

**2 NİTROBENZENESULFONAMİDE,
3-NİTROBENZENESULFONAMİDE ve
4-NİTROBENZENESULFONAMİDE
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emel POSTALCILAR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

FİZİK ANABİLİM DALI

2010

Bu tez çalışması AKÜ 08.FENED.05 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-NİTROBENZENESULFONAMİDE,
3-NİTROBENZENESULFONAMİDE ve
4-NİTROBENZENESULFONAMİDE
MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Emel POSTALCILAR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

FİZİK ANABİLİM DALI

2010

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK danışmanlığında,
Emel POSTALCILAR tarafından hazırlanan
“2-Nitrobenzenesulfonamide, 3-Nitrobenzenesulfonamide ve 4-Nitrobenzenesulfonamide, Moleküllerinin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oy çokluğu / oy birliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Ahmet ATAÇ	
Üye	Doç. Dr. Mehmet KARABACAK (Danışman)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Dilek KARAGÖZ	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL
Enstitü Müdürü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ
2-NİTROBENZENESULFONAMİDE, 3-NİTROBENZENESULFONAMİDE ve 4-
NİTROBENZENESULFONAMİDE MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL ve TEORİK OLARAK
Emel POSTALCILAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Doç.Dr. Mehmet KARABACAK

Bu çalışmamızda 2-nitrobenzenesulfonamide, 3-nitrobenzenesulfonamide ve 4-nitrobenzenesulfonamide moleküllerinin moleküler yapıları ve titreşim frekans analizleri yapıldı. Moleküller deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Moleküllerin FT-IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$; FT-Raman spektrumları $4000-50\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. Teorik ve deneysel IR ve Raman spektrumları çizildi. Gaussian 03 programıyla 6-311++G(d,p) temel setinde yoğunluk fonksiyon teorisi içerisinde B3LYP teori düzeylerinde her üç molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, titreşim frekansları hesaplandı ve değer skalası deneysel değerlerle karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi için toplam enerji dağılımı (TED) yapılarak SQM (scaled quantum mechanics) programı kullanıldı. Bu incelemenin sonucunda moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları, aralarındaki etkileşmeler, molekülün yapısıyla ilgili simetri, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, kararlılığı gibi önemli bilgiler, molekülün fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgiler elde edildi. Yaptığımız çalışma sonucunda hesaplanan teorik ve deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu gözlemlendi.

2010, 91 Sayfa

Anahtar kelimeler: 2-nitrobenzenesulfonamide, 3-nitrobenzenesulfonamide, 4-nitrobenzenesulfonamide, TED, DFT, FT-IR, FT-Raman

ABSTRACT

M.Sc Thesis

THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION METHODS OF
THE STRUCTURE OF 2-NİTROBENZENESULFONAMİDE, 3-
NİTROBENZENESULFONAMİDE AND 4-NİTROBENZENESULFONAMİDE
MOLECULES BY SPECTROSCOPIC

Emel POSTALCILAR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

PHYSICS

Supervisor: Assist. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK

Molecular structure and vibration frequency analysis of 2-Nitrobenzenesulfonamide, 3-Nitrobenzenesulfonamide and 4-Nitrobenzenesulfonamide were measured in our study. All molecules were worked an experimentally and theoretically. FT-IR spectrums of molecules were saved between 4000 cm^{-1} and 400 cm^{-1} , FT-Raman spectrums were saved between 4000 cm^{-1} and 50 cm^{-1} . Theoretical and experimental IR and Raman spectrums were drawn. Bond angles, bond lenghts and vibration frequencies of the three molecules were calculated on the basic set, denstiy function theory and B3LYP theory by Gaussian 03 program and their value scale was compared with experimental values. Total energy distribution were done to find the vibration modes and SQM program was used fort his applications. In the end of the study, we gain informations about the geometric and electronic structures, interactions, symetry, bond lenghts, bond angles, bond powers, stabilities, physical and chemical structures of the molecules. We found that calculated theoretical and experimental datas conformed in the end of the our study.

2010, 91 Pages

Keywords:2-Nitrobenzenesulfonamide,3-Nitrobenzenesulfonamide, 4-Nitrobenzenesulfonamide, TED, DFT, FT-IR, FT-Raman

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca hiçbir yardım ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Öğretim Görevlisi Ahmet DENİZ'e, Araştırma Görevlisi Mehmet ÇINAR'a ve Yüksek Lisans öğrencisi Zeliha ÜNAL'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Emel POSTALCILAR

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi	3
2.1.1. Molekül Titreşimleri.....	3
2.1.2. Infrared Spektroskopisi.....	5
2.1.3. Infrared Geçişlerinin Orijini ve Temel Titreşim Seviyelerinin Oluşumu.....	8
2.1.3. Raman Spektroskopisi	13
2.2. Moleküler Titreşimler.....	17
2.2.1. Temel Titreşimler	17
2.2.2. Grup Frekansları.....	19
2.3. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri	20
2.3.1. Gerilme Titreşimi	21
2.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri	22
2.3.3. Düzlem Dışı Açık Bükülme.....	23
2.4. Moleküllerin Temel Titreşim Modlarının Hesaplanması	24
2.5. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri	24
2.5.1. Moleküler Modelleme	24
2.5.2. Kuantum Mekanik Yöntemler.....	25

2.5.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar	28
2.5.4. LCAO/MO Metodu	40
2.5.5. Atomik Orbitaller (AO)	43
2.5.6. Temel Setler	47
2.6. Geometrik Optimizasyon.....	48
2.6.1. Minimizasyon İşlemleri	48
2.6.2. Steepest Descent yöntemi	49
2.6.3. Gradyent yöntemi	49
2.6.4. Powel yöntemi.....	49
2.6.5. Newton- Raphson yöntemi	50
2.6.6. Gradyent metodu (Kuvvet metodu).....	50
2.7. Gaussian 03 ve Gaussian Wiew Programları.....	53
3. MATERYAL ve METOT	54
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar.....	54
3.1.1. Infrared Spektrometresi	54
3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR).....	57
3.1.3. Raman Spektroskopisi	59
3.1.4. Örneklerin Infrared Spektrumlarının Alınması.....	60
3.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Yöntemler.....	62
3.2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF) ...	63
3.2.2. Toplam Enerji Dağılımları (TED).....	64
3.2.3. SQM metodu	66
4. BULGULAR	68
4.1. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4- NBSA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Bulunması	68
4.2. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4- NBSA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması	68
4.3. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri.....	71
4.4. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin IR ve Raman Spektrumları.....	77

4.5. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri.....	78
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	87
6. KAYNAKLAR	88
6.1. İnternet Kaynakları.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ν	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
ϑ	Titreşim enerji düzeyi kuantum sayısı
λ	Dalga boyu
μ	İndirgenmiş kütle
ψ	Dalga fonksiyonu
H	Hamiltoniyen işlemcisi
E	Hamiltoniyen işlemcisi özdeğeri
ρ	Yük yoğunluğu
E veya I	Özdeşlik elemanı
σ	Yansıma elemanı
C_n	n-katlı dönme eksen
S_n	n-katlı dönme-yansıma eksen
i	Terslenme merkezi
β	Düzlem içi açı bükülme titreşimi
γ	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
ω	Dalgalanma titreşimi
r	Sallanma titreşimi
τ	Burulma titreşimi
t	Kıvrıma titreşimi
A	Soğurganlık (Absorbance)
T	Geçirgenlik (Transmittance)
<u>Kısaltmalar</u>	
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
SQM	Ölçekli Kuantum Mekaniği (Scaled Quantum Mechanics)
TED	Toplam Eneji Dağılımı (Total Energy Distribution)
2-NBSA	2-Nitrobenzenesulfonamide
3-NBSA	3-Nitrobenzenesulfonamide
4-NBSA	4-Nitrobenzenesulfonamide
HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi

IR	Infrared
B3LYP	Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon modelini kullanır)
rms	Karekök Ortalama (Root Mean Square)
PABA	Para-aminobenzoik asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1.1 2-Nitrobenzenesulfonamide, 3-Nitrobenzenesulfonamide, 4-Nitrobenzenesulfonamide	1
Şekil 2.1 İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	5
Şekil 2.2 (a) % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum	6
Şekil 2.2 (b) Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.	6
Şekil 2.3 Elektrik dipol momenti	8
Şekil 2.4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi.....	11
Şekil 2.5 İki atomlu bir molekülün titreşim-dönme enerji seviyeleri.....	12
Şekil 2.6 HCl'nin IR Spektrumu	12
Şekil 2.7 Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması.....	15
Şekil 2.8 Raman saçılması.	16
Şekil 2.9 Temel titreşimlerde tüm atomların eşit yönelimdeki durumları.....	18
Şekil 2.10 Moleküler gerilme titreşim türleri.....	22
Şekil 2.11 Açık bükülme Titreşim Türleri.....	23
Şekil 2.12 Düzlemdışı Açık Bükülme Titreşimi	23
Şekil 2.13 Polarize p ve d kabukları	46
Şekil 2.14 Temel setlerin isimlendirilmesi.	48
Şekil 2.15 Elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı.....	51
Şekil 2.16 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	52
Şekil 3.1 Infrared spektrometresinin şematik gösterimi.	55
Şekil 3.2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi	58
Şekil 3.3 Raman spektrometresi.	59
Şekil 3.4 KBr'nin IR spektrumu.....	61
Şekil 3.5 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki.....	64
Şekil 4.1 2-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.	69
Şekil 4.2 3-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.	69
Şekil 4.3 4-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.	69
Şekil 4.4 2-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.	75

Şekil 4.5 3-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.	75
Şekil 4.6 4-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.	76
Şekil 4.7 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerine ait deneysel IR ve Raman spektumları.....	77
Şekil 4.8 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerine ait teorik IR ve Raman spektumları.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

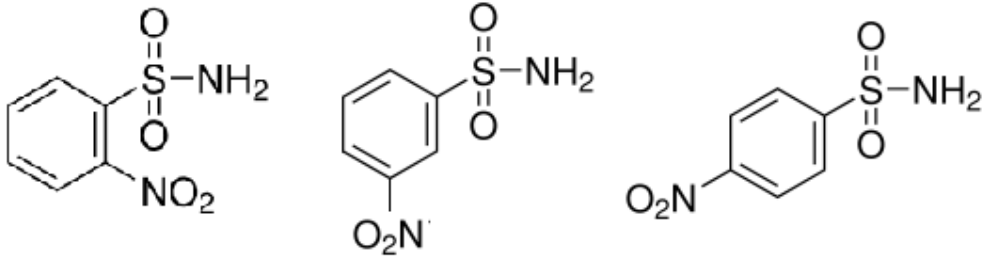
Sayfa No:

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Çizelge 2.2 Infrared spektral bölge.....	7
Çizelge 2.3 Grup Frekansları	21
Çizelge 4.1 2-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	70
Çizelge 4.2 3-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	70
Çizelge 4.3 4-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.	71
Çizelge 4.4 2-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å).....	72
Çizelge 4.5 3-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å).....	73
Çizelge 4.6 4-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å).....	74
Çizelge 4.7 2-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.	80
Çizelge 4.8 3-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.	82
Çizelge 4.9 4-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.	84

1. GİRİŞ

Sülfonamidler, folik asit sentez inhibitörüdür, sülfanilamid maddesinin türevidir. Para-aminobenzoik asidin (PABA) hem yapısal analogu (antimetabolit) olup hem de kompetitif antagonistidir. Bakterilerin PABA'yı kullanarak bakteriyel gelişim için gerekli olan folik asiti (pteroilglutamik asit) sentezlemesini inhibe ederler. İlk kez 1935 yılında Domagk adlı bilim adamı tarafından prontosil adıyla bulunan ve mikroplarla mücadelede başarılı olan bir boya maddesi sülfonamidlerin de ilki olmuştur. Daha sonraları kimyasal ismi para-aminosülfonilamid olan bileşiğe değişik eklemeler yapılarak sülfonamid türevleri türetilmiştir. Tıbbi alanda geniş uygulama alanı bulunur. İlaç yapımında kullanılır. Sülfonamidler, sindirim kanalından iyi emilirler. Vücuttaki sülfonamidin yaklaşık % 80'i kanda serbest olarak dolaşırken, ancak % 20 kadarı kanda albüminlere bağlı olarak bulunur. İdrarın asitliği arttığında sülfonamidlerin vücuttan atılmaları azalır. Bu ilaçlar, bakterilerin "folik asit" sentezini engellerler. Sülfonamidler zehirli maddeler değildir. Ancak bazen anemiye (kansızlık), böbrek taşlarına, kum dökmeye (kristalin) ve allerjik tepkilere yol açabilirler.

