

**2,6-DİFLORFENİLBORONİK ASİT ve  
2,3,6-TRİFLORFENİLBORONİK ASİT  
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ  
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Osman TANRIVERDİ  
DANIŞMAN  
Doç. Dr. Mehmet KARABACAK  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Nisan, 2013**

Bu tez çalışması AKÜ 11.FEN.BİL.09 nolu BAPK projesi ile desteklenmiştir

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2,6-DİFLORFENİLBORONİK ASİT ve  
2,3,6-TRİFLORFENİLBORONİK ASİT  
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE  
TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**Osman TANRIVERDİ**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Mehmet KARABACAK**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Nisan, 2013**

## ONAY SAYFASI

Osman TANRIVERDİ tarafından hazırlanan “2,6-DİFLORFENİLBORONİK ASİT ve 2,3,6-TRİFLORFENİLBORONİK ASİT MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca ...../...../..... 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

<b>Başkan</b>	:	İmza
	.	
<b>Üye</b>	:	İmza
	.	
<b>Üye</b>	:	İmza

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

.....  
Enstitü Müdürü  
(Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN)

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

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

- 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.**

**Gün/Ay/Yıl**

**İmza**

**Ad ve Soyadı**

Osman TANRIVERDİ

## ÖZET

2,6-DİFLOROFENİLBORONİK ASİT ve  
2,3,6-TRİFLOROFENİLBORONİK ASİT

MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE TEORİK VE  
DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Osman TANRIVERDİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

FİZİK Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

Bu çalışmada 2,6-Diflorofenilboronik asit ve 2,3,6-Triflorofenilboronik asit moleküllerinin yapısal özellikleri, titreşim ve elektronik geçişleri deneysel ve teorik yöntemlerle belirlendi. Bu moleküllerin infrared spektrumları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak Raman spektrumları da 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Bileşiklerin temel seviye geometrik yapıları, yoğunluk fonksiyonel teori(Density Functional Theory, DFT), B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. En kararlı yapı için titreşim frekansları hesaplandıktan sonra her bir moda ait indirgenmiş kütle, kuvvet sabiti, IR şiddeti ve Raman saçılma aktiviteleri gibi parametreler hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel çalışmaların yanında, titreşimlere ait işaretlemeler, Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekanikği (Scaled Quantum Mechanics, SQM) metodu ile hesaplanan Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution, TED) kullanılarak bulunup ve literatürde yer alan benzer moleküllerle karşılaştırıldı.

**2013, ix + 101 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** 2,6-Diflorofenilboronik asit, 2,3,6-Triflorofenilboronik asit, FT-IR, FT-Raman

## **ABSTRACT**

M.Sc Thesis

### **EXPERIMENTALY AND THEORETICALY INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 2,6 - DIFLUOROPHENYLBORONIC ACID AND 2,3,6 - TRIFLUOROPHENYLBORONIC ACID**

Osman TANRIVERDİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of PHYSİCS

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Mehmet KARABACAK

In this study, 2,6-Difluorophenylboronic acid and 2,3,6-Trifluorophenylboronic acid molecules, structural, vibrational and electronic transitions were determined by experimental and theoretical methods. Infrared spectra of the molecules in the range of 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System spectrometer Raman spectra FRA range of 50 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  106 / S spectrometer was recorded. The entry-level geometric structures of the compounds was optimized by using density functional theory B3LYP method and 6-311++G(d, p) basis set. After the calculation of the vibrational frequencies of the most stable structure of each mode reduced mass, force constants, some parameters such as the IR intensity and Raman scattering activities were calculated and compared with experimental data. Experimental studies as well as vibrations of the markings, Scaled Quantum Mechanics (SQM) is calculated by the method of Total Energy Distribution (TED) were compared using the molecules that are similar in the presence and in the literature.

**2013, ix + 101 pages**

**Key Words:** 2,6-Difluorophenylboronic acid, 2,3,6-Trifluorophenylboronic acid, FT-IR, FT-Raman

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve kişiliğiyle maddi manevi her trl desteği ve gvenini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet KARABACAK' a teşekkür eder sonsuz Őukranlarımı bir borç bilirim.

Ayrıca benim için hiçbir fedakrlıktan kaçınmayan ve bana değerli fikirleriyle öncül olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayhan USTA' ya teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili eşim Nurcan TANRIVERDİ ve aileme teşekkür ederim.

Osman TANRIVERDİ  
AFYONKARAHİSAR, 2013

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar 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.....	10
2.1.3. Raman Spektroskopisi.....	16
2.1.3.1. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi.....	16
2.1.3.2. Raman Spektrumu.....	19
2.1.3.3. Normal Raman Piklerinin Şiddeti.....	19
2.2. Moleküler Titreşim.....	21
2.2.1. Temel Titreşimler.....	21
2.2.2. Grup Frekansları.....	22
2.5.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler.....	24
2.3. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri.....	26
2.3.1. Gerilme Titreşimi.....	26
2.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri.....	26
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
2.5.2.1. Schrödinger Denklemi.....	31
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 ).....	41
2.5.3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	44



2.5.4. LCAO/MO Metodu.....	45
2.5.5. Atomik orbitaller (AO) .....	48
2.5.5.1.Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO).....	48
2.5.5.2.Gaussian Tipi Atomik Orbitaller.....	48
2.5.6. Temel Setler .....	52
2.6. Geometrik Optimizasyon .....	55
2.6.1. Minimizasyon İşlemleri .....	55
2.6.2. Steepest Descent Yöntemi .....	56
2.6.3. Gradyent Yöntemi.....	56
2.6.4. Powel Yöntemi.....	56
2.6.5. Newton-Raphson Yöntemi.....	56
2.6.6. Gradyent Metodu (Kuvvet Metodu) .....	57
2.7. Gaussian 03 ve Gaussian Wiew Programları.....	60
3. MATERYAL ve METOT .....	61
3.1. Deneysel çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....	61
3.1.1. Infrared Spektrometresi.....	61
3.1.1.1. Infrared Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar.....	63
3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi .....	64
3.1.3. Raman Spektroskopisi .....	66
3.1.3.1. Raman Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar .....	67
3.2. Teorik çalışmada Kullanılan Teknikler.....	68
3.2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF) .....	68
3.2.2. Toplam Enerji Dağılımları (TED).....	70
3.2.3. SQM Metodu .....	72
4. BULGULAR .....	74
4.1. Deneysel Çalışmalar .....	74
4.2. 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA Moleküllerinin Geometrik Yapıları.....	74
4.3.2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA Moleküllerinin Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeleri.	82
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	97
6. KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ .....	101

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$\lambda$	Dalga Boyu
A	Soğurganlık
T	Geçirgenlik
$\mu$	Dipol Moment
$\psi$	Dalga Fonksiyonu
$\nu$	Gerilme Titreşimi
$\delta$	Düzlem İçi Bükülme
$\delta_s$	Makaslanma Titreşimi
$\rho_r$	Sallanma Titreşimi
w	Dalgalanma Titreşimi
t	Kıvrırma Titreşimi
$\tau$	Burulma Titreşimi
$\gamma$	Düzlem Dışı Bükülme Titreşimi

### Kısaltmalar

---

2,3-DFPBA	2,3-Diflorfenilboronik asit
2,3,6-TFPBA	2,3,6-Triflorfenilboronik asit
HF	Hartree-Fock
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
FT-Raman	Raman Spektroskopisi
SQM	Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekaniği
TED	Toplam Enerji Dağılımı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Boronik Asit Molekülü .....	1
Şekil 2.1 İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri .....	7
Şekil 2.2 % Geçirgenlik ve Soğurma Türünde Kaydedilmiş Spektrum Örnekleri .....	8
Şekil 2.3. Elektrik dipol momentini .....	10
Şekil 2.4 İki Atomlu Bir Molekülün Potansiyel Enerji Değişim Eğrisi.....	13
Şekil 2.5 İki Atomlu Bir Molekülün Titreşim-Dönme Enerji Seviyeleri .....	14
Şekil 2.6 HCl'nin IR Spektrumu.....	15
Şekil 2.7 Stokes ve Anti-Stokes Türü Raman Saçılması .....	18
Şekil 2.8 Raman Saçılması.....	19
Şekil 2.9 Moleküler Gerilme Titreşimleri.....	26
Şekil 2.10 Açık Bükülme Titreşim Türleri .....	28
Şekil 2.11. Düzlemsiz Açık Bükülme Titreşimi .....	29
Şekil 2.12 Polarize p ve d Kabukları.....	51
Şekil 2.13 Temel Setlerin İsimlendirilmesi.....	53
Şekil 2. 14 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü .....	53
Şekil 2. 15. H ve C için 6-31G* temel setindeki veriler .....	54
Şekil 2. 16. Temel Setler ve Doğrulukları Arasındaki İlişki Diyagramı.....	55
Şekil 2.17. Elektronik Enerjinin Atomlar Arasındaki Mesafeye Bağlılığı .....	58
Şekil 2.18. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri .....	59
Şekil 3.1. Infrared Spektrofotometresinin Şematik Gösterimi.....	63
Şekil 3.2. Michelson İnterferometresinin Şematik Gösterimi.....	65
Şekil 3.3. Raman Spektroskopisinin Şematik Gösterimi .....	67
Şekil 3.4. Enerjinin Yakınması ile İşlem Sayısı Arasındaki İlişki.....	70
Şekil 4.1.a,b,c 2,6-DFPBA Molekülü İçin Üç Farklı İzomer .....	75
Şekil 4.2.a,b,c,d 2,3,6-TFPBA Molekülü İçin Dört Farklı İzomer .....	76
Şekil 4.3. 2,6-DFPBA Molekülü İçin Cis-Cis ve Trans-Cis Enerji Taramaları.....	77
Şekil 4.4. 2,3,6-TFPBA Molekülü İçin Cis-Trans ve Trans-Cis Enerji Taramaları .....	77

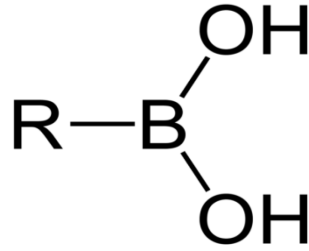
<b>Şekil 4.5.</b> 2,6-DFPBA Molekülünün Deneysel FT-IR ve FT-Raman Spektrumları.....	86
<b>Şekil 4.6.</b> 2,3,6-TFPBA Molekülünün Deneysel FT-IR ve FT-Raman Spektrumları .....	87
<b>Şekil 4.7.</b> 2,6-DFPBA Molekülünün Teorik FT-IR ve FT-Raman Spektrumları .....	88
<b>Şekil 4.8.</b> 2,3,6-TFPBA Molekülünün Teorik FT-IR ve FT-Raman Spektrumları .....	89
<b>Şekil 4.9.</b> 2,6-DFPBA Molekülünün IR ve Raman Korelasyon Grafiği.....	94
<b>Şekil 4.10.</b> 2,3,6-TFPBA Molekülünün IR ve Raman Korelasyon Grafiği .....	95

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 2.1.</b> Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri .....	4
<b>Tablo 2.2</b> Infrared Spektral Bölge .....	9
<b>Tablo 2.3</b> Grup Frekansları .....	35
<b>Tablo 2.4.</b> Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı .....	49
<b>Tablo 4.1.</b> 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA moleküllerinin farklı izomerler için hesaplanmış enerjileri ve enerji farkları. ....	96
<b>Tablo 4.2.</b> 2,6-DFPBA Molekülünün Geometrik Parametreleri ve Deneysel Verilerle Karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir. ....	98
<b>Tablo 4.3.</b> 2,3,6-TFPBA Molekülünün Geometrik Parametreleri ve Deneysel Verilerle Karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir. ....	98
<b>Tablo 4.4.</b> 2,6-DFPBA molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR ve Raman şiddetleri, Raman saçılma aktiviteleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri .....	107
<b>Tablo 4.5.</b> 2,3,6-TFPBA molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR ve Raman şiddetleri, Raman saçılma aktiviteleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri .....	109

## 1. GİRİŞ

Bor, ametal sınıfında B sembolü ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Bor ve türevleri metal biliminde, analitik kimyada, tıpta ve biyolojide uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, Bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Bor, modern olarak, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir (İnt. Kyn.1). Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Elemental bor doğada bulunmaz. Endüstride yüksek saflıkta bor zorlukla elde edilebilir çünkü bor, karbon ve başka elementlerle bileşikler oluşturur.



Şekil 1.1. Boronik Asit Molekülü

Borun atom ağırlığı  $10.811 \pm 0.005$  g/mol, kaynama noktası  $2500^\circ\text{C}$ , erime noktası  $2200^\circ\text{C}$  dir ve hekzagonal bir kristal yapıya sahiptir. Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve asit borik; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyaları, cam elyafı ve kâğıt sanayinde kullanılmaktadır. Savunma sanayiinde 'Boron Carbide' bileşeninin olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Tarımda ise bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Sağlıkta ise dikkate değer kullanım

alanları vardır. BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

Birçok deneysel ve teorik çalışmada boronik asit ve türevlerinin yapısı açıklanmaya çalışılmıştır. Kobera ve arkadaşları katı boronik asit ve organobor bileşiklerini NMR spektroskopisiyle incelemiştir (Kobera *et al.* 2011). Valiakhmetova ve arkadaşları metil boronik asit ve onun asilik esterlerinin konformasyonel yaklaşımlarını RHF/6-31G (d) ve 2/6-31G kullanarak incelemiştir (Valiakhmetova *et al.* 2010). Kurt ve arkadaşları katı haldeki 3,4-Diklorofenilboronik asitin infrared (FT-IR) ve Raman (FT-Raman) spektrumlarını sırasıyla 400 -4000  $\text{cm}^{-1}$  ve 5 -3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında deneysel tekniklerle incelemiş ve ab-initio Hartree-Fock (HF) ve DFT hesaplama metotlarıyla çalışmışlardır (Kurt *et al.* 2008). Alver ve Parlak 2,6 dimetoksifenilboronik asit molekülünün katı ve sıvı fazda, 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığında FT-IR ve Raman kullanarak, NMR ve XRD spektroskopik metotlara deneysel ve teorik olarak çalışmışlardır. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimum optimize geometrik yapılar 6-31++G(d,p) temel setle birlikte Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) hibrit DFT metodu ile araştırmışlardır. Deneysel ve teorik verileri karşılaştırdıklarında memnun edici sonuçlar elde etmişlerdir (Alver *et al.* 2010). Katı fazdaki 3- ve 4-piridinboronik asit moleküllerini (p3 ve p4), FT-IR ve Raman spektrumlarını deneysel ve teorik olarak inceleyen Kurt ve arkadaşları p3 ve p4 moleküllerini yapı ve spektroskopik analizlerini Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) kullanarak hesaplamışlardır. Hem p3 hem de p4 molekülünün en kararlı yapısını 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel set programlarını kullanarak ortaya çıkarmıştır. Son olarak, geometrik parametreleri, IR ve Raman bant ve yoğunluklarını moleküllerinin deneysel verileriyle karşılaştırmıştır (Kurt *et al.* 2007).

Literatürde boronik asit türevleri ile ilgili çalışmalardan biri de Metilboronik asitin olduğu çalışmadır. Katı fazdaki MBA'nın IR ve Raman spektrumlarını sırasıyla 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  ve 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde kaydedip molekülün yapısını optimize ettik ve karakter yapıları 6-311++G(d,p) temel set yardımıyla Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT) metodu kullanılarak belirlendi. En kararlı yapı için titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel verilerle karşılaştırıldığında benzerlikler görüldü.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları kaydedildi ve kimyasal değişimleri

Bağımsız Atomik Orbital Ölçüm (Gauge Independent Atomic Orbital, GIAO ) metodu kullanılarak hesaplandı. Molekülün Ultraviyole görünür bölge spektrumu (UV-visible) 200-400 nm dalgaboyu aralığında kaydedildi ve elektronik geçişler HOMO-LUMO enerjileri hesaplandı. Geometrik parametrelerin, mevcut deneysel verilerle karşılaştırıldı ve uygunluk gözlemlendi (Sundaraganesan *et al.* 2012).

Boronik asit türevlerinin, literatürde, titreşim spektroskopisiyle pek çok çalışma olmasına rağmen 2,6-Diflorofenilboronik asit (2,6-DFPBA) ve 2,3,6-Triflorofenilboronik asit (2,3,6-TFPBA) molekülleriyle ilgili olarak titreşim yada elektronik geçişleri hakkında deneysel ve teorik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada 2,6-Diflorofenilboronik asit ve 2,3,6-Triflorofenilboronik asit moleküllerinin yapısal özellikleri, titreşim ve elektronik geçişleri deneysel ve teorik yöntemlerle belirlendi. Bu moleküllerin Infrared spektrumları  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi kullanılarak Raman spektrumları da  $50-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında FRA 106/S spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Bileşiklerin temel seviye geometrik yapıları, yoğunluk fonksiyonel teori, B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edildi. En kararlı yapı için titreşim frekansları hesaplandıktan sonra her bir moda ait indirgenmiş kütle, kuvvet sabiti, IR şiddeti ve Raman saçılma aktiviteleri gibi parametreler hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel çalışmaların yanında, titreşimlere ait işaretlemeler, Ölçeklendirilmiş Kuantum Mekaniği (Scaled Quantum Mechanics, SQM) metodu ile hesaplanan Toplam Enerji Dağılımı (Total Energy Distribution, TED) kullanılarak bulunacak ve literatürde yer alan benzer moleküllerle karşılaştırıldı. Böylece 2,6-Diflorofenilboronic asit ve 2,3,6-Triflorofenilboronic asit moleküllerinin yapısal ve spektroskopik karakterizasyonu ilk olarak literatüre kazandırılacaktır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

#### 2.1.1. Molekül Titreşimleri

Molekül, iki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen kurmaları ile oluşur. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığını incelemek için en iyi yöntem moleküler spektroskopidir. Molekül titreşim spektroskopisi, moleküllerin yapısının tayininde kullanılır. Elektromanyetik dalgayla maddenin etkileşmesini inceler (Woodward 1972). Bu incelemenin sonucunda moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları ile aralarındaki etkileşmeler hakkında birçok bilgiyi elde edebiliriz. Numune molekülleri elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde başlangıçtaki enerjisi, elektromanyetik dalgayı soğurması veya salmasıyla değişir. Soğurulan veya salınan 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 ).

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır (Tablo 2.1) (Chang 1971).

**Tablo 2.1.** Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

Bölge	Dalga Boyu ( $\lambda$ )	Frekans (Hz)	Spektroskopisi
Radyo Dalgaları	$10^3 \text{ m} - 10^{-3} \text{ m}$	$10^5 - 10^{11}$	NMR ve NQR
Mikrodalga	$10^{-3} \text{ m} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$10^{11} - 10^{13}$	ESR ve Moleküler Dönme
Infrared	$3 \cdot 10^{-5} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$10^{13} - 10^{15}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Mor Ötesi-Görünür	$7 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$10^{15} - 10^{17}$	Dış Kabuk Elektronik Geçişleri
$\chi$ Işınları	$4 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	$10^{11} - 10^{13}$	İç Kabuk Elektronik Geçişleri
$\gamma$ Işınları	$7 \cdot 10^{-9} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-12} \text{ m}$	$10^{17} - 10^{20}$	Nükleer Geçişler

*Radyo Dalgaları Bölgesi:* Elektron veya çekirdeğinin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgede gözlenir. Bu bölge Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrumlarını içerir.

*Mikrodalga Bölgesi:* Molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin gözlemlendiği mikrodalga bölgesinde ayrıca sistemde çiftlenmemiş elektron varsa sistemin manyetik özelliklerindeki değişimlerde incelenir.

*Infrared Bölgesi:* Molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede gözlemlenir.

*Görünür ve Mor ötesi Bölgesi:* Bu bölgedeki spektroskopi türü, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişini inceler.

*$\chi$  – Işınları Bölgesi:* Atom ve moleküllerde iç orbitaldeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişler bu bölgede gözlemlenir.

*$\gamma$  – Işınları Bölgesi:* Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin izlendiği bu bölgede çekirdek, uyarılmış seviyede çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel enerji seviyesine geri döner. Ayrıca bu geçişin enerjisi oldukça yüksektir.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir (Whiffen 1971). Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born – Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji;

$$E_{\text{Toplam}} = E_{\text{Titreşim}} + E_{\text{Dönme}} + E_{\text{Elektronik}} \quad (2.1)$$

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

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{Toplam} = \Delta E_{Titreşim} + \Delta E_{Dönme} + \Delta E_{Elektronik} \quad (2.2)$$

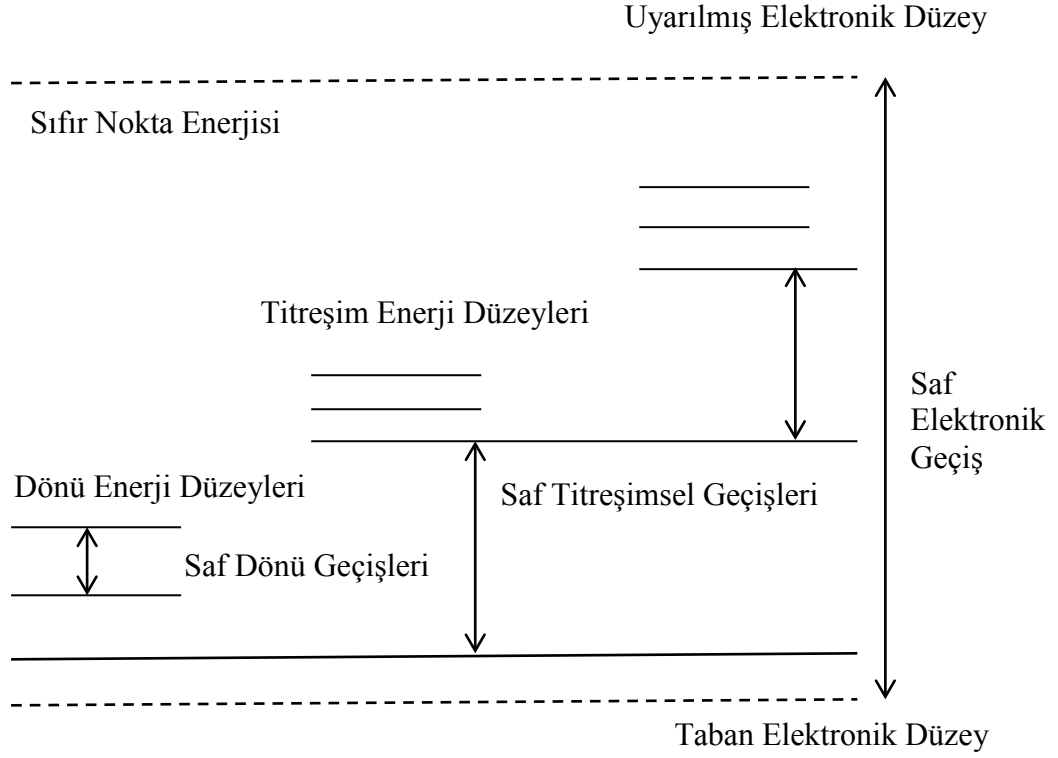
Şeklinde verilir. Bu enerjilerin birbirleri arasındaki ilişki ise;

$$\Delta E_{Elektronik} = \Delta E_{Titreşim} \cdot 10^3 = \Delta E_{Dönme} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

Şeklinde ifade edilir (Banwell 1983).

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1 $\mu$ m dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga Spektroskopisi ve Uzak Infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler 100 $\mu$ m-1 $\mu$ m dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bantları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir.

İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1' de verilmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenebilir (Nakamoto 1997).



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

### 2.1.2. Infrared Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. IR spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR ışıması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler.

IR ışınları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden  $1300-10 \text{ cm}^{-1}$  ve dalga boyu cinsinden  $0,78-100 \text{ }\mu\text{m}$  olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Düşük frekansları mikrodalgalarla, yüksek frekansları görünür bölge ile örtüşür. IR spektrum bölgeleri genel olarak dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) ya da dalga boyu ( $\lambda$ ) ile gösterilir. Dalga sayısı; birim uzunlukta sığışan dalgaların sayısını temsil etmekte olup, IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan bir ilişki içerisindedir. Dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişki;

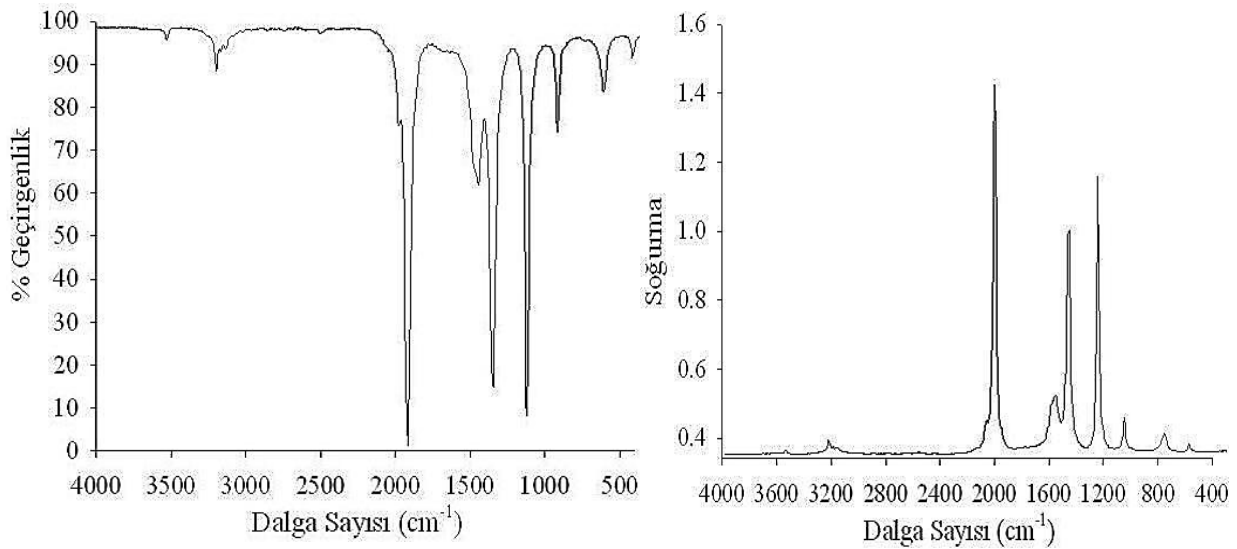
$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} 10^4 \quad (2.4)$$

şeklindedir.

IR absorpsiyon verileri, x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı, y eksenini % Geçirgenlik, T, örneğe gelen ışığın şiddetinin ( $I_0$ ) örnekten geçen ışığın şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A, ise % geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

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

%geçirgenlik ölçekli spektrumlar şiddetli ve zayıf bantlar arasında %0-%100 karşılaştırması yaparak net bir belirleme sağlarken, soğurma bölgesi sıfırdan başlayıp sonsuza uzandığı için netlik azalmaktadır. IR spektrumlarında dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise aynı örnek için farklı spektrum profillerinin elde edilmesidir. Bu farklılıklar dalga sayısı ekseninde değil de şiddetler bakımından ortaya çıkmaktadır ve bu durumun spektrumlar alınırken kontrol edilmesi gerekir (Bardak 2005).



