

**2-ASETİLANTRASEN VE 9-ASETİLANTRASEN
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mustafa TÜLEK
DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehmet KARABACAK
FİZİK ANABİLİM DALI**

Haziran, 2014

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2-ASETİLANTRASEN VE 9-ASETİLANTRASEN
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

Mustafa TÜLEK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

FİZİK ANABİLİM DALI

Haziran, 2014

ONAY SAYFASI

Mustafa TÜLEK tarafından hazırlanan “2-ASETİLANTRASEN VE 9-ASETİLANTRASEN MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

İmza

Başkan : Prof. Dr. İbrahim EROL

Afyon Kocatepe Ü. Fen Edebiyat Fakültesi,

Üye : Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

Celal Bayar Ü. Teknoloji Fakültesi,

Üye : Yrd. Doç. Dr. Dilek KARAGÖZ

Afyon Kocatepe Ü. Fen Edebiyat Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Enstitü Müdürü
(Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN)

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12.06.2014

Mustafa TÜLEK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2-ASETİLANTRASEN ve 9-ASETİLANTRASEN
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ

Mustafa TÜLEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

FİZİK Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

İlk olarak moleküllerin titreşimleri, moleküler enerji hesaplama yöntemleri hakkında bilgi verildiği ve 2-Asetilantrasen ve 9-Asetilantrasen moleküllerinin incelendiği bu çalışmada bu moleküllerin yapısal özellikleri, titreşim ve elektronik spektrumları teorik ve deneysel yöntemlerle elde edildi. Bu moleküllerin Raman spektrumları 50-4000 cm^{-1} aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak, infrared spektrumları da 400-4000 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak elde edildi. Moleküllerin geometrik yapılarının optimizasyonu da Gaussian 03 programında Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) seviyesinde B3LYP yöntemi ile 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapıldı ve uygun geometrileri, bağ açıları, bağ uzunlukları, korelasyon grafikleri, titreşim frekansları hesaplandı. Kuantum Mekaniği (SQM) yöntemi ile hesaplanan Toplam Yoğunluk Dağılımı (TED) kullanılmasıyla molekülün titreşimlerine ait işaretlemeler yapıldı. Yaptığımız çalışma sonucunda hesaplanan teorik ve deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

2014, ix + 108

Anahtar Kelimeler: 2-Asetilantrasen, 9-Asetilantrasen, FT-IR, Raman, SQM, DFT, TED.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

EXPERIMENTALY AND THEORETICALY INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 2-ACETYLANTHRACENE AND 9-ACETYLANTHRACENE

Mustafa TÜLEK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of PHYSICS

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet KARABACAK

General information was given about methods of the theoretical calculation for especially molecular energy and molecular vibration and in this study, 2-Acetylanthracene and 9-Acetylanthracene molecules, structural, vibrational and electronic transitions were determined by experimental and theoretical methods. Raman spectra in the range of $50-4000\text{ cm}^{-1}$, infrared spectra in the region $400\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$ was obtained. Optimization of the geometry of the molecule with the Gaussian 03 program was researched by DFT B3LYP with the 6-311++G(d,p) basis set and appropriate geometries, bond angles, bond lengths, correlation charts, vibrational frequencies were calculated. Vibrations of the markings, Scaled Quantum Mechanics (SQM) is calculated by the method of Total Energy Distribution (TED) were compared using the molecules. We saw that calculated and experimental datas are conformed in the end of the our study

2014, ix + 108

Key Words: 2-Acetylanthracene, 9-Acetylanthracene, FT-IR, Raman, SQM, DFT, TED.

TEŐEKKÖRLER

Gerek lisans ve yüksek lisans dönemi derslerimde, gerekse yüksek lisans tezi çalışmalarını yürütmemde, bana danışmanlık ederek yol gösteren, her türlü olanağı sağlayan ve her zaman yanımda olan çok değerli danışmanım Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a,

Yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN'a,

Bu sürede bana yardımcı olan arkadaşlarım Çağlar KARACA ile Osman TANRIVERDİ'ye,

Her zaman yanımda olan ve varlığıyla en büyük desteklerden birini sağlayan çok değerli arkadaşım İrem AKKUŐ'a,

Öğrenim hayatım boyunca her türlü desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen ve tezimin her aşamasında yanımda olan beni yalnız bırakmayan aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa TÜLEK

AFYONKARAHİSAR, 2014

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	4
2.1.1 Molekül Titreşimleri	4
2.1.2 Infrared Spektroskopisi	7
2.1.2.1 Infrared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu..	9
2.1.3 Raman Spektroskopisi.....	15
2.1.3.1 Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi	15
2.1.3.2 Normal Raman Piklerinin Şiddeti.....	19
2.2 Moleküler Titreşimler	20
2.2.1 Temel Titreşimler.....	20
2.2.2 Grup Frekansı	22
2.2.3 Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler.....	23
2.2.3.1 Molekül İçi Faktörler.....	24
2.2.3.2 Molekül Dışı Faktörler	24
2.3 Molekül Gruplarında Titreşim Türleri	25
2.3.1 Gerilme Titreşimleri.....	26
2.3.2 Açık Bükülme Titreşimleri.....	27
2.3.3 Düzlem Dışı Açık Bükülme	28
2.4 Moleküllerin Temel Titreşim Modlarının Hesaplanması	29
2.5 Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri	30
2.5.1 Moleküler Modelleme	30
2.5.2 Kuantum Mekanik Yöntemler.....	30
2.5.2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı	32
2.5.3 Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar.....	33
2.5.3.1 Ab-initio Metodu	34
2.5.3.2 Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF).....	37

2.5.3.3 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT).....	42
2.5.3.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	45
2.5.4 LCAO/MO Metodu	46
2.4.5 Atomik Orbitaler (AO).....	49
2.5.5.1 Slater Tipi Atomik Orbitaler (STO)	49
2.5.5.2 Gaussian Tipi Atomik Orbitaler	50
2.5.6 Temel Setler	54
2.6 Geometrik Optimizasyon	57
2.6.1 Minimizasyon İşlemleri.....	57
2.6.2 Steepest Descent Minimizasyon Yöntemi.....	58
2.6.3 Gradyent Yöntemi	58
2.6.4 Powel Yöntemi	58
2.6.5 Newton-Raphson Yöntemi.....	59
2.6.6 Gradyent Metodu (Kuvvet Metodu).....	59
2.7 Gaussian 03 ve GaussianView Programları.....	62
3. MATERYAL ve METOT	64
3.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Ürünler, Teknikler ve Cihazlar.....	64
3.1.1 Infrared Spektrometresi.....	64
3.1.1.1 Işık Kaynağı.....	65
3.1.1.2 Monokromatörler.....	65
3.1.1.3 Dedektörler	65
3.1.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	67
3.1.3 Raman Spektroskopisi.....	70
3.2 Teorik çalışmada Kullanılan Teknikler	72
3.2.1 Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF).....	72
3.2.2 Toplam Enerji Dağılımları (TED).....	74
3.2.3 SQM Yöntemi	76
4. BULGULAR	78
4.1 Deneysel Çalışmalar	78
4.1.1 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene Moleküllerinin En Uygun Geometrik Yapıları	78
4.1.2 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene Moleküllerinin Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeleri	82
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	100
6. KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	108

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ν	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga Sayısı
λ	Dalga Boyu
A	Soğurganlık
T	Geçirgenlik
μ	İndirgenmiş Kütle
Ψ	Dalga Fonksiyonu
H	Hamiltonyen İşlemcisi
u	Gerilme Titreşimi
δ	Açı Bükülme Titreşimleri
t	Kıvrılma Titreşimi
δ_s	Makaslama Titreşimi
τ	Burulma Titreşimi
ρ_r	Sallanma Titreşimleri
γ	Düzlem Dışı Bükülme Titreşimi
β	Düzlem İçi Bükülme Titreşimi
I_{IR}	Infrared şiddeti
I_{Ra}	Raman şiddeti
HZ	Hertz
Å	Angstrom

Kısaltmalar

2-AcAnt	2-Asetilantrasen
9-AcAnt	9-Asetilantrasen
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
FT-Raman	Raman Spektroskopisi
SQM	Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekaniği
TED	Toplam Enerji Dağılımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1 Antrasen'in yapısı	1
Şekil 1. 2 Antrasen'in rezonans yapıları	2
Şekil 2. 1 İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri	6
Şekil 2. 2 % Geçirgenlik ve soğurma türünde kaydedilmiş spektrum	8
Şekil 2. 3 Elektrik dipol momenti	10
Şekil 2. 4 İki atomlu molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi	13
Şekil 2. 5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri.....	14
Şekil 2. 6 HCl molekülünün IR spektrumu	14
Şekil 2. 7 Stokes-Antistokes türü raman saçılması	17
Şekil 2. 8 Raman saçılması	18
Şekil 2. 9 İkimetilklorosilan'a ait Raman spektrumu.....	19
Şekil 2. 10 Tüm atomların temel titreşimlerde eşit yönelim halleri	21
Şekil 2. 11 Moleküler gerilme titreşim türleri.....	26
Şekil 2. 12 Açık bükülme titreşim türleri	28
Şekil 2. 13 Düzlem dışı açı bükülme titreşimi	29
Şekil 2. 14 Polarize p ve d kabukları.....	53
Şekil 2. 15 Temel setlerin isimlendirilmesi.....	55
Şekil 2. 16 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü.....	56
Şekil 2. 17 H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler	56
Şekil 2. 18 Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişkiyi gösteren çizelge.....	57
Şekil 2. 19 Elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı	60
Şekil 2. 20 İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri	61
Şekil 3. 1 IR Spektrometresi.....	64
Şekil 3. 2 Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi	67
Şekil 3. 3 Michelson interferometresinin şematik gösterimi.....	68
Şekil 3. 4 FT-IR cihazının şematik gösterimi	69
Şekil 3. 5 Raman Spektrometresi	70
Şekil 3. 6 Raman spektrometresinin çizim olarak gösterimi.....	71
Şekil 3. 7 Raman spektrometresinin şematik gösterimi	72
Şekil 3. 8 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki (Erdoğan 2007)	74

Şekil 4. 1	2-Acetylanthracene molekülünün en uygun geometrik şekli.....	79
Şekil 4. 2	9-Acetylanthracene molekülünün en uygun geometrik şekli.....	79
Şekil 4. 3	2-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-IR spektrumları	87
Şekil 4. 4	2-Acetylanthracene molekülünün teorik IR spektrumları.....	87
Şekil 4. 5	2-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-Raman spektrumları.....	88
Şekil 4. 6	2-Acetylanthracene molekülünün teorik Raman spektrumları	88
Şekil 4. 7	9-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-IR spektrumları	89
Şekil 4. 8	9-Acetylanthracene molekülünün teorik IR spektrumları.....	89
Şekil 4. 9	9-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-Raman spektrumları.....	90
Şekil 4. 10	9-Acetylanthracene molekülünün teorik Raman spektrumları	90
Şekil 4. 11	2-Acetylanthracene molekülünün IR korelasyon grafiği	97
Şekil 4. 12	2-Acetylanthracene molekülünün Raman korelasyon grafiği.....	97
Şekil 4. 13	9-Acetylanthracene molekülünün IR korelasyon grafiği	98
Şekil 4. 14	9-Acetylanthracene molekülünün Raman korelasyon grafiği.....	98

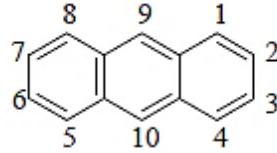
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri	4
Çizelge 2. 2 Infrared spektral bölge	7
Çizelge 2. 3 Grup Frekansları.....	23
Çizelge 2. 4 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay 1987, Bahat 2000).....	37
Çizelge 2. 5 Gaussian programında bulunan kuramlar	63
Çizelge 4. 1 2–AcAnt molekülünün geometrik parametreleri ve elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılması.	80
Çizelge 4. 2 9–AcAnt molekülünün geometrik parametreleri ve elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılması.	81
Çizelge 4. 3 2-AcAnt molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), IR ve Raman şiddetleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri	91
Çizelge 4. 4 9-AcAnt molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), IR ve Raman şiddetleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri	94

1. GİRİŞ

Antrasen maden kömürü katranının son damıtma ürünü olarak elde edilir ve bir polisiklik hidrokarbondur. Kömür katranının yapısında bulunması (%0.5 miktarında) doğal ürünlerde temel bir yapı olduğunu göstermektedir (Sharp 1990). Alizarin boyaların yapımında kullanılan antrasen molekülünün formülü $C_{14}H_{10}$ olup üç tane aromatik halkadan yani üç benzen halkasından meydana gelir (Şekil 1.1).

213°C de eriyen 351°C'de kaynayan beyaz, kristal yapıda bir katı olan antrasen, ultraviyole ışığına maruz kaldığında mavi floresans özelliği gösterir. Fakat içindeki yabancı maddelerden dolayı genellikle bu renk sarıya kaçan bir şekilde görülür. Dibrommetanın alüminyum klorür eşliğinde benzenle yoğunlaştırılması, antrasenin sentez yoluyla elde edilmesinde en çok kullanılan yöntemdir.

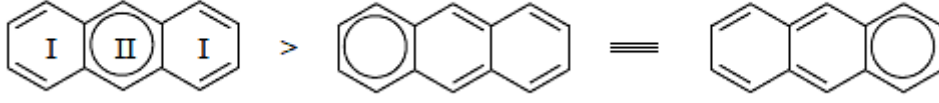


Şekil 1. 1 Antrasen'in yapısı

Antrasen, ağaç koruyucularda, kaplama maddelerinde, haşere ilaçlarında ve alizarin sentezinde de kullanılır (Morrison ve Boyd 1992). Aynı zamanda sis perdelerinin yapımında, sintilasyon (parıldama) sayaçlarında ve bir organik yarıiletken olarak kullanılmaktadır (Hawley 1987).

Antrasenin Şekil 1.1'de görüldüğü gibi merkezindeki benzen halkası diğer halkalara göre daha aromatiktir (Carey ve Sundberg 1977).

Antrasen ve türevleri üzerinde yapılan çalışmaların ve bunlar üzerinde ilgilerin yoğunlaşmasının temelinde doğal, biyolojik aktif ve tedavi edici özellikleri olan birçok molekülün antrasen ya da indirgenmiş antrasen çekirdek yapısına sahip olması yatmaktadır.



Şekil 1. 2 Antrasen'in rezonans yapıları

Bitkilerden elde edilen antrasenin iskelet yapısında oldukça doğal ürün bulunmaktadır (Novak ve Lash 1998, Tanaka *et al.* 2004). Bazı antrasen türevlerinin güneş enerjisinden elektrik üretilmesi özelliğine sahip olduğu görülmüştür. (Gondek *et al.* 2008).

Birçok teorik ve deneysel çalışmada antrasen ve türevleri hakkında inceleme yapılmış ve bunların yapıları açıklanmaya çalışılmıştır. Antrasen ve bunların türevleri ve fotokimyanın fotobiyolojisi alanlarında yaygın olarak incelenmiştir. Son zamanlarda, 9-Bromoasetilantrasenin fotokimyasal ve lazer flaş fotolizi bildirilmiştir (Matsumoto *et al.* 1974, Suzuki *et al.* 2004) bunun yanında antrasenin kristal yapıları (Brock ve Dunitz 1990) ve 9-asetilantrasen (Andersson *et al.* 1984) de izah edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada 2-Acetylanthracene (2-asetilantrasen) ve 9-Acetylanthracene (9-asetilantrasen) moleküllerinin deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak yapısal özellikleri, titreşim ve elektronik geçişler belirlenmiştir. Bu moleküllerin 400-4000 cm^{-1} aralığında, Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak, Infrared spektrumları alındı. 50-4000 cm^{-1} aralığında, FRA 106/S spektrometresi kullanılarak da Raman spektrumları da kaydedildi.

Gaussian 03 programıyla moleküllerin temel seviye geometrik şekilleri belirlenerek, geometrik yapıları, DFT yoğunluk fonksiyonel teori düzeyleri, B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinden yararlanılarak geometrik parametreler olan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplandı. Bunun yanında moleküllerin titreşim sayıları da hesaplandı. Bu titreşim sayılarının hesaplanması molekülün kararlı yapısı için gerçekleştirildi bunun ardından molekülün her bir moduna göre indirgenmiş kütle, kuvvet sabiti ve IR şiddeti gibi parametreler hesaplandı. Bulunan bu teorik değerler deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel çalışmaların yanında, titreşimlere ait

işaretlemeler, Toplam enerji dağılımı (Total Energy Distribution) TED, SQM ile yani leklendirilmiş Kuantum Mekaniki (Scaled Quantum Mechanics) yöntemiyle hesaplandı. Hesaplamalar sonucu bulunan bu değerler literatürde bulunan benzer moleküllerle karşılaştırılarak 2-Acetylanthracene (2-asetilantrasen) ve 9-Acetylanthracene (9-asetilantrasen) moleküllerinin yapısal ve spektroskopik özellikleri literatüre kazandırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Molekül Titreşim Spektroskopisi

2.1.1 Molekül Titreşimleri

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir sistem kurlmaları ile molekül veya molekül sistemleri oluşur. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığını incelemek için en iyi yöntem moleküler spektroskopidir. Molekül titreşim spektroskopisi, elektronik dalgayla maddenin etkileşimlerini inceler ve moleküllerin yapısının belirlenmesinde kullanılır (Woodward 1972). Sonuçta moleküllerin aralarındaki etkileşmeleri, geometrik ve elektronik yapıları hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Elektromanyetik dalga ile etkileşen örnek moleküllerin başlangıçtaki enerjisi, elektromanyetik dalgayı soğurması veya savurmasıyla değişir. Soğurulan veya savrulan elektromanyetik dalganın frekansı, bant şiddeti incelenerek molekülün yapısıyla ilgili; simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, kararlılığı gibi önemli bilgilerle birlikte molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgi elde edilebilmektedir (Barrow 1962).

Maddeyi oluşturan moleküllerin, üzerine gönderilen elektronik dalgayla etkileşmesi sonucunda molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişler meydana geldiği görülür. Bu etkileşmenin sebep olduğu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Chang 1971).

Çizelge 2. 1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	λ (Dalga Boyu)	Frekans (Hz)	Spektroskopi Türü
Radyo Frekansı	300m – 3m	$10^6 - 10^8$	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m – 0.3	$10^{10} - 10^{12}$	ESR ve Molekül Dönme
Infrared	300 μ m - 1 μ m	$10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$	Molekül Dönme ve Titreşim
Görünür/Morötesi	1 μ m – 300 °Å	$3 \cdot 10^{14} - 10^{16}$	Elektronik Geçişler Dış e-
X - Işınları	100 °Å – 0.3 °Å	$3 \cdot 10^{16} - 10^{19}$	Elektronik Geçişler İç e-

Bağımsız bir molekülün toplam enerjisi beş kısımda incelenir. Bunlar; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileridir. Bu enerjilerden öteleme enerjisi devamlı olan bir enerji olduğu için dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi de diğer enerjilere göre çok küçük olduğu için ihmal edilebilir (Whiffen 1971). Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre toplam enerji elektronik, titreşim, ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğu varsayarak;

$$E_T = E_{tit.} + E_{dön.} + E_{elekt.} \quad (2.1)$$

titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir (Bransden and Joachim 1983).

Eğer enerjinin değişimine bakılacak olursa bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{tit.} + \Delta E_{dön.} + \Delta E_{elekt.} \quad cm^{-1} \quad 2.2$$

şeklindedir. Bu enerjilerin birbirleri arasındaki ilişki de ;

$$\Delta E_{elekt.} = \Delta E_{tit.} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön.} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

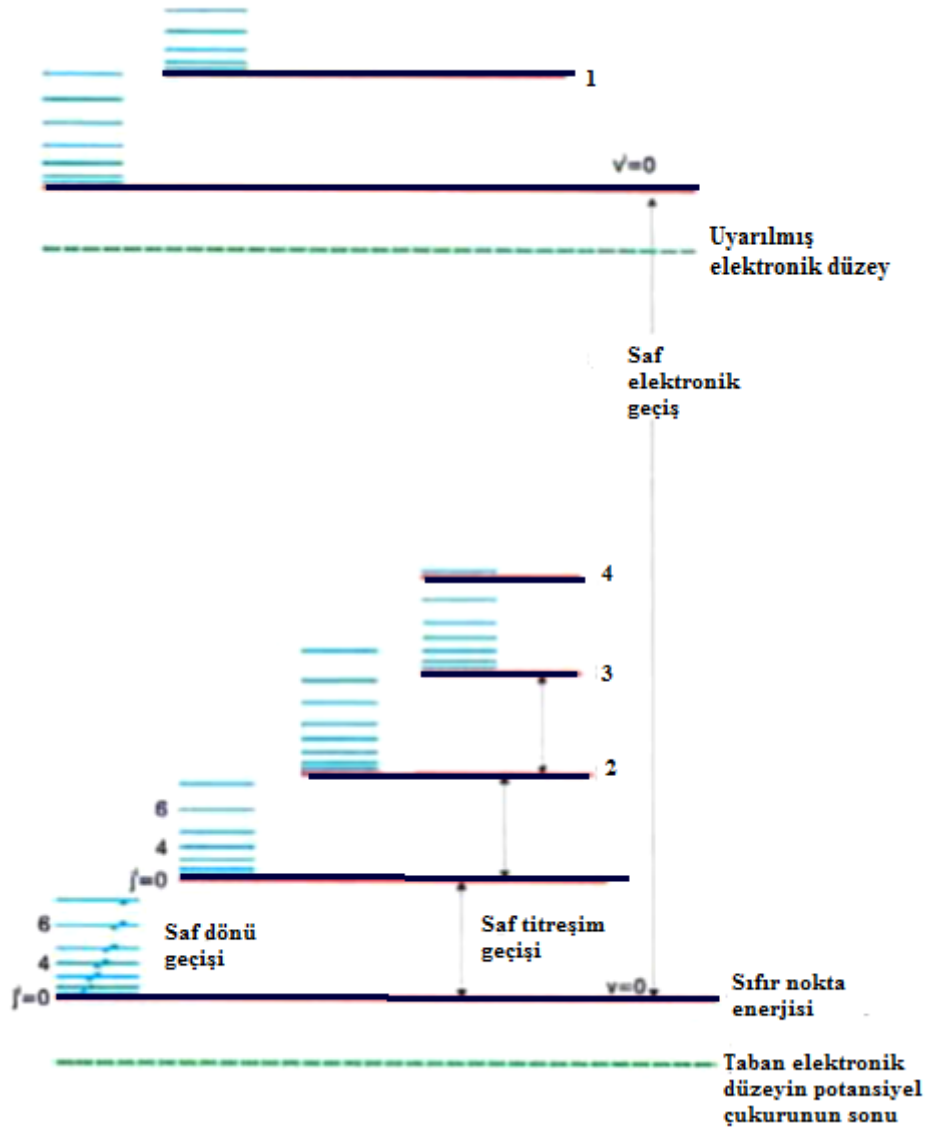
biçimindedir (Banwell 1983).

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda gerçekleşir. Genel olarak molekülün dönme geçişleri 1cm-1 μ m dalga boyu aralığına denk gelen Mikrodalga Spektroskopisi ve Uzak Infrared spektrum bölgesinde incelemesi yapılır. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 μ m - 1 μ m dalga boyu aralığında bulunan Infrared ve Raman Spektroskopisi ile incelenir.

Bu çalışmada moleküllerin titreşim enerjileri incelenmiş ve bu titreşimleri incelemek için en çok kullanılan iki teknikten yararlanılmıştır. Bunlar Infrared ve Raman spektroskopisi teknikleridir.

Şekil 2.1'de, iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri verilmiştir. Burada görüldüğü gibi j (dönme kuantum sayısı) arttıkça dönme seviyesi

artmakta aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça da titreşim seviyeleri arası azalmaktadır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini belirtmektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli olup olmadığı ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu anda molekülün simetrisi de belirlenebilir (Nakamoto 1997).



Şekil 2. 1 İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

2.1.2 Infrared Spektroskopisi

En genel spektroskopi yöntemlerinden biri olan, özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılmakta olan Infrared (IR) Spektroskopisi, infrared bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini yani infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik ışın, numune üzerine gönderilerek, soğurulan veya geçen ışın incelenir (Atkins 1985). Bu metotla bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatikliği veya alifatikliği konusunda bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bir numunedeki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesi IR spektroskopisinin temel amacıdır. IR ışımaya maruz kalan farklı fonksiyonel gruplar, farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin yapılan çalışmalarda sağladığı en büyük avantaj, bileşik yapıların tanımlanması ve açıklanmasında yararlı olmasının yanında, numunenin tüm hallerinde yani katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir. IR spektroskopisi, yakın infrared bölge, orta infrared bölge, uzak infrared bölge olmak üzere dalga boyuna, frekansa ve dalga sayısına göre Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi üç kısımda incelenir.

Çizelge 2. 2 Infrared spektral bölge

Bölge	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	Enerji (Kcal/mol)
Yakın IR	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$	10 – 37
Orta IR	2,5 – 50	4000 – 400	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1 – 10
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0,1 – 1

Yakın infrared bölge; molekül titreşimlerinin üst ton harmonikleri incelenir. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara ihtiyaç duyar. Ayrıca uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV spektrometre aletleri ile çalışabilir.

Orta infrared bölge; moleküllerin yaklaşık olarak bütün titreşimlerinin gözlemlendiği, en önemli bölgedir. Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

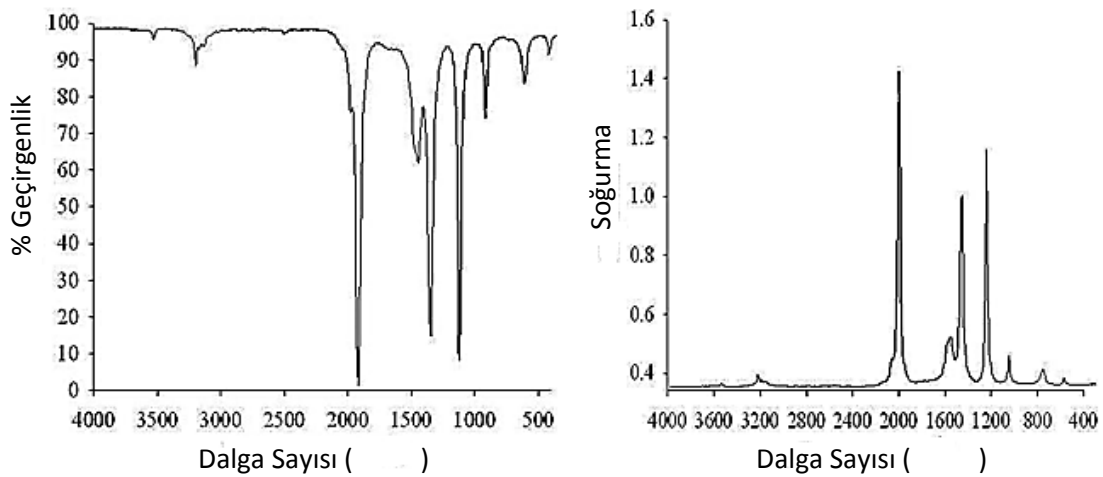
Uzak infrared bölge; moleküllerin saf dönme hareketiyle ilgili kısımdır. Kütle numarası 19'un üstünde olan yani ağır atomlar içeren organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylık sağlar.

IR ışınları elektromanyetik spektrumun, dalga boyu cinsinden ~0,78-100 µm ve dalga sayısı cinsinden ~1300-10 cm⁻¹ olduğu bir bölgesine denk gelir. Düşük frekansları mikrodalga, yüksek frekansları ise görünür bölge ile karşılık gelir. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı ($\bar{\nu}$) ya da dalga boyu (λ) ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunluğa sığmış dalgaların sayısını belirtmesinin yanında, IR absorpsiyon enerjisi ve IR absorpsiyon frekansı ile doğrudan bir ilişki içerisindedir. Dalga boyu ile dalga sayısı arasındaki ilişki;

$$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} 10^4 \quad (2.4)$$

biçimindedir.

IR absorpsiyon verileri grafiğinde, x eksenini dalga sayısı veya dalga boyu, y eksenini % Geçirgenlik (Transmittance) veya soğurma yoğunluğu (Absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.2'de kaydedilmiş örnek bir IR spektrumu hem geçirgenlik hem de soğurma türünde görülmektedir.



Şekil 2. 2 % Geçirgenlik ve soğurma türünde kaydedilmiş spektrum

% Geçirgenlik (T), örneğe gelen ışının şiddetinin (I_0), örnekten geçen ışının şiddetine (I) oranıdır. % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritması soğurma ya (A) karşılık gelir.

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (2.5)$$

% Geçirgenlik (T) ölçekli spektrumlar şiddetli ve zayıf bantlar arasında %0-%100 karşılaştırması yaparak net bir belirleme sağlar fakat soğurma bölgesi sıfırdan başlayıp sonsuza uzanmasından dolayı netlik azalma görülür.

Aynı örnek için farklı spektrum görüntülerinin elde edilmesi IR spektrumlarında dikkat edilmesi gereken bir diğer durumdur. Bu farklılıklar dalga sayısı ekseninde değil, şiddetler bakımından meydana gelmektedir ve spektrumlar alınırken bu durumun kontrol edilmesi gerekir (Bardak 2005).

2.1.2.1 Infrared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu

İki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi düşünülüp, dönme hareketlerinin ise katı dönücü gibi davrandığı kabul edilmesiyle, moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına ilişkin ilk yaklaşıklık yapılmıştır. Böylece molekül basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

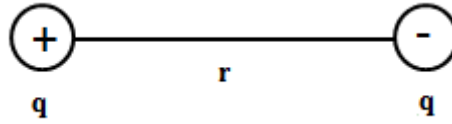
$$E_{tit.} = \vartheta + \frac{1}{2} h\nu \quad (2.6)$$

olur.

Bir molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması sonucunda moleküle ait titreşim IR spektrumunda gözlenebilir. Molekülün elektrik dipol momentinde değişim

olmaması durumunda molekül IR aktif değildir. Yani eş iki atomlu moleküllerin (H₂, O₂, ...) dipol momentleri sıfır olduğundan bu moleküller IR' de bir spektrum vermezler.