Günümüzde çeşitli ve etkili çok sayıda antibiyotik bulunmasına karşın sülfonamidler oldukça sık ve kolaylıkla kullanılan ilaçlardır. Bazı idrar yolları ve sindirim kanalı enfeksiyonlarında sülfonamidler özellikle seçilen ilaçlardır.



Şekil 1.1 2-Nitrobenzenesulfonamide, 3-Nitrobenzenesulfonamide, 4-Nitrobenzenesulfonamide

İdrar yolları enfeksiyonlarının tedavisinde etkili bir biçimde yararlanılan sülfonamidler şunlardır: "Sülfizoksazol", "Sülfümetoksazol", "Sülfaklorpiridazin", "Sülfisomidin". Sindirim kanalı enfeksiyonlarında "Sülfoguanidin", "Sülsmilsülfatiazol",

“Ftalilsülfatiazol” adlı sülfonamidlerden yararlanır. Bu sülfonamidler kalıp bakteriler üzerinde etkilerini gösterirler (Yamazhan, 2007). “Gümüş sülfadiazin” derideki yaralarda ve yanıklarda kullanılan sülfonamiddir.

Çalışmamızda, benzene halkasına bağlı NO_2 molekülünün bağlı bulunduğu C atomunun, malzemenin geometrisine etkisini araştırmak üzere deneysel IR ve Raman sonuçlarını teorik olarak hesaplanmış veriler ile karşılaştırılması yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

2.1.1. Molekül Titreşimleri

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen kurmaları ile molekül veya molekül sistemleri 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 (Çizelge 2.1) (Chang 1971).

Çizelge 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri (İnt. Kyn. 1)

Bölge	λ (Dalga Boyu)	Frekans (Hz)
Radyo Frekans	$10^3 \text{ m} - 10^{-3} \text{ m}$	$10^5 - 10^{11}$
Mikrodalga	$10^{-3} \text{ m} - 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$10^{11} - 10^{13}$
Infrared	$3 \cdot 10^{-5} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$10^{13} - 4 \cdot 10^{15}$
Görünür	$7 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 4 \cdot 10^{-7} \text{ m}$	$4 \cdot 10^{15} - 10^{15}$
Morötesi	$4 \cdot 10^{-7} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	$10^{15} - 4 \cdot 10^{17}$
X- Işınları	$7 \cdot 10^{-9} \text{ m} - 7 \cdot 10^{-12} \text{ m}$	$4 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{20}$

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). Born - Oppenheimer yaklaşıklığına göre elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayarak toplam enerji (E_T);

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

şeklinde titreşim (E_{tit}), dönme ($E_{dön}$) ve elektronik (E_{elek}) enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir (Bransden and Joachim 1983). Enerjinin değişimine bakılacak olursa bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

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

şeklinde verilir. Bu enerjilerin birbirleri arasındaki ilişki de;

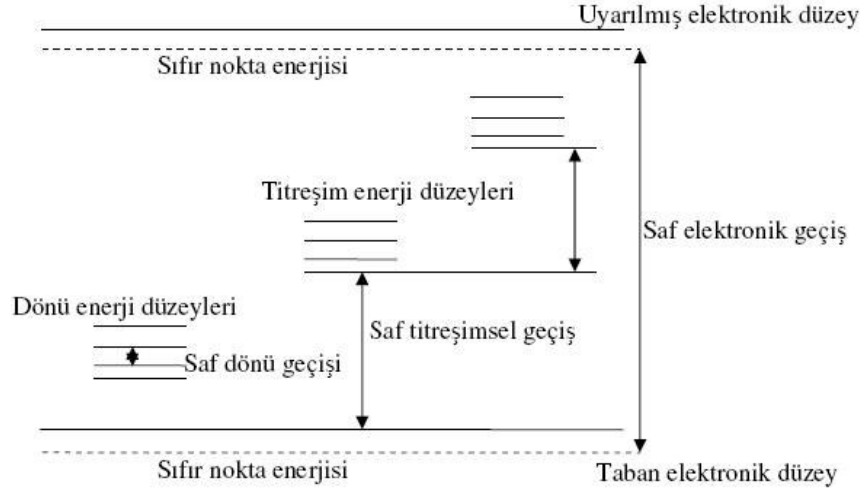
$$\Delta E_{elekt} = \Delta E_{tit} \cdot 10^3 = \Delta E_{dön} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

biçimindedir (Banwell 1983).

Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak bir molekülün saf dönme geçişleri (1 cm – 1 µm) dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga Spektroskopisi ve Uzak Infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler (100µm – 1µm) dalga boyu aralığında Infrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Bu çalışmada moleküllerin titreşim enerjileri incelenmiştir. Bu titreşimleri incelemek için en çok kullanılan iki teknikten yararlanılmıştır. Bunlar Infrared ve Raman spektroskopisidir.

İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri temel prensip olarak Şekil 2.1’de verilmiştir. j dönme kuantum sayısı arttıkça dönme seviyesi artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktali 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 (Erdogdu 2007)

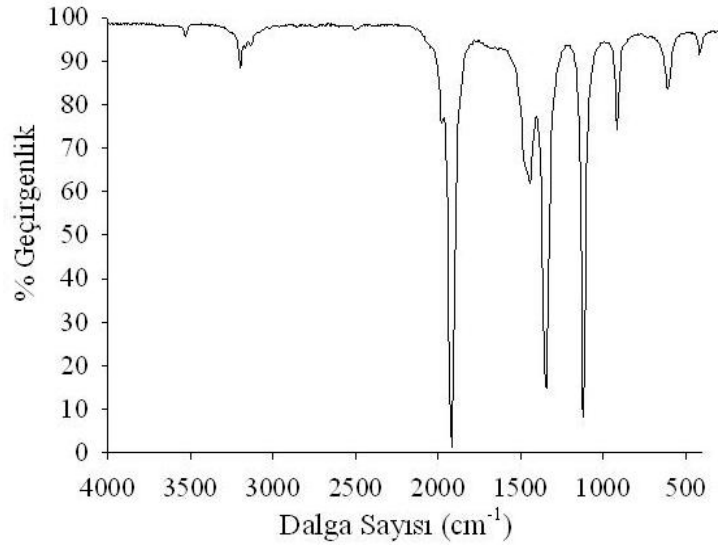
2.1.2. Infrared Spektroskopisi

Infrared (IR) spektroskopisi infrared bölgede elektromanyetik ışının madde ile etkileşimini inceler. IR spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik ışın, numune üzerine gönderilerek, geçen veya soğurulan ışık incelenir (Atkins, 1974). Özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından çok tercih edilir. IR spektroskopisinin temel amacı; bir numunedeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR ışıması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli avantajı; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin, katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir. IR ışımaları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 1300\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78\text{--}100\ \mu\text{m}$ 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 (λ) 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;

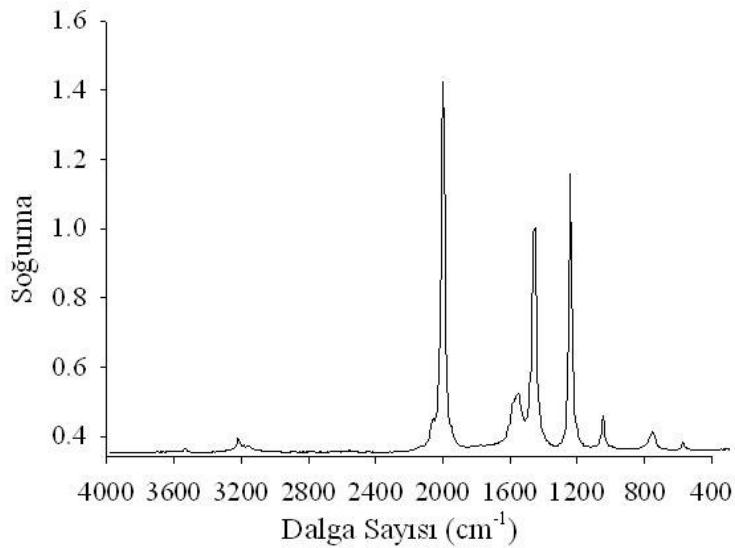
$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} 10^4 \quad (2.4)$$

şeklindedir.

IR absorpsiyon verileri, x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı, y eksenini % Geçirgenlik (Transmittance) ya da soğurma yoğunluğu (Absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 2.2(a) ve (b)'de kaydedilmiş örnek bir IR spektrumu hem geçirgenlik hemde soğurma türüne göre görülmektedir.



Şekil 2.2 (a) % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum



Şekil 2.2 (b) Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.

% Geçirgenlik, T, örneğe gelen ışının şiddetinin (I_0) örnekten geçen ışının şiddetine (I) oranıdır. Soğurma, A, ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

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

IR spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere Çizelge 2.2 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi üç kısımda incelenir.

Çizelge 2.2 Infrared spektral bölge.

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

Yakın Infrared: 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 dönüş hareketiyle ilgilidir. Optik materyallerin ve kaynakların özelliklerini incelemeye, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır.

2.1.3. 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 dönücü gibi davrandığı göz önüne alınmasıyla yapılmıştır. Bir basit harmonik osilatör gibi düşünüldüğünde molekülün titreşim enerjisi;

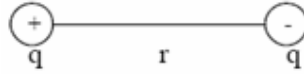
$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.6)$$

olarak verilir.

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

Elektrik Dipol Momenti;

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 değiştikçe molekülün dipol momentini de değişecektir. Tanım olarak, elektrik dipol vektörü $\vec{\mu}$ veya koyu μ olarak yazılır,

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

şeklinindedir. 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 değişir. Dipol momentini 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;

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

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

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

μ_0 : Daimi elektrik dipol moment, $q = r - r_e$, (r_e : Denge durumundaki bağ uzunluğu)

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

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

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 $\Delta v = \pm 1$ 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;

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

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

Gerçekte moleküller tam olarak basit harmonik osilatör gibi davranmazlar. $\Delta v = 0 \rightarrow 2$ ve $\Delta v = 0 \rightarrow 3$ geçişlerinin de bu harmoniklikten ayrılmanın 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;

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

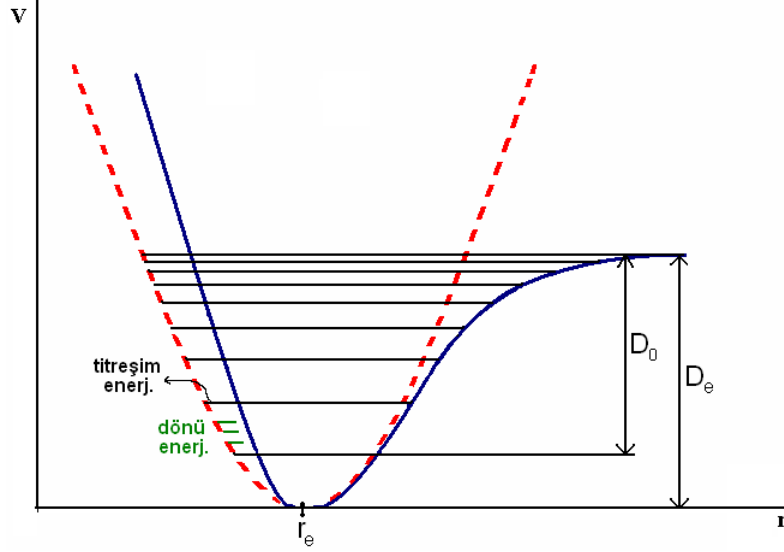
$r \rightarrow \infty \Rightarrow V_{(\infty)} = D_e$ ve $r \rightarrow r_e \Rightarrow V_{(r_e)} = 0$ şeklindedir (Chang 1971).

