



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**E₉, X₇ VE X₁₁ KÜME (CLUSTER) ANYONLARINDAN OLUŞAN
OLİGOMER YAPILARIN TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİMSEL
SPEKTROSKOPİ METODLARI İLE İNCELENMESİ (E = Si, Ge, Sn, Pb;
X = P, As, Sb)**

Olca BÖLÜKBAŞI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof. Dr. K. Gediz AKDENİZ

II. Danışman

Prof. Dr. Mehmet SOMER

Eylül 2007

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**E₉, X₇ VE X₁₁ KÜME (CLUSTER) ANYONLARINDAN OLUŞAN
OLİGOMER YAPILARIN TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİMSSEL
SPEKTROSKOPİ METODLARI İLE İNCELENMESİ (E = Si, Ge, Sn, Pb;
X = P, As, Sb)**

Olca BÖLÜKBAŞI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. K. Gediz AKDENİZ

II. Danışman

Prof. Dr. Mehmet SOMER

Eylül 2007

İSTANBUL

Bu alışma 09/11/ 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Moleköl Fiziği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. K. Gediz AKDENİZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakóltesi

Prof. Dr. Gönöl Başar
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakóltesi

Prof. Dr. Kubilay KUTLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Fakóltesi

Prof. Dr. Emine Rızaođlu
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakóltesi

Prof. Dr. Hasan Tatlıpınar
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Fakóltesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-778/2712205 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı hocam Prof. Dr. K.Gediz AKDENİZ'e, bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, yönlendiren ve her zaman yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet SOMER'e en içten dileklerle teşekkür ederim. Doktora eğitimim sırasında bana gösterdiği destek ve ilgisinden dolayı hocamlarım Zehra AKDENİZ ve Prof. Dr. Gönül BAŞAR'a çok teşekkür ederim.

Tanıdığım ilk günden beri her zaman yanımda olan ve her konuda yardımını aldığım değerli hocam Meriç BAKİLER'e ve arkadaşım Ayberk'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Koç Üniversitesi'nde çalışmalarımı sürdürürken her zaman yardımlarını aldığım Durata hocaya, Muharrem ustaya ve arkadaşlarım Umut'a, Sinan'a, Selçuk'a, Atilla'ya ve İlkin'e çok teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmada kullandığım küme anyonlarını sentezleyen Aslı KIRCALI'ye çok teşekkür ederim.

Fizik Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma bana gösterdikleri yakın ilgi ve alakadan dolayı teşekkür ederim.

Her zaman benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama, kardeşime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca gösterdiği anlayış ve destekten dolayı sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

Eylül, 2007

Olca BÖLÜKBAŞI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
3. MALZEME VE YÖNTEM	4
3.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	4
3.1.1.KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ.....	4
3.1.2. RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	4
3.2. MOLEKÜLER SİMETRİ.....	6
3.2.1 SİMETRİ İŞLEMLERİ.....	7
3.2.2 NOKTA GRUPLARI.....	8
3.3. KUANTUM MEKANİK HESAPLAMADA KULLANILAN METOD.....	9
3.4. NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ.....	12
3.5. ZINTL ANYONLAR VE WADE KURALI.....	15
4. BULGULAR	16
4.1. [E ₉] ⁴⁻ (E=Si,Ge,Sn,Pb) MONOMERLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ.....	16
4.1.1 [Si ₉] ⁴⁻ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi.....	16
4.1.2[Ge ₉] ⁴⁻ , [Ge ₉] ³⁻ ve [Ge ₉] ²⁻ Monomerlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi.....	20

4.1.3. [Sn ₉] ⁴⁻ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi.....	32
4.1.4. [Pb ₉] ⁴⁻ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi.....	36
4.2. [Ge ₉ -Ge ₉] ⁶⁻ , [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁶⁻ ve [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁸⁻	
OLİGAMERLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ	
İNCELENMESİ.....	39
4.2.1. [Ge ₉ -Ge ₉] ⁶⁻ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve	
Teorik İncelenmesi.....	39
4.2.2. [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁶⁻ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumlarının Deneysel	
ve Teorik İncelenmesi.....	46
4.2.3. [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁸⁻ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumlarının	
Teorik Olarak İncelenmesi.....	54
4.3. [X ₇] ³⁻ (X= P,As,Sb) KAFES-TİPİ MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM	
SPEKTRUMUNUN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ.....	65
4.4 [P ₁₁] ³⁻ , [AS ₁₁] ³⁻ VE [SB ₁₁] ³⁻ MONOMERLERİNİN TİTREŞİM	
SPEKTRUMLARINI İNCELENMESİ.....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	80
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	90

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.	:(a): Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre şematik açıklaması (b): Raman spektrumu.....	5
Şekil 3.2.	: Bir molekülün nokta grubunun bulunmasında izlenecek yol.....	8
Şekil 4.1.	: $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomer yapısı.....	16
Şekil 4.2.	:a) Cs_4Si_9 yapısına ait deneysel ve b) $[\text{Si}_9]^{4-}$ yapısına ait teorik Raman Spektrumu.....	20
Şekil 4.3.	: $[\text{Ge}_9]^{3-}$ monomerinin yapısı.....	24
Şekil 4.4.	: $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerinin yapısı.....	29
Şekil.4.5.	:a) $[\text{Na}(\text{Crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 0.5 \text{ en}$, b) $[\text{K}(\text{Crypt})]_2\text{Ge}_9$ ve c) K_4Ge_9 'nin deneysel Raman spektrumları ve d) $[\text{Ge}_9]^{4-}$, e) $[\text{Ge}_9]^{3-}$ ve f) $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerlerinin teorik Raman spektrumları.....	31
Şekil.4.6.	:a) K_4Sn_9 ve b) Cs_4Sn_9 'nin deneysel raman spektrumları.....	35
Şekil 4.7.	: a) $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin teorik Raman spektrumunu ve b) etilen diamin çözeltisi içindeki K_4Pb_9 bileşiğinin deneysel Raman spektrumu.....	38
Şekil 4.8.	: $[\text{Ge}_9\text{--Ge}_9]^{6-}$ dimer yapısı.....	41
Şekil 4.9.	:a) $[\text{Rb}_6(\text{Ge}_9\text{--Ge}_9)](\text{DMF})_{12}$, b) $[\text{K}_6(\text{Ge}_9\text{--Ge}_9)](\text{DMF})_{12}$, c) $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18}$ bileşiklerinin deneysel Raman spektrumları ve d) $[\text{Ge}_9\text{--Ge}_9]^{6-}$ oligamerinin teorik Raman spektrumu.....	45
Şekil 4.10.	: $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ trimer yapısı.....	50
Şekil 4.11.	:a) $[\text{Rb}(\text{cp})]_6[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9] \cdot 3\text{en}$ bileşiğinin deneysel ve b) $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapısının teorik Raman spektrumu.....	54
Şekil 4.12.	: $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ tetramer yapısı.....	59
Şekil 4.13.	: $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligamer yapısının teorik a) kırmızıaltı spektrumu ve b) Raman spektrumu.....	64
Şekil 4.14.	: $[\text{X}_7]^{3-}$ monomer yapısı	65
Şekil 4.15.	: Etilen diamin çözeltisi içindeki a) Na_3P_7 , b) Na_3As_7 ve c) Na_3Sb_7 yapılarına ait normal Raman (düz çizgi) ve polarize Raman (kesikli çizgi) spektrumları.....	70
Şekil 4.16.	: $[\text{Na}(\text{Crypt})]_3\text{Sb}_7$ yapısına ait a) kırmızı-altı ve b) normal Raman spektrumları, c) etilen diamin çözeltisi içindeki K_3Sb_7 yapılarına ait normal raman (düz çizgi) ve polarize Raman (kesikli çizgi) spektrumları.....	71
Şekil 4.17.	: $[\text{X}_{11}]^{3-}$ monomer yapısı (X=P,As,Sb).....	72
Şekil 4.18.	: Rb_3P_{11} , Cs_3P_{11} , K_3P_{11} bileşiklerine ait deneysel a) Raman ve b) kırmızı-altı spektrumları.....	76
Şekil 4.19.	: $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ bileşiğine ait deneysel a) kırmızı-altı ve b) Raman spektrumları c) $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$, K_3P_{11} bileşiklerine ait deneysel Raman spektrumları.....	78

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	: $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	17
Tablo 4.2	: $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	19
Tablo 4.3	: $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	21
Tablo 4.4a	: $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	22
Tablo 4.4b	: $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	23
Tablo 4.5	: $[\text{Ge}_9]^{3-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	24
Tablo 4.6	: $[\text{Ge}_9]^{3-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	26
Tablo 4.7	: $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	27
Tablo 4.8	: $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	30
Tablo 4.9	: $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	32
Tablo 4.10a	: $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	33
Tablo 4.10b	: $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	34
Tablo 4.11	: $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	36

Tablo 4.12	: [Pb ₉] ⁴⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	37
Tablo 4.13	: [Ge ₉ -Ge ₉] ⁶⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik	39
Tablo 4.14	: [Ge ₉ -Ge ₉] ⁶⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	43
Tablo 4.15	: [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁶⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	46
Tablo 4.16	: [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁶⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	52
Tablo 4.17	: [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁸⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	55
Tablo 4.18	: [Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉ =Ge ₉] ⁸⁻ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	61
Tablo 4.19	: [X ₇] ³⁻ [X= P,As,Sb] monomer yapılarının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	66
Tablo 4.20	: [P ₇] ³⁻ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED).....	67
Tablo 4.21	: [As ₇] ³⁻ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED).....	68
Tablo 4.22	: [Sb ₇] ³⁻ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED).....	69
Tablo 4.23	: [P ₁₁] ³⁻ , [As ₁₁] ³⁻ ve [Sb ₁₁] ³⁻ monomer yapılarının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri.....	73
Tablo 4.24	: [P ₁₁] ³⁻ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	75

Tablo 4.25	: $[\text{As}_{11}]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	77
Tablo 4.26	: $[\text{Sb}_{11}]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED).....	79
Tablo 4.27	: $[\text{E}_9]^{4-}$ [E= Si, Ge, Sn, Pb] küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri.....	81
Tablo 4.28	: $[\text{X}_7]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait bağ uzunlukları.....	83
Tablo 4.29	: $[\text{X}_7]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri.....	84
Tablo 4.30	: $[\text{X}_{11}]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait bağ uzunlukları.....	85
Tablo 4.31	: $[\text{X}_{11}]^{3-}$ (X=P, As, Sb) küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri	85

SEMBOL LİSTESİ

R	: Bağ uzunluğu
A	: Açı
D	: Dihedral açı
L	: Lineer açı
I	: Şiddet
T	: Geçirgenlik
$v_{üst}$: Üst dörtgen bağ gerilmesi,
$v_{alt-üst}$: Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi
v_{alt}	: Alt dörtgen bağ gerilmesi
v_p	: Üst piramidin bağ gerilmesi
v_{nefes}	: Nefes alma hareketi
$v_{kös}$: Alt dörtgendeki köşegen arasındaki bağ gerilmesi
$v_{alt-üst}$: Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi
v_{inter}	: Monomerler arası bağ gerilmesi
v	: Bağ gerilmesi
δ	: Açı bükülmesi
t	: Torsion
$\delta_{üçgen}$: Kübik yapının bozulmuş bağlarının açısı bükülmesi
δ_{5ring}	: 5 li halka açısı bükülmesi
$v_{üçgen}$: Kübik yapının bozulmuş bağlarının gerilmesi

ÖZET

E₉, X₇ VE X₁₁ KÜME (CLUSTER) ANYONLARINDAN OLUŞAN OLİGOMER YAPILARIN TEORİK VE DENEYSEL TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİ METODLARI İLE İNCELENMESİ (E = Si, Ge, Sn, Pb; X = P, As, Sb)

Bu çalışmada $[\text{Ge}_9]^{2-}$, $[\text{Ge}_9]^{3-}$, $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Si}_9]^{4-}$, $[\text{Sn}_9]^{4-}$, $[\text{Pb}_9]^{4-}$, $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{8-}$, $[\text{X}_7]^{3-}$ ve $[\text{X}_{11}]^{3-}$ (X = P, As, Sb) monomer ve oligomer küme anyonlarını incelendi.

Monomer ve oligamer yapıları spektroskopik olarak incelenmenin tek yolu Raman spektroskopisidir. Çünkü monomer kümeler, Raman'da tek ve çok siddetli karakteristik nefes alma hareketine sahiptirler ve oligomer yapılarda ise kümeler arası bağ gerilmesidir. Bu özelliklerinden dolayı Raman spektroskopisi bu kümelerin tanımlanması açısından önemli bir göstergedir. Bundan dolayı incelediğimiz yapıları Raman spektroskopisi ve kuantum kimyasal hesaplama metodu kullanarak inceledik.

Monomer ve oligamer yapıların teorik titreşim dalgasayılı hesaplamaları DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) metodu B3LYP düzeyinde 3-21G ve LANL2DZ baz seti kullanılarak Gaussian 03 programında yapıldı. Molvib 7.0 ve Scale 2.0 programları yapıların titreşim kiplerini belirlemek için kullanıldı. Monomer ve oligamer yapıların tanımlanması deneysel ve teorik titreşim dalgasayılı karşılaştırılarak spektroskopik olarak tanımladık.

SUMMARY

INVESTIGATIONS ON OLIGOMER ANIONS CONTAINING THE CLUSTER SPECIES E_9 , X_7 AND X_{11} BY THEORETICAL AND EXPERIMENTAL VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC METHODS ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$; $X = \text{P, As, Sb}$)

In this study, monomers and oligomers of $[\text{Ge}_9]^{2-}$, $[\text{Ge}_9]^{3-}$, $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Si}_9]^{4-}$, $[\text{Sn}_9]^{4-}$, $[\text{Pb}_9]^{4-}$, $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{8-}$, $[\text{X}_7]^{3-}$ ve $[\text{X}_{11}]^{3-}$ ($X = \text{P, As, Sb}$) anions were investigated.

Raman Spectroscopy is the only method to investigate monomer and oligomer structures spectroscopically. Because monomer clusters have a single and intense characteristic breathing pattern in Raman. Also inter-cluster bond stretching of oligomer clusters can be detected by Raman. Thus Raman spectroscopy is an important indicator for the definition of these clusters. That is why we used Raman Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation Method for the monomers and oligomers to be investigated.

The theoretical vibrational wavenumber calculations of the monomer and oligomer structures have been implemented by the Density Functional Theory (DFT) method using the B3LYP functional with the 3-21G and LANL2DZ bas sets by using Gaussian 03 program. Molvib 7.0 and Scale 2.0 programmes were used to determine vibrational modes of the structures. Monomer and oligomer structures were defined spectroscopically by comparing the experimental and theoretical vibrational wavenumbers.

1. GİRİŞ

$[E_9]^{4-}$, $[X_7]^{3-}$, $[X_{11}]^{3-}$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$; $X = P, As, Sb$) küme (cluster) uniteleri M_4E_9 , M_3E_7 ve M_3E_{11} ($M = Na, K, Rb, Cs$) bileşikleri ve bunların solvat (örneğin: $Cs_4Ge_9 \cdot en_{0.5}$, $en =$ etilen diamin) ve kriptat (örneğin $[K(Cp)]_3As_{11}$, $Cp =$ kriptant 2,2,2) türevlerinin anyonik yapılarını oluşturmaktadır. Bu tip küme anyonları özgün geometrileri ve değişik elektronik yapıları yanı sıra özellikle solüsyonlarda gösterdikleri yüksek tepkime potansiyellerine sahip olmalarıdır. Ayrıca en dikkati çeken tepkime tipi “oxidative coupling” diye bilinen ve küme anyonlarını aralarında bir veya daha fazla bağ oluşturarak gerçekleştirdikleri dimer, trimer, tetramer gibi oligomer yapılardır. Bu yapı ilk kez 1999 yılında $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$ dimerlerinde ilk kez Sevov ve arkadaşları tarafından sentezlendi. [1] ve buna dayanarak son iki senede Ge_9 kökenli dimer, trimer, tetramer ve polimer clusterler sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmişlerdir. Benzer çalışmalar $[X_7]^{3-}$ ve $[X_{11}]^{3-}$ uniteleri üzerinde de yapılmaktadır. Şimdiye değin gerçekleştirilen araştırmaların tümünde, oluşan cluster türlerinin yapıları X ışınları saçılım metodu ile tanımlanmıştır. Monomer $[E_9]^{4-}$, $[X_7]^{3-}$ ve $[X_{11}]^{3-}$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb$; $X = P, As, Sb$) uniteleri dışında, oligomer cluster'lar ile ilgili herhangi bir titreşim spektroskopik çalışması bulunmamaktadır. Oligomer yapıyı monomerden ayıran en belirgin faktörün kümeler arası “intermolecular” bağ ve bağların oluşmasıdır. Bu nedenle kümeler arası bağların titreşim dalgasayılarını hesaplanarak tanımlanması, küme türlerini karakterizasyonuna önemli bir katkıda bulunabilir. En basit örnekle, bir katı numune veya solüsyondan alınacak Raman spektrumun analizi, numunede monomer veya oligomer unitelerin varlığı hakkında belirleyici bilgiler verebilir.

Bu çalışmada $[Ge_9]^{2-}$, $[Ge_9]^{3-}$, $[Ge_9]^{4-}$, $[Si_9]^{4-}$, $[Sn_9]^{4-}$, $[Pb_9]^{4-}$, $[Ge_9-Ge_9]^{6-}$, $[Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{6-}$, $[Ge_9=Ge_9=Ge_9=Ge_9]^{8-}$, $[X_7]^{3-}$ ve $[X_{11}]^{3-}$ ($X = P, As, Sb$) oligomer küme anyonlarının teorik ve deneysel titreşimsel spektroskopi yöntemleri ile titreşim dalgasayıları ve kipleri saptanmıştır.

Çalışmanın teorik bölümünde ise ilk olarak oligomer küme unitelerinin nokta grubu analizi yapılarak titreşim kiplerinin dağılımı incelenmiştir. Daha sonra oligomer yapıların optimum

geometrileri DFT metodu ve farklı baz setler kullanılarak belirlenmiştir ve daha sonrada bu geometrik parametrelerde titreşim dalgasayıları hesaplanmıştır. Elde edilen titreşim dalgasayılarının potansiyel enerji dağılımlarını hesaplayarak herbir titreşim dalgasayısına ait titreşim kipleri belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol kırmızı-altı spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir yapının Raman ve kırmızı-altı spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır. Moleküllerin yapısında bulunan halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece kırmızı-altı spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.

Kırmızı-altı spektroskopisi yöntemi ile moleküllerin titreşim enerji geçişleri incelenir. Molekül içi ve moleküller arası etkileşmeler nedeniyle bu enerji düzeyleri değiştiği için moleküllerin titreşim frekansları etkileşmelere bağlı olarak değişir. kırmızı-altı band şiddetleri ise titreşen moleküllerin elektriksel dipol değişimlerine bağlıdır.

Raman spektroskopisi yönteminin kırmızı-altı spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın kırmızı-altı hem normal kırmızı-altı, hem de uzak kırmızı-altı bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, kırmızı-altı spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçalarının ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir.

Teorik olarak molekülün optimize geometrisi ve titreşim dalgasayılarının hesaplamasında kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri günümüzde önemli yer tutar. Kuantum mekaniği, Schrödinger denkleminin çözülerek molekülün enerjisinin ve ona bağlı özelliklerinin elde edilmesini sağlar. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir. Bunun için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır. Ayrıca molekülün titreşim dalgasayılarna karşılık gelen potansiyel enerji dağılımları (PED) hesaplanarak moleküle ait hareketleri belirleyebilir. Ayrıca deneysel değerlerin değerlendirilmesi için bize bilgi verir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopisi, elektromagnetik ışınının moleküller tarafından soğurulmasına ve yayınlanmasına dayanan bir yöntemdir. Spektroskopisi metodunun uygulanması ile molekül simetrisi, bağ uzunluğu ve bağlar arası açıları, elektronik dağılımı, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler ele edilebilir.

3.1.1.Kırmızı-altı Spektroskopisi:[2-4]

Kırmızı-altı spektroskopisi genellikle üç bölgeye ayrılır. Yakın kırmızı-altı bölgede molekülün üst ton geçişleri, orta kırmızı-altı bölgede moleküllerin titreşimleri ve uzak kırmızı-altı bölgede ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri gözlenir. Orta kırmızı-altı bölge kırmızı-altı bölge olarak bilinir. Kırmızı-altı spektroskopisinde bir titreşim frekansının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti olması gerekir. Molekülün titreşimi sırasında değişen dipol momenti ile elektromagnetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Böylece enerji seviyeleri arasında geçişler meydana gelir. Kuantum mekaniksel olarak geçişin izinli olması, elektriksel dipol geçiş integralinin sıfırdan farklı olmasına bağlıdır. Dolayısıyla ışımalı geçişin olabilmesi için;

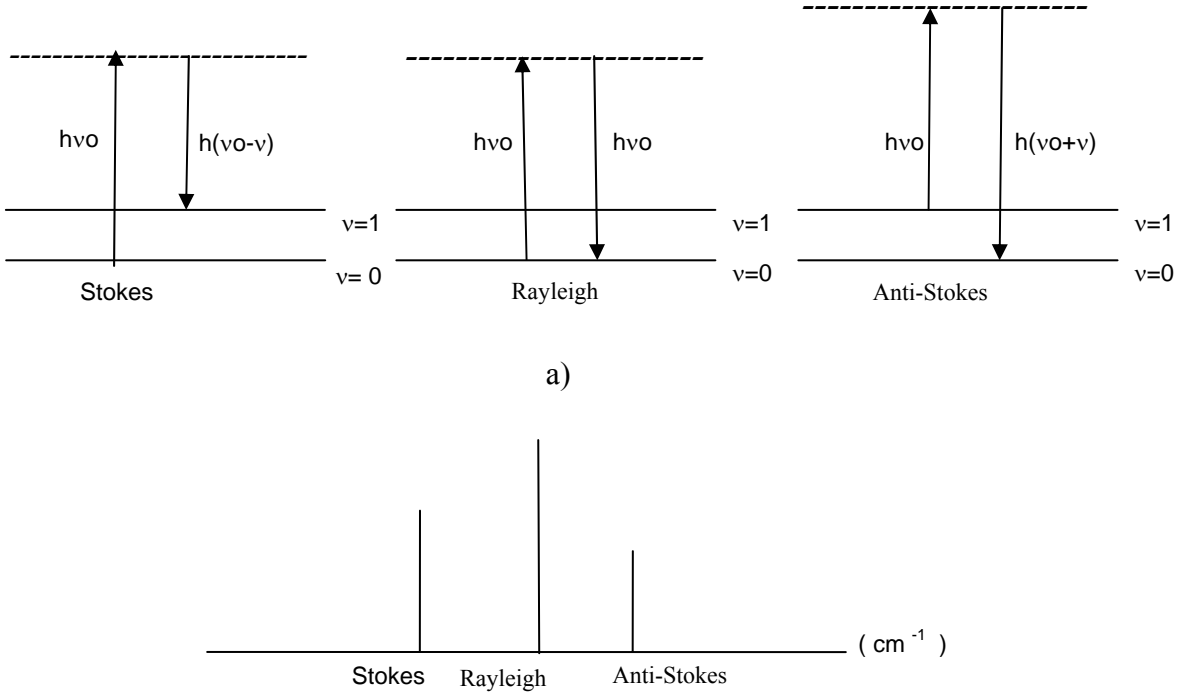
$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \neq 0 \quad (3.1)$$

olmalıdır. Burada ψ_n ve ψ_m üst ve alt titreşim enerjilerine karşılık gelen dalga fonksiyonları, μ elektrik dipol momentidir. Geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle $\mu_{nm}=0$ ise geçiş yasaktır. Molekülün titreşimi süresince değişen bir dipol momenti yoksa geçiş olmaz ve kırmızı-altı bölgede gözlenmez.

3.1.2. Raman Spektroskopisi:[5]

Molekülün titreşim geçişleri, kırmızı-altı spektroskopisi tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile de incelenebilir. Raman spektroskopisinde, görünür veya mor-üstü bölgede, maddenin soğurmadığı bir frekansta, tek frekanslı elektromagnetik dalganın molekül ile etkileşimi sonucunda saçılan elektromagnetik dalga incelenir. Raman olayını iki görüş altında incelenebilir.

Kuantum teorisine göre Raman olayı: ν_0 frekanslı (tek frekanslı) ışınım $h\nu_0$ enerjiye sahip fotonların bir akımı olarak görülebilir. Madde üzerine yollanan fotonlar ile moleküller esnek ve esnek olmayan çarpışmalar yapabilir. Bu çarpışma süresi içerisinde molekülün taban enerji düzeyinden bir sanal enerji düzeyine geçiş yaptığı varsayılabilir. Rayleigh saçılmasında gelen fotonlar molekül ile çarpışır ve frekans değişimi olmadan saçılır (esnek saçılma). Raman saçılmasında ise, foton ile molekülün çarpışması sonucu molekülün enerji değişimi nedeniyle saçılan foton gelen fotondan farklı frekansa sahip olur (esnek olmayan saçılma). Saçılan foton enerjisinde $h\nu$ miktarı kadar bir azalma olacaktır. Saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu)$ olarak belirlenir. Bu fotonlar Stokes çizgilerine sahip olurlar. Fakat molekül önceden sanal uyarılmış titreşim enerji düzeyinde ise, foton ile molekül çarpışması sonucu molekül sanal enerji düzeyine geçer ve foton artan bir enerji $h(\nu_0 + \nu)$ ile saçılır. Bu fotonlar Anti-Stokes çizgilerini meydana getirirler. Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Kuantum teorisine göre molekülün oda sıcaklığında nüfus yoğunluğu büyük bir kısmı taban haldedir. Bundan dolayı Rayleigh saçılması en şiddetli gözlenir. Stokes çizgileri Anti-Stokes çizgilerinden daha şiddetli gözlenir. Şekil 3.1.b'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. (a): Raman olayının kuantum mekaniksel görüşüne göre şematik açıklaması
(b): Raman spektrumu

Klasik görüşüne göre Raman olayı: Dipol momente sahip olmayan moleküllerde (+) ve (-) yükler üst üste binerler. Bu moleküller üzerine ν frekanslı elektromagnetik dalga gönderildiği

zaman, elektromagnetik dalganın elektrik alanı ($E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$) nedeniyle (+) ve (-) yüklere zıt yönlü kuvvetler etki eder, bunun sonucu olarak (+) ve (-) yükler birbirinden ayrılır, böylece molekülün elektrikselsel dipol momenti oluşur. Diğer taraftan eğer molekülün başlangıçta bir dipol momenti varsa, elektromagnetik dalganın elektrik alanı nedeniyle bu dipol değışir.

Molekülün oluşan veya değışen elektrikselsel dipol momenti (indüklenen dipol moment) μ , uygulanan elektrik alan ile orantılıdır.

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (3.2)$$

Burada α ' ya molekülün polarizebilitesi (kutuplanma yatkınlığı) denir ve moleküle bağlıdır. Bağ uzunluğu artıka kutuplaşma yatkınlığı artar. Bağ uzunluğu azaldıkça kutuplaşma yatkınlığı azalır.

Molekül üzerine ν_0 frekanslı (tek frekanslı) elektromagnetik dalga yollanırsa, bu dalganın titreşen elektrik alanının etkisiyle μ titreşir. Klasik görüşe göre, gönderilen dalga ile aynı frekansta dalga yayınlanırsa Rayleigh saçılması denir. Molekülün ($\nu_0 \pm \nu$) frekansındaki saçılmalar Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları olan Raman saçılmalarıdır. ($\nu_0 - \nu$) frekansı Stokes saçılmasını, ($\nu_0 + \nu$) frekansı Anti-Stokes saçılmasını gösterir.

Klasik teori Stokes ve Anti-Stokes çizgilerinin eşit şiddette olduğunu gösterir. Fakat kuantum teorisine göre Anti-Stokes çizgileri Stokes çizgilerine göre daha zayıf olduğunu gösterir. Sonuç olarak bir titreşimin Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında molekülün kutuplanma yatkınlığının değışmesi gerekir.

3.2. MOLEKÜLER SİMETRİ [6]

Atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışları incelenirken yaklaşık metodlar kullanılmasına rağmen Schrödinger denklemini çözmek oldukça zordur. Bunun için moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak molekülün dalga fonksiyonları ve enerjileri hakkında bilgiye ulaşmamız için Schrödinger denklemini çözmeye gerek yoktur. Ayrıca dalga fonksiyonlarının simetrilerinden yararlanarak spektroskopik geçiş olasılıkları tahmin edilebilir.

3.2.1 Simetri İşlemleri

Bir molekülün, herhangi bir geometrik şekil veya cisim gibi bir takım simetri elemanları vardır. Simetri elemanı geometrik nicelik; doğru, düzlem veya nokta olabilir. Simetri işlemi simetri elemanına uygulanır. Simetri elemanına göre yapılan belirli bir işlem ile molekül başlangıçtaki hali ile aynı kalır. Bu özel işlemlere “simetri işlemi” denir. Simetri işlemi, molekülün her kısmını tekrar aynı noktalara getiren veya benzer kısımların yer değiştirdiği işlemlerdir. Simetri işlemi yansıma, döndürme ve terslenme gibi bir hareketi tanımlar.

Özdeşlik Elemanı (E veya I) : Tüm moleküllerin sahip olduğu bir elemandır. Bu elemana özdeşlik elemanı denir. Bu işlemde molekülü kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında 360° döndürdüğümüzde, molekülün tüm atomlarının konumlarında hiçbir değişim olmaz ve ilk durumuna özdeş duruma gelir.

Simetri Düzleminde Yansıma (σ): Bu işlemde molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıtıyoruz ve bunun sonucunda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Buradaki düzleme yansıma düzlemi, yansıtma hareketine de yansıma işlemi denir. Moleküler eksen, molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir ve z eksenini doğrultusunu belirler. İki türlü yansıma düzlemi vardır.

σ_v : Moleküler eksenini içeren yansıma düzlemi (düşey düzlem)

σ_h : Moleküler eksene dik yansıma düzlemi (yatay düzlem)

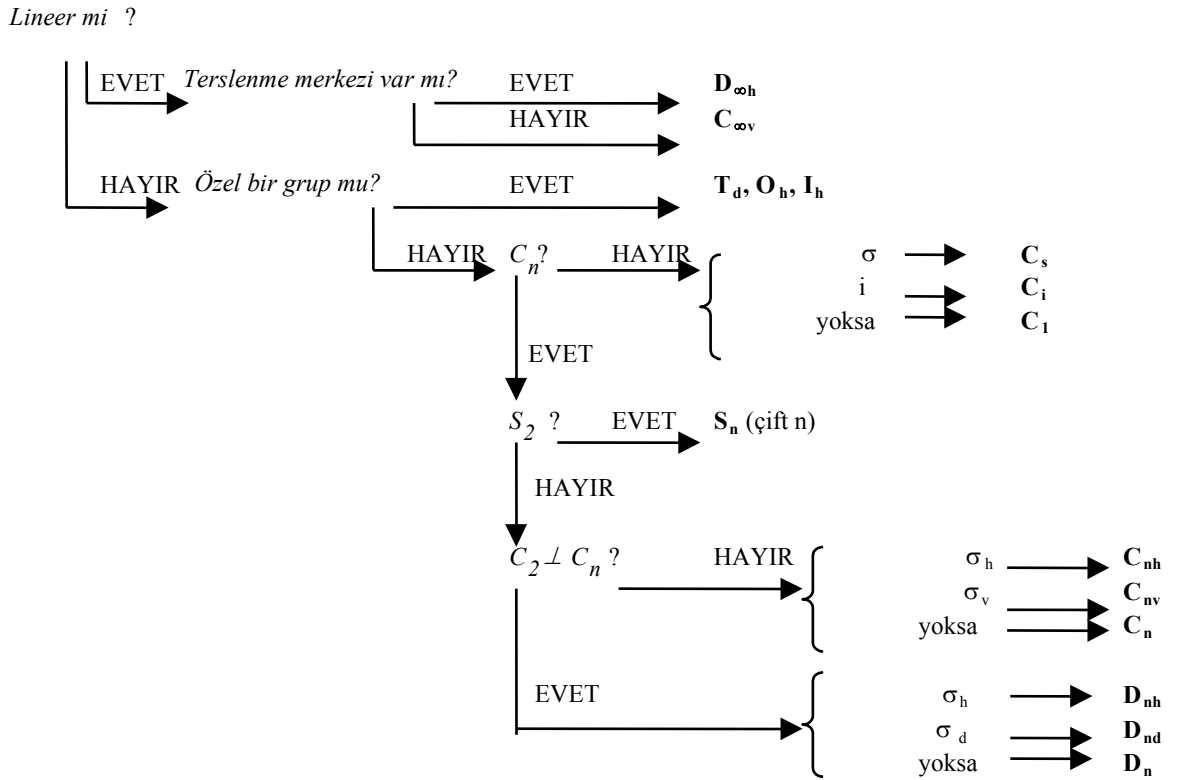
Terslenme merkezi (simetri merkezi) (i): Moleküldeki her atomun koordinatları (x,y,z) olsun. Terslendiğinde, yani (-x,-y,-z) olacak şekilde değiştiğinde, molekül ilk durumundan farklı ise molekül terslenme elemanına sahiptir. Her molekülün terslenme merkezi yoktur. Terslenme merkezi olabilmesi için, orijin olarak alınan noktanın mutlaka molekülün kütle merkezi olması gerekir ve bu noktaya molekülün terslenme merkezi veya simetri merkezi denir.

n-katlı dönü eksenini (Cn) : Moleküle kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında $2\pi/n$ radyan açı kadar döndü uygulandığında, molekülün şekli aynı kalır. Bu eksen molekülün n-katlı dönü eksenidir.

n-katlı dönü-yansıma eksenini (S_n): Molekölü *n*-katlı dönü eksenini etrafında $2\pi/n$ kadar döndürüp ve bu eksene dik düzlemde yansıttığımızda moleköl şeklini değiştirmiyorsa, moleköl S_n simetri elemanına sahiptir denir.

3.2.2 Nokta Grupları

Simetri işlemlerinin uygulanması sonucunda, molekölün kütle merkezi yer değiştirmez. Bunun için, molekölün sahip olduğu tüm simetri elemanlarının oluşturduğu gruba “nokta grubu” adı verilir. Molekölün simetri özelliklerinden kullanılarak her nokta grubu için karakter tabloları hazırlanmıştır. Bu tablolar kullanılarak molekölün titreşimleri hakkında bilgi edinilebilir. Mesela, bu tablolara bakarak titreşimlerden hangisinin Raman aktif hangisinin Kırmızı-altı aktif olduğu söylenebilir.



Şekil 3.2. Bir molekölün nokta grubunun bulunmasında izlenecek yol

3.3. KUANTUM MEKANİK HESAPLAMADA KULLANILAN METOD [7,8]

Kuantum mekanik hesaplamalarda molekülün elektronik yapısını açıkça belirtmek için Schrödinger eşitliğinin çözümü temel alınır ve kuantum mekanik kurallarını kullanılır. Bu çözümü elde edebilmek için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) Metodu:

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel amacı fermiyon sistemlerinin, etkileşmelerini sistemin dalga fonksiyonu ile değil sistemin yoğunluğu yardımıyla tarif eder. Ayrıca elektron korelasyonunun etkilerini de içine alır. Elektron korelasyonu bir molekül sistemdeki elektronların birbirlerinin hareketine tepki verme diğer bir elektronun yönünden uzak durmalarını sağlar. Aynı zamanda zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerinde hesaplanmasını sağlar. Sistemin elektronik enerjisini birkaç birleşene ayırarak hesaplar; kinetik enerji, elektron çekirdek etkileşmesi, çekirdek çekirdek etkileşmesi ve değiş tokuş- korelasyon (exchange-correlation) etkileşmesi gibi. Değiş tokuş- korelasyon terimi elektron-elektron etkileşmesini tarif eder. Bu bileşenleri tanımlamak için bir çok fonksiyon tanımlanmıştır. Bunlardan biri de hibrid fonksiyonlardır. Değiş tokuş fonksiyonunu; Hartree- Fock , lokal yoğunluk yaklaşımı (değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon fonksiyonu sadece elektron spin yoğunluğunu içeren) ve gradient-corrected (değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon fonksiyonu elektron spin yoğunluğu ve türevlerini içeren) terimlerinin lineer kombinasyonlarından oluşan bir çok hibrid fonksiyonu vardır. Bu değiş tokuş fonksiyonu, lokal ve gradient-corrected korelasyon fonksiyonların kombinasyonlarından oluşur. Bu hibrid fonksiyonlardan en çok bilineni Becke'nin üç-parametrelili B3LYP formülasyonudur.