**Şekil 2.2** % Geçirgenlik ve Soğurma Türünde Kaydedilmiş Spektrum Örnekleri

IR spektroskopisi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir (Atkins 1985). Molekül u

frekanslı bir ışın soğurduğunda molekülün  $\bar{\mu}$  elektriksel dipol moment (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim spektrumun infrared bölgesine düşer. IR spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir:

*Yakın Infrared:* Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV spektrometre aletleri ile çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir.

*Orta Infrared:* Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği, en önemli olan ve en çok kullanılan bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denilince akla bu bölge gelir. Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

*Uzak Infrared:* Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Optik materyallerin ve kaynakların özelliklerini incelemeye, ağır atomlar içeren organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır.

**Tablo 2.2** Infrared Spektral Bölge

Bölge	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	V (Hz)	Enerji (E)
YAKIN IR	0,78 - 2,5	12800 - 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$	10-37 Kkal/mol
ORTA IR	2,5 - 50	4000 - 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{14}$	1 - 10 Kkal/mol
UZAK IR	50 - 10000	200 - 10	$6 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{14}$	0,1 - 1 Kkal/mol

### 2.1.2.1. Infrared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu

Moleküllerde titreşim ve dönme olaylarının açıklanmasına dair ilk yaklaşıklık, iki atomlu moleküller ele alınarak titreşimlerin harmonik osilatör gibi, dönme hareketlerinin de katı döneç gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

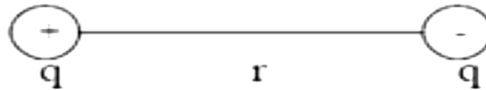
$$E_{tit} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.6)$$

olarak verilir.

Bir moleküle ait bir titreşimin IR spektrumunda gözlenebilmesi için molekülün elektrik dipol momentinde bir değişim olması şarttır. Aksi halde IR aktif değildir.

*Elektrik Dipol Moment;*

Birbirine eşit fakat zıt işaretli olan ve aralarında bir mesafe bulunan iki yük, bir elektrik dipol momentini oluşturur (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Elektrik dipol momentini

Buna göre, HCl gibi zıt işaretli iki yüke sahip atomlardan oluşmuş moleküllerin elektrik dipol momentini gibi davrandığını söyleyebiliriz. Bu durumda elektrik dipol moment, bir molekülün yük asimetrisinin ölçüsü olacaktır ve böylece, atomlar arası uzaklık olan  $r$  değiştiğinde molekülün dipol momentini de değişecektir. Tanım olarak, elektrik dipol vektörü  $\vec{\mu}$  veya  $\mu$  olarak yazılır.

$$\vec{\mu} = q\vec{r} = qr\hat{u}_r \quad (2.7)$$

şeklindedir. Burada  $q$ , elektrik yükü,  $\vec{r}$ , yükler arasındaki bağıl uzaklık vektörü ve  $\hat{u}_r$  de bu mesafe boyunca birim vektörü göstermektedir. Bir moleküldeki atomlar arasındaki uzaklık değiştikçe, elektrik dipol momentini de değiştirir. Dipol momentinin değişmesi ise infrared spektrumun gözlenmesine neden olur. Yani;

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

olduğu durumda, infrared ışınım, madde tarafından soğurulur.

Bir moleküle ait elektrik dipol momentinin geçiş integrali şu şekilde verilir;

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

$\psi_n$  ve  $\psi_m$  sırasıyla uyarılmış ve taban durum titreşim dalga fonksiyonlarıdır.  $\vec{\mu}$  ise elektrik dipol momentidir. Eğer bir molekül başlangıçta bir dipol momentine sahipse, elektrik dipol momentini molekülü oluşturan atomlar arası bağ uzunluğunun uzayıp kısılmasıyla değişir ve şöyle verilir;

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

$\mu_0$  : Daimi elektrik dipol moment,  $q = r - r_e$ , ( $r_e$  : Denge konumundaki bağ uzunluğu)

(2.10) ifadesinin ilk iki teriminden sonrasını ihmal edip (2.9) denkleminde yerine yazarsak;

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \left[ \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \right] \psi_m dr$$

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)q \psi_m dr \quad (2.11)$$

Buradan anlaşılacağı üzere molekülün daimi bir dipol momente sahip olması da onun IR aktif olmasına yetmez. Titreşim halinde bu dipol momentinin bileşenlerinin en az birinde mutlaka



değişim olmalıdır. Basit harmonik osilatör için seçim kuralı  $\Delta\vartheta = \pm 1$  dir. Oda sıcaklığında iki atomlu moleküller için uyarılmış seviye sayısı, taban durumda olanların sayısından daha azdır. Bu yüzden IR spektrumlarının soğurulmalar şeklinde olması ve spektrumda tek bir çizgi görünmesi beklenir. Ancak bu oldukça zor bir durumdur. Tek bir çizgi yerine bantlar şeklinde ortaya çıkar.

Bu durumu açıklamak için yapılan ihmallerin sınırları biraz daraltılarak (2.10) denklemindeki üçüncü terim de hesaba katılırsa;

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

şeklinde bir integralin daha göz önünde tutulması gerektiği anlaşılır. Bu terimin dâhil edilmesi ile  $\Delta\vartheta = \pm 1, \pm 2, \dots$  geçişleri olur. Bununla beraber daha büyük mertebeden terimlerin katkısı oldukça azdır. Burada mümkün olduğu düşünülen  $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 2$  ve  $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 3$  geçişleri matematiksel olarak mümkün olmakla beraber  $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 1$  geçişleri bunlardan daha baskındır.

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranmazlar.  $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 2$  ve  $\Delta\vartheta = 0 \rightarrow 3$  geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmaların bir sonucu olduğu düşünülebilir.

Bir basit harmonik osilatör için potansiyel ifadesi;

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

şeklinde verilirken iki atomlu molekülü en iyi tanımlayabilen bir ifade olan Morse potansiyeli;

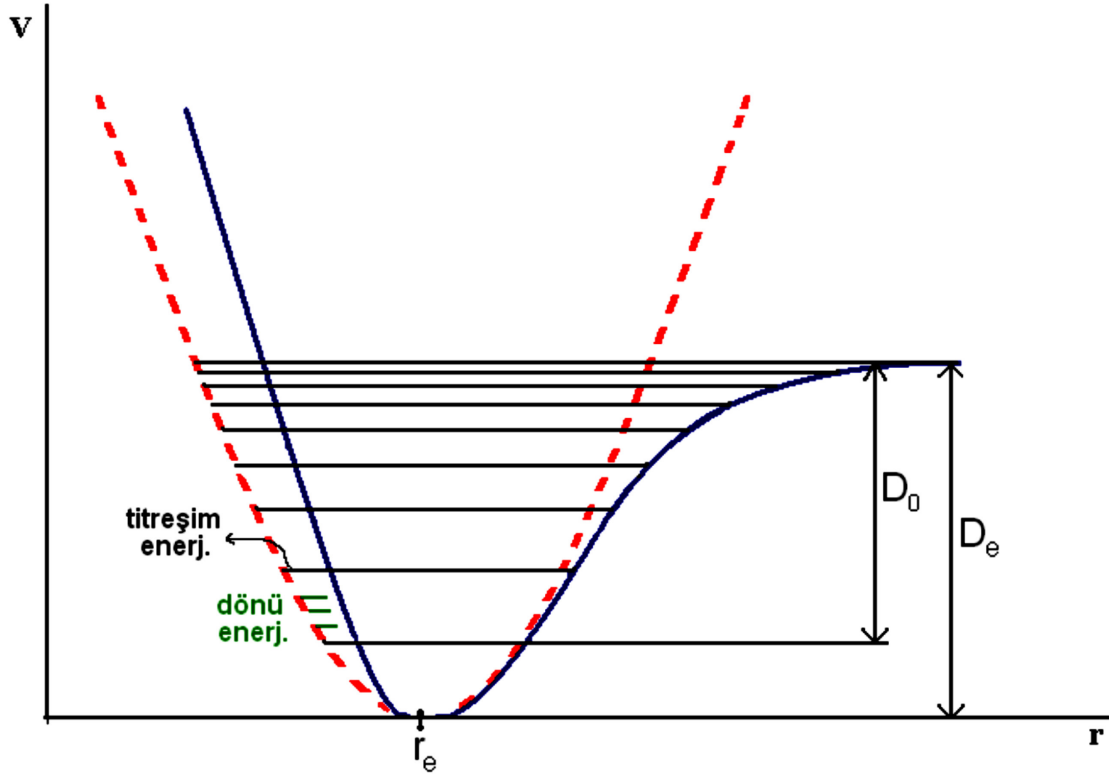
$$V_{(r)} = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (2.14)$$

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

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

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

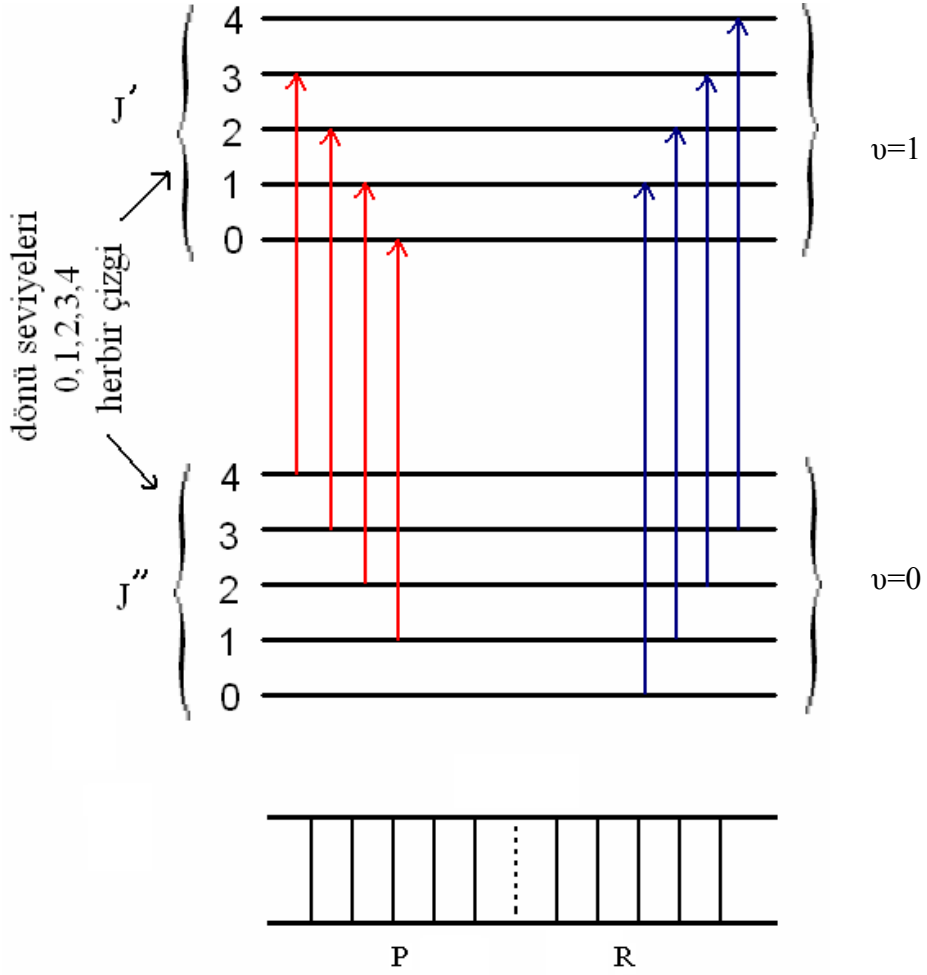
Şekil 2.4'ten de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek mümkün değildir. Yani titreşim geçiş çizgilerine incelikle bakılacak olursa dönme çizgilerini bulundurduğu görülür. Şekil 2.5'te titreşim geçişleri arasında bulunan dönme seviyeleri ve iki titreşim seviyesi arasındaki geçişler görülmektedir. Titreşim spektrumlarını dönme seviyeleri göz önüne alınmaksızın bir çizgi halinde alabilmemize rağmen daha çok bantlar şeklinde tarif etmemiz doğru olur (Bardak 2005).



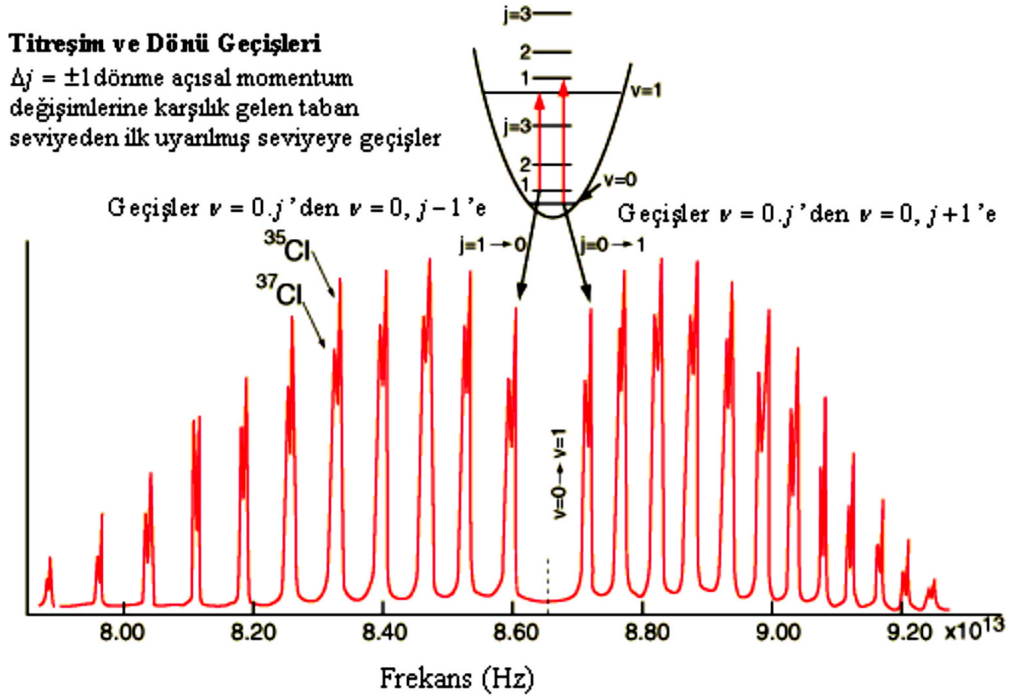
Şekil 2.4 İki Atomlu Bir Molekülün Potansiyel Enerji Değişim Eğrisi.

Yukarıda da belirtildiği gibi titreşim seviyeleri arasındaki geçişler  $\Delta v = \pm 1$  kuantize durumları almakla birlikte dönme enerji seviyelerinin kuantum sayısı  $J$  olmak üzere  $J$

değerleri için de  $\Delta J = \pm 1$  geçişleri olabilir. Yani  $\Delta v = \pm 1$  iken  $J$  değerleri, aynı da kalabilir  $J \rightarrow J + 1$  ve  $J \rightarrow J - 1$  durumlarını da alabilir. Şekil 2.6 da HCl molekülü için bu geçişlere ait bir spektral gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2.5 İki Atomlu Bir Molekülün Titreşim-Dönme Enerji Seviyeleri



Şekil 2.6 HCl'nin IR Spektrumu

Şekil 2.6 da görülmekte olan belirli bir temel titreşim frekansına karşılık gelen bir pik aslında tüm geçişlerin bir toplamı halindedir. Titreşim ve dönme geçişleri tümünde  $\nu = 0 \rightarrow 1$  olmak üzere dönme geçişlerinin farklılığına bağlı olarak üç bölüme ayrılabilir.

$J \rightarrow J - 1$  durumlarının bulunduğu P bölgesi

$J \rightarrow J + 1$  durumlarının bulunduğu R bölgesi

$J$  değerlerinin değişmediği Q bölgesi

P bölgesi çizgileri; Q bölgesinin düşük enerji kenarı, R bölgesi de yüksek enerji kenarıdır. Q bölgesinde ise çizgiler gözlenmez çünkü bu bölgede geçişler yasaktır. Çizgilerin şiddeti HCl molekülünün ışınımına maruz kaldığı esnadaki yerine ve ışın ile HCl moleküllerinin etkileşmesine ve dönme durumlarının denge popülasyonuna bağlıdır.

Burada gösterilen tek bir titreşime karşılık gelen IR spektrumunda gözlenen tek bir piktir. N atomlu bir molekül için  $3N-6$  temel titreşim frekansı bulunmaktadır. Her bir titreşim kendini

özel bir pikle ortaya koyar. Bununla beraber, spektrumda gözlenen pik sayısı daha fazla ve işaretlenebilir pik sayısı da daha az olabilir. Bir moleküle ait titreşim modlarından IR aktif olan titreşimler IR spektrometrelerle, Raman aktif olan titreşimler Raman spektrometrelerle kaydedilir.

### **2.1.3. Raman Spektroskopisi**

#### **2.1.3.1. Raman Spektroskopisi ve Çalışma İlkesi**

Raman spektroskopisi, Infrared (IR) spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Buna göre bir grubun Raman kaymasının (pikinin) enerjisi, o grubun IR absorpsiyon bandının pikinin enerjisine eşittir. Ancak, söz konusu grubun Raman ve IR aktif olması gerekir. Her grup Raman ve IR aktif değildir. Başka bir deyimle bir maddenin Raman ve IR spektrumlarının aynı ve farklı frekansta olan pikler vardır. Bundan başka aynı frekansta olan piklerinin şiddetleri de birbirinden farklı olabilir. IR spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde, Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur (Gündüz 2002).

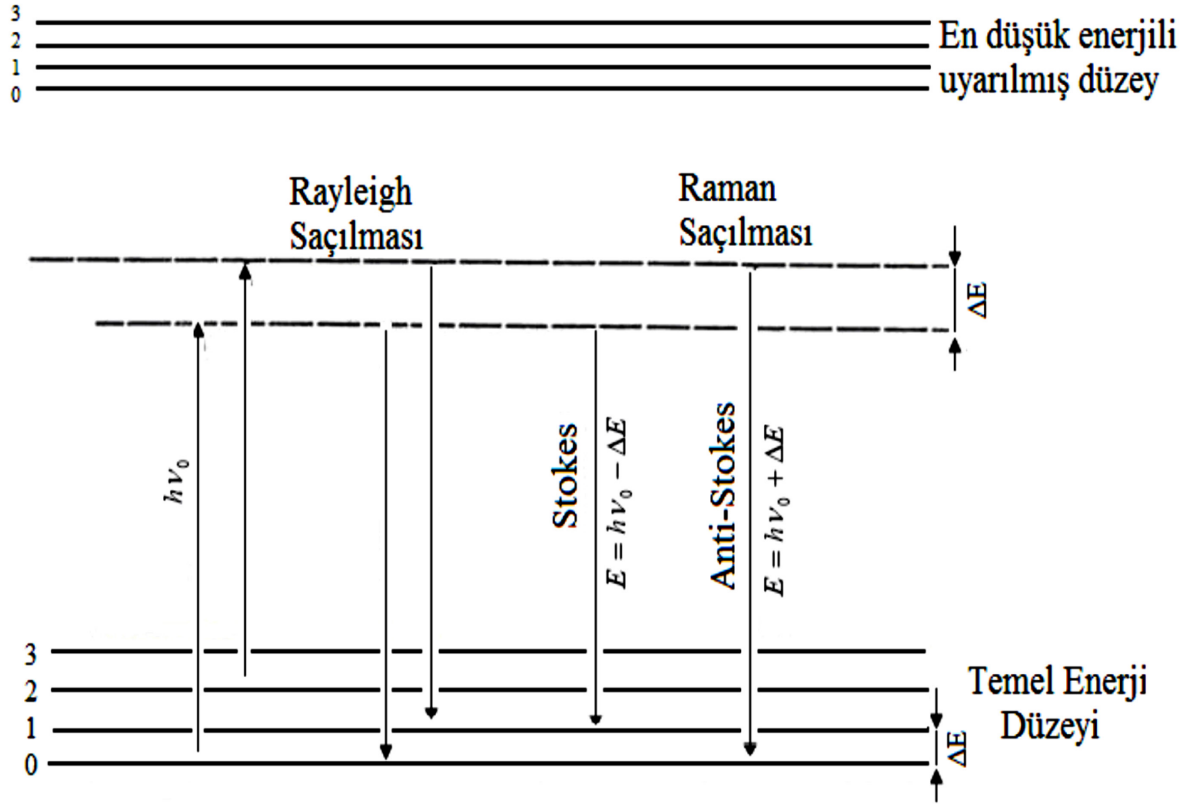
Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman*

*Kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir (İnt. Kyn. 2).

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

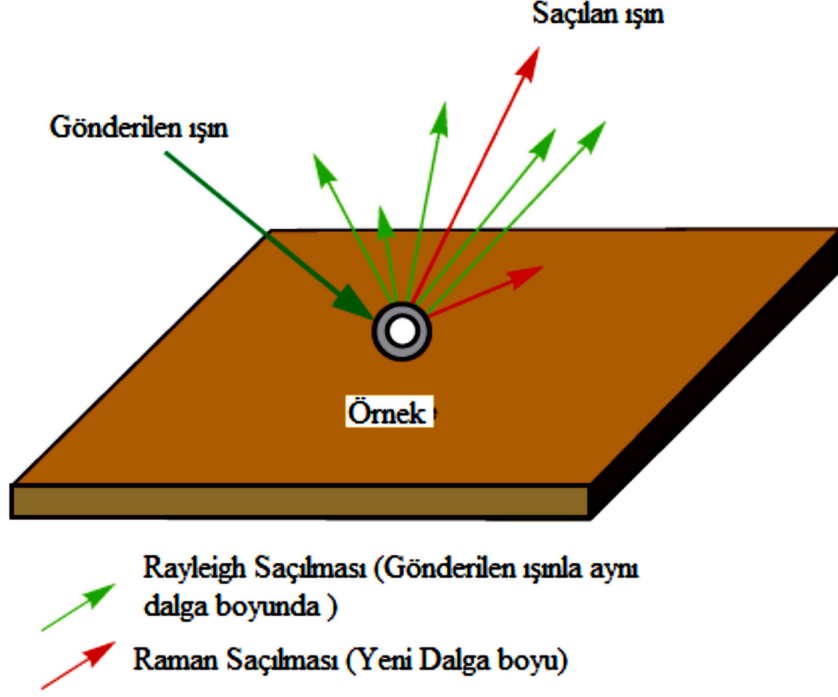
Şekil 2.13'te Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi ve Şekil 2.14'te Raman saçılmasının prensibi görülmektedir.  $h\nu_0$  enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif  $\Delta\nu$  değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif  $\Delta\nu$  değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak  $\Delta\nu$  değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.



Sekil 2.7 Stokes ve Anti-Stokes Türü Raman Saçılması

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.



Şekil 2.8 Raman Saçılması

### 2.1.3.2.Raman Spektrumu

Bir Raman spektrumu, Raman saçılım ışınım şiddetinin onun başlangıç ışınımının frekansı ile olan farkının fonksiyonu olarak çizilir. Bu fark *Raman Kayması* olarak tanımlanır. Bir fark değeri olduğundan Raman kayması gönderilen ışının frekansından bağımsızdır. Dolayısıyla sadece Stokes bölgesi kullanılır (anti-Stokes spektrumu da aynı şekli verir ancak şiddeti çok daha düşüktür).

### 2.1.3.3.Normal Raman Piklerinin Şiddeti

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamanın ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz.



Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır. Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntem *Rezonans Raman Spektroskopisi* (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,1M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, Rezonans Raman Spektroskopisi ile  $10^{-6}$  M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü Rezonans Raman Spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman Spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir (İnt. Kyn. 3).

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, *Koherent anti-Stokes Raman Spektroskopisi* (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri artırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

## 2.2. Moleküler Titreşim

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedir. Özel bir titreşim frekansına eşit bir frekansta bir IR radyasyonu molekül üzerine düşerse radyasyon molekül tarafından soğurulur ve bu soğurulmaların her biri spektrumda bir pik olarak belirir. Bu piklerin oluşmasını sağlayan soğurulmalar, ancak seçim kuralları içinde gerçekleşebilir.

### 2.2.1. Temel Titreşimler

Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete, yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Çok atomlu bir molekül de N tane atom için toplam 3N serbestlik derecesi vardır. Bununla birlikte, her molekülde tüm atomların aynı yönde hareket yapmasına karşılık gelen üç mod vardır. Serbestlik derecelerinden 3'ü molekülün tüm atomlarının aynı yönelime sahip olmasına karşılık gelir ve buna ek olarak 3'ü de molekülün tüm atomlarının aynı dönme yönelime karşılık gelir. Bu yüzden lineer olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısı 3N-6'dır. Lineer moleküller ise 3N-5 temel titreşime sahiptir. Çünkü molekülün dönme hareketinin tanımlanmasında sadece 2 serbestlik derecesi kullanılır (Wilson *et al.* 1955).

3N-6 ya da 3N-5 temel titreşimlerin (bunlar titreşimin normal modları olarak da adlandırılır) molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilenleri IR aktif ve molekülde kutuplanabilirlik değişimleri verenler de Raman aktif modlardır. Doğal olarak bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktiftirler. Genellikle gözlenen soğurulma bandlarının toplam sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bunun sebebi bazı bandların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın, hareketin birden fazla moduna karşılık gelebilmesidir. Bu durumda bant dejenerasyonunun olduğu söylenir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bantlar birinci titreşim düzeyinden kaynaklanan  $\nu = 0 \rightarrow 1$  geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel *titreşim frekansı* denir. Temel titreşim bantları yanında, üst ton, birleşim ve fark bantları ortaya çıkar.

Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2 $\nu$ ,3 $\nu$ ) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bantları oluşur. Bu bantların şiddeti, temel titreşim bantlarına göre oldukça zayıftır.

Bunların yanında temel titreşim frekanslarına karşılık gelmeyecek yerlerde de ilave bantlar gözlenir. Bu ilave bantlar üst tonların ortaya çıkmasından, temel frekansların örtüşmelerinden ve ayrışmalardan iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşmelerden ve temel titreşim frekansları ve üst ton yada kombinasyon bantları arasındaki etkileşmelerden (*Fermi rezonansı*) kaynaklanmaktadır. Kombinasyonlar ve karışımların arındırılmasıyla her bir molekül için kendine özgü bir IR spektrumu elde edilir. IR spektrumunda gözlenen her bir pik moleküle ait titreşim modlarından birisine karşılık gelir (Banwell 1983).

### 2.2.2. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CN<sub>2</sub> gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir. Harmonik titreşicinin frekansı,

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

ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$  : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü

bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3’ te verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Nakamoto 1997). Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400–700 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

**Tablo 2.3** Grup Frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962–2872
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926–2853
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200–2000
-C≡O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800–1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH <sub>3</sub> 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 açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

### 2.5.1. Grup Frekanslarına Etkiyen Faktörler

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

**Molekül İçi Etkiler:** Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

***Titreşimsel Çiftlenim (Coupling)*** : Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak  $1871\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap  $\text{CO}_2$  den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır),  $\text{CO}_2$  molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda  $1871\text{ cm}^{-1}$  de bir pik gözlenmeyip  $1340$  ve  $2350\text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni,  $\text{CO}_2$  molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C–O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

***Komşu Bağ Etkisi:*** Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağı kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağı kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağı titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ( $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ , R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

***Elektronik Etki:*** Bağı elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağı elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruptaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır (Davies 1963).

**Molekül Dışı Etkiler:** Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden

etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

**Dipolar (çift kutupsal) etkilenme:** Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm<sup>-1</sup>, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir (Albert *et al.* 1970). Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm<sup>-1</sup> civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir (Albert *et al.* 1970).