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

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

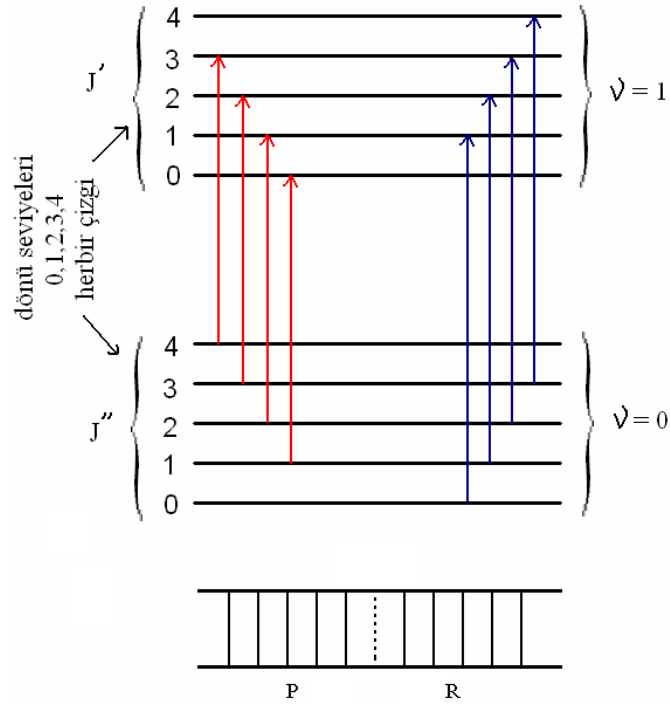
Şekil 2.4'ten de görüleceği üzere titreşim enerji seviyeleri arasında belirli bir mesafe vardır. Bu mesafe dönme spektrumlarında daha azdır ve titreşim seviyeleri geçişleri yanında dönme seviyesi geçişleri de gözlenir. Bu yüzden saf titreşim pikleri elde etmek

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).

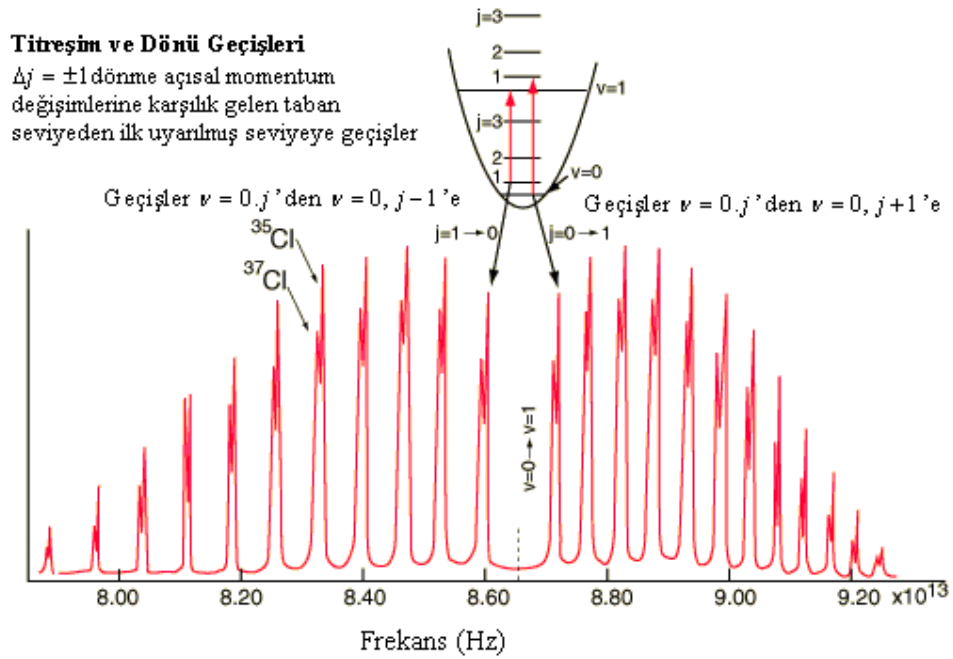


Şekil 2.4 İki atomlu bir molekülün potansiyel enerji değişim eğrisi.

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 $v = 0 \rightarrow 1$ 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 ışıma 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 spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Her iki spektroskopi de molekülün titreşim seviyeleri arasındaki enerji farkına dayanır. Sonsuz sayıda dalga boylarından ibaret olan ışık demeti; katı, sıvı, gaz veya saydam çizimlerden geçirilirse ışığın çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kesri ise bu ortamlar tarafından saçılmaya uğratılır. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. İlk kez 1871 yılında Lord Rayleigh tarafından gözlenmiştir. Elastik saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az bir

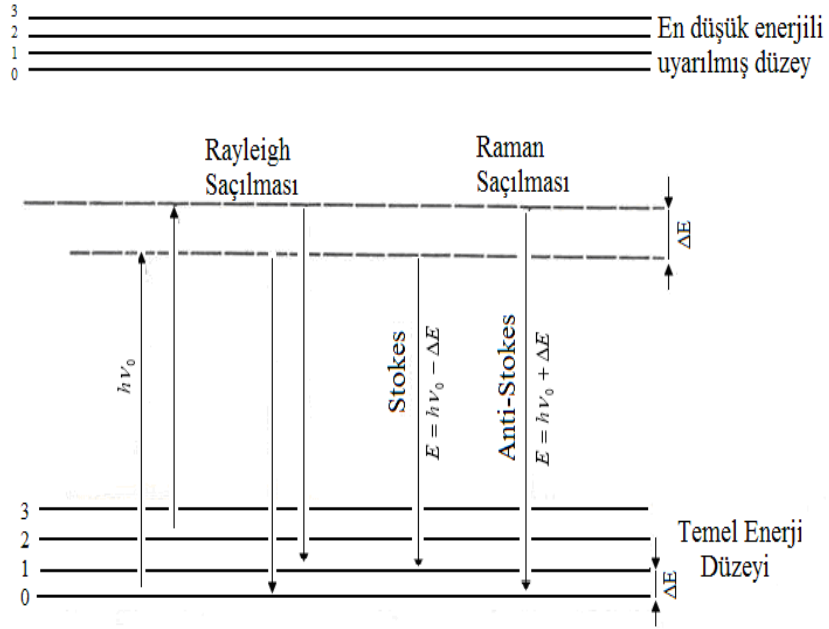
kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Bu durumda 1928 yılında, Hintli fizikçi C.V.Raman tarafından saçılan ışığın soğurma tayfında, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiş, bu olayı moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü (1930) kazanmıştır.

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).

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. Maddenin Raman ve IR spektrumlarındaki pikler aynı ve farklı frekansta olabilir veya 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 1999).

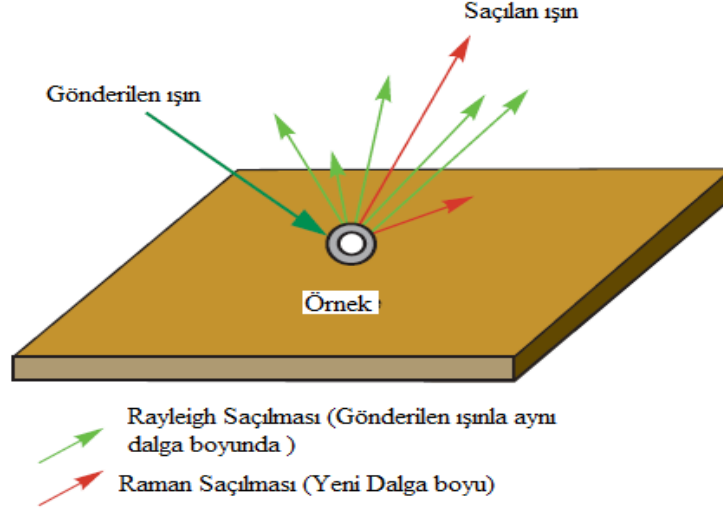
Şekil 2.7'de Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi ve Şekil 2.8'de Raman saçılmasının prensibi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını 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.



Şekil 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. Analitik Uygulamalar

Raman spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuartz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir (İnt. Kyn. 2).

Raman spektroskopisi yöntemi ile 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 yöntemi ile rahatça ölçülebilir (İnt. Kyn. 2).

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 parçalarının ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir (İnt. Kyn. 2).

Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir. Floresansa neden olan kısa dalgaboylu lazer yerine daha uzun dalgaboylu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlılığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir (İnt. Kyn. 2).

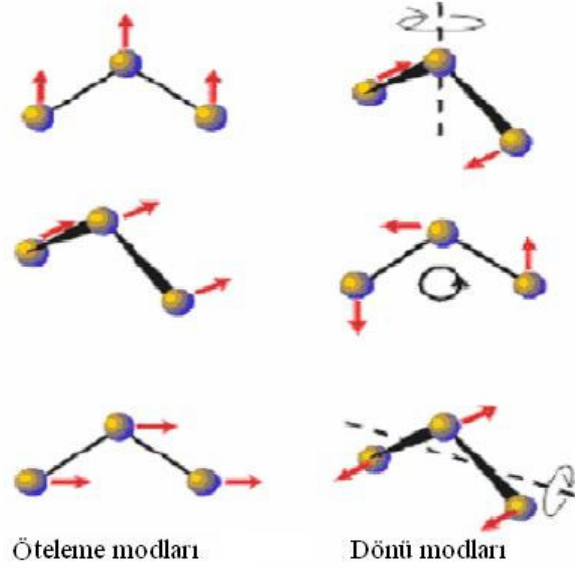
2.2. Moleküler Titreşimler

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).



Şekil 2.9 Temel titreşimlerde tüm atomların eşit yönelimdeki durumları

$3N-6$ 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 bantlarının toplam sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bunun sebebi bazı bantların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın, hareketin birden fazla moduna karşılık gelebilmesidir. Bu durumda bant dejenerasyonunun olduğu söylenir.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda 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 bandlar gözlenir. Bu ilave bandlar üst tonların ortaya çıkmasından, temel frekansların örtüşmelerinden ve ayrışmalardan iki temel titreşim frekansı arasındaki etkileşimlerden ve temel titreşim frekansları ve üst ton yada kombinasyon bantları arasındaki etkileşimlerden (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

Birçok molekülün IR ve Raman spektrumu incelenirken bazı atom gruplarının atomun molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak, benzer frekanslarda titreşim hareketi saptanmıştır. Buna göre bu titreşimler molekülün iskelet titreşiminden bağımsız hareket eder. Bu frekanslara grup frekansları denir. Bu frekanslarda molekül normal titreşimdedir (Can 2004).

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 (Çınar 2007).

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ 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,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.16)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütedir. 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 frekansları tablolar haline getirilmiştir. Bazı grup frekansları 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. 1600–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine *parmak izi bölgesi* de denir. Bu bölge her molekül için karakteristik bölge olup, molekülün tayini için önem taşır.

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler de vardır. Bunlar molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki tanedir. Molekül içi etkiler; Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etkilerdir. 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 etkilenmedir (Colthup et. al. 1964).