Baz Setler [9]

Moleküller için kuantum hesaplamalarda, moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşur. Atomun Hartree- Fock eşitliklerinin çözümlerine atomik orbitaller (AO) denir (tek elektronlu atom için dalga fonksiyonu). Daha sonra atomik orbitaller baz fonksiyonlarıyla yer değiştirdi. Böylece bir çok moleküler kuantum mekanik metot hesaplamalarında baz fonksiyonlarının seçimiyle başladı. Baz fonksiyonları da molekül orbitallerini tanımlamak için kullanıldı. Önceleri STO (Slater Type Orbitals) 'leri hidrojen atomunun atomik orbitallerine benzerliğinden dolayı baz fonksiyonlar olarak kullanıldı ve küresel koordinatlara bağlı fonksiyonlar olarak tarif edildi.

Molekül orbitallerin hesaplama hızını artırmak için daha sonra STO'ların yerine Gaussian Type Orbitaller (GTO) 'nin kullanılmaya başlandı. STO'ları GTO'ların farklı bileşenlerin ve katsayılarının toplamı olarak tarif edebilir. GTO orbitalleri basit fonksiyonlardır. Son zamanlardaki literatürde onlara genellikle gaussian pirimitifler denir. Gaussian pirimitifleri genellikle atomların kuantum hesaplamalarından elde edilir. Tipik olarak, bileşenleri atomların en düşük toplam enerjisi bulunana kadar değiştirilir. Bazı nedenlerden bileşenler bağımsız olarak optimize edilir. Diğer bir deyişle bileşenler bazı eşitliklerle birbiriyle alakalıdır ve bu eşitlikteki parametreler optimize edilir. Pirimitifler bundan dolayı izole edilmiş atomların tanımından türetilir ve tam anlamıyla molekül içindeki diğer atomlar tarafından sebep olan atomik orbitallerin deformasyonunu tarif edemez. Moleküler hesaplamalar için baz setlere ekstra fonksiyonlar eklenir.

Tam olarak atomik orbitali tanımlamak için birkaç tane gaussianin lineer kombinasyonunu kullanmamız gerekir. Şüphesiz gaussian pirimitiflerin lineer kombinasyonları da baz fonksiyonlar olarak kullanılır. Buna göre, sıkıştırma teriminin anlamı gaussian pirimitiflerinin baz fonksiyon olarak kullanılmasıdır. Sıkıştırılmaya bazen (CGTO) sıkıştırılmış Gaussian Tipi Orbitaller denir. Bu baz fonksiyonların katsayıları ve bileşenleri sabittir. Bundan dolayı baz set olarak pirimitif gaussian yerine sıkıştırılmış gaussianler kullanmak belirlenmesi gereken değişken katsayıların sayısını azaltır. Bunun için moleküler hesaplamalar için bu gaussian pirimitifler sıkıştırılmalıdır.

Önceleri sıkıştırılmış gaussianler STO'ların küçük kareler metodu ile fit edilmesiyle elde edilir. Single Slater atomik orbitallerin (zeta) tanımlaması için kullanılan sıkıştırılmaların sayısı (pirimitiflerin değil) setlerin verimliliğinin bir ölçüsüdür. En küçük baz set (SZ) her bir STO başına sadece bir baz fonksiyon (sıkıştırma) kullanılır. DZ setler orbital başına iki baz fonksiyona sahiptir. Valans orbitalleri tanımlamak için daha fazla baz fonksiyon kullanılır. Çünkü atomların valans orbitalleri iç kabuk orbitallerinden daha fazla sıkıştırma kullanılır. Valans orbitalleri tanımlamak için daha fazla baz fonksiyon kullanılır. Moleküler hesaplamalar boyunca orbital bileşenleri ve sıkıştırma katsayıları, kullanılan baz setlerin önceden belirlenmiş değerleri sabit tutulur. Bundan dolayı farklı moleküllerde baz fonksiyonların ebatları değişmez. Fakat DZ baz seti kullanmak, molekülden diğer moleküle atom orbitallerinin boyutlarının değişmesine izin verir.

Pople'in Baz Setleri

Pople ve arkadaşları atomların baz setlerinden çok bütün molekül için baz set yapısını verdi. Bu notasyon bu setlerin doğasında olan split valansı (SV) vurgular. Sembolleri n-ijG veya n-ijkG olarak gösterilir.

n= iç kabuklar için pirimitiflerin sayısını,
ij veya ijk = valans kabuk içindeki sıkıştırmalar için pirimitif sayısını

gösterir. ij notasyonları valans double zetanın setlerini tanımlar ve ijk ise valans triplet zeta setlerini tanımlar s ve p sıkıştırmaları aynı elektron kabuklarına aittir. (aynı temel kuantum sayısına ait (n)). sp kabuklarını kapsar. Bundan dolayı s-tipi ve p-tipi pirimitiflerin sayısı aynıdır ve özdeş bileşenlere sahiptirler. Fakat s ve p-tipi sıkıştırmalar için katsayılar farklıdır.

Moleküllerin gerçek moleküler yörüngelerin elde edilebilmesi için baz kümelerinin genişletilmesi gerekir. Bunun için baz kümelerine polarizasyon ve diffuse fonksiyonları gibi fonksiyonlar eklenebilir.

Polarizasyon Ve Diffuse Fonksiyonlar

Bazı nedenlerden dolayı normal baz fonksiyonları yeterli değildir. Bu sebeplerden biri özellikle molekülün uyarılmış seviyede veya iyon durumunda olmasıdır. Çünkü bu durumda molekül etrafında elektron yoğunluğu dağılır. Bunun için baz kümelerine diffuse baz fonksiyonları eklenir. Böylece molekül orbitalleri genişletilir ve gerçek durumlara yaklaşılır. Bu gaussianler çok küçük bileşenlere sahiptirler ve çekirdekler arasındaki mesafenin azalmasıyla azalır. Zayıf bandların (hidrojen bandları) ve iyonların doğru tanımlanması için gereklidir. Ayrıca dipol moment ve polarizabilite gibi özelliklerin belirlenmesi için gereklidir.

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdekler etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozar. Bu nedenle serbest atomların s,p,d,f gibi.. orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamak için en iyi yol baz fonksiyonuna daha yüksek açıl momentum kuantum sayısı eklemektir. Örneğin s orbitaline p orbitali eklendiğinde s orbitalinin küresel yapısı bozulur ve pozitif lop değeri artarken negatif lop azalır. Böylece polarize olmuş olur. Benzer olarak p orbitaline d orbitali eklenerek polarize

edilebilir. Bu eklenen baz fonksiyonlarına polarizasyon fonksiyonları denir. Polarizasyon baz fonksiyonları, baz fonksiyonlarına katılarak atomik orbitallerin melezleşerek molekül orbitallerinin oluşmasını sağlar. Polarizasyon fonksiyonların bileşenleri etkileşme hesaplarından elde edilir. Kimyasal bantların oluşturulması için polarizasyon fonksiyonları çok önemlidir. Polarizasyon fonksiyonları genellikle sıkıştırılmış gaussianler olarak eklenirler. Pople'nın baz setlerin de d tipi polarize fonksiyon ağır atomlar için (n-ijG* veya n-ijkG*), p-tipi fonksiyonlar H atomu için (n-ijG** veya n-ijkG**) eklenebilir. Bu baz fonksiyonlarına örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları gösterilebilir. Polarizasyon fonksiyonlarında karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" harfleri kullanılır.

Baz kümelerine diffuse fonksiyonlarını dahil etmek için "+" veya "++" işareti kullanılır. "+" işareti hidrojen dışındaki ağır atomlar için, "++" ise hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için diffuse fonksiyonlarının baz kümelerine eklenmesini sağlar. Bunlara örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri verilebilir.

3.4. NORMAL KOORDİNAT ANALİZİ [10]

N atomlu bir molekülün potansiyel enerjisini kartezyen koordinatları cinsinden tanımlanabilir.

$$V(R) = V(R_1, R_2, \dots, R_{3N}) \quad (3.3)$$

Atom çekirdeklerinin denge konumları etrafında küçük titreşimler yaptığını düşünürsek. Potansiyel enerjiyi kartezyen yerdeğiştirme koordinatları ($x_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, \dots, 3N$)) cinsinden seriye açılabilir. Bu denklemde $V(R^0)$ molekülün denge konumundaki potansiyel enerjisidir ve sabit bir değer olduğundan sıfır seçilebilir. Denge noktasında minimumdan geçildiğinden ikinci terimde sıfırdır. Bu durumda potansiyel enerji;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} x_i x_j \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada $f_{i,j}$ kuvvet sabitidir. (F matrisidir)

Klasik yaklaşıpta, N atomlu bir molekül için toplam kinetik enerji aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{x}_i^2 \quad (3.5)$$

Lagrange hareket denkleminde kinetik enerji ve potansiyel enerji ifadelerini yerleştirdiğimizde

$$\frac{\partial V}{\partial x_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = 0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.6)$$

Böylece klasik Newton denklemini elde edilir.

$$M_i \ddot{x}_i + \sum_j f_{ij} x_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.7)$$

Bu denklemin çözümü

$$x_i = x_i^0 \sin(\omega t + \delta) \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.8)$$

Hareket denkleminde çözümü yerleştirdiğimizde yeni eşitlikler seti elde edeceğiz. Buradan da x_i^0 genliğini ve normal frekansları ω 'ları belirlenebilir.

$$\sum_j f_{ij} x_j^0 = M_i \omega^2 x_i^0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.9)$$

Genellikle kartezyen koordinatlar yerine kütle ağırlıklı kartezyen koordinatlar kullanılır. Kütle ağırlıklı koordinatlar ile kartezyen koordinatlar arasındaki ilişkiyi

$$\xi_i = \sqrt{M_i} x_i \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre yukarıdaki eşitliği kütle ağırlıklı koordinatlar cinsinden yazılabilir.

$$\sum_j (M_i M_j)^{(-1/2)} f_{ij} \xi_j^0 = \omega^2 \xi_i^0 \quad (i=1,2,\dots,3N) \quad (3.11)$$

$$D = M^{-1/2} F M^{-1/2} \quad (3.12)$$

Buradaki D (dinamik matris) köşegen matris, karşılıklı atomik kütlelerin karekökünü içerir. Bu matris isotopik moleküllerin normal koordinat analizinde önemli bir yer tutar. Çünkü atomik

kütleleri bağımsız olarak içerir. Dinamik matrisin özdeğer eşitliğini matris formunda tanımlanabilir.

$$\tilde{U}DU = \Lambda \quad (3.13)$$

Burda Λ köşegen matris $\lambda_i = \omega_i^2$ ($i=1,2,\dots,3N$) özdeğerlerini içerir ve U köşegenleştirilmiş matris ise normalize edilmiş vektörleri içerir.

Köşegenleştirilmiş dönüşüm U matrisi yeni koordinat sistemi tanımlar. Bu koordinatlara normal koordinatlar denir. Q_i ($i=1,2,\dots,3N$) Bu koordinatlarda potansiyel ve kinetik enerjiler köşegendir.

$$\xi = UQ, \quad Q = \tilde{U}\xi \quad (3.14)$$

Genellikle kuvvet sabitleri kartezyen koordinatlar cinsinden tanımlanmaz. Fakat iç koordinatlara çevrilir. Çünkü iç koordinatlar direk molekülün bağ uzunluğu ve bağ açısı ile ilişkilidir. Bundan dolayı iç koordinatlar ile kartezyen koordinatlar arasındaki ilişkiyi matris formunda tanımlarsak

$$s = Bx \quad (3.15)$$

olur. Eğer F matrisi iç koordinatlar cinsinden tanımlanırsa, potansiyel enerjide aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$V = \frac{1}{2} \tilde{x} \tilde{B} F_s Bx = \frac{1}{2} \tilde{s} F_s s \quad (3.16)$$

Dinamik matriside aşağıdaki şekilde olur.

$$D = M^{-1/2} \tilde{B} F_s B M^{-1/2} \quad (3.17)$$

Normal koordinatları L matrisi ile tanımlanabilir. L matrisi normal koordinatları iç koordinatlara dönüştüren matristir. L matrisi $L = B M^{-1/2} U$ şeklinde elde edilebilir. Normal modlar potansiyel enerji dağılımını (PED) kullanarak karakterize edilir. PED iç koordinatlar cinsinden ifade edilmiş L ve F matrisinden elde edilir.

$$P_{ij} = (L_{ij})^2 F_{ij} / \lambda_i \quad (3.18)$$

PED, diagonal F matrisinin herbir normal moda karşılık gelen dağılımın oranlarını verir.

3.5. ZINTL ANYONLAR VE WADE KURALI [11]

Periodik tabloda 14. grup atomlarından oluşan aynı-atomlu anyonlara Zintl anyonları denir. İlk kez 1930 yılında Eduard Zintl tarafından Ge, Sn ve Pb elementlerini kullanarak küme anyonlarını üretti. Farklı metaller kullanarak farklı şekillerde ve büyüklükte kümeler elde etti. Bu kümeleri tanımlamak için wade kuralı kullanılır. Bu kural deltahedral küme (cluster) yapılarında yapının kimyasal formülünü belirlemek için kullanılan bir metottur. Wade kuralı Wade, Willias ve Mingos tarafından geliştirilmiştir.Wade kuralını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

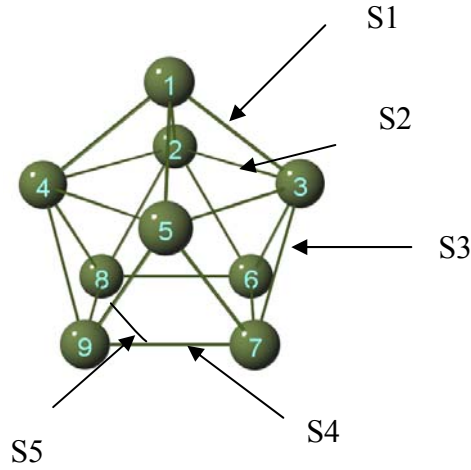
- 1) Kapalı deltahedral kümelerde monomer yapısında n tane köşesi varsa $(n+1)$ tane iskelet yapının molekül orbitalini dolduracak $(n+1)$ tane elektron çiftine sahiptir.
- 2) Nido- cluster yapı ise $(n-1)$ tane köşeye ve $(n+1)$ tane iskelet yapının molekül orbitalini dolduracak $(n+1)$ tane elektron çiftine sahiptir.
- 3) Arachno- cluster ise $(n-2)$ tane köşeye ve $(n+1)$ tane iskelet yapının molekül orbitalini dolduracak $(n+1)$ tane elektron çiftine sahiptir.
- 4) Hypho- cluster ise $(n-3)$ tane köşeye ve $(n+1)$ tane iskelet yapının molekül orbitalini dolduracak $(n+1)$ tane elektron çiftine sahiptir.

4. BULGULAR

4.1. $[E_9]^{4-}$ (E=Si, Ge, Sn, Pb) MONOMERLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

4.1.1 $[Si_9]^{4-}$ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi

Bu yapılar ($[E_9]^{4-}$ (E=Si, Ge, Sn, Pb)) 22 bağ elektronuna sahiptir. Bu elektronlar Wade kuralına göre $[E_9]^{4-}$ kümesi ($2n+4=22$) 9 bağ oluşturur. Bu da tek kubbeli kare anti-prizma yapı oluşturur. Bu yapılar Kummer ve arkadaşları [12- 15], Corbett ve arkadaşları [16] ve Fassler ve arkadaşları tarafından bulundu.[17,18] $[Si_9]^{4-}$ monomerinin optimize geometrisini oluşturmak için monomerinin geometrisini oluşturmak için başlangıç değeri olarak [19] literatürden bulduğumuz bağ uzunlukları değerlerini kullandık DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak Gaussian 03 [20] programı ile elde ettiğimiz sonuçlara göre $[Si_9]^{4-}$ monomerinin C_{4v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.1. da yapının optimize geometri parametrelerini verilmektedir. Şekilde yapının optimize geometrisini atom numaraları ile görülmektedir.



Şekil 4.1. $[Si_9]^{4-}$ monomer yapısı

Tablo 4.1 $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri
R(1,2)	2.6242	D(5,1,2,8)	31.598
R(1,3)	2.6242	D(4,1,3,6)	31.598
R(1,4)	2.6242	D(4,1,3,7)	-31.598
R(1,5)	2.6242	D(3,1,4,8)	-31.598
R(2,3)	2.9335	D(3,1,4,9)	31.598
R(2,4)	2.9335	D(2,1,5,7)	31.598
R(2,6)	2.6222	D(2,1,5,9)	-31.598
R(2,8)	2.6222	D(4,2,3,5)	0.0000
R(3,5)	2.9335	D(4,2,3,7)	55.523
R(3,6)	2.6222	D(8,2,3,5)	-55.523
R(3,7)	2.6222	D(8,2,3,7)	0.0000
R(4,5)	2.9335	D(3,2,4,5)	0.0000
R(4,8)	2.6222	D(3,2,4,9)	-55.523
R(4,9)	2.6222	D(6,2,4,5)	55.523
R(5,7)	2.6222	D(6,2,4,9)	0.0000
R(5,9)	2.6222	D(1,2,6,7)	19.5737
R(6,7)	2.6441	D(4,2,6,7)	-37.4798
R(6,8)	2.6441	D(1,2,8,9)	-19.5737
R(7,9)	2.6441	D(3,2,8,9)	37.4798
R(8,9)	2.6441	D(2,3,5,4)	0.0000
A(2,1,5)	104.45	D(2,3,5,9)	55.523
A(3,1,4)	104.45	D(6,3,5,4)	-55.523
A(1,2,6)	105.79	D(6,3,5,9)	0.0000
A(1,2,8)	105.79	D(1,3,6,8)	-19.574
A(3,2,4)	90.000	D(5,3,6,8)	37.480
A(3,2,8)	98.839	D(1,3,7,9)	19.574
A(4,2,6)	98.839	D(2,3,7,9)	-37.480
A(1,3,6)	105.79	D(2,4,5,3)	0.0000
A(1,3,7)	105.79	D(2,4,5,7)	-55.523
A(2,3,5)	90.000	D(8,4,5,3)	55.523
A(2,3,7)	98.839	D(8,4,5,7)	0.0000
A(5,3,6)	98.839	D(1,4,8,6)	19.574
A(1,4,8)	105.79	D(5,4,8,6)	-37.480
A(1,4,9)	105.79	D(1,4,9,7)	-19.574
A(2,4,5)	90.000	D(2,4,9,7)	37.4798
A(2,4,9)	98.839	D(1,5,7,6)	-19.5737
A(5,4,8)	98.839	D(4,5,7,6)	37.4798
A(1,5,7)	105.79	D(1,5,9,8)	19.5737
A(1,5,9)	105.79	D(3,5,9,8)	-37.480
A(3,5,4)	90.000	D(2,6,7,5)	0.0000
A(3,5,9)	98.839	D(2,6,7,9)	58.245
A(4,5,7)	98.839	D(8,6,7,5)	-58.245
A(2,6,7)	106.67	D(8,6,7,9)	0.0000
A(3,6,8)	106.67	D(3,6,8,4)	0.0000
A(7,6,8)	90.000	D(3,6,8,9)	-58.245
A(3,7,9)	106.67	D(7,6,8,4)	58.245
A(5,7,6)	106.67	D(7,6,8,9)	0.0000

A(6,7,9)	90.000	D(3,7,9,4)	0.0000
A(2,8,9)	106.67	D(3,7,9,8)	58.245
A(4,8,6)	106.67	D(6,7,9,4)	-58.245
A(6,8,9)	90.000	D(6,7,9,8)	0.0000
A(4,9,7)	106.67	D(2,8,9,5)	0.0000
A(5,9,8)	106.67	D(2,8,9,7)	-58.245
A(7,9,8)	90.000	D(6,8,9,5)	58.245
D(5,1,2,6)	-31.598	D(6,8,9,7)	0.0000

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

Sonra $[Si_9]^{4-}$ monomerinin yine aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgasayılarını bulduk. Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{tit} = 4A_1 + A_2 + 3A_1 + 3B_2 + 5E$$

şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_1 ve E simetri türlerine sahip titreşim kipleri hem kırmızı-altı hem Raman aktiftir. B_1 ve B_2 simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece Raman aktiftir. A_2 simetri türüne sahip titreşim kipi hem kırmızı-altı hem de Raman aktif değildir. Deneysel dalgasayılarını elde etmek için Cs_4Si_9 yapısının Raman spektrumu kaydettik. Titreşim kiplerini belirlemek için aşağıdaki iç koordinatlar kullanıldı.

$[Si_9]^{4-}$ monomerinin iç koordinatları

Üst piramidin bağları: S1: Si1- Si 2, Si 1- Si 3, Si 1- Si 4, Si 1- Si 5.

Üst dörtgen bağları : S2: Si2- Si3, Si2- Si4, Si3- Si5, Si4- Si5.

Alt ve üst dörtgeni birleştiren bağlar: S3: Si2-Si6, Si2- Si8, Si3- Si6, Si3- Si7, Si4- Si8, Si4- Si9, Si5- Si7, Si5- Si9.

Alt dörtgen bağları: S4: Si6- Si7, Si6- Si8, Si7- Si9, Si8- Si9.

Alt dörtgen arasındaki açı: S5: Si8- Si9- Si7.;

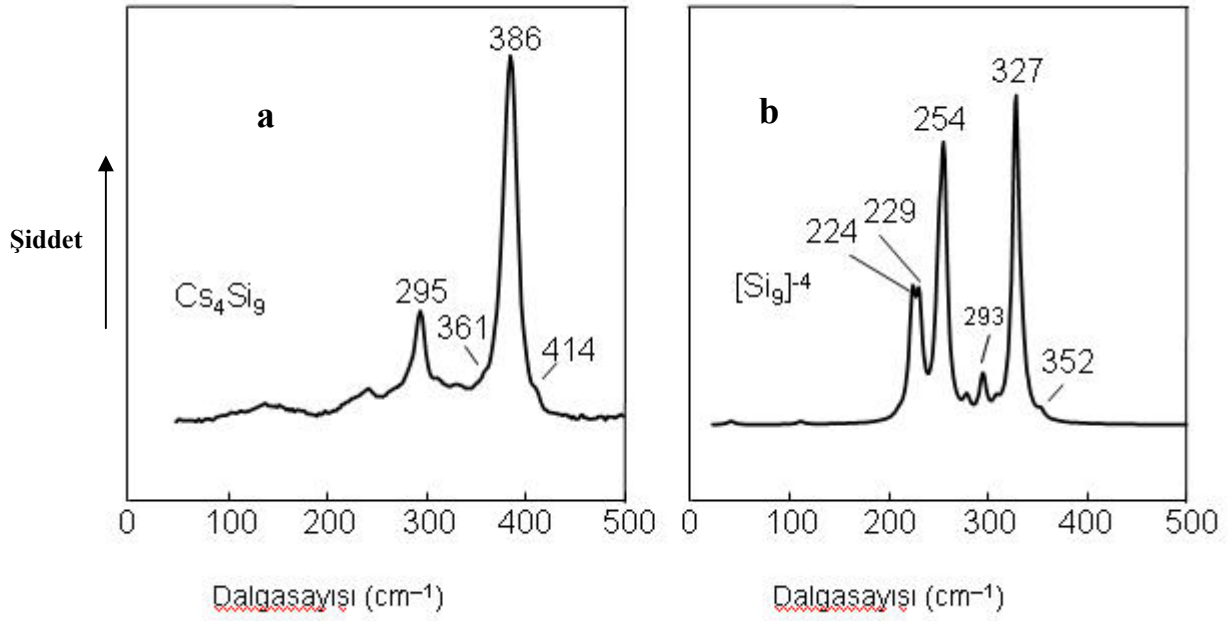
Tablo 4.2 de DFT teori düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayılarını, deneysel dalgasayılarını, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (% PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. Monomer küme uniteleri üzerinde yapılan incelemeler, bunların Raman'da tek ve çok siddetli karakteristik bir kipe sahip olduklarını göstermiş ve bu özelliğin de kümenin tanımlanması açısından önemli bir gösterge olduğunu vurgulamıştır. Yapılan hesaplamada 327 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde bulunmuştur. (% PED) dağılımları molvib 7.0

programı [21,22] kullanılarak bulundu. Deneysel olarak ise 386 cm^{-1} dalgasayısında bulundu. Şekil 4.2' de yapıya ait deneysel ve teorik Raman spektrumu verilmektedir.

Tablo4.2 $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\delta+\nu_{\text{üst}}$	40		B ₁	S2(62),S5(37)
$\nu_{\text{üst}}$	110		E	S2(60),S3(29)
$\nu_{\text{üst}}$	110		E	S2(59),S3(28)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	177		A ₂	S3(100)
ν_{alt}	209		E	S4(43),S3(40), S1(10)
ν_{alt}	209		E	S4(40),S3(37)
$\nu_{\text{üst}}$	223		B ₂	S2(65), S5(31)
ν_p	224		B ₁	S1(53), S3(26), S4(21)
$\nu_{\text{üst}}$	229		A ₁	S2(38), S4(30), S3(30)
ν_{alt}	249		B ₂	S4(64), S1(36)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	254	295	E	S3(68), S1(29)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	254		E	S3(68), S1(29)
ν_{alt}	277		A ₁	S4(77), S2(15)
ν_p	294	361	E	S1(75), S2(21)
ν_p	294		E	S1(75), S2(21)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	307		B ₁	S3(87), S2(11)
ν_{nefes}	327	386	A ₁	S3(46),S1(27), 2(20)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	333		B ₂	S3(65), S4(35)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	339		E	S3(66), S4(23)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	339		E	S3(71), S4(25)
ν_p	352	414	A ₁	S1(57), S3(36)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = Cs_4Si_9 yapısına ait deneysel dalgasayıları, δ = Alt taban açılı bükülmesi, $\nu_{\text{üst}}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $\nu_{\text{alt-üst}}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi , ν_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi , ν_p = Üst piramidin bağ gerilmesi , ν_{nefes} = Nefes alma hareketi



Şekil4.2: a) Cs₄Si₉ yapısına ait deneysel ve b) [Si₉]⁴⁻ yapısına ait teorik Raman spektrumu

4.1.2 [Ge₉]⁴⁻, [Ge₉]³⁻ ve [Ge₉]²⁻ Monomerlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi

[Ge₉]⁴⁻ Monomerlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi

[Ge₉]⁴⁻ monomerinin optimize geometrisini oluşturmak için [23] X ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametreleri başlangıç değeri olarak kullandık ve yapının sentezlenmek için bu yayındaki sentezlenme presüdürünü kullanıldı. DFT metodu B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre monomer yapının C_{4v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.3. yapının optimize geometri parametrelerini verilmektedir.

Tablo 4.3 [Ge₉]⁴⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	LANL2DZ	3-21G	Tanımı	LANL2DZ	3-21G
	Değeri	Değeri		Değeri	Değeri
R(1,2)	2.7664	2.6958	D(5,1,2,8)	31.551	31.782
R(1,3)	2.7664	2.6958	D(4,1,3,6)	31.551	31.782
R(1,4)	2.7664	2.6958	D(4,1,3,7)	-31.551	-31.782
R(1,5)	2.7664	2.6958	D(3,1,4,8)	-31.551	-31.782
R(2,3)	3.0723	2.9620	D(3,1,4,9)	31.551	31.782
R(2,4)	3.0723	2.9620	D(2,1,5,7)	31.551	31.782
R(2,6)	2.7795	2.7183	D(2,1,5,9)	-31.551	-31.782
R(2,8)	2.7795	2.7183	D(4,2,3,5)	0.0000	0.0000
R(3,5)	3.0723	2.9620	D(4,2,3,7)	55.975	56.477
R(3,6)	2.7795	2.7183	D(8,2,3,5)	-55.975	-56.477
R(3,7)	2.7795	2.7183	D(8,2,3,7)	0.0000	0.0000
R(4,5)	3.0723	2.9620	D(3,2,4,5)	0.0000	0.0000
R(4,8)	2.7795	2.7183	D(3,2,4,9)	-55.975	-56.477
R(4,9)	2.7795	2.7183	D(6,2,4,5)	55.975	56.377
R(5,7)	2.7795	2.7183	D(6,2,4,9)	0.0000	0.0000
R(5,9)	2.7795	2.7183	D(1,2,6,7)	19.723	20.142
R(6,7)	2.7867	2.7238	D(4,2,6,7)	-37.627	-37.743
R(6,8)	2.7867	2.7238	D(1,2,8,9)	-19.723	-20.142
R(7,9)	2.7867	2.7238	D(3,2,8,9)	37.627	37.743
R(8,9)	2.7867	2.7238	D(2,3,5,4)	0.0000	0.0000
A(2,1,5)	103.50	101.96	D(2,3,5,9)	55.975	56.477
A(3,1,4)	103.50	101.96	D(6,3,5,4)	-55.975	-56.477
A(1,2,6)	106.66	107.96	D(6,3,5,9)	0.0000	0.0000
A(1,2,8)	106.66	107.96	D(1,3,6,8)	-19.723	-20.142
A(3,2,4)	90.000	90.000	D(5,3,6,8)	37.627	37.743
A(3,2,8)	98.990	99.423	D(1,3,7,9)	19.723	20.142
A(4,2,6)	98.990	99.423	D(2,3,7,9)	-37.627	-37.743
A(1,3,6)	106.66	107.63	D(2,4,5,3)	0.0000	0.0000
A(1,3,7)	106.66	107.96	D(2,4,5,7)	-55.975	-56.477
A(2,3,5)	90.000	90.000	D(8,4,5,3)	55.975	56.377
A(2,3,7)	98.990	99.423	D(8,4,5,7)	0.0000	0.0000
A(5,3,6)	98.990	99.423	D(1,4,8,6)	19.723	20.142
A(1,4,8)	106.66	107.96	D(5,4,8,6)	-37.627	-37.743
A(1,4,9)	106.66	107.96	D(1,4,9,7)	-19.723	-20.142
A(2,4,5)	90.000	90.000	D(2,4,9,7)	37.627	37.743
A(2,4,9)	98.990	99.423	D(1,5,7,6)	-19.723	-20.142
A(5,4,8)	98.990	99.423	D(4,5,7,6)	37.627	37.743
A(1,5,7)	106.66	107.96	D(1,5,9,8)	19.723	20.142
A(1,5,9)	106.66	107.96	D(3,5,9,8)	-37.627	-37.743
A(3,5,4)	90.000	90.000	D(2,6,7,5)	0.0000	0.0000
A(3,5,9)	98.990	99.423	D(2,6,7,9)	58.518	58.65
A(4,5,7)	98.990	99.423	D(8,6,7,5)	-58.518	-58.65
A(2,6,7)	106.28	105.63	D(8,6,7,9)	0.0000	0.0000
A(3,6,8)	106.28	105.63	D(3,6,8,4)	0.0000	0.0000
A(7,6,8)	90.000	90.000	D(3,6,8,9)	-58.518	-58.65
A(3,7,9)	106.28	105.63	D(7,6,8,4)	58.518	58.65

A(5,7,6)	106.28	105.63	D(7,6,8,9)	0.0000	0.0000
A(6,7,9)	90.000	90.000	D(3,7,9,4)	0.0000	0.0000
A(2,8,9)	106.28	105.63	D(3,7,9,8)	58.518	58.65
A(4,8,6)	106.28	105.63	D(6,7,9,4)	-58.518	-58.65
A(6,8,9)	90.000	90.000	D(6,7,9,8)	0.0000	0.0000
A(4,9,7)	106.28	105.63	D(2,8,9,5)	0.0000	0.0000
A(5,9,8)	106.28	105.63	D(2,8,9,7)	-58.518	-58.65
A(7,9,8)	90.000	90.000	D(6,8,9,5)	58.518	58.65
D(5,1,2,6)	-31.551	-31.782	D(6,8,9,7)	0.0000	0.0000

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

Tablo 4.4.a. ve 4.4.b. de DFT/B3LYP düzeyinde LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (% PED) ve titreşim kipleri verilmektedir.

Tablo4.4.a. $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\delta+\nu_{\text{üst}}$	9			B ₁	S2(62), S5(37)
$\nu_{\text{üst}}$	58			E	S2(61), S3(28)
$\nu_{\text{üst}}$	58			E	S2(60), S3(28)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	95			A ₂	S3(100)
ν_{alt}	111	147	148	E	S4(40), S3(36), S1(10), S5(10)
ν_{alt}	111			E	S4(43), S3(39), S1(11)
ν_p	119			B ₂	S1(55), S3(27), S4(17)
$\nu_{\text{üst}}$	125			B ₁	S2(63), S5(35)
$\nu_{\text{üst}}$	126			A ₁	S2(37), S3(31), S4(29)
ν_{alt}	134			B ₂	S4(67), S1(33)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	138	164	163	E	S3(71), S1(28)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	138			E	S3(71), S1(28)
ν_{alt}	152			A ₁	S4(76), S2(14)
ν_p	159	188		E	S1(75), S2(20)
ν_p	159			E	S1(75), S2(20)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	165			B ₁	S3(86), S2(12)
ν_{nefes}	184	220	231	A ₁	S1(41), S3(32), S2(22)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	184			B ₂	S3(64), S4(36)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	186	241	240	E	S3(66), S4(23)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	186			E	S3(70), S4(25)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	193			A ₁	S3(49), S1(43)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = K_4Ge_9 yapısına ait deneysel Raman spektrumuna ait dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = K_4Ge_9 yapısına ait deneysel kırmızı-altı spektrumuna ait dalgasayıları δ = Alt taban açı bükülmesi, $\nu_{\text{üst}}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $\nu_{\text{alt-üst}}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, ν_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, ν_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, ν_{nefes} = Nefes alma hareketi

Tablo 4.4.b. $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

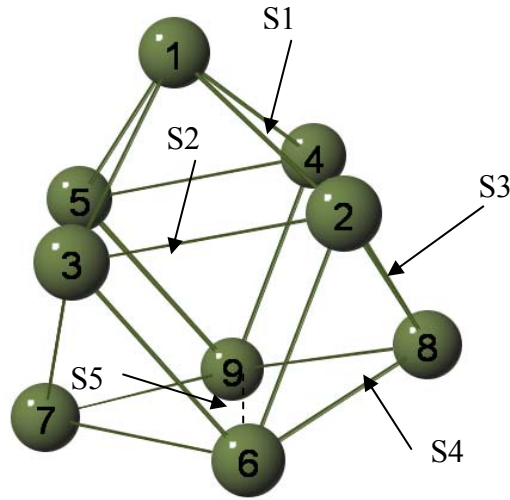
Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\delta+\nu_{\text{üst}}$	38			B ₁	S2(55), S5(43)
$\nu_{\text{üst}}$	85			E	S2(57), S3(25)
$\nu_{\text{üst}}$	85			E	S2(58), S3(26)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	120			A ₂	S3(100)
$\nu_{\text{üst}}$	142	147	148	B ₁	S2(55), S5(43)
$\nu_{\text{üst}}$	145			B ₂	S2(61), S3(22), S4(11)
ν_p	145			E	S1(50), S3(27), S4(23)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	145			E	S3(41), S4(38), S5(11)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	146			A ₁	S3(45), S4(42)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	161			B ₂	S3(78), S1(14)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	161	164	163	E	S3(78), S1(14)
ν_{alt}	161			E	S4(57), S1(43)
ν_{alt}	173			A ₁	S4(81), S3(12)
ν_p	188	188		E	S1(79), S2(18)
ν_p	188			E	S1(79), S2(18)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	194			B ₁	S3(88), S2(11)
ν_{nefes}	207	220		A ₁	S3(41), S1(33), S2(17)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	210			B ₂	S3(60), S4(40)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	212	241	240	E	S3(62), S4(29)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	212			E	S3(63), S4(29)
ν_p	223			A ₁	S1(52), S3(41)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = K4Ge9 yapısına ait deneysel Raman spektrumuna ait dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = K4Ge9 yapısına ait deneysel kırmızı-Altı spektrumuna ait dalgasayıları δ = Alt taban açılı bükülmesi+ üst dörtgen bağ gerilmesi, $\nu_{\text{üst}}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $\nu_{\text{alt-üst}}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, ν_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, ν_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, ν_{nefes} = Nefes alma hareketi

Monomere ait nefes alma hareketi LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda sırasıyla 184 cm^{-1} ve 207 cm^{-1} dalgasayısında A₁ simetri türünde bulunmuştur. Deneysel olarak Raman spektrumunda 220 cm^{-1} ve kırmızı-Altı spektrumunda ise 231 cm^{-1} 'de bulunmuştur.