Elektrik Dipol Moment: Şekil 2.3'te görüldüğü gibi birbiriyle eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol moment oluşturur.



Şekil 2. 3 Elektrik dipol momentini

Buna bağlamda zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş (HCl molekülü gibi) moleküllerin elektrik dipol moment gibi davrandıklarını söyleyebiliriz. Elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsüdür. Buna bağlı olarak, atomlar arası uzaklık (r) değiştiğinde molekülün dipol momentinde de değişme gerçekleşecektir. Burada elektrik dipol vektörü μ ile gösterilir.

$$\mu = qr = qru_r \quad (2.7)$$

Denklemden q ; elektrik yükü, r ; yükler arası uzaklık vektörü ve u_r ; bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştiğinde, elektrik dipol momentini de değiştirir. Dipol momentin değişmesi IR spektrumunun gözlenmesine neden olur.

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (2.8)$$

olduğunda infrared ışını, madde tarafından soğurulur.

Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \quad (2.9)$$

şeklinde verilir. Burada ψ_n ve ψ_m sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momenti varsa, moleküldeki atomlar arası bağın uzayıp kısılmasıyla elektrik dipol momenti değişir ve

$$\mu_r = \mu_0 + \frac{d\mu}{dr} q + \frac{1}{2} \frac{d^2\mu}{dr^2} q^2 + \dots \quad (2.10)$$

şeklinde verilir.

Burada, μ_0 ; sürekli elektrik dipol moment, $q = r - r_e$, (r_e ; Denge konumundaki bağ uzunluğu)

(2.10) denkleminde ilk iki terimden sonrası ihmal edilip, (2.9) denkleminde yerine yazarsak;

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \psi_n^* \mu_0 + \frac{d\mu}{dr} q \psi_m dr \\ \mu_{nm} &= \psi_n^* \frac{d\mu}{dr} q \psi_m dr \end{aligned} \quad (2.11)$$

elde edilir. Buradan anlaşılacağı gibi molekülün IR aktif olmasına daimi bir dipol momentinin olması için yeterli değildir yani bu dipol momentinin bileşenlerinin en az birinde, titreşim halindeyken kesinlikle değişim olması gerekmektedir.

$\Delta v = \pm 1$ harmonik osilatör için seçim kuralını belirtir. Oda sıcaklığında bulunan iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha az olduğu için IR spektrumlarının soğurulmalar şeklinde olması ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir fakat bu durumun gerçekleşmesi zor olduğu için tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırlandırılarak (2.10) denkleminde bulunan üçüncü terim de hesaba katılırsa;

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} \int \psi_n^* q^2 \psi_m dr \quad (2.12)$$

şeklinde bir integralin daha göz önünde alınması gerekir. Bu terimin ilave edilmesi ile $\Delta\vartheta = \pm 1, \pm 2, \dots$ geçişleri oluşur. Burada $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 3$ geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla yanında $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 1$ geçişleri daha baskın olarak gerçekleşir.

$\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de olması gerçekte moleküllerin harmonik osilatörden ayrılmasının bir sonucu olarak düşünülebilir.

Basit harmonik osilatör için potansiyel;

$$V_{(r)} = \frac{1}{2} k r - r_e^2 \quad (2.13)$$

olarak verilirken iki atomlu molekülün potansiyelini en iyi tanımlayabilen ifade Morse potansiyelidir;

$$V_{(r)} = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 \quad (2.14)$$

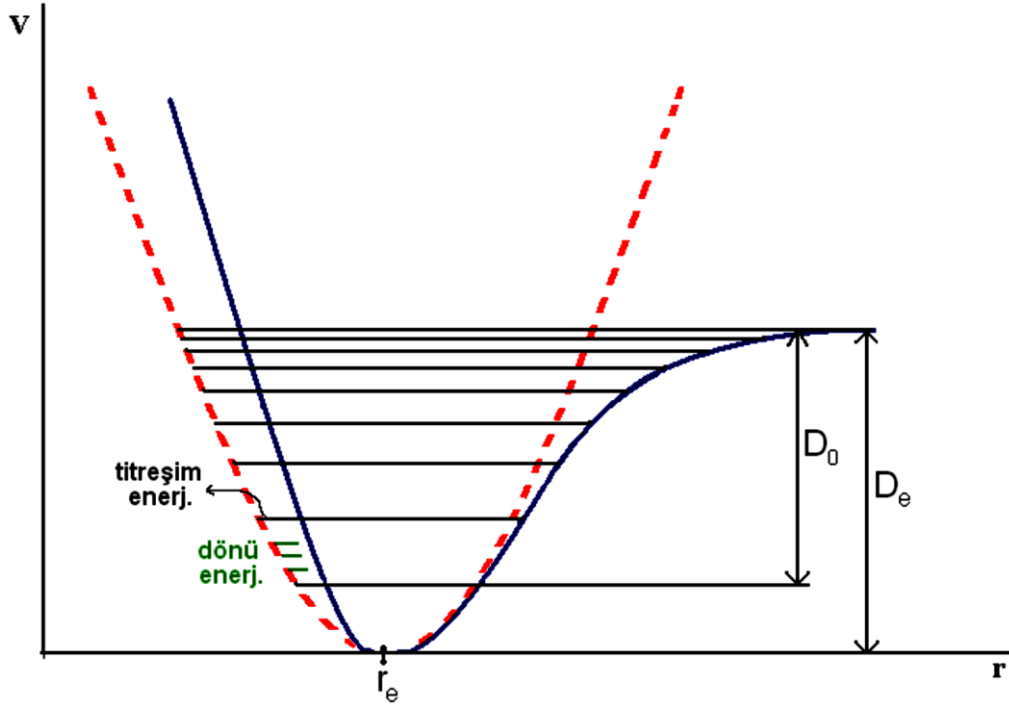
Burada $r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang 1971).

D_e , Spektroskopik ayrışma enerjisidir, D_0 , Kimyasal ayrışma enerjisi ve

$$D_e - D_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}, \text{ sıfır nokta enerjisidir.}$$

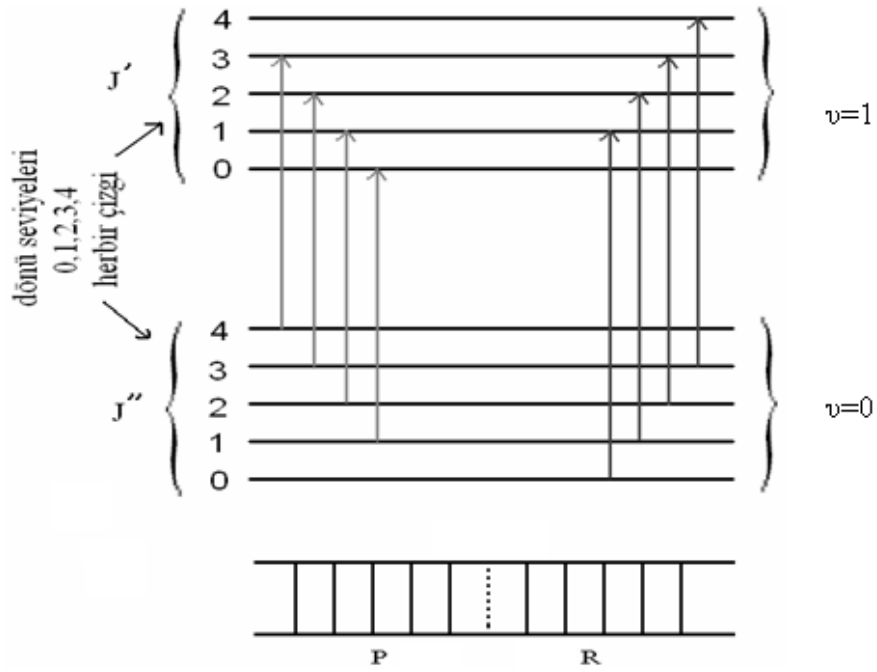
Molekülün titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe olduğu Şekil 2.4'te de görülmektedir. Bu mesafeler dönme spektrum çizgileri arasında en azdır ve titreşim seviyeleri arasındaki geçişler yaşanırken aynı zamanda dönme seviyeleri arasındaki geçişler de gözlenir. Bu yüzden titreşim piklerini saf olarak elde etmek imkansızdır.

Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabiliriz ama bantlar şeklinde tarif etmemiz daha doğru olacaktır (Bardak 2005). Şekil 2.4'te titreşim geçişleri arasındaki dönme seviyeleri ve bu iki titreşim seviyesi arasındaki geçişler görülmektedir.

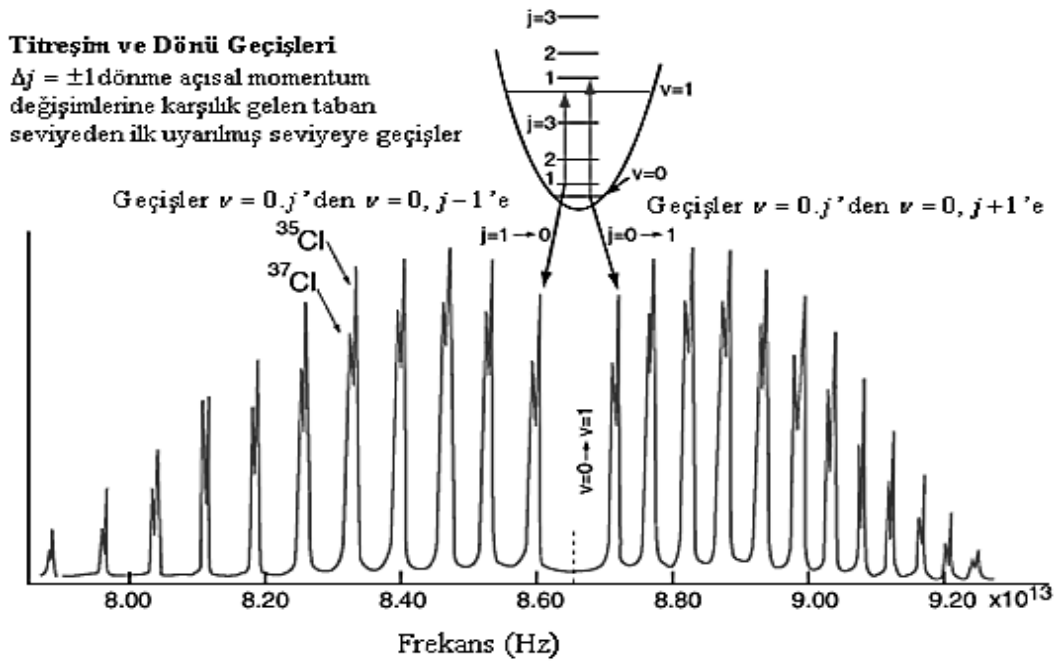


Şekil 2. 4 İki atomlu molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi

Titreşim seviyeleri arasındaki geçişler $\Delta v = \pm 1$ olmakla birlikte dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı J değerleri için de $\Delta J = \pm 1$ geçişleri olabilir. Yani $\Delta v = \pm 1$ iken J değerleri, $J \rightarrow J + 1$ ve $J \rightarrow J - 1$ durumlarını da alabileceği gibi aynı da kalabilir. Şekil 2.6'da HCl molekülü için bu geçişlerin spektral gösterimi görülmektedir.



Şekil 2. 5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri



Şekil 2. 6 HCl molekülünün IR spektrumu

HCl molekülünün IR spektrumunun verildiği şekilde görülen belirli temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik gerçekte tüm geçişlerin toplamına denk gelmektedir.. Titreşim ve dönme geçişleri tümünde $\vartheta = 0 \rightarrow 1$ olmak üzere dönme geçişlerinin farklı olmasına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir. Bunlar aşağıda verilmiştir:

- I. $J \rightarrow J - 1$ durumlarının bulunduğu P bölgesi
- II. $J \rightarrow J + 1$ durumlarının bulunduğu R bölgesi
- III. J değerlerinin değişmediği Q bölgesi

Bu bölgelerde P bölgesi çizgileri; R bölgesinin yüksek enerji kenarı, Q bölgesinin de düşük enerji kenarıdır. Ayrıca Q bölgesinde geçişler yasaklı olduğu için çizgiler gözlenmez. Burada ortaya çıkan çizgilerin şiddeti HCl molekülünün ışınımına maruz kaldığı esnadaki yerine ve ışın ile HCl moleküllerinin etkileşmesi ile dönme durumlarının dengesine bağlıdır.

N atomlu bir molekül için $3N-6$ temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendine özel bir pik ortaya çıkarır. Bununla birlikte, spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometreleriyle, Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometreleriyle kaydedilir.

2.1.3 Raman Spektroskopisi

2.1.3.1 Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi

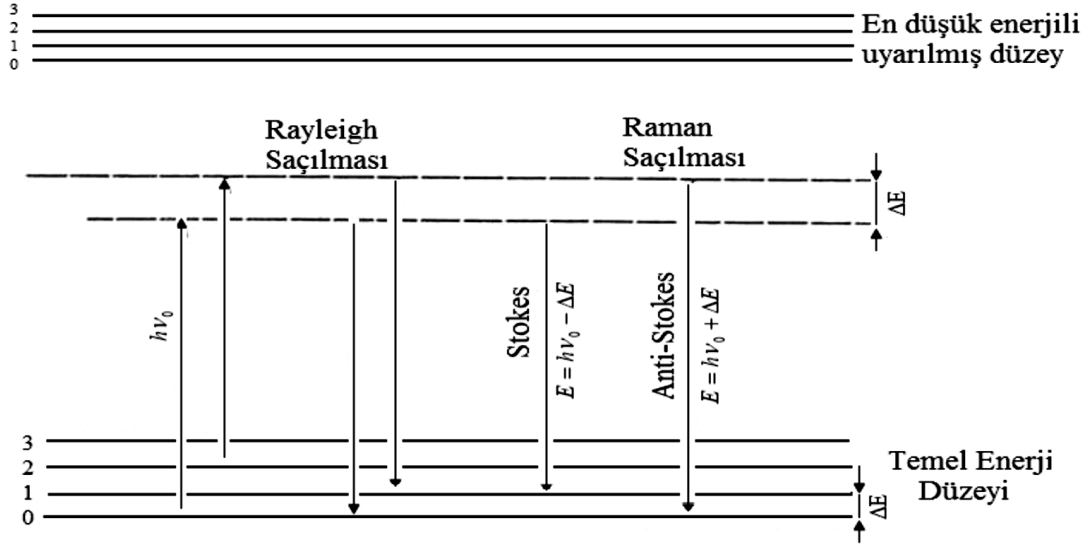
Raman Spektroskopisi, Infrared Spektroskopisinde olduğu gibi bir titreşim spektroskopisidir. Hem Infrared hem de Raman spektroskopisi molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Buradan yola çıkarak bir grubun Raman pikinin enerjisi, o grubun IR absorpsiyon bandının pikinin enerjisine eşittir. Ama molekülün Raman ve IR aktif olması gerekir fakat her grup Raman ve IR aktif değildir. Bu bir maddenin Raman ve IR spektrometrelerinde alınan spektrumlarının aynı ve farklı frekansta olabileceği anlamına geliyor. Bunun yanında frekanslar aynı olduğu halde piklerin şiddetleri birbirinden farklı yani aynı olmayabilir. Uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulmuş olan spektrometre IR spektrometresiydi,

Raman spektroskopisi ise molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur (Gündüz 1999).

Raman spektroskopisi bir numuneye gönderilen görünür bölge veya yakın IR monokromatik ışının meydana getirdiği güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanması sonucunda saçılan ışınların belirli bir açıdan ölçümüne dayanmaktadır. Buradaki ışık saçılması olayı, moleküllerin, üzerine gönderilen şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sonucunda ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmemesi üzerine meydana gelir. Bu saçılma sonucunda, saçılan ışığın büyük bir bölümünün enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur. İlk olarak 1871 yılında Lord Rayleigh tarafından gözlenmiş olan bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh Saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma gerçekleştirir. Bu olay ise *Raman Saçılması* adını alır.

Bu iki olayı incelediğimizde; Rayleigh saçılması olayında, saçılmış ışık şiddeti Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha yüksek oluşur. Rayleigh saçılması sonucu ortaya çıkan tek pik bu titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında molekül ile etkileşen ışığın enerjisi ile saçılan ışığın enerjisi arasında oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları ile aynı düzeyde olması Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi yapıldığında moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi de edinilebileceği hakkında bize ışık tutar. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyu ile saçılan ışığın dalga boyu arasında oluşan *Raman kayması* olarak adlandırılan farklar ölçülür. Son zamanlarda moleküller ile etkileşen ışığın kaynağı olarak genellikle lazer kaynakları kullanılmasından dolayı bu yöntem *Lazer Raman Spektroskopisi* adını almıştır.

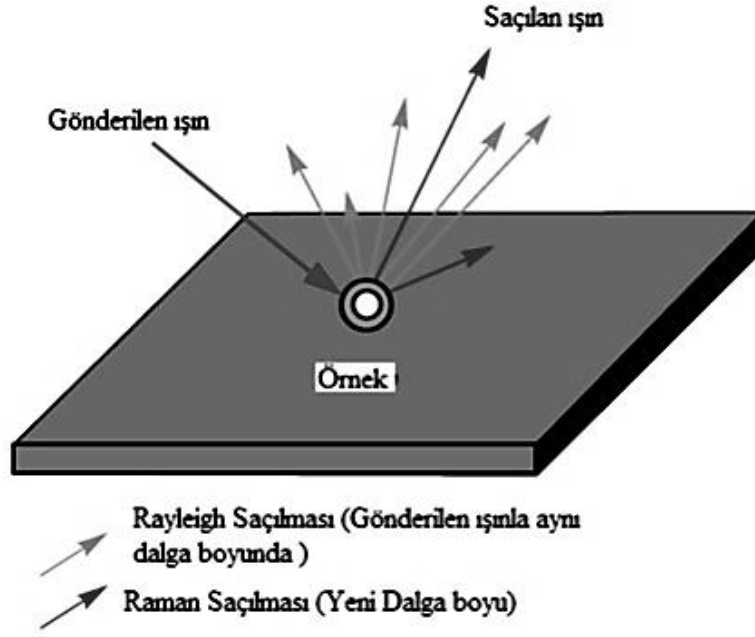
Şekil 2.7’de molekülün titreşim enerji düzeyleri ile arasındaki ilişki Raman saçılması olayında görülmekte olup, Şekil 2.8’de ise Raman saçılmasının ilkesi görülmektedir. Molekülün absorplamadığı ve $h\nu_0$ enerjili foton molekül ile etkileştiğinde, az sayıda foton saçılmadan önce enerjisinin bir kısmını moleküllere geçirir ya da bunun tersi olarak çok az sayıda fotona moleküllerden bir miktar enerji aktarılır. Bu aktarılan enerjiler sonucunda, moleküller fotonla etkileşmesinin ardından ayrı titreşim enerji düzeylerinde geçerler.



Şekil 2. 7 Stokes-Antistokes türü raman saçılması

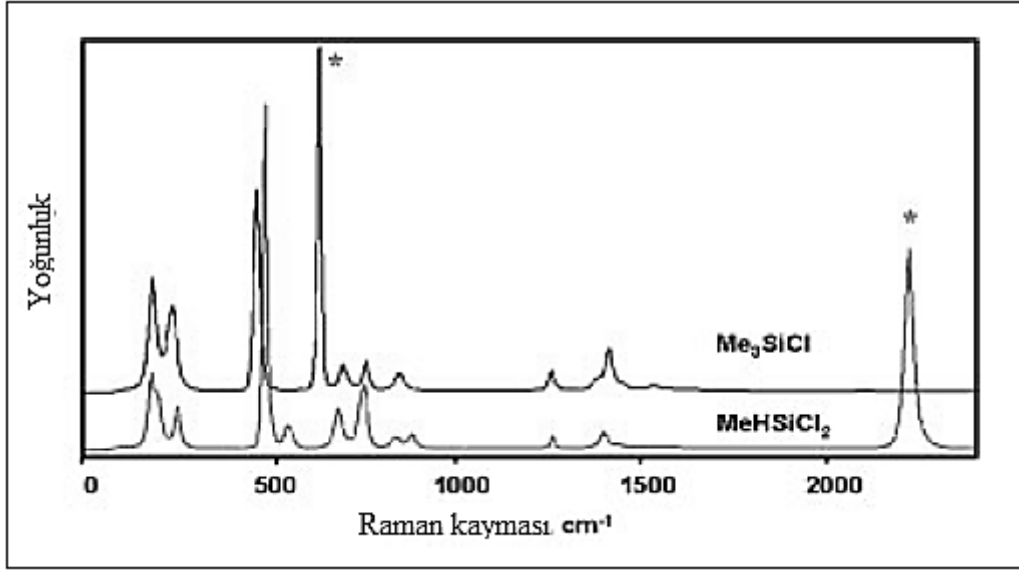
Stokes türü saçılma çizgileri Rayleigh çizgisine göre negatif $\Delta\nu$ değerlerinde, anti-stokes türü saçılma çizgileri ise Rayleigh çizgisine göre pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde görülür. Bir molekülde görülen mutlak $\Delta\nu$ değerleri hattın Stokes veya Anti-Stokes türü olmasına bağlı değildir ve her iki durumda da aynı olur.

Bir molekülün titreşimi sırasında etkileşime girdiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması sonucunda o molekül fotonla Raman çeşidinde saçılma etkileşmesine girebilir. Burada Raman çizgilerinin şiddeti, titreşim hareketi yapan molekülün fotonla etkileşmesi anında oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile birbiriyle orantılıdır.



Şekil 2. 8 Raman saçılması

Raman saçılmasının ışınım şiddeti ile onun başlangıçtaki ışınımının frekansıyla olan farkının fonksiyonu olarak Raman spektrumu çizilir. Buradaki fark *Raman Kayması* olarak adlandırılır. Bu Şekil 2.9'da görülmektedir. Raman kayması, bir fark değeri olmasından dolayı gönderilen ışının frekansından bağımsızdır. Burada Stokes ve Anti-Stokes'ta aynı şekli verir fakat Anti-Stokes spektrumu şiddeti çok daha düşüktür olduğu için Stokes bölgesi kullanılır.



Şekil 2. 9 İkimetilklorosilan'a ait Raman spektrumu

2.1.3.2 Normal Raman Piklerinin Şiddeti

Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır ve bu nedenle takip edilen yöntem, infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yöntemle benzerlik gösterir. Bir molekül için yapılan nitel analiz Raman ve İnfrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda daha kolay hale gelecektir.

Molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın gücüne, aktif grubun derişimine ve bunun benzer başka faktörlere normal bir Raman pikinin şiddetlerinin düzensiz şekilde bağı vardır. Aktif türdeki moleküllerin derişimleri ile elde edilen Raman çizgilerinin şiddetleri arasında genel olarak doğru orantı vardır. Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olursa bu etkileşme sonucunda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok az olur. Eğer molekülün absorplayacağı fotonun enerji değeri ile molekülün saçtığı ışığın enerjisi birbirine yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde fazlaca bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin bu ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasından dolayıdır. Bu yöntem *Rezonans Raman Spektroskopisi* (RRS) adı verilir. Bu yöntem normal Raman spektroskopisi ile çok seyreklik çözeltilerle alamadığımız Raman kaymalarını ölçülebilir hale getirir. Fakat Rezonans Raman Spektroskopisinde floresans

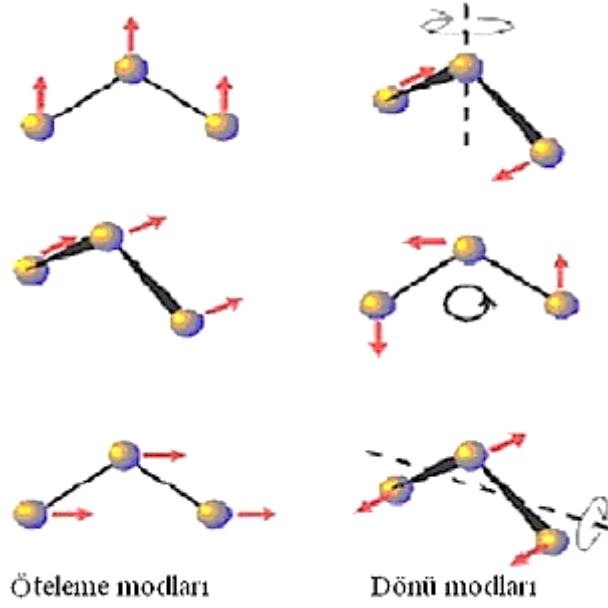
ışması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğu için Raman hatları ile örtüşür ve bu da ölçümü güçleştirmesinden dolayı floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Raman spektroskopisinin floresans özelliğine sahip moleküllere uygulanabilmesi için Anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, bunun nedeni bir molekülün Anti-Stokes hattı, o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslarda olduğu için birbirleri ile örtüşmezler.

2.2 Moleküler Titreşimler

Bir moleküldeki tüm atomlar, mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklarda, diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedir. Molekül üzerine, özel titreşim frekansına eşit frekansta bir IR radyasyonu gelirse, bu radyasyon molekül tarafından soğurulur ve bu soğurulmaların her biri spektrumda bir pik oluşturur. Bu piklerin oluşmasını sağlayan soğurulmalar, ancak seçim kuralları çerçevesinde gerçekleşebilir.

2.2.1 Temel Titreşimler

Her atom uzayda, üç boyutlu kartezyen koordinatların doğrultularının her biri için bir harekete sahiptir. Bir molekülün, bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketine temel titreşim kipleri denir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genellikle karışıktır. Çok atomlu bir molekülde N tane atom için serbestlik derecesi toplam $3N$ tanedir. Bununla yanında, her molekülde tüm atomların aynı yönde hareket yapmasına karşılık gelen üç mod vardır. Serbestlik derecelerinden 3 tanesi molekülün tüm atomlarının aynı yönetime sahip olmasına ve buna ilaveten 3 tanesi de molekülün tüm atomlarının aynı dönme yönelimine karşılık gelir. Bu sebepten lineer olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısı $3N-6$ ile ifade edilirken lineer moleküllerde ise temel titreşimlerinin sayısı $3N-5$ 'tir. Çünkü molekülün dönme hareketinin tanımlanmasında 2 serbestlik derecesi kullanılır (Wilson *et al.* 1955).



Şekil 2. 10 Tüm atomların temel titreşimlerde eşit yönelim halleri

Molekülde gerçekleşen $3N-6$ ya da $3N-5$ temel titreşimlerinin molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabiliyorlarsa bunlar IR aktif titreşimler, molekülde kutuplanabilirlik değişimleri oluşturuyorsa Raman aktif titreşimlerdir. Buna yanında bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktif olabilirler. Genel olarak bazı bantların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın, birden fazla harekete karşılık gelmesi, gözlenen soğurulma bantlarının sayısı, temel titreşim sayısından farklıdır.

Moleküller oda sıcaklığında Boltzmann olasılık dağılımına göre, taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu sebeple bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar birinci titreşim düzeyinden oluşan $\nu = 0 \rightarrow 1$ geçişlerinde gözlemlenir ve gözlenen bu titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı adı verilir. Temel titreşim bantlarıyla birlikte, üst ton, birleşim ve fark bantları meydana gelir. Üst ton geçişleri temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν) gözlenir. Fark bantları, iki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı olarak ortaya çıkan frekansların birleşimi ve farkı olarak meydana gelen frekanslarda oluşur. Bu oluşan fark bantlarının şiddeti, temel titreşim bantlarına göre oldukça düşüktür. Temel titreşim frekanslarına karşılık gelmeyecek yerlerde ise bu bantların yanında ek bantlar gözlenir. Bu ek bantlar üst

tonların ortaya çıkmasından, temel frekansların örtüşmelerinden ve ayrışmalardan iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşmelerden ve temel titreşim frekansları ile üst ton yada kombinasyon bantları arasındaki etkileşmelerden (Fermi rezonansı) kaynaklanmaktadır. Her bir molekül için kendine özgü bir IR spektrumu kombinasyonlar ve karışımların arındırılması sonucunda elde edilir. IR spektrumunda gözlenen her bir pik moleküle ait titreşim modlarından birisine denk gelir (Banwell 1983).

2.2.2 Grup Frekansı

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisi, grup frekansı yöntemidir. Temel titreşimlerin genlikleri, molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelir ve molekülün titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır (Çınar 2007).

Molekül içindeki bir grup, OH, NH, NH₂, CN₂ gibi moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif ya da CCl, CBr, CI gibi daha ağır atomlar içeriyorsa, bu tip grupların harmonik titreşim hızının, molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçük olmasından dolayı molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bir başka deyişle bir moleküldeki bir grup titreşirken, bu grubun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülmesinin sebebi de budur. Harmonik titreşicinin frekansı,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.15)$$

dir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir.

Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi ikili ve üçlü bağların gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3'te

verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto 1997). Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır, bunlardan 1400–700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

Çizelge 2. 3 Grup Frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
-CH₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962–2872
-CH₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926–2853
-C\equivC gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
-C\equivN gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200–2000
-C\equivO gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800–1600
-NH₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
-CH₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
-CH₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150–850
-S=O gerilme	$\nu(\text{CN})$	1080–1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CN})$	1200–1050
-C-H düzlem dışı aç bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

2.2.3 Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

Grup frekanslarına molekül içi ve molekül dışı etkiyen faktörler olmak üzere iki grupta incelenir (Colthup *et al.* 1964).

2.2.3.1 Molekül İçi Faktörler

Molekül içi etkiler; titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim (Coupling) : Bu etki molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim ya da bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} 'de gözlenmesi gerekirken, CO₂ molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} 'de bir pik gözlenmezken 1340 ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşimi görülmektedir. Bu CO₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C- O bağı olmasından kaynaklanmaktadır. İşte bu olaya titreşimsel çiftlenim adı verilir.

Komşu Bağ Etkisi: Burada bağlar arasındaki kuvvet sabiti önemlidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de azalmasına sebep olur ve bunun sonucunda bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi olay da gerçekleşir. Örneğin, nitril (R-C=N, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler yerleştğinde titreşim frekansının düştüğü gözlenmektedir.

Elektronik Etki: Bu etki bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getirir. Bunlar etkiler indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki grupta incelenir. Diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilen indüktif etki, bağın elektron yoğunluğunu artıran (pozitif) ve azaltan (negatif) etkiden oluşur. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek ise sabit kalmaktadır (Davies 1963).