2.3. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

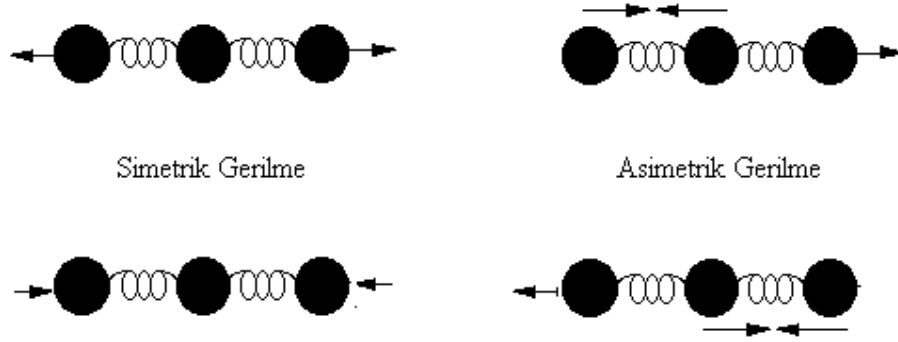
Bir molekülün titreşim hareketinin belirlenmesi basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri temel titreşimlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri “grup frekansı” yöntemine göre kısımlara ayrılır (Gans 1971).

Çizelge 2.3 Grup Frekansları (Rao 1963)

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640–3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
-C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962–2872
-CH ₂ 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 ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150–850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080–1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200–1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

2.3.1. Gerilme Titreşimi

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısılma hareketidir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir. Hem doğrusal hem de açısal moleküllerde gözlemlenmek mümkündür. Bir moleküldeki atomların titreşim hareketi yapabilmeleri için mutlaka bir enerji soğurmaları gerekmektedir. Bu enerji miktarı; moleküllerdeki farklı türdeki titreşimler arasında, gerilme titreşimleri için en yüksektir. Atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte bu titreşimlerde gerekli enerji miktarı da artar.



Şekil 2.10 Moleküler gerilme titreşim türleri

2.3.2. Açı Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülme titreşimleri “ δ ” ile gösterilir (Şekil 2.11.a).

Açı bükülmesinin özel şekilleri ise;

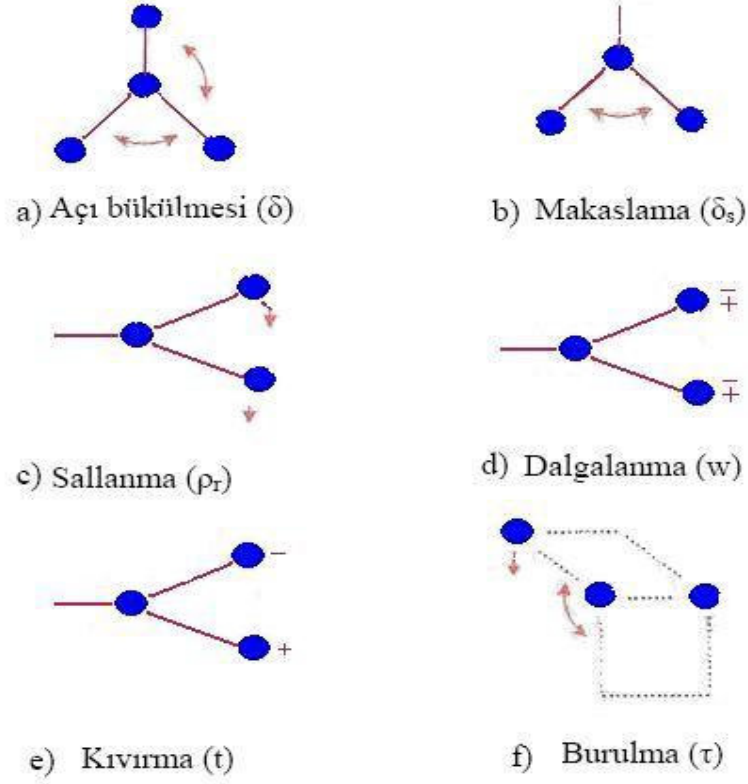
Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. “ δ_s ” ile gösterilir (Şekil 2.11.b).

Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yödedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. “ ρ_r ” ile gösterilir. Şekil 2.11.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. “ ω ” ile gösterilir. Şekil 2.11.d.

Kıvrırma (Twisting): Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir. “ t ” ile gösterilir. Şekil 2.11.e.

Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. “ τ ” ile gösterilir. Şekil 2.11.f.



Şekil 2.11 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 “ γ ” ile gösterilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 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).

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (2.17)$$

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 şekline 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 (Ermeç 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 ψ dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger denkleminin en genel formu;

$$H\psi = E\psi \quad (2.18)$$

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

$$H = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (2.19)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (2.20)$$

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 olması, bazı yaklaşımların yapılmasını gerektirir. 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:

$$\hat{H}_{1el} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V^{etik}[n](r) \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_{1el}\psi_\alpha(r) = \varepsilon_\alpha\psi_\alpha(r) \quad (2.22)$$

$$n(r) = \sum_{\varepsilon_\alpha < 0} |\psi_\alpha(r)|^2 \quad (2.23)$$

Denklem (2.21) bir-elektron Hamiltonyen 'i tanımlar. $-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2$ kinetik enerjiyi ifade ederken $V^{etik}[n](r)$ elektronların etkin potansiyel enerjisidir. Etkin potansiyel elektron yoğunluğuna, n , bağlıdır. Bir-elektron Hamiltonyen 'inden (Denklem 2.22) Shrödinger denkleminin çözülmesiyle bir-elektron eşdurumları elde edilir (Denklem 2.23). Bütün eşdurumların toplamından elektron yoğunluğu elde edilir.

2.5.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımlardan birincisi Born-Oppenheimer yaklaşımı olup, 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, 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 Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{H} = T_{elek}(r) + T_{çek}(\vec{R}) + V_{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{elek}(\vec{r}) + V_{çek}(\vec{R}) \quad (2.24)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı; problemin iki kısmının birbirinden bağımsız iki çözümüne izin verir. Bu nedenle çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltonyen oluşturulabilir. Bu Hamiltonyen 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 etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece molekülün çekirdek enerjisi $E_c = E_{tit.} + E_{dön.}$ şeklinde yazılabilir.

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

$$E_{top} = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (2.25)$$

2.5.3. Moleküler Spektroskopide Kuramsal Hesaplamalar

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, bir simülasyon metodu olup fizik yasalarını esas alarak; moleküler yapıyı, spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bu metot 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 yani 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 yarıdeneysel (semi-empirical) moleküler orbital yöntemleri ve ab initio

yöntemleri yer alır. Her iki metotta 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 etkileşimleri 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 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 yaklaşımlar yapılır. Yapılan bu yaklaşımlar genellikle, bir fonksiyonunun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmektir. Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon yaklaşımı 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 ta 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; süresi uzun bir yöntemdir. Bilgisayarda çok büyük miktarda hafıza kaplar.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (1969) 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 (DFT) ve Möller-Plesset teorileri (MP2) ile enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı yapılmaktadır (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 XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Çizelge 2.4' da enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.4 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı (Pulay 1987)

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

Burada E_e toplam elektronik enerjiye, R atomik koordinatlara, C 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 yararlanarak 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 enerjii verir ve bu işlem dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \sum_{j<k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (2.26)$$

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

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

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

$$H\psi = E\psi \quad (2.27)$$

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

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (2.28)$$

Burada ψ yörünge hareketini ve Φ 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.

$$\rho(r_j) = e|\psi_{Q_k}(R_j)|^2 \quad (2.29)$$

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

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.30)$$

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.31)$$

Hartree ve Hartree-Fock yönteminin temel noktası çok elektron problemini tek elektron problemine indirmektir. 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;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \psi_k^{(1)}(R_k) = E \psi_k^{(1)}(R_k) \quad (2.32)$$

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

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (2.33)$$

ψ_{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 fonksiyonu, $\psi^{(1)}$, elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu, $\psi^{(2)}$, 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 oluncaya kadar devam edilir (Haken ve Wolf 2000).

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (2.34)$$

Bu teori ilk başta çok elektronlu atomlar 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 kullanılarak, 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. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun (n+1). mertebe 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 (Çınar 2007).

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 başlar. 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 ve 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 enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğini göstermişlerdir.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.35)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi.

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

E^J : Elektron- elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşim terimi)

E^{XC} : Exchange corelasyon terimi, geriye kalan elektron- elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.36)$$

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

E^{XC} , "Exchange corelasyon" terimi kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan Exchange enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

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

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.37)$$

ρ_α ; α spin yoğunluğu, ρ_β ; β spin yoğunluğu, $\rho_\alpha + \rho_\beta$; elektron yoğunluğudur.

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

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.38)$$

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

Local Exchange Fonksiyonlar;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.39)$$

ρ 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:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} X^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.40)$$

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

γ , 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 formülasyonunda korelasyon fonksiyonunun local kısmı;

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c [r_s(\rho(\vec{r}), \zeta)] d^3\vec{r} \quad (2.41)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.42)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.43)$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.44)$$

r_s : yoğunluk parametresi, ζ : relative spin polarizasyonu, $\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

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

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

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

2.5.3.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi 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 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, bağ açıları

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 2003).

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

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.45)$$

Burada C' ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP dir. 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;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.46)$$

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;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.47)$$

olarak elde edilir (Becke 1993).

2.5.3.5. Yarı–Ampirik Yöntemler

Yarı-ampirik yöntemler elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bu integral ifadeleri için inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden, deneysel olarak elde edilen bilgilerden oluşturulmuş

parametreleri kullanırlar. Bir başka deyişle yarı ampirik metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden türetilen parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözerler. Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirebilmeleri açısından avantajlıdır. Yarı Ampirik metotta deneysel sonuçların yanı sıra kuantum fiziği kullanılır ve çok sayıda yaklaşıklık kullanılmaktadır. Bu metotta Ab-initio metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duyulur. Bu nedenle avantaj sağlamaktadır. Fakat deneysel verilere veya ab-initio verilerine ihtiyaç duyar. Ab-initio metodu kadar kesin sonuçlar vermez (Kecel 2005). Yarı Ampirik metotlardan en çok kullanılanları AMİ, MNDO, MNDO/3, INDO, PM3, ZDO, CNDO vb...

2.5.4. LCAO/MO Metodu

Molekül sistemini tanımlayan toplam dalga fonksiyonu ψ 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 ψ '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).

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.48)$$

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 kombinasyonuyla oluşmuş bir determinanttır. Bu determinanti oluşturmadan önce şimdiye kadar ihmal edilen elektron spinini açıklayalım.

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 α ve β ile gösterilir.

$$\begin{aligned}\alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1\end{aligned}$$

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

$$\phi^\alpha(x, r) = \phi(r)\alpha(\uparrow) \quad \text{ve} \quad \phi^\beta(x, r) = \phi(r)\beta(\downarrow) \quad (2.49)$$

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

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} \psi_k \quad (2.50)$$

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

Burada i . elektron için oluşturulmuş dalga fonksiyonu yukarıdaki gibidir.

ϕ_i ; i . elektronun tek elektron moleküler orbitali

ψ_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.

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1^\alpha(1) & \phi_1^\beta(1) & \phi_2^\alpha(1) & \phi_2^\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(1) & \phi_{N/2}^\beta(1) \\ \phi_1^\alpha(2) & \phi_1^\beta(2) & \phi_2^\alpha(2) & \phi_2^\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(2) & \phi_{N/2}^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1^\alpha(N) & \phi_1^\beta(N) & \dots & \dots & \dots & \phi_{N/2}^\alpha(N) & \phi_{N/2}^\beta(N) \end{vmatrix} \quad (2.51)$$

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 Orbitaler (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 Orbitaler (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 kullanılarak bu orbitaller oluşturulmuştur.

$$\psi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.52)$$

N normalizasyon sabitidir. $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ hidrojene benzer yapıdaki tek elektronlu bir atomik sistem için küresel harmoniği belirtir. ζ 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 Orbitaler (GTO) kullanılmaya başlanmıştır.