[Ge₉]³⁻ Monomerlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi

[Ge₉]³⁻ monomer yapısı 21 bağ elektronuna sahiptir. Bundan dolayı bu yapı bozulmuş üç kubbeli üçgen prizmadır. Şekil 4.3'de görülmektedir. Ge₆-Ge₉ atomları arasında tek elektrondan oluşan zayıf bir bağ oluşur. [Ge₉]³⁻ monomerinin optimize geometrisini oluşturmak için [24] X ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametreleri başlangıç değeri olarak kullandık ve yapıyı sentezledik. DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre monomer yapının C₁ simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.5 te optimize optimize geometri parametrelerini verilmektedir.



Şekil 4.3: [Ge₉]³⁻ monomerinin yapısı

Tablo 4.5.[Ge₉]³⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri
R(1,2)	2.6901	D(5,1,2,6)	-22.467
R(1,3)	2.6901	D(5,1,2,8)	39.142
R(1,4)	2.6901	D(4,1,3,6)	-22.441
R(1,5)	2.6901	D(4,1,3,7)	-0.0003
R(2,3)	2.8271	D(3,1,4,8)	53.959
R(2,4)	3.0288	D(3,1,4,9)	-53.975
R(2,6)	2.8271	D(2,1,5,7)	-0.0158
R(2,8)	2.6901	D(2,1,5,9)	0.0003
R(3,5)	3.0296	D(4,2,3,5)	-59.995
R(3,6)	2.8269	D(4,2,3,7)	59.996

R(3,7)	2.6902	D(8,2,3,5)	0.0002
R(4,5)	2.8271	D(8,2,3,7)	0.0095
R(4,8)	2.6901	D(3,2,4,5)	53.974
R(4,9)	2.8271	D(3,2,4,9)	-53.965
R(5,7)	2.6902	D(6,2,4,5)	-0.0002
R(5,9)	2.8269	D(6,2,4,9)	-39.112
R(6,7)	2.6901	D(1,2,6,7)	22.469
R(6,8)	2.6900	D(4,2,6,7)	0.0003
R(6,9)	3.0293	D(1,2,8,9)	39.142
R(7,9)	2.6902	D(3,2,8,9)	-22.441
R(8,9)	2.6900	D(2,3,5,4)	-0.0003
A(2,1,5)	100.73	D(2,3,5,9)	60.002
A(3,1,4)	100.73	D(6,3,5,4)	-60.002
A(1,2,6)	106.84	D(6,3,5,9)	-0.0005
A(1,2,8)	109.21	D(1,3,6,8)	0.0048
A(3,2,4)	90.008	D(1,3,6,9)	-53.959
A(3,2,8)	106.84	D(5,3,6,8)	53.964
A(4,2,6)	90.004	D(5,3,6,9)	0.0005
A(1,3,6)	106.84	D(1,3,7,9)	39.136
A(1,3,7)	109.20	D(2,3,7,9)	-22.443
A(2,3,5)	89.992	D(2,4,5,3)	-0.0003
A(2,3,7)	106.84	D(2,4,5,7)	-53.961
A(5,3,6)	89.997	D(8,4,5,3)	53.975
A(1,4,8)	109.21	D(8,4,5,7)	0.0143
A(1,4,9)	106.84	D(1,4,8,6)	39.112
A(2,4,5)	90.007	D(5,4,8,6)	-22.468
A(2,4,9)	90.005	D(1,4,9,6)	-53.975
A(5,4,8)	106.84	D(1,4,9,7)	-0.0104
A(1,5,7)	109.20	D(2,4,9,6)	-0.0002
A(1,5,9)	106.84	D(2,4,9,7)	53.964
A(3,5,4)	89.992	D(1,5,7,6)	-39.135
A(3,5,9)	89.997	D(4,5,7,6)	22.444
A(4,5,7)	106.84	D(1,5,9,6)	53.961
A(2,6,7)	106.84	D(1,5,9,8)	-0.0025
A(2,6,9)	89.995	D(3,5,9,6)	0.0005
A(3,6,8)	106.85	D(3,5,9,8)	-53.963
A(3,6,9)	90.004	D(2,6,7,5)	22.451
A(7,6,8)	109.20	D(8,6,7,5)	-39.130
A(3,7,9)	100.73	D(3,6,8,4)	-22.446
A(5,7,6)	100.73	D(7,6,8,4)	39.140
A(6,7,9)	100.73	D(2,6,9,4)	0.0002
A(2,8,9)	106.85	D(2,6,9,5)	-60.003
A(4,8,6)	100.73	D(3,6,9,4)	60.003
A(4,9,6)	89.995	D(3,6,9,5)	-0.0005
A(4,9,7)	106.84	D(3,7,9,4)	-22.452
A(5,9,6)	90.003	D(3,7,9,8)	39.130
A(5,9,8)	106.85	D(2,8,9,5)	22.445
A(7,9,8)	109.20	D(2,8,9,7)	-39.140

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

[Ge₉]³⁻ monomerinin yine aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgasayılarını bulduk.
Daha sonra yapının PED hesaplamak için aşağıdaki iç koordinatları kullandık.

İç Koordinatlar

Üst piramidin bağları= S1: Ge1-Ge2,Ge1-Ge3,Ge1-Ge4,Ge1-Ge5.

Üst dörtgen = S2: Ge2-Ge3,Ge2-Ge4,Ge3-Ge5,Ge4-Ge5.

Alt ve üst dörtgeni birleştiren bağlar = S3: Ge2-Ge6,Ge2-Ge8,Ge3-Ge6,Ge3-Ge7,Ge4-Ge8,Ge4-Ge9,Ge5-Ge7,Ge5-Ge9.

Alt dörtgen = S4: Ge6-Ge7,Ge6-Ge8,Ge7-Ge9,Ge8-Ge9.

Alt dörtgendeki köşegen arasındaki bağ= S5: Ge6-Ge9.

Tablo 4.6' da yapının DFT teori düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (% PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. DFT teori B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamada küme nefes alma hareketi 209 cm⁻¹ dalgasayısında bulunmuştur.

Tablo4.6 [Ge₉]³⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	PED(%) ≥ 10
$\nu_{\text{üst}}$	73	69	S2(66), S3(26)
$\nu_{\text{kös}}$	74		S5(44), S2(39), S3(13)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	100	98	S3(68), S1(23)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	101		S4(35), S3(28), S2(27), S1(10)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	132		S3(47), S4(22), S1(16), S2(15)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_p$	141	144	S4(38), S1(31), S3(30)
$\nu_{\text{kös}}$	152		S5(54), S2(37)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	155	154	S3(86), S1(14)
$\nu_{\text{kös}}$	156		S5(39), S2(26), S3(17), S4(15)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	157		S3(55), S4(19), S1(13), S2(13)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_p$	157		S4(47), S1(35), S3(18)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_p$	172		S4(39), S1(31), S3(30)

v_p	176	168	S1(45), S2(25), S4(21)
$v_{alt-üst}$	176		S3(42), S4(42), S2(10)
$v_{alt-üst}$	191	193	S3(51), S2(25), S5(12)
$v_{alt-üst}$	197		S3(57), S2(19), S4(16)
v_p	199		S1(51), S3(22), S2(19)
$v_{alt-üst}$	199		S3(50), S4(49)
v_{nefes}	209	218	S3(30), S4(23), S1(17), S2(16), S5(15)
$v_{alt-üst}$	225		S1(47), S3(21), S4(13)
$v_{alt-üst}$	225	243	S4(51), S3(43)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_i(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $v_d(\text{cm}^{-1})^c$ = [Na(Crypt)]₃Ge₉0.5 en bileşiğinin Raman spektrumu dalgasayıları, $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi, $v_{kös}$ =Alt dörtgendeki köşegen arasındaki bağ gerilmesi

[Ge₉]²⁻ Monomerlerinin Titreşim Spektrumlarının İncelenmesi

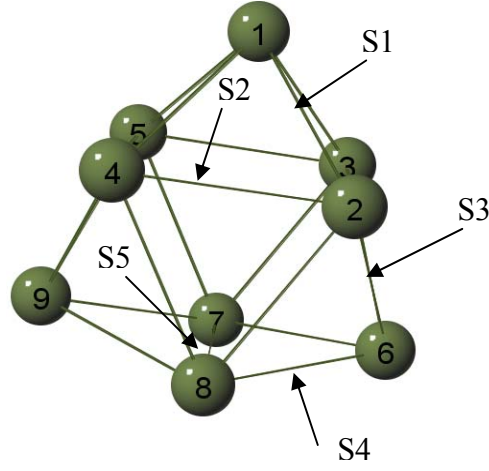
[Ge₉]²⁻ monomer yapısı 22 bağ elektronuna sahiptir. Bundan dolayı yapı üç kubbeli üçgen prizmadır. Şekil 4.4 görülmektedir. [Ge₉]²⁻ monomerinin sentezlemek ve optimize geometrisini oluşturmak için [25] sentezleme metodunu ve X ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametreleri başlangıç değeri olarak kullandık DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre monomer yapının D_{3h} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.7 te optimize optimize geometri parametrelerini verilmektedir.

Tablo 4.7. [Ge₉]²⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri
R(1,2)	2.6844	D(5,1,2,6)	39.785
R(1,3)	2.6844	D(5,1,2,8)	-21.707
R(1,4)	2.6844	D(4,1,3,6)	-39.785
R(1,5)	2.6844	D(4,1,3,7)	21.707
R(2,3)	2.8689	D(3,1,4,8)	21.707
R(2,4)	2.8772	D(3,1,4,9)	-39.785
R(2,6)	2.6844	D(2,1,5,7)	-21.707
R(2,8)	2.8772	D(2,1,5,9)	39.785
R(3,5)	2.8772	D(4,2,3,5)	0.0000
R(3,6)	2.6844	D(4,2,3,7)	-60.000
R(3,7)	2.8772	D(8,2,3,5)	60.000
R(4,5)	2.8689	D(8,2,3,7)	0.0000
R(4,8)	2.8772	D(3,2,4,5)	0.0000
R(4,9)	2.6844	D(3,2,4,9)	55.957

R(5,7)	2.8772	D(6,2,4,5)	-55.957
R(5,9)	2.6844	D(6,2,4,9)	0.0000
R(6,7)	2.6844	D(1,2,6,7)	-39.785
R(6,8)	2.6844	D(4,2,6,7)	21.707
R(7,8)	2.8689	D(1,2,8,7)	55.957
R(7,9)	2.6844	D(1,2,8,9)	0.0000
R(8,9)	2.6844	D(3,2,8,7)	0.0000
A(2,1,5)	98.365	D(3,2,8,9)	-55.957
A(3,1,4)	98.365	D(2,3,5,4)	0.0000
A(1,2,6)	113.03	D(2,3,5,9)	-55.957
A(1,2,8)	107.35	D(6,3,5,4)	55.957
A(3,2,4)	90.000	D(6,3,5,9)	0.0000
A(3,2,8)	90.000	D(1,3,6,8)	39.785
A(4,2,6)	107.35	D(5,3,6,8)	-21.707
A(1,3,6)	113.03	D(1,3,7,8)	-55.957
A(1,3,7)	107.35	D(1,3,7,9)	0.0000
A(2,3,5)	90.000	D(2,3,7,8)	0.0000
A(2,3,7)	90.000	D(2,3,7,9)	55.957
A(5,3,6)	107.35	D(2,4,5,3)	0.0000
A(1,4,8)	107.35	D(2,4,5,7)	60.000
A(1,4,9)	113.03	D(8,4,5,3)	-60.000
A(2,4,5)	90.000	D(8,4,5,7)	0.0000
A(2,4,9)	107.35	D(1,4,8,6)	0.0000
A(5,4,8)	90.000	D(1,4,8,7)	-55.957
A(1,5,7)	107.35	D(5,4,8,6)	55.957
A(1,5,9)	113.03	D(5,4,8,7)	0.0000
A(3,5,4)	90.000	D(1,4,9,7)	39.785
A(3,5,9)	107.35	D(2,4,9,7)	-21.707
A(4,5,7)	90.000	D(1,5,7,6)	0.0000
A(2,6,7)	98.365	D(1,5,7,8)	55.957
A(3,6,8)	98.365	D(4,5,7,6)	-55.957
A(3,7,8)	90.000	D(4,5,7,8)	0.0000
A(3,7,9)	107.35	D(1,5,9,8)	-39.785
A(5,7,6)	107.35	D(3,5,9,8)	21.707
A(5,7,8)	90.000	D(2,6,7,5)	21.707
A(6,7,9)	113.03	D(2,6,7,9)	-39.785
A(2,8,7)	90.000	D(3,6,8,4)	-21.707
A(2,8,9)	107.35	D(3,6,8,9)	39.785
A(4,8,6)	107.35	D(3,7,8,2)	0.0000
A(4,8,7)	90.000	D(3,7,8,4)	60.000
A(6,8,9)	113.03	D(5,7,8,2)	-60.000
A(4,9,7)	98.365	D(5,7,8,4)	0.0000
A(5,9,8)	98.365	D(3,7,9,4)	-21.707
A(7,9,8)	109.20	D(6,7,9,4)	39.785

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)



Şekil 4.4: $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerinin yapısı

Yapıyı tanımlamak için kullanılan iç koordinatlar;

Üst piramidin bağları= S1: Ge1-Ge2,Ge1-Ge3,Ge1-Ge4,Ge1-Ge5.

Üst dörtgen = S2: Ge2-Ge3,Ge2-Ge4,Ge3-Ge5,Ge4-Ge5.

Alt ve üst dörtgeni birleştiren bağlar = S3: Ge2-Ge6,Ge2-Ge8,Ge3-Ge6,Ge3-Ge7,Ge4-Ge8,Ge4-Ge9,Ge5-Ge7,Ge5-Ge9.

Alt dörtgen = S4: Ge6-Ge7,Ge6-Ge8,Ge7-Ge9,Ge8-Ge9.

Alt dörtgendeki köşegen arasındaki bağ= S5: Ge8-Ge7.

$[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerinin yine aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgasayılarını bulduk.

Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}} = 3E' + 2E'' + 2A_1' + 7A_2' + A_1'' + A_2''$$

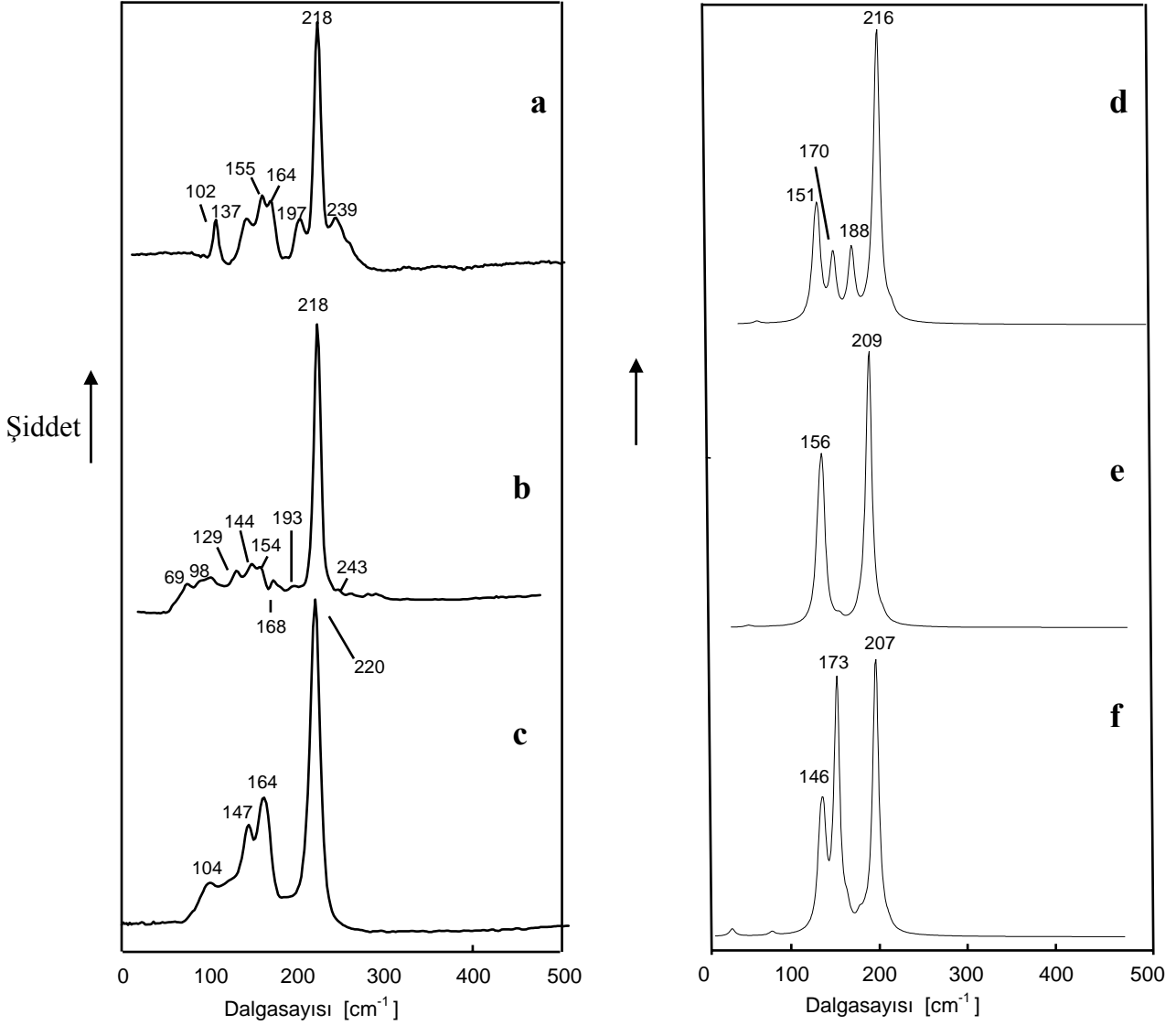
şeklinde bulundu. E' simetri türü hem Raman hem kırmızı-altı aktiftir. A₁' ve E'' sadece Raman aktiftir. A₂'' sadece kırmızı-altı aktiftir. A₂' ve A₁'' hem Raman hem kırmızı-altı aktif değildir. Tablo 4.8' de yapının DFT teori düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (% PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. DFT teori B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamada küme nefes alma hareketi 216 cm⁻¹ dalgasayısında A₁' simetri türünde bulunmuştur.

Tablo4.8 [Ge₉]²⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	v _h (cm ⁻¹) ^b	v _d (cm ⁻¹) ^c	Simetri Türleri	PED(%)≥10
v _{alt-üst}	89		E''	S3(43), S4(23), S1(22), S2(11)
v _{alt-üst}	89		E''	S3(46), S1(22), S4(21), S2(12)
v _{alt-üst} +v _{üst}	107		E'	S3(32), S2(30), S5(20), S4(18)
v _{alt-üst} +v _{üst}	107		E'	S3(35), S2(30), S1(26)
v _{alt-üst}	115		A ₂ ''	S3(49), S4(17), S1(17), S2(16)
v _{alt-üst} +v _{alt}	142		A ₁ ''	S3(33), S1(33), S4(33)
v _{alt-üst}	151	155	E''	S3(52), S1(18), S4(17), S2(13)
v _{alt-üst}	151		E''	S3(48), S2(21), S4(16), S1(15)
v _{alt-üst}	154	164	E'	S3(72), S1(26)
v _{üst} +v _{alt-üst}	154		E'	S2(38), S3(33), S4(26)
v _{üst} +v _{alt-üst}	170	197	A ₁ '	S2(34), S3(26), S5(14), S1(13), S4(13)
v _{alt-üst}	188		A ₂ '	S3(57), S2(24)
v _{alt-üst}	190		A ₂ '	S3(49), S4(19), S2(18), S1(14)
v _{alt-üst} +v _p	190		A ₂ '	S3(39), S1(29), S4(20), S2(11)
v _{alt-üst}	190		A ₂ '	S3(52), S2(25), S4(11)
v _{üst}	190		A ₂ '	S2(52), S1(22), S4(12)
v _{kös}	190		A ₂ '	S5(33), S2(26), S3(23), S4(14)
v _{alt-üst} +v _{alt}	193		A ₂ '	S3(33), S4(33), S1(33)
v _{nefes}	216	218	A ₁ '	S2(30), S3(20), S4(17), S1(17), S5(14)
v _p +v _{alt-üst}	232	239	E'	S1(53), S3(21), S2(11), S4(10)
v _{alt-üst} +v _{alt}	232		E'	S3(49), S4(43)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, v_h(cm⁻¹)^b= DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, v_d(cm⁻¹)^c=[K(Crypt)]₂Ge₉ bileşiğinin Raman spektrumu dalgasayıları, v_{kös}=Alt dörtgendeki köşegen arasındaki bağ gerilmesi, v_{üst}= Üst dörtgen bağ gerilmesi, v_{alt-üst}= Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi ,v_{alt}= Alt dörtgen bağ gerilmesi ,v_p= Üst piramidin bağ gerilmesi ,v_{nefes}= Nefes alma hareketi

Şekil 4.5’de $[\text{Na}(\text{Crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 0.5 \text{ en}$, $[\text{K}(\text{Crypt})]_2\text{Ge}_9$ ve K_4Ge_9 yapılarının deneysel Raman spektrumları ve $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Ge}_9]^{3-}$ ve $[\text{Ge}_9]^{2-}$ Monomerlerinin teorik Raman spektrumlarını verilmektedir.



Şekil.4.5: a) $[\text{Na}(\text{Crypt})]_3\text{Ge}_9 \cdot 0.5 \text{ en}$, b) $[\text{K}(\text{Crypt})]_2\text{Ge}_9$ ve c) K_4Ge_9 'nin deneysel Raman spektrumları ve d) $[\text{Ge}_9]^{4-}$, e) $[\text{Ge}_9]^{3-}$ ve f) $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerlerinin teorik Raman spektrumları

[Sn₉]⁴⁻ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi

[Sn₉]⁴⁻ monomerinin optimize geometrisini oluşturmak için başlangıç değeri olarak [26] literatürden bulduğumuz X-ışınımları metodu sonucu bulunan değerleri kullandık DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak elde ettiğimiz sonuçlara göre [Sn₉]⁴⁻ monomerinin C_{4v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.9 da optimize geometri parametreleri verilmektedir.

Tablo 4.9 [Sn₉]⁴⁻ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımlı	LANL2DZ Değeri	3-21G Değeri	Tanımlı	LANL2DZ Değeri	3-21G Değeri
R(1,2)	3.1106	3.1063	D(5,1,2,8)	31.594	31.737
R(1,3)	3.1106	3.1063	D(4,1,3,6)	31.594	31.737
R(1,4)	3.1106	3.1063	D(4,1,3,7)	-31.594	-31.737
R(1,5)	3.1106	3.1063	D(3,1,4,8)	-31.594	-31.737
R(1,6)	3.4336	3.3977	D(3,1,4,9)	31.594	31.737
R(2,3)	3.4336	3.3977	D(2,1,5,7)	31.594	31.737
R(2,5)	3.1329	3.1292	D(2,1,5,9)	-31.594	-31.737
R(2,9)	3.1329	3.1292	D(4,2,3,5)	0.0000	0.0000
R(3,4)	3.4336	3.3977	D(4,2,3,7)	56.286	56.614
R(3,8)	3.1329	3.1292	D(8,2,3,5)	-56.286	-56.614
R(3,9)	3.1329	3.1292	D(8,2,3,7)	0.0000	0.0000
R(4,6)	3.4336	3.3977	D(3,2,4,5)	0.0000	0.0000
R(4,8)	3.1329	3.1292	D(3,2,4,9)	-56.286	-56.614
R(5,6)	3.1329	3.1292	D(6,2,4,5)	56.286	56.614
R(5,7)	3.1329	3.1292	D(6,2,4,9)	0.0000	0.0000
R(6,7)	3.1329	3.1292	D(1,2,6,7)	19.915	20.2515
R(6,8)	3.1327	3.1250	D(4,2,6,7)	-37.717	-37.801
R(7,8)	3.1327	3.1250	D(1,2,8,9)	-19.915	-20.252
R(7,9)	3.1327	3.1250	D(3,2,8,9)	37.717	37.801
R(8,9)	3.1327	3.1250	D(2,3,5,4)	0.0000	0.0000
A(2,1,5)	102.62	101.33	D(2,3,5,9)	56.286	56.614
A(3,1,4)	102.62	101.33	D(6,3,5,4)	-56.286	-56.614
A(1,2,6)	107.38	108.33	D(6,3,5,9)	0.0000	0.0000
A(1,2,8)	107.38	108.33	D(1,3,6,8)	-19.915	-20.2515
A(3,2,4)	90.000	90.000	D(5,3,6,8)	37.717	37.801
A(3,2,8)	99.154	99.396	D(1,3,7,9)	19.915	20.252
A(4,2,6)	99.154	99.396	D(2,3,7,9)	-37.717	-37.801
A(1,3,6)	107.38	108.33	D(2,4,5,3)	0.0000	0.0000
A(1,3,7)	107.38	108.33	D(2,4,5,7)	-56.286	-56.614
A(2,3,5)	90.000	90.000	D(8,4,5,3)	56.286	56.614
A(2,3,7)	99.154	99.396	D(8,4,5,7)	0.0000	0.0000
A(5,3,6)	99.154	99.396	D(1,4,8,6)	19.915	20.252
A(1,4,8)	107.38	108.33	D(5,4,8,6)	-37.717	-37.8007

A(1,4,9)	107.38	108.33	D(1,4,9,7)	-19.915	-20.252
A(2,4,5)	90.000	90.000	D(2,4,9,7)	37.717	37.801
A(2,4,9)	99.154	99.396	D(1,5,7,6)	-19.915	-20.252
A(5,4,8)	99.154	99.396	D(4,5,7,6)	37.717	37.801
A(1,5,7)	107.38	108.33	D(1,5,9,8)	19.915	20.252
A(1,5,9)	107.38	108.33	D(3,5,9,8)	-37.717	-37.801
A(3,5,4)	90.000	90.000	D(2,6,7,5)	0.0000	0.0000
A(3,5,9)	99.154	99.396	D(2,6,7,9)	58.666	58.778
A(4,5,7)	99.154	99.396	D(8,6,7,5)	-58.666	-58.778
A(2,6,7)	105.96	105.57	D(8,6,7,9)	0.0000	0.0000
A(3,6,8)	105.96	105.57	D(3,6,8,4)	0.0000	0.0000
A(7,6,8)	90.000	90.000	D(3,6,8,9)	-58.666	-58.778
A(3,7,9)	105.96	105.57	D(7,6,8,4)	58.666	58.778
A(5,7,6)	105.96	105.57	D(7,6,8,9)	0.0000	0.0000
A(6,7,9)	90.000	90.000	D(3,7,9,4)	0.0000	0.0000
A(2,8,9)	105.96	105.50	D(3,7,9,8)	58.666	58.778
A(4,8,6)	105.96	105.50	D(6,7,9,4)	-58.666	-58.778
A(6,8,9)	90.000	90.000	D(6,7,9,8)	0.0000	0.0000
A(4,9,7)	105.96	105.57	D(2,8,9,5)	0.0000	0.0000
A(5,9,8)	105.96	105.57	D(2,8,9,7)	-58.666	-58.778
A(7,9,8)	90.000	90.000	D(6,8,9,5)	58.666	58.778
D(5,1,2,6)	-31.594	-31.737	D(6,8,9,7)	0.0000	0.0000

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

Sonra $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT metodu B3LYP fonksiyonu LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile titreşim dalgasayılarını bulduk. Tablo 4.10.a ve 4.10.b de DFT teori düzeyinde LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (% PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. DFT teori B3LYP düzeyinde LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamada küme nefes alma hareketi 128 cm^{-1} ve 139 cm^{-1} dalgasayısında bulunmuştur.

Tablo 4.10.a $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	Simetri türleri	PED(%)
$\delta^+v_{\text{üst}}$	8	B ₁	S2(61), S5(39)
$v_{\text{üst}}$	44	E	S2(63), S3(26)
$v_{\text{üst}}$	44	E	S2(62), S3(26)
$v_{\text{alt-üst}}$	68	A ₂	S3(100)
$v_{\text{üst}}$	79	E	S2(69), S5(30)
$v_{\text{üst}}$	83	E	S2(52), S3(27), S4 (16)
v_p	84	B ₂	S1(49), S3(27), S4(23)
v_{alt}	84	B ₁	S4(46), S3 (35), S1(10)
v_{alt}	84	A ₁	S4(46), S3(34), S1 (10)

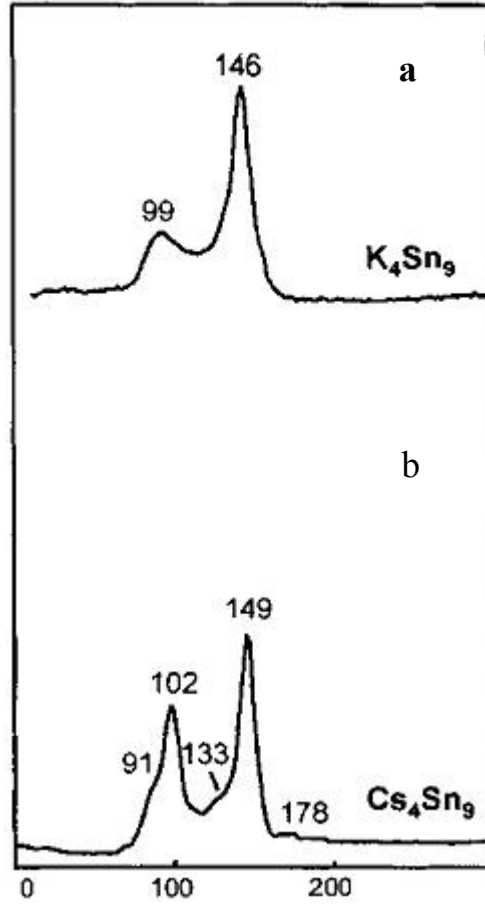
v_{alt}	91	B_2	S4(50), S1 (50)
$v_{alt-üst}$	92	E	S3(92)
$v_{alt-üst}$	92	E	S3(92)
v_{alt}	106	A_1	S4(80), S3 (11)
v_p	113	E	S1(80), S2 (17)
v_p	113	E	S1(80), S2 (17)
$v_{alt-üst}$	114	B_1	S3(86), S2 (13)
v_{nefes}	128	A_1	S3(39), S1 (35), S2 (19)
$v_{alt-üst}$	129	B_2	S3(60), S4(40)
$v_{alt-üst}$	130	E	S3(66), S4 (25)
$v_{alt-üst}$	130	E	S3(69), S4 (26)
v_p	135	A_1	S1(50), S3 (42)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, δ = Alt taban açılı bükülmesi+ üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi

Tablo4.10.b $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$v_h(\text{cm}^{-1})^b$	$v_d(\text{cm}^{-1})^c$	Simetri türleri	PED(%)
$\delta+v_{üst}$	25		B_1	S2(57), S5(41)
$v_{üst}$	54		E	S2(60),S3(25)
$v_{üst}$	54		E	S2(60), S3(24)
$v_{alt-üst}$	79		A_2	S3(100)
$v_{üst}$	85		E	S2(72), S5(28)
$v_{üst}$	88		E	S2(58), S3(24), S4(10)
v_p	96		B_2	S1(40), S4(34), S3(26)
v_{alt}	99		B_1	S4(58), S3(20), S1(16)
v_{alt}	99	99	A_1	S4(53), S3(18), S1(14), S5(10)
$v_{alt-üst}$	101		B_2	S3(86), S4(12)
$v_{alt-üst}$	101		E	S3(85), S4(11)
v_p	102		E	S1(67), S4(33)
v_{alt}	117		A_1	S4(83), S3(10)
v_p	127		E	S1(79), S2(19)
v_p	127		E	S1(78), S2(19)
$v_{alt-üst}$	129		B_1	S3(84), S2(15)
v_{nefes}	139	146	A_1	S3(49), S1(26), S2(18)
$v_{alt-üst}$	142		B_2	S3(59), S4(41)
$v_{alt-üst}$	145		E	S3(68), S4(25)
$v_{alt-üst}$	145		E	S3(67), S4(25)
v_p	150		A_1	S1(58), S3(35)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $v_d(\text{cm}^{-1})^c$ = K_4Sn_9 ' un deneysel dalgasayıları, δ = Alt taban açılı bükülmesi+ üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi



Şekil.4.6) a) K₄Sn₉ ve b) Cs₄Sn₉ 'nin deneysel raman spektrumları [26]

4.1.4. $[\text{Pb}_9]^{4-}$ Monomerinin Titreşim Spektrumunun İncelenmesi

$[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin geometrisini oluşturmak için başlangıç değeri olarak [27] literatürden bulduğumuz X-ışınımları metodu sonucu bulunan değerleri kullandık ve etilen diamin çözeltisi içindeki K_4Pb_9 numunesini sentezledik. Yapının optimize geometrisini DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanarak elde ettiğimiz sonuçlara göre $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin C_{4v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.11. optimize geometri parametrelerini verilmektedir.