2.2.3.2 Molekül Dışı Faktörler

Madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Bu nedenle bir molekülün spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Fakat madde sıvı halde olduğunda molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki türde olur (Colthup *et. al.* 1964).

Dipolar etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar (çift kutupsal) etkileşme gerçekleşir. Örneğin; aseton molekülünün sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmelerinden dolayı ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹ iken sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Albert et al. 1970). Bunun sonucunda bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Buradan da anlaşılacağı gibi polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmakta, dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabildiğini göstermektedir (Albert et al. 1970).

Hidrojen bağı ile etkilenme: Bu etkilenme bir X-H molekülü ile başka bir molekülün vericisi olup üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan Y atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır (X-H...Y). Hidrojen bağı sonucu meydana gelen kaymalar, dipolar etkilerden meydana gelen kaymalardan daha büyüktür. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bu tip moleküller, polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde dimer moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin (iki karboksilli asidin hidrojen bağıyla birleşmesi) nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür gerçekleşen hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, 3560–3500 cm⁻¹'den 3000- 2500 cm⁻¹'e kadar indirir.

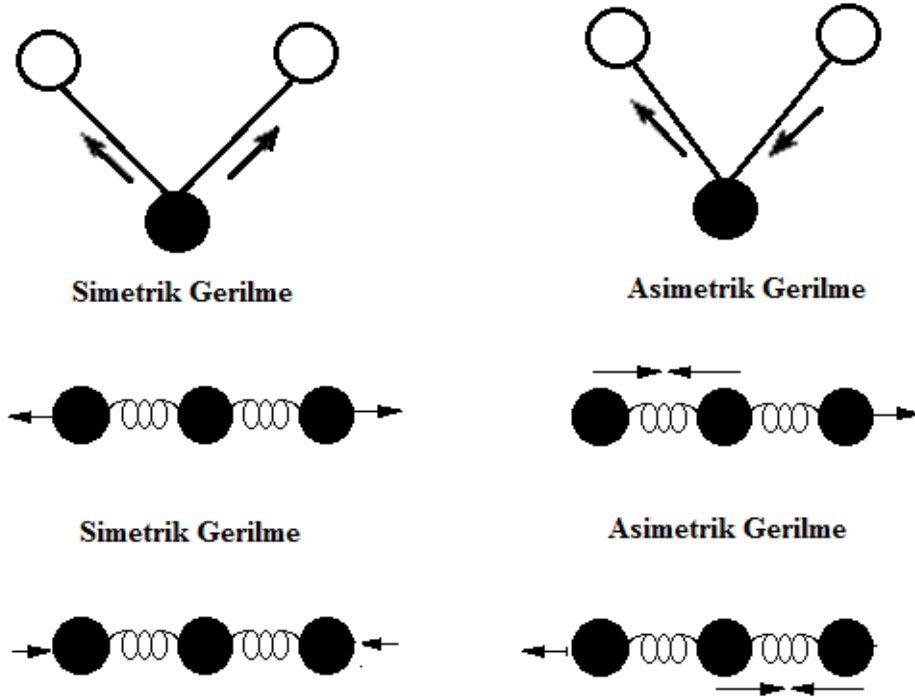
Hidrojen bağı sonucunda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir. Hidrojen atomu çevresindeki kuvvet alanı, X-H...Y bağının oluşumu sonucunda değişmesinden dolayı, X-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı X-H bağını da zayıflatması sonucu gerilme titreşim frekansı da düşmesine neden olur. Bunun yanında bükülme frekansı H...Y bağı nedeniyle yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH₂ C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan yaratan bir ortamda çalışıldığında yaklaşık 40 cm⁻¹ düşer. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620–1590 cm⁻¹'de gözlenen N-H gerilme titreşimleri 1650-1620 cm⁻¹'e yükselebilir (Colthup et al. 1964).

2.3 Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Yapısında çok atom bulunduran moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır (Gans 1971).

2.3.1 Gerilme Titreşimleri

Moleküllerde bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak gerçekleşen uzama kısısalma hareketidir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülde bulunan tüm bağlar aynı anda uzayıp aynı anda kısısalma hareketi (simetrik gerilme) yapabildiği gibi, bağlardan biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısısalması ya da bu bağlardan biri veya birkaçının kısısalırken diğerlerin uzama (asimetrik gerilme) hareketi yapabilir. Bağlarda meydana gelen bu değişimi hem doğrusal hem de açısall moleküllerde gözlemlemek mümkündür. Gerilme titreşimleri v ile ifade edilir. Şekil 2.11’de simetrik ve asimetrik gerilmeler görülmektedir.



Şekil 2. 11 Moleküler gerilme titreşim türleri

Bir moleküldeki atomlar kesin olarak enerji soğurmaları sonucunda titreşim hareketi yapabilirler. Moleküllerde oluşan farklı türdeki titreşimler arasında, en yüksek enerjiye gereksinim duyulan gerilme titreşimleridir. Bu titreşimlerde gerekli olan enerji miktarı, atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte artar.

2.3.2 Açı Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi sonucu oluşan harekettir. Burada bağ doğrultusu ile yer değiştirme vektörleri birbirine diktir. Bu titreşimler δ ile gösterilir. Şekil 2.12(a)'da molekülde gerçekleşen açı bükülme titreşimi ve özel şekilleri görülmektedir.

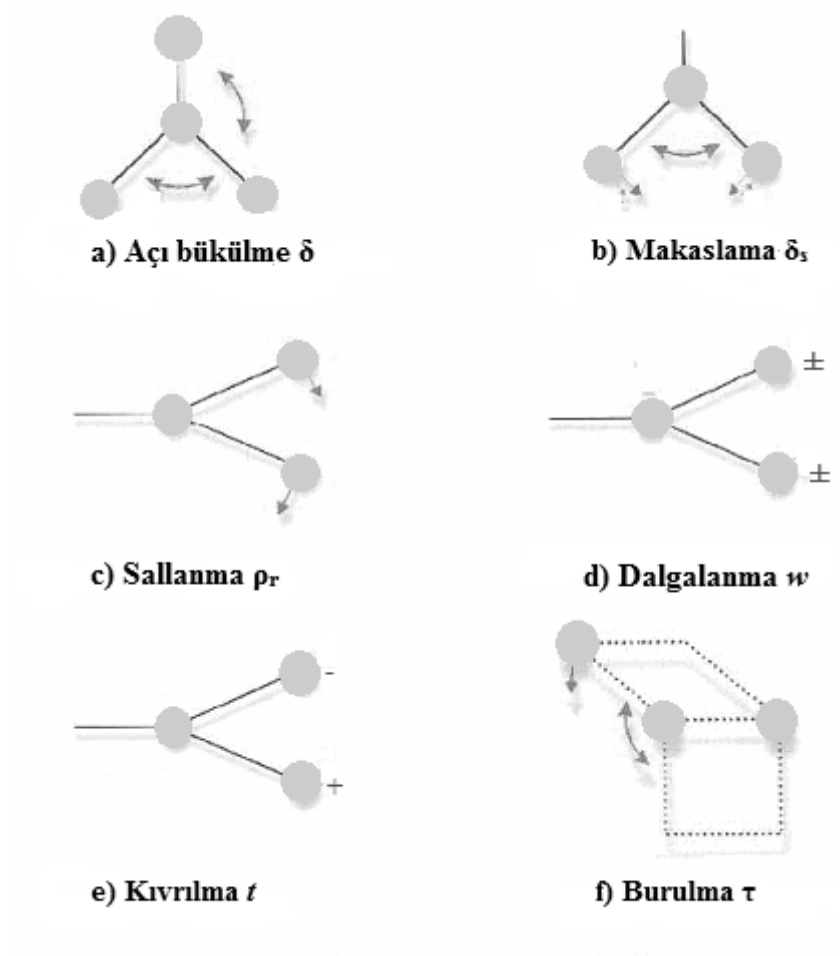
a) Makaslama: Şekil 2.12(b)'de görülen titreşim hareketi, iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından daralıp genişlemesi ile periyodik olarak gerçekleşen değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur. δ_s (s: scissoring) ile gösterilir.

b) Sallanma: Şekil 2.12(c)'de görülen titreşim hareketi, atomların yer değiştirme vektörleri birbirini izleyecek yöndedir. Bu hareket, iki bağ arasındaki açının yer değiştirmesidir ve bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez aynı kalır. ρ_r (r: rocking) ile gösterilir.

c) Dalgalanma: Şekil 2.12(d)'de görülen titreşim hareketi de, bir bağ ile iki bağ ile belirtilen düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülde bulunan tüm atomlar denge konumunda düzlemsel doğrultuda iken, bir atomun molekülün bu düzlemsel haline dik hareket etmesidir ve w (wagging) ile gösterilir.

d) Kıvrılma: Şekil 2.12(e)'de görülen titreşim hareketi doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesi sonucu meydana gelir. Burada bağın biçiminin bozulması gibi bir durum yoktur. Atomların yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir ve t (twisting) ile gösterilir.

e) Burulma: Son olarak, Şekil 2.12(f)'de görülen titreşim hareketi iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı bozarak periyodik olarak gerçekleşen değişim hareketidir ve τ (Torsion) ile gösterilir.



Şekil 2. 12 Açık bükülme titreşim türleri

2.3.3 Düzlem Dışı Açık Bükülme

Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür. Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir ve bu düzlem genellikle bir simetri düzlemidir. Hareketin biçiminden dolayı şemsiye titreşimi adı da verilir ve γ ile gösterilir (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Düzlem dışı açılı bükülme titreşimi

2.4 Moleküllerin Temel Titreşim Modlarının Hesaplanması

Bir molekülün atomlarının uzaydaki geometrik dağılımları molekülün simetrisini oluşturmaktadır. Simetride grup oluşturan nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu elde edilir. Grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri çeşitlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı bulunabilir. Bunun bulabilmek için indirgeme bağıntısından faydalanılır (Gans 1971).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.16)$$

n_i : i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

h : grubun derecesi (simetri eleman sayısı)

n_r : R sınıfındaki simetri eleman sayısı

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

$\chi_i(R)$: i. Simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri

dir. Moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı indirgeme formülüyle bulunan sonuçlarla bulunur.

2.5 Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

2.5.1 Moleküler Modelleme

Bu yöntem ile deneysel verilerin analizi, deney öncesi moleküler bir model oluşturmak, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik yerlerde bulunma ihtimali elde edilir. Yani moleküler modelleme yöntemi, moleküllerin matematiksel modellerinin kestirimi ve moleküllerin özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir metottür. Elektronik spektroskopiyi yorumlama yardımıyla enerji “E” kullanılır ve tek tek elektronların enerjileriyle bağlantılıdır (Üstündağ 2005).

Çok büyük ve simetrisi olmayan protein, polimer ve enzimler için de hesaplanması hızlı ve kısıtlı hesaplama kaynaklarıyla mümkün olmasının yanında ucuz olduğu için moleküler mekanik hesaplamalar kullanılır. Fakat molekül elektronları hesaba katılmaması sonucunda elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermemesi bu işlemin bir dezavantajıdır. Parametreleri için Ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duymasını yanında HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx ve OPLS gibi programlarda kullanılır (Kecel 2005).

2.5.2 Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekanik hesaplamalarda, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger denkleminin çözümü ele alınarak molekülün elektronik yapısı sağlanır. Molekülün enerjisinin ve ona bağlı özelliklerinin elde edilmesi Schrödinger denklemi çözülerek sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümünün yapılabilmesi için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımları olarak adlandırılır. Kuantum mekanik metotlar ikiye ayrılır. Fakat bunlara geçmeden önce Schrödinger denkleminin çözümüne bakmamız yararlı olacaktır (Çınar 2007).

2.5.2.1 Schrödinger Denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri göstermekte olduğunu göstermek için klasik yöntemler yetersiz kalmakta ve enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denkleminin gereksinim vardır.

Schrödinger denkleminin çözülmesiyle ψ dalga fonksiyonunu elde edilir ve sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel hali;

$$H\psi = E\psi \quad (2.17)$$

şeklindedir. Burada ψ yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve H Hamiltonyen operatörüdür.

Hamiltonyen operatörünü ∇^2 Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve \hbar, h Planck sabitinin 2π 'ye bölümü ($\hbar = h / 2\pi$) olmak üzere,

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2.18)$$

olarak açılabilir. Tanımlanan bu hamiltonyen operatörüne göre ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık V potansiyeli içerisinde hareket ettiğinde Schrödinger denklemi ise şu biçimde yazılır;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.19)$$

Eğer yukarıda bir parçacık için verilen denklem birden fazla parçacık için yazılmak istenirse Hamiltonyen operatörü yeniden tanımlanması gerekir.

Schrödinger denkleminin tam çözümünü elde etmek sadece bir elektronlu atomlar için geçerlidir. Bu sebeple çok parçacıklı atomlar için Schrödinger denkleminin çözülebilir hale getirilebilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Çok parçacıklı Schrödinger denklemini bir elektronlu parçacık denkleminin dönüşürmek için Hartree-

Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT) gibi birçok metod geliştirilmiştir. Bu metotlarda her elektron bir parçacık olarak tanımlanır ve bu parçacık çekirdeğin oluşturduğu çekim alanı ile diğer elektronların oluşturduğu itme etkisinin ortalama tesirini içine alan etkin potansiyelde hareket eder. DFT için bu ahenk döngüsü aşağıdaki adımlar şeklindedir:

$$H_{1el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{etk} n(r) \quad (2.20)$$

$$H_{1el}\psi_\alpha(r) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(r) \quad (2.21)$$

$$n(r) = \sum_{\varepsilon_\alpha < \omega} \psi_\alpha^2(r) \quad (2.22)$$

Denklem(2.20)'deki Hamiltonyen bir elektronu tarif etmektedir. Kinetik enerjiyi $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ anlatmaktayken, elektronların etkin potansiyel enerjisini $V^{etk} n(r)$ tanımlamaktadır. Burada etkin potansiyelin bağlı olduğu (n) elektron yoğunluğundur. Bir elektronun eş durumları elde etmek için elektronu tanımlayan Hamiltonyen'den (Denklem 2.21) yararlanarak Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. (Denklem 2.22). Elektron yoğunluğu ise bulunan tüm eş durumlarının toplanmasıyla elde edilir.

2.5.2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilki, genel moleküler problemi nükleer hareketler ile elektronik hareketleri birbirinden ayırarak basitleştiren Born-Oppenheimer yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşımı kullanmak, bir çekirdeğin kütlesinin bir elektronun kütlesinden yaklaşık bin kat daha büyük olması sebebiyle daha uygun olur. Bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı; elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda reaksiyon verdikleri için çekirdek, elektronlara göre çok yavaş davranış gösterdiği için, elektronların hızlarına değildir, dağılım çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Bir diğer konsepte göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi düşünülür ve sabit çekirdek alanı içinde elektronik hareket meydana geliyormuş gibi anlatılabilir

Moleküler sistem için Hamiltonyen bu yaklaşıma göre, aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

$$H = T_{elek} r + T_{çek} R + V_{çek-çek} Rr + V_{elek} r + V_{çek} R \quad (2.23)$$

Problemin iki tarafının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin veren Born-Oppenheimer yaklaşımına bağlı olarak kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltonyen çekirdekler için oluşturulabilir. Schrödinger denkleminde nükleer hareket için kullanılan bu Hamiltonyen ve çekirdeğin öteleme, titreşim ve dönme seviyelerini ifade eder. Molekülün toplam enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre; $E = E_e + E_ç$ şeklinde yazılır. Burada E_e ; elektronik enerji, $E_ç$; çekirdek enerjisidir. Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilir. Molekülün çekirdek enerjisi; öteleme, dönme ve titreşim enerjilerini içinde barındırır. Molekül hareketi sırasında herhangi bir hıza sahip olabildiği için ihmal edilebilir bu yüzden öteleme enerjisi kuantumlu değildir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı ile dönme enerji seviyeleri aralığının arasında yaklaşık olarak 1000 katı kadar fark olduğu için de bu iki enerji seviyeleri arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdeğinin sahip olduğu enerji $E_ç = E_{titreşim} + E_{dönme}$ şeklinde ifade edilebilir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise;

$$E_{toplam} = E_{titreşim} + E_{dönme} + E_{elektronik} \quad (2.24)$$

gibi yazılabilir.

2.5.3 Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Fizik yasaları ele alınarak oluşturulan simülasyon metodu olan bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi, moleküler yapıyı, spektroskopik büyüklükleri kimyasal reaksiyonları fizik yasalarına göre belirtmede kullanılır ve moleküler mekanik yapı teorisi ve elektronik yapı teorisi olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemlerden her ikisi de birbirine benzer tip hesaplamalar yaparlar. Bunlar;

i) Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon: Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine (gradyentine) dayanır. Burada amaç en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapıyı geometrik şeklini bulmaktır.

ii) Frekans hesabı: Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanan frekans hesabı, atomların hareketinden kaynaklanmaktadır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarının içinde moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen, moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramları olmak üzere iki dal vardır. Elektronik yapı kuramı da yarı deneysel (semi-empirical) moleküler orbital yöntemleri ile ab-initio yöntemleri olmak üzere ve her iki metodun da aynı temel hesaplamaları gerçekleştirdiği iki yöntemi içinde barındırır. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar vardır.

Moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanan moleküler mekanik hesaplamaları, bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Kurt 2003). Bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlayan, moleküler mekanik hesaplamaları yapan bu programlar temel haldeki bir molekül sisteminin enerjisini kolaylıkla ve oldukça hızlı bir şekilde hesaplayabilirler. Fakat üzerinde çalışılan moleküler sistemin elektronik yapısına bağlı olan özellikleriyle ilgili ya da başka bir anlatımla elektronik yapı hakkında herhangi bir bilgi verememesi moleküler mekanik metotlarının en mühim dezavantajlarından birisidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel kurallar kullanılır ve kuantum mekaniğine göre, bir molekülün enerjisini Schrödinger denklemi verir. Schrödinger denkleminin tam çözümü de çok küçük sistemler hariç mümkün olmadığı için simülasyon kullanılarak yaklaşık çözümler yapılır.

2.5.3.1 Ab-initio Metodu

Kuantum mekaniksel yöntemlere dayanan Ab-initio moleküler orbital yöntemi ile elektronik yapı ile buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi fazla olması sebebiyle bazı basitleştirmeler yapılarak hesaplama süresini azaltılabilir. Ancak yapılan

bu basitleştirmeler moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok küçük te olsa değişikliklere neden olur (Kecel 2005).

Ab-initio metotlarda, hesaplanan molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlardan farklı olarak diğer büyüklükler için deneysel değerler kullanılmaz (Jensen 1999, Bahat 2000).

Ab-initio hesaplamaları yapılırken, kuantum mekanik hesaplamalarda genellikle, bir fonksiyonunun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmek için bazı yaklaşıklıklar yapılır ve Schrödinger denklemini çözmek için de varyasyon yaklaşıklığı yararlanılır. Ab-initio metotların yapılan bu yaklaşım biçimlerine göre çeşitlilik kazanır.

Hartree-Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığı Ab-initio hesaplamalarının en yaygın çeşididir. Merkezi alan yaklaşıklığı yapılırken ilk başta Coulomb elektron-elektron etkileşmesi hesaplara katılmaz ve bu etkileşmenin yaptığı etki daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Hesaplanan yaklaşık enerji değerinin gerçek enerji değerine eşit ya da gerçek enerji değerinden büyük olması Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olmasından kaynaklanmaktadır.

Dalga fonksiyonun, tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla tanımlanmış olma zorunluluğu Ab-initio hesaplamalarında yapılan diğer bir yaklaşıklıktır. Bir başka deyişle, atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından veya atomik orbitallerin baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan dalga fonksiyonu oluşturulmasıdır. En yaygın olarak kullanılan atomik orbitaller; Gaussian Tipi Orbitaller (GTO) Slater Tipi Orbitaller (STO)'dir. Gaussian tipi atomik fonksiyonlarını baz fonksiyonu olarak Gaussian ve diğer ab-initio elektronik yapı programları kullanırlar.

Geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması Ab-initio hesaplamalarının avantajlı olduğunun göstergesidir. Ab-initio yöntemi deneysel sonuçlara dayalı değildir ve bozulmaya uğramış ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar elde etmemizi hatta kullanılan molekül yapısı küçüldükçe elde ettiğimiz sonuçların doğruluk oranı artış gösterir. Pahalı bir yöntem olması ve bilgisayarda büyük miktarda hafıza kaplaması bu hesaplamaların dezavantajlarıdır.

P. Pulay'ın (Pulay 1969) 1969'da yapmış olduğu klasik çalışmasına dayanan moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanması çalışmalarında kuvvet veya gradyent metodu önerilmiştir. Kullanılan bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçeğe yakın bir yaklaşım sağlar. Pulay'ın yapmış olduğu bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmesiyle Hartree-Fock elde edilmiştir.

Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için ikinci mertebeden ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi, çok büyük bir gelişme olmuştur. 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. analitik türevleri ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesaplamak için Ab-initio metotlardan olan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) kullanılmıştır (Pulay 1969, 1987). Birinci türevlerin hesaplanmasıyla geometrik optimizasyon yapılmış olunur, ikinci türevlerle elde ettiğimiz kuvvet sabitine bağlı olarak ta titreşim frekanslarını buluruz. Dipol momentlerin türevinden ise hesaplama zamanının fazla maliyetli olmaması maksadıyla IR şiddetleri bulunur.

GAUSSIAN 03, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların tamamında değişik derecelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.4'te enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği görölmektedir.

Çizelge 2. 4 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay 1987, Bahat 2000)

Enerji Türevi	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekülün geometrisi, kararlı noktalar
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, Temel titreşim frekansları, Infrared ve Raman Spektrumları, Titreşim genlikleri
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddetleri
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada; E_e toplam elektronik enerjiyi, R atomik koordinatları, ϵ elektrik alan bileşenini ifade eder (Pulay 1987).

2.5.3.2 Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında, molekülün dalga fonksiyonu baz fonksiyonlardan yararlanılarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğeri elde edilir. Enerji varyasyon yöntemi kullanılarak minimize edilerek en uygun enerji özdeğerleri ile frekansları tespit edilir. Yapılan bu hesaplamalar Hartree-Fock (SCF) (Self Consistent Field-Öz Uyumlu Alan) teorisi yardımıyla gerçekleştirilir. Hartree-Fock hesaplamalarında kullanılan merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara ilave edilmez ama daha sonra düzeltme olarak bu itmenin net etkisi hesaba dahil edilir. Herhangi bir elektronun, çekirdeğin ve kendisi

dışındaki tüm elektronların oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğinin kabul edilmesi bu metotta yapılan varsayımdır.

Çok elektronlu atomlar için üretilmiş olan bu teori daha sonra moleküller üzerinde de uygulanmıştır. Bu yöntemde Schrödinger denklemi atomun içindeki bir elektron için çözülür ve atomun ortalama küresel potansiyeli bulunur ve bu atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Yapılan hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setini elde etmiş oluruz. Geliştirilmiş olan bu dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve tekrar tekrar bu tür hesaplamalar yapılır. Bu hesaplama döngüsü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana kadar devam eder.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j<k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (2.25)$$

İlk terim, elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşan, N elektronlu bir sistemin CORE hamiltonyenini belirtmektedir.

İkinci terimin ifade ettiği ise, j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.

Burada, r_{jk} ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklığı belirtir.

$$H\psi = E\psi \quad (2.26)$$

Çözümünü yapabilmemiz için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüşümünü yapmamız gerekmektedir. Buna göre tek elektron için dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\psi_{Q_k} R_j = \psi_{n_k, l_k, m_k} r_j \cdot \Phi_{\uparrow j} \quad (2.27)$$

Burada yörünge hareketini ψ ve spini ise Φ belirtir. Hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbital de $\psi_{Q_k} R_j$ 'dir.

Bir yük yoğunluk dağılımı;

$$\rho(r_j) = e \psi_Q(R_j)^2 \quad (2.28)$$

tek elektron dalga fonksiyonu ile belirtilir.

Bu yük dağılımı ile r pozisyonunda bulunan bir yük arasında bir etkileşme enerjisi ortaya çıkan enerji Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e\rho(r_j)}{r - r_j} d\tau_j \quad (2.29)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 \psi_Q(R_j)^2}{r - r_j} d\tau_j \quad (2.30)$$

Çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemek Hartree-Fock yönteminin temel amacıdır. Tek bir elektron ele aldığımızda, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmeyecektir, bunun yanında diğer elektronların uyguladığı alanda da hareket etmeye devam edecektir.

Çekirdeğin Coulomb potansiyelinin ve diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliği çözerek seçmiş olduğumuz elektronun dalga fonksiyonunu hesaplanabilir. Bu sebeple k indisli R_k konumunda bulunan bir elektron için Schrödinger denklemini yazarsak;

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} + V_k^0(r_k) \psi_k^1(R_k) = E \psi_k^1(R_k) \quad (2.31)$$

Burada diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisini V_k^0 belirtmektedir,

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{e^2 \psi_Q(R_j)^2}{r - r_j} d\tau_j \quad (2.32)$$

ψ_{Q_j} için V_k^0 potansiyelini elde etmek için $\psi_{Q_j}^{(0)}$ dalga fonksiyonunun yerine konulması gerekmektedir. Bu potansiyeldeki (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan dalga fonksiyonudur. Schrödinger denkleminde V_k^0 potansiyeli yerine konulduğunda 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu, $\psi^{(1)}$ elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu $\psi^{(2)}$ ile geliştirilmiş potansiyel alanı elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini düzeltecek şekilde bir hesaplamaya sokulduğunda, hesaplanan geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun (n+1). mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek seviyeye getirilene kadar sürdürülür (Haken and Wolf 2000).

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (2.33)$$

Önce çok elektronlu atamlar için üretilmiş olan bu teori daha sonra moleküller için de uygulanmıştır. Bu teori çok elektronlu atomlarda atomun öncelikle her elektronuna sıfıra yaklaşımda gerçeğe mutabık olan bir hal fonksiyonu denk getirilir. Böylece sıfıra yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile uygulamaya başlanmasının ardından rastgele i. elektron dışındaki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde meydana getirdiği ortalama elektriksel alan hesaplanır. Hesaplanan bu alan i. elektronun içinde hareket ettiği V_i potansiyel alanını belirtir. Schrödinger denkleminde elde edilen bu ortalama potansiyel yerleştirilerek i. elektron için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Yapılan bu işlemler tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani yapılan işlem i. elektron için geliştirilmiş olan ve diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak başka bir elektrona etkiyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılır. Ardından bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve daha önceki adımlarda elde edilen bütün 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsi hesaba katılması ile işlemler tekrarlanır. Bunun sonucunda atomun yapısındaki tüm elektronlar için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarına ulaşılmış olur. Yapılan işlem devam ettirilerek 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları elektronun ilkel fonksiyonu yerine konur ve yapılan işlemlere geliştirilen dalga fonksiyonları arasındaki fark, başka bir deyişle i. elektronun n. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile yine bu elektronun (n+1).

meretebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark yok sayılacak kadar küçük olana dek devam edilir, yani fonksiyonda daha fazla geliştirme yapılamayacak duruma gelene dek bu işleme devam edilir. Molekölün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini düzeltecek biçimde bir hesaplama içine sokulduğunda, hesaplama molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaşılıncaya kadar devam eder ve bu limit değere ulaşıldığında hesaplama döngüsü sona erdirilir. “öz uyumlu” sözcüğü hesaplama döngüsünün her basamağında ortalama potansiyel alan ile dalga fonksiyonları birbirlerini düzenlemesinden gelmektedir. Atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğı) öz uyumlu duruma gelmesi işlemlerin son basamağını oluşturur. “Atomik orbitaller” (AO) atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağılı dalga fonksiyonları olarak tanımlanır. Buna bağılı olarak “Moleküler Orbitaller” (MO) de, Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından yararlanılarak (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu nedenle anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğı durumlarda Hartree-Fock SCF teorisi yetersiz kalır. Bu eksiklik çeşitli Ab-initio metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, SCF hesaplamalarına anlık elektron-elektron etkileşmelerinin katılmasıyla çözülmeye çalışılır.

Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil edildiğı elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazıları; Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional Theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotlarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları “Post SCF” metotları olarak isimlendirilir. Schrödinger dalga denkleminin çözümünde, DFT metotlarının kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile benzemektedir. Bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğı terimleri içinde yazılabileceğı DFT metotlarının dayandığı temel fikirdir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değış-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder (Kecel 2005).

2.5.3.3 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) kırk yıldan bu yana kullanımında büyüme olan HF metodunun alternatifidir. DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar ve konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) (Avcı 2005) kullanılan metotlara ters düşer. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT' nin konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Moller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) (Avcı 2005) daha az hesaplama gerektirmesi, böyle kullanımının artmasının sebeplerinden biridir. DFT, 100 veya daha az atomlu moleküllerde bu HF metotlarına göre önemli bir şekilde daha kısa sürede hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bunun yanında d-bloğu metallerini içeren sistemler için yapılan HF hesaplamalarına göre DFT, deneysel sonuçlara daha fazla uyumlu yani onlara daha yakın sonuçlar verir.

1920'lerdeki Thomas, Fermi, Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanan DFT teorisi yaklaşıklığı elektron korelasyon modeli ile elektron yoğunluk fonksiyonunun ilkelerine dayalıdır. 1964'te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine bu gibi metotların çıkışlarına kaynaklık etmektedir (Hohenberg and Kohn 1964). Bunun sebebi teoremin temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla ifade edildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklamasındandır.

Elektronik enerjisinin birkaç kısma ayrılabilceğini Kohn ve Sham (Kohn and Sham 1965) yaptıkları çalışmalarda göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.34)$$

Burada;

E^T : Elektronun hareketinden kaynaklanan kinetik enerji terimidir.

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir.

E^J : Elektron-elektron itme terimidir.

E^{XC} : Exchange korelasyon terimidir ve geriye kalan elektron-elektron etkileşmesini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışında kalan tüm terimler, ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.35)$$

$E^T + E^V + E^J$, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine uyar.