2.5.5.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaler (GTO)

Gaussian tipi orbitaller eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip moleküler orbitallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Ab-initio metotlarının kullanıldığı hesaplamalarda bu atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian tipi orbitaller, primitif

gaussian fonksiyonlarından oluşmaktadır. Primitif Gaussian fonksiyonunun genel formu aşağıdaki gibidir.

$$g_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i \cdot (y_1 - y_c)^j \cdot (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)^2} \quad (2.53)$$

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.

$$\chi_i = \sum_p d_{ip} g_p \quad (2.54)$$

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. χ_i sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile atomik orbitaller oluşturulabilir.

$$\psi_j = \sum_i C_{ji} \chi_i \quad (2.55)$$

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;

İkili Zeta (ζ) Baz Seti (m-npG)

Üçlü Zeta (ζ)Baz Seti (m-np1G)

olarak iki grupta incelenir. m, n ve p sıfırdan farklı pozitif tam sayıları, G ise Gaussiani 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.

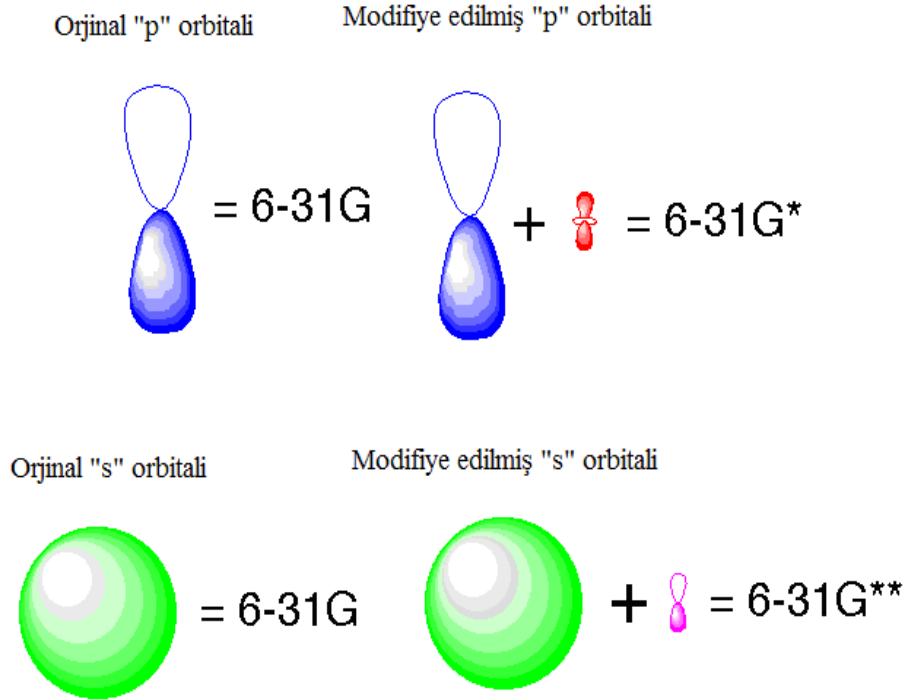
Diffuse fonksiyonlar

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 dâhil 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 açısız momentum kuantum sayısı eklemektir. Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerinden oluşturulur. Bunlara örnek olarak 6-31++G(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 2.13).



Şekil 2.13 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.

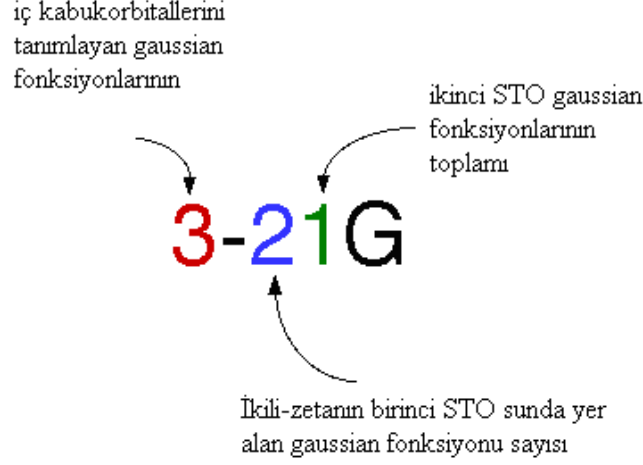
Genişletilmiş Temel Setler: Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar.

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

$$\text{Temel Fonksiyon} = N \cdot e^{(-\alpha \cdot r)} \quad (2.56)$$

olarak verilir ve burada N; normalizasyon katsayısı, α ; 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. Şekil 2.14'de 3-21G temel setinin isimlendirilmesi verilmiştir. 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 2.14 Temel setlerin isimlendirilmesi.

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 birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ veya $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$ şartını sağladığı noktalarıdır.

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 kütesini 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)

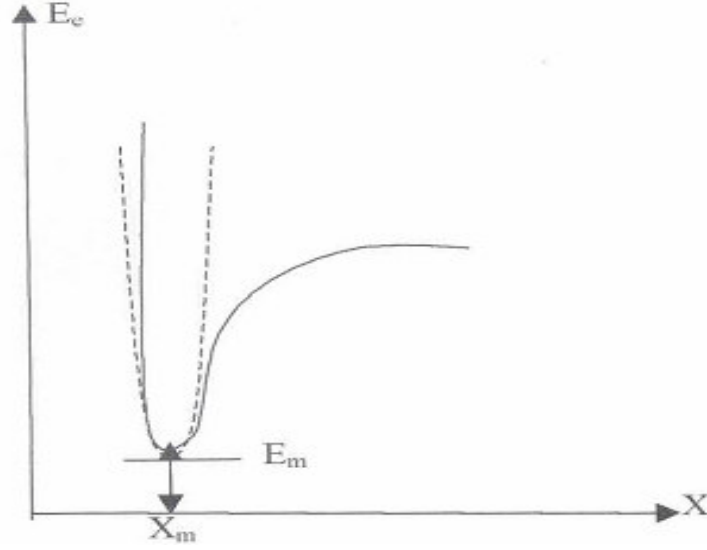
Kullanılan yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde kayda değer değişiklikler 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 2.15'de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.

Gradyent vektörü;

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.64)$$

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



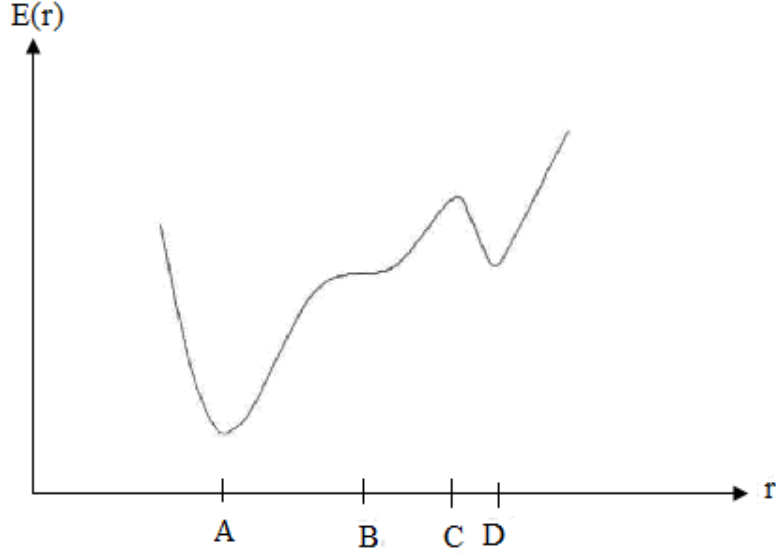
Şekil 2.15 Elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağlılığı.

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.

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

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine de denge durumu geometrisi adı verilir. Şekil 2.16'de 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 2.16 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.

Geometrik 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 gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometrik optimizasyonları bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometrik 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

Çalışmamızda kullanılmak üzere 2-, 3-, 4- Nitrobenzenesulfonamide molekülleri Acros Organics firmasından temin edildi. Bu moleküller arıtma işlemi yapılmadan çalışmamızda kullanıldı. Moleküllerin IR spektrumları Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında; Perkin Elmer FT-IR System BX Spektrometresi ile KBr disk tekniği kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Moleküllerin Raman spektrumları ise Koç Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında, FRA 106/S spektrometresi kullanılarak 4000-50 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Molekül ile elde edilen spektrum sonuçları bulgular bölümünde verilmiştir.

3.1.1. Infrared Spektrometresi

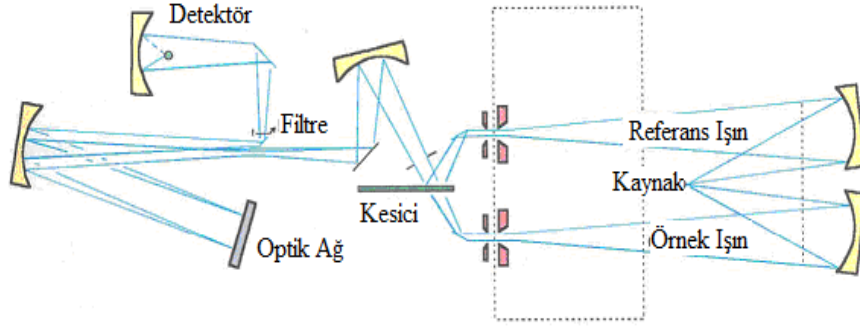
Titreşim spektroskopisi maddenin kırmızı ötesi ışınlarını saçması veya absorblaması üzerine çalışan bir spektroskopi dalıdır. Absorblanma için Infrared spektrometreleri kullanılmakta, saçılma için ise Raman spektrometreleri kullanılmaktadır. Titreşim spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile belirlenir. 780 nm – 2500 nm aralığında dalga boyları yakın infrared, 2500 nm – 25000 nm arası orta infrared, 25000 nm – 1000000 nm dalga boyları ise uzak infrared bölgesidir. Dalga sayısı hem enerji hemde frekansla doğru orantılı olduğundan dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Genellikle dalga sayısı aralığı 4000 - 400 cm^{-1} olan orta infrared bölgesi kullanılır. Çalışmamızda Infrared ölçümleri orta infrared aralığındadır.

Infrared spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir. Şekil 3.1'de Spektrometrenin şematik gösterimi verilmiştir.

3.1.1.1 Işık kaynakları

İnfared spektrometresinde kullanılan ışık kaynağı, infrared ışıması yayan ve elektrikle 1600-2000 K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir. Isıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapar. Bunlardan en yaygın olanı “Nernst Glower” çubuğudur. 20 mm uzunluğunda, 2 mm çapında ve 1800 K kadar ısıtılabilen nadir toprak metal (Zirkonyum, İterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. Başka bir infrared

ışık kaynağı “Globalar” çubuğudur. Silisyum karbür olan bu çubuk 1600 K’e ısıtılabilen 5 mm çapında 50 mm uzunluğundadır. Spektrometrede ışık kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynakta nikel-krom alaşımı olan bir nikron teldir. Nikron telin yaydığı infared ışınlarının şiddeti Globalar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha azdır fakat daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. Ayrıca CO₂ lazerlerde ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Bunlar IR bölgesinde 900–1100 cm⁻¹ de ışık yayarlar. Yakın infrared bölgesinde ışık kaynağı olarak Tungsten-Flaman Lambaları kullanılmaktadır. Dalga boyu 0.78 - 2.5 μm (yakın infrared) arasındaki bölgede ışımaya yapan ışık kaynaklarıdır. Uzak infrared (50 μm’den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynakları ise Civa-ark lambalarıdır.



Şekil 3.1 Infrared spektrometresinin şematik gösterimi.