Tablo 4.11. $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri
R(1,2)	3.1835	D(5,1,2,8)	31.713
R(1,3)	3.1835	D(4,1,3,6)	31.713
R(1,4)	3.1835	D(4,1,3,7)	-31.713
R(1,5)	3.1835	D(3,1,4,8)	-31.713
R(2,3)	3.4900	D(3,1,4,9)	31.713
R(2,4)	3.4900	D(2,1,5,7)	31.713
R(2,6)	3.2048	D(2,1,5,9)	-31.713
R(2,8)	3.2048	D(4,2,3,5)	0.0000
R(3,5)	3.4900	D(4,2,3,7)	56.509
R(3,6)	3.2048	D(8,2,3,5)	-56.509
R(3,7)	3.2048	D(8,2,3,7)	0.0000
R(4,5)	3.4900	D(3,2,4,5)	0.0000
R(4,8)	3.2048	D(3,2,4,9)	-56.509
R(4,9)	3.2048	D(6,2,4,5)	56.509
R(5,7)	3.2048	D(6,2,4,9)	0.0000
R(5,9)	3.2048	D(1,2,6,7)	20.177
R(6,7)	3.2030	D(4,2,6,7)	-37.771
R(6,8)	3.2030	D(1,2,8,9)	-20.177
R(7,9)	3.2030	D(3,2,8,9)	37.771
R(8,9)	3.2030	D(2,3,5,4)	0.0000
A(2,1,5)	101.64	D(2,3,5,9)	56.509
A(3,1,4)	101.64	D(6,3,5,4)	-56.509
A(1,2,6)	108.08	D(6,3,5,9)	0.0000
A(1,2,8)	108.08	D(1,3,6,8)	-20.177
A(3,2,4)	90.000	D(5,3,6,8)	37.771
A(3,2,8)	99.335	D(1,3,7,9)	20.177
A(4,2,6)	99.335	D(2,3,7,9)	-37.771
A(1,3,6)	108.08	D(2,4,5,3)	0.0000
A(1,3,7)	108.08	D(2,4,5,7)	-56.509
A(2,3,5)	90.000	D(8,4,5,3)	56.509
A(2,3,7)	99.335	D(8,4,5,7)	0.0000
A(5,3,6)	99.335	D(1,4,8,6)	20.177
A(1,4,8)	108.08	D(5,4,8,6)	-37.771
A(1,4,9)	108.08	D(1,4,9,7)	-20.177

A(2,4,5)	90.000	D(2,4,9,7)	37.771
A(2,4,9)	99.335	D(1,5,7,6)	-20.177
A(5,4,8)	99.335	D(4,5,7,6)	37.771
A(1,5,7)	108.08	D(1,5,9,8)	20.177
A(1,5,9)	108.08	D(3,5,9,8)	-37.771
A(3,5,4)	90.000	D(2,6,7,5)	0.0000
A(3,5,9)	99.335	D(2,6,7,9)	58.732
A(4,5,7)	99.335	D(8,6,7,5)	-58.732
A(2,6,7)	105.68	D(8,6,7,9)	0.0000
A(3,6,8)	105.68	D(3,6,8,4)	0.0000
A(7,6,8)	90.000	D(3,6,8,9)	-58.732
A(3,7,9)	105.68	D(7,6,8,4)	58.732
A(5,7,6)	105.68	D(7,6,8,9)	0.0000
A(6,7,9)	90.000	D(3,7,9,4)	0.0000
A(2,8,9)	105.68	D(3,7,9,8)	58.732
A(4,8,6)	105.68	D(6,7,9,4)	-58.732
A(6,8,9)	90.000	D(6,7,9,8)	0.0000
A(4,9,7)	105.68	D(2,8,9,5)	0.0000
A(5,9,8)	105.68	D(2,8,9,7)	-58.732
A(7,9,8)	90.000	D(6,8,9,5)	58.732
D(5,1,2,6)	-31.713	D(6,8,9,7)	0.0000

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

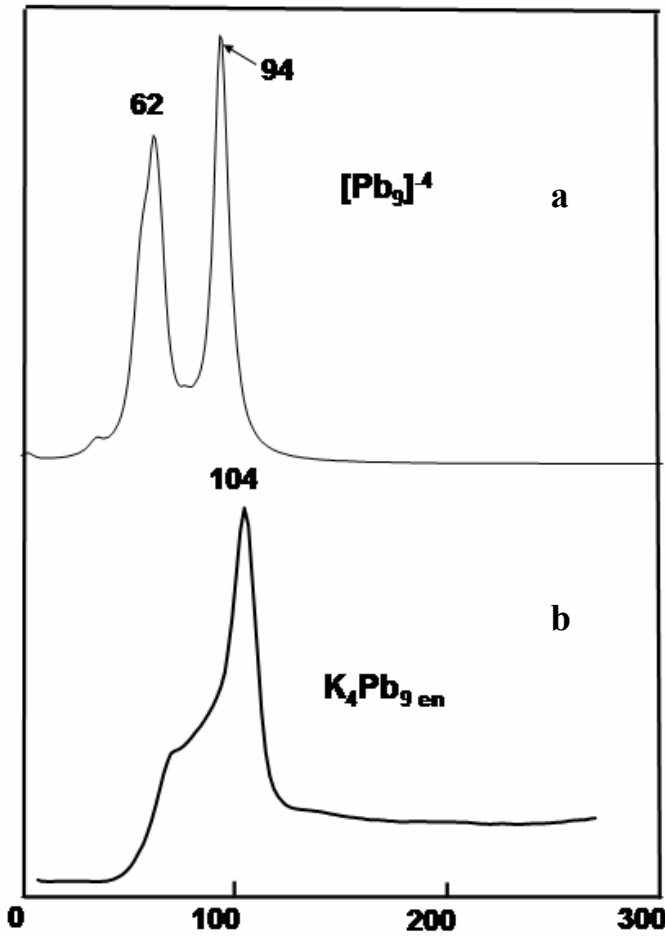
Sonra $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin DFT metodu B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti ile titreşim dalgasayılarını bulduk. Tablo 4.12’de LANL2DZ baz seti ile yapılan hesaplardan elde edilen dalgasayıları, deneysel dalga sayıları, titreşim kipleri ve PED dağılımları verilmektedir. Bu küme anyonuna ait nefes alma hareketini teorik olarak 94 cm^{-1} deneysel 104 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde bulduk. Etilen diamin çözeltisi içindeki K_4Pb_9 bileşiğinin deneysel ve $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin teorik Raman spektrumunu şekil 4.7’ de verilmektedir.

Tablo 4.12 $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\delta^+v_{\text{üst}}$	3	B_1	S2 (60), S5(39)
$v_{\text{üst}}$	35	E	S2 (65), S3(25)
$v_{\text{üst}}$	35	E	S2 (65), S3(24)
$v_{\text{alt-üst}}$	52	A_2	S3 (100)
$v_{\text{üst}}$	55	E	S2 (74), S5(25)
$v_{\text{üst}}$	57	E	S2 (56), S3(24), S1 (10)
v_{alt}	62	B_2	S4 (56), S3(20), S1 (14)
v_{alt}	62	B_1	S4 (56), S3(20), S1 (14)

v_{alt}	62	A_1	S_4 (42), S_3 (31), S_1 (27)
v_p	63	B_2	S_1 (81), S_4 (19)
$v_{alt-üst}$	65	E	S_3 (85), S_4 (13)
$v_{alt-üst}$	65	E	S_3 (84), S_4 (13)
v_{alt}	77	A_1	S_4 (83), S_3 (10)
$v_{alt-üst}$	82	E	S_3 (84), S_2 (16)
v_p	82	E	S_1 (81), S_2 (16)
v_p	82	B_1	S_1 (81), S_2 (16)
v_{nefes}	94	A_1	S_1 (39), S_3 (35), S_2 (21)
$v_{alt-üst}$	94	B_2	S_3 (59), S_4 (41)
$v_{alt-üst}$	95	E	S_3 (70), S_4 (26)
$v_{alt-üst}$	95	E	S_3 (67), S_4 (25)
$v_{alt-üst}$	99	A_1	S_3 (47), S_1 (45)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu LANL2DZ baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, δ = Alt taban açılı bükülmesi, $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi



Şekil 4.7 : a) $[\text{Pb}_9]^{4-}$ monomerinin teorik Raman spektrumunu ve b) etilen diamin çözeltisi içindeki K_4Pb_9 bileşiğinin deneysel Raman spektrumu

4.2. $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ VE $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ OLİGAMERLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

4.2.1. $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi

$[\text{M}_6(\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)](\text{DMF})_{12}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ DMF= N,N- dimethylformamide) bileşiğini [28] Fassler ve arkadaşlarının sentezleme metoduna göre sentezledik $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamerinin teorik hesaplamaları için X-ray sonuçlarını [28] başlangıç geometrik parametreler olarak kullandık. DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz setide hesaplama yaparak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre oligamer yapının C_{2h} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.13'te yapının optimize geometri parametrelerini verilmektedir. Şekil 4.8.' de yapıya ait geometri verilmektedir.

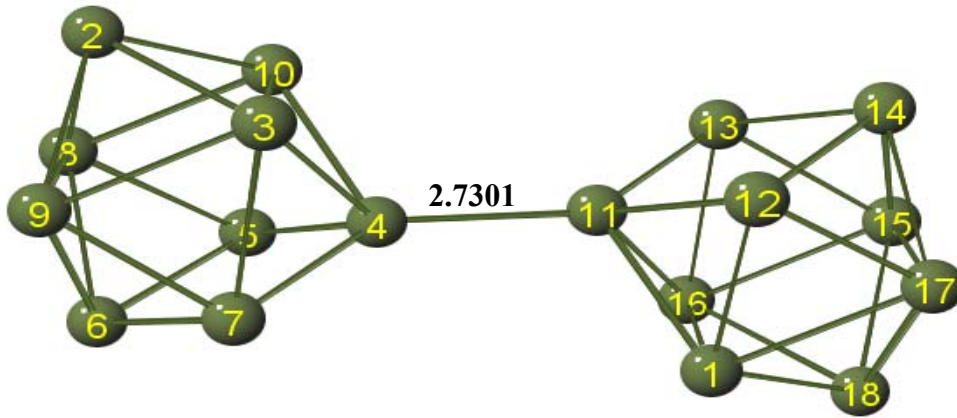
Tablo 4.13 $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri
R(1,11)	2.7609	A(4,11,13)	130.10	D(3,4,11,16)	180.00
R(1,12)	2.7825	A(4,11,16)	114.58	D(5,4,11,1)	-107.26
R(1,16)	2.9626	A(12,11,13)	92.717	D(5,4,11,12)	180.00
R(1,17)	2.8772	A(12,11,16)	107.60	D(5,4,11,13)	37.801
R(1,18)	2.6988	A(1,12,14)	104.07	D(5,4,11,16)	-34.943
R(2,3)	2.6988	A(11,12,14)	88.651	D(7,4,11,1)	34.943
R(2,8)	2.6975	A(11,12,17)	104.15	D(7,4,11,12)	-37.801
R(2,9)	2.6975	A(11,13,14)	88.651	D(7,4,11,13)	180.00
R(2,10)	2.6988	A(11,13,15)	104.15	D(7,4,11,16)	107.26
R(3,4)	2.7609	A(14,13,16)	104.07	D(10,4,11,1)	180.00
R(3,7)	2.7825	A(12,14,13)	89.937	D(10,4,11,12)	107.26
R(3,9)	2.8772	A(12,14,15)	105.95	D(10,4,11,13)	-34.943
R(3,10)	2.9626	A(13,14,17)	105.95	D(10,4,11,16)	-107.69
R(4,5)	2.6638	A(13,15,17)	98.721	D(4,5,6,7)	-1.5677
R(4,7)	2.6638	A(13,15,18)	111.23	D(4,5,6,9)	56.207
R(4,10)	2.7609	A(14,15,16)	101.58	D(10,5,6,7)	-61.048
R(4,11)	2.7301	A(14,15,18)	107.97	D(10,5,6,9)	-3.2734
R(5,6)	2.7277	A(16,15,17)	89.244	D(4,5,8,2)	19.050
R(5,8)	2.6938	A(1,16,13)	99.232	D(4,5,8,9)	-37.466
R(5,10)	2.7825	A(1,16,15)	90.756	D(6,5,10,2)	-19.015
R(6,7)	2.7277	A(11,16,15)	97.086	D(6,5,10,3)	38.844
R(6,8)	2.7281	A(11,16,18)	107.53	D(5,6,7,3)	61.048
R(6,9)	2.7281	A(13,16,18)	108.52	D(5,6,7,4)	1.5677
R(7,9)	2.6938	A(1,17,14)	101.58	D(8,6,7,3)	3.2734
R(8,9)	3.0386	A(1,17,15)	89.244	D(8,6,7,4)	-56.207
R(8,10)	2.8772	A(12,17,15)	98.720	D(7,6,8,2)	-24.586
R(11,12)	2.6638	A(12,17,18)	111.23	D(7,6,8,10)	35.059
R(11,13)	2.6638	A(14,17,18)	107.97	D(5,6,9,2)	24.586

R(11,16)	2.7609	A(1,18,15)	100.77	D(5,6,9,3)	-35.059
R(12,14)	2.7277	A(16,18,17)	100.77	D(4,7,9,2)	-19.050
R(12,17)	2.6938	D(17,1,11,4)	-166.72	D(4,7,9,8)	37.466
R(13,14)	2.7277	D(17,1,11,13)	40.641	D(5,8,9,3)	59.293
R(13,15)	2.6938	D(18,1,11,4)	134.92	D(5,8,9,7)	0.0000
R(13,16)	2.7825	D(18,1,11,13)	-17.722	D(10,8,9,3)	0.0000
R(14,15)	2.7281	D(16,1,12,14)	-38.844	D(10,8,9,7)	-59.293
R(14,17)	2.7281	D(18,1,12,14)	19.015	D(6,8,10,3)	-55.164
R(15,16)	2.8772	D(12,1,16,13)	0.0000	D(6,8,10,4)	2.2162
R(15,17)	3.0386	D(12,1,16,15)	56.465	D(9,8,10,3)	0.0000
R(15,18)	2.6975	D(17,1,16,13)	-56.465	D(9,8,10,4)	57.380
R(16,18)	2.6988	D(17,1,16,15)	0.0000	D(4,11,12,14)	-153.61
R(17,18)	2.6975	D(11,1,17,14)	-2.2162	D(4,11,12,17)	147.39
A(11,1,17)	97.086	D(11,1,17,15)	-57.380	D(13,11,12,14)	-1.6072
A(11,1,18)	107.53	D(16,1,17,14)	55.164	D(13,11,12,17)	-60.599
A(12,1,16)	99.232	D(16,1,17,15)	0.0000	D(16,11,12,14)	59.507
A(12,1,18)	108.52	D(11,1,18,15)	27.576	D(16,11,12,17)	0.5158
A(16,1,17)	90.756	D(12,1,18,15)	-33.120	D(1,11,13,14)	-59.507
A(3,2,8)	100.77	D(8,2,3,4)	27.576	D(1,11,13,15)	-0.5158
A(9,2,10)	100.77	D(8,2,3,7)	-33.120	D(4,11,13,14)	153.61
A(2,3,4)	107.53	D(3,2,8,5)	-29.233	D(4,11,13,15)	-147.39
A(2,3,7)	108.52	D(3,2,8,6)	35.236	D(12,11,13,14)	1.6072
A(4,3,9)	97.090	D(10,2,9,6)	-35.236	D(12,11,13,15)	60.599
A(7,3,10)	99.230	D(10,2,9,7)	29.233	D(4,11,16,15)	166.72
A(9,3,10)	90.760	D(9,2,10,4)	-27.576	D(4,11,16,18)	-134.92
A(3,4,5)	107.59	D(9,2,10,5)	33.120	D(12,11,16,15)	-40.641
A(3,4,11)	114.58	D(2,3,4,5)	-17.722	D(12,11,16,18)	17.722
A(5,4,7)	92.717	D(2,3,4,11)	134.92	D(1,12,14,13)	61.048
A(5,4,11)	130.10	D(9,3,4,5)	40.641	D(1,12,14,15)	3.2734
A(7,4,10)	107.59	D(9,3,4,11)	-166.72	D(11,12,14,13)	1.5677
A(7,4,11)	130.10	D(2,3,7,6)	19.015	D(11,12,14,15)	-56.207
A(10,4,11)	114.58	D(10,3,7,6)	-38.844	D(11,12,17,15)	37.466
A(4,5,6)	88.651	D(4,3,9,6)	-2.2162	D(11,12,17,18)	-19.050
A(4,5,8)	104.15	D(4,3,9,8)	-57.380	D(11,13,14,12)	-1.5677
A(6,5,10)	104.07	D(10,3,9,6)	55.164	D(11,13,14,17)	56.207
A(5,6,7)	89.937	D(10,3,9,8)	0.0000	D(16,13,14,12)	-61.048
A(5,6,9)	105.95	D(7,3,10,5)	0.0000	D(16,13,14,17)	-3.2734
A(7,6,8)	105.95	D(7,3,10,8)	56.465	D(11,13,15,17)	-37.466
A(3,7,6)	104.07	D(9,3,10,5)	-56.465	D(11,13,15,18)	19.050
A(4,7,6)	88.651	D(9,3,10,8)	0.0000	D(14,13,16,1)	38.844
A(4,7,9)	104.15	D(3,4,5,6)	-59.507	D(14,13,16,18)	-19.015
A(2,8,5)	111.23	D(3,4,5,8)	-0.5158	D(12,14,15,16)	35.059
A(2,8,6)	107.97	D(7,4,5,6)	1.6072	D(12,14,15,18)	-24.586
A(5,8,9)	98.721	D(7,4,5,8)	60.599	D(13,14,17,1)	-35.059
A(6,8,10)	101.58	D(11,4,5,6)	153.61	D(13,14,17,18)	24.586
A(9,8,10)	89.244	D(11,4,5,8)	-147.39	D(14,15,16,1)	-55.164
A(2,9,6)	107.97	D(5,4,7,6)	-1.6072	D(14,15,16,11)	2.2162
A(2,9,7)	111.23	D(5,4,7,9)	-60.599	D(17,15,16,1)	0.0000
A(3,9,6)	101.58	D(10,4,7,6)	59.507	D(17,15,16,11)	57.380
A(3,9,8)	89.244	D(10,4,7,9)	0.5158	D(13,15,17,1)	59.293
A(7,9,8)	98.721	D(11,4,7,6)	-153.61	D(13,15,17,12)	0.0000
A(2,10,4)	107.53	D(11,4,7,9)	147.39	D(16,15,17,1)	0.0000
A(2,10,5)	108.52	D(7,4,10,2)	17.722	D(16,15,17,12)	-59.293
A(3,10,5)	99.232	D(7,4,10,8)	-40.641	D(13,15,18,1)	-29.233
A(3,10,8)	90.756	D(11,4,10,2)	-134.92	D(14,15,18,1)	35.236

A(4,10,8)	97.086	D(11,4,10,8)	166.72	D(11,16,18,17)	-27.576
A(1,11,4)	114.58	D(3,4,11,1)	107.69	D(13,16,18,17)	33.120
A(1,11,13)	107.59	D(3,4,11,12)	34.943	D(12,17,18,16)	29.233
A(4,11,12)	130.10	D(3,4,11,13)	-107.256	D(14,17,18,16)	-35.236

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)



Şekil 4.8: $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ dimer yapısı

Sonra $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ dimer yapısının aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgasayılarını bulduk. Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}} = 11A_u + 14A_g + 13B_u + 10B_g$$

şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_u ve B_u simetri türlerine sahip titreşim kipleri kırmızı-altı aktiftir. A_g ve B_g simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece Raman aktiftir. Oligomer yapıyı monomerden ayıran en belirgin faktörün kümeler arası bağ ve bağların oluşmasıdır. Bu nedenle kümeler arası bağların titreşim dalgasayılarının hesaplanarak tanımlanması, cluster türlerini karakterizasyonuna önemli bir katkıda bulunabilir. 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda 232 cm^{-1} dalgasayısında A_g simetri türünde monomerler arası bağ gerilmesi ve 210 cm^{-1} dalgasayısında A_g ve B_u simetri türünde monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi bulunmuştur. Aynı fazda (In-phase) titreşim A_g simetrisinde, zıt fazda (out-of-phase) titreşim ise B_u simetrisinde görülmüştür. Deneysel

olarak $[\text{Rb}_6 (\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)] (\text{DMF})_{12}$ bileşiğinin Raman spektrumunda sırasıyla $267/221 \text{ cm}^{-1}$ monomerler arası bağ gerilmesi ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi bulunmuştur. $[\text{K}_6(\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)] (\text{DMF})_{12}$ için ise $270/221 \text{ cm}^{-1}$ 'de monomerler arası bağ gerilmesi ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi görülmüştür. Tablo 4.14 de DFT/B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (PED), titreşim kipleri ve deneysel dalgasayıları verilmektedir. Yapının PED dağılımını hesaplamak için kullandığımız iç koordinatlar aşağıda verilmektedir. Ayrıca $[\text{M}_6 (\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)] (\text{DMF})_{12}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) ve $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18}$ bileşiklerinin $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamerinin teorik Raman spektrumları şekil 4.9'da verilmektedir.

$[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapının iç koordinatları

Üst piramidin bağları=S1:Ge15-Ge18,Ge16-Ge18,Ge17-Ge18,Ge1-Ge18,Ge2-Ge3,Ge2-Ge8,Ge2-Ge9,Ge2-Ge10.

Üst dörtgen = S2:Ge3-Ge9,Ge3-Ge10,Ge8-Ge9,Ge8-Ge10,Ge1-Ge16,Ge1-Ge17,Ge15-Ge16,Ge15-Ge17.

Alt ve üst dörtgeni birleştiren bağlar=S3:Ge1-Ge11,Ge1-Ge12,Ge11-Ge16,Ge13-Ge16,Ge13-Ge15,Ge14-Ge15,Ge14-Ge17,Ge12-Ge17,Ge3-Ge4,Ge3-Ge7,Ge6-Ge9,Ge7-Ge9,Ge6-Ge8,Ge5-Ge8,Ge4-Ge10,Ge5-Ge10.

Alt dörtgen = S4:Ge4-Ge5,Ge4-Ge7,Ge5-Ge6,Ge6-Ge7,Ge11-Ge12,Ge11-Ge13,Ge12-Ge14,Ge13-Ge14.

Monomerler arasındaki bağ= S5: Ge4-Ge11

Monomerlerin alt taban açılar =S6: Ge5-Ge6-Ge7,S7: Ge13-Ge14-Ge12.

Diger açılar =

S8: Ge3-Ge4-Ge11.

S9: Ge7-Ge4-Ge11.

S10: Ge16-Ge11-Ge4.

S11: Ge13-Ge11-Ge4.

Monomerler arasındaki bağıdaki torsion =S12/

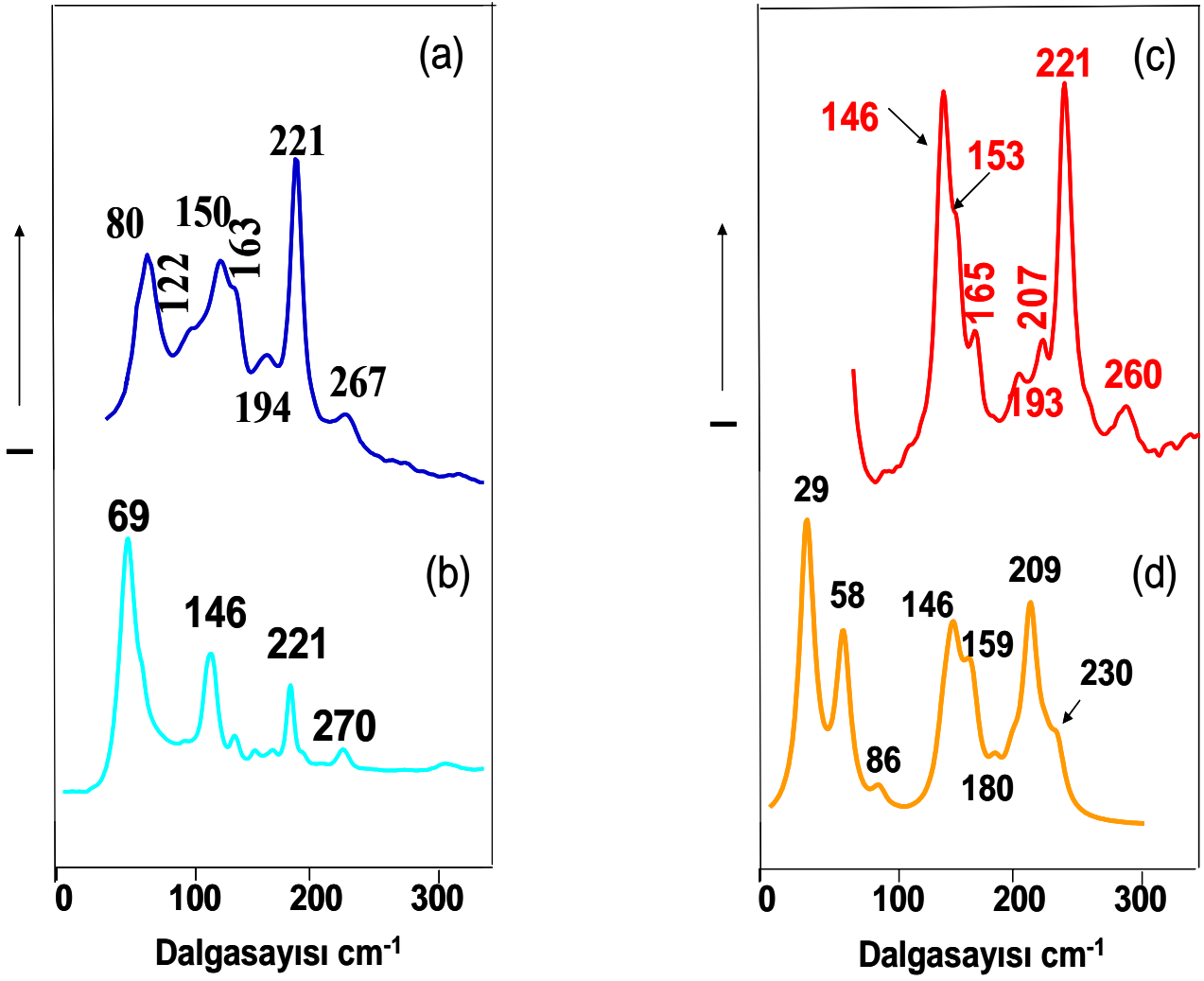
Ge3-Ge4-Ge11-Ge1, Ge5-Ge4-Ge11-Ge1, Ge7-Ge4-Ge11-Ge1, Ge10-Ge4-Ge11-Ge1,
 Ge3-Ge4-Ge11-Ge12, Ge5-Ge4-Ge11-Ge12, Ge7-Ge4-Ge11-Ge12, Ge10-Ge4-Ge11-Ge12, Ge3-
 Ge4-Ge11-Ge13, Ge5-Ge4-Ge11-Ge13, Ge7-Ge4-Ge11-Ge13, Ge10-Ge4-Ge11-Ge13, Ge3-Ge4-
 Ge11-Ge16, Ge5-Ge4-Ge11-Ge16, Ge7-Ge4-Ge11-Ge16,
 Ge10-Ge4-Ge11-Ge16.

Tablo 4.14. $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED \geq 10)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^e$	Simetri türleri	PED(%) \geq 10
torsion	3				A _u	S12(99)
torsion+v _{üst}	22				B _u	S2(21),S12(18),S3(13),S4(11)
torsion+ δ	22				A _u	S12(28),S11(24),S9(24)
ν_{inter}	29				A _g	S5(56),S3(19),S4(17)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	37				A _g	S2(44),S3(16),S7(12),S6(12)
δ	46				B _g	S11(25),S9(25),S4(16),S3(10)
$\nu_{\text{üst}} + \delta_{\text{alt}}$	48				B _u	S2(37),S7(17),S6(17),S12(17)
torsion+v _{üst}	58				A _g	S12(31), S2(25), S6 (13), S7(13)
$\nu_{\text{üst}}$	86				B _u	S2(62),S3(25)
$\nu_{\text{üst}}$	88				A _g	S2(57),S3(21),S12(10)
$\nu_{\text{üst}}$	102				B _g	S2(49),S3(26),S1(14),S4(11)
$\nu_{\text{üst}}$	102				A _u	S2(47),S3(26),S1(13),S4(11)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	113				A _u	S3(94)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	116				B _g	S3(85)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	135				B _u	S3(43),S2(30)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	137				B _u	S2(43),S3(23),S4(22)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	140				A _g	S2(37),S3(28),S4(25)
ν_p	145				A _u	S1(65),S3(22),S4(11)
ν_p	146				B _g	S1(61),S3(26),S4(12)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt}}$	146				A _g	S2(24),S4(23),S3(20),S6(11),S7(11)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	146				B _u	S4(43),S3(32)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	150				A _u	S4(47),S3(25),S1(18)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	150				A _g	S3(48),S4(31),S2(14)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	150				B _g	S4(44),S3(25),S1(22)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	152				B _u	S3(61),S2(23)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	157				A _u	S3(72),S4(21)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	159				B _g	S3(69),S4(18)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	163				A _u	S3(39),S1(30),S4(29)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	163				A _g	S3(38),S4(23),S2(16),S1(13)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	163				B _g	S3(42),S1(30),S4(27)
ν_{alt}	176				B _u	S4(53),S1(17),S2(16),S3(12)
ν_p	180				A _g	S1(72),S2(15)

ν_p	185	194		B_u	S1(68),S2(16)
$\nu_{alt-üst}$	193			B_u	S3(77),S2(16)
ν_p	195			A_u	S1(64),S2(33)
$\nu_{alt-üst}$	195			A_g	S3(71),S2(18)
ν_p	195			B_g	S1(63),S2(34)
$\nu_{alt-üst}$	197			A_g	S3(46),S4(18),S2(14),S1(10)
$\nu_{alt-üst}$	203			B_u	S3(68),S4(15),S2(13)
ν_{nefes}	209	221	221	A_g	S3(48),S1(22),S2(19),S4(10)
ν_{nefes}	209			B_u	S3(49),S1(22),S2(15),S4(12)
$\nu_{alt-üst}$	212			A_u	S3(64),S4(34)
$\nu_{alt-üst}$	213			B_g	S3(68),S4(28)
$\nu_p + \nu_{alt-üst}$	220			A_u	S3(58),S4(37)
$\nu_p + \nu_{alt-üst}$	222			A_g	S1(44),S3(32),S4(10)
$\nu_p + \nu_{alt-üst}$	224			B_u	S1(60),S3(27)
ν_{inter}	230	267	270	A_g	S4(33),S3(30),S1(17),S5(16)
$\nu_{alt} + \nu_{alt-üst}$	234			B_g	S3(45),S4(43)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_i(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = [Rb₆ (Ge₉-Ge₉)] (DMF)₁₂ bileşiğinin deneysel dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = [K₆ (Ge₉-Ge₉)] (DMF)₁₂ bileşiğinin deneysel dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^e$ = Cs₆Ge₁₈ bileşiğinin deneysel dalgasayıları, δ_{alt} = Monomerlerin alt taban açılı bükülmesi, δ =Açılı bükülmesi $\nu_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $\nu_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, ν_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, ν_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, ν_{nefes} = Nefes alma hareketi, ν_{inter} =Monomerler arası bağ gerilmesi



Şekil 4.9: a) $[\text{Rb}_6(\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)](\text{DMF})_{12}$, b) $[\text{K}_6(\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)](\text{DMF})_{12}$, c) $\text{Cs}_6\text{Ge}_{18}$ bileşiklerinin deneysel Raman spektrumları ve d) $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$ oligamerinin teorik Raman spektrumu

4.2.2. $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi

$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapıyı sentezlemek için [29] sentezleme metodunu kullandık. Sentezlediğimiz yapının x ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametrelerini başlangıç değeri olarak kullandık DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre oligamer yapının C_{2v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.15'te yapının optimize geometrik parametreleri verilmektedir. Şekil 4.10' da yapıya ait geometri görülmektedir.

Tablo 4.15 $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri	Tanımlı	Değeri
R(1,2)	2.6296	D(7,1,3,9)	0.3921	D(11,10,13,18)	58.055
R(1,3)	2.8071	D(14,1,3,8)	117.00	D(12,10,13,17)	-51.331
R(1,4)	2.6879	D(14,1,3,9)	173.28	D(12,10,13,18)	6.7241
R(1,5)	2.5949	D(5,1,4,6)	-53.384	D(4,10,14,1)	0.0000
R(1,7)	3.1403	D(5,1,4,8)	0.0000	D(4,10,14,16)	-176.33
R(1,14)	2.6417	D(5,1,4,10)	140.58	D(4,10,14,18)	132.32
R(2,4)	2.6296	D(7,1,4,6)	0.0000	D(11,10,14,1)	176.33
R(2,6)	2.7350	D(7,1,4,8)	53.384	D(11,10,14,16)	0.0000
R(2,7)	2.7350	D(7,1,4,10)	-166.04	D(11,10,14,18)	-51.352
R(3,4)	2.8071	D(14,1,4,6)	166.04	D(15,10,14,1)	-132.32
R(3,5)	2.7477	D(14,1,4,8)	-140.58	D(15,10,14,16)	51.352
R(3,8)	2.7477	D(14,1,4,10)	0.0000	D(15,10,14,18)	0.0000
R(3,9)	2.8714	D(2,1,5,9)	-46.462	D(4,10,15,17)	-124.74
R(4,6)	3.1403	D(4,1,5,9)	17.348	D(12,10,15,17)	46.874
R(4,8)	2.5949	D(14,1,5,9)	130.30	D(14,10,15,17)	-17.093
R(4,10)	2.6417	D(3,1,7,6)	61.390	D(13,10,22,19)	-122.50
R(5,7)	2.7420	D(3,1,7,9)	-0.4000	D(13,10,22,23)	-61.573
R(5,9)	2.6983	D(4,1,7,6)	0.0000	D(13,10,22,24)	178.96
R(6,7)	2.6581	D(4,1,7,9)	-61.790	D(13,10,22,27)	-5.7322
R(6,8)	2.7420	D(2,1,16,11)	55.841	D(14,10,22,19)	-60.927
R(6,9)	2.8304	D(2,1,16,17)	-5.7322	D(14,10,22,23)	0.0000
R(7,9)	2.8304	D(3,1,16,11)	-60.927	D(14,10,22,24)	-119.46
R(8,9)	2.6983	D(3,1,16,17)	-122.50	D(14,10,22,27)	55.841
R(10,11)	3.1238	D(4,1,16,11)	0.0000	D(13,10,26,20)	-123.46
R(10,12)	2.6902	D(4,1,16,17)	-61.573	D(13,10,26,25)	-61.469
R(10,13)	2.8131	D(5,1,16,11)	-119.46	D(14,10,26,20)	-61.993
R(10,14)	2.6775	D(5,1,16,17)	178.96	D(14,10,26,25)	0.0000
R(10,15)	2.6661	D(2,1,23,19)	116.48	D(15,11,12,14)	42.568
R(11,12)	2.6902	D(2,1,23,21)	174.14	D(17,11,12,14)	-20.237
R(11,15)	2.6661	D(2,1,23,22)	55.415	D(22,11,12,14)	-129.71
R(11,16)	2.6775	D(2,1,23,27)	0.0000	D(12,11,15,13)	-46.874
R(11,17)	2.8131	D(3,1,23,19)	0.0000	D(16,11,15,13)	17.093
R(11,22)	2.6417	D(3,1,23,21)	57.656	D(22,11,15,13)	124.74