E^{XC} , “Exchange Correlation” (değiştirme korelasyonu) terimi, exchange enerjisi; kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrik olmasından ortaya çıkan ve her bir elektron hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyondan meydana gelir.

E^{XC} 'nin, ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini Hohenberg ve Kohn göstermişlerdir.

Yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi E^{XC} 'yi yazılabilir.

$$E^{XC}[\rho] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3r \quad (2.36)$$

Burada:

ρ_α ; α spin yoğunluğu

ρ_β ; β spin yoğunluğu

$\rho_\alpha + \rho_\beta$; elektron yoğunluğu

E^{XC} genelde aynı spin etkileşmelerini gösteren “Exchange” ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren “Correlation” kısımları olmak üzere iki bölüme ayrılır.

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (2.37)$$

Görüldüğü gibi buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun birer fonksiyonlarıdır.

E^{XC} 'nin kısımları olan Exchange ve Correlation bölümleri de “Local fonksiyonlar” ve “Gradient-corrected fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır. Bu kısımlardan yalnızca ρ elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlar, Local fonksiyonlardır. ρ elektron yoğunluğuna ve $\nabla\rho$ gradientine bağlı fonksiyonları belirten kısım ise Gradient-corrected fonksiyonlardır.

Local Exchange Fonksiyonlar;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{3} \rho^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (2.38)$$

Molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalan bu denklemde, ρ elektron yoğunluğu r 'nin bir fonksiyonudur.

LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu Becke; 1988 yılında formüle dökmüştür.

Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1}x)} d^3r \quad (2.39)$$

$$x = \rho^{\frac{4}{3}} \nabla\rho$$

İnert gaz atomlarının sahip olduğu Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametre olan γ 'nin değeri, Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunmuştur.

Yukarıdaki denkleme bakılırsa Becke fonksiyonunun, LDA fonksiyonun yetersizliğini gidermek için LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür.

Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun lokal kısmı;

$$E^C = \rho \varepsilon_c r_s(\rho, r, \zeta) d^3r \quad (2.40)$$

$$r_s = \frac{3}{4\pi\rho}^{\frac{1}{3}} \quad (2.41)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.42)$$

$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C r_s \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + \varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0) f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.43)$$

r_s : yoğunluk parametresi

ζ : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$: tüm α yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$: tüm β yoğunluklarına uyar.

Bir exchange fonksiyonunu ile bir korelasyon fonksiyonunun birleşimiyle saf DFT metotları oluşmaktadır. Mesela, Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin gradient-corrected exchange fonksiyon çifti ile bilinen BLYP fonksiyonu oluşur (Becke 1993). DFT metotlarını, elektron korelasyon etkilerini içermesi daha etkili hale getirmiş ve bu nedenle DFT metotlarının sonuçları, Hartree-Fock sonuçlarına göre deneysel sonuçlara daha yakındır.

2.5.3.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

HF teorisi dalga mekaniğine dayanır ve kinetik enerji için uygun olan ifadeyi vermesinin yanında değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve korelasyon enerjilerini bu metotla hesaplanması mümkün değildir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini DFT modelleri, HF teorisine göre daha iyi bir şekilde bildirir. Bunun sonucunda enerjinin tam ifadesi için, toplam elektronik enerji ifadesinde, arı HF veya arı DFT modelleri yerine, bu iki modelin her ikisinin de enerji ifadelerinin kullanılmalarıyla, bu modelleri içeren karma modeller türetilmiştir. Toplam enerji, iyonizasyon enerjileri, bağ

uzunlukları gibi birçok büyüklükler bu modellerle saf modellerden daha iyi hesaplanmaktadır. Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN,...

gibi fonksiyoneller çok sık karşı karşıya kalınan enerji fonksiyonelleridir (Kurt 2000).

Bu enerji ifadeleri karma modelde birleştirilip yeni bir enerji ifadesi elde etmek mümkündür. XC korelasyon enerjisi ve değiş tokuş için Becke, aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^X \quad (2.44)$$

Burada C'ler sabitleri belirtir. BLYP ve B3LYP modelleri Becke'nin önerdiği karma modellerdir (Becke 1993). LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik Becke karma metodu B3LYP, bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biridir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi bu modelde;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 E_{HF}^X + E_{LDA}^X + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C \quad (2.45)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8 c_0, c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Buna göre bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi B3LYP modelinde;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.46)$$

olarak elde edilir (Becke 1993, Bahat 2000).

2.5.4 LCAO/MO Metodu

Elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması bir elektronik dalga fonksiyonu için fiziksel bir gerekliliktir. Molekülün

yapısında bulunan her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamamız gerekir. Buna göre, (x_i, y_i, z_i) koordinatlarının bir fonksiyonu olan tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonu $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$ ile molekül yapısındaki her elektron tanımlanır. Toplam dalga fonksiyonu ψ 'yi bu moleküler orbitallerden oluşturmanın en kolay yolu, n elektronlu molekül sistemi için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının, Hartree çarpımıyla çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır (Foresman and Frisch 1995).

$$\psi r = \phi_1 r_1 \phi_2 r_2 \dots \dots \dots \phi_n r_n \quad (2.47)$$

İki elektron orbitallerini değiştirdiğinde dalga fonksiyonunda bir işaret değişimi olmadığı için Hartree çarpımıyla oluşturulan dalga fonksiyonu yetersiz kalmaktadır. Halbuki iki elektronun yer değişimine göre toplam dalga fonksiyonumuz anti simetrik olmalıdır. Moleküler orbitallerin kombinasyonu ile oluşmuş bir determinant en basit anti simetrik dalga fonksiyonudur. Şimdiye dek ihmal edilen elektron spininden, bu determinant oluşturulmadan önce değinmemiz gerekir.

Elektronlar, spin yukarı (1/2) (spin up), ve spin aşağı (-1/2) (spin down) durumlarına sahiptirler. Yukarıdaki denklem her bir moleküler orbitalin yalnızca bir elektron alacağını göstermesine rağmen birçok hesaplama ayrı spine sahip iki elektron tarafından doldurulan kapalı kabuk hesaplamalarından oluşmaktadır.

İki spin fonksiyonu α ve β ile belirtilir.

$$\alpha \uparrow = 1 \quad \alpha \downarrow = 0$$

$$\beta \uparrow = 0 \quad \beta \downarrow = 1$$

α fonksiyonu, bir spin yukarı (1/2) elektron için 1 ve β fonksiyonu da bir spin aşağı (-1/2) elektron için 1'dir. Spin orbitalini bir spin fonksiyonu ile moleküler orbitalin çarpımı belirler.

$$\phi^\alpha x, r = \phi(r) \alpha \uparrow \quad \text{ve} \quad \phi^\beta x, r = \phi r \beta \downarrow \quad (2.48)$$

Burada elektronun yer değiştirme vektörünün bir fonksiyonu olan tek elektron moleköl orbital fonksiyonu $\phi(r)$ terimi belirtir.

Yukarı doğrulumlu spine sahip olan elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonu $\alpha \uparrow$ 'dır.

Aşağı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonunu ise $\beta \downarrow$ belirtir.

Burada moleköldeki her bir atomun atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde tek elektron moleköl orbitalleri oluşturmak yapılması gereken şeydir. Bu sebeple bu metodun adı LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak adlandırılır (Frisch and Frisch 1998).

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \psi_k \quad (2.49)$$

Atomik orbital fonksiyonlarının belirli orandaki katkılarıyla, molekölün yapısında bulunan her bir elektron için moleköl orbital fonksiyonu oluşturulur.

i. elektron için oluşturulmuş dalga fonksiyonu yukarıda görüldüğü gibidir.

ϕ_i ; i. elektronun tek elektron moleköl orbitali

ψ_k ; k. atomik orbital dalga fonksiyonu

C_{ik} ; i. elektronun tek elektron moleköl orbitaline k. atomik orbital dalga fonksiyonunun katkısını gösterir.

Varyasyon metodu kullanılarak moleköldeki tek elektron moleköl dalga fonksiyonuna, atomik orbital fonksiyonlarının katkısı elde edilir. Atomik orbital dalga fonksiyonları; Slater Tipi Atomik Orbital (STO) ve Gaussian Tipi Atomik Orbital (GTO) olmak üzere iki çeşitir.

Tek elektron moleköl orbitali en iyi biçimde tanımlamamız, moleköl için en etkili atomik orbitali tanımlayarak gerçekleştirilmiş olur. Molekölün toplam elektronik dalga fonksiyonunu, elektronun spin durumlarını da hesaba ilave ederek tek elektron spin-orbital moleköl dalga fonksiyonunun tanımlanmasıyla oluşturmuş oluruz.

LCAO-MO yaklaşımı ile oluşturulmuş tek elektron spin-orbital moleköl dalga

fonksiyonlarının çarpımıyla da anti simetrik özelliği bulunan toplam elektronik dalga fonksiyonu meydana getirilir.

Kapalı kabuk dalga fonksiyonunu artık N elektronlu bir sistemin N/2 moleküler orbitalinin belirlenmesi ve ardından elektronların farklı spinli bir şekilde bu orbitallerin içine yerleştirilmeleriyle kurabiliriz. N elektronlu bir sistemin toplam elektronik dalga fonksiyonu *Slater determinanti* şeklindedir.

$$\psi_e = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1) & \phi_2^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.50)$$

Determinantın ilk sıranın yer değişimi, iki elektronun yer değişimine karşılık gelir ve determinant işaret değiştirir. Toplam elektronik dalga fonksiyonu iki elektronun yer değişimi için anti simetrik olmalıdır ve bu determinant bu kuralı sağlamaktadır.

Spin-orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. LCAO-MO yaklaşımı kullanılarak molekülün elektronik enerjisini, molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu daha da geliştirilmesiyle hesaplamaların aslına daha yakın değerlerde bulunmasına imkan sağlar (Frisch *et al.* 2000).

2.4.5 Atomik Orbitaler (AO)

Atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucunda moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu oluşturulmuştur. Atomik orbitallerin başka bir ismi de baz fonksiyonlarıdır ve baz fonksiyonlar, moleküldeki her atoma bir grup baz fonksiyonları karşılık getirilmesiyle oluşturulmuştur (Foresman and Frisch 1995, Frisch and Frisch 1998).

2.5.5.1 Slater Tipi Atomik Orbitaler (STO)

Genelde iki atomlu moleküllerde kullanılan Slater tipi orbitaller, küresel simetriye sahip orbitalleri anlatmaktadır. Bu orbitaller, hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümünün yapılmasıyla elde edilen fonksiyonlar

kullanarak oluşturulmuştur.

$$\Psi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.51)$$

Burada N normalizasyon sabitini göstermektedir. Yapısı hidrojene benzeyen tek elektronlu bir atomik sistemler için küresel harmoniği $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ belirtmektedir. Verilen atomik sistemin (s, p, d, f, ...) orbital tipi için ζ terimi, bir sabiti gösterir. Alt indis olarak yazılan n, l, m de kuantum sayılarını belirtir. Bu atomik orbitalin yapısı hidrojen atomunun orbitaliyle benzerlik gösterir.

Küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbitalleri tanımlanmasında Slater tipi orbitaller son derece başarılıdır. Bunun yanında orbitallerin yetersiz kaldığı noktada eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasıdır. Bu yetersizlikleri ortadan kaldırmak için Slater tipi orbitaller kullanmak yerine bu yetersizlikleri gideren Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO) kullanılmaya başlanmıştır.

2.5.5.2 Gaussian Tipi Atomik Orbitaller

Eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında ve bu atomik fonksiyonlar Ab-initio metotların kullanıldığı hesaplamalarda kullanılan Gaussian tipi orbitaller, primitif Gaussian fonksiyonlarından meydana gelmektedir. Aşağıda Primitif Gaussian fonksiyonunun genel şekli görülmektedir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = x_i - x_c \cdot y_j - y_c \cdot z_k - z_c \cdot e^{-\alpha (r_1 - r_c)^2} \quad (2.52)$$

Bu Primitif Gaussian fonksiyonunun genel formdaki x_c, y_c, z_c terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını, x_1, y_1, z_1 terimleri de elektronun kartezyen koordinatlarını gösterir. i, j, k'de pozitif tam sayılardır ve bu tam sayılara göre Primitif Gaussian fonksiyonları isimlendirilirler. Bu isimlendirme;

$i + j + k = 0$ ise s – tipi Gaussian fonksiyonu,

$i + j + k = 1$ ise p – tipi Gaussian fonksiyonu,

$i + j + k = 2$ ise d – tipi Gaussian fonksiyonu

şeklindedir. s, p, d, f terimleri ise uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarının s, p, d, f atomik orbitallerinde tanımlandığını göstermektedir.

Primitif Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu Gaussian fonksiyonları meydana getirilmektedir. Tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan baz fonksiyona *sıkıştırılmamış baz fonksiyonu*, eğer baz fonksiyon birden çok primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa da *sıkıştırılmış baz fonksiyonu* olarak isimlendirilir.

Primitif Gaussian setlerinden oluşmuş bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu aşağıdaki denklem gibidir

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (2.53)$$

Bu şekildeki fonksiyonlar sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları olarak adlandırılır. Bağlantıda verilen set için sabit katsayılarını d_{ip} terimi, verilen set içindeki primitif Gaussian fonksiyonlardan birisini ise g_p terimi belirtmektedir. Atomik orbitaller de sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile meydana getirilebilir.

$$\psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (2.54)$$

Atomların kapalı kabuk orbitalleri ve açık kabuk orbitallerinin tarif edilmesi bakımından Gaussian baz setleri çeşitlilik göstermektedir. Açık kabuk orbitallerinin tanımlanmasında kullanılan primitif Gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak Standart Gaussian baz setleri; ikili zeta (ζ) Baz seti (m-npG) ve Üçlü zeta (ζ) Baz seti (m-nplG) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a) m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile ikili zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri ifade edilir. Birisi n tane olan primitif Gaussian fonksiyonundan ve diğeri p tane olan primitif Gaussian fonksiyonundan meydana getirilen iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile de açık kabuk atomik orbitalleri ifade edilir. 3-21G, 4-31G, 6-31G baz setleri ikili zeta baz setlerine örnek olarak gösterilebilir. Atomik orbitallerinin iyi bir şekilde tanımlanması

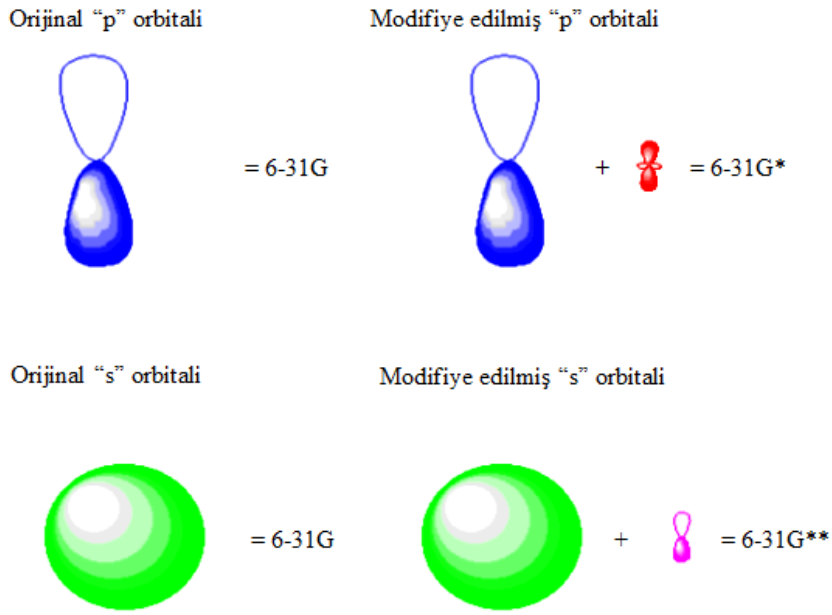
baz seti içinde bulunan primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısının büyüklüğüyle doğru orantılıdır. Yani primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısı ne kadar büyükse atomik orbitallerin tanımlanması o kadar iyi olur.

b) Üçlü zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri yine aynı ikili zeta baz setlerinde olduğu gibi, m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile ifade edilir. Burada açık kabuk atomik orbitalleri ise üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Bu sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonlarından birincisi n tane, ikincisi p tane ve üçüncüsü 1 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşmaktadır. 6-311G, 6-321G baz setleri Üçlü zeta baz setlerine örnek verilebilir.

Polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesi baz kümelerindeki çeşitliliği, iyice artırmaktadır.

Polarize fonksiyonlar

Yüksek açısız momentum kuantum sayısına sahip atom orbitallerini tanımlayan polarize fonksiyonlar çekirdekten uzakta olan elektronların düzenli olmayan yer değiştirmelerinde işlev görür. Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozmasından sebebiyle, serbest atomların s, p, d, f... orbitallerinden daha esnek moleküler orbitallerin oluşturulması gerekmektedir. Bunu yapmanın en iyi yöntemi baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı ilave etmektir. Baz kümelerine polarizasyon fonksiyonları dahil edilerek, atom orbitallerinin melezleşmesiyle meydana gelen melez orbitallerinden, moleküler orbitaller oluşturulur. Oluşan bu moleküler orbitallere 631G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları örnek olarak verilebilir. Hidrojen atomları için polarizasyon fonksiyonları “p”, karbon atomları için polarizasyon fonksiyonları “d” ve geçiş metalleri için polarizasyon fonksiyonları “f” isimlerini alırlar. Baz kümesinin çok kullanılması hesaplamaları o kadar hassas hale getirecektir. Temel set göstergesinin sonuna bir yıldız işaretinin (*) eklenmesi p orbitalinin, çift yıldız işaretinin (**) eklenmesi f orbitalinin hesaba girdiğinin göstergesidir. p’ye d’nin eklenmesiyle polarize orbitaller gösterilir (Şekil 2.14).



Şekil 2. 14 Polarize p ve d kabukları

Diffuse (Difüze) fonksiyonlar

Daha büyük değerli s ve p-tipi fonksiyonlarının türlerine denilen diffuse fonksiyonlar orbitallerin daha geniş bir bölgeyi kapladığı durumlarla ilgilenirler. Bazı moleküllerde elektronların çekirdekten çok uzakta bulunmasının sonucunda atomik orbitaller uzayda daha geniş bir alanı kaplayacakları sebebiyle bunlarda yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yeterli olamayacaktır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri bulunduran moleküllerde ve uyarılmış durumdaki molekül sistemlerinde bu yetersizlik daha fazla göz önüne çıkmaktadır. Diffuse baz kümelerinin, baz kümelerinin eklenmesiyle bu yetersizlik ortadan kaldırılır. "+" veya "++" işaretleriyle diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesi gerçekleşir. Burada hidrojen dışında kalan ağır atomlar için "+" işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için de "++" işareti gösterilir. Örnek olarak; 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri verilebilir.

2.5.6 Temel Setler

Teorik hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır ve bu moleküler özelliklerin en önemlilerinden biri moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar yapmak için kullanılan temel setlerde iki genel grup bulunmaktadır. Bunlar;

Minimal Temel Setler: Bu setler orbitallerin en temel durumlarını tanımlar.

Genişletilmiş Temel Setler: Bunlar çok daha detaylı bir şekilde orbitalleri tanımlayan setlerdir.

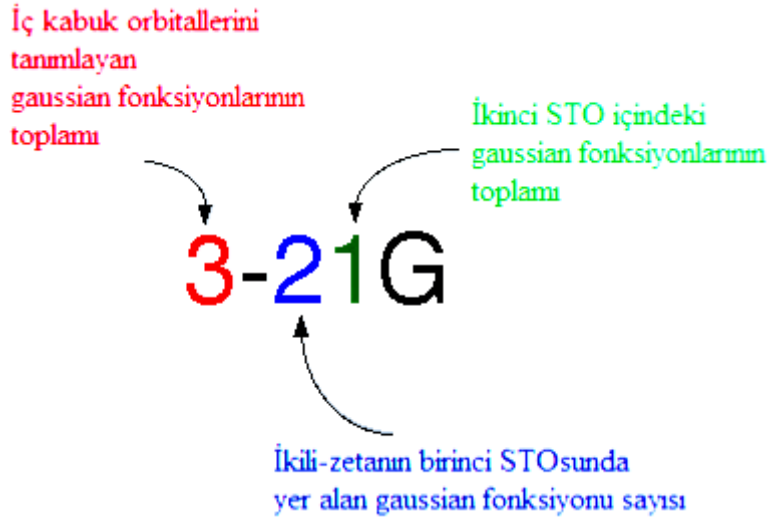
Elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosu diyerek temel setleri genel bir ifadeyle tanımlamış oluruz. Temel fonksiyonun genel ifadesi;

$$\text{Temel Fonksiyon} = N * e^{(-\text{alfa} * r)} \quad (2.55)$$

olarak ifade edilir ve bu denklemden N; normalizasyon katsayısını, alfa; orbital ve r; Angstrom cinsinden yarıçapı belirtir.

Burada önemli olan her bir temel setin nasıl okunacağını bilmektir.

Örneğin 6-311G* temel setini ele alırsak: Burada, Gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanıldığını belirten değer; 6, her bir sp kabuğu için GTO sayısını; 3 ve diğer iki sp kabukları için GTO'ların sayısını; 1'ler, d kabuğunun göz önünde bulundurulduğunu gösteren de *'dır. STO-3G, 3-21G, 3-21G*, 4-31G, 6-31G, 6-31G*, 6-311G ve 6-311G* diğer standart temel setlerdir. 3-21G temel setinin nasıl isimlendirildiği Şekil 2.15'te de gösterilmiştir.



Şekil 2. 15 Temel setlerin isimlendirilmesi

Anyonlarla çalışılması durumunda diffuse fonksiyonunun kullanılması öngörülür. Daha önce belirtildiği gibi temel set göstergesine bir artı işareti (+) dahil edilerek, diffuse fonksiyonun eklendiği gösterilir, yani 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İkinci bir artı işareti de, 6-31++G gibi, hidrojenlere diffuse fonksiyonunun dahil edildiğini göstergesidir. Özellikle üzerinde çalışılanlar hibridler ise çift diffuse fonksiyonlu temel setler (++) çok kullanışlı olacaktır.

Karakteristik temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak nasıl görüldüğü Şekil 2.16'da verilmiştir. Burada, STO-2G temel setindeki veriler H ve C için gösterilmektedir. Bu şekilde, H için, s orbitalinin yapısında 2 Gaussian primitifinin kullanıldığı görülmektedir. Birinci değer, 1.309, orbital üstel ifadesi ve 0.430 ise çekilme, büzülme(contraction) katsayısını vermektedir. C'de ise fazladan bir değer olduğu göze çarpmaktadır. Bu üç değerden birinci değer; orbital üstel ifadesini, ikinci değer; sp-hibridinin s-bölümünü ve üçüncü değer ise sp-hibridinin p-bölümünü belirtir.

STO-2G

BASIS="STO-2G"

```
H 0
S 2 1.00
    1.30975638      0.43012850
    0.23313597      0.67891353
****
C 0
S 2 1.00
    27.38503303     0.43012850
    4.87452205      0.67891353
SP 2 1.00
    1.13674819      0.04947177      0.51154071
    0.28830936      0.96378241      0.61281990
*****
```

Şekil 2. 16 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü

Aşağıdaki Şekil 2.17’de görülen bilgisayar çıktısında da H ve C için 6-31G* temel setinde çıkan değerler verilmektedir. Hidrojen için iki orbital ile gösterilen sadece bir valans elektron vardır. Biri 3 primitif yapıdır ve diğeri 1 primitif yapıdır. Karbonda ise ana orbital s orbitalidir ve bu 6 Gaussian primitifi ile gösterilir. Diğer yandan valans orbitali sp orbitalidir ve iki orbital ile gösterilir. Bunlardan biri 3 Gaussian ve diğeri 1 Gaussian’dır.

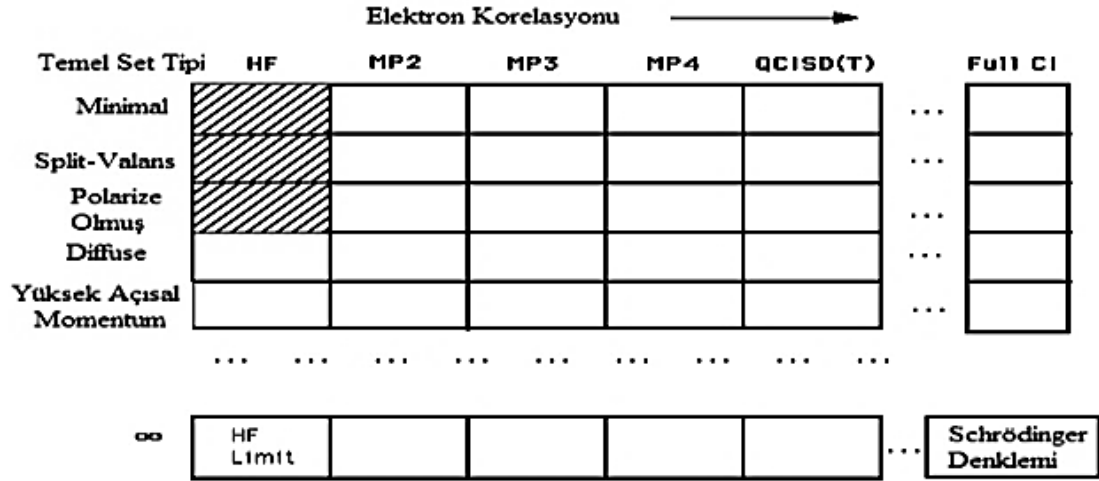
6-31G*

BASIS="6-31G*"

```
H 0
S 3 1.00
    18.73113700      0.03349460
    2.82539370      0.23472695
    0.64012170      0.81375733
S 1 1.00
    0.16127780      1.00000000
****
C 0
S 6 1.00
    3047.52490000     0.00183470
    457.36951000     0.01403730
    103.94869000     0.06884260
    29.21015500      0.23218440
    9.28666300       0.46794130
    3.16392700       0.36231200
SP 3 1.00
    7.86827240      -0.11933240      0.06899910
    1.88128850      -0.16085420      0.31642400
    0.54424930      1.14345640      0.74430830
SP 1 1.00
    0.16871440      1.00000000      1.00000000
D 1 1.00
    0.80000000      1.00000000
****
```

Şekil 2. 17 H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler

Şekil 2.18’de verilen çizelgede temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişki gösterilmiştir. Schrödinger denkleminin cevabını bulmak buradaki amaçtır. Tablonun sol üst köşesinden başlanarak; ilk kutucukta her bir elektronu birbirlerinden bağımsız olarak ele alıyoruz. Elektronlar arası etkileşimler tabloda sağa doğru gidildiğinde hesaplanır. Sütun boyunca aşağı doğru inildiğinde ise çok daha karmaşık ve doğru temel set hesaplamaları ile karşı karşıya kalınır.



Şekil 2. 18 Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişkiyi gösteren çizelge

2.6 Geometrik Optimizasyon

Bu kısımda kararlı hal (denge durum) geometrisinin nasıl hesaplandığını hakkında bilgiler verilecektir.

2.6.1 Minimizasyon İşlemleri

İyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesiyle molekülün geometrisi ve moleküllerde minimum enerji durumunu belirlenebilir. Başlangıç geometrisini doğru tahmin edebilmek için dört temel yöntem vardır. Bu yöntemler,

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

Bu biçimde oluşturulmuş olan bir başlangıç geometrisi için $x(i)$ değişkenlerine bağlı bir f fonksiyonu tanımlanır. Fakat f fonksiyonunun tanımlandığı bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ veya $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$ şartını sağladığı noktalar bu fonksiyonun alabileceği minimum değerleri belirtir.

Fonksiyonun minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır. Bunlar;

- 1. Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemi;** $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ bağıntısını kullanan bu metotlar birinci türev metotları olarak ta bilinirler.
- 2. Newton-Raphson yöntemi;** Bu metot ta $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$ bağıntısını kullanmasından dolayı ikinci türev metodu olarak bilinir.

2.6.2 Steepest Descent Minimizasyon Yöntemi

Steepest Descent minimizasyon yöntemi, koordinat sistemindeki atomların yerlerindeki ufak yer değiştirmeleri kullanılır ve girilen geometriye bağlı kalıp giriş geometrisi oluşturulur. Atomların bağlı bulunduğu koordinat sistemleri için bu işlemler her defasında tekrar edilir ve sistem hesaplamalara belirlenen enerji değerine gelinceye kadar devam eder.

2.6.3 Gradyent Yöntemi

Fonksiyonun birinci türevini kullanan Gradyent yöntemi, bir sonraki ardışık işlemlerde fonksiyon hakkında bilgi depo eder ve ilk tekrarlama elde edilen verilerle daha sonraki tekrarlama elde edilen verileri karşılaştırıp yeni bir yaklaşım oluşturur. Gradyent yönteminde, birbirini izleyen her adımda minimum enerji durumuna yöneltilerek minimizasyon işleminde tanımlanan vektörün farklı yönlerde hesaplama yapılması sağlanır.

2.6.4 Powel Yöntemi

Birbirine yakın değerler bulmada kullanılmakta olan ve hızlı bir metot olan Powel yöntemi, gradyent metoduna göre daha küçük bir algoritmadır. Burulma açılarında ve

uzun mesafelerde Powel algoritması kullanılırken değişiklik yapılması gerektiğinden dolayı dikkatli olunmalıdır. Bu metot kullanılmadan önce konformasyonel analiz yapılması gerekmekte ve düşük enerji durumu ile konformasyon değiştirilmelidir. Bunun sonucunda Gradyent metodu ile aynı sonuçlar elde edilebilir.

2.6.5 Newton-Raphson Yöntemi

Temel olarak ikinci türev kullanılan Newton-Raphson metodu, gradyent yöntemine ilave olarak potansiyel enerji fonksiyonunun bükülme yönüyle de ilgilenir. İkinci türev potansiyel enerji fonksiyonunun bükülme yönünde negatif (-) ise minimuma doğru ilerlediğı anlamına gelir. Diğer metotlara göre Newton-Raphson metodu verimi yüksek bir metottur.