3.1.1.1 Işık kaynakları

İnfared spektrometresinde kullanılan ışık kaynağı, infrared ışımaya yayan ve elektrikle 1600-2000 K’e kadar ısınabilen sert katı maddelerdir. Isıtıldıkları zaman siyah cisim ışımaya yapar. Bunlardan en yaygın olanı “Nernst Glower” çubuğudur. 20 mm uzunluğunda, 2 mm çapında ve 1800 K’e kadar ısıtılabilen nadir toprak metali (Zirkonyum, İterbium, Erbium) oksitlerinin karışımından yapılmıştır. Başka bir infrared ışık kaynağı “Globalar” çubuğudur. Silisyum karbür olan bu çubuk 1600 K’e ısıtılabilen 5 mm çapında 50 mm uzunluğundadır. Spektrometrede ışık kaynağı olarak kullanılan bir başka kaynakta nikel-krom alaşımı olan bir nikron teldir. Nikron telin yaydığı infared ışınlarının şiddeti Globalar ve Nernst Glower kaynaklarına göre daha azdır. Fakat daha uzun süre kullanılabilmesi ötekilere oranla önemli bir üstünlüktür. Ayrıca CO₂ lazerlerde ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Bunlar IR bölgesinde 900–1100 cm⁻¹ de ışık yayarlar. Yakın infrared bölgesinde ışık kaynağı olarak Tungsten-Flaman Lambaları

kullanılmaktadır. Dalga boyu 0.78 - 2.5 μm (yakın infrared) arasındaki bölgede ışımaya yapan ışık kaynaklarıdır. Uzak infrared (50 μm den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynakları ise Civa-ark lambalarıdır.

3.1.1.2 Monokromatörler

Spektrometrelerde istenilen dalga boyunda ışık elde etmek için kullanılırlar. Tek dalga boylu ışık elde edilmesini sağlar. Monokromatör olarak optik ağı (Grating) veya prizmalar kullanılır. Ayırma gücünü arttırmak için çift optik ağı tercih edilmelidir. Ayrıca sadece istenilen dalga boyunda ışığın geçmesini sağlamak yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılmaktadır.

3.1.1.3 Dedektörler

Spektrometrenin diğer önemli parçası olan dedektörler, infrared ışınlarının şiddetini ölçmek için ve sinyal tespiti için kullanılırlar. Genellikle ısı etkisine dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletken dedektörler kullanılır. Fotoiletken dedektörler, infrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlar. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Kurşun sülfür, indiyum antimonür gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu maddelerin IR ışımasını absorplaması sonucunda iletken olmayan değerlik elektronları iletkenlik bandına uyarılırlar ve yarıiletkenin elektriksel direncinin azalmasına neden olurlar.

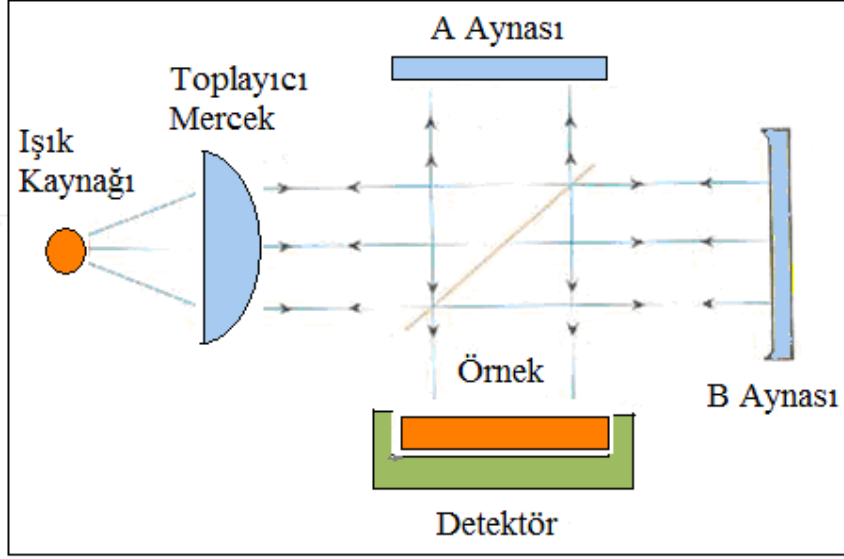
Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılırlar. En çok kullanılan termal dedektörler; Termo çiftler, Bolometreler ve Golay hücreleridir (Frisch and Frisch 1998). Piezoelektrik dedektörler bir kristal eksenine boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışımasını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, piezoelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sızgıları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir (Yıldız vd. 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 hücresinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağılı 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 dedektöre (termoçift) gelir. İnfrared aynı zamanda, ısı ışını olmasından dolayı kullanılan dedektörlerin çoğu, hassas sıcaklık ölçümüne dayanmaktadır. Spektrometre cihazının örnek ve referans ışınlarının şiddetleri eşitlendiğinde dedektörde değişen bir sinyal oluşur. Değişen sinyalin yükseltilmesi doğrusal sinyalin yükseltilmesinden daha kolay olduğundan değişen sinyaller tercih edilir. Bu sinyal amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarağı, örnek ve referans ışınların şiddetleri eşitleninceye 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.

Infrared spektrometreleri kullandıkları analizöre göre ikiye ayrılır. Bunlar dispersif spektrometreleri ve fourier transform infrared spektrometresidir. Çalışmamızda fourier transform infrared (FT-IR) spektrometresi kullanılmıştır.

3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Spektroskopik yöntemlerde ışın 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.



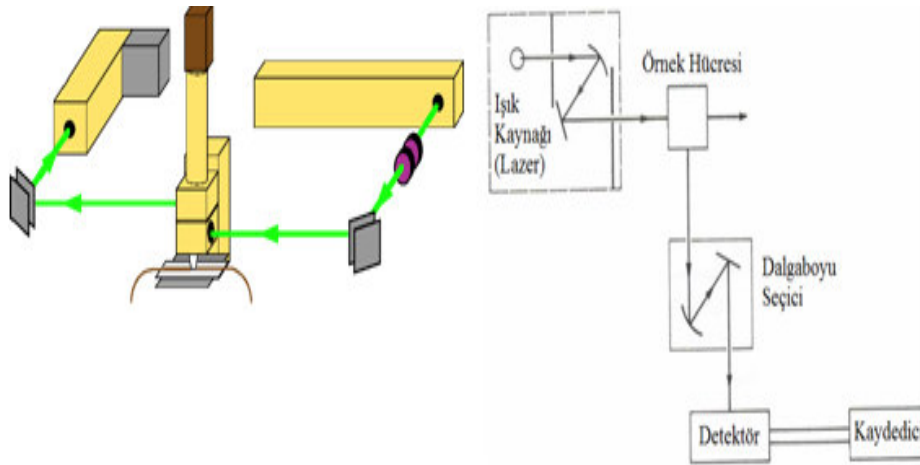
Şekil 3.2 Michelson interferometresinin şematik gösterimi

IR ışık kaynağından çıkan ışın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi, sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansyarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak değiştiren hareketli aynadan yansyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmadan önce ışığın sabit aynadan yansyan demeti sabit bir yol, hareketli aynadan yansyan demeti ise değişen bir yol almış olur. Bu aynalarından yansyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirlerine eşit veya arasındaki yol farkı λ 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 dedektöre $2v - \bar{v}$ 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 dedektörleri kullanılmalıdır. Bu yüzden Fourier Transform'lu spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezoelektrik dedektörler kullanılır (Çınar 2007).

3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Raman spektroskopisi infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olup infrared spektroskopisinde gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, Görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım avantajları vardır (Köse, 2009).



Şekil 3.3 Raman spektrometresi.

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 ışın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambanın civa lambasına göre kullanılan numunenin

yaklaşık 0.1 mL olması, daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajları vardır. Raman spektrometrelerinde monokromatör olarak optik ağılar veya prizmalar kullanılır. Prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Dedektör olarak, Fotoçoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılır (İnt. Kyn. 3, İnt. Kyn. 4).

Bu çalışmada Koç Üniversitesinde kimya bölümünde bulunan Bruker RFS 100/S FT-Raman cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz 1064 nm Nd-YAG lazer kaynaklı 0–4000 cm^{-1} aralığında ölçüm yapabilmektedir. Nd-YAG lazeri, İtriyum ve Alüminyum ana kristalinde Neodyum iyonları içerir.

3.1.4. Örneklerin Infrared Spektrumlarının Alınması

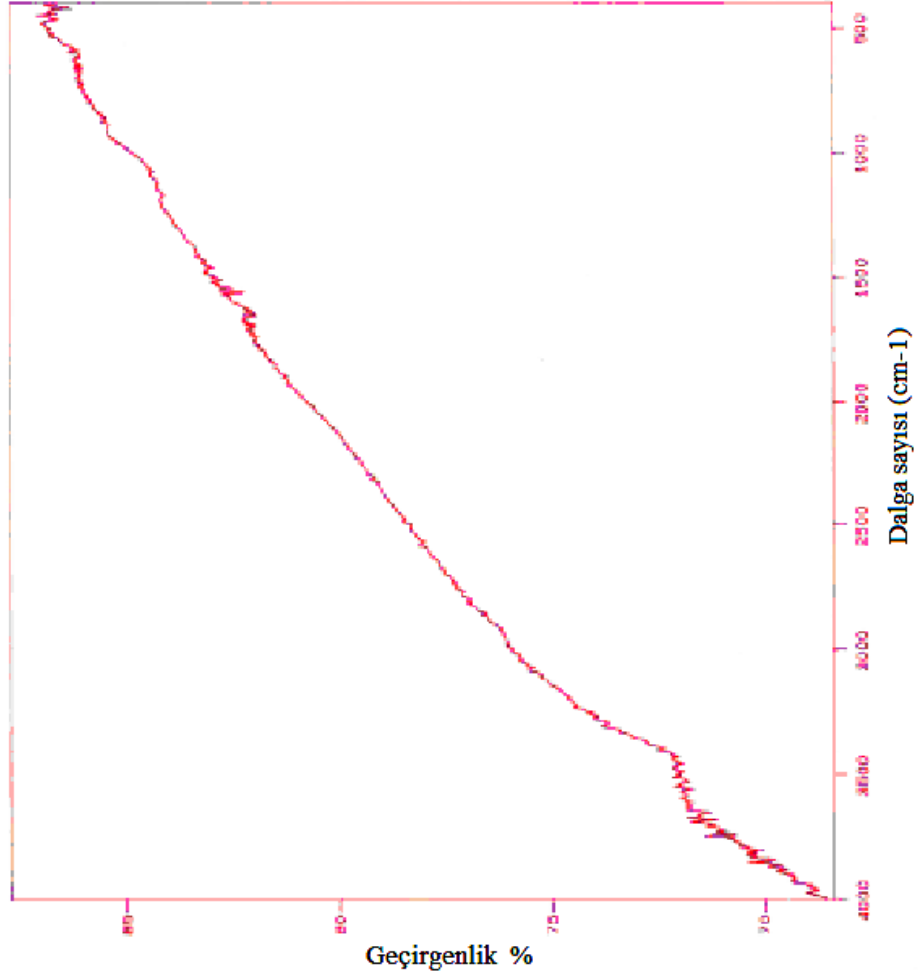
Herhangi bir bileşiğin IR spektrumu gaz, katı, sıvı yada çözelti halinde ölçülebilir. Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumları bulunmaktadır. Katıların infrared spektrumları Mull metodu ve KBr Pellet metodu olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Infrared spektrumları alınacak numune kuru olmalıdır. Aksi takdirde su 2,7 m civarında absorpsiyon yapar. Bu pikler ya incelenen numunenin piklerini örtebilir ya da sıklıkla yanlış değerlendirmelere yol açabilir.

3.1.4.1. Katıların IR spektrumu

KBr Pellet Metodu

Çalışmamızda kullandığımız numunelerin infrared spektrumlarının alınmasında KBr disk metodu kullanıldı. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr'nin 250 cm^{-1} 'in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantaj Br'un sık sık bileşikte ligandın yerine geçmesidir.

KBr'nin IR spektrumu Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.4 KBr'nin IR spektrumu.

KBr pellet hazırlama basamakları:

- Bir miktar KBr spatula ile akik havan içine konulur ve ince toz haline gelinceye kadar öğütülür.
- Bir miktar bileşik eklenir ve homojen bir karışım ortaya çıkana kadar KBr ile öğütülür.
- Kurutucudan KBr kalıp alınarak karışım kalıp içine yerleştirilir.
- Bir vakum pompası ile kalıbın havası boşaltılır.
- Kalıp pres altına yerleştirilir. ~ 10 tonluk bir basınç altında sıkıştırılır. 10 saniye pres altında tutulup bırakılır.