**Hidrojen bağı ile etkilenme:** Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür. Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm<sup>-1</sup>' in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir. Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, 3560–3500 cm<sup>-1</sup>' den 3000- 2500 cm<sup>-1</sup>'e yaklaşık 1000 cm<sup>-1</sup> kadar düşürür.

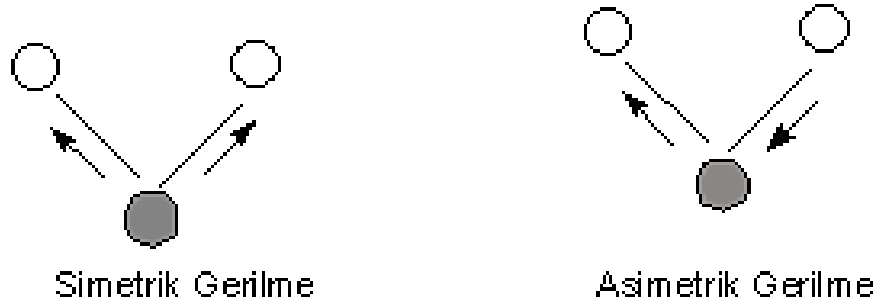
Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O-H bağının soğurma bandında da genişleme gözlenebilir. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A-H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A-H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A-H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R-NH<sub>2</sub> C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkân sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm<sup>-1</sup> düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm<sup>-1</sup> de, parafin KBr içinde ise 1650 cm<sup>-1</sup> gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620–1590 cm<sup>-1</sup>' de gözlenen N-H gerilme titreşimleri 1650-1620 cm<sup>-1</sup>'e yükselebilmektedir (Colthup *et al.* 1964).

### 2.3. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı bakımından dörde ayrılır (Gans 1971).

#### 2.3.1. Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir. Şekil 2.15.’ de simetrik ve asimetrik gerilmelerin gösterimi vardır.



Şekil 2.9 Moleküler Gerilme Titreşimleri

#### 2.3.2. Açı Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri  $\delta$  ile gösterilir. Şekil 2.15.a.’ de açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

a) *Makaslama (Scissoring)*: Şekil 2.15.b.’ de gösterilen, iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur ve  $\delta_s$  ile gösterilir.

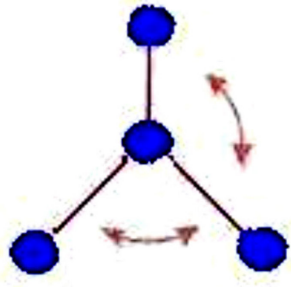
b) *Sallanma (Rocking)*: Şekil 2.15.c.' de gösterilen, yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır ve  $\rho_r$  ile gösterilir.

c) *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir ve  $w$  ile gösterilir. Şekil 2.15.d.' de gösterildi.

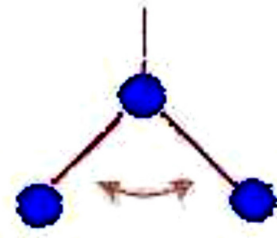
d) *Kıvrırma (Twisting)*: Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir ve  $t$  ile gösterilir. Şekil 2.15.e.' de gösterildi.

e) *Burulma (Torsion)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir. Şekil 2.15.f.' de gösterildi.

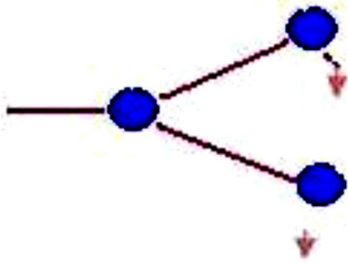




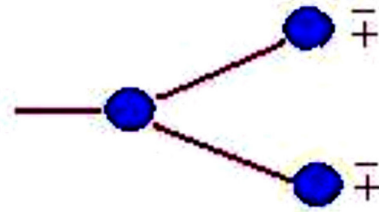
a) Açık Bükülmesi ( $\delta$ )



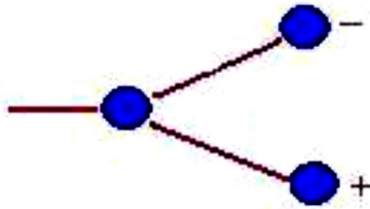
b) Makaslama ( $\delta_s$ )



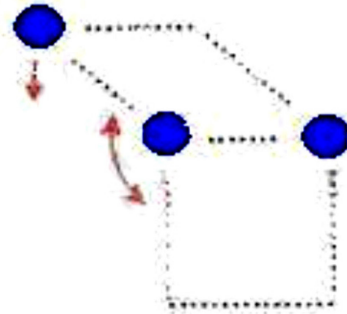
c) Sallanma ( $\rho_r$ )



d) Dalgalanma (w)



e) Kıvrırma (t)



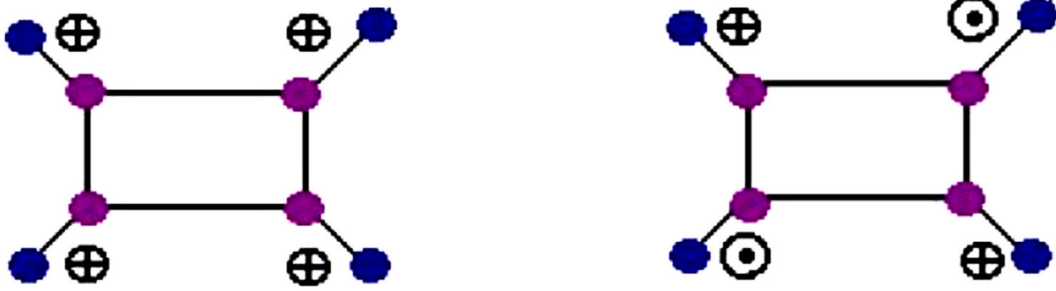
f) Burulma ( $\tau$ )

Şekil 2.10 Açık Bükülme Titreşim Türleri

### 2.3.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı

şemsiye titreşimi denir ve  $\gamma$  ile gösterilir. Şekil 2.11.



Şekil 2.11. Düzlemdışı Açık Bükülme Titreşimi

#### 2.4. Moleküllerin Temel Titreşim Modlarının Hesaplanması

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur. Moleküle ait temel titreşim modların hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için indirgeme bağıntısından yararlanılır (Gans 1971).

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

Burada

$n_i$  = 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

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

## **2.5. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri**

### **2.5.1. Moleküler Modelleme**

Bu modelleme 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 olasılığını verir. Başka bir deyişle moleküler modelleme, moleküllerin matematiksel modellerinin tahmini ve özelliklerinin yorumlanması için geliştirilen bir metottur. Enerji  $E$ , elektronik spektroskopiyi yorumlamada yardım etmekte kullanılıp, tek tek elektronların enerjileriyle ilişkilidir (Üstündağ 2005).

Kuvvet alanı yöntemi olarak da bilinen moleküler mekanik yöntemlerde, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını tahmin etmede klasik fizik yasaları kullanılır. Moleküler mekanik hesaplamalarda, moleküler sistemlerin elektronları hesaba katılmazken çekirdek etkileşimleri esas alınır. Elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır.

Moleküler mekanik hesaplamalar çok büyük ve simetrisi olmayan protein, polimer ve enzimler için de kullanılır. Hesaplanması ucuz, hızlı ve kısıtlı hesaplama kaynaklarıyla mümkündür. Yalnız bir dezavantajı vardır; molekül elektronları hesaba katılmadığı için elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermez ve parametreleri için Ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duyar. HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx ve OPLS gibi programlarda kullanılır (Kecel 2005).

### **2.5.2. Kuantum Mekanik Yöntemler**

Kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Schrödinger denklemi

çözülerek molekülün enerjisinin ve ona bağlı özelliklerinin elde edilmesi sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir. Çözümün elde edilebilmesi için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır. Kuantum mekanik metotlar ikiye ayrılır. Bunlara geçmeden önce Schrödinger denkleminin çözümüne bakmak da fayda vardır (Çınar 2007).

### 2.5.2.1. Schrödinger Denklemi

Doğadaki her şey hem parçacık hem de dalga karakteri gösterir. Bu durumu açıklamak için klasik yöntemler yetersiz kalır. Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger denkleminin ihtiyacı vardır. Schrödinger denkleminin çözümü  $\psi$  dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (2.19)$$

Şeklindedir. Burada  $\psi$  yukarıda belirtildiği gibi dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve H Hamiltonyen operatörüdür.  $\nabla^2$  Laplace operatörü, V potansiyel enerji operatörü ve  $\hbar, h$  Planck sabitini  $2\pi$  'ye bölümü ( $\hbar = h/2\pi$ ) olmak üzere Hamiltonyen operatörü,

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.20)$$

olarak tanımlanır. Buna göre V potansiyeli içerisinde hareket eden ve  $\psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanan bir parçacık için Schrödinger denklemi şu şekilde verilir;

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.21)$$

Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır.

Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece bir elektronlu atomlar için mümkündür. Bu nedenle Schrödinger denkleminin çok parçacıklı atomlar için çözülebilir kılınabilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Çok parçacıklı Schrödinger denklemini bir-elektron denklemine dönüştürmek için birçok metot geliştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ve Hartree-Fock (HF) bunlara örnek olarak verilebilir. Bu metotlarda her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan, bir etkin potansiyelde hareket eden parçacık olarak tanımlanır. Etkin potansiyel diğer elektronların etkileşiminden kaynaklanır ve *öz uyumlu* diye tanımlanır. DFT için bu öz uyum döngüsü aşağıdaki basamakları içerir:

$$\hat{H}_{1el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{etk}[n](r) \quad (2.17)$$

$$\hat{H}_{1el}\psi_\alpha(r) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(r) \quad (2.18)$$

$$n(r) = \sum_{\varepsilon_\alpha < \bar{\omega}} |\psi_\alpha(r)|^2 \quad (2.19)$$

Denklem (2.22) bir-elektron Hamiltonyen'i tanımlar.  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$  kinetik enerjiyi ifade ederken  $V^{etk}[n](r)$  elektronların etkin potansiyel enerjisidir. Etkin potansiyel elektron yoğunluğuna,  $n$ , bağlıdır. Bir-elektron Hamiltonyen'inden (Denklem 2.18) Schrödinger denkleminin çözülmesiyle bir-elektron eş durumları (eigenstate) elde edilir (Denklem 2.19). Bütün eş durumların toplamından elektron yoğunluğu elde edilir.

### 2.5.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Born-Oppenheimer yaklaşımı, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan ilkidir ve genel moleküler problemi nükleer ve elektronik hareketleri ayırarak basitleştirir. Bir çekirdeğin kütlesi, bir elektronun kütlesinden yaklaşık bin kat daha büyük olduğu için bu yaklaşımı yapmak uygundur. Çekirdek, elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar, nükleer konumdaki değişimlere o anda tepki gösterirler. Bu nedenle bir moleküler sistemdeki elektron dağılımı, elektronların hızlarına değil de, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Diğer bir görüşe göre; çekirdek elektronlara sabitlenmiş gibi görünür ve elektronik hareket, sabit çekirdek alanı içinde meydana geliyormuş gibi ifade edilebilir.

Bu yaklaşıma göre moleküler sistem için Hamitonyen aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-çek}(\vec{R}\vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.20)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamitonyen oluşturulabilir. Bu Hamitonyen nükleer hareket için Schrödinger denkleminde kullanılır ve çekirdeğin öteleme, dönü ve titreşim seviyelerini ifade eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümü, molekülün titreşim spektrumlarının belirlenmesi için gereklidir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisini  $E = E_e + E_c$  şeklinde ifade edilebilir. Molekülün toplam enerjisi, elektronik ve çekirdek kısımları ayrı ayrı yazılarak gösterilir. Molekülün çekirdek enerjisini de öteleme, dönü ve titreşim olarak üçe ayırabiliriz. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Titreşim enerji seviyeleri aralığı, dönü enerji seviyeleri aralığının yaklaşık 1000 katı olduğu için titreşim-dönü enerjileri etkileşmeleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi  $E_c = E_{tit} + E_{dönü}$  şeklinde yazılabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre molekülün toplam enerjisi ise aşağıda verildiği gibi ifade edilir.

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (2.21)$$

### 2.5.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bu metod moleküler mekanik ve elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Bunlar kısaca;

*i) Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon; En kararlı duruma karşılık gelen başka bir deyişle en düşük enerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometrik optimizasyon enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani*

gradyentine dayanır.

ii) *Frekans hesabı*; atomların hareketinden kaynaklanıyor olup enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

Bilgisayarlı hesaplama metotlarında moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramlarıdır. Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio yöntemleri yer alır. Her iki metot ta aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemlerin her birisinin iyi ya da kötü olduğu durumlar vardır.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu modelin bazı moleküllere uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir (Kurt 2003). Moleküler Mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşmeleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Ancak doğru değerden sapmalar tartışmalıdır. Moleküler mekanik metotlarının en önemli dezavantajlarından birisi moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır.

### **2.5.3.1. Ab-initio Metodu**

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi (computational cost) oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa saptmaya neden olabilir (Kecel 2005).

Ab-initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan

molekül için ışık hızı Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz (Jensen 1999, Bahat 2000).

Ab-initio hesaplamaları yapılırken, kuantum mekanik hesaplamalarda belirli yaklaşıklıklar yapılır. Yapılan bu yaklaşıklıklar genellikle, bir fonksiyonunun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmektir. Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon yaklaşıklığı kullanılır. Yaklaşım biçimlerine göre ab-initio metotları çeşitlilik kazanır.

Ab-initio hesaplamalarının en yaygın çeşidi Hartree-Fock hesaplamaları diye adlandırılan merkezi alan yaklaşıklığıdır. Bu yaklaşıklıkta Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplama olduğundan, hesaplanan yaklaşık enerji değeri, gerçek enerji değerine eşit veya gerçek enerji değerinden büyüktür.

Ab-initio hesaplamalarındaki ikinci bir yaklaşıklık da dalga fonksiyonun tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla tanımlanmış olma zorunluluğudur. Yani dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan veya baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşturulmuş olmasıdır. En çok kullanılan atomik orbitaller; Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian Tipi Orbitaller (GTO)'dir. Gaussian ve diğer ab-initio elektronik yapı programları, baz fonksiyonu olarak Gaussian tipi atomik fonksiyonları kullanırlar.

Ab-initio hesaplamalarının avantajı, geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar sağlar. Kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. Dezavantajları; pahalı bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza kaplar.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (Pulay 1969) 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock elde edilmiştir.



İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab-initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır (Pulay 1969, 1987). Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli olmaması için dipol momentlerin türevinden bulunur.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 03, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.4' de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

**Tablo 2.4.** Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı

<i>Enerji Türevi</i>	<i>Hesaplanan Büyüklükler</i>
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	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

(Pulay 1987, Bahat 2000)

Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara,  $\epsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelir (Pulay 1987).

### 2.5.3.2.Hartree Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan Teorisi'dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir.

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \sum_{j<k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (2.22)$$

İlk terim N elektronlu sistemin CORE hamiltonyenidir. CORE Hamiltonyen'i elektronların kinetik enerjisi ile elektron-çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisinden oluşur.

İkinci terimi j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$r_{jk}$  ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\psi = E\psi \quad (2.23)$$

Çözümünü gerçekleştirebilmek için çok elektron problemini tek elektron problemine dönüştürmeliyiz. Tek elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\Psi_{Q_k}(R_j) = \Psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (2.24)$$

Burada  $\psi$  yörünge hareketini ve  $\Phi$  spini ifade eder.  $\Psi_{Q_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.

Bir yük yoğunluk dağılımı tek elektron dalga fonksiyonu ile ifade edilir.

$$\rho(r_j) = e|\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (2.25)$$

$r$  konumundaki bir yük ile bu yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi meydana gelir. Bu etkileşme Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.26)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2|\Psi_Q(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.27)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektron alalım, bu elektron sadece atomun çekirdek alanında hareket etmekte kalmayıp, aynı zamanda diğer elektronların uyguladığı alanda da hareketini sürdürür.

Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin Coulomb potansiyelinin hem de diğer tüm elektronların etkileşme enerjilerinin bulunduğu bir Schrödinger eşitliğini çözmeliyiz.  $k$  indisli  $R_k$  konumundaki elektron için Schrödinger denklemi;

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} + V_k^{(0)}(r_k) \right| \Psi_k^{(1)}(R_k) = E\Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.28)$$

$V_k^{(0)}$  diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir.

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_{Q_j}(R_j)|^2}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (2.29)$$

$\Psi_{Q_j}$  için  $\Psi_{Q_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu,  $\Psi^{(1)}$ , elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonunu  $\Psi^{(2)}$  elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir (Haken and Wolf 2000).

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \Psi^{(j)} \rightarrow \Psi \quad (2.30)$$

Açıklama:

Bu teori ilk başta çok elektronlu atamlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırına yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfırına yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile işe başlanır. Sonra rasgele i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan i. elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek i. elektron için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılır. Bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1. mertebe geliştirilmiş dalga

fonksiyonları konur ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani  $i$ . elektronun  $n$ . merteye geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun  $(n+1)$ . merteye geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark ) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu” sözcüğü de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları “Atomik orbitaller” (AO) olarak tanımlanır. “Moleküler Orbitaller” (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar.

Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli Ab-initio metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplamalarına dâhil edilmesi ile çözülmeye çalışılır.

Configuration Interaction (CI), Many Body Perturbation Theory (MPn), Density Functional theory (DFT) ve Couplet Cluster(CC) metotları elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden bazılarıdır. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları 'Post SCF' metotları olarak adlandırılır. DFT metotlarının Schrödinger dalga denkleminin çözümünde kullandıkları yaklaşım biçimi diğer post SCF metotlarındaki ile hemen hemen aynıdır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği şeklindedir. DFT yöntemleri elektron korelasyon etkisini hesaplama işlemine, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil eder (Kecel 2005).

### 2.5.3.3.Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ( Density Functional Theory, DFT )

Kırk yıldan beri popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)' dir. Konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) (Avcı 2005) kullanan bu metotlara ters olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile baslar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT' nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Moller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) (Avcı 2005) daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT, bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha az atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

DFT teorisi, 1920'lerdeki Thomas, Fermi, Dirac ve 1950'lerdeki Slater'ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Bu gibi metotlar var oluşlarını 1964' te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine borçlulardır (Hohenberg and Kohn 1964). Çünkü bu teorem temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklar.

Kohn ve Sham (Kohn and Sham 1965) çalışmalarında elektronik enerjisinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.31)$$

$E^T$ : Elektronun hareketinden doğan 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 dışındaki tüm terimler  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

$E^J$  aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

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

$E^{XC}$ , “Exchange korelasyon” terimi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrik olmasından doğan Exchange enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn,  $E^{XC}$ 'nin  $\rho$  elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir.  $E^{XC}$  yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.33)$$

$\rho_\alpha$ ;  $\alpha$  spin yoğunluğu

$\rho_\beta$ ;  $\beta$  spin yoğunluğu

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

$E^{XC}$  genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşmelerini gösteren “Exchange” ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren “Correlation” kısımlarıdır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.34)$$

Buradaki üç terim de  $\rho$  elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Exchange ve Corelation kısımları da “Local fonksiyonlar” ve “Gradient-corrected fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır. Local fonksiyonlar, yalnızca  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlar ve Gradient-corrected fonksiyonlar ise  $\rho$  elektron yoğunluğuna ve  $\nabla\rho$  gradientine bağlı fonksiyonlardır.

*Local Exchange Fonksiyonlar;*

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.35)$$

$\rho$  elektron yoğunluğu  $\vec{r}$ 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988'de LDA (Local Density Approximation) Exchange fonksiyonuna dayandırılan gradient-corrected exchange fonksiyonunu formülize etmiştir.

*Gradient-corrected Exchange Fonksiyonları:*

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1+6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.36)$$

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

$\gamma$ , inert gaz atomlarının bilinen Exchange enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0,0042 Hartree olarak bulmuştur.

Yukarıdaki denkleme bakılırsa Becke fonksiyonunun, LDA exchange fonksiyonuna bir düzeltme gibi olduğu görülür ve bu fonksiyon, LDA fonksiyonun yetersizliğini giderir.

Aynı tür fonksiyonların korelasyon fonksiyonları için de verilebilir. Perdew ve Wang'ın formülasyonu 1991 korelasyon fonksiyonunun lokal kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c[r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (2.37)$$

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.38)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.39)$$



$$\varepsilon_C(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_C(\rho, 1) - \varepsilon_C(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.40)$$

$r_s$  : yoğunluk parametresi

$\zeta$  : relative spin polarizasyonu

$\zeta = 0$  :  $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına uyar.

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

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

Saf DFT metotları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın gradient-corrected korelasyon fonksiyonu ile Becke'nin gradient-corrected exchange fonksiyon çifti ile oluşur (Becke 1993). DFT metotları daha etkilidir çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir. DFT metotlarının sonuçları, deneysel sonuçlara, Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır.

#### 2.5.3.4.B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat kinetik enerji için uygun bir ifade verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30,

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN,..

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir (Kurt 2000).

Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^X \quad (2.41)$$

Burada C' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir (Becke 1993). Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (2.42)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0, c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.43)$$

Olarak elde edilir (Becke 1993, Bahat 2000).

#### 2.5.4. LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  anti simetrik olmalıdır. Bir elektronik dalga fonksiyonu için, elektronların fermiyon olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonunun anti simetrik olması fiziksel bir gerekliliktir. Moleküldeki her bir elektron için tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamalıyız. Molekül içindeki her elektron  $(x_i, y_i, z_i)$  koordinatlarının bir fonksiyonu olan  $\Phi_i(x_i, y_i, z_i)$  tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu moleküler orbitallerden toplam dalga fonksiyonu  $\psi$  'yi oluşturmanın en basit yolu, n elektronlu sistem için tek elektron moleküler orbital dalga fonksiyonlarının Hartree çarpımı ile birbirleriyle çarpılarak bir kombinasyon oluşturulmasıdır (Foresman and Frisch 1995).

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.44)$$

Hartree çarpımıyla oluşturulan dalga fonksiyonu yetersiz kalmaktadır, çünkü iki elektron orbitallerini değiştirdiğinde dalga fonksiyonunda bir işaret değişimi olmaz. Oysa toplam dalga fonksiyonumuz iki elektronun yer değişimine göre anti simetrik olmalıdır. En basit anti simetrik dalga fonksiyonu moleküler orbitallerin kombinasyonu ile oluşmuş bir determinanttır. Bu determinantı oluşturmadan önce şimdiye dek ihmal edilen elektron spininden bahsetmeliyiz.

Elektronlar spin yukarı (1/2), ve spin aşağı (-1/2) durumlarına sahiptirler. Yukarıdaki denklem her bir moleküler orbitalin yalnızca bir elektron alacağını gösterir, fakat çoğu hesaplama farklı spinli iki elektron tarafından doldurulmuş kapalı kabuk hesaplamalarından oluşmaktadır.

İki spin fonksiyonu  $\alpha$  ve  $\beta$  ile gösterilir.

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

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

$\alpha$  fonksiyonu bir spin yukarı (1/2) elektron için, 1 ve  $\beta$  fonksiyonu bir spin aşağı (-1/2) elektron için 1'dir. Bir spin fonksiyonu ile moleküler orbitalin çarpımı spin orbitalini belirler.

$$\phi^\alpha(x, r) = \phi(r)\alpha(\uparrow) \text{ ve } \phi^\beta(x, r) = \phi(r)\beta(\downarrow) \quad (2.45)$$

$\phi(r)$  terimi elektronun yer değiştirme vektörünün bir fonksiyonu olan tek elektron moleküler orbital fonksiyonudur.

$\alpha(\uparrow)$  yukarı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.

$\beta(\downarrow)$  aşağı yönelimli spine sahip bir elektronun spin hareketiyle ilişkili dalga fonksiyonudur.

Yapılması gereken şey moleküldeki her bir atomun atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde tek elektron moleküler orbitalleri oluşturmaktır. Bu nedenle bu metodun adı LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals) olarak adlandırılır (Frisch and Frisch 1998).

$$\phi_i = \sum C_{ik} \psi_k \quad (2.46)$$

Moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının belirli orandaki katkılarıyla oluşturulur.

Burada i. Elektron için oluşturulmuş dalga fonksiyonu yukarıdaki gibidir.

$\phi_i$  ; i. elektronun tek elektron moleküler orbitali

$\psi_k$  ; k. atomik orbital dalga fonksiyonu

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

Atomik orbital fonksiyonlarının moleküldeki tek elektron moleküler dalga fonksiyonuna katkısı varyasyon metodu kullanılarak elde edilir. Atomik orbital dalga fonksiyonları iki çeşittir; Slater Tipi Atomik Orbital (STO) ve Gaussian Tipi Atomik Orbital (GTO).

Molekül için en etkili atomik orbitali tanımlayarak, tek elektron moleküler orbitali en iyi biçimde tanımlamış oluruz. Elektronun spin durumlarını da hesaba katarak tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonunun tanımlanmasıyla molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu oluştururuz.

Antisimetrik özelliğe sahip toplam elektronik dalga fonksiyonu LCAO-MO yaklaşımı ile oluşturulmuş tek elektron spin-orbital moleküler dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur.

Artık N elektronlu bir sistemin N/2 moleküler orbitalinin belirlenmesiyle ve daha sonra elektronların bu orbitallerin içine farklı spinli yerleştirilmeleriyle bir kapalı kabuk dalga fonksiyonunu kurabiliriz. N elektronlu bir sistemin toplam elektronik dalga fonksiyonu *Slater determinantı* formundadır.

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1) & \phi_2^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.47)$$

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

Spin-orbital dalga fonksiyonları normalize edilmiştir. LCAO-MO yaklaşımı kullanılarak molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonunu daha da geliştirilerek molekülün elektronik

enerjisini gerçeğe daha yakın değerlerde hesaplanmasına olanak sağlar (Frisch *et al.* 2000).

### 2.5.5. Atomik orbitaller (AO)

Moleküldeki her bir elektronun moleküler orbital fonksiyonu, atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu oluşturulmuştur. Atomik orbitallerin bir diğer adı da baz fonksiyonlarıdır. Molekülde her atoma bir grup baz fonksiyonları karşılık getirilmiş ve baz fonksiyonları oluşturulmuştur (Foresman and Frisch 1995, Frisch and Frisch 1998 ).

#### 2.5.5.1.Slater Tipi Atomik Orbitaller (STO)

Slater tipi orbitaller genelde iki atomlu moleküllerde kullanılır. Küresel simetriye sahip orbitalleri ifade eder. Yani Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanarak bu orbitaller oluşturulmuştur.

$$\Psi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.48)$$

N normalizasyon sabitidir.  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği belirtir.  $\zeta$  terimi, verilen atomik orbital tipi (s,p,d,f...) için bir sabiti gösterir, n, l, m terimleri kuantum sayılarıdır. Bu atomik orbital hidrojen atomunun orbitaline benzer bir yapıdadır.

Slater tipi orbitaller küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbitalleri tanımlamada oldukça başarılıdır ancak eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında yetersiz kalmaktadır. Bunun yerine bu yetersizlikleri karşılayan Gaussian Tipi Atomik Orbitaller (GTO) kullanılmaya başlanmıştır.