Küçük sistemlerde depolama ihtiyacının olması ve hesaplama süresi bakımından sorunlar ortaya çıkmasından dolayı, küçük moleküllerin, moleküler mekanik hesaplamalarında Newton-Raphson yönteminden yararlanır. Fakat Newton-Raphson yöntemi, elektronun kütlesini hesaba katan Elektronik Yapı Teorisi hesaplamalarında kullanılmaz. Gradyent metodu daha hassas hesaplama yapabildiğı için ve minimum enerjideki geometrik yapıyı daha iyi tahmin edebilmesinden dolayı bu metotların yerine Gradyent metodu ya da Steepest Descent metodu kullanılması gerekmektedir.

2.6.6 Gradyent Metodu (Kuvvet Metodu)

Gradyent metodu, bilgisayarlı hesaplama tekniğinde moleküler sistem belirli bir geometride iken hesaplamalar gerçekleştirilir. Moleküllerin yapısında meydana gelen değişiklikler, molekülün enerjisinde ve daha birçok özelliklerinde değişikliklere sebep olur. Meydana gelen bu değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak isimlendirilir. Moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkiye potansiyel enerji yüzeyi denir.

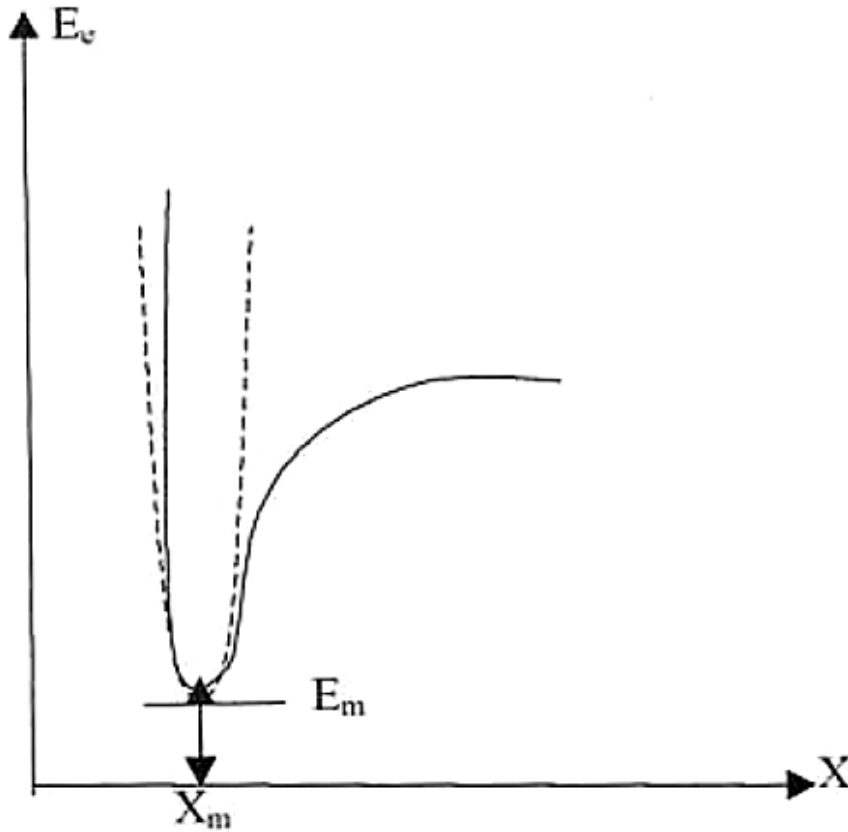
Bir molekül için denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilmesi potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinmesine bağlıdır yani potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi biliniyorsa molekülün denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunması mümkün olabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine denk gelen elektronik enerjiyi gösteren grafik Şekil 2.19'da

verilmiştir. Buradaki minimum enerjili noktayı belirten noktalar E_m ve X_m dir.

Gradyent vektörü;

$$g \equiv g = \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \quad (2.56)$$

ile şeklinde yazılır. Denklemden E enerjisi, x_1 ve x_2 de konumu belirtmektedir.



Şekil 2. 19 Elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı

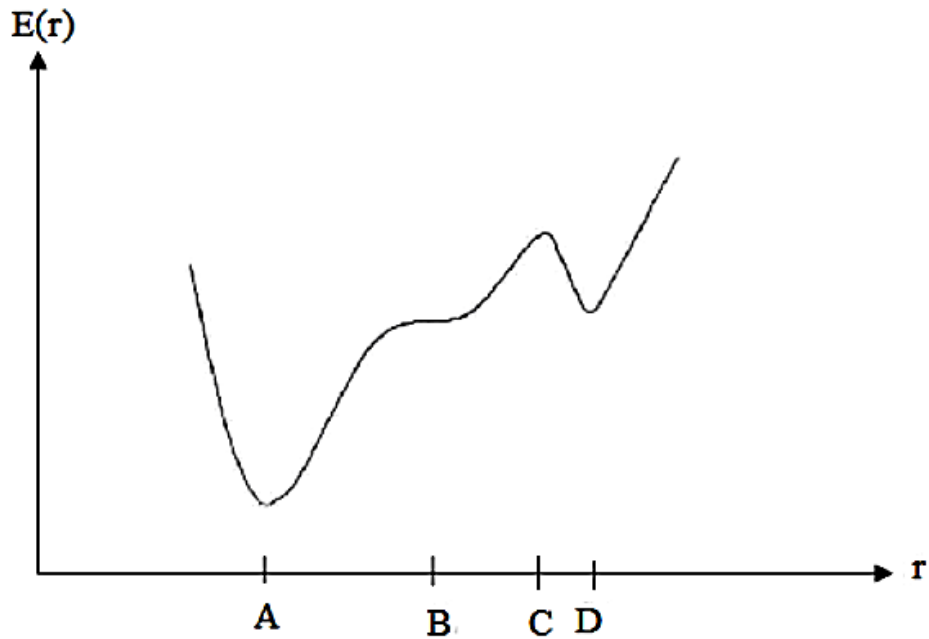
Bu x_1 ve x_2 konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları elde etmek ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır yapan noktaları bulma anlamına gelen moleküler geometri optimizasyonudur.

$$g = 0, \dots$$

Minimum enerjiye sahip durumlar gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalardır. Molekülün gradyent vektörünün sıfır olduğu durumdaki geometrisi de denge durumu

geometrisi adını alır. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimum noktaları vardır. Bunlar Şekil 2.20’de de görülmektedir.

Bu grafikte sistemin dengede olduğu kısımlar potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlara karşılık gelir. Tek bir molekül için her bir farklı minimum noktaları, farklı konformasyonlara veya farklı yapısal izomere denk gelmektedir. Grafikte sırtlardaki düşük nokta bir taraftan yerel minimum noktası, diğer taraftan bir maksimum noktasına karşılık geliyorsa bu noktalara eyer noktaları adı verilir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçişi ifade eder (Kurt 2003).



Şekil 2. 20 İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimum noktalarını geometri optimizasyonlarının araştırıp, moleküler sistemlerin denge yapılarını kestirmesinin yanında geçiş yapılarını da araştırmasını da yapar. Enerjinin birinci türevi eyer noktalarında ve minimumlarda sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifi olduğu için bu noktalarda kuvvet de sıfır olur. Gradyent vektörü g 'nin potansiyel enerji yüzeyinde sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Doğru bir şekilde gerçekleşmiş tüm geometri optimizasyonlarının amacı bu kararlı noktaları bulmaktır.

Geometri optimizasyonu, moleküler yapısı giriş (başlangıç) geometrisinde olan yapıda buradan başlayıp potansiyel enerji yüzeyini gezinir ve bu noktadaki moleküler yapının hangi yönde ne kadar gidileceğine kararını enerji ve birinci türevi hesaplayarak belirler. Kuvvet sabiti de enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi ile elde edilir ve kuvvet sabitlerinin matrisini de optimizasyon algoritmalarının çoğu hesaplar. Bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayan kuvvet sabitleri ardışığındaki aşamanın belirlenmesinde de ilave bir bilgi sağlar. Hesaplanan geometride g gradyent vektörü sıfır değerini alıp ve bir sonraki basamakta hesaplanan geometrik değişkenlerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değere geldiğinde yani optimizasyon yakınsadığında, optimizasyon tamamlanmış olur (Bahat 2000).

2.7 Gaussian 03 ve GaussianView Programları

Bir molekülün moleküler geometrisini, kuvvet alanlarını, IR şiddetlerini vb. değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan paket programı olan Gaussian 03 paket programı, ab-initio yöntemlerini, ampirik ve yarı ampirik yöntemlerini içinde barındırır ve hesaplamalar Gaussian 03 programındaki bu metotlar kullanılarak yapılmaktadır (Çınar 2007).

Gaussian 03 programının yanına GaussView adında bir program daha ilave edilmiştir. Bu GaussView programı ile üzerinde çalışılacak molekülün 3 boyutlu şeklinin dizaynını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanması ve molekülün değerleri üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve molekül ile ilgili giriş verilerini oluşturup bu veriler için hesaplamalar yapılmasını sağlar. Bu Gaussian 03 ile GaussView programları birbiriyle bağlantılı olarak kullanılmaktadır. Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları görsel hale getiren GaussView programı molekül üzerine yapılmış hesaplamalar sonrasında bulunan dalga sayıları ve dalga kiplerin görsel hale getirilmesinde yararlanılır (Çınar 2007). Gaussian 03 programında bir çok kuram seviyesi bulunmaktadır ve bu seviyelerin program kullanılmadan önce belirlenmesi gerekmektedir. Bu kuram seviyelerinden birkaçı kısaltmalarıyla birlikte aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Gaussian programında bulunan kuramlar

Kısaltma	Metot
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi(Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
MP2	2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. derece Konfigürasyon Etkileşmesi (tekli, ikili, üçlü)

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Ürünler, Teknikler ve Cihazlar

Bu çalışmada Sigma-Aldrich firmasından sağlanan 2-AcAnt ve 9-AcAnt molekülleri deneysel işlemlerde hiçbir tasfiye işleminden geçirilmeden kullanıldı. Bu moleküllerin Nd: YAG lazeri kullanılarak Bruker RFS100/SFT - Raman spektrometresinde 50 - 4000 cm^{-1} aralığında FT-Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda kaydedildi. Moleküllerin FT-IR spektrumları da ile 400 - 4000 cm^{-1} bölgesinde KBr disk tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak kaydedildi.

3.1.1 Infrared Spektrometresi



Şekil 3. 1 IR spektrometresi

Infrared spektrometresi temel olarak üç kısımdan meydana gelir. Bunlar; ışık kaynağı, monokromatörler ve dedektörlerdir.

3.1.1.1 Işık Kaynağı

Infrared ışıması yayan ve elektrikle 1600-2000 K'e kadar ısınabilen, İnfrared spektrometresinde kullanılan ışık kaynakları, ısıtılmasıyla kara cisim ışıması yapan sert katı maddelerden oluşur. IR spektrometrelerinde yaygın olarak kullanılan kaynaklardan biri 20 mm uzunluğunda, ender bir toprak metali (Zirkonyum, İterbium) oksitlerinin karışımıyla yapılmış olan ve 2 mm çapında olup 1800 K'e kadar ısıtılabilen Nernst Glower çubuğudur. Bunu yanında silisyum karbür yapılmış 5 mm çapında, uzunluğu 50 mm çubuk olan ve 1600 K sıcaklığına kadar ısıtılabilen Globalar çubuğu da infrared kaynağı olarak kullanılabilir. İnfrared spektroskopisinde ışık kaynağı olarak kullanılabilen bir başka ışık kaynağı da Nikel-krom alaşımından elde edilmiş olan nikron bir teldir. Bu nikel-krom karışımdan elde edilmiş olan nikron tel Globalar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az şiddette infrared ışınları yaymakta ancak bunun yanında diğer ışık kaynaklarından üstün olarak daha uzun süre kullanılabilir. İnfrared bölgesinde 900–1100 cm^{-1} 'de ışık yayan CO_2 lazerleri de ışık kaynağı olarak kullanılır.

3.1.1.2 Monokromatörler

IR spektrometrelerinde monokromatörler optik ağılar ya da prizmalar yardımıyla dalga seçimini yaparlar. Burada iki optik ağ kullanılması İnfrared bölgenin tamamında iyi bir ayırma elde edebilmemizi sağlar. İnfrared spektrometresinde yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna girmesinin önüne geçmek amacıyla filtreler kullanılır ve bu filtreler yardımıyla optik ağılar tarafından ayrılan ışıklardan iyi bir spektrum elde etmek mümkün olur.

3.1.1.3 Dedektörler

Spektrometrenin diğer parçası olan dedektörler infrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi ve sinyal tespiti için kullanılır. Dedektörler foton dedektörleri ve ısısal dedektörler şeklindedir ve ışınların şiddetlerinin ölçülmesi dedektörler ile gerçekleştirilir.

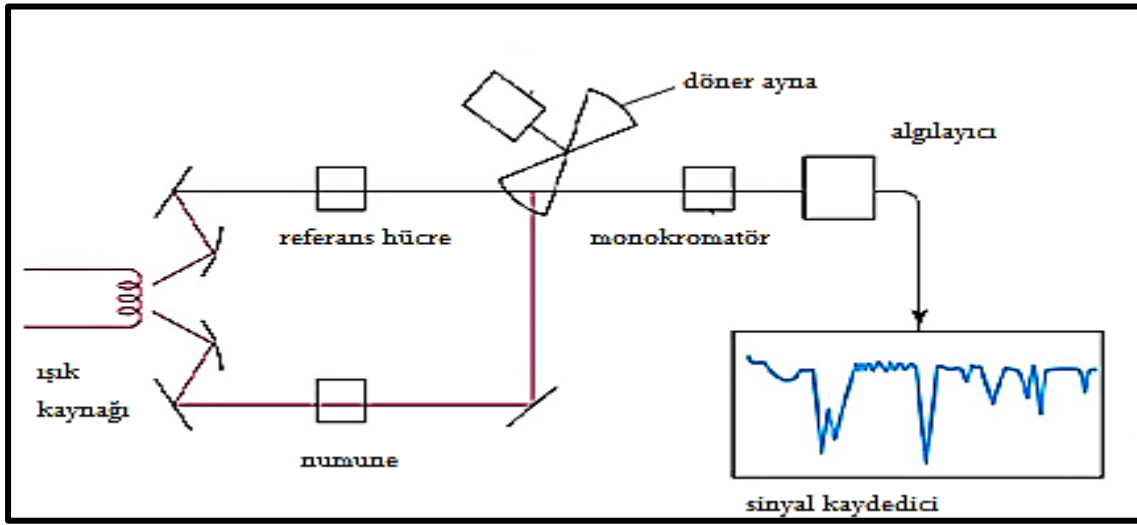
Bu detektörlerden foton dedektörleri, ısısal dedektörlere göre duyarlılığı ve hızı daha fazladır. Fakat yakın infrared bölgesinde yani 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasında kullanılabilirler. Kurşun sülfür, indiyum antimonür (PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb) gibi

yarıiletken maddelerden yapılan foton dedektörler, infrared ışınları ile etkileşmeleri sonucunda iletken hale gelerek devreden elektrik akımının geçmesini sağlar.

Infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılan ısısal dedektörlerin en çok kullanılanı termoçiftler, bolometreler ve Golay hücreleridir (Frisch and Frisch 1998). Bu ısısal dedektör türleri içinde en çok kullanılan iki farklı metal levhanın birbirine ya da siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilen termoçiftlerdir. Termoçiftlerde bağlantı yerinin üzerine gelen infrared ışınları sonucu sıcaklık artışı gerçekleşir ve bu sıcaklık artışıyla doğru orantılı olarak iki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri artar ve bu metot sonucunda moleküle ait IR spektrumu elde edilir. Termoçiftlerle ışık şiddeti ölçümünün yavaş yapılmasının yanında alınan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ayrıca yakın infrared, uzak infrared ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilir olması bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstün olmasını sağlamıştır.

Infrared spektrometreleri numunenin üzerine gelen infrared kaynağından çıkan ışınların numuneyle etkileşmesinden sonra ışığı soğurması kuralına göre çalışmaktadır yani numune üzerine gelen infrared ışığını kimyasal yapısına bağımlı olarak soğurur. Başlangıçta infrared kaynağından gönderilen beyaz ışık mekanizmada bulunan aynalar sayesinde birbiriyle özdeş iki ışına bölünür. Bu ışınlar saniyede 15 kez dönmekte olan yapısı ön yüzünde ayna bulunan bir daire biçiminde olan ışın demeti yolu kesicisi aracılığıyla modüle edilirler. Modülasyona uğrayan bu ışınlar, kesicide bulunan özel bir sistem yardımıyla bir kere referans hücresinden, ardından numune üzerine gönderilip numunedan geçirilerek giriş açıklığına erişirler. Çift kırınım ağı özelliği bulunan monokromatöre gelir ve ışığın kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Çıkış yarığında ve filtreden geçen tek frekanslı ışın daha sonra termoçift detektörüne gelir. İnfrared ışınının ısısal bir ışın olması nedeniyle kullanılan dedektörlerin çoğunluğu sıcaklık ölçümüne duyarlıdır. Spektrometre cihazının örnek ışınları ile referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda detektörde değişen bir sinyal meydana gelir. Doğrusal bir sinyali yükseltmek bu şekilde değişen bir sinyali yükseltilmesinden daha güç olduğundan dolayı değişen bir sinyal yeğlenir. Değişken sinyal, amplifikatör (yükseltici) kullanılarak yükseltilir ve hız düşürücü tarak, örnek ile

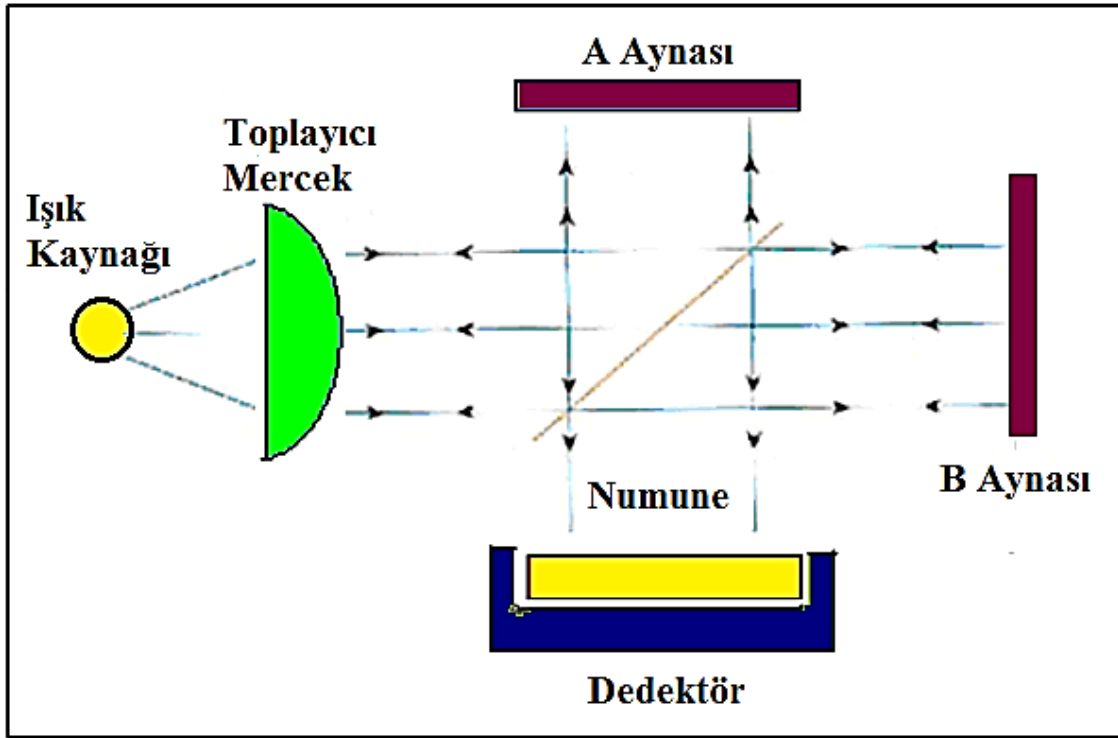
referans ışınları arasındaki fark kapanıncaya kadar senkronize motor denilen özel motorun hareket etmesini sağlar. Bu motorla birlikte monokromatörden çıkan ışın bağı olarak spektrum yazıcısını dönmelerini sağlayan başka bir motor ile uyum içerisinde çalışır. Bu işlemler sırasında, üzerine spektrumların çizileceği spektrum kağıdının sarılı olduğu tambur da döndürülür ve spektrum kağıdına yazarak spektrumları görsel hale getirecek olan kalem tarakla birlikte aşağıya iner ve numunenin spektrumunu çizer. Molekülün soğurma yapmadığı anda ise kalem tarak ile aynı anda yukarıya çıkar. Şekil 3.2’de spektrofotometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3. 2 Infrared spektrofotometresinin şematik gösterimi

3.1.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Işıma şiddeti, spektroskopik metotlarda frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ele alınır. Fakat FT-IR spektrometresinde, ışıma şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Monokromatörün kullanılmadığı FT-IR spektrometrelerinde, numunenin ışık kaynağından çıkan tüm frekanslarla doğrudan etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamana göre değişimi takip edilir. Michelson İnterferometresi adlı bir düzenek FT-IR spektrometrelerinde analizör olarak kullanılır ve bu analizörün yani Michelson interferometresinin şematik gösterimi Şekil 3.3’te görülmektedir.

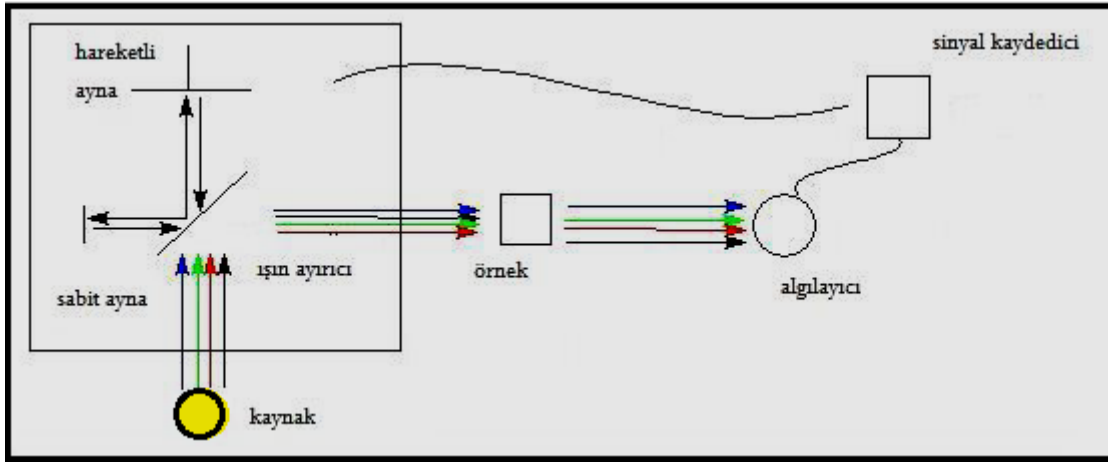


Şekil 3. 3 Michelson interferometresinin şematik gösterimi

Michelson interferometresi düzeneğinin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla IR ışık kaynağından çıkan ışın demeti, şiddetleri birbirine eşit olan iki ışık demetine bölünür. Ayrılan ışıklardan biri, hareketsiz olan aynaya kadar ulaşır ve bu aynadan yansıyor numuneye gelir. Diğer ışın da belirli frekansla titreşim hareketi yapan ve periyodik olarak yer değiştiren hareketli aynadan yansıması sonucunda numuneye ulaşır. Bu aynalarından sabit olandan yansıyan ışın sabit bir yol izlerken periyodik hareketli aynadan yansıyan ışın da değişken bir yol izler. Bu iki ışın demeti numuneye ulaştıklarında almış oldukları yollar birbirlerine eşit ya da eşit değilse bile aralarındaki yol farkı λ veya λ 'nın tam katları şeklinde ise, bu iki ışının arasında yapıcı bir girişim oluşur. Bunun sonucunda da dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin almış olduğu yollar arasında $\lambda/2$ veya $\lambda/2$ 'nin katları şeklinde bir fark var ise, aralarında yıkıcı bir girişim oluşur ve bunun sonucunda dalgalar birbirlerini tamamen sönmürler.

Işık, detektöre Michelson interferometresinde interferogram frekansı (f) denilen $2v - \nu$ frekansı ile ulaştırılır ve "f", infrared ışınının frekansı, ν ile orantılıdır. Burada ν , (cm /s) cinsinden hareketli aynanın hızını, ν de dalga sayısı belirtir.

Michelson interferometresinde bulunan ve 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen aynanın her konumunda belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği tespit ederek ve yapıcı bir girişim oluşturarak numuneye varır. Numune, üzerine gelen bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğurduğunda o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır ve bu aynı şekilde gerçekleşen dalga dizisinde gizlenir daha sonraki ters Fourier işleminin gerçekleşmesinin ardından, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Karakteristik bir interferometre modülasyon frekansı birkaç yüz Hertz'dir. Bu nedenle Fourier Transform'lu aygıtlarda hızı yüksek infrared detektörleri kullanılması gerekmesinden dolayı Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik detektörler kullanılır (Çınar 2007).



Şekil 3. 4 FT-IR cihazının şematik gösterimi

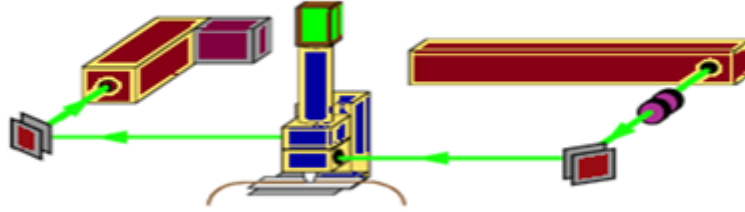
3.1.3 Raman Spektroskopisi



Şekil 3. 5 Raman spektrometresi

Raman Spektroskopisi, lazer kaynağından çıkan ışınların numuneyi ışınlaması sonucunda saçılan ışınların belli bir açıdan ölçülmesine dayanmaktadır. Raman spektroskopisi infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olup infraredde gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Raman spektrometresinde kullanılan lazer kaynağı, görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşur. Işık savrulması, moleküllerin üzerine gönderilen şiddetli monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışığın soğurulma olayı gerçekleşmemesi sonucu meydana gelir. Savrulan ışığın büyük bir çoğunluğunun enerjisi molekül ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Savrulan ışığın çok az bir kısmı da elastik olmayan biçimde savrulma oluşturur. Bu olay ise *Raman saçılması* adını alır. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıftır. Bundan dolayı spektrometrenin iyi olması gerekmektedir. Ayrıca Rayleigh saçılması tek bir pik verdiği için molekülün titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında molekül ile etkileşime giren ışığın enerjisi ile saçılan ışığın enerjisi arasında azlık ya da fazlalık bakımından fark meydana gelir. İkisi arasında oluşan bu azlık çokluk farkı üzerine gönderilen ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu ilişki sayesinde Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile

moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi de edinilmiş olur. Bu çeşit spektroskopik metoda Raman Spektroskopisi adı verilir. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyu ile saçılan ışığın dalga boyu arasında oluşan fark *Raman kayması* olarak adlandırılır.

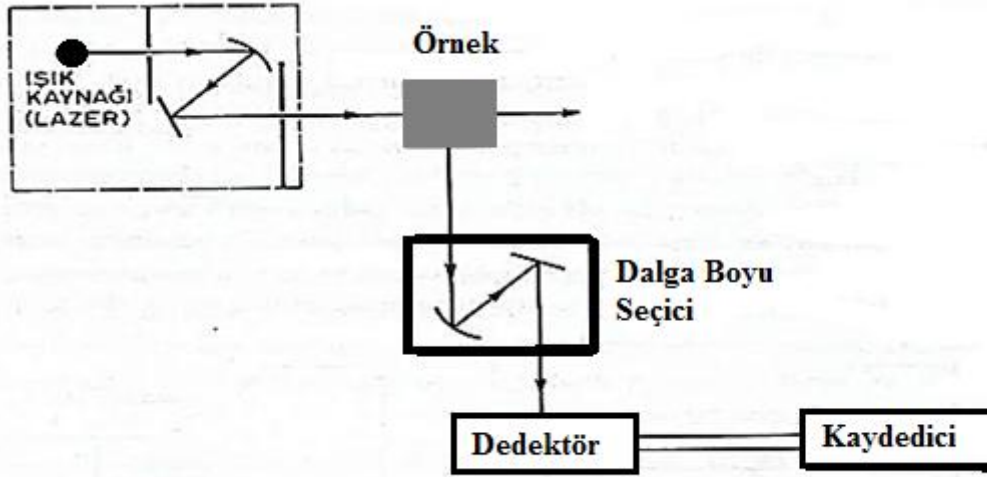


Şekil 3. 6 Raman spektrometresinin çizim olarak gösterimi

Raman spektrometresi üç kısımdan meydana gelir. Bunlar; ışık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemidir.

Raman spektrometresinde ışık kaynağı yüksek şiddetli olması gerektiği için lazerler kullanılır. Bu lazerler düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılarak yapılır. Civa ark lambaları, numune üzerine düşen ışığın şiddetini yükseltmek amacıyla yay şeklinde yapılır ve bu sayede numunenin emisyonu arttırılmış olur. Çalışmakta olan civa ark lambasının fazla ısınmasını engellemek için su kullanılarak soğutulur. Günümüzde, Raman spektrometrelerinde kullanılan bu civa ark lambaları yerine daha şiddetli ışın veren helyum neon lambaları kullanılmaya başlamış ve böylece çalışılan numunenin yaklaşık 0,1 ml olması, helyum neon lambalarının daha uzun dalga boylu olmasından ötürü numunede bulunan moleküllerin parçalanmaması ve çalışılan numunenin floresans ışığı yaymaması gibi kazanımlar elde edilmiştir.

Raman spektrometrelerinde optik ağılar veya prizmalar monokromatör olarak, dedektör olarak da yük-eşleşmiş dedektör (CCD) ya da fotoçoğaltıcı tüp kullanılmaktadır.



