussian 03, 2004, Revision C.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Naktsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; Pople, J.A.; Gaussian Inc. Wallingford
- [2]. Smets, J., Adamowicz, L., Maes, G., 1995, Matrix-isolation FT-IR Studies and Ab-initio Calculations of Hydrogen-Bonded Complexes of molecules Modeling Cytosine or Isocytosine Tautomer. 2. 4-Aminopyrimidine Complexes with H₂O in Ar Matrices, *J. Phys. Chem.*, 99, 6387-6400
- [3]. Balcı, K., Akyüz, S., 2003, A Theoretical Vibrational Spectroscopic Study With Density Functional Theory And Force Field Refinement Calculation Methods On Free 4-Aminopyrimidine Molecule, *Journal of Molecular Structure*, vol.744-747, pp.909-919
- [4]. Mazik, M., Zielinski, W., 1996, Basicity of 4-aminopyrimidine and 2,4-Diaminopyrimidine Derivatives, *Monatshefte für Chemie*, 127, 587-591
- [5]. Akyüz, S., Akyüz, T., Akkaya, Y., Akalın, E., 2007, Infrared and Raman spectroscopic study of 4-aminopyrimidine tetracyanonickelate complexes, *Journal of Molecular Structure*, 834-846, 403-407
- [6]. Van Meervelt, L., Uytterhoeven, K., 2003, Crystal Structure of 4-aminopyrimidine, C₄H₅N₃, *Zeitschrift für Kristallographie*, 218, 481-482
- [7]. Stuart, B.H., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 978-0-470-85428-0
- [8]. Serway, R., Beichner, R.J., 2000, *Physics for Scientists and Engineers*, 5th Edition, vol. 2, Saunders Collage Publishing, ISBN: 978-0030226540

- [9]. George, W.O., McIntyre, P.S., 1990, *Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., London, ISBN: 0-471-91382-0
- [10]. Kendal, D.N., 1966, *Applied Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Co., New York, ISBN: 978-0442150730
- [11]. Barrow, G.M., 1962, *Introduction to molecular Spectroscopy*, International Student Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., Kogakusha Company Ltd., Tokyo, ISBN: 978-0070038707
- [12]. Chang, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Inc., US, ISBN: 978-0070105171
- [13]. Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2006, *Principles of Instrumenta Analysis*, Sixth Edition, Thomson Higher Education, Canada, ISBN: 978-0495012016
- [14]. Settle, F.A., 1997, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, ISBN: 978-0131773387
- [15]. Banwell, C.N., 1994, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company Inc., London, ISBN: 978-0077079765
- [16]. Levine, I.N., 1975, *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 978-0471531289
- [17]. Davies, M., 1963, *Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure: an Outline of the Principles*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam
- [18]. Bernath, P.F., 1995, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press Inc., New York, ISBN: 0-19-507598-6
- [19]. Atkins, P.W., Friedman, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press Inc., New York, ISBN: 0-19-855948-8
- [20]. Long, D.A., 1977, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, ISBN: 978-0070386754
- [21]. Svanberg, S., 2003, *Atomic and Molecular Spectroscopy*, Fourth Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, ISBN: 3-540-320382-6
- [22]. Hinchliffe, A., 2000, *Modelling Molecular Structures*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 0-471-62380-6
- [23]. Hollas, J.M., 2004, *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 978-0470844168
- [24]. Nakamoto, K., 2009, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 978-0471744931

- [25]. Hinchliffe, A., 2000, *Modelling Molecular Structures*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 0-471-62380-6
- [26]. Gans, P., 1971, *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall Ltd. London, ISBN: 412102900
- [27]. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Basımevi, Ankara, ISBN: 975-491-028-6
- [28]. Smith, B.C., 2011, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 978-1420069297
- [29]. Erdik, E., 2008, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 975-7373-04-1
- [30]. Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.R., Pople, H.A., 1986, *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 0-471-81241-2
- [31]. Szabo, A., Ostlund, N.S., 1989, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc. New York, ISBN: 0-486-69186-1
- [32]. Sheiner, S., 1997, *Molecular Interactions*, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN: 0-471-97154-5
- [33]. Frisch, A., Frisch, M.J., 1994, *Gaussian 98 User's Reference*, Second Edition, Gaussian Inc. Pittsburg
- [34]. Bransden, B.H., Joachain, C.J., 1999, *Physics of Atoms and Molecules*, Second Edition, Addison-Wesley, ISBN: 978-0582356924
- [35]. Frisch, M.J., Pople, J.A., Binkkey, J.S., 1984, Self Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets, *J. Chem. Phys.*, 80, 3265
- [36]. Becke, A.D., 1993, Density-functional Thermochemistry III. The Role of Exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98. 5648
- [37]. James, C., Amal Raj, A., Reghunathan, R., Jayakumar, V.S., Hubert Joe, I., 2006, Structural conformation and vibrational spectroscopic studies of 2,6-bis(p-N,N-dimethyl benzylidene)cyclohexanone using density functional theory, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1381-1392
- [38]. Liu, J., Chen, Z., Yuan, S., 2005, Study on the prediction of visible absorption maxima of azobenzene compounds, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 6, 584-589
- [39]. Boys, S.F., Bernardi, F., 1970, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, some procedures with reduced errors, *Molecular Physics*, vol.19, no.4, pp.553-566

- [40]. Polavarapu, P.L., 1990, The first quantum mechanical predictions of VROA, *J. Phys. Chem.*, 94, 8106-8112
- [41]. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2001, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 978-0-471-98847-2
- [42]. Keresztury, G., Holly, S., Besenyi, G., Varga, J., Wang, A.Y., Durig, J.R., 1993, Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *Spectrochimica Acta Part A*, 49, 2007-2017, 2019-2026
- [43]. Ottiger, P., Frey, J.A., Frey, H., Leutwyler, S., 2009, Jet-Cooled 2-aminopyrimidine Dimer: Conformers and Infrared Vibrational Spectra, *J. Phys. Chem.*, 113, 5280-5288

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Ergücan Öztürk
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	01.03.1988, Bakırköy/İstanbul
Telefon	0551 406 64 79
E-mail	ergucan_ozturk@hotmail.com
Web adres	-

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Atom ve Molekül Fiziği Anabilidali	2014
Lisans	İ.Ü. Fen Fakültesi/Fizik Bölümü	2011
Lise	Dede Korkut Anadolu Lisesi	2006