#### 2.5.5.2.Gaussian Tipi Atomik Orbitaller

Gaussian tipi orbitaller eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. “Ab- initio” metotların kullanıldığı hesaplamalarda bu atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian tipi orbitaller, primitif Gaussian fonksiyonlarından oluşmaktadır. Primitif Gaussian fonksiyonunun genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_i - x_c)^i \cdot (y_i - y_c)^j \cdot (z_i - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (2.49)$$

$i, j, k$  pozitif tam sayılardır.  $x_c, y_c, z_c$  terimleri koordinat sisteminin merkezi koordinatlarını,  $x_1, y_1, z_1$  terimleri elektronun kartezyen koordinatlarını gösterir. Primitif Gaussian fonksiyonları,  $i, j, k$  tam sayılarına göre isimlendirilirler.

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

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

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

s, p, d, f terimleri s, p, d, f atomik orbitallerin tanımında kullanılan uygun simetri özelliğine sahip primitif Gaussian fonksiyonlarını göstermektedir.

Gaussian fonksiyonları, primitif Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonu sonucu oluşturulmaktadır. Eğer baz fonksiyonu tek bir primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa *sıkıştırılmamış baz fonksiyonu*, birden çok primitif Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa *sıkıştırılmış baz fonksiyonu* denir.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (2.50)$$

Bu tür fonksiyonlara sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonları denir. Primitif Gaussian setlerinden oluşmuş bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu yukarıdaki bağıntıdaki gibidir.  $d_{ip}$  terimi verilen set için sabit katsayıları,  $g_p$  ise verilen set içindeki primitif Gaussian fonksiyonlardan birisini gösterir.  $\chi_i$  sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile atomik orbitaller oluşturulabilir.

$$\Psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (2.51)$$

Gaussian baz setleri, atomların kapalı kabuk ve açık kabuk orbitallerinin tanımlanması açısından çeşitlenmektedir. Standart Gaussian baz setleri, açık kabuk orbitallerini tanımlamak için kullandıkları primitif Gaussian baz fonksiyonu sayısına bağlı olarak;

a) İkili zeta ( $\zeta$ ) Baz seti (m- $\eta$ pG)

b) Üçlü zeta ( $\zeta$ ) Baz seti (m-np1G)

olarak iki grupta incelenir. m, n ve p sıfırdan farklı pozitif tam sayıları, G ise Gaussian'ı ifade etmektedir.

a) İkili zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk orbitalleri ise, birisi n tane primitif Gaussian fonksiyonundan ve diğeri p tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan iki sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. İkili zeta baz setlere 3-21G, 4-31G, 6-31G baz setleri örnek verilebilir. Baz seti içinde yer alan primitif Gaussian fonksiyonlarının sayısı ne kadar büyükse atomik orbitallerin tanımlanması da o derece iyi olur.

b) Üçlü zeta baz setleriyle oluşturulan kapalı kabuk atomik orbitalleri yine m tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk orbitalleri ise, birincisi n tane, ikincisi p tane ve üçüncüsü 1 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Üçlü zeta baz setlere 6-311G, 6-321G baz setleri örnek verilebilir.

Polarizasyon ve diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesiyle baz kümelerindeki çeşitlilik daha da artmaktadır.

*Diffuse fonksiyonlar*

Elektronları çekirdekten çok uzakta yer alan moleküllerde atomik orbitaller daha geniş bir uzay bölgesini kaplayacaklarından, yalnızca sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Genellikle ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde, uyarılmış durumdaki sistemlerde bu yetersizlik daha da ön plana çıkmaktadır. Yetersizliklerin giderilebilmesi için baz kümelerine 'diffuse baz kümeleri' eklenir. Diffuse fonksiyonlarının dahil edilmesi '+' veya '++' işaretleriyle olur. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için '+' işareti, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için '++' işareti ile gösterilir. 6-31+G ve 6-31++G baz kümeleri örnek olarak verilebilir.

## Polarize fonksiyonlar

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s,p,d,f...gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısal momentum kuantum sayısı eklemektir. Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerinden oluşturulur. Bunlara örnek olarak 631G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları verilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için 'd', hidrojen atomları için 'p' ve geçiş metalleri için 'f' isimlerini alırlar. Kullanılan baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplamalar da o kadar hassaslaşacaktır. Temel set göstergesinin sonuna bir yıldız işaretinin (\*) eklenmesi p orbitalinin, iki yıldız işaretinin eklenmesi f orbitalinin hesaba katıldığını gösterir. Polarize orbitaller p'ye d'nin vs. eklenmesiyle gösterilir (Şekil 2.12).

Orijinal "p" orbitali



$$= 6-31G$$

Modifiye edilmiş "p" orbitali



$$+ \text{red dumbbell} = 6-31G^*$$

Orijinal "s" orbitali



$$= 6-31G$$

Modifiye edilmiş "s" orbitali



$$+ \text{purple dumbbell} = 6-31G^{**}$$

Şekil 2.12 Polarize p ve d Kabukları



### 2.5.6. Temel Setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden bir tanesi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setlerde iki genel kategori vardır.

*Minimal Temel Setler:* Orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar.

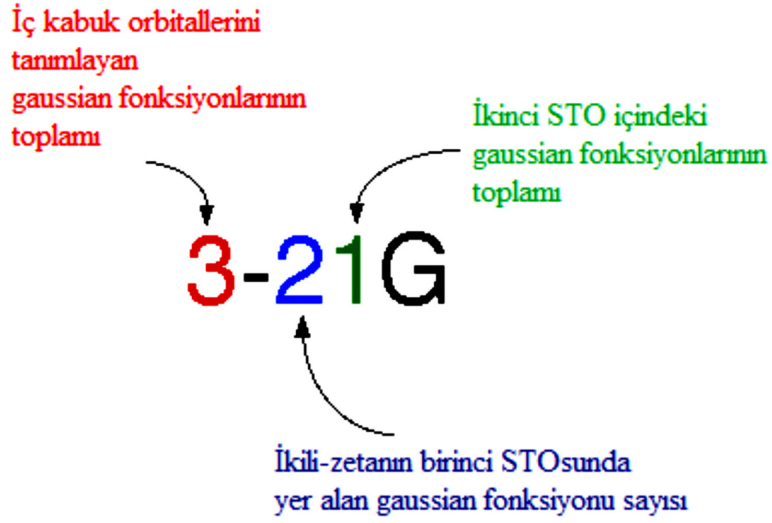
*Genişletilmiş Temel Setler:* Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar.

Genel bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur. Temel fonksiyonun genel ifadesi;

$$\text{Temel Fonksiyon} = N * e^{(-\alpha * r)} \quad (2.52)$$

olarak verilir ve burada N; normalizasyon katsayısı, alfa; orbital ve r; Angstrom cinsinden yarıçaptır.

Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. Örneğin 6-311G\* temel setini ele alalım. Burada 6, Gaussian primitifinin s-kabuğunu hesaplamak için kullanıldığını, 3, her bir sp kabuğu için GTO sayısını ve her bir 1, diğer iki sp kabukları için GTO ların sayısını ve \* d kabuğunun göz önünde bulundurulduğunu gösterir. Diğer standart temel setler; STO-3G, 3-21G, 3-21G\*, 4-31G, 6-31G, 6-31G\*, 6-311G ve 6-311G\*'dır. Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa diffuse fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Daha önce belirtildiği gibi diffuse fonksiyonun dâhil edilmesi temel set göstergesine bir + işareti ilave edilerek gösterilir. 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İkinci bir + işareti, 6-31++G gibi, hidrojenlere diffuse fonksiyonunun dahil edildiğini gösterir. Çift diffuse fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hibridler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.



Şekil 2.13 Temel Setlerin İsimlendirilmesi

Tipik temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü aşağıda verilmiştir. Burada H ve C için, STO-2G temel setindeki veriler gösterilmektedir. H için, s orbitalinin yapısı için 2 Gaussian primitifinin kullanıldığını gösterir. Birinci değer, 1.309, orbital üstel ifadesi ve 0.430 contraction (çekilme, büzülme) katsayısıdır. Karbonda ise fazladan bir değer olduğu görülebilir. Bu üç değerden birincisi, orbital üstel ifadesi, ikincisi sp-hibridinin s-bölümü ve üçüncüsü ise sp-hibridinin p-bölümüdür (İnt. Kyn. 4).

```

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 2.14 Temel setlerin bilgisayar çıktısı olarak görünümü

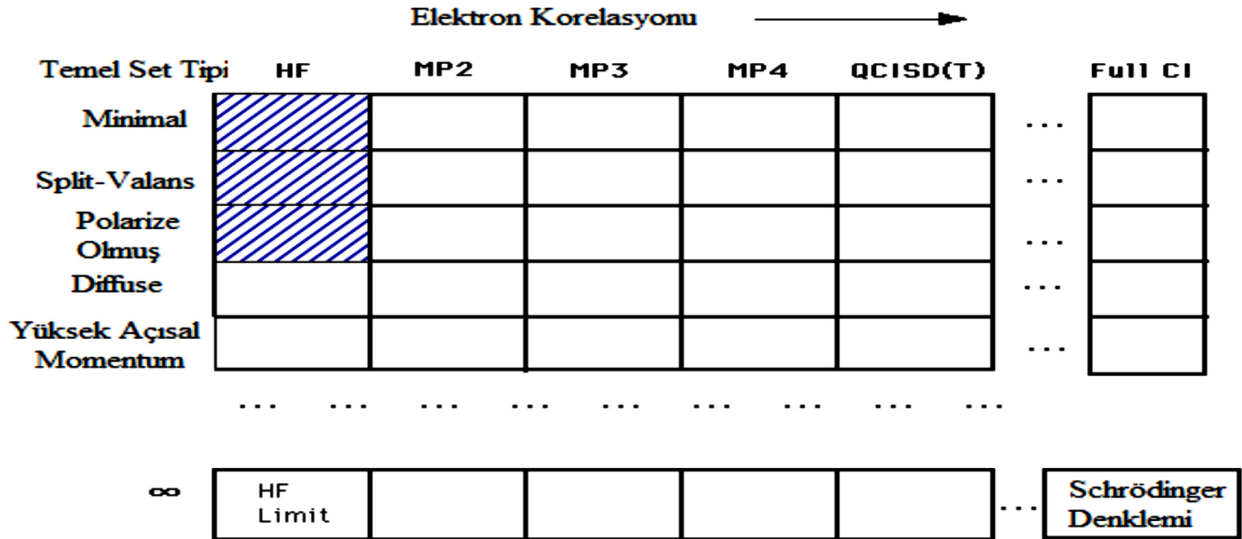
Aşağıda H ve C için 6-31G\* temel setindeki veriler gösterilmektedir. Hidrojen için sadece bir valans elektron vardır ve iki orbital ile gösterilir. Biri 3 primitif yapıdır ve diğeri 1 primitif. Karbonda s orbitali ana orbitaldir ve 6 Gaussian primitifi ile gösterilir. Diğer yandan sp orbitali valans orbitalidir ve iki orbital ile gösterilir, biri 3 Gaussian ve diğeri 1 Gaussian ile. Temel setler ve doğrulukları arasındaki ilişki Şekil 2.22’de verilen diyagramda gösterilmiştir. Buradaki nihai amaç Schrödinger denkleminin cevabını bulmaktır. Tablonun sol üst köşesinden başlamak üzere ilk kutuda her bir elektronu diğerlerinden bağımsız ele alıyoruz. Tabloda sağa doğru gidildikçe elektronlar arası etkileşimler hesaplanır. Sütün boyunca aşağı doğru inildikçe çok daha karmaşık ve doğru temel set hesaplamaları ile karşılaşılr. Burada önemli olan tabloda taralı kısımların anlaşılmasıdır.

```

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. 15. H ve C için 6-31G\* temel setindeki veriler



Şekil 2. 16. Temel Setler ve Doğrulukları Arasındaki İlişki Diyagramı

## 2.6. Geometrik Optimizasyon

### 2.6.1. Minimizasyon İşlemleri

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

- 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 şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir  $f$  fonksiyonu tanımlanır. Bu  $f$  fonksiyonu  $x(i)$  değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinde bağımsızdır.  $f$  fonksiyonun alabileceği minimum değer  $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$  veya  $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$  şartını sağladığı noktalardır.

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

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

### 2.6.2. Steepest Descent Yöntemi

Steepest Descent Minimizasyonu; girilen geometriye bağlı olarak koordinat sistemindeki atomların yerlerindeki küçük yer değiştirmeleri kullanarak giriş geometrisi oluşturulur. Bu işlem her defasında atomların bağlı bulunduğu koordinat sistemleri için tekrar edilir. Belirlenen enerji değerine gelinceye kadar sistem hesaplamaya devam eder.

### 2.6.3. Gradyent Yöntemi

Gradyent metodu fonksiyonun birinci türevini kullanarak bir sonraki iterasyonda fonksiyon hakkında bilgi depolar. İlk iterasyonlarda elde edilen veriler ile daha sonraki iterasyonda elde edilen veriler karşılaştırılarak bir yaklaşım sağlanır. Bu yöntemde minimizasyon işleminde tanımlanan vektörün farklı yönlerde hesaplama yapmak için ardışık olarak birbirini izleyen her adımda minimum enerji durumuna yönelmesi sağlanır.

### 2.6.4. Powel Yöntemi

Powel metodu gradyent metodundan daha küçük bir algoritmadır. Powel metodu birbirine yakın değerler bulmada kullanılan hızlı bir metottur. Powel algoritması kullanılırken dikkatli olunması gerekir. Çünkü burulma açılarında ve uzun mesafelerde modifiye edilmelidir. Powel metodunu kullanmadan önce konformasyonel analiz yapılması gerekmektedir. Konformasyon düşük enerji durumu ile değiştirilmelidir. Bu durumda Gradyent metodu ile aynı sonuçları verebilir.

### 2.6.5. Newton-Raphson Yöntemi

Newton-Raphson Minimizasyon metodunda temel olarak ikinci türev kullanılır. Gradyente ek olarak potansiyel enerji fonksiyonunun bükülme yönüne bakar. Eğer bükülme yönünde ikinci türev negatif (-) ise minimuma doğru ilerliyordur. Newton- Raphson metodu diğer metotlar ile

karşılaştırıldığında yüksek verimli bir metottur.

Küçük moleküllerin moleküler mekanik hesaplamalarında Newton-Raphson metodu kullanılır. Bunun nedeni küçük sistemlerde depolama ihtiyacının olması ve hesaplama süresi bakımından sorunlar ortaya çıkmasıdır. Ancak elektronun kütlesini hesaba katan Elektronik Yapı Teorisi hesaplamalarında Newton-Raphson Metodu kullanılmaz. Bu metotların yerine Gradyent metodu veya Steepest Descent metodu kullanılmalıdır. Gradyent metodu daha hassas hesaplama yapabilmekte ve minimum enerjideki geometrik yapıyı daha iyi tahmin edebilmektedir.

### 2.6.6. Gradyent Metodu (Kuvvet Metodu)

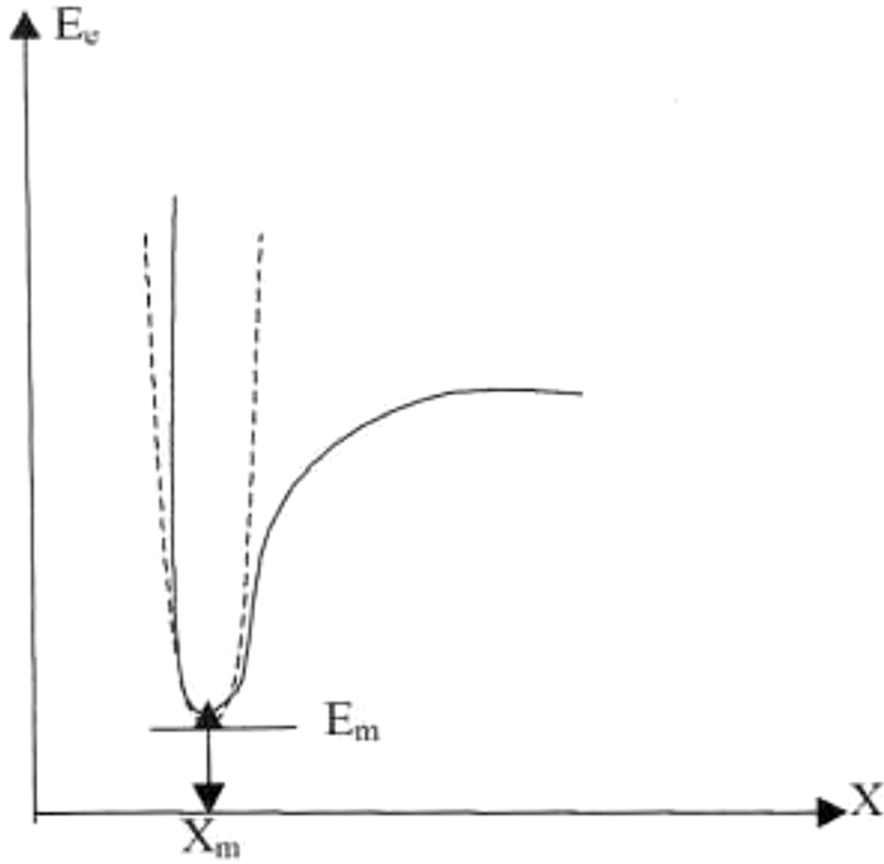
Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler gösterir. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerjisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri veya yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.17'de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $X_m$  ile gösterilmektedir.

Gradyent vektörü;

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.53)$$

ile verilir. Burada E enerji,  $x_1$  ve  $x_2$  de konumu ifade etmektedir.



Şekil 2.17. Elektronik Enerjinin Atomlar Arasındaki Mesafeye Bağlılığı

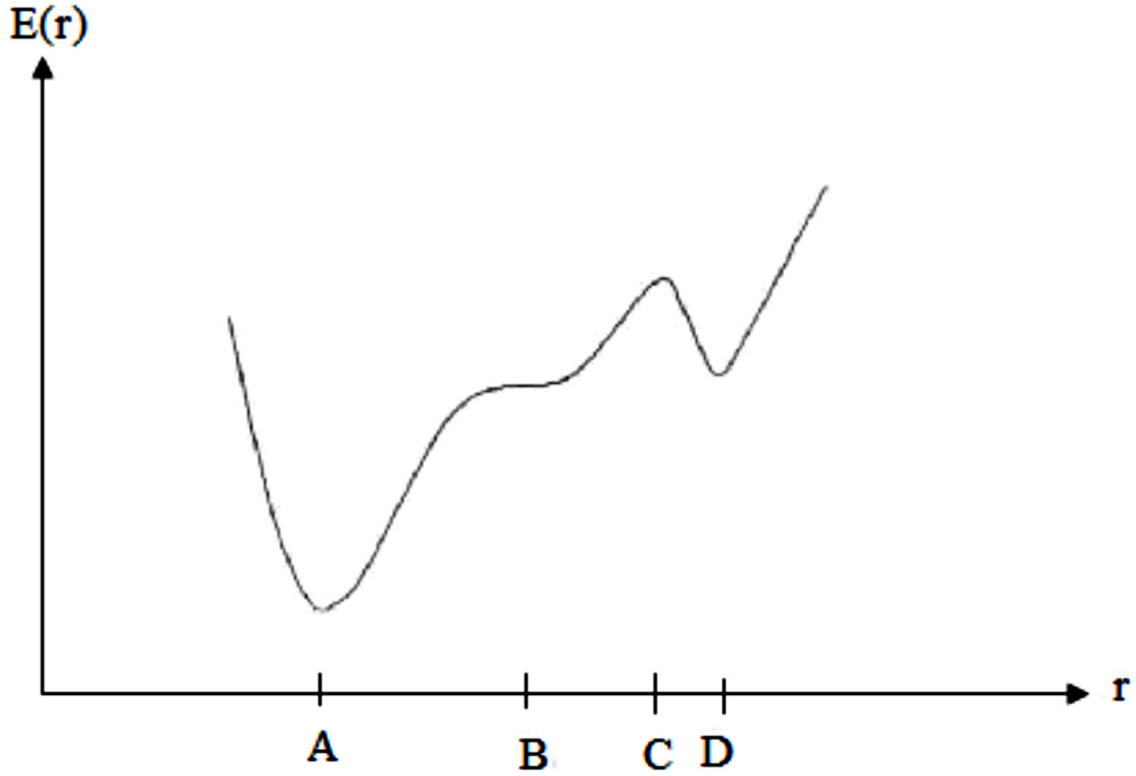
Moleküler geometri optimizasyonu bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü bulmak, daha sonra da bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmaya karşılık gelir.

$$\langle g | = (00, \dots)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 2.18’te görüldüğü gibi bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür.

Bu maksimum ve minimumların nelere karşılık geldiğini değerlendirirsek; Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük

nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir (Kurt 2003).



Şekil 2.18. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda da geçiş yapılarını araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentine negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g'$  nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

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



Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlayarak bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur (Bahat 2000).

## **2.7. Gaussian 03 ve Gaussian Wiew Programları**

Gaussian 03 paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir paket programdır. Programda, ab-initio metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar vardır ve bu metotlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır (Çınar 2007).

Gaussian 03 ile birlikte, bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş verileri oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkân veren 'GaussView' programı da bu programa dâhil edilmiştir. Birbiriyle bağlantılı olarak kullanılmaktadır. GaussView programı, Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir ve hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin görselleşmesinde yararlanılan bir programdır (Çınar 2007). Program kullanmadan önce molekülün yapısına göre bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 03 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Deneysel çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri Sigma-Aldrich firmasından temin edildi ve herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldı. Bu moleküllerin FT-IR spektrumları KBr disk tekniği kullanılarak Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. FT-Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda Nd:YAG lazeri kullanılarak Bruker RFS 100/SFT-Raman spektrometresinde 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

##### 3.1.1. Infrared Spektrometresi

Infrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve detektördür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Bunlardan Nernst Glower adını alan kaynak en yaygın olarak kullanılan olup, 2 mm çapında ve 20 mm uzunluğunda ve 1800 Kelvin'e ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, Ytterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. Infrared kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynak Globalar çubuğudur. Globalar 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuktur. Spektrometrede ışık kaynağı olarak nikel-krom alaşımı olan bir nikron tel de kullanılabilir. Nikron telin yaydığı infrared ışınlarının şiddeti Globalar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha az olmakla beraber, daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı 900–1100  $\text{cm}^{-1}$  de ışık yayan  $\text{CO}_2$  lazeridir.

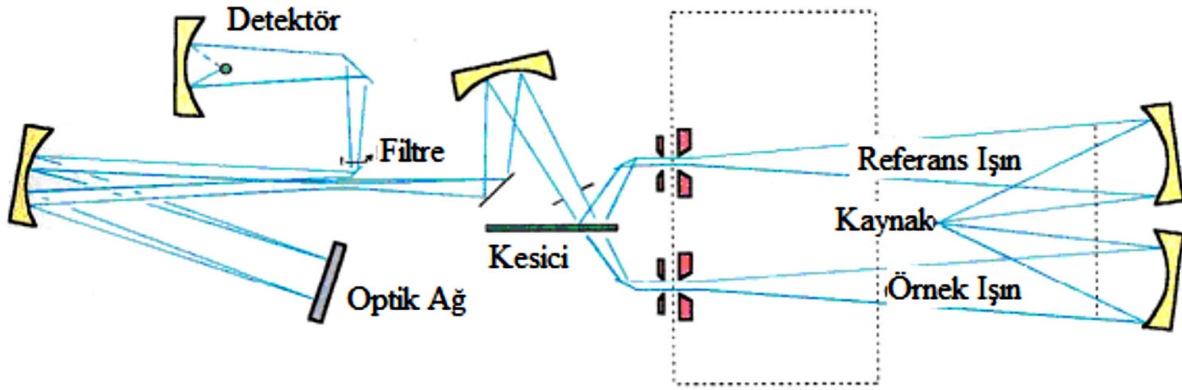
Infrared spektrometrelerinde monokromatörün görevi optik ağılar veya prizmalar kullanarak dalga seçimini yapmaktır. Infrared bölgenin tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağılar tarafından ayrılan ışınlardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonların ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır.

Infrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton detektörleri veya ısıl detektörler ile yapılır. Foton detektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. Infrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu detektörlere fotoiletken detektör adı verilir. Fotoiletken detektörler,

ısısal detektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak  $10000\text{ cm}^{-1}$  ile  $2000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal detektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılırlar. Bu tür çalışan detektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizoelektrik detektörler bir kristal eksenini boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınlarını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer detektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal detektörlerdir (Yıldız *et al.* 1997).

Infrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, numunenin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışığın belirli dalga boylarını soğurma prensibi ile çalışır. Kaynaktan çıkan beyaz ışık aynalar yardımı ile iki özdeş ışına ayrılır. Bu ışınlar, saniyede 15 kez dönen bir ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilirler. Kesici, ön yüzünde ayna bulunan bir daireden oluşur. Bu ışınlar, kesicideki özel bir sistemle, bir defasında referans hücrelerinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağıllı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Analizin yapılabilmesi için oldukça dar aralıkta ışık gereklidir. Çıkış yarığından ve filtreden geçen tek frekanslı ışın detektöre (termoçift) gelir. Infrared ışınının ısı ışını olması sebebiyle kullanılan detektörlerin çoğu duyarlı sıcaklık ölçümüne dayanır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri arasındaki fark yok olduğunda detektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen bir sinyalin yükseltilmesi doğrusal bir sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyal tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar özel bir motoru (senkronize motor) hareket ettirir. Ayrıca bu motor, monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu bir şekilde

çalışır. Bu sırada üzerinde spektrum kâğıdı bulunan tambur döndürülür ve kâğıda yazan kalem tarakla birlikte aşağıya inerek numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığı zaman tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Infrared Spektrofotometresinin Şematik Gösterimi

### 3.1.1.1. Infrared Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar

Infrared spektroskopisi ile gaz sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede infrared ışınlarını geçirmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır.  $600\text{ cm}^{-1}$  ile  $33\text{ cm}^{-1}$  arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir.