Şekil 3. 7 Raman spektrometresinin şematik gösterimi

3.2 Teorik çalışmada Kullanılan Teknikler

3.2.1 Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF)

Gaussian 03 programında DFT kullanılarak molekülün spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanabileceğinden değinilmişti. Burada molekülün spektroskopik büyüklükleri olan frekans, şiddet, enerji değerleri IR ve Raman spektrumlarına incelenerek tayin edilecektir. Molekülün IR ve Raman spektrumunu tahmin edilmesinde, geometrik optimizasyonu için lazım olan kuvvet sabitini hesaplanmasında, sıfır nokta titreşimlerini ve termal enerji katkılarının belirlenmesinde, frekans hesaplamaları kullanılmaktadır. Molekülün taban durumundaki titreşim spektrumlarının ve uyarılmış durumların titreşim spektrumlarının hesaplanması Gaussian programıyla sağlanmaktadır. Bunun yanında soğurma yapmış olan moleküler sistemin nükleer yer değiştirmesinin ve yönünün kestirimini yapar yani molekülün spektrum çizgilerinin yoğunluğunu ve normal moddaki bir moleküler sistemin yer değiştirmesini belirtir. Gaussian paket programı moleküler frekans enerjisinin nükleer pozisyona göre ikinci türevinden kestirmesinin yanında üçüncü ve daha yüksek türevleri de hesaplar. DFT modelinde SCF yöntemi ile bir molekülün enerjisi ve geometrik değişkenleri aşağıda belirtilen adımlar izlenerek hesabı yapılır.

- 1) Atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alarak yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi tahmini olarak başlangıç değeri ele alınır ve 6-311G temel seti atomik orbital olarak kullanılır.
- 2) Elektron yoğunluğu bu tahmini olarak alınan moleküler orbitalden hesaplanarak başlangıç değeri olarak kabullenilir.
- 3) Bu adımda tahmini enerji değerleri hesaplanır.
- 4) Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_\nu(r) \phi_\mu(r) dr$ ifadesi hesaplanır ve ardından aşağıda verilen

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\nu(r) \left[-\frac{1}{2r^2} - \alpha \frac{Z_\alpha}{r-R_\alpha} \right] \phi_\mu(r) dr \quad (3.1)$$

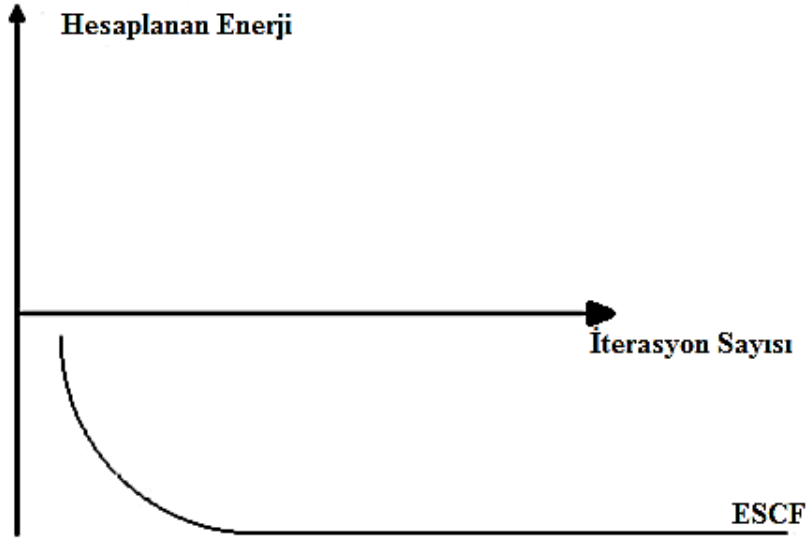
$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} \int \phi_\mu(r) \phi_\nu(r) \frac{1}{r-r^1} \phi_\lambda(r) \phi_\sigma(r) dr dr^1 \quad (3.2)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.3)$$

$H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ değerleri hesaplanır. Bundan sonraki etapta ise $F_{\mu\nu}$ ifadesi hesaplanır

- 5) Tipik denklemden ε_i ve C_{vi} hesaplanır.
- 6) Bulunan C_{vi} lerden Ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda anlatılan adımlar uygulandığında başlangıç değeri hesaplanmış olur, yapılan hesaplamaların ardından SCF çevirimi yani elektron yoğunluğu ρ ve $J_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ tekrar hesaplanmaya başlar. Hesaplanan büyüklüklerin bir önceki değeri ile arasındaki fark, kabullenilebilir bir seviyeye ininceye kadar bu işlemlere bu devam edilir. Mesela enerjinin yakınsamasını ele alırsak; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye indirildiğinde hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Hesaplamalarda yapılan işlem sayısı ile enerjinin yakınsaması arasındaki ilişki Şekil 3.8'de grafik üzerinde verilmiştir (Csizmadia 2000).



Şekil 3. 8 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki (Erdoğan 2007)

3.2.2 Toplam Enerji Dağılımları (TED)

Molekülde hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği toplam enerji dağılımı kullanılarak tayin edilebilir (Arslan 1998). Bu bölümde moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlenmesi üzerinde durulacaktır.

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

$$R = LQ \quad (3.4)$$

ifadesi biçimindedir. Bu ifade açık formda yazıldığında;

$$R_1 = l_{11}Q_1 + l_{12}Q_2 + \dots + l_{1N}Q_N \quad (3.5)$$

$$R_2 = l_{21}Q_1 + l_{22}Q_2 + \dots + l_{2N}Q_N \quad (3.6)$$

$$R_i = l_{i1}Q_1 + l_{i2}Q_2 + \dots + l_{iN}Q_N \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, ν_N frekansı Q_N normal koordinat değerleri yerine yazıldığında, R iç koordinatları da ayrı R_1, R_2, \dots, R_i genlikler oranındaki titreşim frekansları ile değişecektir.

Q_N 'e denk gelen normal bir titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağıl oranları;

$$I_{1N}:I_{2N}: \dots : I_{iN} \quad (3.8)$$

ile verilir. Genlikler birbiriyle karşılaştırıldığında oranları;

$$GFI_{1N} = I_N \lambda_N \quad (3.9)$$

dir. Burada I_N ; sütun matrisini belirtir. $I_{1N}:I_{2N}: \dots : I_{iN}$ 'ler I_N matrisini oluşturur. İç koordinatların sayısını I gösterir, ayrıca dalga sayısı G ve F matrisleri biliniyor ise buradan hesaplanabilir. Her bir λ için, L sütun matrisi aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak elde edilebilir.

$$GFL = L\Lambda \quad (3.10)$$

Buradaki Λ elemanı λ değerlerinin oluşturduğu bir köşegen matrisini belirtir ve bundan I_{ij} ' lerin oranları elde edilir.

$$G = LL^t \quad (3.11)$$

Genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması sebebiyle deneysel değerlerle uyum içinde olmaz bunun için yukarıdaki ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır (Nakamoto 1997, Wilson 1955)

Toplam enerji dağılımı (TED), Pulay ve Török tarafından tipik olarak aşağıdaki biçimde ifade edilmiştir;

Toplam enerji dağılım matrisi;

$$TED_i^K = L_{iK} L_{iK}^{-1} \quad (3.12)$$

olarak gösterilir. TED_i^K değerlerinin toplamı herhangi bir k titreşim modu için 1'e eşit olması gerekir. Titreşim moduna karşılık gelen, toplam enerji dağılımı göz önüne alınarak yapılan işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tarif edilir. Bu işaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı (PED) ile de yapılmaktadır. TED ile PED'in sonuçları birbirine benzemesine rağmen TED'in sonuçlarının daha iyi olduğu kabul edilmektedir (Keresztury *et al.* 1971, Bahat 2000).

3.2.3 SQM Yöntemi

Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab-initio modeller ile hesabında Pulay tarafından bulunan kuvvet veya gradyent yöntemi, en önemli ilerleme olarak kabul edilir (Pulay 1987). Bu metotla enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda, molekülün denge halinin geometrisi bulunmuş olur.

Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle dökülmüştür (Pulay 1969). Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitleri enerjinin kuvvete göre ikinci türevi hesaplanarak yapılmıştır. 1970'li yıllarda ilk hesaplamalar yapılmış ve özellikle HF modeliyle, kuvvet sabitleri ve titreşim frekanslar ile ilgili olarak yapılan hesaplamalar incelediğinde;

- Yapılan teorik hesaplamalar ile kuvvet sabitleri deneysel değerlerden %10-15 olarak büyük değerler elde edilmiştir.
- Kuvvet sabitlerindeki hata oranı program tarafından hesaplananlar ile deneysel değerler karşılaştırıldığında % 10-30 arasında hata oranı çıkmaktadır.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı titreşim frekanslarını da etki edecektir ve burada ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki fark meydana gelecektir. Bu farkı ortadan kaldırmak amacıyla ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu konudaki ilk önemli çalışmalar; Pulay ve Meyer (Pulay 1969) tarafından 1974'te etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında kullanılan basit ölçekleme yöntemleridir.

Model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları (Botschvina and Bleicher 1979) tarafından sistemli bir şekilde geliştirilmiş ve kullanılmıştır. HF/4-21 G ve HF/4-21G* için ölçeklemeyi sistemli bir hale getiren Pulay ve arkadaşları, bu modele HF/4-21G ve HF/4-21G* tabanlı SQM modeli adını vermişlerdir.

SQM metodu, DFT/B3LYP 6-31G+ modeli için G. Rauhut ve P.Pulay tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir (Rauhut ve Pulay 1995).

Bu hesaplamalar sırasında izlenen yöntem;

- 1) Veri olarak üzerinde inceleme yapılacak molekülün geometrisi girilir.

- 2) Bu işlemde; ilk olarak hesaplama metodu ile kullanılacak temel set seçimi yapılır. Seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden, geometri optimizasyonu hesaplanır. Hesaplanan bu türev gradyent vektörü g 'yi verir ve gradyent vektörü g 'nin sıfır olması, moleküler sistemin dengede olduğu anlamına gelir. Bu durum sonucunda molekülün yapısı hesaplanır.
- 3) Geometri optimizasyonu sonucu elde edilen geometri, veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde, kuvvet sabitleri, enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanmasıyla elde edilir. Buradan titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- 4) Uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ta titreşim frekansları ölçeklenir.

4. BULGULAR

4.1 Deneysel Çalışmalar

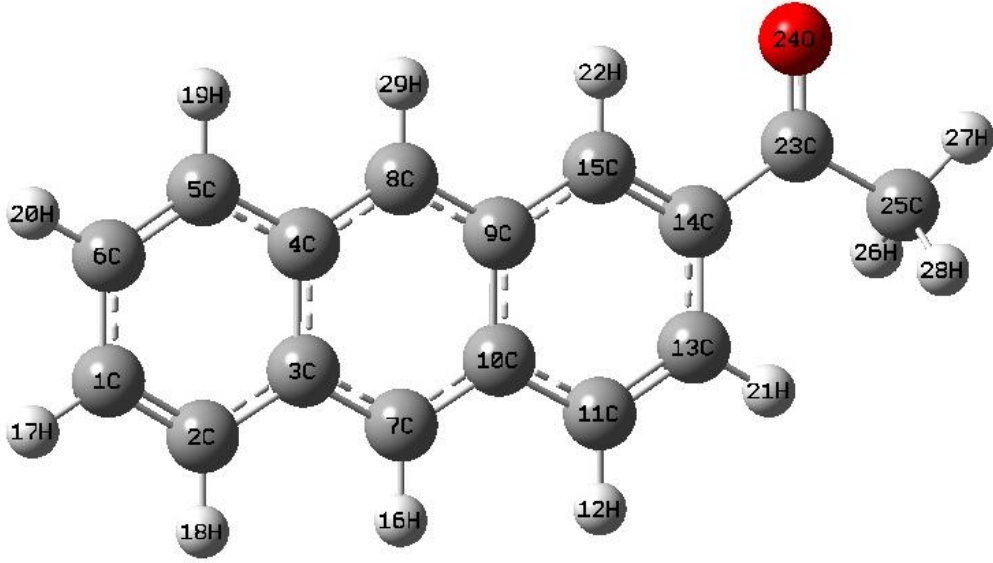
Bu kısımda çalışmamızda kullanılan moleküller üzerinde yapılan deneysel ve teorik hesaplamalar ve bu hesaplamaların sonuçları bulunmaktadır. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar şekil, tablo, grafiklerle gösterilmiştir. Bu hesaplamalardan alınan sonuçlara göre moleküller ile ilgili değerlendirmeler ve yorumlar yapılmıştır.

Çalışmamızda Sigma-Aldrich firmasından alınan 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene molekülleri kullanıldı ve bu moleküllerde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı. Bu moleküllerin FT-Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda Nd:YAG lazeri kullanılarak Bruker FRA 106/SFT-Raman spektrometresinde 10-4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi. FT-IR spektrumları KBr disk tekniği ile Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile 400-4000 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi.

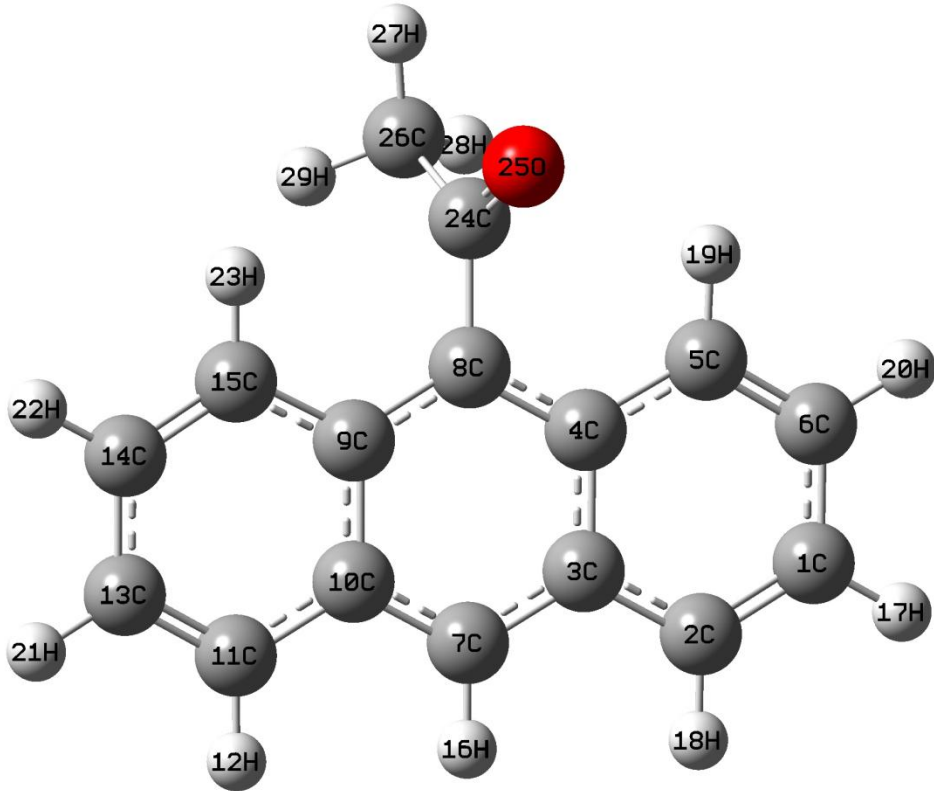
4.1.1 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene Moleküllerinin En Uygun

Geometrik Yapıları

Gaussian 03 programında DFT metodu ile B3LYP 6 - 311++G(d,p) seti kullanılarak 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene moleküllerinin optimize geometrik şekilleri elde edildi. 2-Acetylanthracene molekülünün Cs simetri grubunda, 9-Acetylanthracene molekülünün ise C1 simetri grubunda olduğu görüldü.



Şekil 4. 1 2-Acetylanthracene molekülünün en uygun geometrik şekli



Şekil 4. 2 9-Acetylanthracene molekülünün en uygun geometrik şekli

Çizelge 4. 1 2-AcAnt molekülünün geometrik parametreleri ve elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılması.

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Açıları	B3LYP	Deneysel
C1-C2	1.368	1.356	C23-C25	1.518	1.510	C4-C8-H29	119.5	119.0
C1-C6	1.425	1.420	C25-H26	1.094	0.990	C9-C8-H29	119.5	118.8
C1-H17	1.084	0.950	C25-H27	1.089	1.933	C8-C9-C10	119.5	118.2
C2-C3	1.429	1.427	C25-H28	1.094	0.990	C8-C9-C15	121.6	123.4
C2-H18	1.085	0.950				C10-C9-C15	118.7	118.4
C3-C4	1.444	1.439	Bağ Açıları			C7-C10-C9	119.5	119.4
C3-C7	1.400	1.386	C2-C1-C6	120.4	120.0	C7-C1-C11	121.7	122.1
C4-C5	1.429	1.428	C2-C1-H17	120.9	120.0	C9-C10-C11	118.7	118.5
C4-C8	1.398	1.397	C6-C1-H17	118.5	121.6	C10-C11-H12	118.0	119.4
C5-C6	1.367	1.356	C1-C2-C3	120.7	119.2	C10-C1 -C13	120.7	121.2
C5-H19	1.085	0.950	C1-C2-H18	121.1	119.2	H12-C11-C13	121.1	119.4
C6-H20	1.084	0.950	C3-C2-H18	118.0	118.2	C11-C13-C14	120.4	120.6
C7-C10	1.397	1.394	C2-C3-C4	118.7	122.4	C11-C13-H21	120.9	119.7
C7-H16	1.086	0.950	C2-C3-C7	121.7	119.4	C14-C1 -H21	118.5	119.7
C8-C9	1.401	1.361	C4-C3-C7	119.5	122.4	C13-C14-C15	120.4	120.4
C8-H29	1.086	0.950	C3-C4-C5	118.7	118.3	C13-C14-H23	139.8	119.8
C9-C10	1.443	1.437	C3-C4-C8	119.5	118.6	C15-C14-H23	99.7	119.8
C9-C15	1.422	1.427	C5-C4-C8	121.7	123.1	C9-C15-C14	120.7	120.9
C10-C11	1.429	1.427	C4-C5-C6	120.7	121.2	C9-C15-H22	118.0	119.6
C11-H12	1.085	0.950	C4-C5-H19	118.0	119.4	C14-C15-H22	121.1	-
C11-C13	1.366	1.346	C6-C5-H19	121.1	119.4	C14-C23-O14	119.1	123.2
C13-C14	1.432	1.424	C1-C6-C5	120.4	120.6	C14-C23-C25	138.9	112.7
C13-H21	1.083	0.950	C1-C6-H20	118.5	119.7	O24-C23-C25	101.9	124.1
C14-C15	1.376	1.361	C5-C6-H20	120.9	119.7	C23-C25-H26	95.8	109.0
C14-C23	1.501	1.511	C3-C7-C10	120.9	122.2	C23-C25-H27	92.4	109.0
C15-H22	1.084	0.950	C3-C7-H16	119.4	118.9	C23-C25-H28	95.8	112.9
H22-O24	2.440	-	C10-C7-H16	119.5	118.9	H26-C25-H27	112.8	109.0
C23-O24	1.218	1.209	C4-C8-C9	120.9	122.1	H26-C25-H28	132.0	107.8

Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir

Çizelge 4. 2 9-AcAnt molekülünün geometrik parametreleri ve elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılması.

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Açılı	B3LYP	Deneysel
C1-C2	1.365	1.356	C24-O25	1.430	1.209	C9-C8-C24	118.8	119.5
C1-C6	1.426	1.420	C24-C26	1.629	1.510	C8-C9-C10	118.2	119.5
C1-H17	1.100	0.950	C26-H27	1.107	0.990	C8-C9-C15	123.4	121.6
C2-C3	1.432	1.427	C26-H28	1.069	0.990	C10-C9-C15	118.4	118.7
C2-H18	1.100	0.950	C26-H29	1.078	-	C7-C10-C9	119.4	119.5
C3-C4	1.428	1.439	Bağ Açılı			C7-C10-C11	122.1	121.7
C3-C7	1.399	1.386	C2-C1-C6	120.0	120.4	C9-C10-C11	118.5	118.7
C4-C5	1.432	1.428	C2-C1-H17	120.0	120.9	C10-C11-H12	119.4	118.0
C4-C8	1.399	1.397	C6-C1-H17	120.0	118.5	C10-C11-C13	121.2	120.7
C5-C6	1.364	1.356	C1-C2-C3	121.6	120.7	H12-C11-C13	119.4	121.1
C5-H19	1.100	0.950	C1-C2-H18	119.2	121.1	C11-C13-C14	120.6	120.4
C6-H20	1.100	0.950	C3-C2-C18	119.2	118.0	C11-C13-H21	119.7	120.9
C7-C10	1.399	1.394	C2-C3-C4	118.2	118.7	C14-C13-H21	119.7	118.5
C7-H16	1.100	0.950	C2-C3-C7	122.2	121.7	C13-C14-C15	120.4	120.4
C8-C9	1.399	1.411	C4-C3-C7	119.4	119.5	C13-C14-H22	119.8	118.5
C8-C24	1.540	1.511	C3-C4-C5	118.3	118.7	C15-C14-H22	119.8	120.9
C9-C10	1.428	1.437	C3-C4-C8	118.6	119.5	C9-C15-C14	120.9	120.7
C9-C15	1.432	1.427	C4-C5-C6	121.2	120.7	C9-C15-H23	119.6	118.0
C10-C11	1.432	1.427	C4-C5-H19	119.4	118.0	C14-C15-H23	119.6	121.1
C11-H12	1.100	0.950	C6-C5-H19	119.4	121.1	C8-C24-O25	123.2	119.9
C11-C13	1.364	1.346	C1-C6-C5	120.6	120.4	C8-C24-C26	112.7	127.5
C13-C14	1.425	1.424	C1-C6-H20	119.7	118.5	O25-C24-C26	124.1	112.4
C13-H21	1.100	0.950	C5-C6-H20	119.7	120.9	C24-C26-H27	109.0	104.1
C14-C15	1.364	1.361	C3-C7-C10	122.2	120.9	C24-C26-H28	109.0	81.8
C14-H22	1.100	0.950	C3-C7-H16	118.9	119.4	C24-C26-H29	-	104.1
C15-H23	1.100	0.950	C10-C7-H16	118.9	119.4	H27-C26-H28	107.8	106.6
H19-O25	1.679	-	C4-C8-C9	122.1	120.9	H27-C26-H29	-	138.6
H23-C26	1.848	-	C4-C8-C24	119.0	119.4	H28-C26-H29	-	106.6

Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi sırasıyla 2-Asetilantrasen ile 9-Asetilantrasen moleküllerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları hem teorik hem de deneysel olarak belirtilmiştir ve karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çizelgede deneysel değerler Kubo ve arkadaşları tarafından incelenen 9-Bromoactylanthracene molekülünün geometrik değerleri ele alınarak oluşturuldu ve değerlerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu gözlemlendi (Kubo *et al.* 2007).

4.1.2 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene Moleküllerinin Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeleri

2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene moleküllerinin titreşim spektrumları FT-IR ve FT-Raman deneysel yöntemleri ile kaydedilip teorik olarak hesaplandığı bu kısımda elde edilen veriler hakkında değerlendirmeler yapıldı, titreşim işaretlemeleri üzerinde açıklamalarda bulunuldu. Bu moleküller için elde edilen FT-IR ve FT-Raman deneysel ve teorik spektrumları sırasıyla Şekil 4.3-Şekil 4.10 aralığında verildi. Üzerinde çalıştığımız 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene moleküllerinin en kararlı halleri için FT-IR ve FT-Raman soğurma dalga sayıları ile DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanarak hesapladığımız titreşim soğurma dalga sayıları, bu titreşim soğurma dalga sayılarına karşılık gelen IR şiddetleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verildi. Çizelgelerde gösterilen frekans değerleri ham frekans değerleri olmayıp bunlar deneysel değerlere yakınlaştırmak için kullanılan ölçeklendirme faktörleri ile çarpılmasıyla bulunan değerlerdir. Çarpıma katılan ölçeklendirme faktörünün değerleri dalga sayısının farklı olduğu değerlerde değişmektedir yani 1700 cm^{-1} 'den düşük frekanslarda 0.983 katsayısı, 4000 cm^{-1} 'den 1700 cm^{-1} 'e kadar değerler için ise 0.958 katsayısı, (Sundaraganesan *et al.* 2005) ölçeklendirme faktörü olarak kullanıldı. Çizelgelerin son sütununda moleküller için Toplan Enerji Değeri (TED) işaretlemeleri, %10'un üzerindeki titreşimler ele alınarak eklendi ve burada molekülde yer alan atomlar arasında oluşan gerilme, burulma, düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimleri de belirtilmiştir.

Bu çalışmada 2-Asetilantrasen ile 9-Asetilantrasen moleküllerinin toplam 29 tane atomunun bulunduğu görüldü. Buradan yola çıkarak moleküllerin toplam temel titreşim sayılarının $3N-6$ formülü kullanılarak 81 adet olduğu yani 81 spektrum verdiği bulundu. Burada çalışmadaki moleküllerin titreşim sayısının bu şekilde olduğu Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'ten de anlaşıldı.

C-H Titreşimleri

Hetero-Aromatik yapılu bileşiklerde $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ bölge aralığı C-H titreşimlerinin varlığını göstermektedir (Silverstein *et al.* 2001) ve bileşiklerde C-H gerilme titreşimlerinin $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında görüldüğü Socrates (1980) tarafından

belirtilmiştir. Pridin ve quinolin için C-H gerilme titreşimlerinin tümü 3020-3070 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir (Kleine and Turkevitch 1944, Canon and Sutherland 1951). Yine 5-BrSA molekülüyle yapılan çalışmada C-H titreşimleri için elde edilen veriler 3086 cm^{-1} –3058 cm^{-1} arasında, FT-IR 3061 cm^{-1} ve FT-Raman 3075 cm^{-1} deneysel sonuçlarına uygun olarak hesaplanmıştır (Karabacak *et al.* 2009). 2-AcAnt molekülünde C-H gerilme titreşimleri 3026 cm^{-1} –3061 cm^{-1} değerleri aralığında hesaplandı ve FT-IR’de bulunan 3031 cm^{-1} , 3051 cm^{-1} , 3081 cm^{-1} deneysel değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. 9-AcAnt molekülünde ise C-H gerilme titreşimleri 3026 cm^{-1} -3062 cm^{-1} değerleri aralığında hesaplandı ve FT-IR’de bulunan 3012 cm^{-1} –3081 cm^{-1} deneysel değerleri ile uyumlu olduğu görüldü.

Aromatik bileşiklerde C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1000-1300 cm^{-1} aralığında, C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 750-1000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Silverstein *et al.* 2001). C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 2-AcAnt molekülü için 1010 cm^{-1} -1488 cm^{-1} değerleri aralığında hesaplandı, FT-IR’de bulunan 1006 cm^{-1} -1474 cm^{-1} ve FT-Raman’da bulunan 1070 cm^{-1} -1478 cm^{-1} değerlerine uygun olduğu gözlemlendi. 9-AcAnt molekülü için ise 1032 cm^{-1} -1494 cm^{-1} aralığında hesaplandı, FT-IR’de bulunan 1027 cm^{-1} -1446 cm^{-1} aralığında görüldü ve bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.

C–H düzlem dışı eğilme titreşimleri 4-Amino-salisilik asit molekülünün 819 ile 970 cm^{-1} arasında işaretlenmiştir (Akkaya *et al.* 2006). Bu bant 3-Amino salisilik asit için 781, 962 cm^{-1} aralığı C–H düzlem dışı eğilme titreşimi olarak görülmüştür (Nogueira 1998). C–H düzlem dışı eğilme titreşimleri 2-AcAnt molekülü için 469 cm^{-1} -978 cm^{-1} aralığında hesaplandı, bu değerler deneysel olarak FT-IR ve FT-Raman’da sırasıyla 465 cm^{-1} -962 cm^{-1} ve 484 cm^{-1} -955 cm^{-1} aralıklarında olduğu görüldü. 9-AcAnt molekülünde ise 472 cm^{-1} -977 cm^{-1} değer aralığında teorik olarak hesaplandı. FT-IR’de 626 cm^{-1} -973 cm^{-1} , FT-Raman’da 609 cm^{-1} -944 cm^{-1} olarak ölçüldü. Burada da görüldüğü gibi hesaplanan değerlerle ölçülen değerlerin birbiriyle uyumlu olarak bulundu.

C-C Titreşimleri

Karakteristik aromatik halka için ve benzen halkası için gerilme titreşimleri çok önemlidir. Benzen halkası ve türevlerinin C-C gerilme titreşimleri 1400–1660 cm^{-1}

aralığında ölçülür (Karabacak *et al.* 2009). Versanyi tarafından bu bölge gözlenen ve genel olarak uyum içinde olan beş band için verilen frekans dizilimleri; 1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280 cm^{-1} 'dir (Versanyi 1974). 3,5-Diclorofenilboranik asit molekülü için FT-IR' de 1570-969 cm^{-1} aralığında, FT-Raman'da ise 1590-1035 cm^{-1} aralığında çıkmış (Ayyappan *et al.* 2010), 3,4-Diklorofenilboranik asit molekülü için ise FT-IR'de 1591-1028 cm^{-1} aralığında FT-Raman' da 1590-1035 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır (Kurt *et al.* 2008).

Yaptığımız çalışmada 2-AcAnt molekülü için 1637–1463 cm^{-1} , 1439–1187 cm^{-1} , 1164–1063 cm^{-1} , 1010-277 cm^{-1} aralıklarında B3LYP metodu kullanılarak hesaplandı. Deneysel olarak FT-IR'de 1626–1576 cm^{-1} , 1474-1364 cm^{-1} , 1349–1278 cm^{-1} , 1269–1187 cm^{-1} , 1148-465 cm^{-1} 'de ve FT-Raman'da ise 1630-1070 cm^{-1} , 709-443 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 9-AcAnt molekülü için de B3LYP metodu kullanılarak 1638-1185 cm^{-1} , 1152–987 cm^{-1} , 928-213 cm^{-1} şeklinde hesaplandı. Deneysel olarak FT-IR'de 1636-1027 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 646 cm^{-1} 'de ve FT-Raman'da 1625-1029 cm^{-1} , 986-662 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 2-AcAnt için TED sütunundaki değerlerin %10-78 aralığında, 9-AcAnt için ise %10-71 aralığında olduğu görüldü.