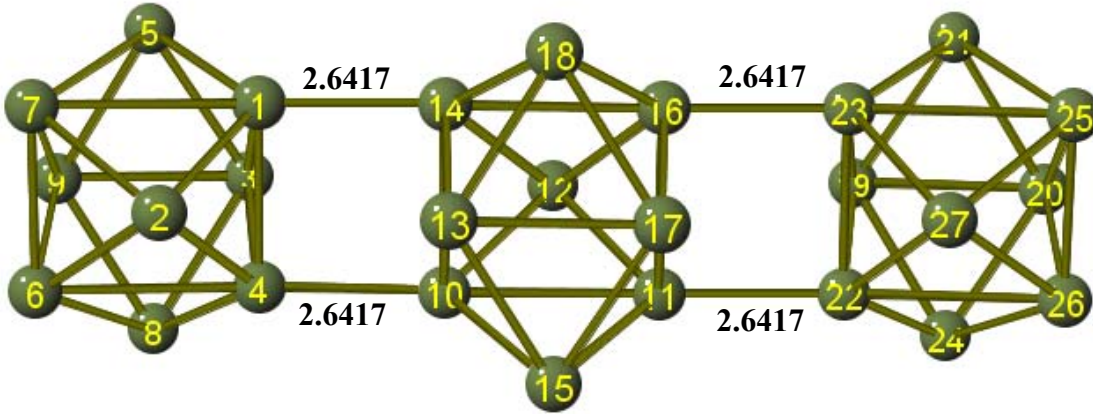
R(12,14)	2.6902	D(3,1,23,22)	-61.0648	D(10,11,16,14)	0.0000
R(12,16)	2.6902	D(3,1,23,27)	-116.480	D(10,11,16,18)	51.3516
R(13,14)	2.8131	D(4,1,23,19)	61.0648	D(10,11,16,23)	-176.326
R(13,15)	2.7240	D(4,1,23,21)	118.721	D(15,11,16,14)	-51.3516
R(13,17)	2.8518	D(4,1,23,22)	0.0000	D(15,11,16,18)	0.
R(13,18)	2.7240	D(4,1,23,27)	-55.415	D(15,11,16,23)	132.3224
R(14,16)	3.1238	D(5,1,23,19)	-57.656	D(22,11,16,14)	176.326
R(14,18)	2.6661	D(5,1,23,21)	0.0000	D(22,11,16,18)	-132.3224
R(15,17)	2.7240	D(5,1,23,22)	-118.72	D(22,11,16,23)	0.
R(16,17)	2.8131	D(5,1,23,27)	-174.1365	D(10,11,17,13)	0.
R(16,18)	2.6661	D(2,1,25,20)	118.1033	D(10,11,17,18)	-58.0547
R(16,23)	2.6417	D(2,1,25,26)	56.1097	D(12,11,17,13)	51.3306
R(17,18)	2.7240	D(3,1,25,20)	1.1683	D(12,11,17,18)	-6.7241
R(19,20)	2.8714	D(3,1,25,26)	-60.8252	D(22,11,17,13)	178.3403
R(19,21)	2.7477	D(4,1,25,20)	61.9935	D(22,11,17,18)	120.2856
R(19,22)	2.8071	D(4,1,25,26)	0.0000	D(12,11,22,19)	-6.8617
R(19,23)	2.8071	D(5,1,25,20)	-58.004	D(12,11,22,23)	53.8715
R(19,24)	2.7477	D(5,1,25,26)	-120.00	D(12,11,22,24)	-66.5479
R(20,21)	2.6983	D(1,4,11,16)	0.0000	D(12,11,22,27)	110.1772
R(20,24)	2.6983	D(1,4,11,17)	61.5732	D(15,11,22,19)	-177.3641
R(20,25)	2.8304	D(2,4,11,16)	-55.8411	D(15,11,22,23)	-116.6309
R(20,26)	2.8304	D(2,4,11,17)	5.7322	D(15,11,22,24)	122.9497
R(21,23)	2.5949	D(3,4,11,16)	60.9274	D(15,11,22,27)	-60.3252
R(21,25)	2.7420	D(3,4,11,17)	122.5007	D(16,11,22,19)	-60.7332
R(22,23)	2.6879	D(8,4,11,16)	119.4643	D(16,11,22,23)	0.
R(22,24)	2.5949	D(8,4,11,17)	-178.9625	D(16,11,22,24)	-120.4194
R(22,26)	3.1403	D(1,4,22,19)	-61.0648	D(16,11,22,27)	56.3057
R(22,27)	2.6296	D(1,4,22,23)	0.	D(17,11,22,19)	-122.1549
R(23,25)	3.1403	D(1,4,22,24)	-118.721	D(17,11,22,23)	-61.4217
R(23,27)	2.6296	D(1,4,22,27)	55.4154	D(17,11,22,24)	178.1589
R(24,26)	2.7420	D(2,4,22,19)	-116.4802	D(17,11,22,27)	-5.116
R(25,26)	2.6581	D(2,4,22,23)	-55.4154	D(12,11,26,20)	-11.5691
R(25,27)	2.7350	D(2,4,22,24)	-174.1365	D(12,11,26,25)	50.4225
R(26,27)	2.7350	D(2,4,22,27)	0.	D(15,11,26,20)	-176.142
A(2,1,3)	109.55	D(3,4,22,19)	0.	D(15,11,26,25)	-114.1504
A(2,1,5)	110.86	D(3,4,22,23)	61.0648	D(16,11,26,20)	-61.9916
A(2,1,14)	112.69	D(3,4,22,24)	-57.6562	D(16,11,26,25)	0.
A(3,1,7)	90.604	D(3,4,22,27)	116.4802	D(17,11,26,20)	-123.5727
A(3,1,14)	101.44	D(8,4,22,19)	57.6562	D(17,11,26,25)	-61.5811
A(4,1,5)	110.53	D(8,4,22,23)	118.721	D(11,12,14,1)	-129.7078
A(4,1,7)	89.729	D(8,4,22,24)	0.	D(11,12,14,13)	-20.237
A(4,1,14)	89.887	D(8,4,22,27)	174.1365	D(11,12,14,18)	42.5683
A(5,1,14)	136.40	D(1,4,26,20)	-61.9935	D(10,12,16,17)	20.237
A(1,2,6)	100.46	D(1,4,26,25)	0.	D(10,12,16,18)	-42.5683
A(4,2,7)	100.46	D(2,4,26,20)	-118.1033	D(10,12,16,23)	129.7078
A(1,3,8)	102.81	D(2,4,26,25)	-56.1097	D(15,13,14,1)	120.2856
A(1,3,9)	89.549	D(3,4,26,20)	-1.1683	D(15,13,14,12)	-6.7241
A(4,3,5)	102.81	D(3,4,26,25)	60.8252	D(15,13,14,16)	-58.0547
A(4,3,9)	89.549	D(8,4,26,20)	58.0037	D(17,13,14,1)	178.3403
A(5,3,8)	110.22	D(8,4,26,25)	119.9972	D(17,13,14,12)	51.3306
A(1,4,6)	89.729	D(7,6,10,12)	-50.4225	D(17,13,14,16)	0.
A(1,4,8)	110.53	D(7,6,10,13)	61.5811	D(14,13,15,11)	30.8432
A(1,4,10)	89.887	D(7,6,10,14)	0.	D(18,13,15,11)	-29.6794
A(2,4,3)	109.55	D(7,6,10,15)	114.1504	D(10,13,17,11)	0.
A(2,4,8)	110.86	D(9,6,10,12)	11.5691	D(10,13,17,16)	56.9084

A(2,4,10)	112.69	D(9,6,10,13)	123.5727	D(14,13,17,11)	-56.9084
A(3,4,6)	90.604	D(9,6,10,14)	61.9916	D(14,13,17,16)	0.
A(3,4,10)	101.44	D(9,6,10,15)	176.142	D(10,13,18,16)	-30.8432
A(8,4,10)	136.40	D(7,6,11,16)	0.	D(15,13,18,16)	29.6794
A(1,5,9)	98.141	D(7,6,11,17)	61.4686	D(10,14,16,11)	0.
A(3,5,7)	100.94	D(9,6,11,16)	61.9925	D(10,14,16,17)	-61.5458
A(2,6,8)	103.53	D(9,6,11,17)	123.4611	D(13,14,16,11)	61.5458
A(2,6,9)	104.79	D(7,6,22,19)	-60.8252	D(13,14,16,17)	0.
A(4,6,7)	90.271	D(7,6,22,23)	0.	D(1,14,18,17)	124.7368
A(4,6,9)	83.945	D(7,6,22,24)	-119.9972	D(10,14,18,17)	17.0928
A(7,6,8)	109.71	D(7,6,22,27)	56.1097	D(12,14,18,17)	-46.8739
A(1,7,6)	90.271	D(9,6,22,19)	1.1683	D(10,14,23,19)	60.9274
A(1,7,9)	83.945	D(9,6,22,23)	61.9935	D(10,14,23,21)	119.4643
A(2,7,5)	103.53	D(9,6,22,24)	-58.0037	D(10,14,23,22)	0.
A(2,7,9)	104.79	D(9,6,22,27)	118.1033	D(10,14,23,27)	-55.8411
A(5,7,6)	109.79	D(7,6,26,20)	-61.955	D(13,14,23,19)	122.5007
A(3,8,6)	100.94	D(7,6,26,25)	0.	D(13,14,23,21)	-178.9625
A(4,8,9)	98.141	D(9,6,26,20)	0.	D(13,14,23,22)	61.5732
A(3,9,6)	95.900	D(9,6,26,25)	61.955	D(13,14,23,27)	5.7322
A(3,9,7)	95.900	D(6,7,14,10)	0.	D(10,14,25,20)	61.9925
A(5,9,6)	105.99	D(6,7,14,12)	50.4225	D(10,14,25,26)	0.
A(5,9,8)	113.28	D(6,7,14,13)	-61.5811	D(13,14,25,20)	123.4611
A(7,9,8)	105.99	D(6,7,14,18)	-114.1504	D(13,14,25,26)	61.4686
A(4,10,12)	122.62	D(9,7,14,10)	-61.9916	D(10,15,17,16)	-30.8432
A(4,10,13)	96.054	D(9,7,14,12)	-11.5691	D(10,15,17,18)	29.6794
A(4,10,14)	90.113	D(9,7,14,13)	-123.5727	D(12,16,17,13)	-51.3306
A(4,10,15)	129.12	D(9,7,14,18)	-176.142	D(12,16,17,15)	6.7241
A(11,10,13)	87.228	D(6,7,16,11)	0.	D(14,16,17,13)	0.
A(11,10,14)	90.000	D(6,7,16,17)	-61.4686	D(14,16,17,15)	58.0547
A(12,10,13)	107.52	D(9,7,16,11)	-61.9925	D(23,16,17,13)	-178.3403
A(12,10,15)	107.72	D(9,7,16,17)	-123.4611	D(23,16,17,15)	-120.2856
A(14,10,15)	110.28	D(6,7,23,19)	60.8252	D(11,16,18,13)	-17.0928
A(10,11,16)	90.000	D(6,7,23,21)	119.9972	D(12,16,18,13)	46.8739
A(10,11,17)	87.228	D(6,7,23,22)	0.	D(23,16,18,13)	-124.7368
A(12,11,15)	107.72	D(6,7,23,27)	-56.1097	D(11,16,23,19)	60.7332
A(12,11,17)	107.52	D(9,7,23,19)	-1.1683	D(11,16,23,21)	120.4194
A(12,11,22)	122.62	D(9,7,23,21)	58.0037	D(11,16,23,22)	0.
A(15,11,16)	110.28	D(9,7,23,22)	-61.9935	D(11,16,23,27)	-56.3057
A(15,11,22)	129.12	D(9,7,23,27)	-118.1033	D(12,16,23,19)	6.8617
A(16,11,22)	90.113	D(6,7,25,20)	61.955	D(12,16,23,21)	66.5479
A(17,11,22)	96.054	D(6,7,25,26)	0.	D(12,16,23,22)	-53.8715
A(10,12,16)	99.759	D(9,7,25,20)	0.	D(12,16,23,27)	-110.1772
A(11,12,14)	99.759	D(9,7,25,26)	-61.955	D(17,16,23,19)	122.1549
A(10,13,17)	92.772	D(2,1,14,10)	56.3057	D(17,16,23,21)	-178.1589
A(10,13,18)	104.71	D(2,1,14,12)	110.1772	D(17,16,23,22)	61.4217
A(14,13,15)	104.71	D(2,1,14,13)	-5.116	D(17,16,23,27)	5.116
A(14,13,17)	92.772	D(2,1,14,18)	-60.3252	D(18,16,23,19)	177.3641
A(15,13,18)	112.33	D(3,1,14,10)	-60.7332	D(18,16,23,21)	-122.9497
A(1,14,10)	90.113	D(3,1,14,12)	-6.8617	D(18,16,23,22)	116.6309
A(1,14,12)	122.62	D(3,1,14,13)	-122.1549	D(18,16,23,27)	60.3252
A(1,14,13)	96.054	D(3,1,14,18)	-177.3641	D(11,16,25,20)	61.9916
A(1,14,18)	129.12	D(4,1,14,10)	0.	D(11,16,25,26)	0.
A(10,14,16)	90.000	D(4,1,14,12)	53.8715	D(12,16,25,20)	11.5691
A(10,14,18)	110.28	D(4,1,14,13)	-61.4217	D(12,16,25,26)	-50.4225
A(12,14,13)	107.52	D(4,1,14,18)	-116.6309	D(17,16,25,20)	123.5727

A(12,14,18)	107.72	D(5,1,14,10)	-120.4194	D(17,16,25,26)	61.5811
A(13,14,16)	87.228	D(5,1,14,12)	-66.5479	D(18,16,25,20)	176.142
A(10,15,17)	99.086	D(5,1,14,13)	178.1589	D(18,16,25,26)	114.1504
A(11,15,13)	99.086	D(5,1,14,18)	122.9497	D(11,17,18,14)	30.8432
A(11,16,14)	90.000	D(7,2,4,3)	25.6183	D(15,17,18,14)	-29.6794
A(11,16,18)	110.28	D(7,2,4,8)	-39.8423	D(22,19,20,25)	-56.7744
A(11,16,23)	90.113	D(7,2,4,10)	137.7414	D(22,19,20,26)	-0.4374
A(12,16,17)	107.52	D(1,2,6,8)	44.7284	D(23,19,20,25)	0.4374
A(12,16,18)	107.72	D(1,2,6,9)	-15.1511	D(23,19,20,26)	56.7744
A(12,16,23)	122.62	D(4,2,7,5)	-44.7284	D(22,19,21,25)	29.1826
A(14,16,17)	87.228	D(4,2,7,9)	15.1511	D(24,19,21,25)	-28.6541
A(17,16,23)	96.054	D(5,3,4,2)	2.2993	D(20,19,22,11)	173.2844
A(18,16,23)	129.12	D(5,3,4,6)	55.8884	D(20,19,22,26)	0.3921
A(11,17,13)	92.772	D(5,3,4,10)	-117.0038	D(20,19,22,27)	53.9812
A(11,17,18)	104.71	D(9,3,4,2)	-53.9812	D(21,19,22,11)	117.0038
A(13,17,16)	92.772	D(9,3,4,6)	-0.3921	D(21,19,22,26)	-55.8884
A(15,17,16)	104.71	D(9,3,4,10)	-173.2844	D(21,19,22,27)	-2.2993
A(15,17,18)	112.33	D(4,3,5,7)	-29.1826	D(20,19,23,16)	-173.2844
A(13,18,16)	99.086	D(8,3,5,7)	28.6541	D(20,19,23,25)	-0.3921
A(14,18,17)	99.086	D(1,3,8,6)	29.1826	D(20,19,23,27)	-53.9812
A(20,19,22)	89.549	D(5,3,8,6)	-28.6541	D(24,19,23,16)	-117.0038
A(20,19,23)	89.549	D(1,3,9,6)	-56.7744	D(24,19,23,25)	55.8884
A(21,19,22)	102.8085	D(1,3,9,7)	-0.4374	D(24,19,23,27)	2.2993
A(21,19,24)	110.2188	D(4,3,9,6)	0.4374	D(21,19,24,26)	28.6541
A(23,19,24)	102.8085	D(4,3,9,7)	56.7744	D(23,19,24,26)	-29.1826
A(19,20,25)	95.9001	D(1,4,6,7)	0.	D(24,20,21,23)	30.5201
A(19,20,26)	95.9001	D(1,4,6,9)	61.7898	D(26,20,21,23)	-32.5429
A(21,20,24)	113.2849	D(3,4,6,7)	-61.3897	D(21,20,24,22)	-30.5201
A(21,20,26)	105.9918	D(3,4,6,9)	0.4	D(25,20,24,22)	32.5429
A(24,20,25)	105.9918	D(1,4,8,9)	-17.3478	D(19,20,25,23)	-0.3931
A(19,21,25)	100.9355	D(2,4,8,9)	46.4618	D(19,20,25,27)	48.3574
A(20,21,23)	98.1409	D(10,4,8,9)	-130.3049	D(24,20,25,23)	-59.8177
A(11,22,19)	101.4435	D(1,4,10,12)	-53.8715	D(24,20,25,27)	-11.0672
A(11,22,23)	89.887	D(1,4,10,13)	61.4217	D(19,20,26,22)	0.3931
A(11,22,24)	136.3951	D(1,4,10,14)	0.	D(19,20,26,27)	-48.3574
A(11,22,27)	112.6858	D(1,4,10,15)	116.6309	D(21,20,26,22)	59.8177
A(19,22,26)	90.6039	D(2,4,10,12)	-110.1772	D(21,20,26,27)	11.0672
A(19,22,27)	109.55	D(2,4,10,13)	5.116	D(20,21,23,16)	-130.3049
A(23,22,24)	110.53	D(2,4,10,14)	-56.3057	D(20,21,23,22)	-17.3478
A(23,22,26)	89.7287	D(2,4,10,15)	60.3252	D(20,21,23,27)	46.4618
A(24,22,27)	110.8554	D(3,4,10,12)	6.8617	D(19,21,25,26)	16.9393
A(16,23,19)	101.4435	D(3,4,10,13)	122.1549	D(19,21,25,27)	-46.6541
A(16,23,21)	136.3951	D(3,4,10,14)	60.7332	D(11,22,23,16)	0.
A(16,23,22)	89.887	D(3,4,10,15)	177.3641	D(11,22,23,21)	-140.5757
A(16,23,27)	112.6858	D(8,4,10,12)	66.5479	D(11,22,23,25)	166.0403
A(19,23,25)	90.6039	D(8,4,10,13)	-178.1589	D(24,22,23,16)	140.5757
A(19,23,27)	109.55	D(8,4,10,14)	120.4194	D(24,22,23,21)	0.
A(21,23,22)	110.53	D(8,4,10,15)	-122.9497	D(24,22,23,25)	-53.384
A(21,23,27)	110.8554	D(3,5,7,2)	46.6541	D(26,22,23,16)	-166.0403
A(22,23,25)	89.7287	D(3,5,7,6)	-16.9393	D(26,22,23,21)	53.384
A(19,24,26)	100.9355	D(1,5,9,6)	32.5429	D(26,22,23,25)	0.
A(20,24,22)	98.1409	D(1,5,9,8)	-30.5201	D(11,22,24,20)	130.3049
A(20,25,23)	83.9446	D(4,6,7,1)	0.	D(23,22,24,20)	17.3478
A(20,25,27)	104.7879	D(4,6,7,5)	49.0808	D(27,22,24,20)	-46.4618
A(21,25,26)	109.7087	D(8,6,7,1)	-49.0808	D(19,22,26,20)	-0.4

A(21,25,27)	103.5251	D(8,6,7,5)	0.	D(19,22,26,25)	61.3897
A(23,25,26)	90.2713	D(2,6,8,3)	-46.6541	D(23,22,26,20)	-61.7898
A(20,26,22)	83.9446	D(7,6,8,3)	16.9393	D(23,22,26,25)	0.
A(20,26,27)	104.7879	D(2,6,9,3)	48.3574	D(11,22,27,25)	-137.7414
A(22,26,25)	90.2713	D(2,6,9,5)	-11.0672	D(19,22,27,25)	-25.6183
A(24,26,25)	109.7087	D(4,6,9,3)	-0.3931	D(24,22,27,25)	39.8423
A(24,26,27)	103.5251	D(4,6,9,5)	-59.8177	D(19,23,25,20)	0.4
A(22,27,25)	100.459	D(1,7,9,3)	0.3931	D(19,23,25,26)	-61.3897
A(23,27,26)	100.459	D(1,7,9,8)	59.8177	D(22,23,25,20)	61.7898
L(7,1,14,4,-2)	193.9597	D(2,7,9,3)	-48.3574	D(22,23,25,26)	0.
L(6,4,10,3,-2)	172.8922	D(2,7,9,8)	11.0672	D(16,23,27,26)	137.7414
L(4,10,11,14,-2)	183.674	D(4,8,9,5)	30.5201	D(19,23,27,26)	25.6183
L(10,11,22,17,-2)	181.6597	D(4,8,9,7)	-32.5429	D(21,23,27,26)	-39.8423
L(1,14,16,13,-2)	178.3403	D(13,10,11,16)	-61.5458	D(19,24,26,25)	-16.9393
L(14,16,23,17,-2)	178.3403	D(13,10,11,17)	0.	D(19,24,26,27)	46.6541
L(11,22,26,23,-2)	166.0403	D(14,10,11,16)	0.	D(21,25,26,22)	-49.0808
L(16,23,25,22,-2)	193.9597	D(14,10,11,17)	61.5458	D(21,25,26,24)	0.
D(3,1,2,6)	-25.6183	D(4,10,12,16)	129.7078	D(23,25,26,22)	0.
D(5,1,2,6)	39.8423	D(13,10,12,16)	20.237	D(23,25,26,24)	49.0808
D(14,1,2,6)	-137.7414	D(15,10,12,16)	-42.5683	D(20,25,27,22)	-15.1511
D(2,1,3,8)	-2.2993	D(4,10,13,17)	-178.3403	D(21,25,27,22)	44.7284
D(2,1,3,9)	53.9812	D(4,10,13,18)	-120.2856	D(20,26,27,23)	15.1511
D(7,1,3,8)	-55.8884	D(11,10,13,17)	0.	D(24,26,27,23)	-44.7284

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , L= Lineer açı (derece) , D=Dihedral açı (derece)



Şekil 4.10: $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ trimer yapısı

$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ trimer yapısının aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgalarını bulduk. Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}} = 22A_1 + 16A_2 + 17B_1 + 20B_2$$

şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_1, B_1 ve B_2 türlerine sahip titreşim kipleri hem kırmızı-altı hem Raman aktiftir. A_2 simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece Raman aktiftir. Tablo 4.16'da DFT/B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. Kümeler arası bağların gerilme hareketi 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda 251 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi ise 211 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde bulunmuştur. Şekil 4.11' de bu yapıya ait teorik spektrumlar ve $[\text{Rb}(\text{cp})]_6[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]\cdot 3\text{en}$ bileşiğinin Raman spektrumu verilmektedir.

İç koordinatlar grubu

Üst piramidin bağları= S1: Ge2-Ge1, Ge2-Ge7, Ge2-Ge6, Ge2-Ge4, Ge12-Ge10, Ge12-Ge11, Ge12-Ge14, Ge12-Ge16, Ge27-Ge22, Ge27-Ge23, Ge27-Ge25, Ge27-Ge26.

Üst dörtgen = S2: Ge1-Ge4, Ge1-Ge7, Ge4-Ge6, Ge7-Ge6.

Alt ve üst dörtgeni birleştiren bağlar=S3: Ge1-Ge5, Ge5-Ge7, Ge1-Ge3, Ge3-Ge4, Ge4-Ge8, Ge9-Ge7, Ge6-Ge9, Ge6-Ge8, Ge13-Ge14, Ge14-Ge18, Ge10-Ge13, Ge10-Ge15, Ge11-Ge15, Ge11-Ge17, Ge16-Ge17, Ge16-Ge18, Ge21-Ge23, Ge21-Ge25, Ge20-Ge26, Ge20-Ge25, Ge22-Ge24, Ge24-Ge26, Ge19-Ge22, Ge19-Ge23.

Alt dörtgen = S4: Ge3-Ge5, Ge5-Ge9, Ge9-Ge8, Ge8-Ge3, Ge13-Ge15, Ge15-Ge17, Ge17-Ge18, Ge13-Ge18, Ge19-Ge21, Ge20-Ge21, Ge20-Ge24, Ge24-Ge19.

Monomerlerdeki alt tabandaki köşegen bağlar=S5: Ge19-Ge20, Ge13-Ge17, Ge3-Ge9.

Monomerler arasındaki bağlar=S6: Ge1-Ge14, Ge10-Ge4, Ge11-Ge22, Ge23-Ge16.

Açılar=

S7: Ge3-Ge4-Ge10, Ge3-Ge1-Ge14, Ge2-Ge4-Ge10, Ge2-Ge1-Ge14.

S8: Ge13-Ge10-Ge4, Ge13-Ge14-Ge1, Ge12-Ge10-Ge4, Ge12-Ge14-Ge1.

S9: Ge17-Ge11-Ge22, Ge17-Ge16-Ge23, Ge12-Ge11-Ge22, Ge12-Ge16-Ge23.

S10: Ge19-Ge22-Ge11,Ge19-Ge23-Ge16,Ge27-Ge22-Ge11,Ge27-Ge23-Ge16.

Torsionlar=

S11/ Ge2-Ge4-Ge10-Ge12,Ge2-Ge1-Ge14-Ge12,Ge3-Ge4-Ge10-Ge13,

Ge3-Ge1-Ge14-Ge13,Ge6-Ge4-Ge10-Ge11,Ge7-Ge1-Ge14-Ge16.

S12/ Ge12-Ge11-Ge22-Ge27,Ge12-Ge16-Ge23-Ge27,Ge17-Ge11-Ge22-Ge19,

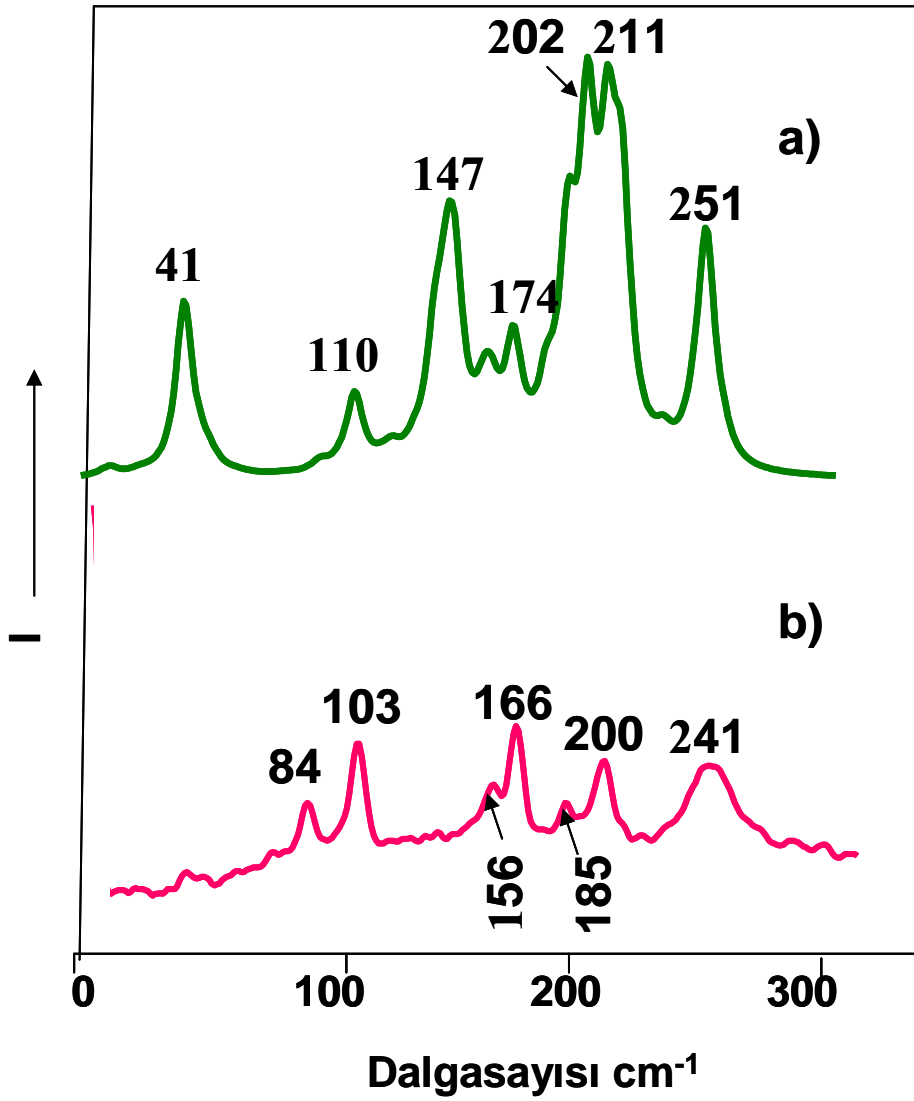
Ge17-Ge16-Ge23-Ge19,Ge25-Ge23-Ge16-Ge14,Ge26-Ge22-Ge11-Ge10.;

Tablo4.16 $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayılıarı,deneysel dalgasayılıarı, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	Simetri türleri	PED(%)
$\nu_{\text{üst}} + \text{torsion}$	8		A_2	S2(38), S12 (23), S11 (23),
$\nu_{\text{üst}} + \text{torsion}$	11		B_1	S2(37), S11 (23), S12 (23)
δ	12		A_1	S8(24), S9(24), S7(20), S10 (20)
δ	22		B_2	S9(26), S8(26), S10 (18), S7(18)
torsion	24		A_2	S11 (34), S12 (34), S2(22)
torsion	25		B_1	S12 (42), S11 (42)
torsion	32		B_1	S11 (33), S12 (33), S2(11)
torsion	35		A_2	S11 (46), S12 (46)
$\nu_{\text{inter}} + \nu_{\text{üst}}$	41		A_1	S6(35), S2(34), S3(21)
δ	48		A_1	S10 (27), S7(27), S9(10), S8(10)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \delta$	52		B_2	S3(22), S9(17), S8(17), S10 (10), S7(10)
$\nu_{\text{inter}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	54		B_2	S6(26), S3(25), S1(19)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	62		A_2	S2(38), S3(17), S11 (14), S12 (14)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	65		B_1	S2(29), S3(25), S1(13), S6(12)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	81		B_1	S2(27), S3(27), S12 (13), S11 (13)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{köşegen}}$	95		B_2	S2(32), S5(29), S3(20)
$\nu_{\text{köşegen}} + \nu_{\text{üst}}$	96		A_1	S5(33), S2(29), S3(21), S4(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	104		A_2	S3(72), S1(20)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	106		B_1	S3(74), S1(16)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{köşegen}}$	110	103	A_1	S3(31), S5(28), S4(20)
torsion	113		A_2	S11 (34), S12 (34), S3(27)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	116		B_2	S4(43), S3(30), S2(10)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	118		A_1	S4(45), S3(36), S2(11)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	121		B_2	S4(45), S3(28)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	125		A_2	S3(35), S1(22), S12 (12), S11 (12), S4(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	134		B_1	S3(41), S2(18), S1(18), S4(10)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	139		B_2	S3(32), S2(30), S5(15), S4(14)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	142		A_1	S2(48), S3(19), S5(18), S4(13)
$\nu_p + \text{torsion}$	145		B_2	S1(28), S12 (23), S11 (23), S4(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	147	166	A_1	S3(43), S1(27), S2(20)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	148		B_2	S3(50), S1(29), S2(11)
$\nu_{\text{alt-üst}}$	149		B_1	S3(51), S1(23), S4(21)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	149		A_2	S3(39), S1(31), S4(26)

$v_p + v_{alt-üst}$	150		A_1	S1(27), S3(24), S2(23), S4(19)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	151		B_1	S3(48), S4(25), S1(24)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	151		B_2	S3(30), S4(20), S1(18), S2(14)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	153		A_2	S3(53), S4(28), S1(15)
$v_{alt} + torsion$	157		A_2	S4(34), S12 (22), S11(22), S3(11), S1(10)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	160		A_1	S3(30), S4(22), S2(17), S1(10)
$v_p + v_{alt}$	162		A_2	S1(55), S4(26)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	162		B_1	S4(37), S3(31), S1(24)
$v_{alt-üst} + v_{üst}$	162		B_2	S3(29), S2(26), S4(25), S1(15)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	165		A_1	S3(36), S4(30), S2(17), S1(11)
v_p	167		B_1	S1(68), S2(13)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	170		A_2	S4(49), S3(36), S1(12)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	171		B_1	S4(48), S3(39)
$v_{alt-üst} + v_{köşegen}$	174	185	A_1	S3(42), S5(29), S1(11), S6(10)
$v_{alt-üst} + v_{köşegen}$	179		B_2	S3(52), S5(26), S1(10)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	179		B_1	S4(52), S3(27), S1(15)
$v_{köşegen} + v_{alt-üst}$	187		A_1	S5(38), S3(35), S4(15)
$v_p + v_{alt-üst}$	194		A_2	S1(29), S3(22), S4(20), S6(13)
$v_{alt} + v_{köşegen}$	195		A_1	S4(37), S5(36), S1(14)
$v_{alt} + v_p$	196		B_2	S4(30), S1(25), S5(19), S3(16)
$v_{alt-üst} + v_p$	201		B_1	S3(38), S1(22), S4(22)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	201		A_2	S3(59), S4(34)
$v_{alt-üst} + v_p$	202		A_1	S3(42), S1(26), S4(15)
$v_{alt-üst}$	203		B_2	S3(72), S4(17)
$v_{alt-üst}$	204		A_1	S3(67), S4(22)
$v_{alt-üst} + torsion$	205		B_2	S3(49), S11 (16), S12 (16)
$v_{alt-üst}$	208		B_2	S3(47), S4(18), S2(13), S5(10)
v_{nefes}	211	200	A_1	S3(42), S4(23), S2(15), S5(11)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	213		B_1	S4(50), S3(23), S6(14)
$v_{alt-üst}$	215		A_1	S3(62)
$v_{üst} + v_p$	217		B_2	S2(50), S1(35)
$v_{üst} + v_p$	217		A_1	S2(52), S1(33)
$v_{alt} + v_{alt-üst}$	218		A_2	S4(45), S3(41), S6(10)
$torsion$	228		B_2	S11 (27), S12 (27), S3(19), S1(19)
$v_{alt-üst} + v_{alt}$	234		B_1	S3(56), S4(39)
$v_{alt-üst} + v_{inter}$	243		B_2	S3(38), S6(33), S1(13), S2(10)
$v_{alt-üst}$	247		A_2	S3(61), S6(18), S4(16)
$v_{alt-üst}$	249		B_1	S3(57), S6(19), S4(15)
$v_p + v_{alt-üst}$	250		A_1	S1(43), S3(33), S2(12)
v_{inter}	251	241	A_1	S6(34), S3(29), S1(18), S2(18)
$v_p + v_{alt-üst}$	252		B_2	S1(44), S3(34), S2(13)
$v_{alt-üst} + v_p$	258		A_1	S3(46), S1(33)

Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $v_d(\text{cm}^{-1})^c$ = [Rb(cp)]₆[Ge₉=Ge₉=Ge₉·3en] bileşiğinin Raman spektrumuna ait dalgasayıları, $v_{köşegen}$ = Monomerlerin alt tabanındaki köşegenlerin bağ gerilmesi, δ =Açı bükülmesi $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi, v_{inter} =Monomerler arası bağ gerilmesi



Şekil 4.11: a) $[\text{Rb}(\text{cp})]_6[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]\cdot 3\text{en}$ bileşiğinin deneysel ve b) $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligamer yapının teorik Raman spektrumu

4.2.3. $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ Oligamer Yapısının Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi

$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligomer yapının optimize geometrisini oluşturmak için [30] X ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametreleri başlangıç değeri olarak kullandık. DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre oligomer yapının C_{2h} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.17'de yapının optimize geometrik parametreleri verilmektedir.