Sıvılar saf halde inceleniyorsa, kalınlığı yaklaşık 0.02 mm olan hücreler, çözeltilerin spektrumunun çekildiği durumlarda ise, kalınlığı yaklaşık 0.50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır. Infrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  gibi çözücülerdir.  $\text{CS}_2$   $1350 - 400\text{ cm}^{-1}$  arasında  $\text{CCl}_4$  ise  $4000$  ile  $1335$

$\text{cm}^{-1}$  arasında geçirendir. Bu yüzden tüm infrared bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır.  $\text{CCl}_4$  ve  $\text{CS}_2$  de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

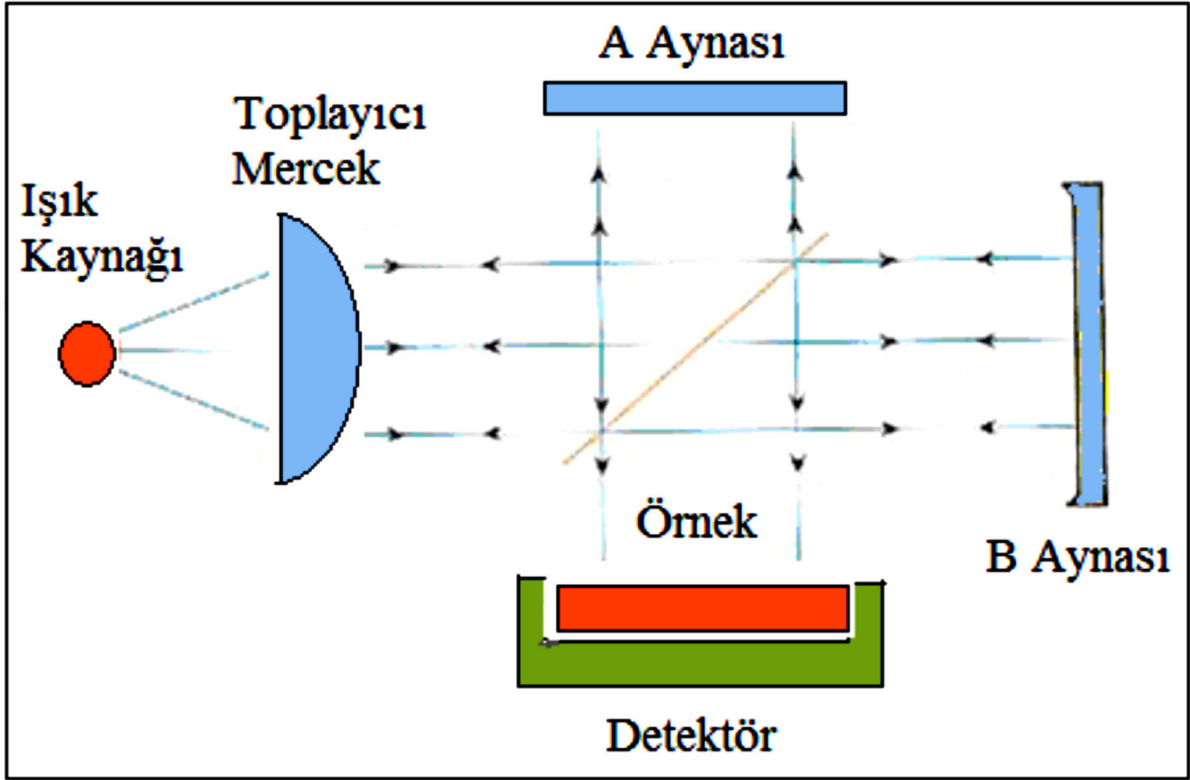
Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemedan yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir.

Katı örneklerin ölçümleri: çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, 1/20 oranında kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujol ün kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulması gerekir.

Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle TlBr-TlI karma kristali veya ZnSe kristali kullanılır (İnt. Kyn. 5).

### **3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi**

Spektroskopik yöntemlerde ısıma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Işık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. FT-IR spektrometrelerinde analizör olarak Michelson İnterferometresi adlı bir düzenek (Şekil 3.2.) kullanılır.



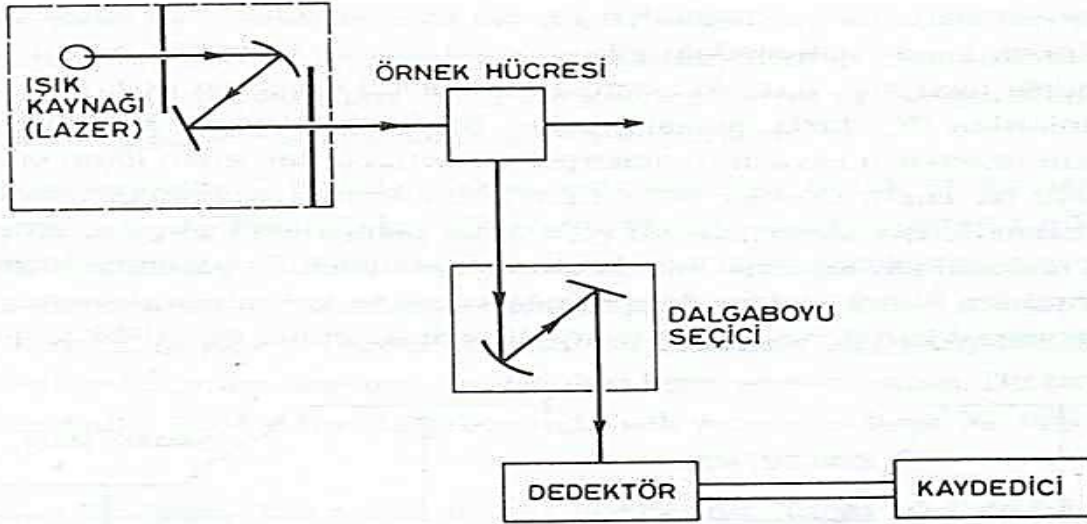
Şekil 3.2. Michelson İnterferometresinin Şematik Gösterimi

IR ışık kaynağından çıkan ışın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi, sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansırarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli aynadan yansırarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın sabit aynadan yansıyan demeti sabit bir yol, hareketli aynadan yansıyan demeti ise değişen bir yol almış olur. Bu aynalarından yansırarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit veya arasındaki yol farkı  $\lambda$  veya tam katları şeklinde ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Şayet iki demetin yol farkı  $\lambda/2$  veya katları şeklinde ise, aralarında yıkıcı bir girişim olur ve dalga tamamen söner. Michelson interferometresi ışığı detektöre  $2v - \bar{v}$  frekansı ile ulaştırır. Bu frekansa interferogram frekansı (f) denir. “f”, infrared ışınının frekansı,  $\bar{v}$  ile orantılıdır. Burada v, hareketli aynanın hızı (cm /s),  $\bar{v}$  ise dalga sayısıdır. 0.01 cm/s ile 10 cm/s arasında bir hızla hareket ettirilen aynanın her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği saptayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbirleriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar. Tipik bir

interferometre modülasyon frekansı birkaç yüz hertz olduğundan, Fourier Transform'lu aletlerde hızlı infrared detektörleri kullanılmalıdır. Bu yüzden Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik detektörler kullanılır (Çınar 2007).

### 3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntemde *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir (İnt. Kyn. 6).



**Şekil 3.3.** Raman Spektroskopisinin Şematik Gösterimi

Raman spektrometresi ışık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere üç bölümden oluşur. Işık kaynağı olarak lazerler kullanılmaktadır ve ışık kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için civa ark lambası, yay (helis) şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Son zamanlarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ısın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambanın civa lambasına göre kullanılan numunenin yaklaşık 0.1 mL olması, daha uzun dalga boylu ısın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajları vardır. Raman spektrometrelerinde monokromatör olarak optik ağlar veya prizmalar kullanılır. Prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Detektör olarak, Fotoçöğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş detektör) detektör kullanılır (İnt. Kyn. 7).

### 3.1.3.1.Raman Spektroskopisinde Analitik Uygulamalar

Raman spektroskopisi yöntemiyle katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışınması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvıyla soğutulması gerekebilir.



Raman spektroskopisi yöntemiyle daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır. Moleküllerin yapısında bulunan  $-C=C-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-N=N-$ ,  $-S-S-$ ,  $-C-O-C-$  türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen *halka daralması-halka genişlemesi titreşimi* oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemiyle rahatça ölçülebilir.

Infrared spektroskopisinde kullanılan  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. Infrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılmayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın infrared hem normal infrared, hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, infrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçaların ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler elde edilebilir.

### **3.2. Teorik çalışmada Kullanılan Teknikler**

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

Bu kısımda Gaussian03 paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı anlatılacaktır. Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

- 1) Yaklaşık bir molekül orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G\* temel seti kullanılır.

- 2) Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
- 3) Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.
- 4) Önce  $S_{\mu\nu} = \int \phi_\nu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})dr$  ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen  $H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$  hesaplanır. Bir sonraki aşamada  $F_{\mu\nu}$  değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\nu(\vec{r}) \left( \frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}-\vec{R}_\alpha|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) dr \quad (3.1)$$

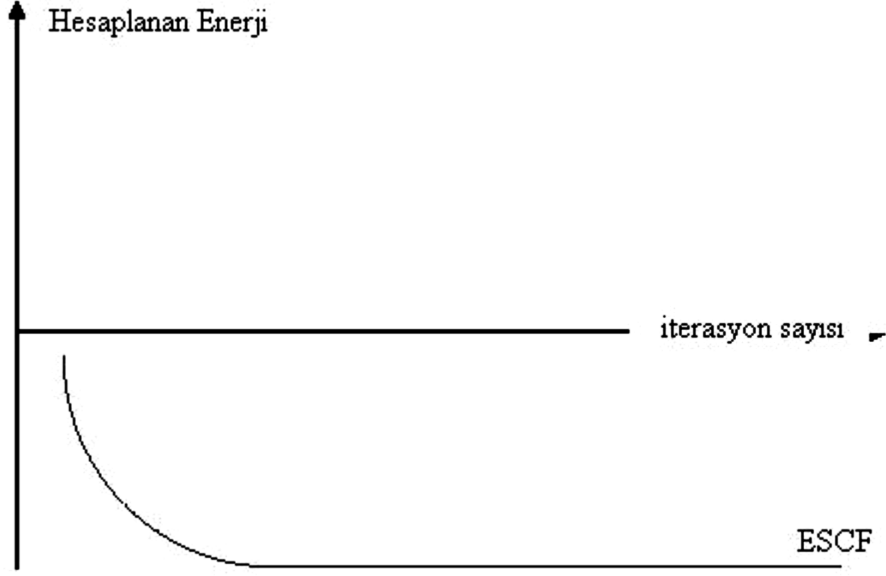
$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r})\phi_{\beta\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_\lambda(\vec{r}')\phi_\sigma(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.2)$$

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

- 5) Karakteristik denklemden  $\varepsilon_i$  ve  $C_{vi}$  hesaplanır.
- 6) Hesaplanan  $C_{vi}$  lerden  $\Psi_i$  ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu  $\rho$  ve  $J_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}, \varepsilon_i, C_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$  hesaplanır.

Bu işlem hesaplanan bu büyüklüklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam edilir. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım; hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta bir birine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.4.' de verilmiştir (Csizmadia 2000).



Şekil 3.4. Enerjinin Yakınması ile İşlem Sayısı Arasındaki İlişki

### 3.2.2. Toplam Enerji Dağılımları (TED)

Molekülün toplam enerji dağılımı kullanılarak, hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği belirlenebilir (Arslan 1998). Bu kısımda moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlenmesinin nasıl yapıldığı incelenecektir.

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

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

İfadesi ile verilir. Bu ifade açık formada;

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

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

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

Şeklinde yazılabilir. Burada  $Q_N$  normal koordinat değerleri,  $\nu_N$  frekansı ile değiştiğinde  $R$  iç koordinatlar ayrı  $R_1, R_2, \dots, R_i$  frekansı ile değişecektir. Belli bir frekansa karşılık gelen  $R_i$

değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur.  $Q_N$ ' e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağıl oranları;

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

İfadesi ile verilir. Genlikler birbiriyle karşılaştırıldığı zaman genliklerin oranı;

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

Şeklindedir. Burada  $I_N$  sütun matrisidir.  $I_N$  matrisi  $I_{1N}:I_{2N}: \dots : I_{iN}$  elemanlarından oluşur.  $\dot{I} =$  iç koordinatların sayısıdır,  $G$  ve  $F$  matrisleri biliniyor ise dalga sayısı hesaplanabilir.  $L$  sütun matrisi her bir  $\lambda$  için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

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

Burada  $\Lambda$  elemanları  $\lambda$  değerlerinin oluşturduğu bir köşegen matrisidir. Buradan  $I_{ij}$ 'lerin oranları elde edilir.

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

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermektedir (Nakamoto 1997, Wilson 1955)

Pulay ve Török tarafından toplam enerji dağılımı (TED) şu şekilde karakterize edilmiştir;

Toplam enerji dağılım matrisi;

$$[TED]_i^K = L_{iK} L_{iK}^{-1} \quad (3.12)$$

olarak tanımlanır. Herhangi bir k titreşim modu için  $[TED]_i^K$  değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle titreşim frekanslarının işaretlemesi toplam enerji dağılımı göz önüne

alınarak yapılır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı PED ile de yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuç verdiği kabul edilmektedir (Keresztury *et al.* 1971, Bahat 2000).

### 3.2.3. SQM Metodu

Pulay'ın (Pulay 1987) kuvvet veya gradyent metodu; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metot da enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay (Pulay 1969) tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar (Hariharan and Pople 1973), hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir.

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer (Pulay 1969) tarafından 1974' te kullanılan basit ölçeklemelerdir. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10 bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır (Botschvina and Bleicher 1979, Tunalı 1997, Bahat 2000).

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları (Botschvina and Bleicher 1979) tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21G\* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21G ve HF/4-21G\* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31G+ modeli için SQM metodu G. Rauhut ve P.Pulay (Rauhut ve Pulay 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. 20 tane basit organik molekül için (C,H,N,O...içeren) geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31G\* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve

hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31G\* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G\* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri  $\cong 74 \text{ cm}^{-1}$ , SQM uygulandıktan sonra ise  $\cong 13 \text{ cm}^{-1}$  kadardır. Bunun temel nedeni ise; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı gibi sıralanabilmektedir (Rauhut and Pulay 1995).

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi
2. Geometri optimizasyonunun yapılması; önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü  $g'$  yi verir.  $g'$ 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
3. Molekülün titreşim frekansının hesaplanması; geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

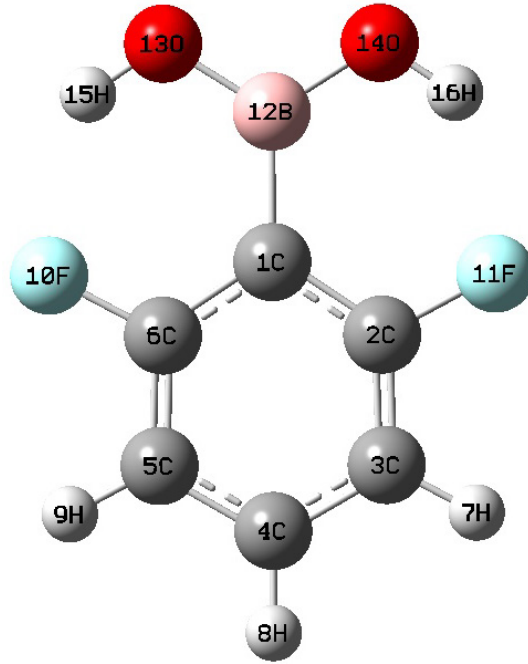
## 4. BULGULAR

### 4.1. Deneysel Çalışmalar

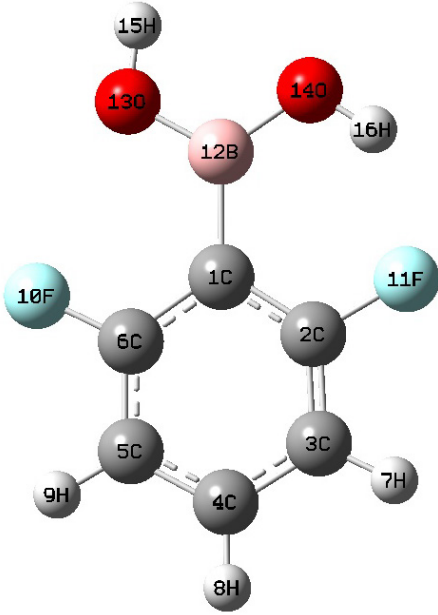
Bu bölümde çalışmamızda kullanılan moleküllere ait deneysel ve teorik hesaplamaların sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar tablo, şekil ve grafiklerde verilmiştir. Moleküller ile ilgili değerlendirmeler ve yorumlar bu sonuçlara göre yazılmıştır. Çalışmamızda kullanılan 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri % 99 saflıkta Sigma-Aldrich firmasından alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadı. Bu moleküllerin FT-IR spektrumları KBr disk tekniği ile Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. FT-Raman spektrumları 1064 nm dalga boyunda Nd:YAG lazeri kullanılarak Bruker FRA 106/SFT-Raman spektrometresinde 10-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

### 4.2. 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA Moleküllerinin Geometrik Yapıları

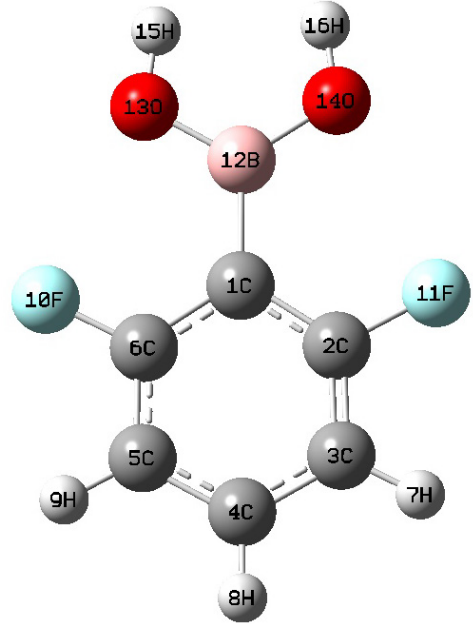
2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA moleküllerinin temel seviye geometrik yapıları Gaussian 03 programında B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak belirlendi. Her iki molekül C1 simetri grubunda olduğu görüldü. 2,6-DFPBA molekülü için üç farklı izomer (Cis-Cis (c-c), Cis-Trans (c-t), Trans-Trans (t-t)) öngörülüp çalıştırıldı ve Şekil 4.1.'de atom numaraları ve enerji değerleri ile birlikte verildi. Yaptığımız çalışmalar neticesinde enerji değerleri kıyaslanması sonucunda en kararlı izomerin Cis-Cis (c-c) olduğu saptandı. 2,3,6-TFPBA molekülü için dört farklı izomer (Trans-Cis (t-c), Cis-Cis (c-c), Cis-Trans (c-t), Trans-Trans (t-t)) öngörülüp çalıştırıldı ve Şekil 4.2'de atom numaraları ve enerji değerleri ile birlikte verildi. Bu molekülümüzde en kararlı izomerin Trans-Cis (t-c) olduğu belirlendi. Aynı zamanda Yarı Deneysel AM1 metodu kullanılarak her iki molekülün  $0^\circ - 360^\circ$  arası  $10^\circ$ 'lik aralıklarla enerji taraması yapıldı ve Şekiller 4.3. ve 4.4' de gösterildi.



Cis-Cis (c-c)  
(-606.93351759)  
(a)



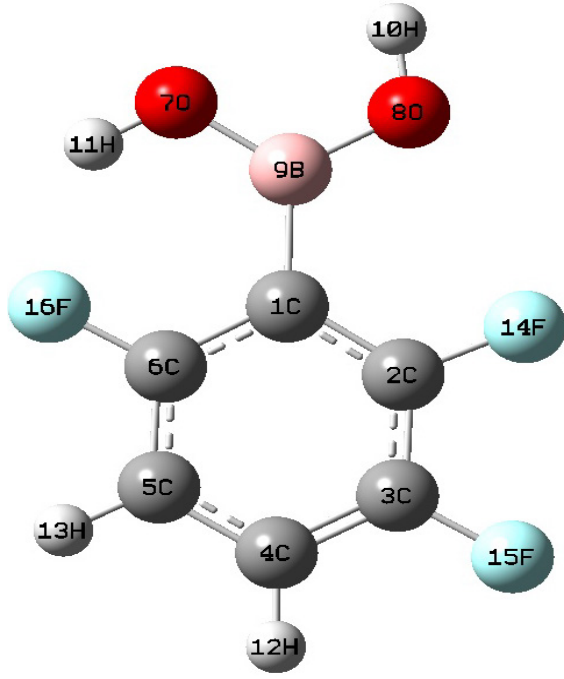
Trans-Cis (t-c)  
(-606.93326036)  
(b)



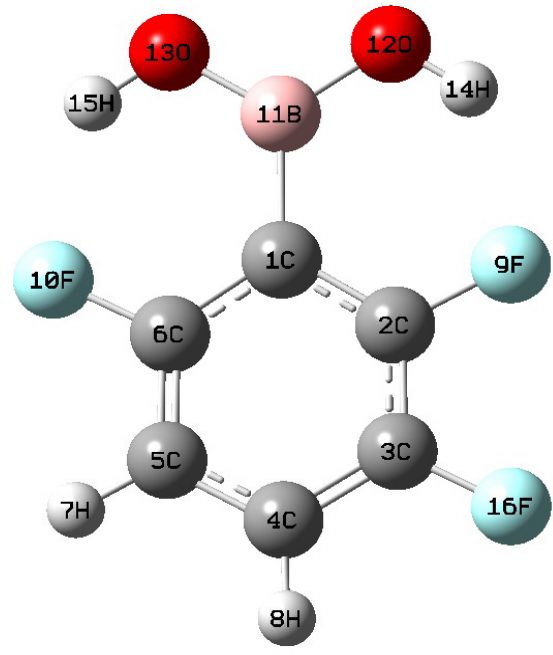
Trans-Trans (t-t)  
(-606.92444504)  
(c)

Şekil 4.1.a,b,c 2,6-DFPBA Molekülü İçin Üç Farklı İzomer

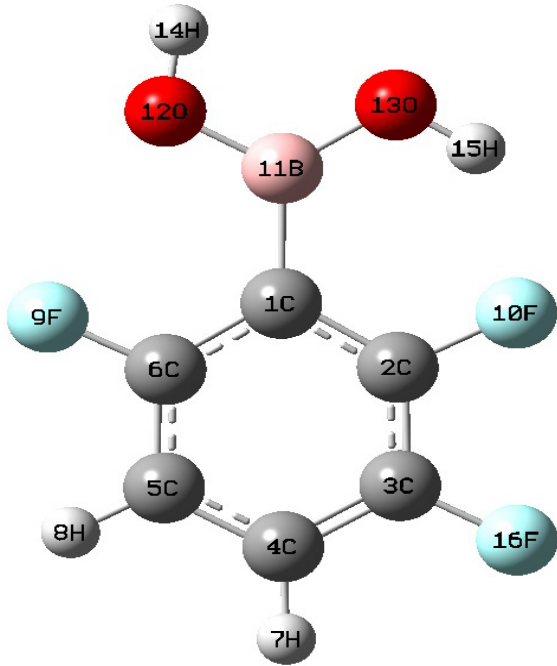




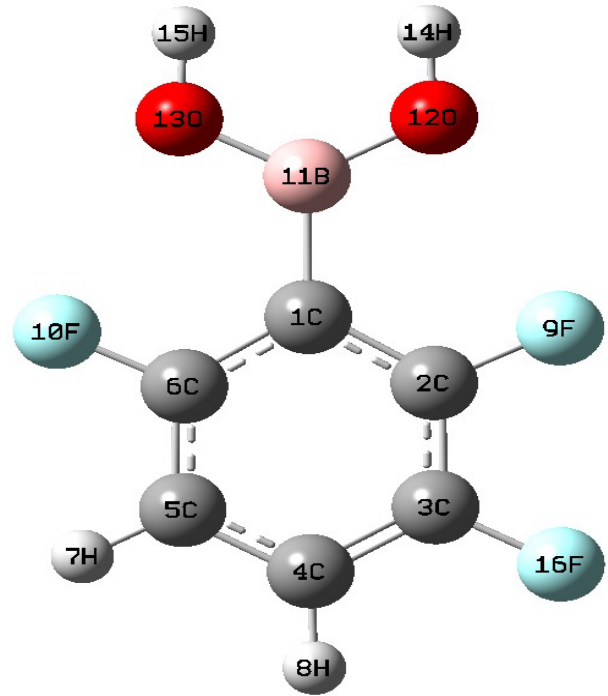
Cis-Trans (c-t)  
(-706.19318495)  
(a)



Cis-Cis (c-c)  
(-706.19262211)  
(b)

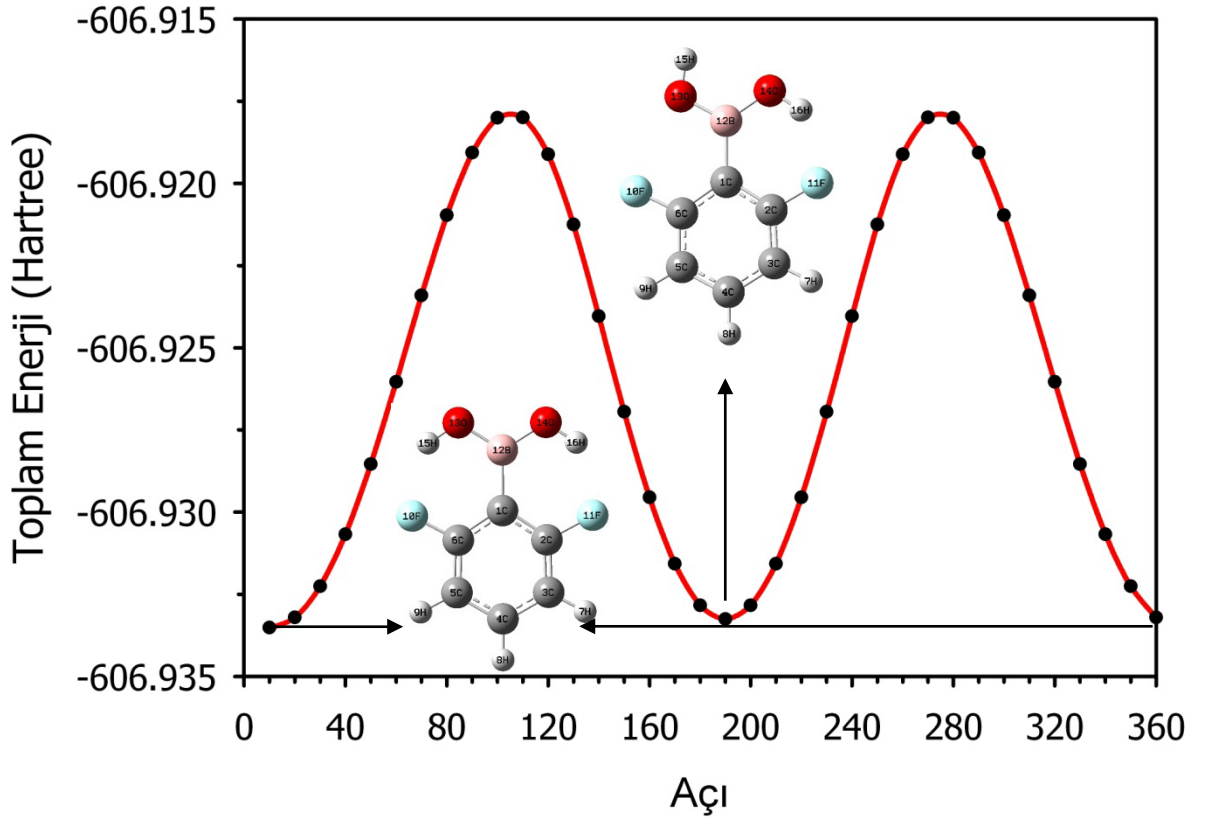


Trans-Cis (t-c)  
(-706.19248882)  
(c)

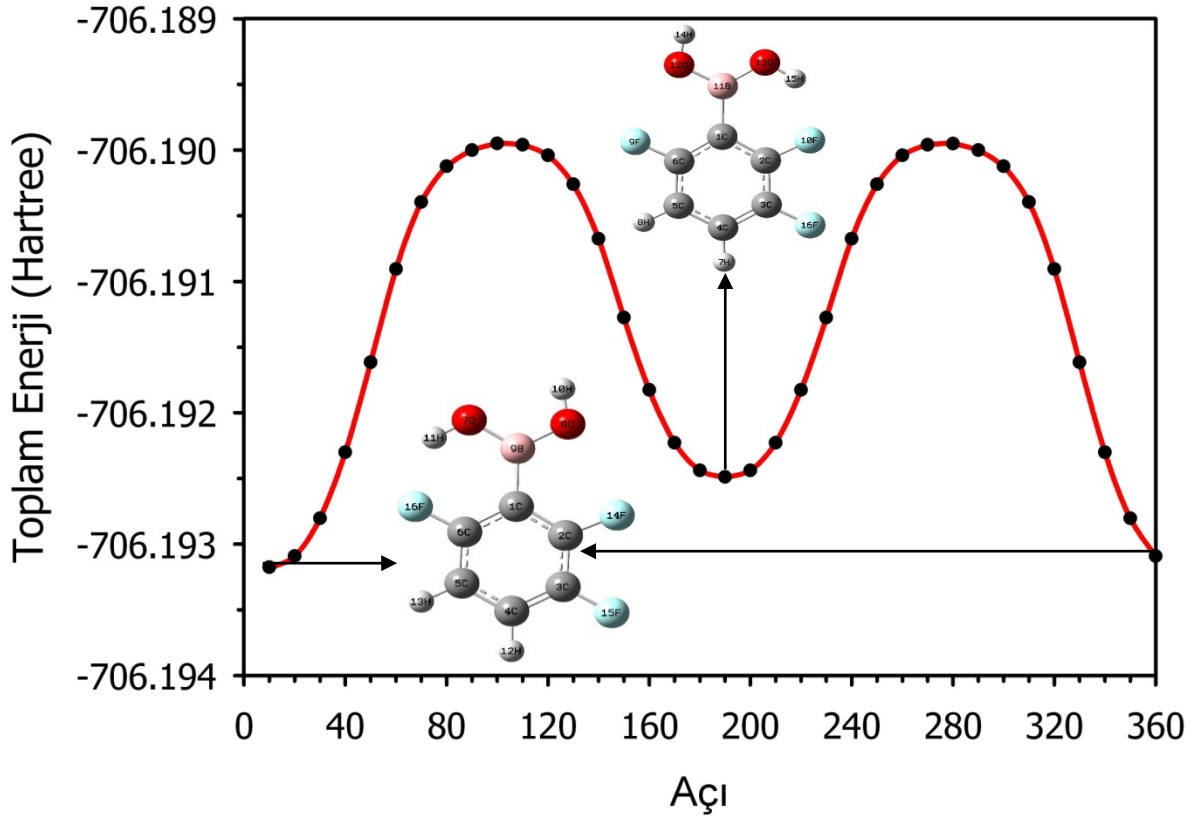


Trans-Trans (t-t)  
(-706.18464763)  
(d)

Şekil 4.2.a,b,c,d 2,3,6-TFPBA Molekülü İçin Dört Farklı İzomer



Şekil 4.3. 2,6-DFPBA Molekülü İçin Cis-Cis ve Trans-Cis Enerji Taramaları



Şekil 4.4. 2,3,6-TFPBA Molekülü İçin Cis-Trans ve Trans-Cis Enerji Taramaları

Şekil 4.3.' de 2,6-DFPBA molekülü için iki farklı izomer için (cis-cis ve trans-cis) DFT/B3LYP metodu ve 6-311G++(d,p) temel seti kullanarak onar derecelik aralıklarla enerji taraması yapıldı. Her iki izomer için en düşük enerji seviyelerindeki görüntülerini şeklin üzerine yerleştirdik. İki izomerin enerjilerinin birbirine çok yakın olduğunu gördük. Fakat Cis-Cis formunun Trans- Cis formuna göre çok az bir farkla daha düşük olduğunu tespit ettik. Dolayısıyla bunda sonraki hesaplamalarımızda en kararlı yapı olan Cis-Cis formunu kullandık.