C-O Titreşimleri

Molekülde bulunan karboksil grubunun en önemli özelliği 1600 cm^{-1} –1700 cm^{-1} aralığında genel olarak tek pik vermesidir ve bu pik C=O gerilme titreşimine aittir. Karboksil grubunun diğer önemli ve karakteristik titreşimlerinden biri de C=O çift bağ gerilmesidir (Rastogi *et al.* 1984). Özellikle dimer ve kompleks oluşumlarında geometrinin ve bağlanma durumlarının belirlenmesinde karbonil frekanslarındaki değişimler önemli bilgiler sunmaktadır. Bu pik, çok şiddetli ve 1650-1700 cm^{-1} aralığında gözlenir (Smith 1999, Socrates 2001). Asitlerin türüne ve özelliklerine bağlı olarak değişmekle birlikte, karbonil frekanslarının gözlenebileceği en geniş aralık 1680–1790 cm^{-1} aralığıdır. Gaz fazında basit yapıları için bu durum sıcaklığa ve yapının monomerik ve dimerik formlarda olmasına bağlı olarak incelenmiştir (Booner ve Hofstadder 1938). Salisilik asitle yapılan çalışmada C=O gerilme titreşimleri 1662 cm^{-1} de FT-IR spektrumunda gözlenmiştir (Jadrijević *et al.* 2004). 4-Amino salisilik asit için ise bu titreşimler 1659 cm^{-1} 'de IR spektrumunda gözlenmiştir (Akkaya 2006). 3-Amino salisilik asit için bu değerleri IR spektrumlarında 1649 cm^{-1} ve Raman spektrumlarında

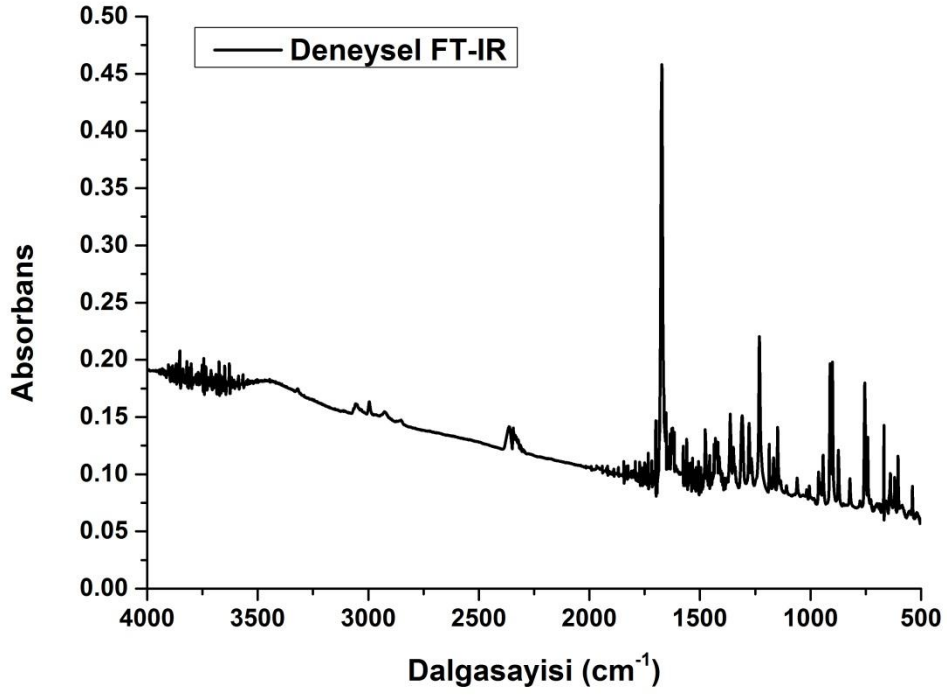
1652 cm^{-1} olarak gözlemlenmiştir (Nogueira 1998). 2-bromobenzoik asit için FT-IR ile 1685 cm^{-1} 'de kaydedilen çok güçlü pik C=O gerilmesi olarak işaretlenmiş ve B3LYP/6-311+G(d,p) ile 1711 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (Swaminathan *et al.* 2009). *p*-klorobenzoik asit bileşiği FT-IR spektrumunda 1698 cm^{-1} 'de bir pik verirken DFT/B3LYP hesaplamaları 1716 cm^{-1} ile deneysel veri ile iyi bir uyum içerisindedir (Sundaraganesan *et al.* 2008). 2-amino-4,5-diflorobenzoik asitin FT-IR spektrumunda gözlenen 1688 cm^{-1} 'deki şiddetli pik C=O gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Hesaplamalarda ise (1733 cm^{-1}) deneysel verilere göre daha yüksek bir değer elde edilmiştir (Sundaraganesan *et al.* 2007). 5-amino-2-chlorobenzoik asit de diğer karboksilik asitler gibi 1690 cm^{-1} 'de güçlü bir IR piki vermiş ve buna karşılık DFT hesaplamalarından 1720 cm^{-1} değeri elde edilmiştir (Sundaraganesan *et al.* 2007).

Üzerinde çalıştığımız 2-AcAnt molekülüne baktığımız da C=O gerilme titreşiminin FT-IR için 1673 cm^{-1} spektrumunda, FT-Raman için ise 1678 cm^{-1} spektrumunda gözlemlendi. Elde edilen bu sonuçların 1671 cm^{-1} olarak hesaplanan deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görüldü. 9-AcAnt için yapılan incelemede ise C=O gerilme titreşiminin FT-IR için 1692 cm^{-1} spektrumunda, FT-Raman için ise 1688 cm^{-1} spektrumunda gözlemlendi. Burada da hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlarla iyi bir uyum sağladığı görüldü. Yukarıda bahsedilen farklı çalışmalarda bulunan sonuçların da elde ettiğimiz değerleri desteklediği görülmektedir. Bu sonuçlar 2-AcAnt molekülü için %81 ve 9-AcAnt molekülü içinde %91 olarak çizelgemizin TED sütununda görülmektedir.

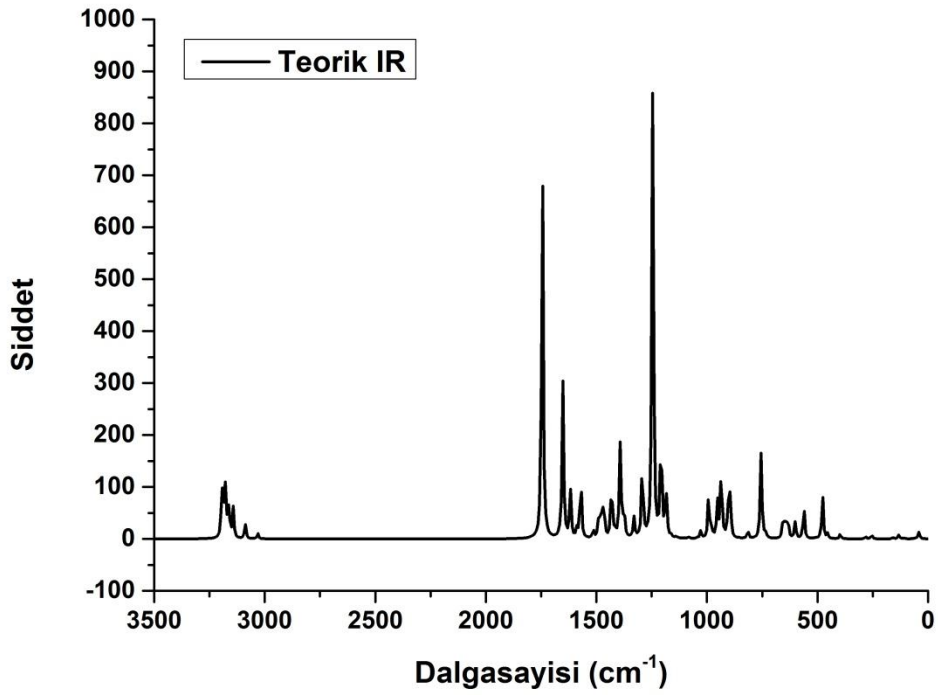
CH₃ Titreşimleri

Moleküllerimizin yapısında üç benzen halkası bulunmakta ve bu benzen halkalarından birine bağlanmış C atomuna bağlı CH₃ molekülü bulunmaktadır. Bu CH₃ molekülünü oluşturan C ve H atomları arasında titreşimler gerçekleşmektedir. Bu C-H gerilme titreşimleri 2-AcAnt molekülünde 3011 cm^{-1} -2904 cm^{-1} değerinde teorik olarak hesaplandı, FT-IR'de 3012 cm^{-1} , 2986 cm^{-1} 'de gözlemlendi, FT-Raman'da ise bu titreşim gözlenmedi. 9-AcAnt molekülünde de hesaplamalar sonucu 3003 cm^{-1} -2900 cm^{-1} değerleri bulundu, FT-IR'de 2989 cm^{-1} de ölçülmüştür. Yine FT-Raman'da ölçüm alınamamıştır.

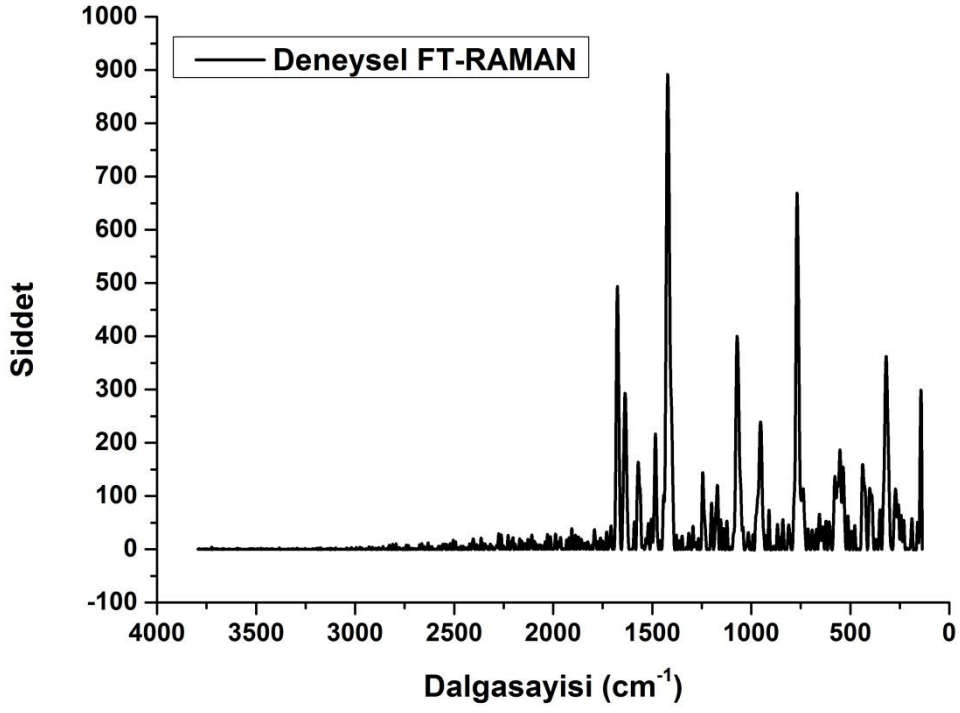
CH₃ molekülünde gerçekleşen, C-H düzlem içi eğilme titreşimleri, 2-AcAnt molekülünde 1454 cm⁻¹-976 cm⁻¹ aralığında hesaplandı. FT-IR'de 1456 cm⁻¹-1014 cm⁻¹ aralığında, FT-Raman'da ise 1023 cm⁻¹ de gözlemlendi. 9-AcAnt molekülünde ise bu titreşim 1445 cm⁻¹-987 cm⁻¹ aralığında ölçüldü. FT-IR ve FT-Raman'da ise sırasıyla 1446 cm⁻¹-1027 cm⁻¹ aralığında ve 1029 cm⁻¹, 986 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlendi.



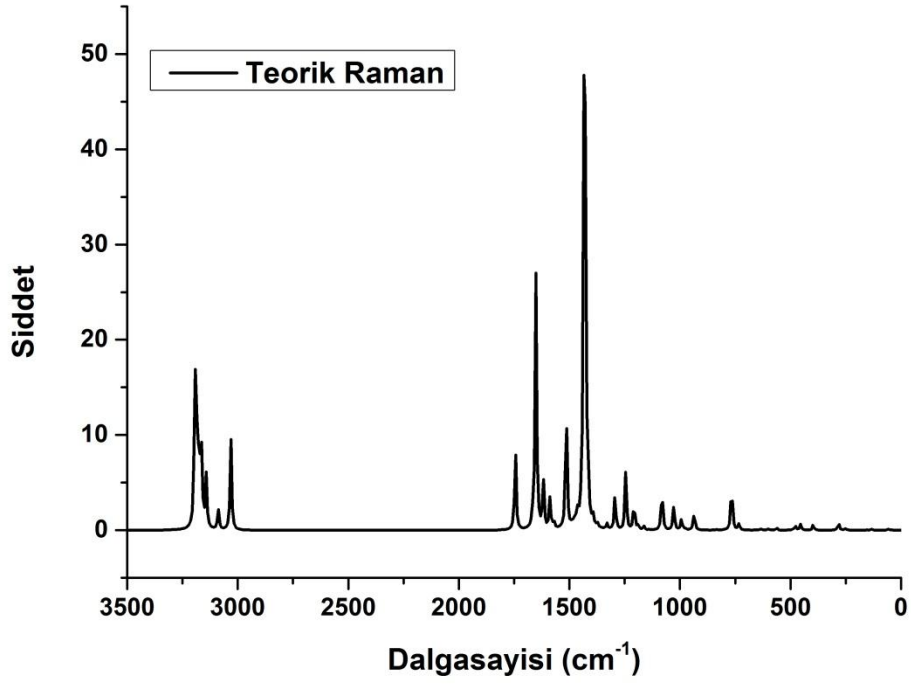
Şekil 4. 3 2-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-IR spektrumları



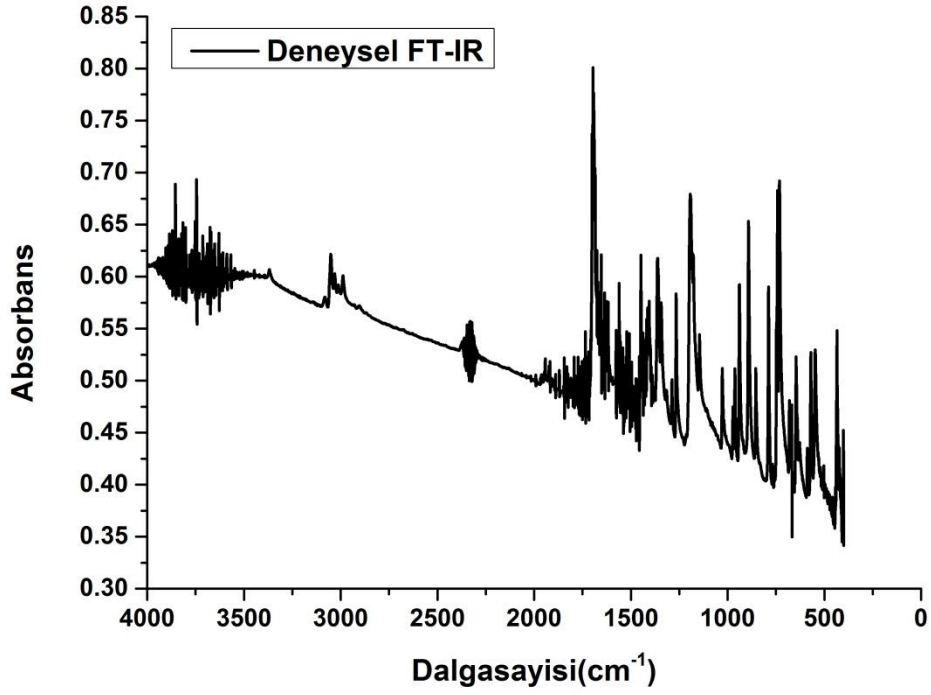
Şekil 4. 4 2-Acetylanthracene molekülünün teorik IR spektrumları



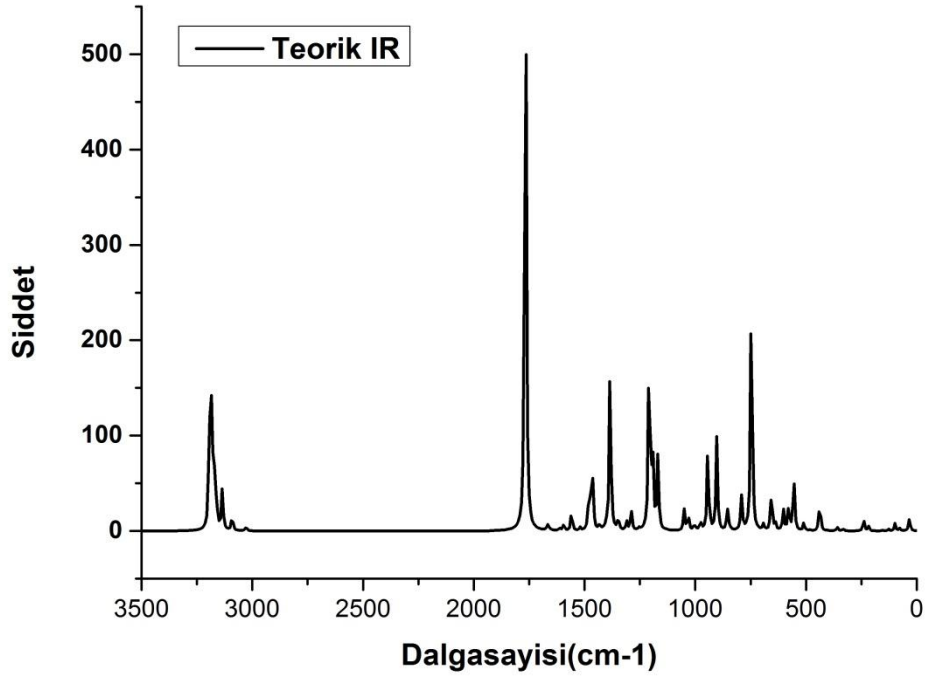
Şekil 4. 5 2-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-Raman spektrumları



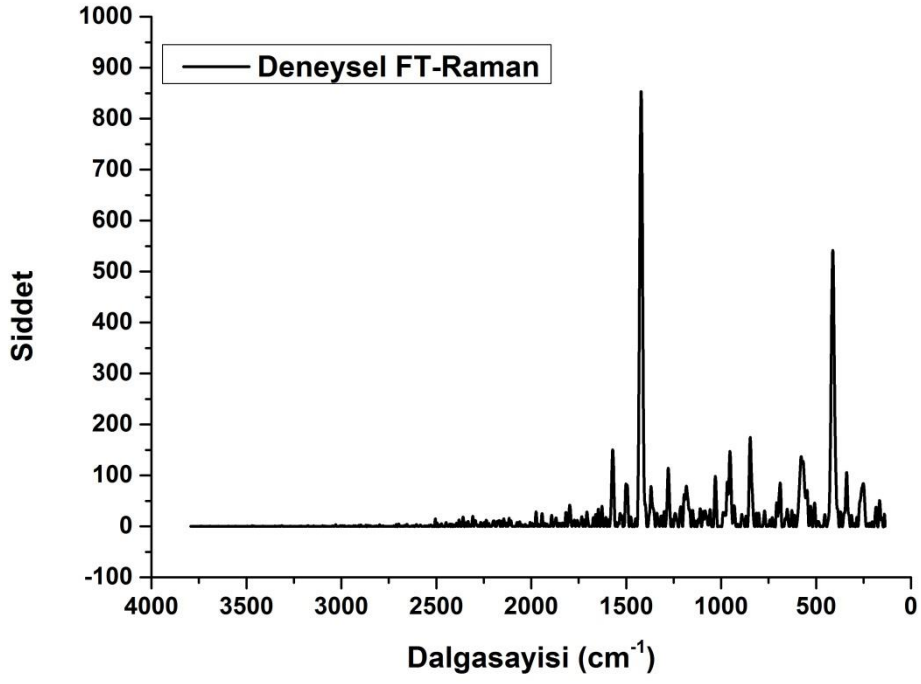
Şekil 4. 6 2-Acetylanthracene molekülünün teorik Raman spektrumları



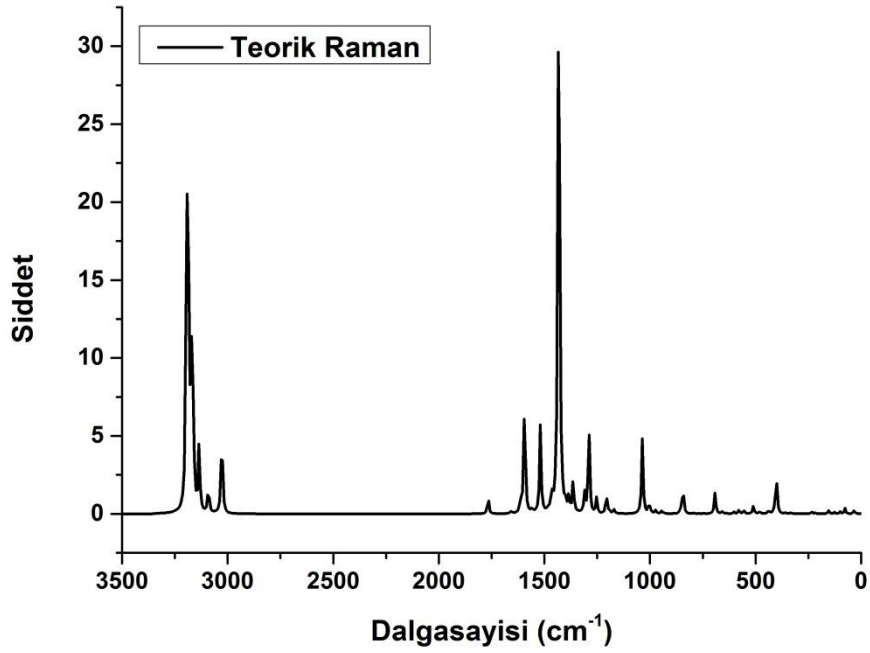
Şekil 4. 7 9-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-IR spektrumları



Şekil 4. 8 9-Acetylanthracene molekülünün teorik IR spektrumları



Şekil 4. 9 9-Acetylanthracene molekülünün deneysel FT-Raman spektrumları



Şekil 4. 10 9-Acetylanthracene molekülünün teorik Raman spektrumları

Çizelge 4. 3 2-AcAnt molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları (cm⁻¹), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm⁻¹), IR ve Raman şiddetleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri

No	Simetri Düzlemi	Deneysel		6-311++G(d,p)/B3LYP				
		FT-IR	FT-Raman	Scaled	Unscaled	I _{IR}	I _{Ra}	TED (≥ 10%) İşaretlemeler
1	A'	3081		3061	3196	11.58	165.35	ν CH (99)
2	A'			3056	3190	25.94	425.68	ν CH (99)
3	A'	3050		3052	3185	0.43	55.13	ν CH (99)
4	A'			3045	3178	26.49	137.07	ν CH (99)
5	A'			3034	3167	0.68	275.41	ν CH (97)
6	A'			3033	3166	9.23	8.79	ν CH (97)
7	A'	3031		3031	3164	4.55	11.56	ν CH (99)
8	A'			3028	3161	2.73	17.20	ν CH (96)
9	A'			3026	3159	3.74	15.87	ν CH (94)
10	A'	3012		3011	3143	16.90	143.33	ν _{as} CH (CH ₃) (100)
11	A''	2986		2958	3088	8.02	53.42	ν _{as} CH (CH ₃) (100)
12	A'			2904	3031	2.84	238.30	ν _s CH (CH ₃) (100)
13	A'	1673	1678	1671	1744	216.26	159.01	ν CO (81)
14	A'	1626		1637	1666	0.97	16.58	ν CC (64) + β CCH (13)
15	A'	1616	1630	1624	1652	87.62	486.26	ν CC (64)
16	A'	1595	1593	1591	1618	27.63	93.10	ν CC (67)
17	A'	1576		1561	1588	5.27	59.95	ν CC (63)
18	A'		1530	1544	1571	36.04	14.02	ν CC (55) + β CCH (11)
19	A'			1488	1514	4.61	235.70	β CCH (39) + ν CC (37)
20	A'	1474	1478	1463	1488	12.68	4.51	β CCH (49) + ν CC (27)
21	A''	1456		1454	1479	12.00	10.91	γ HCH (CH ₃) (90)
22	A'			1445	1470	12.59	5.16	β HCH (CH ₃) (90)
23	A'	1431		1439	1463	7.67	20.17	β CCH (37) + ν CC (29)
24	A'		1410	1407	1432	34.70	1381.43	ν CC (78)
25	A'			1393	1417	4.18	74.80	ν CC (64) + β CCH (17)

Çizelge 4.3 Devam

No	Simetri Düzlemi	Deneysel						6-311++G(d,p)/B3LYP
		FT-IR	FT-Raman	Scaled	Unscaled	I _{IR}	I _{Ra}	TED (≥ 10%) İşaretlemeler
26	A'	1364		1369	1393	51.08	15.70	β CCH (29) + β HCH (CH ₃) (17) + β CCH (CH ₃) (13) + ν CC (10)
27	A'		1358	1359	1383	12.94	1.16	β HCH(CH ₃) (27) + β CCH(CH ₃) (26) + ν CC (10)
28	A'	1349		1349	1372	8.90	6.43	ν CC (34) + β CCH (27)
29	A'	1308	1306	1307	1330	11.13	9.74	ν CC (31) + β CCH (23)
30	A'	1278		1274	1296	1.28	2.77	β CCH (58) + ν CC (15)
31	A'			1272	1294	30.06	56.24	ν CC (65) + β CCH (10)
32	A'	1269		1267	1289	9.66	0.49	β CCH (50) + ν CC (15)
33	A'	1229	1232	1224	1245	254.66	101.93	ν CC (45) + β CCH (15) + β CCO (10)
34	A'	1187		1187	1208	63.07	50.95	β CCH (64) + ν CC (10)
35	A'		1170	1170	1191	3.14	6.25	β CCH (63)
36	A'			1164	1184	24.16	2.10	β CCH (45) + ν CC (17)
37	A'	1148		1144	1163	1.30	6.74	β CCH (40) + ν CC (37)
38	A'	1109	1127	1119	1138	0.82	0.58	ν CC (42) + β CCH (32)
39	A'	1065	1070	1063	1081	1.18	76.42	ν CC (43) + β CCH (13) + β CCH (CH ₃) (11) + β CCO (10)
40	A''	1014	1023	1026	1044	0.46	0.21	γ CCH (CH ₃) (53) + τ HCCO (CH ₃) (22) + τ CCCC (17)
41	A'	1006		1010	1028	4.52	40.86	ν CC (68) + β CCH (14)
42	A''			978	995	0.00	0.46	τ HCCH (64) + τ CCCH (34)
43	A'			976	993	23.28	17.55	β CCH (CH ₃) (39) + ν CC (20)
44	A''			966	983	4.74	0.47	τ CCCH (40) + τ HCCH (35)
45	A''	962	955	960	976	2.40	2.57	τ HCCH (44) + τ CCCH (37)
46	A''	943		937	953	20.90	0.66	τ CCCH (71)
47	A'	912		920	936	40.41	30.15	ν CC (CH ₃) (30) + β CCC (22)
48	A'	902	913	907	922	1.20	0.38	β CCC (45) + β CCH (14) + ν CC (10)
49	A''			889	905	18.74	0.01	τ CCCH (71)
50	A''	873		880	895	23.84	0.02	τ CCCH (66)
51	A''			839	854	0.26	0.02	τ CCCH (60) + τ HCCH (12)
52	A'	822		818	832	0.06	0.81	ν CC (62)
53	A''			801	815	4.67	0.06	τ CCCH (79)

Çizelge4.3 (Devam)

No	Simetri Düzlemi	Deneysel		Scaled	Unscaled	I _{IR}	I _{Ra}	6-311++G(d,p)/B3LYP TED (≥ 10%) İşaretlemeler
		FT-IR	FT-Raman					
54	A''			765	779	0.06	0.48	τ CCCC (37) + τ CCCH (30)
55	A'	754		753	766	0.01	78.48	υ CC (59)
56	A''	743		743	756	24.64	0.05	τ CCCH (56)
57	A''			741	754	27.66	0.12	τ CCCH (53)
58	A'		709	721	733	2.91	10.75	υ CC (29) + β CCC (20) + υ CC (CH ₃) (15)
59	A'	641	662	644	655	10.62	0.60	β CCC (51)
60	A''			635	646	9.40	0.10	τ CCCH (32) + τ CCCC (12) + γ CCH (CH ₃) (10)
61	A'	619		623	634	12.12	2.59	β CCO (50) + β CCH (10)
62	A'	607	594	590	601	10.17	2.29	β CCO (28) + β CCC (21) + υ CC (12)
63	A''			556	566	0.49	0.33	τ CCCC (20) + τ CCCH (16)
64	A'	536	552	552	562	17.59	3.14	β CCC (53) + β CCO (21)
65	A''			498	507	0.27	0.26	τ CCCC (25) + τ CCCC (10)
66	A''	481	484	478	486	0.68	1.61	τ CCCC (33) + τ CCCH (19)
67	A'			469	477	1.39	5.88	β CCC (53) + υ CC (10)
68	A''	465		469	477	22.20	0.01	τ CCCC (43) + τ CCCH (18)
69	A'		443	446	454	3.07	9.40	β CCC (27) + υ CC (16) + β CCC (12)
70	A'			391	397	2.65	7.91	β CCC (83)
71	A''		385	384	391	0.08	0.02	τ CCCC (77)
72	A''		317	287	292	0.04	0.37	τ CCCC (47)
73	A'			277	282	1.35	10.14	υ CC (26) + β CCC (20) + β CCC (10)
74	A'		249	250	254	2.24	1.36	β CCC (78)
75	A''		239	245	249	0.02	1.42	τ CCCC (63)
76	A''			156	158	0.82	0.02	τ CCCC (47) + τ CCCH (CH ₃) (17)
77	A''		144	153	156	0.00	0.31	τ HCCO (CH ₃) (57) + τ CCCC (CH ₃) (35)
78	A'			130	132	2.36	1.30	β CCC (72)
79	A''			106	108	0.54	0.07	τ CCCC (52)
80	A''			58	59	0.46	2.00	τ CCCC (52)
81	A''			40	41	4.03	165.35	τ CCCC (48) + τ CCCC (32)

^aÖlçeklendirme faktörü olarak 0-1700 cm⁻¹ aralığında 0.983 ve 1700-4000 cm⁻¹ aralığında 0.958 kullanıldı.