Tablo 4.17. $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri	Tanımı	Değeri
R(1,2)	2.656	A(30,29,31)	107.7872	D(10,13,18,16)	-31.6815
R(1,3)	2.8243	A(30,29,35)	108.3591	D(15,13,18,16)	30.0338
R(1,4)	2.7205	A(28,30,32)	72.2517	D(1,14,18,16)	-178.8036
R(1,5)	2.6354	A(28,30,34)	101.7344	D(1,14,18,17)	123.4861
R(1,14)	2.7667	A(29,30,32)	101.7344	D(10,14,18,16)	74.0986
R(2,4)	2.656	A(29,30,34)	72.2517	D(10,14,18,17)	16.3883
R(2,6)	2.7199	A(28,31,35)	103.6781	D(12,14,18,16)	10.3786
R(2,7)	2.7199	A(28,31,36)	90.8242	D(12,14,18,17)	-47.3317
R(3,4)	2.8243	A(29,31,33)	103.6781	D(10,15,17,16)	-31.0264
R(3,5)	2.7461	A(29,31,36)	90.8242	D(10,15,17,18)	28.4625
R(3,8)	2.7461	A(33,31,35)	110.0061	D(12,16,17,13)	-52.8509
R(3,9)	2.8794	A(30,32,33)	104.3532	D(12,16,17,15)	5.0554
R(4,8)	2.6354	A(30,32,36)	104.7717	D(23,16,17,13)	-175.7595
R(4,10)	2.7667	A(33,32,34)	109.3846	D(23,16,17,15)	-117.8533
R(5,7)	2.7119	A(28,33,32)	72.6929	D(11,16,18,13)	-17.2898
R(5,9)	2.6963	A(28,33,36)	99.2542	D(11,16,18,14)	-74.7338
R(6,7)	2.6989	A(31,33,32)	101.1216	D(12,16,18,13)	46.4898
R(6,8)	2.7119	A(30,34,35)	104.3532	D(12,16,18,14)	-10.9541
R(6,9)	2.8354	A(30,34,36)	104.7717	D(23,16,18,13)	-127.6376
R(7,9)	2.8354	A(32,34,35)	109.3846	D(23,16,18,14)	174.9184
R(8,9)	2.6963	A(29,35,34)	72.6929	D(11,16,23,19)	60.8759
R(10,12)	2.7382	A(29,35,36)	99.2542	D(11,16,23,21)	118.5091
R(10,13)	2.8237	A(31,35,34)	101.1216	D(11,16,23,22)	0.
R(10,14)	2.6821	A(31,36,32)	95.0539	D(11,16,23,27)	-55.261
R(10,15)	2.7099	A(31,36,34)	95.0539	D(12,16,23,19)	5.6149
R(11,12)	2.661	A(32,36,35)	105.895	D(12,16,23,21)	63.2481
R(11,15)	2.6284	A(33,36,34)	105.895	D(12,16,23,22)	-55.261
R(11,16)	2.6961	A(33,36,35)	113.0872	D(12,16,23,27)	-110.5221
R(11,17)	2.8087	L(1,2,6,9,-1)	103.4175	D(17,16,23,19)	121.7519
R(11,22)	2.6301	L(11,12,14,18,-1)	110.6257	D(17,16,23,21)	179.385
R(12,14)	2.7382	L(22,27,25,21,-1)	110.6257	D(17,16,23,22)	60.8759
R(12,16)	2.661	L(29,30,32,36,-1)	103.4175	D(17,16,23,27)	5.6149
R(13,14)	2.8237	L(1,2,6,9,-2)	161.6539	D(18,16,23,19)	179.385
R(13,15)	2.7258	L(11,12,14,18,-2)	225.6175	D(18,16,23,21)	-122.9818
R(13,17)	2.849	L(22,27,25,21,-2)	225.6175	D(18,16,23,22)	118.5091
R(13,18)	2.7258	L(29,30,32,36,-2)	198.3461	D(18,16,23,27)	63.2481
R(14,18)	2.7099	D(3,1,2,6)	-23.4968	D(11,17,18,14)	31.0264
R(15,17)	2.7259	D(3,1,2,7)	-75.8419	D(15,17,18,14)	-28.4625
R(16,17)	2.8087	D(5,1,2,6)	40.2608	D(22,19,20,25)	-57.1409
R(16,18)	2.6284	D(5,1,2,7)	-12.0843	D(22,19,20,26)	-0.2594
R(16,23)	2.6301	D(14,1,2,6)	-136.489	D(23,19,20,25)	0.2594
R(17,18)	2.7259	D(14,1,2,7)	171.1659	D(23,19,20,26)	57.1409
R(19,20)	2.849	D(2,1,3,8)	-3.7314	D(22,19,21,25)	31.0264
R(19,21)	2.7259	D(2,1,3,9)	52.6437	D(24,19,21,25)	-28.4625
R(19,22)	2.8087	D(14,1,3,8)	116.5744	D(20,19,22,11)	175.7595
R(19,23)	2.8087	D(14,1,3,9)	172.9495	D(20,19,22,27)	52.8509
R(19,24)	2.7259	D(5,1,4,8)	0.	D(21,19,22,11)	117.8533
R(20,21)	2.7258	D(5,1,4,10)	141.6549	D(21,19,22,27)	-5.0554
R(20,24)	2.7258	D(14,1,4,8)	-141.6549	D(20,19,23,16)	-175.7595
R(20,25)	2.8237	D(14,1,4,10)	0.	D(20,19,23,27)	-52.8509
R(20,26)	2.8237	D(2,1,5,7)	12.0903	D(24,19,23,16)	-117.8533

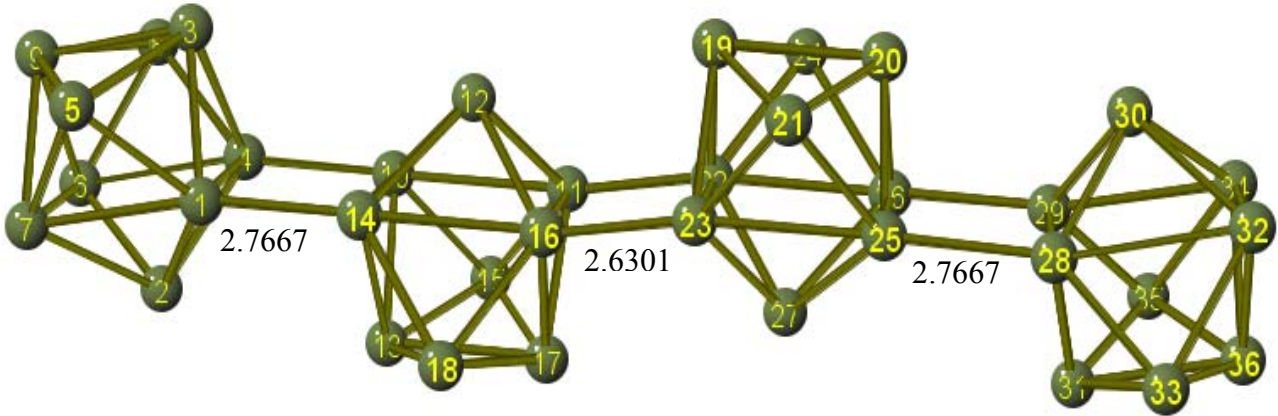
R(21,23)	2.6284	D(2,1,5,9)	-45.9962	D(24,19,23,27)	5.0554
R(21,25)	2.7099	D(4,1,5,7)	75.0716	D(21,19,24,26)	28.4625
R(22,23)	2.6961	D(4,1,5,9)	16.985	D(23,19,24,26)	-31.0264
R(22,24)	2.6284	D(14,1,5,7)	-172.3396	D(24,20,21,23)	30.0338
R(22,27)	2.661	D(14,1,5,9)	129.5738	D(26,20,21,23)	-31.6815
R(23,27)	2.661	D(3,1,6,8)	19.6375	D(21,20,24,22)	-30.0338
R(24,26)	2.7099	D(3,1,6,9)	-41.341	D(25,20,24,22)	31.6815
R(25,26)	2.6821	D(5,1,6,8)	82.2445	D(19,20,25,27)	49.4086
R(25,27)	2.7382	D(5,1,6,9)	21.266	D(19,20,25,28)	179.7111
R(25,28)	2.7667	D(14,1,6,8)	-68.6536	D(24,20,25,27)	-9.0595
R(26,27)	2.7382	D(14,1,6,9)	-129.6321	D(24,20,25,28)	121.243
R(26,29)	2.7667	D(2,1,14,10)	55.7671	D(19,20,26,27)	-49.4086
R(28,29)	2.7205	D(2,1,14,12)	108.7077	D(19,20,26,29)	-179.7111
R(28,30)	2.656	D(2,1,14,13)	-5.7719	D(21,20,26,27)	9.0595
R(28,31)	2.8243	D(2,1,14,18)	-60.2583	D(21,20,26,29)	-121.243
R(28,33)	2.6354	D(3,1,14,10)	-60.3298	D(20,21,23,16)	-127.6376
R(29,30)	2.656	D(3,1,14,12)	-7.3892	D(20,21,23,22)	-17.2898
R(29,31)	2.8243	D(3,1,14,13)	-121.8688	D(20,21,23,27)	46.4898
R(29,35)	2.6354	D(3,1,14,18)	-176.3552	D(25,21,23,16)	174.9184
R(30,32)	2.7199	D(4,1,14,10)	0.	D(25,21,23,22)	-74.7338
R(30,34)	2.7199	D(4,1,14,12)	52.9406	D(25,21,23,27)	-10.9541
R(31,33)	2.7461	D(4,1,14,13)	-61.5389	D(19,21,25,26)	16.3883
R(31,35)	2.7461	D(4,1,14,18)	-116.0254	D(19,21,25,27)	-47.3317
R(31,36)	2.8794	D(5,1,14,10)	-119.6396	D(19,21,25,28)	123.4861
R(32,33)	2.7119	D(5,1,14,12)	-66.699	D(23,21,25,26)	74.0986
R(32,34)	2.6989	D(5,1,14,13)	178.8215	D(23,21,25,27)	10.3786
R(32,36)	2.8354	D(5,1,14,18)	124.3351	D(23,21,25,28)	-178.8036
R(33,36)	2.6963	D(6,2,4,3)	75.8419	D(11,22,23,16)	0.
R(34,35)	2.7119	D(6,2,4,8)	12.0843	D(11,22,23,21)	-136.7619
R(34,36)	2.8354	D(6,2,4,10)	-171.1659	D(24,22,23,16)	136.7619
R(35,36)	2.6963	D(7,2,4,3)	23.4968	D(24,22,23,21)	0.
A(2,1,3)	107.7872	D(7,2,4,8)	-40.2608	D(11,22,24,20)	127.6376
A(2,1,5)	108.3591	D(7,2,4,10)	136.489	D(11,22,24,26)	-174.9184
A(2,1,14)	113.7376	D(1,2,6,8)	43.3132	D(23,22,24,20)	17.2898
A(3,1,14)	102.562	D(1,2,6,9)	-16.9228	D(23,22,24,26)	74.7338
A(4,1,5)	109.7208	D(4,2,6,8)	-11.4968	D(27,22,24,20)	-46.4898
A(4,1,14)	89.6018	D(4,2,6,9)	-71.7327	D(27,22,24,26)	10.9541
A(5,1,14)	137.7839	D(1,2,7,5)	11.4968	D(11,22,27,25)	-134.2765
A(1,2,6)	101.7344	D(1,2,7,9)	71.7327	D(11,22,27,26)	173.9247
A(1,2,7)	72.2517	D(4,2,7,5)	-43.3132	D(19,22,27,25)	-22.9102
A(4,2,6)	72.2517	D(4,2,7,9)	16.9228	D(19,22,27,26)	-74.709
A(4,2,7)	101.7344	D(5,3,4,2)	3.7314	D(24,22,27,25)	40.9
A(1,3,8)	103.6781	D(5,3,4,10)	-116.5744	D(24,22,27,26)	-10.8988
A(1,3,9)	90.8242	D(9,3,4,2)	-52.6437	D(16,23,27,25)	-173.9247
A(4,3,5)	103.6781	D(9,3,4,10)	-172.9495	D(16,23,27,26)	134.2765
A(4,3,9)	90.8242	D(4,3,5,7)	-29.4152	D(19,23,27,25)	74.709
A(5,3,8)	110.0061	D(8,3,5,7)	29.4755	D(19,23,27,26)	22.9102
A(1,4,8)	109.7208	D(1,3,8,6)	29.4152	D(21,23,27,25)	10.8988
A(1,4,10)	89.6018	D(5,3,8,6)	-29.4755	D(21,23,27,26)	-40.9
A(2,4,3)	107.7872	D(1,3,9,6)	-57.3366	D(19,24,26,25)	-16.3883
A(2,4,8)	108.3591	D(1,3,9,7)	-0.2541	D(19,24,26,27)	47.3317
A(2,4,10)	113.7376	D(4,3,9,6)	0.2541	D(19,24,26,29)	-123.4861
A(3,4,10)	102.562	D(4,3,9,7)	57.3366	D(22,24,26,25)	-74.0986
A(8,4,10)	137.7839	D(1,4,8,6)	-75.0716	D(22,24,26,27)	-10.3786
A(1,5,7)	72.6929	D(1,4,8,9)	-16.985	D(22,24,26,29)	178.8036

A(1,5,9)	99.2542	D(2,4,8,6)	-12.0903	D(21,25,26,24)	0.
A(3,5,7)	101.1216	D(2,4,8,9)	45.9962	D(21,25,26,29)	131.2513
A(2,6,8)	104.3532	D(10,4,8,6)	172.3396	D(28,25,26,24)	-131.2513
A(2,6,9)	104.7717	D(10,4,8,9)	-129.5738	D(28,25,26,29)	0.
A(7,6,8)	109.3846	D(1,4,10,12)	-52.9406	D(20,25,27,22)	-17.322
A(2,7,5)	104.3532	D(1,4,10,13)	61.5389	D(20,25,27,23)	-71.6995
A(2,7,9)	104.7717	D(1,4,10,14)	0.	D(21,25,27,22)	44.0717
A(5,7,6)	109.3846	D(1,4,10,15)	116.0254	D(21,25,27,23)	-10.3057
A(3,8,6)	101.1216	D(2,4,10,12)	-108.7077	D(28,25,27,22)	-126.9677
A(4,8,6)	72.6929	D(2,4,10,13)	5.7719	D(28,25,27,23)	178.6549
A(4,8,9)	99.2542	D(2,4,10,14)	-55.7671	D(20,25,28,29)	-61.5389
A(3,9,6)	95.0539	D(2,4,10,15)	60.2583	D(20,25,28,30)	-5.7719
A(3,9,7)	95.0539	D(3,4,10,12)	7.3892	D(20,25,28,31)	-121.8688
A(5,9,6)	105.895	D(3,4,10,13)	121.8688	D(20,25,28,33)	178.8215
A(5,9,8)	113.0872	D(3,4,10,14)	60.3298	D(21,25,28,29)	-116.0254
A(7,9,8)	105.895	D(3,4,10,15)	176.3552	D(21,25,28,30)	-60.2583
A(4,10,12)	126.3065	D(8,4,10,12)	66.699	D(21,25,28,31)	-176.3552
A(4,10,13)	95.6372	D(8,4,10,13)	-178.8215	D(21,25,28,33)	124.3351
A(4,10,14)	90.3982	D(8,4,10,14)	119.6396	D(26,25,28,29)	0.
A(4,10,15)	128.1339	D(8,4,10,15)	-124.3351	D(26,25,28,30)	55.7671
A(12,10,13)	105.9112	D(1,5,7,2)	-11.559	D(26,25,28,31)	-60.3298
A(12,10,15)	104.8639	D(1,5,7,6)	-74.6306	D(26,25,28,33)	-119.6396
A(14,10,15)	109.927	D(3,5,7,2)	45.664	D(27,25,28,29)	52.9406
A(12,11,15)	109.4549	D(3,5,7,6)	-17.4076	D(27,25,28,30)	108.7077
A(12,11,17)	108.0753	D(1,5,9,6)	32.2614	D(27,25,28,31)	-7.3892
A(12,11,22)	117.2504	D(1,5,9,8)	-29.9204	D(27,25,28,33)	-66.699
A(15,11,16)	110.4093	D(8,6,7,5)	0.	D(20,26,27,22)	71.6995
A(15,11,22)	133.0614	D(2,6,8,3)	-45.664	D(20,26,27,23)	17.322
A(16,11,22)	90.	D(2,6,8,4)	11.559	D(24,26,27,22)	10.3057
A(17,11,22)	99.5463	D(7,6,8,3)	17.4076	D(24,26,27,23)	-44.0717
A(10,12,11)	71.4251	D(7,6,8,4)	74.6306	D(29,26,27,22)	-178.6549
A(10,12,16)	100.2338	D(2,6,9,3)	49.3046	D(29,26,27,23)	126.9677
A(11,12,14)	100.2338	D(2,6,9,5)	-9.7687	D(20,26,29,28)	61.5389
A(14,12,16)	71.4251	D(2,7,9,3)	-49.3046	D(20,26,29,30)	5.7719
A(10,13,17)	94.2702	D(2,7,9,8)	9.7687	D(20,26,29,31)	121.8688
A(10,13,18)	105.4041	D(4,8,9,5)	29.9204	D(20,26,29,35)	-178.8215
A(14,13,15)	105.4041	D(4,8,9,7)	-32.2614	D(24,26,29,28)	116.0254
A(14,13,17)	94.2702	D(4,10,12,11)	-178.6549	D(24,26,29,30)	60.2583
A(15,13,18)	112.368	D(4,10,12,16)	126.9677	D(24,26,29,31)	176.3552
A(1,14,10)	90.3982	D(13,10,12,11)	71.6995	D(24,26,29,35)	-124.3351
A(1,14,12)	126.3065	D(13,10,12,16)	17.322	D(25,26,29,28)	0.
A(1,14,13)	95.6372	D(15,10,12,11)	10.3057	D(25,26,29,30)	-55.7671
A(1,14,18)	128.1339	D(15,10,12,16)	-44.0717	D(25,26,29,31)	60.3298
A(10,14,18)	109.927	D(4,10,13,17)	-179.7111	D(25,26,29,35)	119.6396
A(12,14,13)	105.9112	D(4,10,13,18)	-121.243	D(27,26,29,28)	-52.9406
A(12,14,18)	104.8639	D(12,10,13,17)	-49.4086	D(27,26,29,30)	-108.7077
A(10,15,11)	72.3656	D(12,10,13,18)	9.0595	D(27,26,29,31)	7.3892
A(10,15,17)	99.7953	D(4,10,14,1)	0.	D(27,26,29,35)	66.699
A(11,15,13)	98.8193	D(4,10,14,18)	131.2513	D(25,28,29,26)	0.
A(11,16,18)	110.4093	D(15,10,14,1)	-131.2513	D(25,28,29,35)	-141.6549
A(11,16,23)	90.	D(15,10,14,18)	0.	D(33,28,29,26)	141.6549
A(12,16,17)	108.0753	D(4,10,15,11)	178.8036	D(33,28,29,35)	0.
A(12,16,18)	109.4549	D(4,10,15,17)	-123.4861	D(25,28,30,32)	171.1659
A(12,16,23)	117.2504	D(12,10,15,11)	-10.3786	D(25,28,30,34)	-136.489
A(17,16,23)	99.5463	D(12,10,15,17)	47.3317	D(31,28,30,32)	-75.8419

A(18,16,23)	133.0614	D(14,10,15,11)	-74.0986	D(31,28,30,34)	-23.4968
A(11,17,13)	91.8976	D(14,10,15,17)	-16.3883	D(33,28,30,32)	-12.0843
A(11,17,18)	104.3731	D(15,11,12,10)	-10.8988	D(33,28,30,34)	40.2608
A(13,17,16)	91.8976	D(15,11,12,14)	40.9	D(25,28,31,35)	116.5744
A(15,17,16)	104.3731	D(17,11,12,10)	-74.709	D(25,28,31,36)	172.9495
A(15,17,18)	112.3619	D(17,11,12,14)	-22.9102	D(30,28,31,35)	-3.7314
A(13,18,16)	98.8193	D(22,11,12,10)	173.9247	D(30,28,31,36)	52.6437
A(14,18,16)	72.3656	D(22,11,12,14)	-134.2765	D(25,28,33,32)	-172.3396
A(14,18,17)	99.7953	D(15,11,14,1)	-50.958	D(25,28,33,36)	129.5738
A(20,19,22)	91.8976	D(15,11,14,13)	21.2276	D(29,28,33,32)	75.0716
A(20,19,23)	91.8976	D(15,11,14,18)	82.9928	D(29,28,33,36)	16.985
A(21,19,22)	104.3731	D(17,11,14,1)	-113.2351	D(30,28,33,32)	12.0903
A(21,19,24)	112.3619	D(17,11,14,13)	-41.0495	D(30,28,33,36)	-45.9962
A(23,19,24)	104.3731	D(17,11,14,18)	20.7157	D(26,29,30,32)	136.489
A(19,20,25)	94.2702	D(22,11,14,1)	164.6182	D(26,29,30,34)	-171.1659
A(19,20,26)	94.2702	D(22,11,14,13)	-123.1962	D(31,29,30,32)	23.4968
A(21,20,24)	112.368	D(22,11,14,18)	-61.431	D(31,29,30,34)	75.8419
A(21,20,26)	105.4041	D(12,11,15,10)	10.9541	D(35,29,30,32)	-40.2608
A(24,20,25)	105.4041	D(12,11,15,13)	-46.4898	D(35,29,30,34)	12.0843
A(19,21,25)	99.7953	D(16,11,15,10)	74.7338	D(26,29,31,33)	-116.5744
A(20,21,23)	98.8193	D(16,11,15,13)	17.2898	D(26,29,31,36)	-172.9495
A(23,21,25)	72.3656	D(22,11,15,10)	-174.9184	D(30,29,31,33)	3.7314
A(11,22,19)	99.5463	D(22,11,15,13)	127.6376	D(30,29,31,36)	-52.6437
A(11,22,23)	90.	D(15,11,16,18)	0.	D(26,29,32,33)	68.6536
A(11,22,24)	133.0614	D(15,11,16,23)	136.7619	D(26,29,32,36)	129.6321
A(11,22,27)	117.2504	D(22,11,16,18)	-136.7619	D(31,29,32,33)	-19.6375
A(19,22,27)	108.0753	D(22,11,16,23)	0.	D(31,29,32,36)	41.341
A(23,22,24)	110.4093	D(12,11,17,13)	52.8509	D(35,29,32,33)	-82.2445
A(24,22,27)	109.4549	D(12,11,17,18)	-5.0554	D(35,29,32,36)	-21.266
A(16,23,19)	99.5463	D(22,11,17,13)	175.7595	D(26,29,35,34)	172.3396
A(16,23,21)	133.0614	D(22,11,17,18)	117.8533	D(26,29,35,36)	-129.5738
A(16,23,22)	90.	D(12,11,22,19)	-5.6149	D(28,29,35,34)	-75.0716
A(16,23,27)	117.2504	D(12,11,22,23)	55.261	D(28,29,35,36)	-16.985
A(19,23,27)	108.0753	D(12,11,22,24)	-63.2481	D(30,29,35,34)	-12.0903
A(21,23,22)	110.4093	D(12,11,22,27)	110.5221	D(30,29,35,36)	45.9962
A(21,23,27)	109.4549	D(15,11,22,19)	-179.385	D(28,30,32,33)	11.4968
A(19,24,26)	99.7953	D(15,11,22,23)	-118.5091	D(28,30,32,36)	71.7327
A(20,24,22)	98.8193	D(15,11,22,24)	122.9818	D(29,30,32,33)	-43.3132
A(22,24,26)	72.3656	D(15,11,22,27)	-63.2481	D(29,30,32,36)	16.9228
A(20,25,27)	105.9112	D(16,11,22,19)	-60.8759	D(28,30,34,35)	43.3132
A(20,25,28)	95.6372	D(16,11,22,23)	0.	D(28,30,34,36)	-16.9228
A(21,25,26)	109.927	D(16,11,22,24)	-118.5091	D(29,30,34,35)	-11.4968
A(21,25,27)	104.8639	D(16,11,22,27)	55.261	D(29,30,34,36)	-71.7327
A(21,25,28)	128.1339	D(17,11,22,19)	-121.7519	D(29,31,33,32)	-29.4152
A(26,25,28)	90.3982	D(17,11,22,23)	-60.8759	D(35,31,33,32)	29.4755
A(27,25,28)	126.3065	D(17,11,22,24)	-179.385	D(28,31,35,34)	29.4152
A(20,26,27)	105.9112	D(17,11,22,27)	-5.6149	D(33,31,35,34)	-29.4755
A(20,26,29)	95.6372	D(11,12,14,1)	-126.9677	D(28,31,36,32)	-0.2541
A(24,26,25)	109.927	D(11,12,14,13)	-17.322	D(28,31,36,34)	-57.3366
A(24,26,27)	104.8639	D(11,12,14,18)	44.0717	D(29,31,36,32)	57.3366
A(24,26,29)	128.1339	D(16,12,14,1)	178.6549	D(29,31,36,34)	0.2541
A(25,26,29)	90.3982	D(16,12,14,13)	-71.6995	D(30,32,33,28)	-11.559
A(27,26,29)	126.3065	D(16,12,14,18)	-10.3057	D(30,32,33,31)	45.664
A(22,27,25)	100.2338	D(10,12,16,17)	22.9102	D(34,32,33,28)	-74.6306
A(22,27,26)	71.4251	D(10,12,16,18)	-40.9	D(34,32,33,31)	-17.4076

A(23,27,25)	71.4251	D(10,12,16,23)	134.2765	D(33,32,34,35)	0.
A(23,27,26)	100.2338	D(14,12,16,17)	74.709	D(30,32,36,31)	-49.3046
A(25,28,29)	89.6018	D(14,12,16,18)	10.8988	D(30,32,36,35)	9.7687
A(25,28,30)	113.7376	D(14,12,16,23)	-173.9247	D(28,33,36,34)	32.2614
A(25,28,31)	102.562	D(15,13,14,1)	121.243	D(28,33,36,35)	-29.9204
A(25,28,33)	137.7839	D(15,13,14,12)	-9.0595	D(30,34,35,29)	11.559
A(29,28,33)	109.7208	D(17,13,14,1)	179.7111	D(30,34,35,31)	-45.664
A(30,28,31)	107.7872	D(17,13,14,12)	49.4086	D(32,34,35,29)	74.6306
A(30,28,33)	108.3591	D(14,13,15,11)	31.6815	D(32,34,35,31)	17.4076
A(26,29,28)	89.6018	D(18,13,15,11)	-30.0338	D(30,34,36,31)	49.3046
A(26,29,30)	113.7376	D(10,13,17,11)	-0.2594	D(30,34,36,33)	-9.7687
A(26,29,31)	102.562	D(10,13,17,16)	57.1409	D(29,35,36,32)	-32.2614
A(26,29,35)	137.7839	D(14,13,17,11)	-57.1409	D(29,35,36,33)	29.9204
A(28,29,35)	109.7208	D(14,13,17,16)	0.2594		

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , L= Lineer açı (derece) , D=Dihedral açı (derece)



Şekil 4.12. $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ tetramer yapısı

$[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ tetramer yapısının aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgalarını bulduk. Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}}=23A_u+29A_g+28B_u+22B_g$$

şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_u ve B_u simetri türlerine sahip titreşim kipleri kırmızı-altı aktiftir. A_g ve B_g simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece Raman aktiftir.

Tablo 4.18’de DFT/B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. Kümeler arası bağların gerilme hareketi 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda sırasıyla 244(A_g),228(B_u),225 (A_g)cm⁻¹ dalgasayılarında ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi ise 206 cm⁻¹ dalgasayısında A_g ve B_u simetri türünde bulunmuştur. Aynı fazda (In-phase) titreşim A_g simetrisinde, zıt fazda (out-of- phase) titreşim ise B_u simetrisinde görülmüştür. Şekil 4.13’da yapıya ait teorik spektrumlarını verilmiştir. PED dağılımını hesaplamak için kullandığımız iç koordinatlar aşağıda verilmiştir.

İç Koordinatlar

Üst piramidin bağları= S1: Ge2-Ge1,Ge2-Ge7,Ge2-Ge6,Ge2-Ge4, Ge12-Ge10, Ge12-Ge11, Ge12-Ge14, Ge12-Ge16, Ge27-Ge22,Ge27-Ge23,Ge27-Ge25,Ge27-Ge26, Ge30-Ge28, Ge30-Ge29, Ge30-Ge34, Ge32-Ge30.

Üst dörtgen = S2: Ge1-Ge4,Ge1-Ge7,Ge4-Ge6,Ge7-Ge6, Ge10-Ge11,Ge11-Ge16,Ge10-Ge14, Ge14-Ge16,Ge22-Ge23,Ge23-Ge25,Ge25-Ge26,Ge22-Ge26,Ge28-Ge29,Ge29-Ge34,Ge32-Ge34 , Ge32-Ge28.

Alt ve ust dörtgeni birlestiren bağlar= S3: Ge1-Ge5,Ge5-Ge7,Ge1-Ge3,Ge3-Ge4,Ge4-Ge8, Ge9-Ge7,Ge6-Ge9,Ge6-Ge8,Ge13-Ge14,Ge14-Ge18,Ge10-Ge13,Ge10-Ge15,Ge11-Ge15, Ge11-Ge17, Ge16-Ge17,Ge16-Ge18,Ge21-Ge23,Ge21-Ge25,Ge20-Ge26,Ge20-Ge25, Ge22-Ge24,Ge24-Ge26,Ge19-Ge22,Ge19-Ge23,Ge29-Ge35,Ge29-Ge31,Ge35-Ge34,Ge34-Ge36,Ge32-Ge36,Ge32-Ge33,Ge28-Ge31,Ge33-Ge28.

Alt dörtgen = S4:Ge3-Ge5,Ge5-Ge9,Ge9-Ge8,Ge8-Ge3,Ge13-Ge15,Ge15-Ge17,Ge17-Ge18, Ge13-Ge18,Ge19-Ge21,Ge20-Ge21,Ge20-Ge24,Ge24-Ge19,Ge31-Ge33,Ge33-Ge36,Ge35-Ge36, Ge35-Ge31.

Monomerlerdeki alt tabandaki köşegen bağlar=S5: Ge31-Ge36,Ge19-Ge20,Ge13-Ge17,Ge3-Ge9.

Monomerler arasındaki bağlar= S6: Ge1-Ge14,Ge10-Ge4,Ge11-Ge22,Ge23-Ge16,Ge26-Ge29, Ge25-Ge28.

Açı bükülmeleri=

S7: Ge3-Ge4-Ge10,Ge3-Ge1-Ge14,Ge2-Ge4-Ge10,Ge2-Ge1-Ge14.

S8: Ge17-Ge11-Ge22,Ge17-Ge16-Ge23,Ge12-Ge11-Ge22,Ge12-Ge16-Ge23.

S9: Ge19-Ge22-Ge11,Ge19-Ge23-Ge16,Ge27-Ge22-Ge11,Ge27-Ge23-Ge16.

S10: Ge27-Ge26-Ge29,Ge27-Ge25-Ge28,Ge20-Ge26-Ge29,Ge20-Ge25-Ge28.

S11: Ge30-Ge29-Ge26,Ge30-Ge28-Ge25,Ge31-Ge29-Ge26,Ge31-Ge28-Ge25.

S12: Ge13-Ge14-Ge1,Ge13-Ge10-Ge4,Ge12-Ge10-Ge4,Ge12-Ge14-Ge1.

Torsionlar=

S13/ Ge2-Ge4-Ge10-Ge12,Ge2-Ge1-Ge14-Ge12.

S14/ Ge27-Ge26-Ge29-Ge30,Ge27-Ge25-Ge28-Ge30.

S15/ Ge17-Ge11-Ge22-Ge19,Ge17-Ge16-Ge23-Ge19.;

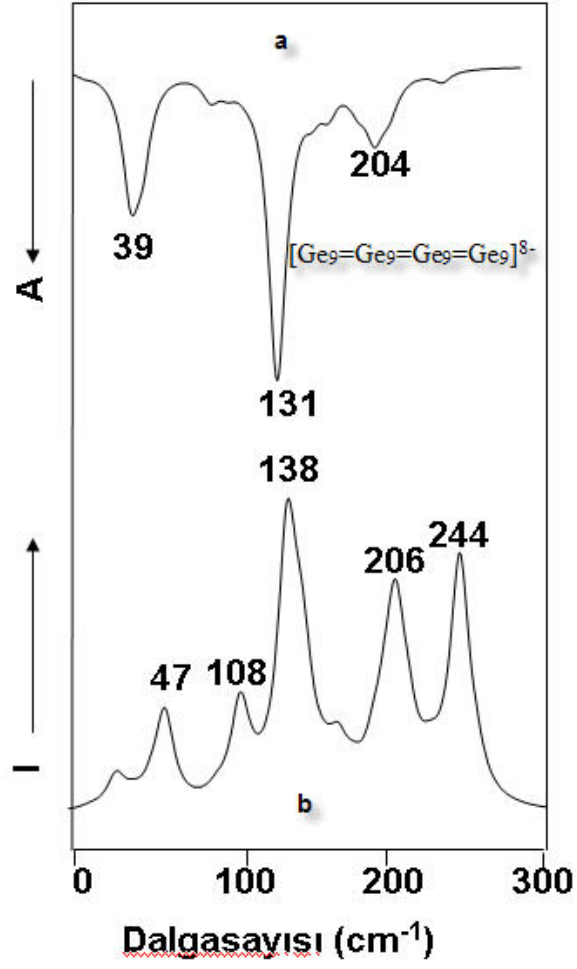
Tablo.4.18 $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligamer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayılı, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	7	B_u	S3(47), S1(22), S4(16)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	8	A_u	S3(47), S2(22), S6(8), S1(7)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	9	A_u	S3(37), S4(25), S2(22), S1(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	13	B_g	S3(28), S4(27), S2(24)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	13	A_g	S3(53), S4(16), S1(14)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	18	B_g	S2(36), S3(24), S6(14)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	22	B_u	S3(38), S4(18), S1(15)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	24	A_u	S3(32), S2(30)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	25	A_u	S2(36), S3(28), S4(14)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	27	B_g	S3(28), S2(17), S4(15), S6(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	29	A_g	S2(18), S3(18), S6(16), S4(11), S1(11)
$\nu_{\text{inter}} + \nu_{\text{üst}}$	33	B_g	S6(30), S2(19), S1(18), S3(12)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	35	A_u	S3(30), S2(19), S4(18), S1(13)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{inter}}$	39	B_u	S3(34), S6(24)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \text{torsion}$	41	A_g	S3(24), S11(13), S7(13)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	46	B_u	S3(20), S4(14), S9(13), S8(13), S2(12), S1(10)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_{\text{alt}}$	47	A_g	S2(12), S4(12), S1(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	53	B_g	S2(30), S1(19), S3(16)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_p$	58	A_u	S2(34), S1(26), S3(13)
$\nu_{\text{inter}} + \nu_p + \delta$	61	A_g	S6(25), S1(19), S9(12), S8(12)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_p$	78	A_u	S2(30), S1(20), S3(18)
$\nu_{\text{üst}} + \nu_p$	81	B_g	S2(32), S1(16), S3(15), S6(11)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	93	B_u	S3(32), S4(29), S2(20)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{alt}}$	94	A_g	S3(32), S4(30), S2(19)
$\nu_{\text{alt-üst}} + \nu_{\text{üst}}$	103	B_g	S3(34), S2(19), S1(17), S4(14)
$\nu_{\text{alt}} + \nu_{\text{alt-üst}}$	105	B_u	S4(31), S3(28), S2(22)

V _{alt-üst} +V _{üst}	105	A _u	S3(34), S2(18), S1(17), S4(13)
V _{alt-üst} +V _{alt}	108	A _g	S3(34), S4(32), S2(14)
V _{alt-üst} +V _{üst}	111	B _g	S3(28), S2(26), S6(12), S4(11)
V _{alt-üst} +V _{alt}	113	B _u	S3(42), S4(34)
V _{alt-üst} +V _{alt}	114	A _g	S3(46), S4(32)
V _{alt-üst} +V _{üst}	115	A _u	S3(32), S2(24), S4(12), S1(11)
V _{alt} + V _{alt-üst}	117	B _u	S4(38), S3(33)
V _{alt-üst} +V _{üst}	118	A _g	S3(34), S2(21), S6(14), S1(12)
V _{alt} + V _{alt-üst}	120	B _g	S4(55), S3(31)
V _{alt-üst} +V _p	130	A _u	S3(32), S1(22), S2(15)
V _{alt-üst} +V _{üst}	131	B _u	S3(35), S2(25)
V _{üst} + V _{alt-üst}	138	A _g	S2(40), S3(34)
V _{alt-üst} +V _{üst}	138	B _g	S3(38), S2(29), S1(11)
V _{alt-üst} +V _{üst}	139	B _u	S3(36), S2(30)
V _{üst} + V _{alt-üst}	139	A _g	S2(42), S3(19), S4(16), S1(13)
V _p +V _{alt-üst}	142	B _u	S1(35), S3(19), S2(18), S4(13)
V _p +V _{üst}	142	A _g	S1(33), S2(14), S4(14), S3(13)
V _p +V _{alt-üst}	145	B _u	S1(41), S3(26), S2(13), S4(11)
V _{alt-üst} +V _p	148	A _g	S3(30), S1(26), S2(25)
V _{alt-üst} +V _p	149	B _u	S3(49), S1(19), S2(11), S4(11)
V _{alt-üst} +V _{üst}	150	A _u	S3(42), S2(18), S1(15)
V _{alt-üst} +V _{üst}	150	B _g	S3(39), S2(17), S4(12), S5(10)
V _p +V _{alt-üst}	150	A _u	S1(28), S3(22), S2(20), S4(12)
V _{alt-üst} +V _{üst}	151	B _g	S3(50), S2(17), S4(10)
V _{alt-üst} +V _{üst}	153	B _g	S3(49), S2(17), S4(11)
V _{alt-üst} +V _{üst}	155	A _u	S3(50), S2(15)
V _{alt-üst} +V _{üst}	155	A _u	S3(50), S2(13)
V _{alt-üst} +V _{üst}	158	B _g	S3(30), S2(20), S1(16), S4(11)
V _{alt-üst} +V _{üst}	158	B _u	S3(27), S2(25), S1(19), S4(12)
V _{alt-üst} +V _{alt}	159	A _g	S3(38), S4(22), S6(13), S1(12)
V _{alt-üst} +V _{alt}	160	A _u	S3(41), S4(23), S1(18)
V _p +V _{üst}	161	B _u	S1(30), S2(30), S3(23)
V _{alt-üst} +V _{alt}	161	B _g	S3(43), S4(24), S1(17)
V _{üst} +V _p	162	A _g	S2(34), S1(32), S3(18)
V _{alt-üst} +V _{alt}	163	A _g	S3(43), S4(31), S1(10)
V _{alt-üst} +V _{üst}	170	A _u	S3(45), S2(20), S4(15)
V _{alt-üst} +V _{üst}	170	B _g	S3(46), S2(23), S4(15)
V _{alt-üst} +V _{inter}	172	B _u	S3(34), S6(15), S5(12), S4(11)
V _{alt-üst} +V _{alt}	178	A _u	S3(46), S4(22)
V _{alt-üst} +V _{alt}	179	B _g	S3(45), S4(21)
V _{alt-üst} +V _{alt}	179	A _g	S3(45), S4(19), S5(14)
V _{alt-üst} +V _{köşegen}	186	B _u	S3(36), S5(22), S4(17)
V _{üst} +V _{inter}	186	A _u	S2(29), S6(26), S1(12), S3(10)
V _{üst} +V _{inter}	189	B _g	S2(44), S6(20)
V _{alt} +V _{köşegen}	191	B _u	S4(38), S5(29), S3(16)
V _{alt-üst} +V _{alt}	193	A _g	S3(26), S4(19), S5(16), S1(15)
V _{alt-üst} +V _p	195	A _g	S3(36), S1(27), S4(12), S5(10)
V _{alt-üst} +V _{üst}	197	A _u	S3(29), S2(28), S1(11), S6(11)
V _{alt-üst} +V _{alt}	197	B _u	S3(43), S4(14), S5(12)
V _{alt-üst} +V _p	197	B _g	S3(31), S1(24), S4(20), S2(11)
V _{alt-üst} +V _{alt}	199	A _g	S3(55), S4(13), S2(11)
V _{alt-üst} +V _{alt}	200	B _u	S3(35), S4(28), S2(11)

$V_{alt-üst} + V_{alt}$	201	A_g	S3(46), S4(19), S2(11)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	203	B_u	S3(34), S4(22), S1(14), S2(12)
V_{nefes}	206	B_u	S3(45), S2(18), S4(15)
V_{nefes}	206	A_g	S3(48), S4(14), S2(12)
$V_{üst} + V_{alt-üst}$	207	A_u	S2(26), S3(23), S6(21), S4(10)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	209	B_g	S3(45), S4(15)
$V_{alt-üst} + V_{inter}$	210	A_g	S3(39), S6(15), S2(14), S4(13)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	212	B_u	S3(32), S4(14), S6(13)
$V_p + V_{üst}$	214	B_u	S1(39), S2(30), S3(23)
$V_p + V_{üst}$	214	A_g	S1(37), S2(29), S3(22)
$V_{alt-üst} + V_{inter}$	218	A_u	S3(43), S6(19), S4(18)
$V_{alt-üst} + V_{inter}$	221	B_u	S3(43), S6(17), S2(15)
$V_{alt-üst} + V_{üst}$	222	A_g	S3(38), S2(17), S6(11), S1(10)
$V_{intersimetri} + V_{alt-üst}$	225	A_g	S3(35), S2(24), S6(13)
$V_{interantisimetri} + V_{alt-üst}$	228	B_u	S3(42), S6(22), S2(20)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	232	B_g	S3(46), S4(30), S2(10)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	234	A_u	S3(49), S4(17), S6(14)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	237	B_g	S3(45), S4(20), S2(13), S6(11)
$V_{alt-üst} + V_p$	243	A_g	S3(41), S1(18)
$V_{alt-üst} + V_p$	243	B_u	S3(38), S1(19), S2(11)
V_{inter}	244	A_g	S6(41), S2(29), S1(13)
$V_{üst} + V_{inter}$	248	A_u	S2(32), S6(28), S3(15), S4(12)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	249	B_u	S3(34), S1(23), S6(13)
$V_{alt-üst} + V_{alt}$	257	A_g	S3(41), S1(24)

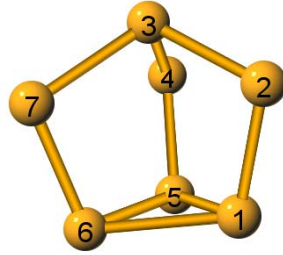
Kipler^a=PED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $v_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $v_{köşegen}$ = Monomerlerin alt tabanındaki köşegenlerin bağ gerilmesi, δ =Açı bükülmesi $v_{üst}$ = Üst dörtgen bağ gerilmesi, $v_{alt-üst}$ = Alt ve üst dörtgen arasındaki bağ gerilmesi, v_{alt} = Alt dörtgen bağ gerilmesi, v_p = Üst piramidin bağ gerilmesi, v_{nefes} = Nefes alma hareketi, v_{inter} =Monomerler arası bağ gerilmesi



Şekil 4.13. $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$ oligamer yapısının teorik a) kızılötesi spektrumu ve b) Raman spektrumu.