- Pellet kalıptan alınarak pellet kalıbı içinde spektrometreye yerleştirilir ve hazırlanan bu diskin spektrumu alınır (Hannah et al, 1974).

3.1.4.2. Sıvıların IR spektrumu

Sıvı bileşiklerin IR spektrumları, sıvının uygun bir çözücü içindeki çözeltisinden veya sıvının doğrudan kendisi üzerinden alınabilir. Genelde çözelti soğurulmalarının kaçamaklarından dolayı bazı engellenmeler mümkün olabileceğinden dolayı daha çok saf sıvıdan spektrum almak gerekir. Saf sıvıların IR spektrumunu almak için NaCl, KBr veya AgCl den yapılmış disklerden biri üstüne incelenecek sıvıdan bir damla sıvı damlatılır. İlk diskin üstüne ikinci bir disk yerleştirilerek sıvının tabakalar arasında iyice yayılması sağlanır ve dayanıklı biçimde diskler sıkıştırılır ve spektrum almak için bu şekilde kullanılır. Çözeltiler ise 0.1 – 1 mm kalınlık oluşturacak şekilde NaCl kristalleri arasında konur. IR spektrumu için kullanılacak çözeltiler CCl₄, CHCl₃ ve CS₂ gibi IR de az absorpsiyon yapan çözücülerdir.

Numunenin bir çözeltisinin IR spektrumunu almak için önce karbontetraklorid karbonsülfid ve kloroform gibi uygun bir çözücüde < 0.2 M'lık bir çözelti oluşturulur. Çözeltinin IR spektrumu ya tuz tabakaları arasında çözeltiyi yayarak ince bir film oluşturularak veya bir sıvı IR hücresiyle alınır. Eğer bir IR hücresi kullanılıyorsa hücreye ait bantlarla saf çözeltinin bandları ayrıştırılarak spektrometrenin referans ışınları olarak kabul edilir. Böylece çözeltinin IR bandları elde edilir. Eğer bir referans hücresi kullanılmamışsa çözelti bandları spektrum sonuçlarının yorumlanmasında önemsenmemelidir (Hannah et al, 1974).

3.1.4.3. Gazların IR Spektrumu

Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindir biçimindeki düşük sıcaklıklarda, kaynayan maddelerin spektrumları özel olarak vakuma dayanıklı kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir (İnt. Kyn. 4, İnt. Kyn. 5).

3.2. Teorik Çalışmada Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada 2-NBSA, 3-NBSA, 4-NBSA moleküllerinin geometrik parametreleri ve titreşim frekansları DFT (B3LYP) 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplandı. Titreşim

frekanslarının (% TED) toplama enerji dağılımları belirlendi ve titreşim kipleri bulgular bölümünde yer aldığı gibi saptandı. Moleküllerin enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile (% TED) toplama enerji dağılımları da SQM metodu ile belirlendi.

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

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri Gaussian03 paket programı kullanılarak DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

- Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonlarını esas alır. Atomik orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.
- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
- Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır.
- Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r})\phi_\nu(\vec{r})d\vec{r}$ 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.

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

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

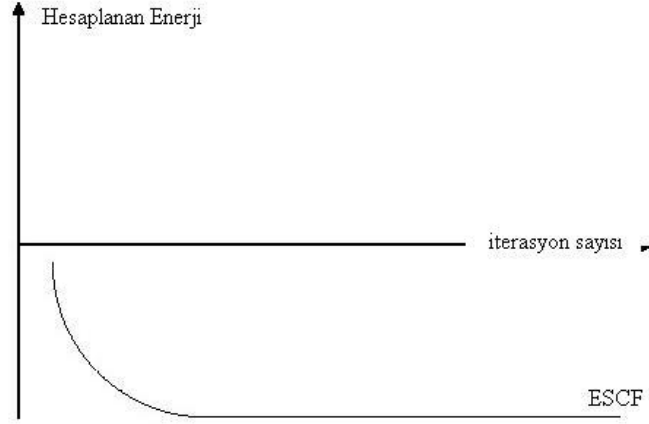
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \quad (3.3)$$

- Karakteristik denklemden ϵ_i ve C_{vi} hesaplanır.
- Hesaplanan C_{vi} lerden ψ_i ler tekrar hesaplanır.

Yukarda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır, bu başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{XC}$, ϵ_i , C_{vi} , E_e , $\frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem hesaplanan bu

büyükliklerin 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 te verilmiştir (Csizmadia 2000)



Şekil 3.5 Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki (Erdoğdu 2007)

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,

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

ifadesi ile verilir. Bu ifade açık formda,

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

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

$$R_l = l_{l1}Q_1 + l_{l2}Q_2 + \dots + l_{lN}Q_N \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Q_N normal koordinat değerleri, ν_N frekansı ile değiştiğinde R iç koordinatlar ayrı R_1, R_2, \dots, R_j frekansı ile değişecektir. Belli bir frekansa karşılık gelen R_j değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur. Q_N 'e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağıl oranları,

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

ifadesi ile verilir. Genlikler birbiriyle karşılaştırıldığı zaman genliklerin oranı,

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

şeklinindedir. Burada I_N sütun matrisidir. I_N matrisi $I_{1N}, I_{2N}, \dots, I_{jN}$ elemanlarından oluşur. i : iç koordinatların sayısıdır, G ve F matrisleri biliniyor ise dalga sayısı hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = LA \quad (3.10)$$

Burada Λ : elemanları λ değerlerinin oluşturduğu bir köşegen matristir. Buradan I_{jN} 'lerin oranları elde edilir.

$$G = LL' \quad (3.11)$$

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 (Bahat 2000, Keresztury et al. 1971).

3.2.3. SQM metodu

Pulayın (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 tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir (Pulay 1969). Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Botschvina and Bleicher 1979). Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

SQM metodunda kullanılan işlem sırası aşağıdaki gibidir.

- Molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir
- Geometrik optimizasyon, kullanılacak temel set seçilerek, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevleri alınarak hesaplanabilir. Bu hesaplama sonucunda molekülün minimum enerjiye sahip geometrisi elde edilmiş olur.

- Molekölün titreşim frekanslarını hesaplamak için geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen geometri, veri olarak girilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen model, enerjinin ikinci analitik türevini kullanarak kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım metodu ile hesaplanır. Elde edilen titreşim frekansları deneysel değerlerle uyum sağlaması için uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları gradyentin nümerik türevi bulunarak yapılmıştır.

4. BULGULAR

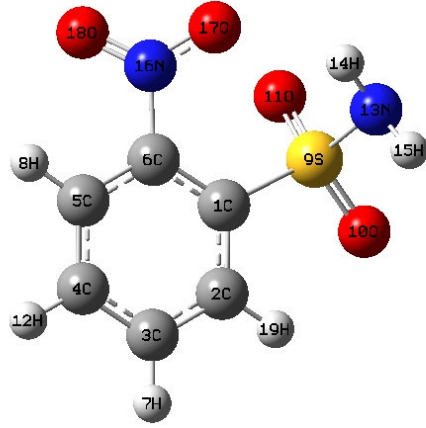
Bu bölümde çalışmamızda kullanılan moleküllere ait deneysel ve teorik hesaplamaların sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar tablo, şekil ve grafiklerde verilmiştir. Moleküller ile ilgili değerlendirmeler ve yorumlar bu sonuçlara göre yazılmıştır.

4.1. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4- NBSA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Bulunması

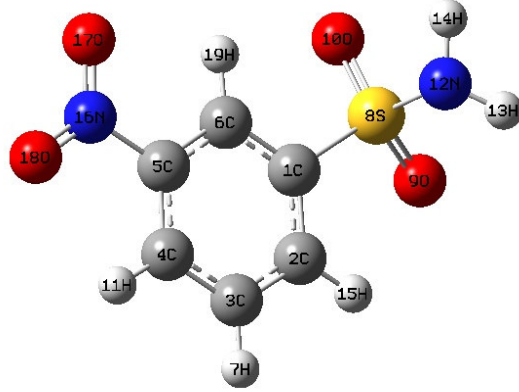
2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin $C_6H_6N_2O_4S$ kapalı formülüdür. Formülde de görüldüğü gibi moleküller 19 atoma sahiptir. Bu moleküller düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup $3N-6= 51$ tane serbest titreşimi vardır.

4.2. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4- NBSA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması

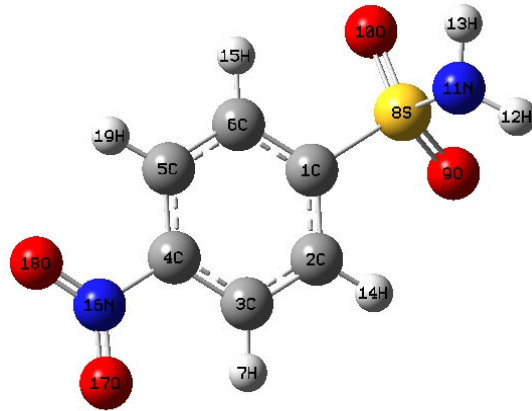
2-NBSA, 3-NBSA, 4-NBSA moleküllerinin optimize geometrik şekilleri, Gaussian 03 programında (Frisch ve Frisch, 1998) DFT metodu ile B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edildi. Buna göre her bir molekül için atom numaraları ile verilmiş konformasyonu Şekil 4.1 – 4.3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, moleküllerin C1 yapıda olduklarını belirledik. Moleküllerin teorik olarak B3LYP düzeyinde 6-311 ++ G(d,p) temel seti kullanılarak saptadığımız kartezyen koordinatları atom numaraları ile birlikte Çizelge 4.1 – 4.3 arasında verilmiştir. Çizelgelerden de anlaşılacağı üzere moleküller düzlemsel olmayıp 3 boyutlu yapıya sahiptir.



Şekil 4.1 2-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.



Şekil 4.2 3-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.



Şekil 4.3 4-NBSA molekülünün en uygun geometrisi.

Çizelge 4.1 2-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.124342	-0.618782	0.021787
2	C	-0.527311	-1.951735	0.054390
3	C	-1.880386	-2.283959	0.109966
4	C	-2.847648	-1.284391	0.106476
5	C	-2.462471	0.051817	0.051688
6	C	-1.111272	0.375183	0.026134
7	H	-2.172518	-3.326841	0.140234
8	H	-3.193383	0.849406	0.035294
9	S	1.668400	-0.318448	-0.205781
10	O	2.266243	-1.639254	-0.356461
11	O	1.782607	0.707138	-1.227263
12	H	-3.900450	-1.537074	0.139179
13	N	2.290899	0.293167	1.207510
14	H	1.838666	1.155328	1.494665
15	H	2.366349	-0.405445	1.937796
16	N	-0.793658	1.821657	0.044815
17	O	0.128111	2.191580	0.764352
18	O	-1.505223	2.559040	-0.612049
19	H	0.232915	-2.720809	0.007778

Çizelge 4.2 3-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.59126	0.396631	-0.06828
2	C	-0.4549	1.78234	-0.02442
3	C	0.821121	2.339284	0.039977
4	C	1.945618	1.519853	0.056876
5	C	1.768821	0.140908	0.004294
6	C	0.51249	-0.44752	-0.06514
7	H	0.939052	3.415472	0.069746
8	S	-2.24221	-0.32667	-0.14739
9	O	-3.14222	0.71163	-0.63914
10	O	-2.11175	-1.63082	-0.78671
11	H	2.946174	1.926964	0.10375
12	N	-2.62303	-0.58893	1.476145
13	H	-3.44761	-0.05941	1.739823
14	H	-2.72788	-1.58034	1.666591
15	H	-1.33648	2.410072	-0.0569
16	N	2.964877	-0.73694	0.012752
17	O	2.779105	-1.94491	-0.01563
18	O	4.060922	-0.19487	0.051594
19	H	0.409373	-1.52208	-0.12775

Çizelge 4.3 4-NBSA molekülü için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-311++ G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan kartezyen koordinatlar.