Bir diğer molekülümüz 2,3,6-TFPBA için yapılan enerji taraması ise Şekil 4.4.' de gösterildi. Trans-Cis ve Cis-Trans izomerleri için yapılan çalışmada en düşük enerji Trans-Cis formunda çıktı. Şeklin üzerlerinde her iki formunda görüntüleri yerleştirdik. Bundan sonraki çalışmalarımıza en düşük enerji seviyesine sahip olan yani en kararlı olan Trans-Cis formu ile devam ettik.

Bütün izomerler için temel seviye geometri parametreleri Tablo 4.1' de verilmiştir. Optimum geometrideki enerji değerleri 2,6-DFPBA molekülü için -606.93351759 (atomik birimler, ab) ve 2,3,6-TFPBA molekülü için -706.19318495 (atomik birimler, ab) olarak hesaplandı. Her iki molekülde de farklı izomerler arasındaki enerji farkları da tabloda gösterildi.

Hem Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.' de hem de Tablo 4.1.' de, çalışılan moleküllerin izomerlerinin ayrı ayrı enerji değerlerini bulmamızın nedeni en düşük enerji seviyesine ulaşmaktır. En düşük enerji seviyesine sahip olan izomer de en kararlı yapıdadır. Hesaplamalarımızda en kararlı yapıyı kullandık.

**Tablo 4.1.** 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA moleküllerinin farklı izomerler için hesaplanmış enerjileri ve enerji farkları.

2,6-DFPBA / B3LYP6-311++G(d,p)			
İzomerler	Enerji (hartree)	Enerji (kkal/mol)	Enerji farkları (kkal/mol)
Cis-Cis (cc)	-606.93351759	-380856.5482	0.000
Trans-Cis (tc)	-606.93326036	-380856.3867	0.161
Trans-Trans (tt)	-606.92444504	-380850.8550	5.693
2,3,6-TFPBA / B3LYP6-311++G(d,p)			
İzomerler	Enerji (hartree)	Enerji (kkal/mol)	Enerji farkları (kkal/mol)
Cis-Trans (ct)	-706.19318495	-443142.9324	0.000
Cis-Cis (cc)	-706.19262211	-443142.5792	0.353
Trans-Cis (tc)	-706.19248882	-443142.4956	0.437
Trans-Trans (tt)	-706.18464763	-443137.5751	5.357

Moleküler konformasyona ait geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı) 2,6-DFPBA molekülü için Tablo 4.2’de, 2,3,6-TFPBA molekülü için Tablo 4.3’de detaylı olarak verildi. 2,6-DFPBA molekülünün geometrik parametreleri fenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleriyle kıyaslandı (Cuamatzi *et al.* 2009). Aynı şekilde 2,3,6-TFPBA molekülünün geometrik parametreleri 2,4-diflorofenilboronik asit molekülünün geometrik parametreleriyle kıyaslandı (Rettig *et al.* 1977). Deneysel verilerle kıyaslama sonucunda yakın değerler elde edildi. Burada fenilboronik asit ve 2,4-diflorofenilboronik asit ile kıyaslamamızın nedeni ise içinde yer alan bor atomu ve çalışılan moleküllerle benzer özelliklere sahip olmalarıdır. Aynı zamanda geometrik şekilleri birbirlerine yakındır.

C-H bandları hem fenilboronik asit hem de 2,4-diflorofenilboronik asit moleküllerinde birbirlerine yakın değerler bulundu. Fenilboronik asit molekülünde C-H bandları arası mesafe 0.930 Å iken 2,6-DFPBA molekülümüzde 1.082 Å’dır. 0.152 Å’luk fark elde edilmiştir. 2,4-diflorofenilboronik asit molekülünde 1.000 Å iken 2,3,6-TFPBA molekülümüzde bu değer 1.082 Å’dır. Yine burada da 0.082 Å gibi küçük bir fark olduğu gözlenmiştir. Bu farkın nedeni ise karbon atomuna bağlı olan 15 numaralı flor atomudur.

C-C bağ uzunluğu 2-Florofenilboronik asit için 1.387-1.410 Å aralığında gözlenmiştir (Erdoğan *et al.* 2009). Aynı şekilde fenilboronik asit ve 2,4-diflorofenilboronik asit moleküllerinde sırasıyla 1.378-1.404 Å ve 1.363-1.394 Å aralığında kaydettik (Rettig *et al.*

1977, Cuamatzi *et al.* 2009). Bu çalışmada ise sırasıyla 2,6-DFPBA molekülü için 1.382-1.399 Å 2,3,6-TFPBA molekülümüz için 1.382-1.404 Å aralığında hesapladık.

Genel olarak B-O bağ uzaklıkları 1.360 Å civarındadır. 3,5-Diklorofenilboronik asit için bu bağ uzunlukları 1.364-1.372 Å arasında belirlenmiştir (Sundaraganesan *et al.* 2010). 3,4-diflorofenilboronik asit molekülünde ise bu aralık 1.366-1.373 Å'dır (Kurt *et al.* 2008). Çalıştığımız moleküllerin kararlı formlarında ise 1.360-1.365 Å aralığındadır.

O-H bağ uzunluğu sırasıyla fenilboronik asit ve 2,4-diflorofenilboronik asit moleküllerinde 0.750 ve 0.841 Å'dır. 2,6-DFPBA molekülü için 0.961 Å ve 2,3,6-TFPBA molekülü için 0.964 Å aralığındadır. B-C band uzunluğu ise iki molekülümüz için sırasıyla 1.596-1.598 Å aralığında kaydedildi. C-F bağ uzunluğu ise 2,6-DFPBA molekülü için 1.336 Å, 2,3,6-TFPBA molekülü için 1.367 Å mesafesinde olduğunu saptadık.

C-C-C bağ açıları bu çalışmamızda 114.2-125.9° değer aralığında kaydettik. Aynı şekilde fenilboronik asit ve 2,4-diflorofenilboronik asit moleküllerinde sırasıyla 114.6-125.3° aralığında ölçülmüştür (Rettig *et al.* 1977, Cuamatzi *et al.* 2009).

Burada her iki molekül için en kararlı yapılar üzerine oluşturulan çalışmalar DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı ve tabloda deneysel verilerle kıyaslandı. 2,6-DFPBA molekülü için kullanılan deneysel çalışma (fenilboronik asit) 2009 yılında yapılan Cuamatzi ve arkadaşlarının çalışmalarıdır (Cuamatzi *et al.* 2009). 2,3,6-TFPBA molekülü için ise kıyaslanan deneysel çalışma(2,4-diflorofenilboronik asit) Retting ve Trotte' nin 1977 yılında yapmış olduğu çalışmadır (Rettig *et al.* 1977)

**Tablo 4.2.** 2,6-DFPBA Molekülünün Geometrik Parametreleri ve Deneysel Verilerle Karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir.

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Açıları	B3LYP	Deneysel
C(1)-C(2)	1.399	1.382	O(13)-H(15)	0.961	0.841	C(3)-C(4)-H(7)	119.7	-
C(1)-C(6)	1.384	1.394	O(14)-H(16)	0.961	0.841	C(5)-C(4)-H(7)	122.1	-
C(1)-F(10)	1.367	1.364				C(4)-C(5)-C(6)	120.2	117.9
C(2)-C(3)	1.399	1.370	<u>Bağ Açıları</u>			C(4)-C(5)-H(8)	119.9	121.0
C(2)-B(12)	1.598	1.566	C(2)-C(1)-C(6)	125.4	114.6	C(6)-C(5)-H(8)	119.9	121.0
C(3)-C(4)	1.384	1.363	C(2)-C(1)-F(10)	118.3	118.2	C(1)-C(6)-C(5)	118.2	122.9
C(3)-F(11)	1.367	1.358	C(6)-C(1)-F(10)	116.3	116.7	C(1)-C(6)-H(9)	119.7	118.5
C(4)-C(5)	1.392	1.366	C(1)-C(2)-C(3)	112.7	125.1	C(5)-C(6)-H(9)	122.1	118.5
C(4)-H(7)	1.082	-	C(1)-C(2)-B(12)	123.6	125.3	C(2)-B(12)-O(13)	122.1	-
C(5)-C(6)	1.392	1.374	C(3)-C(2)-B(12)	123.6	-	C(2)-B(12)-O(14)	122.1	123.8
C(5)-H(8)	1.083	0.930	C(2)-C(3)-C(4)	125.4	116.4	O(13)-B(12)-O(14)	115.8	118.7
C(6)-H(9)	1.082	0.930	C(2)-C(3)-F(11)	118.3	118.1	B(12)-O(13)-H(15)	114.2	-
B(12)-O(13)	1.360	1.361	C(4)-C(3)-F(11)	116.3	118.8	B(12)-O(14)-H(16)	114.2	115.0
B(12)-O(14)	1.360	-	C(3)-C(4)-C(5)	118.2	123.0			

Deneysel .P.R. Cuamatzi, H. Tlahuext and H.Höpfl, Acta Cryst. E65 (2009) o44–o45.

**Tablo 4.3.** 2,3,6-TFPBA Molekülünün Geometrik Parametreleri ve Deneysel Verilerle Karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Å ve bağ açıları (°) cinsinden verilmiştir.

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Uzunlukları	B3LYP	Deneysel	Bağ Açıları	B3LYP	Deneysel
C(1)-C(2)	1.401	1.404	O(8)-B(9)	1.360	1.362	C(3)-C(4)-H(12)	119.4	120.0
C(1)-C(6)	1.400	1.402	O(8)-H(10)	0.964	0.750	C(5)-C(4)-H(12)	121.5	120.0
C(1)-B(9)	1.586	1.568	H(11)-F(16)	1.959	-	C(4)-C(5)-C(6)	118.3	120.1
C(2)-C(3)	1.393	1.389	<u>Bağ Açıları</u>			C(4)-C(5)-H(13)	121.7	120.0
C(2)-F(14)	1.336	-	C(2)-C(1)-C(6)	114.2	117.2	C(6)-C(5)-H(13)	120.0	120.0
C(3)-C(4)	1.382	1.378	C(2)-C(1)-B(9)	122.9	120.8	C(1)-C(6)-C(5)	125.3	121.1
C(3)-F(15)	1.346	-	C(6)-C(1)-B(9)	122.9	122.0	C(1)-C(6)-H(16)	118.4	120.0
C(4)-C(5)	1.393	1.384	C(1)-C(2)-C(3)	122.2	121.8	C(5)-C(6)-H(16)	116.3	120.0
C(4)-H(12)	1.083	1.000	C(1)-C(2)-F(14)	120.9	-	B(9)-O(7)-H(11)	114.6	111.0
C(5)-C(6)	1.382	1.390	C(3)-C(2)-F(14)	116.9	-	B(9)-O(8)-H(10)	111.6	111.0
C(5)-H(13)	1.082	1.000	C(2)-C(3)-C(4)	121.0	119.5	C(1)-B(9)-O(7)	123.0	118.7
C(6)-H(16)	1.371	-	C(2)-C(3)-F(15)	118.9	-	C(1)-B(9)-O(8)	119.0	125.0
O(7)-B(9)	1.365	1.378	C(4)-C(3)-F(15)	120.1	-	O(7)-B(9)-O(8)	118.0	116.3
O(7)-H(11)	0.962	0.750	C(3)-C(4)-C(5)	119.1	120.3			

Deneysel .S. J. Rettig and J. Trotte, Can. J. Chem., 55 (1977) 3071-3075

#### 4.3.2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA Moleküllerinin Titreşim Spektrumları ve İşaretlemeleri

Bu bölümde 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA moleküllerinin FT-IR ve FT-Raman deneysel teknikleriyle kaydedilen ve teorik olarak hesaplanan titreşim spektrumları değerlendirilerek, titreşim işaretlemeleri üzerine duruldu.

2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri için FT-IR ve FT-Raman deneysel spektrumları ile teorik olarak elde edilen IR ve Raman spektrumları sırasıyla Şekiller 4.3-4.6' de verildi. Gaussian 03 programıyla elde edilen Raman spektrumlarında dalga sayılarına karşılık Raman saçılma aktiviteleri hesaplandı.

Tablo 4.4 ve 4.5'de bu iki molekülümüzün en kararlı yapıları için FT-IR, FT-Raman soğurma dalga sayıları, DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan titreşim soğurma dalga sayıları, bu dalga sayılarına karşılık gelen IR şiddetleri, Raman saçılma aktiviteleri, indirgenmiş kütle ve kuvvet sabitleri yer almaktadır. Çizelgelerde verilen frekans değerleri ölçeklendirme faktörleri ile çarpıldıktan sonra elde edilen değerler olup ham frekans değerleri değildir. Ölçeklendirme faktörü deneysel değerlere yakınlaştırmak için kullanılan bir çarpım faktörüdür. Ölçeklendirme faktörü 4000 den 1700  $\text{cm}^{-1}$ ' ye kadar 0.958, 1700  $\text{cm}^{-1}$ ' den düşük frekanslarda 0.983 katsayısı (Sundaraganesan *et al.* 2005) kullanıldı. Çizelgelerin son sütununda her bir molekül için toplam enerji dağılımı (TED) işaretlemeleri yer almaktadır. İşaretlemeler yapılırken sadece TED değerleri % 10'un üzerinde olan titreşimler göz önünde bulunduruldu.

##### *O-H Titreşimleri*

Hidrojen bağ yapılarında O-H titreşim frekansı çok hassastır. O-H gerilme titreşimleri 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkmaktadır. O-H bölgesinde, bazı boronik moleküllerinin 3300  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında çok güçlü ve geniş piklere sahip olduğunu biliyoruz. Temel O-H frekans değerleri karşılaştırılabilir. Örneğin bu gerilme titreşimi fenilboronik asit için 3280  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydedilmiştir (Cuamatzi *et al.* 2009.). Aynı şekilde 2-Florofenilboronik asit molekülünde 3467  $\text{cm}^{-1}$ ' de FT-IR ve 3,5-Diklorofenilboronik asit molekülü için 3443  $\text{cm}^{-1}$ 'de FT-IR, 3397  $\text{cm}^{-1}$ ' de FT-Raman pik vermiştir (Erdoğan *et al.* 2009, Sundaraganesan *et al.* 2010). 3,4-Diflorofenilboronik asit molekülünde ise FT-IR değeri 3465 ve 3425  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydedilmiştir (Kurt *et al.* 2008). Bizim çalışmamızda 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri için iki tane

O-H gerilme titreşimleri elde ettik. 2,6-DFPBA molekülü için FT-IR deneysel olarak bu frekanslar 3611 ve 3585  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydettik. Teorik olarak bu frekanslar ( $\text{O}_{13}\text{-H}_{15}$  ve  $\text{O}_{14}\text{-H}_{16}$ ) 3076-3074  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydettik. TED sütununda da belirtildiği gibi O-H gerilme titreşimleri % 50 simetrik ve % 50 asimetrik olarak belirledik. 18. ve 19. Numaraları frekanslarda O-H düzlem içi eğilme frekansları sırasıyla 1024 ve 995  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydettik. Yine aynı şekilde 2,3,6-TFPBA molekülü için ise FT-IR deneysel olarak bu frekanslar 3854 ve 3713  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydettik. Teorik olarak bu frekanslar 3684  $\text{cm}^{-1}$ ' de ( $\text{O}_7\text{-H}_{11}$ ) ve 3665  $\text{cm}^{-1}$ ' de ( $\text{O}_8\text{-H}_{10}$ ) kaydettik. TED sütununda da belirtildiği gibi O-H gerilme titreşimlerinin katkıları % 100 olarak belirlendi. 18. ve 19. numaraları frekanslarda O-H düzlem içi eğilme frekansları sırasıyla 1032 ve 1007  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydettik.

### *C-H Titreşimleri*

Hetero-Aromatik yapılar C-H gerilme titreşimlerinin belirlenmesinde karakteristik bölge olan 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığı C-H titreşimlerinin varlığını göstermektedir (Silverstein *et al.* 2001). Aromatik bileşiklerde C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 750-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedilir (Silverstein *et al.* 2001, Arjunan *et al.* 2009). Tablo 4.4' de C-H gerilme titreşimleri 3,4 ve 5. modlarda, Tablo 4.5' de ise 3. ve 4. Mod olarak işaretledik. Bu modlar DFT/B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti yardımıyla 2,6-DFPBA molekülü için 3069, 3064 ve 3046  $\text{cm}^{-1}$ ' de, 2,3,6-TFPBA molekülü için ise 3071 ve 3059  $\text{cm}^{-1}$ ' de hesaplandı. Bu hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olduğunu gördük. TED hesaplamalarında titreşim modları oranı %100 çıktı. Bunun sebebi ise modların saf olmasıdır. Aromatik C-H gerilme titreşimleri zayıf olarak görülmesinin nedeni ise negatif yüklü karbon atomlarının azalmasıyla dipol momentin de azalmasıdır.

Aromatik halkalarda düzlem içi C-H bükülme titreşimleri Infrared Spektrumunda 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri için sırasıyla 1151, 1180 ve 1122  $\text{cm}^{-1}$ ' de ölçüldü. Raman Spektrumunda ise 1167  $\text{cm}^{-1}$ ' de ölçüldü. Düzlem dışı C-H bükülme titreşimleri ise 2,6-DFPBA için 25. modda 714  $\text{cm}^{-1}$ ' de, 2,3,6-TFPBA için ise 19 ve 20 numaralı modlarda sırasıyla 917 ve 809  $\text{cm}^{-1}$ ' de hesaplandı. Deneysel olarak ise 2,3,6-TFPBA molekülü için FT-IR' de 827  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlendi. TED hesaplamalarından da anlaşılacağı gibi hem düzlem içi hem de düzlem dışı bükülmeler diğer modlara bağlıdır ve birbirlerini etkilemektedirler.



### *C-C Titreşimleri*

Halka gerilim titreşimleri aromatik halkanın kendisi için çok önemli ve oldukça karakteristiktir. Halka karbon-karbon gerilme titreşimleri 1625-1430  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde meydana gelir. Versanyi tarafından bu bölgedeki beş band için verilen frekans dizilimleri 1625-1590, 1590-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlenmiştir (Versanyi 1974) ve bu bandlar genellikle uyumludur. 3,5-Diclorofenilboranik asit molekülü için FT-IR' de 1570-969  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, FT-Raman'da ise 1590-1035  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkmış (Ayyapan *et al.* 2010), 3,4-Diklorofenilboranik asit molekülü için ise FT-IR' de 1591-1028  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-Raman' da 1590-1035  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır (Kurt *et al.* 2008). Bütün bu çalışmalar DFT hesaplamalarıyla desteklenmiştir. Bu çalışmada C-C gerilme titreşimleri 2,6-DFPBA molekülünde 1584-1409  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 1262-1052  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 955  $\text{cm}^{-1}$ ' de ve 612  $\text{cm}^{-1}$ ' de B3LYP metodu kullanılarak hesaplandı. Deneysel olarak ise FT-IR' de 1625-1396  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 1254-1063  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 986 ve 627  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlendi. FT-Raman' da ise 1628, 1480, 1256, 1167 ve 1059  $\text{cm}^{-1}$ ' lerde hesaplandı. İkinci molekülümüz olan 2,3,6-TFPBA' da ise B3LYP metodu kullanılarak 1550-1394  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 1264, 1243, 1119, 878, 624, 582  $\text{cm}^{-1}$ ' lerde hesaplandı. Deneysel verilerimize göre sırasıyla 1485, 1441, 1289, 1236, 891, 646, 594  $\text{cm}^{-1}$ ' de, 1246, 897  $\text{cm}^{-1}$ ' de, FT-IR ve FT-Raman' da gözlendi. TED hesaplamaları da %90-95 seviyesinde çıktı.

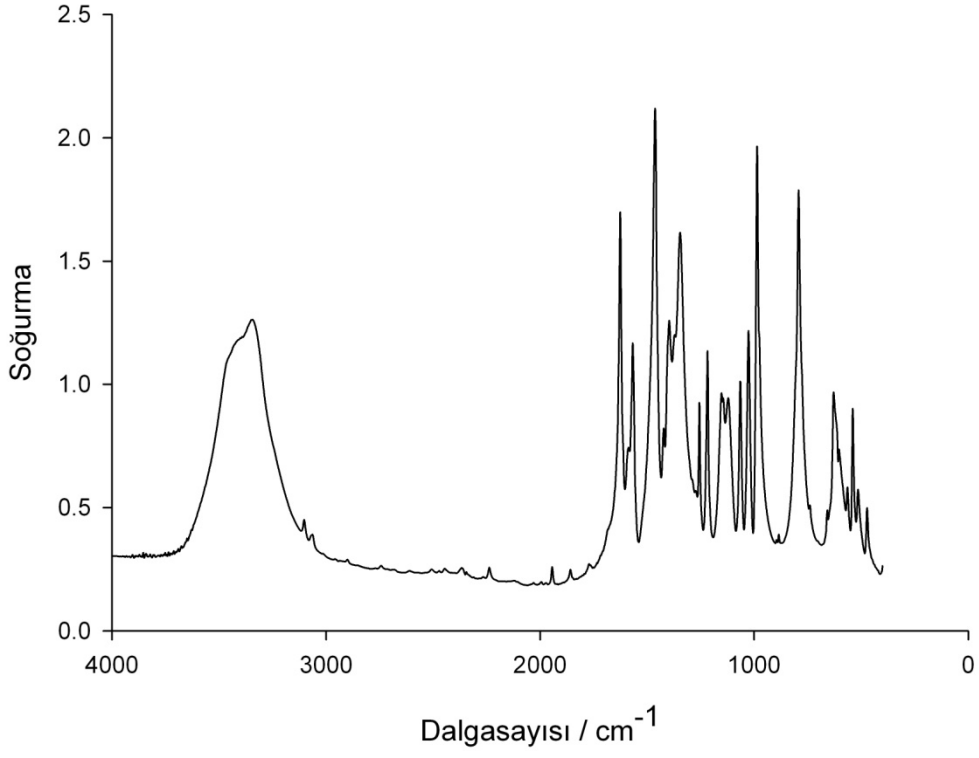
### *C-F Titreşimleri*

Flor bileşiklerinde C-F titreşimleri çok yoğun olarak 1100-1350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında meydana gelir (Bellamy 1959, Rao 1959). Florlu bileşiklerde Narasimham ve Ferguson ile arkadaşları çalışmalar yapmışlardır (Ferguson *et al.* 1953, Narasimham *et al.* 1956). C-F düzlem içi bükülme titreşimleri 350-250  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki frekanslarda meydana gelir (Navati *et al.* 1994). Pentaflorfenilboronik asit için B3LYP metodu kullanılarak C-F düzlem içi bükülmeler 380-255  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır (Kurt *et al.* 2008). Düzlem dışı C-F bükülme modları zayıf bir band olarak FT-IR' de 590  $\text{cm}^{-1}$ ' de, FT-Raman' da ise 592  $\text{cm}^{-1}$ ' de kaydedilmiştir. (Sundaraganesan *et al.* 2007). Bizim çalışmamızda 2,6-DFPBA molekülü için düzlem içi bükülmelerimiz 554, 506, 380, 330, 313  $\text{cm}^{-1}$ ' de, düzlem dışı bükülmeler ise 246  $\text{cm}^{-1}$ ' de ve 232  $\text{cm}^{-1}$ ' de hesaplandı. 2,3,6-TFPBA' da ise düzlem içi ve düzlem dışı bükülmeler sırasıyla 450, 373, 330, 306, 297  $\text{cm}^{-1}$ ' de, 246, 146, 84  $\text{cm}^{-1}$ ' de hesaplandı. Tablo 4' de de görüldüğü üzere TED hesaplamalarını yaptık ve deneysel verilerimizle uyumlu olduğunu gördük.