4.3. $[X_7]^{3-}$ (X= P,As,Sb) KAFES-TİPİ MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM SPEKTRUMUNUN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

$[X_7]^{3-}$ kafes-tipi moleküllerinin optimize geometrisini oluşturmak için başlangıç parametreleri olarak [31] X ışınları saçılım metodu ile bulunan geometrik parametreleri başlangıç değeri olarak kullandık. DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak optimize geometrisini elde ettik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre yapıların C_{3v} simetrisine sahip olduğunu bulduk. Tablo 4.19'da yapıların optimize geometri parametrelerini verilmektedir. Şekil 4.14 te $[X_7]^{3-}$ kafes-tipi yapının geometrisi görülmektedir.



Şekil 4.14. $[X_7]^{3-}$ monomer yapısı

Tablo 4.19 $[X_7]^{3-}$ [X= P,As,Sb] monomer yapılarının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	Değeri		
	$[P_7]^{3-}$	$[As_7]^{3-}$	$[Sb_7]^{3-}$
R(1,2)	2.2526	2.4402	2.8448
R(1,5)	2.5406	2.6774	3.0906
R(1,6)	2.5406	2.6774	3.0906
R(2,3)	2.3754	2.5457	2.9499
R(3,4)	2.3754	2.5457	2.9499
R(3,7)	2.3754	2.5457	2.9499
R(4,5)	2.2526	2.4402	2.8448
R(5,6)	2.5406	2.6774	3.0906
R(6,7)	2.2526	2.4402	2.8448
A(2,1,5)	104.49	105.00	105.09
A(2,1,6)	104.49	105.00	105.09
A(1,2,3)	100.15	99.275	99.033
A(2,3,4)	101.08	101.42	101.59
A(2,3,7)	101.08	101.42	101.59
A(4,3,7)	101.08	101.42	101.59
A(3,4,5)	100.15	99.275	99.033
A(1,5,4)	104.49	105.00	105.09
A(4,5,6)	104.49	105.00	105.09
A(1,6,7)	104.49	105.00	105.09
A(5,6,7)	104.49	105.00	105.09
A(3,7,6)	100.15	99.275	99.033
D(5,1,2,3)	31.093	31.174	31.188
D(6,1,2,3)	-31.093	-31.174	-31.188
D(2,1,5,4)	0.0000	0.0000	0.0000
D(2,1,6,7)	0.0000	0.0000	0.0000
D(1,2,3,4)	-51.879	-52.144	-52.279
D(1,2,3,7)	51.879	52.144	52.279
D(2,3,4,5)	51.879	52.144	52.279
D(7,3,4,5)	-51.879	-52.144	-52.279
D(2,3,7,6)	-51.879	-52.144	-52.279
D(4,3,7,6)	51.879	52.144	52.279
D(3,4,5,1)	-31.093	-31.174	-31.188
D(3,4,5,6)	31.093	31.174	31.188
D(4,5,6,7)	0.0000	0.0000	0.0000
D(1,6,7,3)	31.093	31.174	31.188
D(5,6,7,3)	-31.093	-31.174	-31.188

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

Sonra $[X_7]^{3-}$ yapılarına ait titreşim dalgasayılarını aynı metod ve aynı baz set ile bulduk.

Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}} = A_2 + 5E + 4A_1$$

şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_1 ve E simetri türlerine sahip titreşim kipleri hem kırmızı-altı hem raman aktiftir. A_2 simetri türlerine sahip titreşim kipleri hem kırmızı-altı hem Raman aktif değildir. Titreşim dalgasayılarını bulduktan sonra titreşim kiplerini belirlemek için toplam enerji dağılımını (TED) Scale 2 [32,33] programı ile hesapladık. Şekil 4.15 ve 4.16' da etilen diamin çözeltisi içindeki Na_3P_7 , Na_3As_7 , Na_3Sb_7 ve K_3Sb_7 yapılarına ait normal ve polarize raman görülmektedir. Tablo 4.20, 4.21, 4.22' de sırasıyla $[P_7]^{3-}$, $[As_7]^{3-}$ ve $[Sb_7]^{3-}$ yapılarına ait DFT/B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, deneysel titreşim dalgasayıları, simetri türleri, TED ve titreşim kipleri verilmektedir.

Tablo 4.20 $[P_7]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel titreşim dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	Simetri türleri	TED(%) \geq 10
torsion	177			A_2	(33) tP ₃ -P ₂ ,(33) tP ₇ -P ₃ ,(33) tP ₄ -P ₃
torsion	183			E	(67) tP ₃ -P ₂ ,(17) tP ₇ -P ₃ ,(17) tP ₄ -P ₃
torsion	183			E	(50) tP ₇ -P ₃ ,(50) tP ₄ -P ₃
vPP	220			E	(100) vPP
vPP	220			E	(100) vPP
δ	260			E	(47) $\delta P_3P_6P_7$,(47) $\delta P_3P_5P_4$
δ	260			E	(62) $\delta P_3P_2P_1$,(16) $\delta P_3P_6P_7$,(16) $\delta P_3P_5P_4$
δ	290	286	286	A_1	(27) $\delta P_3P_2P_1$,(27) $\delta P_3P_6P_7$,(27) $\delta P_3P_5P_4$, (20) vPP
vPP	314			E	(91) vPP
vPP	314			E	(91) vPP
vPP	328	305	305	A_1	(78) vPP
vPP	338	392	382	A_1	(100) vPP
vPP	396	427	417	A_1	(100) vPP
vPP	405	443		E	(100) vPP
vPP	405			E	(100) vPP

Kipler^a=TED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na_3P_7 normal Raman spektrumundan elde edilen dalgasayıları $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na_3P_7 polarize Raman spektrumundan elde edilen dalgasayıları, vPP=Bağ gerilmesi, δ =Açı bükülmesi, t=torsion

Tablo4. 21 $[\text{As}_7]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayılıarı, deneysel titreşim dalgasayılıarı, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED)

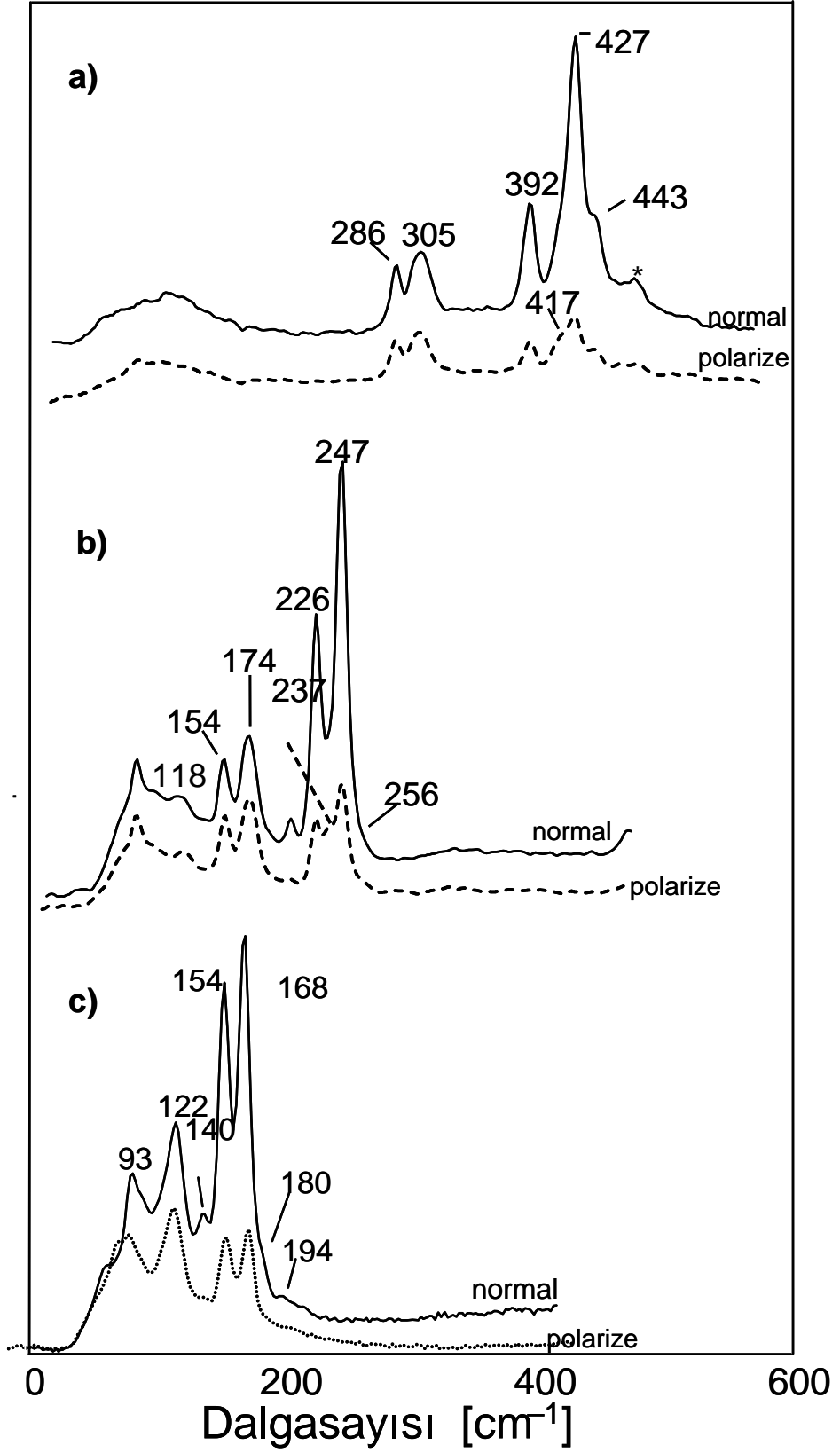
Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	Simetri türleri	TED(%) ≥ 10
torsion	103			A ₂	(33) tAs ₃ -As ₂ , (33) tAs ₄ -As ₃ , (33) tAs ₇ -As ₃
torsion	105			E	(49) tAs ₄ -As ₃ , (49) tAs ₇ -As ₃
torsion	105			E	(65) tAs ₃ -As ₂ , (16) tAs ₄ -As ₃ , (16) tAs ₇ -As ₃
δ	146			E	(34) $\delta\text{As}_3\text{As}_5\text{As}_4$, (31) $\delta\text{As}_3\text{As}_6\text{As}_7$, (31) νAsAs
δ	146			E	(44) $\delta\text{As}_3\text{As}_2\text{As}_1$, (31) νAsAs , (12) $\delta\text{As}_3\text{As}_6\text{As}_7$, (10) $\delta\text{As}_3\text{As}_5\text{As}_4$
δ	156			E	(72) νAsAs , (15) $\delta\text{As}_3\text{As}_6\text{As}_7$, (15) $\delta\text{As}_3\text{As}_5\text{As}_4$
νAsAs	156			E	(72) νAsAs , (20) $\delta\text{As}_3\text{As}_2\text{As}_1$
δ	166	154	154	A ₁	(32) $\delta\text{As}_3\text{As}_2\text{As}_1$, (32) $\delta\text{As}_3\text{As}_6\text{As}_7$, (32) $\delta\text{As}_3\text{As}_5\text{As}_4$
νAsAs	206			E	(94) νAsAs
νAsAs	208			E	(98) νAsAs
νAsAs	208	174	174	A ₁	(98) νAsAs
νAsAs	224	226	216	A ₁	(98) νAsAs
νAsAs	244	247	237	A ₁	(100) νAsAs
νAsAs	249	256	256	E	(100) νAsAs
νAsAs	249			E	(100) νAsAs

Kipler^a=TED değerlerine göre belirlenen titreşim kipleri, $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayılıarı, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na₃As₇ normal Raman spektrumundan elde edilen dalgasayılıarı $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na₃As₇ polarize Raman spektrumundan elde edilen dalgasayılıarı, νAsAs =Bağ gerilmesi, δ =Açılı bükülmesi, t=torsion

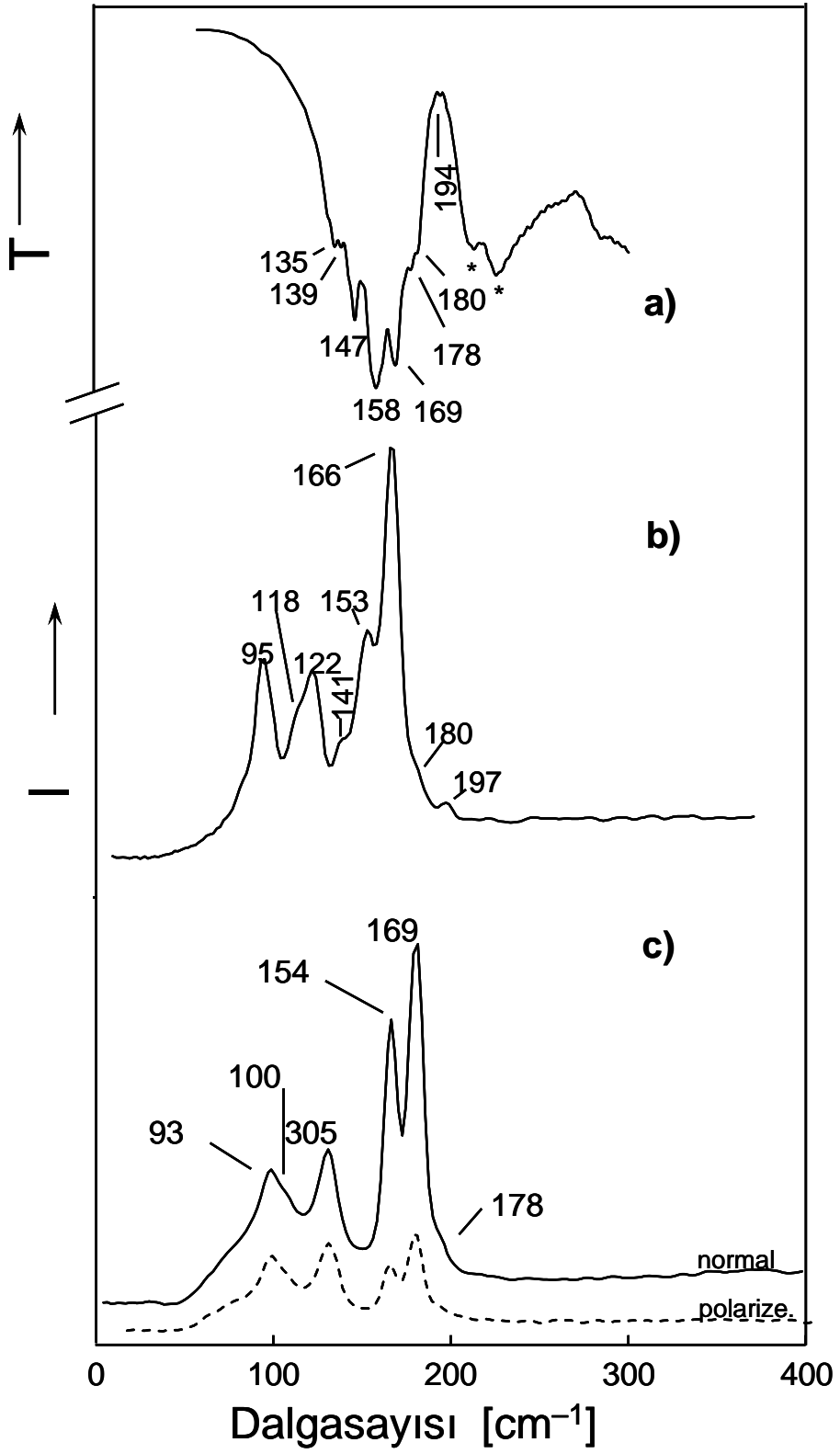
Tablo4.22. $[\text{Sb}_7]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayları, deneysel dalgasayları, titreşim kipleri, simetri türleri ve toplam enerji dağılımı (% TED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$	Simetri türleri	TED(%) ≥ 10
torsion	60			A ₂	(43) tSb ₄ -Sb ₃ , (29) tSb ₃ -Sb ₂ , (28) tSb ₇ -Sb ₃
torsion	62			E	(68) tSb ₇ -Sb ₃ , (28) tSb ₄ -Sb ₃
torsion	62			E	(64) tSb ₃ -Sb ₂ , (31) tSb ₄ -Sb ₃
δ	87			E	(50) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_5\text{Sb}_4$, (41) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_6\text{Sb}_7$
δ	87			E	(61) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_2\text{Sb}_1$, (20) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_6\text{Sb}_7$, (11) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_5\text{Sb}_4$
δ	98			E	(33) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_5\text{Sb}_4$, (33) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_6\text{Sb}_7$, (32) $\delta\text{Sb}_3\text{Sb}_2\text{Sb}_1$,
νSbSb	102			E	(99) νSbSb
νSbSb	102	93	93	A ₁	(99) νSbSb
νSbSb	135			E	(97) νSbSb
νSbSb	137			E	(98) νSbSb
νSbSb	138	122	122	A ₁	(98) νSbSb
νSbSb	149	154	154	A ₁	(99) νSbSb
νSbSb	165	168	168	A ₁	(100) νSbSb
νSbSb	167			E	(100) νSbSb
νSbSb	167			E	(100) νSbSb

$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$ = DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayları, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na_3Sb_7 normal Raman spektrumundan elde edilen dalgasayları $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ = etilen diamin çözeltisi içindeki Na_3Sb_7 polarize Raman spektrumundan elde edilen dalgasayları, ν_{SbSb} =Bağ gerilmesi, δ =Açı bükülmesi, t=torsion



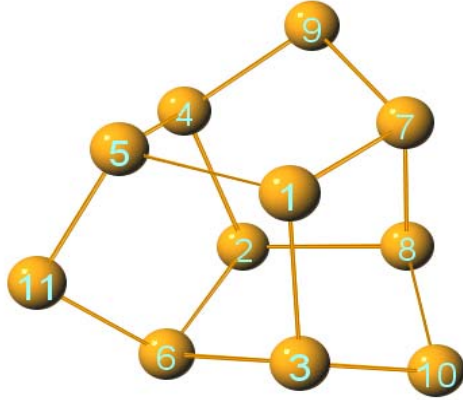
Şekil 4.15. Etilen diamin çözeltisi içindeki a) Na_3P_7 , b) Na_3As_7 ve c) Na_3Sb_7 yapılarına ait normal Raman (düz çizgi) ve polarize Raman (kesikli çizgi) spektrumları



Şekil 4.16. $[\text{Na}(\text{Crypt})]_3\text{Sb}_7$ yapısına ait a) kırmızı-altı ve b) normal Raman spektrumları, c) etilen diammin çözeltisi içindeki K_3Sb_7 yapılarına ait normal raman (düz çizgi) ve polarize Raman (kesikli çizgi) spektrumları

4.4 $[P_{11}]^{3-}$, $[As_{11}]^{3-}$ ve $[Sb_{11}]^{3-}$ MONOMERLERİNİN TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

$[P_{11}]^{3-}$, $[As_{11}]^{3-}$ ve $[Sb_{11}]^{3-}$ monomerlerinin teorik hesaplamaları için başlangıç geometri parametreleri olarak M_3X_{11} ($M= Na,K,Rb$; $X= P,As$) [34] yapılarının X- saçılım metodu ile elde edilmiş geometri parametrelerini kullandık. DFT/ B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti ile yaptığımız optimize geometri hesaplamalar sonucu yapıların D_3 nokta grubuna ait olduğunu ve optimize geometrileri bulduk. Yapılara ait optimize geometri parametrelerini Tablo 4.23 de verilmiştir.



Şekil 4.17. $[X_{11}]^{3-}$ monomer yapısı (X=P,As,Sb)

Tablo 4.23. $[P_{11}]^{3-}$, $[As_{11}]^{3-}$ ve $[Sb_{11}]^{3-}$ monomer yapılarının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanarak elde edilen optimize geometrik parametreleri

Tanımı	Değeri			Tanımı	Değeri		
	$[P_{11}]^{3-}$	$[As_{11}]^{3-}$	$[Sb_{11}]^{3-}$		$[P_{11}]^{3-}$	$[As_{11}]^{3-}$	$[Sb_{11}]^{3-}$
R(1,3)	2.4287	2.5867	2.9921	D(7,1,3,10)	16.557	16.334	-16.428
R(1,5)	2.4287	2.5867	2.9920	D(3,1,5,4)	-87.847	-87.765	87.402
R(1,7)	2.4287	2.5867	2.9917	D(3,1,5,11)	16.557	16.334	-16.406
R(2,4)	2.4287	2.5867	2.9919	D(7,1,5,4)	18.214	18.910	-19.056
R(2,6)	2.4287	2.5867	2.9918	D(7,1,5,11)	122.62	123.01	-122.86
R(2,8)	2.4287	2.5867	2.9918	D(3,1,7,8)	18.214	18.910	-19.072
R(3,6)	2.4004	2.5649	2.9694	D(3,1,7,9)	122.62	123.01	-122.88
R(3,10)	2.3070	2.4900	2.8920	D(5,1,7,8)	-87.847	-87.765	87.363
R(4,5)	2.4004	2.5649	2.9695	D(5,1,7,9)	16.557	16.334	-16.448
R(4,9)	2.3070	2.4900	2.8921	D(6,2,4,5)	18.214	18.910	-19.083
R(5,11)	2.3070	2.4900	2.8919	D(6,2,4,9)	122.62	123.01	-122.88
R(6,11)	2.3070	2.4900	2.8920	D(8,2,4,5)	-87.847	-87.765	87.363
R(7,8)	2.4004	2.5649	2.9694	D(8,2,4,9)	16.557	16.334	-16.435
R(7,9)	2.3070	2.4900	2.8925	D(4,2,6,3)	-87.847	-87.765	87.387
R(8,10)	2.3070	2.4900	2.8924	D(4,2,6,11)	16.557	16.334	-16.420
A(3,1,5)	102.52	102.88	102.73	D(8,2,6,3)	18.214	18.910	-19.074
A(3,1,7)	102.52	102.88	102.76	D(8,2,6,11)	122.62	123.01	-122.88
A(5,1,7)	102.52	102.88	102.78	D(4,2,8,7)	18.214	18.910	-19.053
A(4,2,6)	102.52	102.88	102.73	D(4,2,8,10)	122.62	123.01	-122.86
A(4,2,8)	102.52	102.88	102.77	D(6,2,8,7)	-87.847	-87.765	87.380
A(6,2,8)	102.52	102.88	102.75	D(6,2,8,10)	16.557	16.334	-16.430
A(1,3,6)	100.05	100.15	100.49	D(1,3,6,2)	60.326	59.507	-59.297
A(1,3,10)	105.39	105.41	105.43	D(1,3,6,11)	-47.669	-48.442	48.697
A(6,3,10)	100.94	100.62	100.23	D(10,3,6,2)	-47.669	-48.442	48.666
A(2,4,5)	100.05	100.15	100.50	D(10,3,6,11)	-155.66	-156.39	156.66
A(2,4,9)	105.40	105.41	105.43	D(1,3,10,8)	-45.711	-45.589	45.803
A(5,4,9)	100.94	100.62	100.23	D(6,3,10,8)	58.038	58.1578	-58.189
A(1,5,4)	100.05	100.15	100.48	D(2,4,5,1)	60.326	59.5067	-59.311
A(1,5,11)	105.40	105.41	105.45	D(2,4,5,11)	-47.669	-48.442	48.673
A(4,5,11)	100.94	100.62	100.24	D(9,4,5,1)	-47.669	-48.442	48.651
A(2,6,3)	100.05	100.15	100.50	D(9,4,5,11)	-155.66	-156.39	156.64
A(2,6,11)	105.40	105.41	105.46	D(2,4,9,7)	-45.711	-45.589	45.794
A(3,6,11)	100.94	100.62	100.23	D(5,4,9,7)	58.038	58.158	-58.205
A(1,7,8)	100.05	100.15	100.49	D(1,5,11,6)	-45.711	-45.589	45.809
A(1,7,9)	105.40	105.41	105.40	D(4,5,11,6)	58.038	58.158	-58.181
A(8,7,9)	100.94	100.62	100.25	D(2,6,11,5)	-45.711	-45.589	45.809
A(2,8,7)	100.05	100.15	100.50	D(3,6,11,5)	58.038	58.158	-58.200
A(2,8,10)	105.40	105.41	105.43	D(1,7,8,2)	60.326	59.507	-59.310
A(7,8,10)	100.94	100.62	100.24	D(1,7,8,10)	-47.669	-48.442	48.654
A(4,9,7)	97.020	96.288	96.147	D(9,7,8,2)	-47.669	-48.442	48.627
A(3,10,8)	97.020	96.288	96.139	D(9,7,8,10)	-155.66	-156.39	156.59
A(5,11,6)	97.020	96.288	96.127	D(1,7,9,4)	-45.711	-45.589	45.831
D(5,1,3,6)	18.210	18.910	-19.106	D(8,7,9,4)	58.038	58.158	-58.162
D(5,1,3,10)	122.61	123.01	-122.90	D(2,8,10,3)	-45.711	-45.589	45.818
D(7,1,3,6)	-87.847	-87.768	87.367	D(7,8,10,3)	58.038	58.158	-58.182

R= Bağ uzunluğu (Angstrom), A= açı , D=Dihedral açı (derece)

Sonra $[X_{11}]^{3-}$ monomer yapılarının (X=P,As,Sb) aynı metod ve aynı baz set ile titreşim dalgasayılarını bulduk. Toplam titreşim kiplerinin simetri türlerine göre dağılımı

$$\Gamma_{\text{tit}}=4A_2+ 9E +5A_1$$

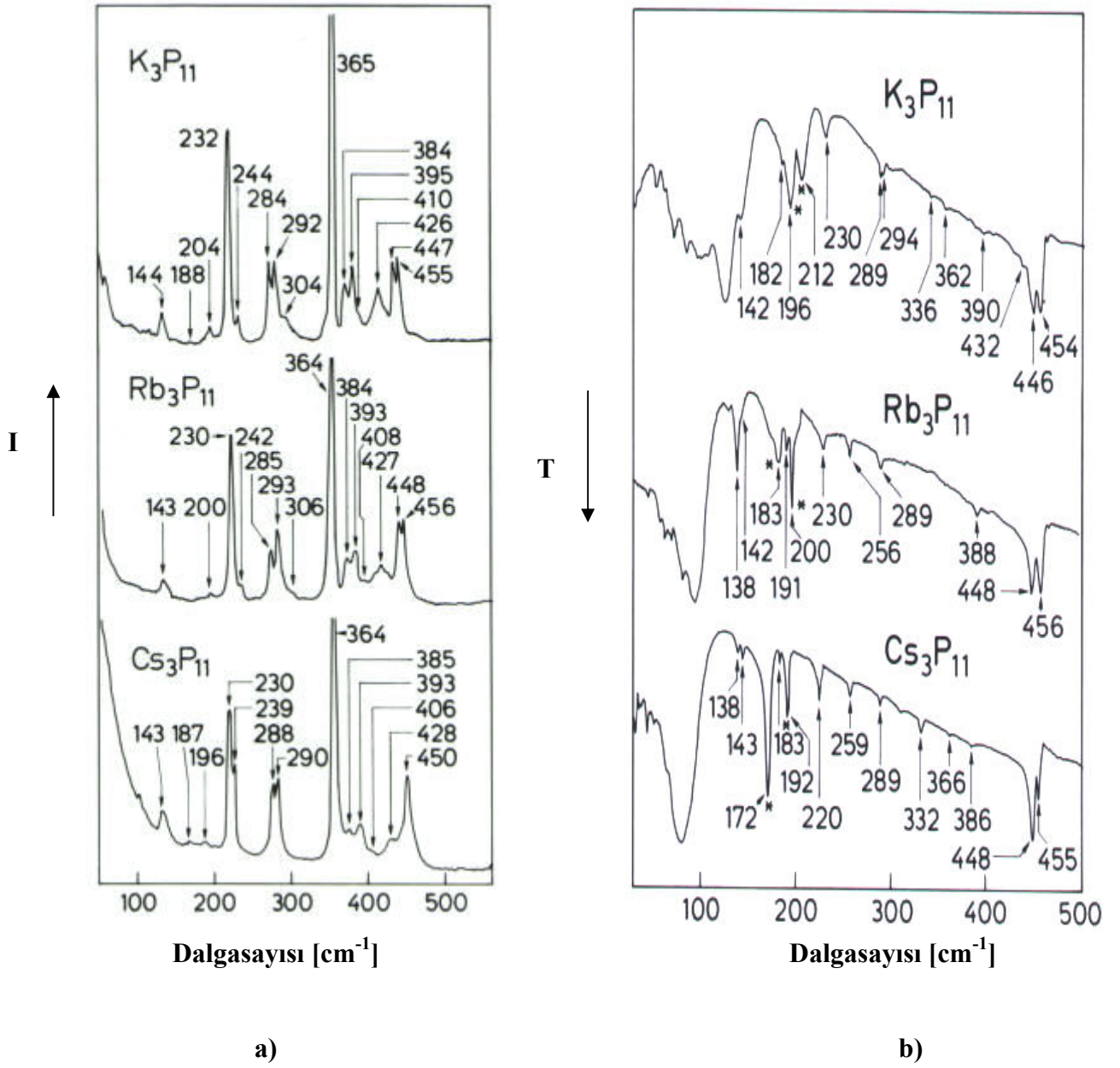
şeklinde bulduk. Bu titreşim kiplerinden A_1 simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece Raman aktif , A_2 simetri türlerine sahip titreşim kipleri sadece kırmızı-altı aktiftir. E ise hem kırmızı-altı hem Raman aktiftir.

Tablo 4.24.,4.25 ve 4.26 da yapılara ait DFT/B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile elde edilen titreşim dalgasayıları, simetri türleri, potansiyel enerji dağılımları (PED) ve titreşim kipleri verilmektedir. Şekil 4.18 ve 4.19’ de ise Rb_3P_{11} , Cs_3P_{11} , K_3P_{11} ve Rb_3As_{11} , Cs_3As_{11} , K_3As_{11} bileşiklerine ait deneysel Raman ve kırmızı-altı spektrumları verilmektedir.