I_{IR}: IR şiddeti, I_{Ra}: Raman şiddeti, υ_s: simetrik gerilme, υ_{as}: asimetrik gerilme, β: düzlem içi gerilme, γ: düzlem dışı gerilme τ: torsion.

Çizelge 4. 4 9-AcAnt molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları (cm⁻¹), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm⁻¹), IR ve Raman şiddetleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri

No	Deneysel		Scaled	Unscaled	I _{IR}	I _{Ra}	6-311++G(d,p)/B3LYP
	FT-IR	FT-Raman					TED (≥ 10%) İşaretlemeler
1	3081		3062	3196	11.88	250.26	ν _s CH (98)
2			3057	3191	20.39	351.05	ν _s CH (99)
3			3052	3186	21.15	209.08	ν _{as} CH (99)
4	3049		3048	3181	21.45	99.68	ν _{as} CH (99)
5			3039	3172	11.16	134.48	ν _{as} CH (99)
6			3036	3169	3.01	116.17	ν _{as} CH (98)
7	3032		3030	3163	5.11	103.79	ν _{as} CH (97)
8			3029	3162	0.10	18.69	ν _{as} CH (97)
9	3012		3026	3158	2.21	12.81	ν _{as} CH (96)
10			3003	3135	12.64	110.32	ν _{as} CH (CH ₃) (97)
11	2989		2961	3091	4.62	44.07	ν _{as} CH (CH ₃) (100)
12			2900	3028	1.39	152.05	ν _s CH (CH ₃) (100)
13	1692	1688	1692	1766	196.71	20.67	ν _s CO (91)
14	1636		1638	1667	1.67	0.09	ν _{as} CC (66)
15	1620	1625	1629	1657	0.65	2.71	ν _{as} CC (62)
16			1585	1613	0.81	17.31	ν _{as} CC (62) + β CCH (11)
17	1555	1573	1567	1594	2.19	138.22	ν _{as} CC (58)
18	1520	1530	1532	1558	6.29	4.04	ν _{as} CC (69)
19		1494	1494	1519	0.91	98.32	β CCH (42) + ν _{as} CC (31)
20		1468	1457	1482	4.27	1.81	β CCH (39) + ν _{as} CC (28)
21			1454	1479	7.13	0.61	β CCH (52) + ν _{as} CC (12)
22	1446		1445	1470	7.32	5.19	β HCH (CH ₃) (61) + τ CCCH (CH ₃) (13) + τ HCCO (CH ₃) (13)
23			1438	1463	13.37	12.54	β HCH (CH ₃) (55) + τ CCCH (CH ₃) (13) + τ HCCO (CH ₃) (13) + β CCH (CH ₃) (11)
24	1405	1421	1408	1432	1.90	787.32	ν _{as} CC (66)
25			1392	1416	0.32	1.30	β CCH (77)
26			1377	1401	1.46	7.06	ν _{as} CC (61) + β CCH (11)
27	1360	1369	1361	1385	50.65	15.87	β CCH (47) + β HCH (44)
28	1343	1338	1340	1364	0.30	35.12	ν _{as} CC (41) + β CCC (10)
29	1318	1311	1325	1348	3.95	0.21	ν _{as} CC (35) + β CCH (26)
30	1288	1275	1287	1309	2.52	20.90	β CCH (38) + ν _{as} CC (16)

Çizelge 4.4 Devam

No	Deneyisel		Scaled	Unscaled	I _{IR}	I _{Ra}	6-311++G(d,p)/B3LYP
	FT-IR	FT-Raman					TED ($\geq 10\%$) İşaretlemeler
31	1265	1243	1268	1289	6.18	92.67	ν_s CC (57) + β CCH (24)
32		1217	1232	1253	0.48	16.57	β CCH (37) + ν_{as} CC (35)
33	1188		1188	1208	58.28	6.66	β CCH (45) + ν_s CC (21) + β CCH (CH ₃) (10)
34	1181	1186	1185	1205	1.05	13.07	β CCH (52) + ν_{as} CC (15)
35	1177		1172	1193	29.05	3.55	β CCH (66)
36			1152	1172	1.38	2.55	β CCH (42) + ν_{as} CC (16)
37	1144		1149	1168	21.31	2.51	β CCH (26) + ν_s CC (19) + β CCH (CH ₃) (12)
38		1101	1110	1129	0.17	0.26	ν_{as} CC (44) + β CCH (15)
39		1029					β CCH (CH ₃) (30) + ν_{as} CC (13) + τ HCCO (12) + τ CCCH (CH ₃) (10)
40	1027		1032	1050	6.40	0.26	
41			1019	1036	0.61	75.45	ν_s CC (71)
42			1013	1031	3.88	0.81	ν_{as} CC (41) + β CCH (CH ₃) (21)
43		986	987	1004	1.96	10.79	β CCH (CH ₃) (47) + ν_s CC (11)
44	973		977	994	0.23	1.07	τ HCCH (61) + τ CCCH (15)
45	963		976	993	0.14	0.48	τ HCCH (62) + τ CCCH (15)
46	940	944	956	972	2.49	0.60	τ HCCH (43) + τ CCCH (33)
47		934	928	944	0.45	3.13	τ HCCH (46) + τ CCH (33)
48			918	934	23.92	2.82	ν_s CC (CH ₃) (26) + β CCC (23)
49	890	882	888	903	1.70	0.36	β CCC (44) + β CCH (13)
50	853	851	846	861	28.37	0.04	τ CCCH (73)
51			841	855	0.22	0.04	τ CCCH (52) + τ HCCH (15)
52			838	852	4.91	3.07	τ CCCH (18) + ν_s CC (16)
53			829	843	1.98	0.10	ν_s CC (40)
54	789	783	778	791	0.70	28.32	ν_s CC (43) + β CCC (16)
55	747		755	768	10.27	0.42	τ CCCC (25) + τ CCCH (16)
56	740		735	748	0.04	0.35	τ CCCH (77)
57	731		734	747	7.45	0.46	τ CCCC (36) + τ CCCH (19)
58	680		680	692	70.80	0.04	τ CCCC (69)
59	646	662	647	658	1.92	20.88	ν_s CC (40) + β CCC (26)
60			642	653	7.54	1.57	β CCC (15) + ν_s CC (12)
61	626	609	627	638	4.02	0.64	β CCC (44)
					2.29	0.57	β CCC (50) + τ CCCH (CH ₃) (10)

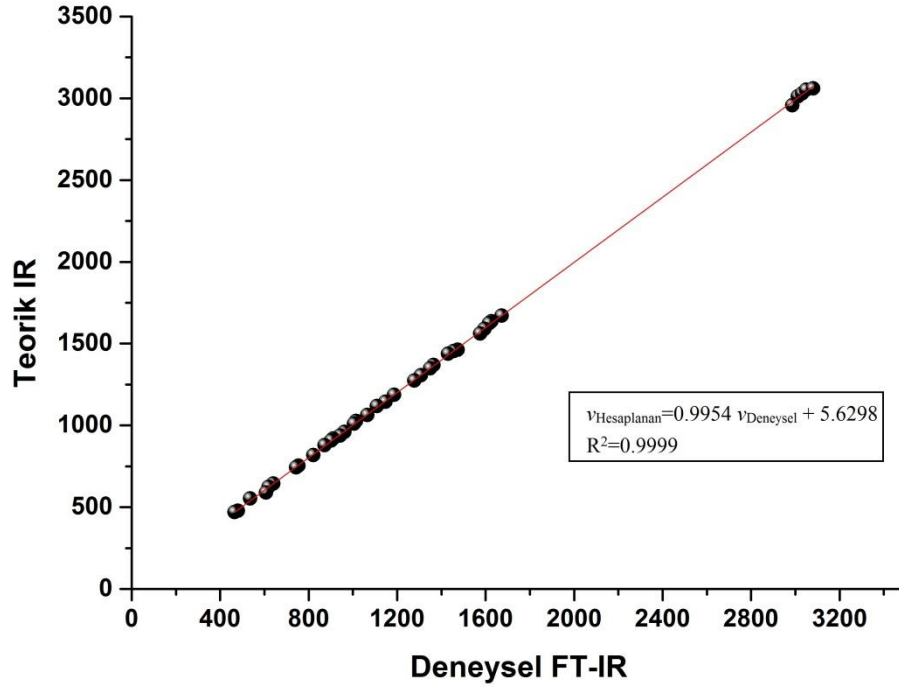
62 585 593 603 6.36 1.74 β CCC (52)

Çizelge 4.4 (Devam)

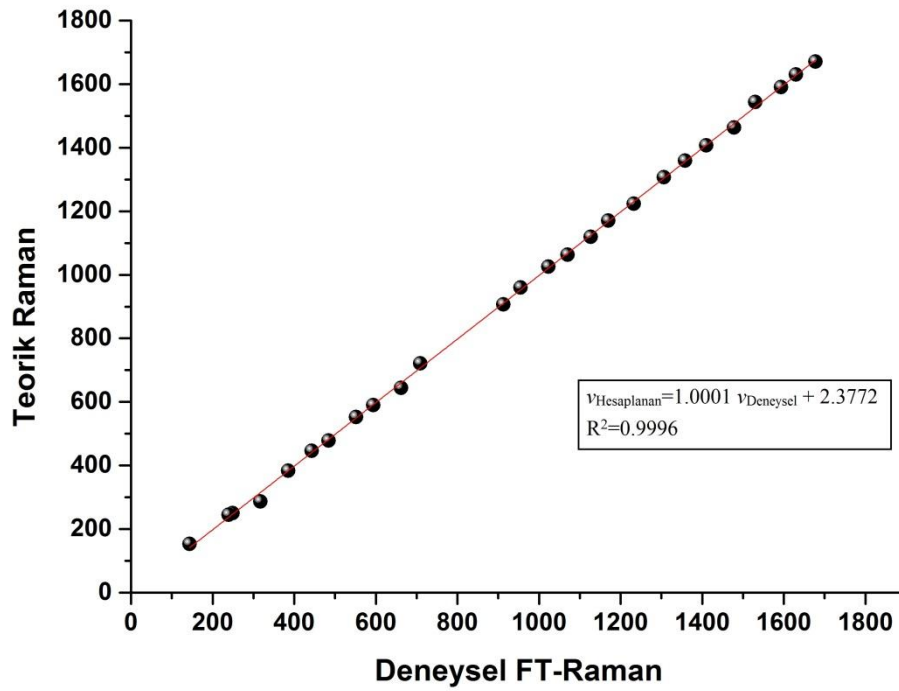
	DeneySEL		6-311++G(d,p)/B3LYP				TED ($\geq 10\%$) İşaretlemeler
	FT-IR	FT-Raman	Scaled	Unscaled	I_{IR}	I_{Ra}	
63	567	568	569	579	8.12	4.05	β CCO (25) + τ CCCC (10)
64	545	552	546	555	18.12	3.30	β CCO (10) + τ CCCC (11) + β CCC (10)
65		515	501	510	2.28	6.89	β CCC (34) + τ CCOH (CH ₃) (12)
66			492	501	0.18	0.30	τ CCCC (43) + τ CCCH (16)
67			472	480	0.23	1.96	τ CCCC (59) + τ CCCH (19)
68	433	458	431	438	9.16	2.77	τ CCCC (23) + β CCO (14)
69	403	416	401	408	0.09	7.58	β CCC (76)
70			394	401	0.13	29.85	ν_s CC (47) + β CCC (10)
71			353	359	1.28	0.71	β CCO (14) + ν_s CC (12) + β CCC (10)
72		337	326	332	0.65	0.94	β CCC (21) + β CCO (12) + ν_s CC (10)
73		249	236	240	3.55	0.13	τ CCCC (24) + β CCO(19)
74			229	233	0.02	1.78	τ CCCC (46)
75		191	213	217	1.38	0.90	β CCC (56) + ν_s CC (23)
76		154	151	154	0.13	2.64	τ CCCC (CH ₃) (64) + β CCC (41)
77			124	126	0.58	1.33	τ CCCC (CH ₃) (68) + β CCC (27)
78			110	112	0.02	0.21	τ CCCC (46)
79			96	98	2.24	1.71	τ CCCC (65)
80			76	77	0.78	4.39	τ CCCC (78)
81			32	33	4.22	2.85	τ CCCO (50) + τ CCCC (49)

^aÖlçeklendirme faktörü olarak 0-1700 cm⁻¹ aralığında 0.983 ve 1700-4000 cm⁻¹ aralığında 0.958 kullanıldı.

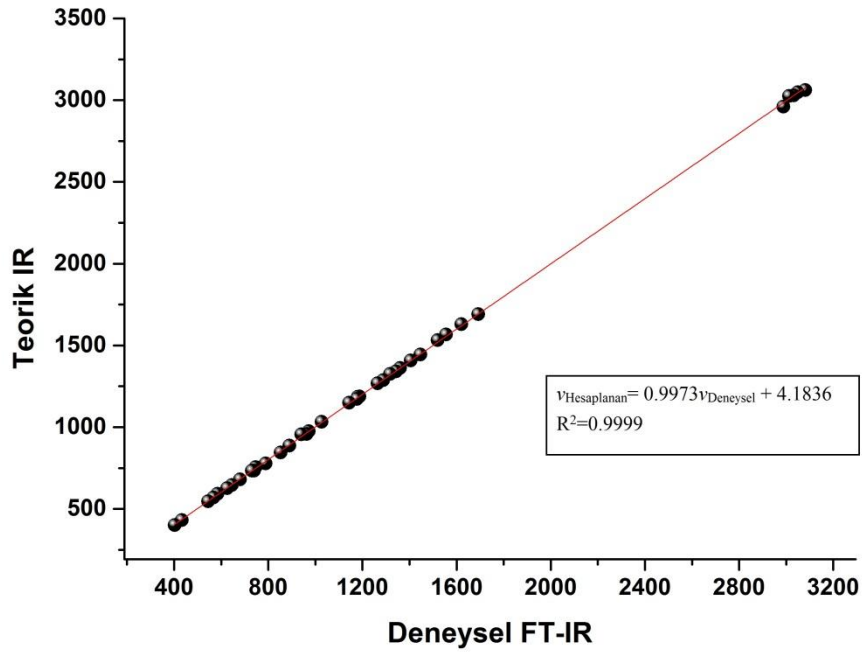
I_{IR} : IR şiddeti, I_{Ra} : Raman şiddeti, ν_s : simetrik gerilme, ν_{as} : asimetric gerilme, β : düzlem içi gerilme, τ : torsion.



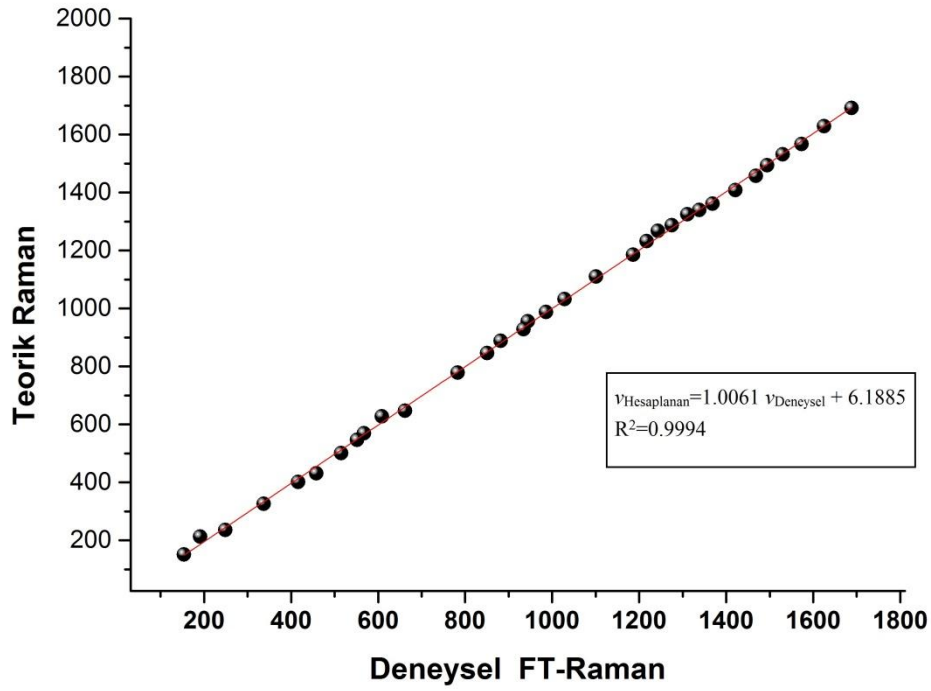
Şekil 4. 11 2-Acetylanthracene molekülünün IR korelasyon grafiği



Şekil 4. 12 2-Acetylanthracene molekülünün Raman korelasyon grafiği



Şekil 4. 13 9-Acetylanthracene molekülünün IR korelasyon grafiği



Şekil 4. 14 9-Acetylanthracene molekülünün Raman korelasyon grafiği

2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene molekülleri üzerinde yaptığımız hesaplamalar sonucu bulduğumuz verilerin ve elde ettiğimiz deneysel verilerin karşılaştırması Şekil 4.11-4.14'te gösterildi. Çizdiğimiz bu korelasyon grafiklerindeki noktalar deneysel verileri belirtirken düz çizgi ise teorik değerleri belirtmektedir. Burada noktasal değerler ile çizgisel değerlerin çakışık bir şekilde ortaya çıkması bize yaptığımız çalışmanın sonucunda elde edilen verilerin uyum içerisinde olduğu gösterdi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yaptığımız bu çalışmada kapalı formülleri $C_{16}H_{12}O$ olan 2-Acetylanthracene (2AcAnt) ile 9-Acetylanthracene (9AcAnt) moleküllerinin temel enerji seviyesindeki yapıları ve titreşim frekanslarıyla ilgili ölçümler FT-IR ve FT-Raman spektroskopik yöntemleri kullanılarak yapıldı. Gaussian 03 programı yardımıyla moleküllerin teorik hesaplamaları yapıldı. Kullanılan bu Gaussian 03 programıyla üzerinde çalıştığımız bu moleküllerin geometrik yapıları çizilerek geometri optimizasyonları yapıldı ve böylece en kararlı yapıdaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını belirlendi ve Gaussian 03 programı yardımıyla bu değerlerin ölçümleri alındı. Taban enerjili ve en kararlı yapıdaki molekülün içerdiği bilgilerin deneysel bilgilere daha yakın sonuç alınması amacıyla, moleküllerin elde edilen geometrik değerleri, deneysel olarak bulunan değerlerle karşılaştırması yapıldı ve bunun sonucunda korelasyon grafikleri çizildi. Çizilen korelasyon grafikleri teorik ve deneysel titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerlerinin uyum içerisinde olduğunu gösterdi. Moleküllerin teorik IR ve Raman ile deneysel FT-IR ve FT-Raman verileri alınarak spektrum grafikleri çizildi. Bununla birlikte Yoğunluk Fonksiyon Teorisi TED hesaplamaları yapılarak molekülümüzdeki titreşim türleri belirlendi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırması yapıldı. Böylece molekülümüzde gerçekleşen gerilme, burkulma, düzlem içi ve düzlem dışı titreşimlerin hangi frekans aralığında olduğu belirlendi. Bu belirleme işlemi SQM metoduyla gerçekleştirildi ve bu titreşimlerin sayısı ile molekülümüzü oluşturan atom sayısı ile elde edilen temel titreşim sayısının eşit olduğu bulundu.

Deneysel olarak geometrik değişkenler için elde edilen veriler ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan değerler karşılaştırması yapıldığında, hesaplamaların sonuçlarının deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü. Gaussian 03 programında, DFT teori seviyesinde, B3LYP 6.311++G(d,p) temel seti kullanarak hesaplamış olduğumuz teorik sonuçların deneysel sonuçlara yakın değerler verdiği görüldü. Bunları göz önünde bulundurarak 2-Acetylanthracene ve 9-Acetylanthracene moleküllerinin yapısını incelemek için hesaplamalarda kullanılan kullandığımız DFT Yoğunluk Fonksiyon teorisi seviyesinde B3LYP/6311++G(d,p) temel setini rahatlıkla kullanabileceğimiz görüldü.

6. KAYNAKLAR

- Akar, B. K., (2010). Antrasenin Çok Yönlü İşlevselleştirilmesi: Tri- ve Tetrasüstitüeantrasenler ile 1,4-Antrakınonların Seçici ve Etkin Yöntemlerle Sentezi. Doktora Tezi Gazi Osman P. Üniv. Fen Bilimleri Ens., Tokat.
- Akkaya Y., Akyüz, S., (2006). Infrared and Raman spectra, ab initio calculations vibrational assignment of 4-aminosalicylic acid, *Vibrational Spectroscopy*. 42: 292-301.
- Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A., (1970). IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2. ed., *Plenum press*, NewYork.
- Andersson, K., Becker, H. D., Engelhardt, L. M., Hansen, L. & White, A. H. (1984). *Aust. J. Chem.* **37**: 1337-1340.
- Arslan, H., (1998). P-Toluidino-P-Klorofenilglioksim Ligandı ve Bazı Metal Komplekslerinin Termal Davranışlarının İncelenmesi ve Normal Koordinat Analizi. Doktora Tezi, Niğde Üniv., Fen Bilimleri Enst., Niğde.
- Atkins, P.W., (1974). “Quanta: a Handbook of Concepts”, *Oxford University Clarendon Press*, Oxford.
- Ayyappan, S., Sundaraganesan, N., Kurt, M., Sertbakan, T. R., Özduran M., (2010). Molecular Structure, Vibrational Spectroscopic Studies And NBO Analysis Of The 3,5-Dichlorophenylboronic Acid Molecule by The Density Functional Method, *Journal of Raman Spectroscopy*. **41**: 1379-1387.
- Bahat. M., (2000). Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu İle Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
- Banwell, C. N.,(1983). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Mc.Graw, Hill, 3.ed., London.

- Bardak F., (2005). Bazı İzonikotinic Asit N-Oksit Metal Halojen Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının IR Spektroskopisi ile Tayin Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv. Fen Bilimleri Ens., Manisa.
- Barrow,G.M., (1962), Molecular Spectroscopy, Mc.GrawHill, NewYork. ISBN:0070859043.
- Becke A.D., (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648-5648.
- Bransden, B.H., and Joachim, C.J.,(1983). Physics of Atom and Molecules Longman, London.
- Brock, C. P. & Dunitz, J. D. (1990). Temperature Dependence of Thermal Motion in Crystalline Anthracene, *Acta Cryst.* **B46**: 795-806.
- Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, *Acta Cryst.* **B58**: 389-397
- Can, A., (2004). Hydralazine Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Kiplerinin Hesaplanması. Yüksek lisans Tezi, İ. Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Canon and Sutherland, (1951). The Infrared Absorption Spectra of Some Aromatic Compounds, *Spectrochimica Acta*, **4**: 373.
- Carey, F. A., Sundberg, R. J., (1977). Advanced Organic Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, Virginia 4.ed. 724.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., (1964). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, London.
- Chang, R.,(1971). Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York.
- Csizmadia G. L., Computational Adv. in İnorganic Chem. Molecular Str. and Reactivity, Ed. by Öğretim C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers USA.

- Çınar M., (2007). 2, 4 ve 6-Kloronikotinik Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon K. Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Davies, M.,(1963), *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, London.
- Erdoğdu E., (2007). 4-Benzilpiperidin Molekülünün Titreşimlerinin Teorik Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- Foresman, J.B., Frisch, A.E., (1995). “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Gaussian, Pittsburgh, 261.
- Frisch E., Nielsen A.B., Holdre A.J., (2000). *Gauss View User's Reference, Version 2.0*, Gaussian Inc., U.S.A., ISBN:09636769-5-4.
- Frisch, A. and Frisch M.J. (1998) *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- Gans, P., (1971). *Vibrating molecules : an introduction to the interpretati[on] of infrared and Raman spectra*. *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, London.
- Gondek, E., Kityk, I.V., Danel, A., (2008). Some anthracene derivatives with N,N-dimethylamine moieties as materials for photovoltaic devices. *Materials Chemistry and Physics*.
- Gündüz T., (1999). *Enstrümental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü 122-154-158.
- Haken. H. and Wolf H.C, *Atom ve Kuantum Fiziği Deneyle ve Teoriye Giriş*. Değişim Yayınları, 345–350.
- Hawley, G.G., (1987). *The Condensed Chemical Dictionary*. Van Norstrand Reinhold Company. New York.
- Hohenberg, P., Kohn W., (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **B136** 864.
- Jadrijević, M., Takač M., Topić D. V., (2004). FT-IR and NMR Spectroscopic Studies of Salicylic Acid Derivatives. *Acta Pharm.* **54**: 163-177.

- Jensen F., 1999, Introduction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York.
- Karabacak M., Çınar M., Kurt M., (2008). An Experimental And Theoretical Study of Molecular Structure And Vibrational Spectra of 2-Chloronicotinic Acid By Density Functional Theory And Ab İnitio Hartree–Fock Calculations. *J. Mol. Struct.*
- Karabacak M., Kurt M., (2009). The spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) and theoretical studies of 5-bromo-salicylic acid. *Journal of Molecular Structure* **919**: 215-222.
- Kecel, S., (2005). PRO-TYR, GLU-ASN ve ALA-GLN Dipeptidlerinin Konformasyon Analizi ve Ab-İnitio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keresztury G., Jalsovszky, G., (1971). “An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution”, *Journal of Molecular Structure*, **10**: issue 2, 304-305.
- Kohn W. and Sham L.J., (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140 A1133.
- Köse E. (2009). 5-Florosalisilik ve 5-Klorosalisilik Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon K. Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Kubo K., Watanabeb K., and Sakurai T., (2007). 9-(Bromoacetyl)anthracene Acta Chryst. Section **E 63**: Part 3, 1300.
- Kurt M., (2003). Bazı Metal(II) Benzimidazol Bileşiklerinin Yapılarının Kırmızı Altı Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması ve 1,2-Bis(4-Pyridyl) Ethane Molekülünün Titreşim Spektrumunun Teorik Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.

- Kurt M., (2008). Comparison Of Experimental and Density Functional Study On The Molecular Structure, İnfrared And Raman Spectra and Vibrational Assignments Of 6-Chloronicotinic Acid. *J. Mol. Struct.*, **874**: 159.
- Matsumoto, T., Sato, M. & Hirayama, S. (1974). The Photolysis of α -Haloketones II. The Intramolecular Reactions of 9- α -Bromopropionylantracene, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**: 1659.
- Morrison, R.T., Boyd, R.N., (1992). Organic Chemistry. New Jersey, USA: Prentice Hall International Inc.
- Nakamoto, K.,(1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136**: 864.
- Nogueira H. I. S., (1998).Surface-enhanced Raman Scatering (SERS) of 3-Aminosalicylc and 2-Mercaptonicotinic Acids in Silver Colloids *Spectrochimica Acta*, **54**. 1461-1470.
- Novak, B. H., Lash, T. D., (1998). Porphyrins with Exocyclic Rings. 11. Synthesis and Characterization of Phenanthroporphyrins, a New Class of Modified Porphyrin Chromophores, *J. Org. Chem.*, **63**: 3998-4010.
- Palancıgiller, B. (2012). 2-, 3-, ve 4- Aminobenzenusulfanamide Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Pulay P., (1969). Ab İnitio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory. *Mol. Phys.* **17**: 197-204.
- Pulay P., (1987). "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Met. İñ Q. Chem.", 11. Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Rauhut G. and Pulay P., (1995). Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, 99(10), 3094.
- Rastogi V. K., Rajpoot M. P., Sharma S. N., (1984). *Ind. J. Phys.* **58**: 163-176.

- Sharp, D.W.A., (1990). Dictionary of Chemistry, PenguinBooks, London, England.
- Silverstein M., Clayton Basseler G., Morill C., (2001). Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York.
- Smith C. B., (1999). Infrared Spectral Interpretation, CRC Press, New York.
- Socrates G., (1980). Infrared Characteristic Group Frequencies, New York, Wiley.
- Sundaraganesan N., Ilakiamani S., Saleem H., Wojciechowski P.M., Michalska D., (2005). FT-Raman and FT-IR Spectra Vibrational Assignments and Density Functional Studies of 5-bromo-2-nitropyridine *Spectrochim. Acta A* **61**: 2995-3001.
- Sundaraganesan N., Ilakiamani S., Joshua B.D., (2007). Comparison of Experimental And Ab Initio HF And DFT Vibrational Spectra of Benzimidazole. *Spectrochim. Acta* **A67**: 287-297.
- Sundaraganesan N., Joshua B. D., Meganathan C., Meenashi R., Cornard J. P., (2008). FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF and DFT calculations of 4-*N,N*-dimethylamino pyridine *Spectrochim. Acta Part A* **70**: 376–383.
- Swaminathan J., Ramalingam, M. Saleem H., Sethuraman V., Ameen M.T. N., (2009). FT-IR and FT-Raman vibrational assignment of 2-bromobenzoic acid with the help of ab initio and DFT calculations *Spectrochim. Acta Part, A* **74**: 1247.
- Tanaka, F., Mase, N., Barbas, C. F., (2004). III Design and Use of Fluorogenic Aldehydes for Monitoring the Progress of Aldehyde Transformations, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 3692–3693.
- Üstündağ, H.F., (2005). Histamin ve Serotonin (5-HT) Moleküllerinin Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Varsanyi G., (1974). Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Wiley, New York.

Whiffen , D. H., (1971).Spectroscopy , Second Edition, Longman London.

Wilson , E.B., Decius, J.C. and Cross, P. C., (1955). “Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra”, Mc Graw Hill, NewYork.

Woodward, L. A., (1972). Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

- **Adı** : Mustafa
- **Soyadı** : TÜLEK
- **Doğum yeri** : Ödemiş
- **Doğum tarihi** : 08.08.1987
- **Uyruğu** : T.C
- **Medeni Durumu** : Bekar

Öğrenim Durumu

- **Lise** : Ödemiş (Y.D.A) Lisesi, İzmir
- **Lisans** : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
- **Yüksek Lisans** : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar

Yabancı dil

- **İngilizce** : Orta Derece

Bilgisayar Programları

- Microsoft Office Programları
- Mathematica
- Mapple
- Gaussian 03-05-09

İletişim Bilgileri

- **Adres** : Yolüstü mah. No:206 Ödemiş/ İZMİR
- **E-posta** : mustafa-tulek@hotmail.com