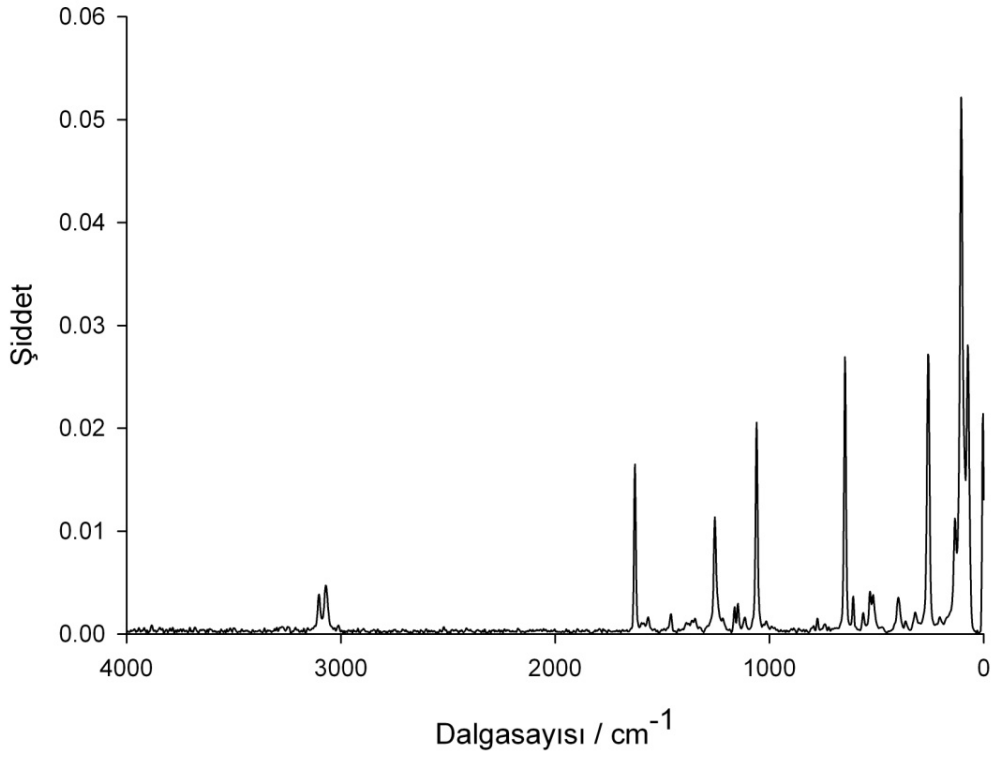
### *B-O Titreşimleri*

Fenilboranikasitin B-O asimetric titreşim bandları infrared spektrumunu  $1370\text{ cm}^{-1}$ ' de vermiştir (Faniran *et al.* 1968) ve G. Kahraman ve arkadaşları  $1375\text{ cm}^{-1}$ ' de hesaplamıştır (Kahraman *et al.* 2004). Aynı bandlar FT-IR' de çok güçlü olarak  $1392\text{ cm}^{-1}$ ' de ve FT-Raman' da ise zayıf bir band olarak  $1409\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenmiştir (Ayyapan *et al.* 2010). Kurt ve arkadaşları  $1373\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlemlemiştir (Kurt *et al.* 2009). Bu çalışmada moleküllerin ilki olan 2,6-DFPBA' de simetrik gerilme  $1271\text{ cm}^{-1}$ ' de (11 nolu mod) asimetric olarak ise  $1353\text{ cm}^{-1}$ ' de (10 nolu mod) hesapladık. Deneysel olarak ise  $1341\text{ cm}^{-1}$ ' de infrared spektrumu pik verdi. Diğer molekülümüz olan 2,3,6-TFPBA' da ise teorik olarak asimetric gerilmemiz  $1338\text{ cm}^{-1}$ ' de simetrik olarak ise  $1293\text{ cm}^{-1}$ ' de hesapladık (No<sub>(9,10)</sub>). Deneysel verilerimize göre FT-IR spektrumunda asimetric gerilme  $1400\text{ cm}^{-1}$ ' de simetrik gerilme  $1339\text{ cm}^{-1}$ ' de FT-Raman spektrumunda ise simetrik gerilme  $1293\text{ cm}^{-1}$ ' de pik verdiğini gözlemledik. Deneysel verilerle teorik olarak hesapladığımız pik değerlerinin çok uyumlu olduğunu gördük.

### 2,6-DFPBA'nın Deneysel IR Spektrumu

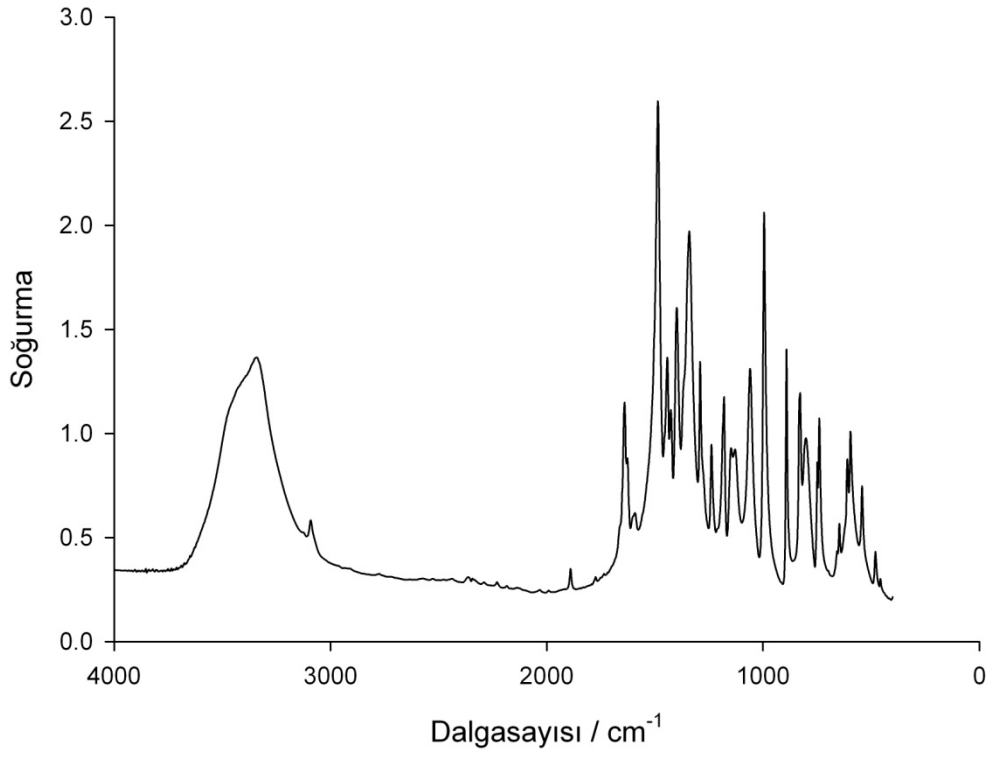


### 2,6-DFPBA'nın Deneysel Raman Spektrumu

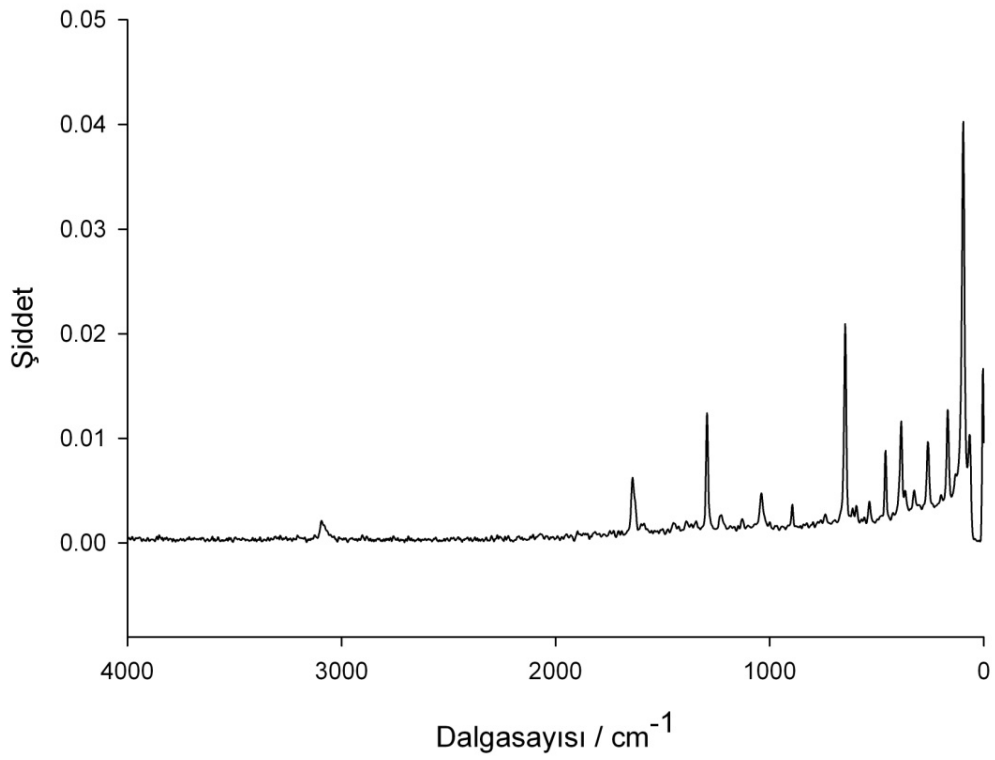


Şekil 4.5. 2,6-DFPBA Molekülünün Deneysel FT-IR ve FT-Raman Spektrumları

### 2,3,6-TFPBA'nın Deneysel IR Spektrumu

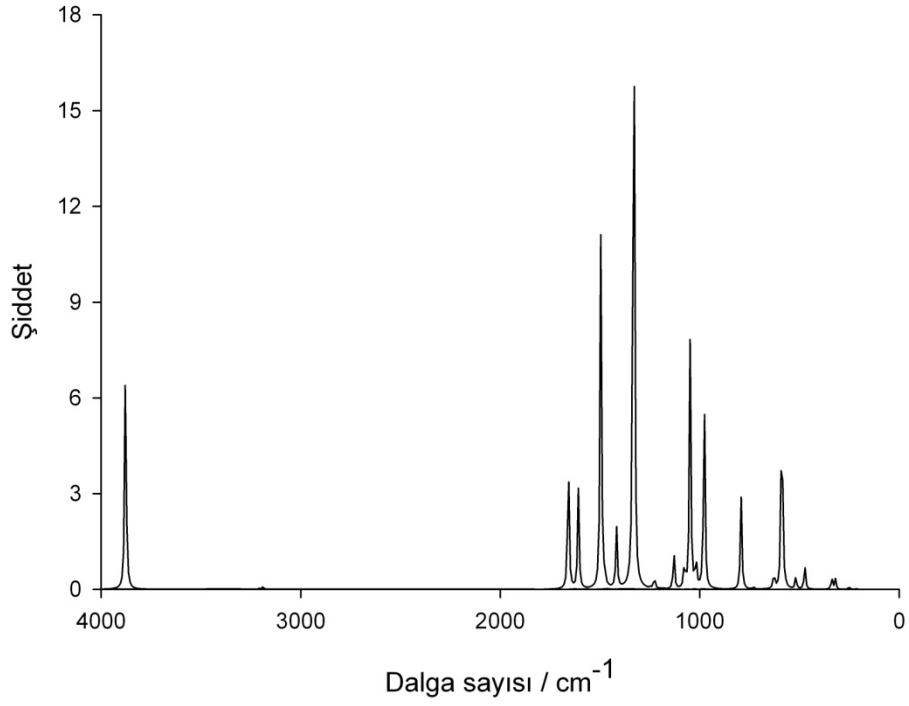


### Deneysel Raman Spektrumu 2,3,6-TFPBA

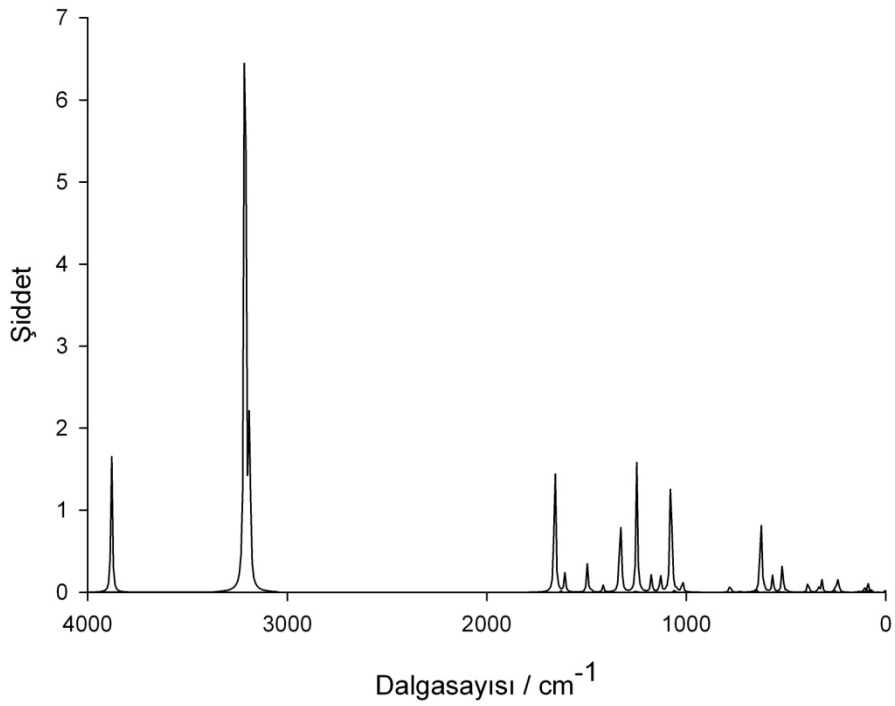


Şekil 4.6. 2,3,6-TFPBA Molekülünün Deneysel FT-IR ve FT-Raman Spektrumları

### 2,6-DFPBA'nın Teorik IR Spektrumu

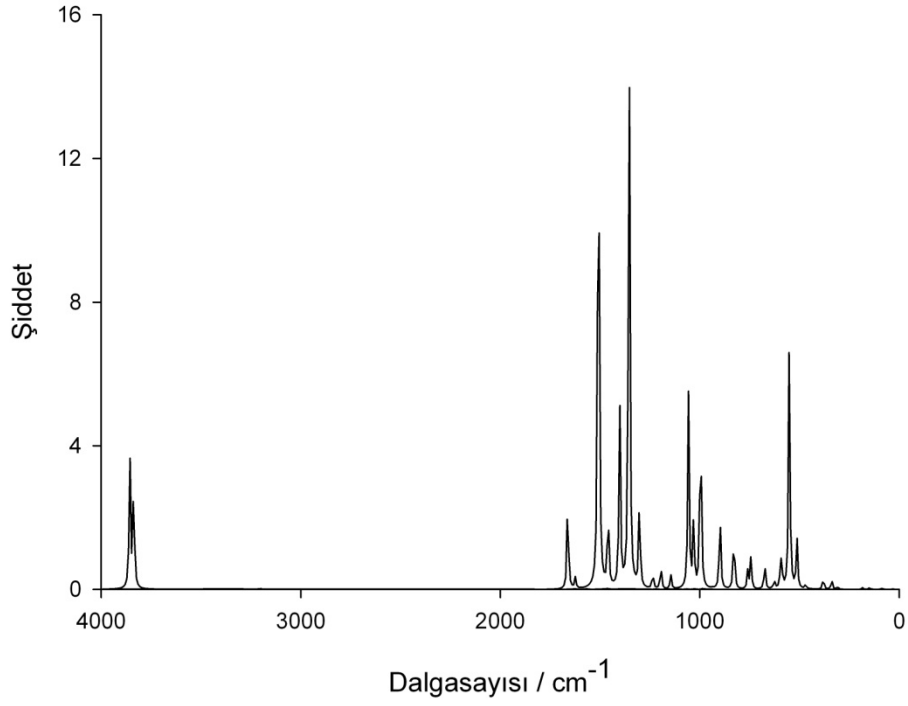


### 2,6-DFPBA'nın Teorik Raman Spektrumu

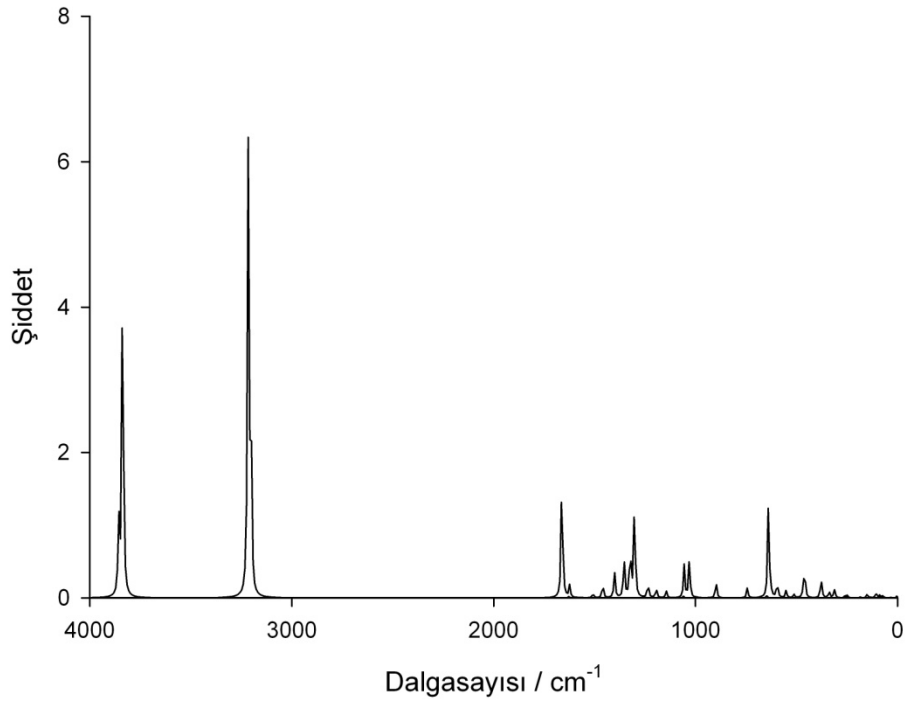


Şekil 4.7. 2,6-DFPBA Molekülünün Teorik FT-IR ve FT-Raman Spektrumları

### 2,3,6-TFPBA'nın Teorik IR Spektrumu



### 2,3,6-TFPBA'nın Teorik Raman Spektrumu



Şekil 4.8. 2,3,6-TFPBA Molekülünün Teorik FT-IR ve FT-Raman Spektrumları

**Tablo 4.4.** 2,6-DFPBA molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR ve Raman şiddetleri, Raman saçılma aktiviteleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri

No	Deneysel		Ham	6-311++G(d,p)/B3LYP			TED ( $\geq 10\%$ ) İşaretlemeler	
	FT-IR	FT-Raman		Ölçeklendirilmiş <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>		I <sub>Ra</sub>
1	3611		3881	3706	43.79	52.92	0.37	$\nu_{\text{sym}} \text{OH} (50) (\text{O}_{13}\text{-H}_{15}) + \nu_{\text{sym}} \text{OH} (50) (\text{O}_{14}\text{-H}_{16})$
2	3585		3878	3704	173.20	1.66	0.36	$\nu_{\text{asym}} \text{OH} (50) (\text{O}_{13}\text{-H}_{15}) + \nu_{\text{asym}} \text{OH} (50) (\text{O}_{14}\text{-H}_{16})$
3			3213	3069	0.17	218.17	0.80	$\nu_{\text{sym}} \text{CH} (99)$
4		3107	3209	3064	0.85	63.71	0.78	$\nu_{\text{asym}} \text{CH} (100)$
5	3103	3077	3189	3046	3.03	69.37	0.78	$\nu_{\text{asym}} \text{CH} (100)$
6	1625	1628	1658	1584	133.82	35.99	6.58	$\nu_{\text{CC}} (82)$
7	1566		1608	1536	91.03	4.08	6.98	$\nu_{\text{CC}} (70) + \delta_{\text{CCH}} (12)$
8	1461	1480	1496	1428	323.10	6.04	8.29	$\delta_{\text{CCH}} (26) + \nu_{\text{asym}} \text{BO}_2 (24) + \nu_{\text{asym}} \text{CC} (17)$
9	1396		1476	1409	9.21	0.64	8.36	$\nu_{\text{CC}} (45) + \delta_{\text{CCH}} (42)$
10	1341		1417	1353	58.82	1.58	9.06	$\nu_{\text{asym}} \text{BO}_2 (63) + \delta_{\text{CCH}} (25)$
11			1331	1271	703.28	19.76	10.38	$\nu_{\text{sym}} \text{BO}_2 (38) + \delta_{\text{BOH}} (25) + \nu_{\text{BC}} (21)$
12	1254	1256	1321	1262	0.00	1.19	10.26	$\nu_{\text{CC}} (90)$
13	1217		1248	1192	0.99	25.88	11.53	$\nu_{\text{CF}} (50) + \nu_{\text{CC}} (27)$
14		1167	1227	1199	11.55	0.22	11.65	$\delta_{\text{CCH}} (33) + \nu_{\text{CF}} (19) + \nu_{\text{CC}} (15)$
15	1151		1175	1148	0.06	3.53	12.59	$\delta_{\text{CCH}} (80) + \nu_{\text{CC}} (16)$
16			1130	1104	35.00	3.55	13.42	$\delta_{\text{CCH}} (36) + \nu_{\text{CC}} (30) + \delta_{\text{BOH}} (17)$
17	1063	1059	1077	1052	24.48	31.15	0.74	$\nu_{\text{CC}} (46) + \delta_{\text{CCH}} (30) + \delta_{\text{CCC}} (12)$
18	1024		1048	1024	224.76	0.31	0.74	$\delta_{\text{BOH}} (91) \text{ i.pi OH bending}$
19			1019	995	29.11	2.59	0.74	$\delta_{\text{BOH}} (44) \text{ i.pi OH bending} + \nu_{\text{BO}} (42)$
20	986		978	955	183.97	0.02	0.75	$\nu_{\text{asym}} \text{CF} (68) + \nu_{\text{CC}} (13)$
21			973	951	0.24	0.00	0.73	$\tau_{\text{CCHH}} (62) + \tau_{\text{CCCH}} (22)$
22			894	873	0.00	0.01	7.81	$\tau_{\text{CCHF}} (30) + \tau_{\text{CCCH}} (24) + \tau_{\text{CCHH}} (24)$
23	791	789	793	774	84.85	0.04	55.86	$\tau_{\text{CCCH}} (56) + \tau_{\text{CCHF}} (31)$
24			781	763	1.62	1.55	10.76	$\delta_{\text{CCC}} (69) + \nu_{\text{CF}} (22)$
25			730	714	1.94	0.18	67.57	$\tau_{\text{CCBO}} (51) + \gamma_{\text{CH}} [\tau_{\text{CCCH}} (23) + \tau_{\text{CCCC}} (20)]$
26		647	630	616	6.22	0.15	2.05	$\tau_{\text{CCBO}} (25) + \tau_{\text{CCCC}} (24) + \tau_{\text{BOOH}} (20) + \tau_{\text{CCCH}} (15)$
27	627		627	612	8.34	16.29	8.95	$\nu_{\text{BC}} (30) + \nu_{\text{sym}} \text{CC} (21) + \nu_{\text{sym}} \text{CF} (18)$
28		612	612	598	0.00	0.95	79.07	$\tau_{\text{CCCC}} (16) + \tau_{\text{CCCH}} (17) + \tau_{\text{CCCF}} (16) + \tau_{\text{CCBO}} (16)$

**Tablo 4.4.** Devam

No	Deneysel		6-311++G(d,p)/B3LYP					TED ( $\geq 10\%$ ) İşaretlemeler
	FT-IR	FT-Raman	Ham	Ölçeklendirilmiş <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	
29			588	575	205.45	0.05	6.13	$\tau$ BOOH (52) + $\tau$ CBOH (42)
30	562		567	554	1.13	2.99	33.01	$\delta$ CCF (37) + $\delta$ CCC (28)
31	538	535	518	506	9.30	2.34	7.87	$\delta$ BOH (28) + $\delta$ CCC (25) + $\delta$ CBO (14)
32	512		518	506	2.27	2.96	3.93	$\delta$ CCF (40) + $\delta$ CCC (25) + $\nu_{\text{sym}}$ CF (11)
33			496	484	0.00	0.24	8.26	$\tau$ BOOH (50) + $\tau$ CBOH (50)
34	470	406	474	463	22.45	0.03	32.28	$\tau$ CCCC (40) + $\tau$ CCCF (15) + $\tau$ CCCH (10) + $\tau$ CCBO (10)
35			389	380	0.16	2.04	25.34	$\delta$ CCF (59) + $\delta$ BO <sub>2</sub> (11)
36			338	330	10.99	0.91	100.00	$\delta$ CBO (63) + $\delta$ CCF (20)
37			320	313	9.55	2.04	86.63	$\nu_{\text{sym}}$ BC (31) + $\delta$ CCF (18) + $\delta$ BOH (12) + $\delta$ CCC (11)
38		259	252	246	2.83	1.30	1.45	$\tau$ CCCF (60) + $\tau$ CCBO (16) + $\tau$ CCCB (11)
39			238	232	0.00	2.34	0.22	$\tau$ CCCF (48) + $\tau$ CCCC (20) + $\tau$ CCBF (11)
40		105	214	209	0.51	0.00	0.13	Rocking (BO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )[ $\delta$ CCB (80) + $\delta$ CBO (14)]
41		74	90	88	0.00	1.61	2.67	$\tau$ CCCB (34) + $\tau$ CCBF (32)
42			38	37	0.00	0.04	18.81	$\tau$ CCBO <sub>8</sub> (50) + $\tau$ CCBO <sub>7</sub> (50)

<sup>a</sup>Ölçeklendirme faktörü olarak 0-1700 cm<sup>-1</sup> aralığında 0.983 ve 1700-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında 0.958 kullanıldı.

I<sub>IR</sub>: IR şiddeti, I<sub>Ra</sub>: Raman şiddeti, S<sub>Ra</sub>: Raman saçılma aktivitesi,  $\nu_{\text{sym}}$ : simetrik gerilme,  $\nu_{\text{asym}}$ : asimetrik gerilme,  $\delta$ : düzlem içi gerilme,  $\gamma$ : düzlem dışı gerilme,  $\tau$ : torsion.