Tablo4.24. $[P_{11}]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ [34]	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ [34]	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^e$ [34]	Simetri türleri	PED($\% \geq 10$)
$\delta_{5\text{ring}}$	132				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (83), ν (12)
$\delta_{5\text{ring}}$	132				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (84), ν (12)
$\delta_{5\text{ring}}$	150				A ₂	$\delta_{5\text{ring}}$ (96)
$\delta_{5\text{ring}}$	163				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (71)
$\delta_{5\text{ring}}$	163				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (80)
$\delta_{5\text{ring}}$	208				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (93), ν (10)
$\delta_{5\text{ring}}$	208				E	$\delta_{5\text{ring}}$ (82), ν (10)
$\delta_{5\text{ring}}$	211	230	230	232	A ₁	$\delta_{5\text{ring}}$ (100)
$\nu + \delta_{\text{üçgen}}$	266				E	ν (45), $\delta_{\text{üçgen}}$ (25), $\delta_{5\text{ring}}$ (11)
$\nu + \delta_{\text{üçgen}}$	266				E	ν (48), $\delta_{\text{üçgen}}$ (19), $\delta_{5\text{ring}}$ (10)
$\nu + \delta_{5\text{ring}}$	269	293	290	292	A ₁	ν (40), $\delta_{5\text{ring}}$ (38), $\delta_{\text{üçgen}}$ (12)
ν	302				A ₂	ν (85)
ν	314				E	ν (61), $\nu_{\text{üçgen}}$ (13), $\delta_{5\text{ring}}$ (10)
ν	314				E	ν (61), $\nu_{\text{üçgen}}$ (13)
ν	314				A ₁	ν (64), $\delta_{\text{üçgen}}$ (19)
$\delta_{5\text{ring}}$	326				A ₂	$\delta_{5\text{ring}}$ (84)
ν	333				E	ν (69)
ν	333				E	ν (72)
ν	344				E	ν (73)
ν	344				E	ν (70)
ν	354	364	364	365	A ₁	ν (58), $\nu_{\text{üçgen}}$ (15)
$\nu_{\text{üçgen}}$	361				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (73), ν (11)
$\nu_{\text{üçgen}}$	361				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (72), ν (11)
$\nu_{\text{üçgen}}$	384				A ₂	$\nu_{\text{üçgen}}$ (92)
$\nu_{\text{üçgen}}$	385	448	450	447	A ₁	$\nu_{\text{üçgen}}$ (74), $\delta_{5\text{ring}}$ (11)
$\nu_{\text{üçgen}}$	389	456		455	E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (91)
$\nu_{\text{üçgen}}$	389				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (89)

a= (%PED dağılımlarına göre belirlenen); $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b = (\text{B3LYP}/3\text{-}21\text{G})$; $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c = \text{Rb}_3\text{P}_{11}$, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d = \text{Cs}_3\text{P}_{11}$ ve $\nu_d(\text{cm}^{-1})^e = \text{K}_3\text{P}_{11}$ bileşiklerine ait deneysel Raman spektrumlarına ait dalgasayıları, $\delta_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının açılı bükülmesi, $\delta_{5\text{ring}} = 5$ li halka açılı bükülmesi, $\nu_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının gerilmesi, $\nu = 5$ li halka gerilmesi

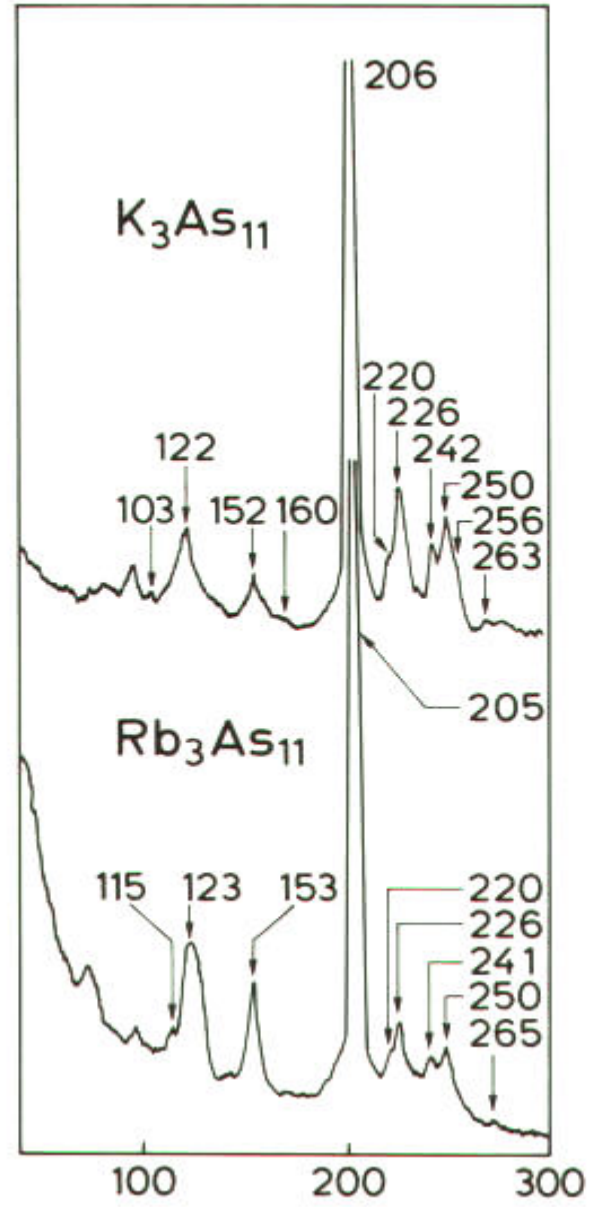
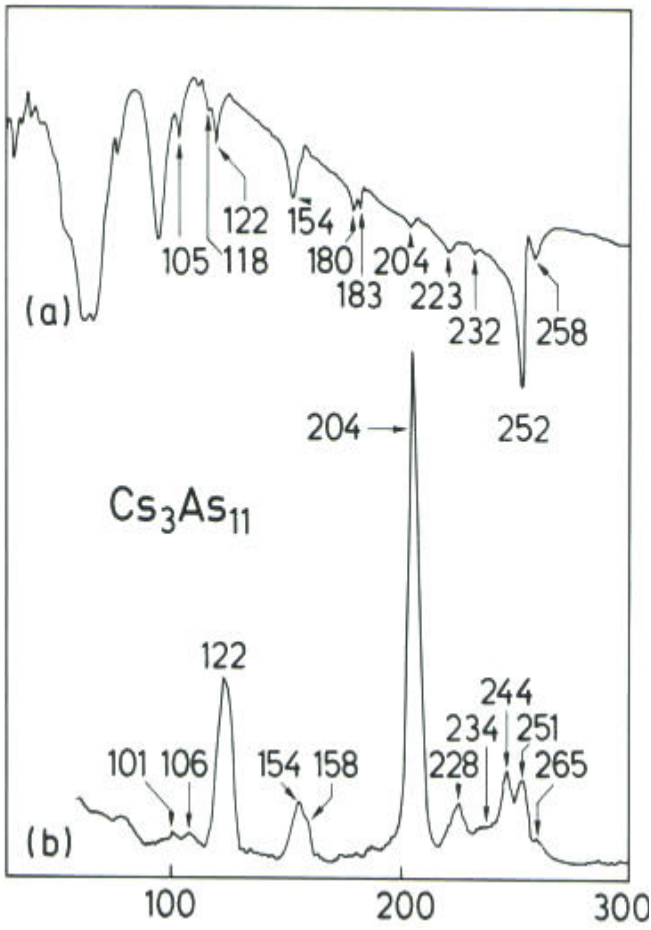


Şekil 4.18. Rb₃P₁₁, Cs₃P₁₁, K₃P₁₁ bileşiklerine ait deneysel a) Raman ve b) kırmızı-altı spektrumları [34]

Tablo4.25. $[As_{11}]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayıları, deneysel dalgasayıları, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^c$ [34]	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^d$ [34]	$\nu_d(\text{cm}^{-1})^e$ [34]	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
δ_{5ring}	76				E	δ_{5ring} (88)
δ_{5ring}	76				E	δ_{5ring} (90)
δ_{5ring}	83				A ₂	δ_{5ring} (98)
δ_{5ring}	92				E	δ_{5ring} (89)
δ_{5ring}	92				E	δ_{5ring} (81)
δ_{5ring}	120				E	δ_{5ring} (91)
δ_{5ring}	120				E	δ_{5ring} (88)
δ_{5ring}	120	123	122	122	A ₁	δ_{5ring} (90)
$\delta_{\text{üçgen}} + \delta_{5ring}$	153				E	$\delta_{\text{üçgen}}$ (38), δ_{5ring} (39), ν (16)
$\delta_{5ring} + \delta_{\text{üçgen}}$	153				E	δ_{5ring} (44), $\delta_{\text{üçgen}}$ (30), ν (18)
δ_{5ring}	157	153	154	152	A ₁	δ_{5ring} (59), $\delta_{\text{üçgen}}$ (21), ν (19)
δ_{5ring}	189				A ₂	δ_{5ring} (66), ν (29)
ν	192				E	ν (78), δ_{5ring} (15)
ν	194				E	ν (82)
ν	210	206	204	206	A ₁	ν (79)
ν	210				A ₂	ν (78)
ν	211				E	ν (70), $\nu_{\text{üçgen}}$ (15)
ν	211				E	ν (68), $\nu_{\text{üçgen}}$ (15)
ν	222				E	ν (77)
ν	222				E	ν (74), $\nu_{\text{üçgen}}$ (6)
ν	229	226	228	226	A ₁	ν (74), $\nu_{\text{üçgen}}$ (12)
$\nu_{\text{üçgen}}$	233				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (68), ν (20)
$\nu_{\text{üçgen}}$	233				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (69), ν (18)
$\nu_{\text{üçgen}}$	240				A ₂	$\nu_{\text{üçgen}}$ (76), ν (10)
$\nu_{\text{üçgen}}$	242	250	251	250	A ₁	$\nu_{\text{üçgen}}$ (88)
$\nu_{\text{üçgen}}$	242				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (86)
$\nu_{\text{üçgen}}$	244				E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (92)

a= (%PED dağılımlarına göre belirlenen); $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b = (\text{B3LYP}/3\text{-}21\text{G})$; $\nu_d(\text{cm}^{-1})^c = \text{Rb}_3\text{As}_{11}$, $\nu_d(\text{cm}^{-1})^d = \text{Cs}_3\text{As}_{11}$ ve $\nu_d(\text{cm}^{-1})^e = \text{K}_3\text{As}_{11}$ bileşiklerine ait deneysel Raman spektrumlarına ait dalgasayıları, $\delta_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının açı bükülmesi, $\delta_{5ring} = 5$ li halka açı bükülmesi, $\nu_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının gerilmesi, $\nu = 5$ li halka gerilmesi



c)

Şekil 4.19. $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ bileşiğine ait deneysel a) kırmızı-altı ve b) Raman spektrumları c) $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$, K_3P_{11} bileşiklerine ait deneysel Raman spektrumları [34]

Tablo 4.26. $[\text{Sb}_{11}]^{3-}$ monomer yapının DFT/B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak hesaplanan titreşim dalgasayılı, titreşim kipleri, simetri türleri ve potansiyel enerji dağılımı (% PED)

Kipler ^a	$\nu_h(\text{cm}^{-1})^b$	Simetri türleri	PED(%) ≥ 10
$\delta_{5\text{ring}}$	46	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (91)
$\delta_{5\text{ring}}$	46	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (90)
$\delta_{5\text{ring}}$	49	A_2	$\delta_{5\text{ring}}$ (99)
$\delta_{5\text{ring}}$	55	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (8)
$\delta_{5\text{ring}}$	55	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (84)
$\delta_{5\text{ring}}$	73	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (92)
$\delta_{5\text{ring}}$	73	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (94)
$\delta_{5\text{ring}}$	73	A_1	$\delta_{5\text{ring}}$ (92)
$\delta_{5\text{ring}} + \delta_{\text{üçgen}}$	92	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (48), $\delta_{\text{üçgen}}$ (36)
$\delta_{5\text{ring}} + \delta_{\text{üçgen}}$	92	E	$\delta_{5\text{ring}}$ (44), $\delta_{\text{üçgen}}$ (39)
$\delta_{5\text{ring}} + \delta_{\text{üçgen}}$	94	A_1	$\delta_{5\text{ring}}$ (63), $\delta_{\text{üçgen}}$ (25)
$\delta_{5\text{ring}}$	116	A_2	$\delta_{5\text{ring}}$ (84)
ν	127	E	ν (86)
ν	127	E	ν (87)
ν	139	A_1	ν (84)
ν	139	A_2	ν (82)
ν	141	E	ν (78)
ν	141	E	ν (80)
ν	146	E	ν (77)
ν	146	E	ν (75)
ν	151	A_1	$\nu_{\text{üçgen}}$ (79)
$\nu_{\text{üçgen}}$	154	E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (74), ν (15)
$\nu_{\text{üçgen}}$	154	E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (75), ν (14)
$\nu_{\text{üçgen}}$	159	A_2	$\nu_{\text{üçgen}}$ (80)
$\nu_{\text{üçgen}}$	160	A_1	$\nu_{\text{üçgen}}$ (86)
$\nu_{\text{üçgen}}$	161	E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (85)
$\nu_{\text{üçgen}}$	161	E	$\nu_{\text{üçgen}}$ (92)

a= (%PED dağılımlarına göre belirlenen); $\nu_h(\text{cm}^{-1})^b = (\text{B3LYP}/3\text{-}21\text{G})$, $\delta_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının açı bükülmesi, $\delta_{5\text{ring}} = 5$ li halka açı bükülmesi, $\nu_{\text{üçgen}}$ = kübik yapının bozulmuş bağlarının gerilmesi , $\nu = 5$ li halka gerilmesi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada $[\text{Ge}_9]^{2-}$, $[\text{Ge}_9]^{3-}$, $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Si}_9]^{4-}$, $[\text{Sn}_9]^{4-}$, $[\text{Pb}_9]^{4-}$, $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9\text{=Ge}_9]^{8-}$, $[\text{X}_7]^{3-}$ ve $[\text{X}_{11}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) oligomer küme anyonlarının yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) yardımı ile teorik titreşim dalgasayılarını ve anyonların titreşim kiplerini, potansiyel enerji dağılımlarını, toplam enerji dağılımlarını ayrıca Raman ve kırmızı-altı spektroskopisi yardımı ile deneysel titreşim dalgasayılarını belirledik.

Monomer küme uniteleri üzerinde yapılan incelemeler, bunların Raman'da tek ve çok şiddetli karakteristik bir kipe sahip olduklarını göstermiş ve bu özelliğin de oligamer kümelerin tanımlanması açısından önemli bir gösterge olduğunu vurgulamıştır. İlk olarak $[\text{E}_9]^{4-}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) monomer küme anyonlarını inceledik. M_4E_9 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) bileşikleri ve bunların solvat (örneğin: $\text{Cs}_4\text{Ge}_9\text{-en}_{0.5}$, $\text{en} = \text{etilen diamin}$) ve kriptat (örneğin $[\text{K}(\text{Cp})]_3\text{As}_{11}$, $\text{Cp} = \text{kriptant } 2,2,2$) türevlerinin anyonik yapılarını sentezlendi ve bu bileşiklere ait raman ve kırmızı-altı spektrumlarını kaydedildi.

Teorik hesaplamalar için DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G ve LANL2LDZ baz setlerini kullanarak yapılara ait optimize geometrileri elde edildi. Bu küme anyonlarının C_{4v} nokta grubuna ait oldukları bulundu ve aynı metod ile bu küme anyonlarına ait titreşim dalgasayılarını belirlendi. Teorik olarak DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz seti kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda $[\text{Si}_9]^{4-}$ monomeri için 327 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde deneysel olarak ise Cs_4Si_9 bileşiğinde ise 386 cm^{-1} dalgasayısında bulundu. $[\text{Ge}_9]^{4-}$ monomerine ait nefes alma hareketi LANL2LDZ ve 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda sırasıyla 184 cm^{-1} ve 207 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde bulundu. Deneysel olarak Raman spektrumunda 220 cm^{-1} bulundu. Somer M. ve arkadaşları tarafından yapılan [35] etilen diamin çözeltisi içindeki $\text{Rb}_4[\text{Ge}_9]^{4-}$ yapısı ait titreşim spektrumunda nefes alma hareketi 222 cm^{-1} dalgasayısında bulunmuştur. Kuantum hesaplamaları sonucu elde edilen Raman spektrumları ile deneysel Raman spektrumları karşılaştırıldığında nefes alma hareketini temsil eden dalgasayısı ve şiddetlerinin birbirleri ile uyumlu oldukları görülmüştür. $[\text{Ge}_9]^{3-}$ monomerine üzerine DFT teori B3LYP düzeyinde 3-21G baz seti ile yapılan

hesaplama küme nefes alma hareketi 209 cm^{-1} ve deneysel olarak ise 218 cm^{-1} dalgasayısında bulundu. $[\text{Ge}_9]^{2-}$ monomerine üzerine yapılan hesaplamada küme nefes alma hareketi 216 cm^{-1} ve deneysel olarak ise 218 cm^{-1} dalgasayısında bulundu. $[\text{Sn}_9]^{4-}$ monomerine ait nefes alma hareketi LANL2DZ ve 3-21G baz seti ile yapılan hesaplamalarda sırasıyla 128 cm^{-1} ve 139 cm^{-1} dalgasayısında A_1 simetri türünde bulundu. Deneysel olarak Raman spektrumunda K_4Sn_9 bileşiğinde 146 cm^{-1} ve Cs_4Sn_9 bileşiğinde 149 cm^{-1} 'de bulundu. $[\text{Pb}_9]^{4-}$ anyonunda ise nefes alma hareketini LANL2DZ baz seti kullanarak yaptığımız hesaplamalarda 94 cm^{-1} ve deneysel olarak 104 cm^{-1} dalgasayısında buldu. Yaptığımız 3-21G ve LANL2DZ baz seti hesaplamaları sonucunda $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Si}_9]^{4-}$ ve $[\text{Sn}_9]^{4-}$ bu küme anyonları için 3-21G baz seti kullanılarak yapılan hesaplamaları sonucunda elde edilen dalgasayıları değerleri deneysel dalgasayıları ile daha uyumlu olduğu görüldü. $[\text{Pb}_9]^{4-}$ küme anyonu için LANL2DZ baz seti kullanılarak yapılan hesaplama sonucu elde edilen dalgasayısının deneysel değer ile daha uyumlu olduğu görüldü. Daha Sonra Molvib programı kullanarak yapıları ait her bir titreşime ait potansiyel enerji dağılımını hesapladık. Potansiyel enerji dağılımını belirlemek için kullanılan iç koordinatlarını tanımladık. Bu dağılımdan yararlanarak titreşim kiplerini belirledi.

Tablo4.27: $[\text{E}_9]^{4-}$ [E= Si, Ge, Sn, Pb] küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri

Tanımı	Kuvvet Sabitleri					
	$[\text{Si}_9]^{4-}$	$[\text{Ge}_9]^{4-}$		$[\text{Sn}_9]^{4-}$		$[\text{Pb}_9]^{4-}$
	3-21G	3-21G	LANL2DZ	3-21G	LANL2DZ	LANL2DZ
S1	0.779	0.838	0.595	0.579	0.466	0.423
S2	0.460	0.518	0.351	0.308	0.247	0.222
S3	0.752	0.807	0.579	0.545	0.444	0.402
S4	0.690	0.736	0.539	0.524	0.420	0.379
S5	1.470	1.409	1.305	1.118	0.958	0.711

S1,S2,S3 ve S4 (Ncm^{-1}) ve S5 (Ncm)

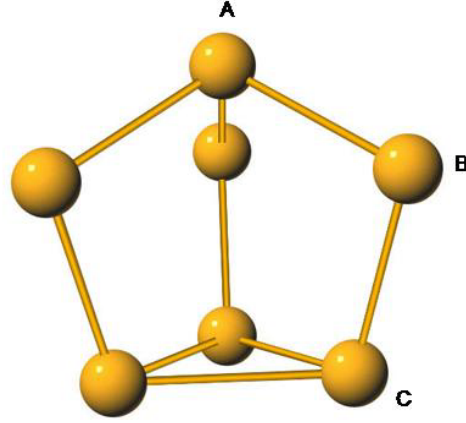
Yaptığımız teorik hesaplamalarda Si,Ge,Sn'dan Pb'a gidildikçe bu küme anyonları için karakteristik olan küme nefes alma hareketi için dalgasayısının azaldığını ve buna karşılık atomlar arasındaki bağ uzunluklarının arttığı (atom numarası büyüdükçe

atomlar arasındaki bağ uzunluğu artmaktadır.) görmekteyiz. Çünkü bağ uzunluğu artıkça kuvvet sabiti küçülmekte dolayısıyla dalgasayısı da küçülmektedir.

Oligomer yapıyı monomerden ayıran en belirgin faktörün kümeler arası bağ ve bağların oluşmasıdır. Bu nedenle kümeler arası bağların titreşim frekanslarının hesaplanarak tanımlanması, küme türlerinin türlerini belirlenmesine önemli bir katkıda bulunur. Dimer, trimer ve tetramer yapılarının teorik olarak optimize geometrisini hesaplandı. Yaptığımız hesaplamalarda dimer yapının monomerler arası bağ uzunluğunu 2.7301 Å, trimer yapıda 2.6417 Å, tetramer yapıda ise monomerler arası bağ uzunluğunu iki farklı değerde 2.7667 ve 2.6301 Å 'de bulduk. Aynı zamanda dimer, trimer ve tetramer yapıların sırasıyla C_{2h} , C_{2v} ve C_{2h} nokta grubuna sahip olduğu belirlendi. Trimer ve tetramer oligamer yapıları lineerdir. Nokta gruplarının belirlenmesi ile trimer ve tetramer arasında ayırıcı bir özelliktir. Çünkü tetramer yapının terslenme merkezi olduğundan Raman spektrumunda aktif olan titreşimler kırmızı-altı spektrumunda aktif değildir. Nefes alma hareketine karşılık gelen dalgasayılarını dimerde 210 (A_g ve B_u) , trimerde 211 (A_1) ve tetramerde ise 206 (A_g ve B_u) cm^{-1} bulundu. Monomerler arası bağ gerilmelerini; dimerde 232(A_g), trimerde 251(A_1), tetramerde 244(A_g), 228(B_u), 225(A_g) cm^{-1} dalgasayılarında monomerler arası bağ gerilmesi bulundu. Bununda farklı bağ uzunluklarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Deneysel olarak nefes alma hareketine karşılık gelen dalgasayılarını $Rb_6 (Ge_9-Ge_9) (DMF)_{12}$ bileşiğinin Raman spektrumunda sırasıyla 267/221 cm^{-1} (A_g) , $[K_6(Ge_9-Ge_9) (DMF)_{12}$ için 270/221 cm^{-1} 'de (A_g) ve Cs_6Ge_{18} bileşiği için ise 260/221 cm^{-1} 'de (A_g) monomerler arası bağ gerilmesi ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi görüldü. $[Rb (cp)]_6[Ge_9=Ge_9=Ge_9] \cdot 3en$ (en= etilen diamin) bileşiğinde 242/200 cm^{-1} 'de (A_1) simetri türünde monomerler arası bağ gerilmesi ve monomer kümelerin karakteristik kipi olan nefes alma hareketi görüldü. Oligamer yapılara ait deneysel ve teorik olarak belirlenen titreşim dalgasayıları arasındaki fark bulundu. Bu fark deneysel olarak kullanılan bileşiklerin nötür ve katı veya sıvı halde kaydedilmesinden ve teorik olarak küme anyonları iyonik ve gaz fazında hesaplandı.

$[X_7]^{3-}$ (X = P, As, Sb) oligomer küme anyonlarının teorik hesaplamaları için DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz setlerini kullanarak yapılara ait optimize geometrileri elde edildi. Tablo 4.28'de deneysel ve teorik bağ uzunlukları

karşılaştırıldığında $[P_7]^{3-}$, $[As_7]^{3-}$ ve $[Sb_7]^{3-}$ anyonlarına ait değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü. Deneysel ile teorik değerleri arasındaki fark yapılan hesaplamalarda anyonları iyonik ve gaz fazında kabul edilerek hesaplandı.. Deneysel değerler katı fazda kaydedildi.



Tablo 4.28: $[X_7]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait bağ uzunlukları

Tanımı	Değeri					
	$[P_7]^{3-}$		$[As_7]^{3-}$		$[Sb_7]^{3-}$	
	Deneysel [36]	Teorik	Deneysel [36]	Teorik	Deneysel [36]	Teorik
R(A,B)	2.18	2.38	2.40	2.44	2.77	2.84
R(C,C)	2.27	2.54	2.51	2.68	2.90	3.09
R(B,C)	2.16	2.25	2.35	2.55	2.73	2.95

R= Bağ uzunluğu (Angstrom)

Bu küme anyonlarının C_{3v} nokta grubuna ait oldukları bulundu ve aynı metod ile bu küme anyonlarına ait titreşim dalgasayılarını belirlendi. Titreşim dalgasayılarını hesaplama sonucu elde edilen kartezyen kuvvet sabitlerini normal koordinat analizi yapılarak iç koordinat cinsinden belirlendi. Tablo 4.29' da elde ettiğimiz kuvvet sabitleri verildi.

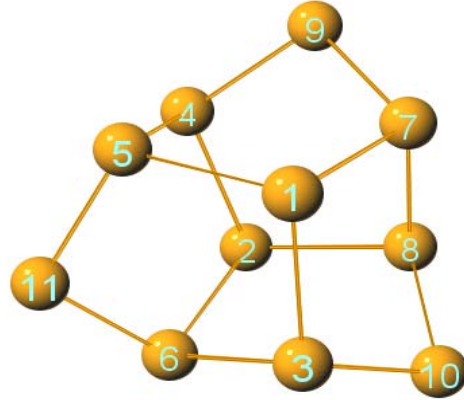
Tablo 4.29: $[X_7]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri

Tanımı	Kuvvet Sabitleri		
	$[P_7]^{3-}$	$[As_7]^{3-}$	$[Sb_7]^{3-}$
	Teorik	Teorik	Teorik
R(A-B)-R(A-B)	1.27	1.22	1.09
R(B-C)-R(B-C)	1.69	1.51	0.82
R(C-C)-R(C-C)	0.87	0.92	0.63
A(ACB)- A(ACB)	3.40	3.11	2.38
D(A-B)- D(A-B)	1.25	1.20	0.91

R-R (Ncm^{-1}), A-A ve D-D (Ncm)

Teorik olarak DFT metodu B3LYP fonksiyonu ile yaptığımız hesaplamalarda P,As 'den Sb'a gidildikçe bu küme anyonları için dalgasayılarının büyüklük olarak azaldığını ve buna karşılık atomlar arasındaki bağ uzunluklarının arttığı (Tablo 4.28). Dolayısı ile kuvvet sabitlerinin azaldığı (Tablo 4.29) görüldü.

$[X_{11}]^{3-}$ (X = P, As, Sb) oligomer küme anyonlarının teorik hesaplamaları için DFT metodu B3LYP fonksiyonu 3-21G baz setlerini kullanarak yapılan hesaplama sonucunda elde edilen teorik bağ uzunlukları ve deneysel bağ uzunlukları karşılaştırıldığında $[P_{11}]^{3-}$, $[As_{11}]^{3-}$ ve $[Sb_{11}]^{3-}$ anyonlarına ait değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü. (Tablo 4.30).



Tablo 4.30: $[X_{11}]^{3-}$ (X=P, As,Sb) küme anyonlarına ait bağ uzunlukları

Tanımı	Değeri				
	$[P_{11}]^{3-}$		$[As_{11}]^{3-}$		$[Sb_{11}]^{3-}$
	Deneysel [34]	Teorik	Deneysel [34]	Teorik	Teorik
5-11,6-11,3-10, 4-9, 9-7,8-10	2.17	2.31	2.38	2.49	2.89
3-6,4-5,8-7	2.21	2.40	2.43	2.56	2.97
1-3,1-5,1-7,2-6,2-4,2-8	2.25	2.43	2.45	2.59	2.99

R= Bağ uzunluğu (Angstrom)

Bu küme anyonlarının D_3 nokta grubuna ait oldukları bulundu ve aynı metod ile bu küme anyonlarına ait titreşim dalgasayılarını belirlendi. Daha sonra normal koordinat analizi yapılarak iç koordinat cinsinden kuvvet sabitleri belirlendi. Tablo 4.31' de elde ettiğimiz kuvvet sabitleri verildi.

Tablo 4.31: $[X_{11}]^{3-}$ (X=P, As, Sb) küme anyonlarına ait kuvvet sabitleri

Tanımı	Kuvvet Sabitleri				
	$[P_{11}]^{3-}$		$[As_{11}]^{3-}$		$[Sb_{11}]^{3-}$
	[34]	Teorik	[34]	Teorik	Teorik
5-11,6-11,3-10, 4-9, 9-7,8-10	1.34	1.16	1.10	1.09	0.80
3-6,4-5,8-7	1.20	0.91	0.96	0.82	0.63
1-3,1-5,1-7,2-6,2-4,2-8	1.08	0.88	0.91	0.76	0.56

Bağ (Ncm^{-1}), Açık (Ncm)

H. G. VON SCHNERING ve arkadaşlarının sonuçları [34] ile kendi elde ettiğimiz sonuçları karşılaştırdığımızda elde edilen sonuçlar arasındaki farkın bizim hesaplamalarımızın kafes yapıların iyonik ve gaz fazında olduğunu kabul edilerek yapıldı. Bu farkın bundan kaynaklandığını düşünmekteyiz

Bu çalışmada $[\text{Ge}_9]^{2-}$, $[\text{Ge}_9]^{3-}$, $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Si}_9]^{4-}$, $[\text{Sn}_9]^{4-}$, $[\text{Pb}_9]^{4-}$, $[\text{Ge}_9\text{-Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9]^{8-}$, $[\text{X}_7]^{3-}$ ve $[\text{X}_{11}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) oligomer küme anyonlarının teorik olarak yapıları ve titreşim dalgasayıları belirlendi. Deneysel olarak ise titreşim dalgasayıları belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda spektroskopik olarak bu küme anyonlarının yapısını belirlemiş olduk.

KAYNAKLAR

- [1] XU L. and SEVOV S.C.,1999, Oxidative Coupling of Deltahedral [Ge₉]4-Zintl Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 121- 9245-9246.
- [2] BARROW,G. M., 1962, *Molecular Spectroscopy*, Mc. Graw-Hill, New York., ISBN:0070859043
- [3] KING, G.W.,1964, *Spectroscopy and Molecular Structure*, Holt Rinehart and Winston Inc., New York
- [4] ERDIK, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 1998, 2. Baskı, Gazi Kitapevi , Ankara, ISBN:975-7313-04-1
- [5] HOLLAS J.M. , 2004, *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition , John Wiley & Sons, England. ISBN: 0 470 84415 9
- [6] COTTON F.A., 1990, *Chemical Applications of Group Theory*, Third Edition, Wiley-Interscience, U.S.A., ISBN-10: 0471510947.
- [7] FORESMAN, J.B. AND FRISCH, A.E., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p 115., ISBN:0-9636769-3-8
- [8] KOHN, W., BECKE A.D., AND PARR, R.G. ,1996, Density functional theory of electronic structure, *Journal of Physical Chemistry* 100 (31) 12974-12980.
- [9] <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/basis.html>
- [10] WILSON ,E.B.,DECIUS, J.C., CROSS, P.C. ,1995, *Molecular Vibrations*, Dover publications, New York., ISBN:0-486-63941-X
- [11] HOUSECROFT, C.E., *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, OUP Primer, 1994
- [12] KUMMER D., DIEHL L., 1970, *Angew. Chem.*, 82, 881
- [13] KUMMER D., DIEHL L., 1970, *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.*, 9, 895
- [14] DIEHL L., 1971, Dissertation, Universität Karlsruhe
- [15] DIEHL L., HODADADEH K., KUMMER D., STRÄHLE J., 1976, *Z. Naturforsch.B* ,31, 522.
- [16] CORBETT J. D., EDWARDS P., 1977,*J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3313.

- [17] FASSLER T. F., HUNZIKER M., 1994, *Inorg. Chem.*, 33, 5380
- [18] FASSLER T. F., HUNZIKER M T., 1994, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622, 837.
- [19] VON SCHNERING H. G., SOMER M., KAUPP M., CARRILLO-CABRERA W., BAITINGER M., SCHMEDING A. AND GRIN Y., 1998, The Cluster Anion $[\text{Si}_9]^{4-}$ *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 37, Issue. 17, 2359-2361.
- [20] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [21] SUNDIUS T., (1990) *J. Mol. Struct.* 218, 321; MOLVIB: A Program for Harmonic Force Field Calculations, QCPE Program No. 604, 1991.
- [22] T. Sundius, 2002, *Vib. Spectrosc.* 29, 89.
- [23] UGRINOV A. G., 2004, *Reactions of Nine-Atom Germanium Clusters in Solutions*, Doktora tezi.
- [24] BELIN C., MERCIER H. AND ANGILELLA V., 1991, Homoatomic Polyaniions of Post transition Elements, Synthesis and structure of Salts Contaning The Decagermanide Ge_{10}^{2-} and The Paramagnetic Ge_9^{3-} Anions. *New Journal of Chemistry*, Vol.15, 931-938.
- [25] BELIN C. H. E., CORBETT J. D. AND CIASR A., 1977, Homopolyatomic Anions and Configurational Questions. Synthesis and Structure of The Nonagermanide(2-) and Nonagermanide(4-) Ions, Ge_9^{2-} and Ge_9^{4-} , *Journal of The American Chemical Society*, 7163-7169.
- [26] VON SCHNERING H. G., BAITINGER M., BOLLE U., CARRILLO-CABRERA W., CURDA J., GRIN Y., HEINEMANN F., LLANOS J., PETERS K., SCHMEDING A., and SOMER M., 1977, Binary Alkali Metal Compounds with the Zintl Anions $[\text{Ge}_9]^{4-}$ and $[\text{Sn}_9]^{4-}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, 1037-1039.

- [27] QUENEAU V. and SEVOV S. C., 1998, Synthesis and Structure of the Zintl-Phase K_4Pb_9 Containing Isolated Pb_9^{4-} Clusters of Two Different Geometries, *Inorg. Chem.*, **37**, 1358-1360
- [28] NIENHAUS A., HOFFMANN S. D., and FÄSSLER T. F., 2006, First Synthesis of Group-14 Polyanions by Extraction of a Binary Alloy with dmf^l and a Novel Conformation of the $(Ge_9-Ge_9)^{6-}$ Dimer: Crystal Structures of $[K_6(Ge_9-Ge_9)](dmf)_{12}$, $[Rb_6(Ge_9-Ge_9)](dmf)_{12}$ and $[K_{2.5}Cs_{3.5}(Ge_9-Ge_9)](dmf)_{12}$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1752-1758.
- [29] YONG L., HOFFMANN S. D., and FÄSSLER T. F., 2005, The Controlled Oxidative Coupling of $[Ge_9]^{4-}$ Zintl Anions to a Linear Trimer $[Ge_9 = Ge_9 = Ge_9]^{6-}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1149-1153.
- [30] YONG L., HOFFMANN S. D., and FÄSSLER T. F., 2004, Oxidative Coupling of $[Ge_9]^{4-}$ Zintl Anions- Hexagonal Rod Packing of Linear $[Ge_9 = Ge_9 = Ge_9 = Ge_9]^{8-}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1977-1981.
- [31] SOMER M., HÖNLE W., VON SCHNERING H.G., 1989, Syntheses, Crystal Structure and Vibrational Spectra of Cs_3As_7 and $Cs_3(NH_3)As_7$, *Z. Naturforsch.* **44b**, 296-306
- [32] PONGOR, G. SCALE2, 1977. Eotvos University, Budapest
- [33] PULAY P., FOGARASI G., ZHOU X., TAYLOR, V.W., 1990, *Vib. Spectr.* **1**, 159.
- [34] VON SCHNERING H. G., SOMER M., KLICHE G., MEYER T., and WOLF J., 1991, Chemistry and Structural Chemistry of Phosphides and Polyphosphides. Preparation, Properties, and Vibrational Spectra of The Cage Anions P_{11}^{3-} and As_{11}^{3-} , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **601**, 13-30
- [35] WILDER Car., WILDER Cab., PETERS E. M. and VON SCHNERING H. G., 1998, Tetra-rubidium Nonagermanide (4-) Ethylenediamine, $Rb_4[Ge_9][en]$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1915-1921
- [36] CYVIN B.N., CYVIN S. J., SOMER M., BROCKNER W. 1986, Molecular Vibration Analysis of The Cage-like Molecule Ions P_7^{3-} , As_7^{3-} and Sb_7^{3-} , *Z. Naturforsch.* **41a**, 549-552

ÖZGEÇMİŞ

13.08.1979 Malatya'da doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. Lisans eğitimime 1996 yılında İ.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümünde başladım. 2000 yılında mezun oldum. Daha sonra 2001'de İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Programında yüksek lisans eğitimime başladım. 2003 yılında "Nikotinamid Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi" başlıklı yüksek lisans tezimi tamamladım. 2002 yılından itibaren İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım. 1 Temmuz - 23 Eylül 2006 tarihleri arasında Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids 'e burslu olarak 3 ay süre ile teorik ve deneysel olarak çalışma yaptım.

YAYINLAR

- **Olcay Bolukbasi** ve SevimAkyuz, "Computational vibrational study on coordinated nicotinamide" J.Molecular Structure, 744-747, 961-971 (2005).
- Meric Bakiler, **Olcay Bolukbasi** ve Ayberk Yilmaz "An experimental and theoretical study of vibrational spectra of picolinamide, nicotinamide, and isonicotinamide" Journal of Molecular Structure, 826, 6-16 (2007)
- Ayberk Yilmaz, **Olcay Bolukbasi** ve Meric Bakiler "An experimental and theoretical vibrational spectra of isoniazide" Journal of Molecular Structure (baskıda)