**Tablo 4.5.** 2,3,6-TFPBA molekülünün FT-IR ve FT-Raman deneysel soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), DFT/B3LYP metodu ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ), IR ve Raman şiddetleri, Raman saçılma aktiviteleri ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri

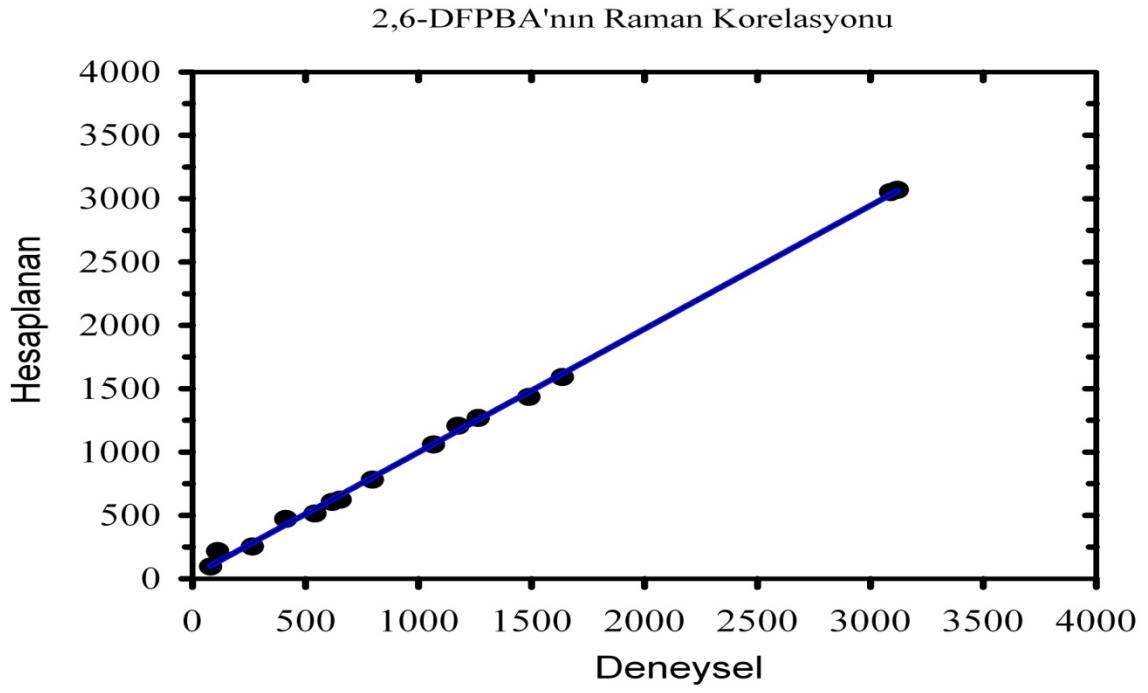
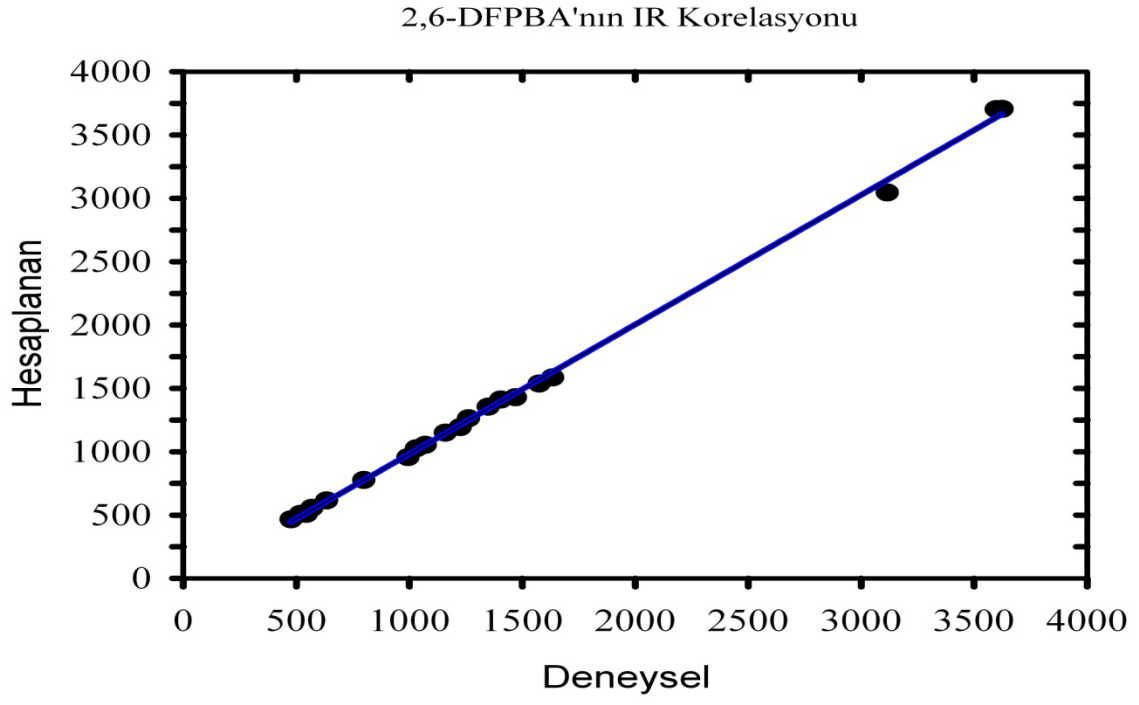
No	Deneysel		6-311++G(d,p)/B3LYP					TED ( $\geq 10\%$ ) İşaretlemeler
	FT-IR	FT-Raman	Ham	Ölçeklendirilmiş <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>	I <sub>Ra</sub>	
1	3854		3857	3684	111.14	32.85	0.32	$\nu\text{OH}$ (100) ( $\text{O}_7\text{-H}_{11}$ )
2	3713		3837	3665	91.05	159.43	0.32	$\nu\text{OH}$ (100) ( $\text{O}_8\text{-H}_{10}$ )
3	3334		3216	3071	0.21	161.89	0.68	$\nu_{\text{sym}}\text{CH}$ (100)
4	3086	3100	3203	3059	0.76	68.28	0.67	$\nu_{\text{asym}}\text{CH}$ (100)
5	1639	1644	1661	1587	80.54	34.04	5.69	$\nu_{\text{asym}}\text{CC}$ (76)
6			1623	1550	9.18	3.11	5.92	$\nu\text{CC}$ (68) + $\delta\text{CCH}$ (12)
7	1485		1508	1440	515.28	1.13	7.07	$\nu\text{CC}$ (57) + $\delta\text{CCH}$ (22)
8	1441		1459	1394	70.97	3.54	7.51	$\nu\text{CC}$ (54) + $\delta\text{CCH}$ (17)
9	1400		1401	1338	151.92	6.08	8.15	$\nu_{\text{asym}}\text{BO}_2$ (73)
10	1339	1293	1354	1293	496.57	9.68	8.67	$\nu_{\text{sym}}\text{BO}_2$ (52) + $\delta\text{BOH}$ (23)
11	1289		1324	1264	1.88	12.74	8.93	$\nu_{\text{asym}}\text{CC}$ (92)
12	1236	1246	1302	1243	75.21	23.13	9.04	$\nu_{\text{sym}}\text{CC}$ (46) + $\nu\text{CF}$ (31) + $\delta\text{CCH}$ (16)
13	1180		1235	1180	13.71	3.59	10.03	$\nu\text{CF}$ (44) + $\delta\text{CCH}$ (23)
14	1122		1195	1167	19.71	2.24	10.58	$\delta\text{CCH}$ (32) + $\nu\text{CF}$ (30) + $\nu_{\text{asym}}\text{CC}$ (24)
15			1145	1119	11.67	1.52	11.39	$\delta\text{CCH}$ (62) + $\nu\text{CC}$ (22)
16	1057	1044	1056	1032	159.67	7.23	13.46	$\delta\text{BOH}$ (90) i.p. OH bending
17			1031	1007	56.12	8.51	0.67	$\delta\text{BOH}$ (55) i.p. OH bending + $\nu\text{BO}$ (28)
18	995		996	973	162.78	0.13	0.67	$\nu\text{CF}$ (35) + $\nu_{\text{sym}}\text{BO}_2$ (26) + $\delta\text{BOH}$ (20)
19			939	917	0.61	0.02	0.71	$\gamma\text{CH}$ (93)
20	891	897	898	878	66.45	3.65	0.72	$\nu\text{CF}$ (26) + $\nu\text{CC}$ (21) + $\nu\text{CB}$ (12) + $\nu\text{BO}_2$ (12)
21	827		828	809	50.61	0.02	0.78	$\gamma\text{CH}$ (86)
22	797		759	742	15.65	0.02	9.74	$\tau\text{CCCC}$ (38) + $\tau\text{FCCB}$ (27) + $\tau\text{CCBO}$ (22)
23	738		743	726	25.86	2.01	55.02	$\delta\text{CCC}$ (38) + $\nu_{\text{asym}}\text{CF}$ (32) + $\delta\text{CCH}$ (11)
24		647	674	659	21.64	0.09	12.80	$\tau\text{BOOH}$ (48) + $\tau\text{CCBO}$ (26) + $\tau\text{CCCC}$ (12)
25	646		639	624	0.26	19.99	78.02	$\nu_{\text{sym}}\text{CC}$ (27) + $\delta\text{CCF}$ (25) + $\nu_{\text{sym}}\text{CB}$ (22)
26			627	612	6.94	0.66	1.76	$\tau\text{BOOH}$ (27) + $\tau\text{CCCC}$ (15) + $\tau\text{CCCC}$ (13) + $\tau\text{CFCF}$ (12) + $\tau\text{CBOH}$ (10)
27	594		596	582	11.50	3.08	8.50	$\delta\text{CCF}$ (45) + $\nu\text{CC}$ (25)
28	591		590	576	22.63	0.20	72.90	$\tau\text{CBOH}$ (27) + $\tau\text{CCCC}$ (15) + $\tau\text{BOOH}$ (15)

**Tablo 4.5.** Devam

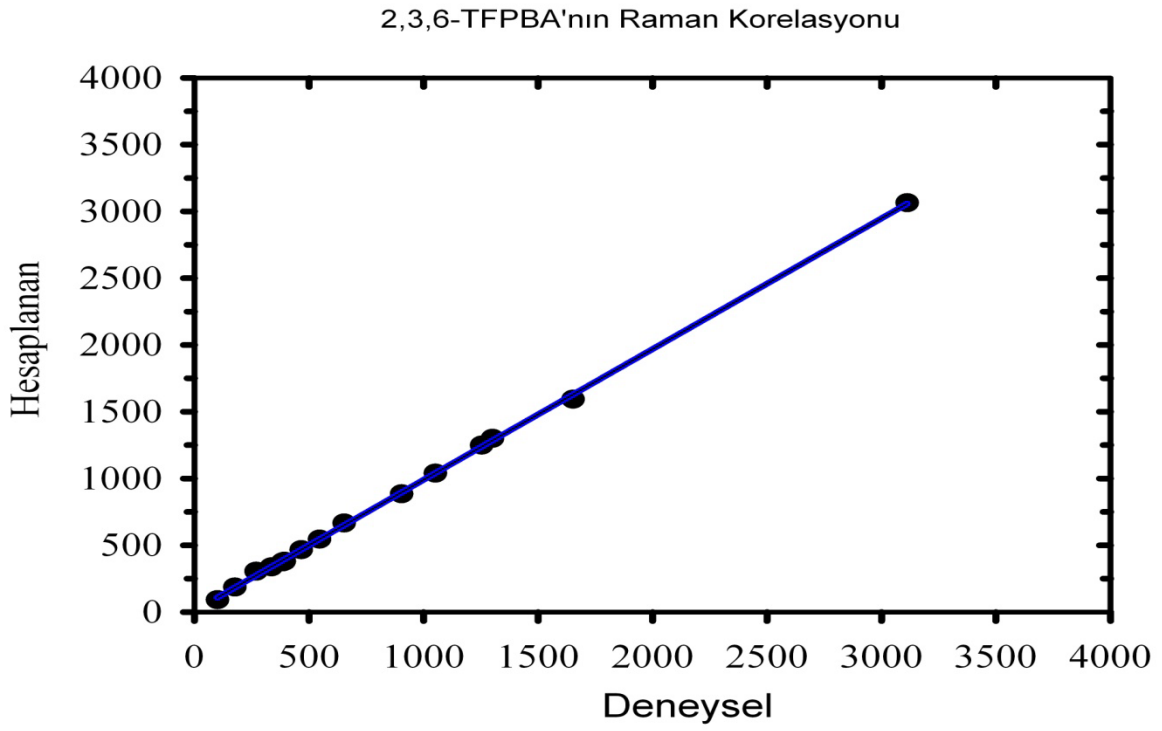
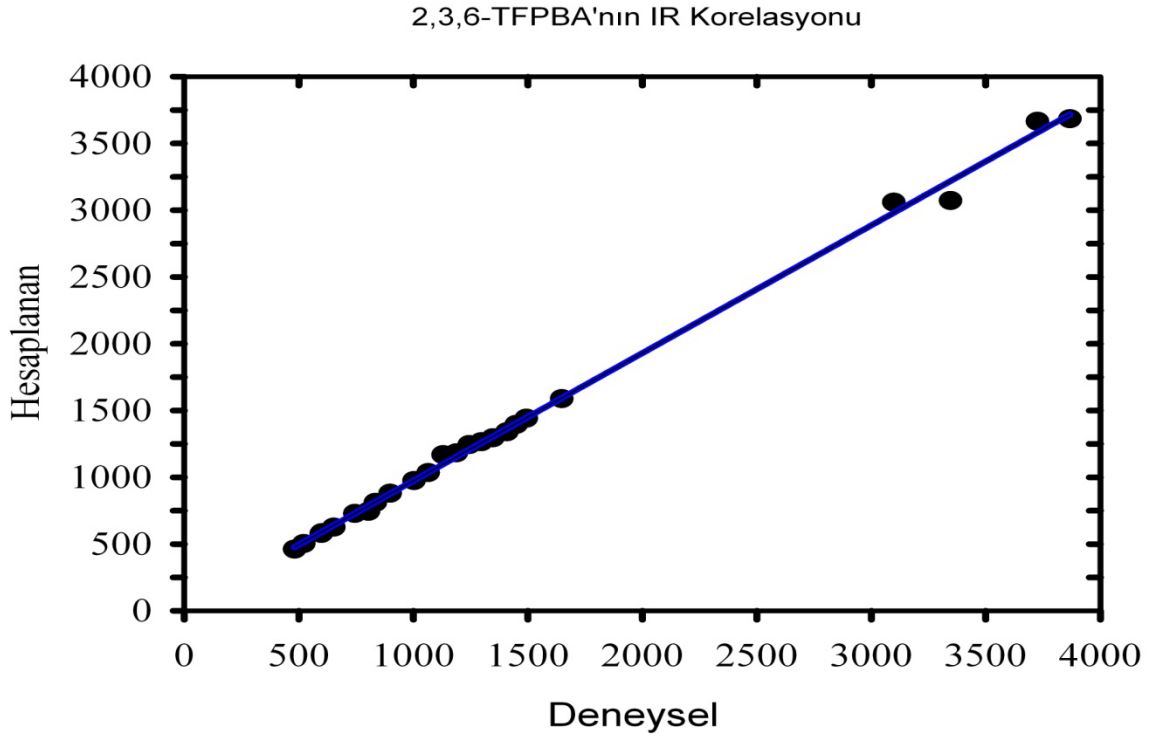
No	Deneysel		6-311++G(d,p)/B3LYP				TED ( $\geq 10\%$ ) İşaretlemeler	
	FT-IR	FT-Raman	Ham	Ölçeklendirilmiş <sup>a</sup>	I <sub>IR</sub>	S <sub>Ra</sub>		I <sub>Ra</sub>
29		539	551	538	198.64	1.42	6.01	$\tau$ CBOH (43) + $\tau$ BOOH (43)
30	515		513	501	41.19	0.66	34.99	$\delta$ BO <sub>2</sub> (31) + $\delta$ CCC (19) + $\delta$ CBO (14)
31	475	460	470	459	3.29	0.43	8.30	$\tau$ CCCC (30) + $\tau$ CBOH (17) + $\tau$ CCBO (11) + $\tau$ CCCF (11) + $\tau$ CCCH (10)
32			460	450	0.18	6.47	4.32	$\delta$ CCC (43) + $\delta$ CCF (18) + $\nu_{\text{sym}}$ CF (16) + $\nu_{\text{sym}}$ CC (12)
33		386	381	372	9.31	1.32	12.45	$\delta$ CCF (73)
34		379	376	367	0.55	2.32	45.21	$\tau$ CCCF (60) + $\tau$ CCHF (13)
35		330	338	330	8.05	1.28	29.02	$\delta$ CBO (66) + $\delta$ CCF (12)
36			313	306	1.12	1.49	100.00	$\nu$ CB (25) + $\delta$ BO <sub>2</sub> (21) + $\delta$ CBO (19) + $\delta$ CCF (19)
37		263	304	297	0.87	0.12	82.38	$\delta$ CCF (80)
38			252	246	0.14	0.86	1.23	$\tau$ CCCF (57) + $\tau$ CCBO (13) + $\tau$ CCCB (11)
39		170	183	179	1.35	0.14	0.25	$\delta$ CCB (71) + $\delta$ CBO (19)
40			149	146	1.59	0.80	0.17	$\tau$ CCCF (46) + $\tau$ CCCC (23)
41		95	86	84	0.94	0.71	2.38	$\tau$ CCCB (43) + $\tau$ CCBF (33)
42			34	33	0.38	0.09	18.08	$\tau$ CCBO <sub>8</sub> (51) + $\tau$ CCBO <sub>7</sub> (49)

<sup>a</sup>Ölçeklendirme faktörü olarak 0-1700 cm<sup>-1</sup> aralığında 0.983 ve 1700-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında 0.958 kullanıldı.

I<sub>IR</sub>: IR şiddeti, I<sub>Ra</sub>: Raman şiddeti, S<sub>Ra</sub>: Raman saçılma aktivitesi,  $\nu_{\text{sym}}$ : simetrik gerilme,  $\nu_{\text{asym}}$ : asimetrik gerilme,  $\delta$ : düzlem içi gerilme,  $\gamma$ : düzlem dışı gerilme,  $\tau$ : torsion



Şekil 4.9. 2,6-DFPBA Molekülünün IR ve Raman Korelasyon Grafiği



Şekil 4.10. 2,3,6-TFPBA Molekülünün IR ve Raman Korelasyon Grafiği

Şekil 4.7.' de 2,6-DFPBA molekülü için ve Şekil 4.8.' de 2,3,6-TFPBA molekülü için IR ve Raman korelasyon grafikleri verildi. Bunlar hesaplanan teorik değerlerle deneysel verilerin kıyaslanmasıdır. Korelasyon grafiklerinde düz çizgiler teorik verileri, noktalar ise deneysel verileri göstermektedir. Noktasal değerlerin çizgisel verilerle çakışması nedeniyle deneysel bulgularla teorik hesaplamalar arasında genel itibariyle bir uyum söz konusu olduğunu anlıyoruz.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada 2,6-Diflorfenilboronik asit (2,6-DFPBA) ve 2,3,6-Triflorfenilboronik asit (2,3,6-TFPBA) moleküllerinin FT-IR ve FT-Raman tekniklerini kullanarak moleküler yapılarını ve titreşim frekanslarını ilk defa ölçümünü yaptık. Çalışılan moleküllerinin Gaussian 03 programı kullanılarak geometri optimizasyonu yaptık, en kararlı izomerdeki bağ uzunlukları ve bağ açıları belirledik. Aynı zamanda TED hesaplamaları da yaptık. Elde edilen parametreler ile daha önce çalışılmış benzer moleküllerin karşılaştırılması yapıp korelasyon grafikleri çizdik. Aynı zamanda teorik verilerle deneysel bulgular arasında karşılaştırma yapıp korelasyon grafiği çizdik. İki molekülde de en kararlı yapılar belirlenip çalışmalar o izomerler üzerinden yaptık. 2,6-DFPBA molekülü için 4 yerine 3 farklı izomer üzerinde hesaplama yaptık. Nedeni ise karbon atomlarına bağlı olan flor atomlarının geometrik şeklimizde simetrik dizilime sahip olmasıdır. Bu simetriklik Cis-Trans ve Trans-Cis formlarının enerji değerlerinin aynı çıkmasına neden oldu. Fakat aynı durum 2,3,6-TFPBA molekülü için geçerli değildir. Çünkü fazladan bir flor atomu daha bağlıdır ve bu flor atomu simetrikliği bozmaktadır. DFT hesaplamalarının deneysel sonuca daha yakın olduğu gözlemledik. Bunun nedeni ise DFT hesaplamalarında elektron yoğunluğu ilkesini kullanıyor olmasıdır. Her bir elektronun yoğunluğunu hesaplamalarına eklediğinden deneysel verilere daha yakın sonuçlar çıkarmaktadır. Daha önce literatürde bulunmayan 2,6-DFPBA ve 2,3,6-TFPBA molekülleri gerekli çalışmalar yapıp literatüre kazandırılmıştır. SQM programından yararlanılarak frekansların hangi titreşim türüne ait olduğunu belirlemeye çalıştık. Hem kendi çalışmamızda hem de literatürde yer alan benzer çalışmamızda karşılaştırmalar yaptığımızda karbon atomlarına bağlı olan flor atomlarının geometrik parametrelerde güçlü bir etkisi olduğunu saptadık. Çalışmalarımızda yer alan moleküllerimize bağlı olan B(OH)<sub>2</sub> grubunun elektron alma ve verme eğilimi oldukça fazla olmasından dolayı titreşim frekans değerlerinde kaymalar oldu. Aynı zamanda flor atomlarının pozisyonundan kaynaklanan farklılıklar da belirlendi. Bu çalışmada kullanılan her iki molekülde de Trans-Trans formları diğer formlara (izomerlere) göre en kararsız yapı çıktı. Bunun nedeni ise B(OH)<sub>2</sub> grubunun Trans-Trans formunda kendi dipol momentini oluşturması ve alttaki halkanın oluşturduğu dipol momenti zayıflatmasıdır. Dipol momentin zayıflaması enerji değerinde değişime neden olup onu daha kararsız kılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Albert., N.L. , Keiser., W.E. and Szymanski.,H.A. , 1970 , IR theory and practica of infrared spectroscopy. 2nd ed., Plenum press, NewYork.
- Arslan, H., 1998, Doktora Tezi, Nigde Üniv., Fen Bilimleri Enst., Nigde.
- Atkins, P.W., 1974, “Quanta: a Handbook of Concepts”, Oxford University Clarendon Press, Oxford.
- Bahat. M., 2000, Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
- Banwell,C.N.,1983, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.ed., Mc.Graw, Hill, London.
- Bardak F., 2005, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniv., Fen Bilimleri Enst., Manisa.
- Barrow.,G.M.,1962,Molecular spectroscopy., Mc.Graw-Hill, New York. ISBN:0070859043.
- Becke A.D., 1993, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, J. Chem. Phys. Vol. **98** pp. 5648.
- Botschwina P., Bleicher W., 1975, “Quantum chemical calculations of formyl radicals: II. Ground state of the fluoroformyl radical”, Mol, Phys., **30**,1029.
- Bransden, B.H., and Joachim, C.J.,1983, Physics of Atom and Molecules Longman, London.
- C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic, Pres, New York, 1959.
- Chang, R.,1971, Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1964, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, London.
- Csizmadia G. L., 1991, “Computational Adv. in Organic Chemistry Molecular Str. And Reactivity, Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L.”, NATO ASI series, Kluver Academic Publishers USA.
- Çınar M., 2007, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar.
- Davies, M.,1963, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, London.
- E.E. Ferguson, *et al.*, J. Chem. Phys. (USA) **21** (1953) 1464.
- E. Erdoğan, 2007 Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- S. Ermeç, 2007, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Ens., Afyonkarahisar.
- Foresman, J.B., Frisch, A.E., 1995, “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Gaussian, Pittsburgh, pp. 261

- Frisch, A. and Frisch M.J. (1998) Gaussian 98 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- 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.
- G. Kahraman, O. Beskarcles, Z. M. Rzave, E. Piskin, *Polymer* **45** (2004) 5813-5828
- Gans, P., 1971, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London.
- Gündüz T., 1999, *Enstrümental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü p.122,154,158.
- Haken. H., Wolf H.C, 2000, "Atom ve Kuantum Fiziği Deneyler ve Teoriye Giriş", Değişim Yayınları, p.345–350.
- Hariharan P.C., Pople J.A., 1973, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", *Theoret. Chim. Acta*, **28**, 213.
- J.A. Faniran, H.F. Shurvell, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 2089-2095.
- Jensen F., 1999, "Introduction to Computational Chemistry", John-Wiley and Sons Inc. New York.
- K. Fukui, *Science* **218** (1982) 747–754.
- M. Karabacak, M. Çınar, M. Kurt, *J. Mol. Struct.*(2007)
- Kecel, S., 2005, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniv., Fen Bilimleri Enst., İstanbul.
- Keresztury G., Jalsovszky, G., 1971, "An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution", *Journal of Molecular Structure*, vol. **10**, issue 2, pp. 304-305
- M. Kurt, 2003, Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
- L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley: New York, 1959.
- M. Kurt, *J. Mol. Struct.* **874** (2008) 159-169.
- M. Silverstein, G. Clayton Basseler, C.Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley: New York, 2001.
- M.J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- M.S. Navati, M.A. Shashindhar, *Ind. J. Phys.* **66B** (1994) 371.
- N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, B.D. Joshua, *Spectrochim. Acta A* **67** (2007) 287–297.
- N.A. Narasimham, M.Z. El-Saban, J. Rud-Nielson, *J. Chem. Phys. (USA)* **24** (1956) 420.
- Nakamoto, K., 1997, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136** (1964) 864
- P.R. Cuamatzi, H. Tlahuext and H.Höpfl, *Acta Cryst.* **E65** (2009) o44–o45.
- Pulay P., 1987, "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Met. In Q. Chem.", 11. Ed. By K. P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York.



- Rauhut G. and Pulay P., 1995, Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields, *J. Phys. Chem.*, **99**(10), 3094.
- S. Ayyappan, N. Sundaraganesan, M. Kurt, T.R. Sertbakan and M. Ozduran, *J. Raman Spectrosc.* **41** (2010) 1379–1387.
- S. J. Rettig and J. Trotte, *Can. J. Chem.*, **55** (1977) 3071-3075.
- Tunalı, N. K., 1997, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Üstündağ, H.F., 2005, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- V. Arjunan, I. Saravanan, P. Ravindran, S. Mohan, *Spectrochim. Acta A* **74** (2009) 375-384.
- W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** A1133, 1965
- 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.
- 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.
- Y. Erdoğan, M.T. Gulluoglu and M. Kurt, *J. Raman Spectrosc.* **40** (2009) 1615–1623.
- A. Yıldız, Ö. Genç, S. Bektaş, 1997, “Enstrümental Analiz”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

- İsim : Osman TANRIVERDİ
- Doğum Yeri : Denizli
- Doğum Tarihi : 06.01.1986
- Uyruğu : TC
- Medeni Durumu : Evli
- Askerlik Durumu : Tecilli
- Ehliyet : B

## ÖĞRENİM DURUMU

---

- Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
- Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar
- Lise : Sarayköy Anadolu Lisesi, Denizli

## YABANCI DİL VE DÜZEYİ

---

- İngilizce : Orta Derecede

## BİLGİSAYAR BECERİLERİ

---

- Microsoft Office Programları
- Matematica
- Mapple
- Gaussian 03-05-09
- Sigma Plot 12.3

## KURS VE SERTİFİKALAR

---

- Bilgisayar İşletmeni Sertifikası

## YAYINLARI

---

- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 92, 15 June 2012, Pages 67-77
- Journal of Molecular Structure, In Press, Accepted Manuscript, Available online 12 May 2012

## İLETİŞİM BİLGİLERİ

---

- Adres : Gümüşler Yeni Mah. 5004/5 Sok. No:4 DENİZLİ
- Telefon : 0(506) 373 67 48
- E-Posta : osman\_tanriverdi\_20@hotmail.com

## HOBİLER & ETKİNLİKLER

---

- Hobbies : Kitap okumak, Futbol Oynamak
- Etkinlikler : Adım Fizik Günleri 2010 AKÜ- Adım Fizik Günleri 2012 PAÜ