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	-0.72466	0.000092	-0.08502
2	C	-0.04816	1.217704	-0.07321
3	C	1.341678	1.219543	-0.0295
4	C	2.009343	-5E-06	-0.00443
5	C	1.341586	-1.21951	-0.02961
6	C	-0.04824	-1.21757	-0.07332
7	H	1.90612	2.141515	-0.02152
8	S	-2.52931	0.000137	-0.13374
9	O	-2.94584	1.282144	-0.69165
10	O	-2.94598	-1.28103	-0.69347
11	N	-2.95312	-0.00131	1.499629
12	H	-3.46484	0.84145	1.740015
13	H	-3.46727	-0.84324	1.73775
14	H	-0.60084	2.14737	-0.11461
15	H	-0.60097	-2.14721	-0.11477
16	N	3.493114	-6.3E-05	0.04287
17	O	4.057294	1.084916	0.061836
18	O	4.05721	-1.08509	0.061757
19	H	1.905965	-2.14153	-0.02171

4.3. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

2-NBSA molekülünün yapısı Cheng ve arkadaşları (2007) tarafından, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin yapısı Tremayne ve arkadaşları (2002) tarafından X-ray crystallography metodu ile aydınlatılmıştır.

Bu moleküllerin DFT (B3LYP) 6-311++G(d,p) metodu ile optimize edilerek elde edilen geometrik parametreleri Çizelge 4.4 - 4.6'da verilmiştir. Karşılaştırmak amacıyla elde edilen deneysel verilerde bu çizelgelerde verilmiştir. Yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını bulmak için geometrik parametrelere ait korelasyon grafikleri Şekil 4.4 - 4.6'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen her bir parametre için rms (σ) (Root Mean Square) değerleri hesaplanarak ilgili tabloların altında verilmiştir. Rms değerleri Denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{den}} - X_{\text{teo}})^2}{N}} \quad (4.1)$$

Burada X bağ uzunluğu veya bağ açısıdır.

Çizelge 4.4 2-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray^a	6-311++ G(d,p) B3LYP
C1-C2	1.385	1.392
C1-C6	1.391	1.401
C1-S9	1.786	1.821
C2-C3	1.392	1.390
C2-H19	0.930	1.070
C3-C4	1.383	1.392
C3-H7	0.930	1.082
C4-C5	1.386	1.390
C4-H12	0.930	1.083
C5-C6	1.385	1.394
C5-H8	0.930	1.083
C6-N16	1.466	1.470
S9-O10	1.432	1.457
S9-O11	1.433	1.460
S9-N13	1.606	1.674
N13-H14	0.883	1.015
N13-H15	0.883	1.015
N16-O17	1.220	1.360
N16-O18	1.223	1.360
$\sigma(\text{rms})$		0.095
Bağ Açılı (°)		
C2-C1-C6	118.4	118.6
C2-C1-S9	124.9	125.0
C6-C1-S9	117.4	115.9
C1-C2-C3	122.0	121.2
C1-C2-H19	120.8	122.6
C3-C2-H19	120.8	116.1
C2-C3-C4	118.4	119.6
C2-C3-H7	119.8	118.9
C4-C3-H7	119.8	121.5
C3-C4-C5	120.5	119.9
C3-C4-H12	119.7	119.6
C5-C4-H12	119.7	120.5
C4-C5-C6	120.3	120.3
C4-C5-H8	119.9	120.3
C6-C5-H8	119.9	119.5
C1-C6-C5	120.3	120.5
C1-C6-N16	116.1	118.5
C5-C6-N16	121.9	121.0
C1-S9-O10	107.7	107.0
C1-S9-O11	106.1	106.7
C1-S9-N13	107.8	103.0
O10-S9-O11	119.0	120.6
O10-S9-N13	106.2	113.0
O11-S9-N13	108.8	105.0
S9-N13-H14	114.3	112.0
S9-N13-H15	110.9	109.6
H14-N13-H15	122.4	114.0
C6-N16-O17	108.0	120.0
C6-N16-O18	107.6	120.0
O17-N16-O18	124.4	120.0
$\sigma(\text{rms})$		3.1

^a Cheng et al., 2007

Çizelge 4.5 3-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å).

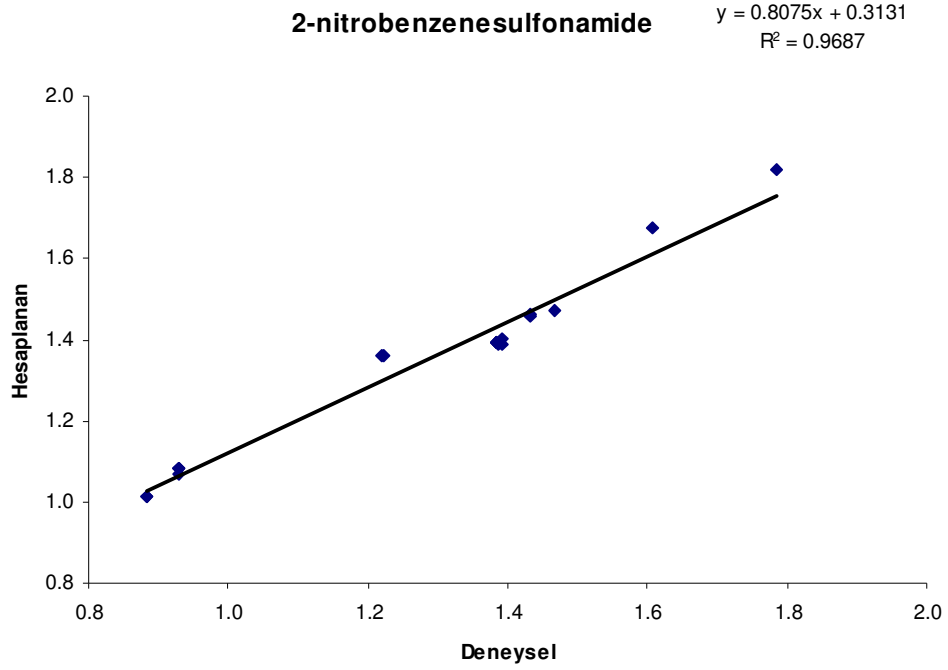
Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray ^b	6-311++ G(d,p)
		B3LYP
C1-C2	1.384	1.401
C1-C6	1.378	1.392
C1-S8	1.741	1.821
C2-C3	1.413	1.390
C2-H15		1.070
C3-C4	1.418	1.392
C3-H7		1.082
C4-C5	1.410	1.390
C4-H11		1.083
C5-C6	1.394	1.394
C5-N16	1.540	1.470
C6-H19		1.070
S8-O9	1.430	1.457
S8-O10	1.433	1.460
S8-N12	1.619	1.674
N12-H13		1.015
N12-H14		1.015
N16-O17	1.288	1.360
N16-O18	1.292	1.360
σ (rms)		0.046
Bağ Açıları (°)		
C1-C2-C6	129.0	118.6
C2-C1-S8	112.0	125.0
C6-C1-S8	112.0	115.9
C1-C2-C3	111.0	121.2
C1-C2-H15		122.6
C3-C2-H15		116.1
C2-C3-C4	125.0	119.6
C2-C3-H7		118.9
C4-C3-H7		121.5
C3-C4-C5	115.0	119.9
C3-C4-H11		119.6
C5-C4-H11		120.5
C4-C5-C6	124.0	120.3
C4-C5-N16	121.0	120.3
C6-C5-N16	114.0	119.5
C1-C6-C5	113.0	120.5
C1-C6-H19		119.8
C5-C6-H19		119.8
C1-S8-O9	110.0	107.0
C1-S8-O10	113.0	106.7
C1-S8-N12	119.0	103.0
O9-S8-O10	110.0	120.6
O9-S8-N12	107.0	113.0
O10-S8-N12	107.0	105.0
S8-N12-H13		112.0
S8-N12-H14		109.6
H13-N12-H14		114.0
C5-N16-O17	120.0	120.0
C5-N16-O18	110.0	120.0
O17-N16-O18	116.0	120.0
σ (rms)		7.7

^b Tremayne et al,2002

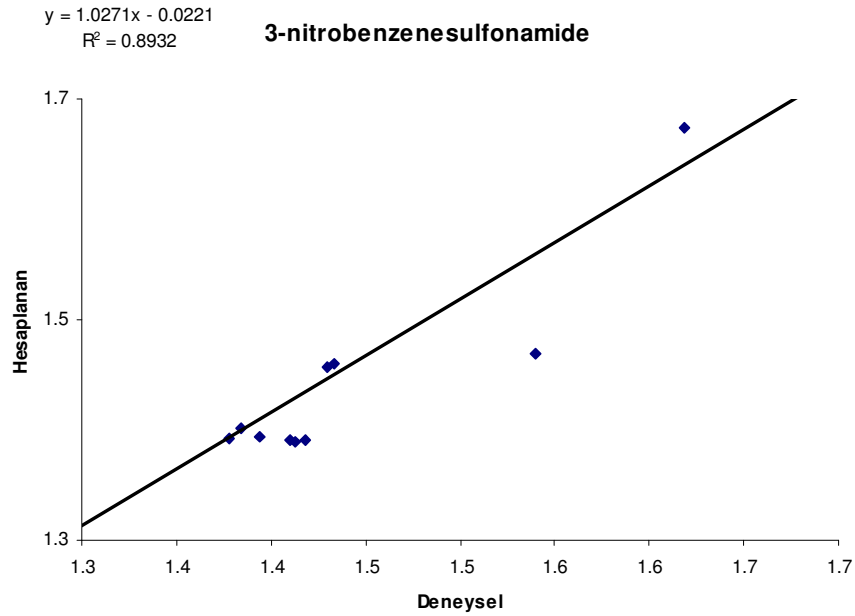
Çizelge 4.6 4-NBSA molekülünün deneysel ve hesaplanan geometrik parametreleri, bağ uzunlukları (Å)

Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray ^b	6-311++ G(d,p)
		B3LYP
C1-C2	1.403	1.401
C1-C6	1.402	1.392
C1-S8	1.797	1.821
C2-C3	1.396	1.390
C2-H14		1.070
C3-C4	1.403	1.392
C3-H7		1.082
C4-C5	1.402	1.390
C4-N16	1.511	1.470
C5-C6	1.408	1.394
C5-H19		1.070
C6-H15		1.070
S8-O9	1.435	1.457
S8-O10	1.453	1.460
S8-N11	1.579	1.674
N11-H12		1.015
N11-H13		1.015
N16-O17	1.193	1.360
N16-O18	1.192	1.360
σ (rms)		0.073
Bağ Açılıarı (°)		
C1-C2-C6	120.0	118.6
C2-C1-S8	120.0	125.0
C6-C1-S8	119.0	115.9
C1-C2-C3	120.0	121.2
C1-C2-H14		122.6
C3-C2-H14		116.1
C2-C3-C4	118.0	119.6
C2-C3-H7		118.9
C4-C3-H7		121.5
C3-C4-C5	120.0	119.9
C3-C4-N16	121.0	119.6
C5-C4-N16	117.0	120.5
C4-C5-C6	118.0	120.3
C4-C5-H19		120.3
C6-C5-H19		119.5
C1-C6-C5	120.0	120.5
C1-C6-H15		119.8
C5-C6-H15		119.8
C1-S8-O9	109.0	107.0
C1-S8-O10	104.0	106.7
C1-S8-N11	112.0	103.0
O9-S8-O10	109.0	120.6
O9-S8-N11	123.0	113.0
O10-S8-N11	99.0	105.0
S8-N11-H12		112.0
S8-N11-H13		109.6
H12-N11-H13		114.0
C5-N16-O17	107.0	120.0
C5-N16-O18	112.0	120.0
O17-N16-O18	140.0	120.0
σ (rms)		7.5

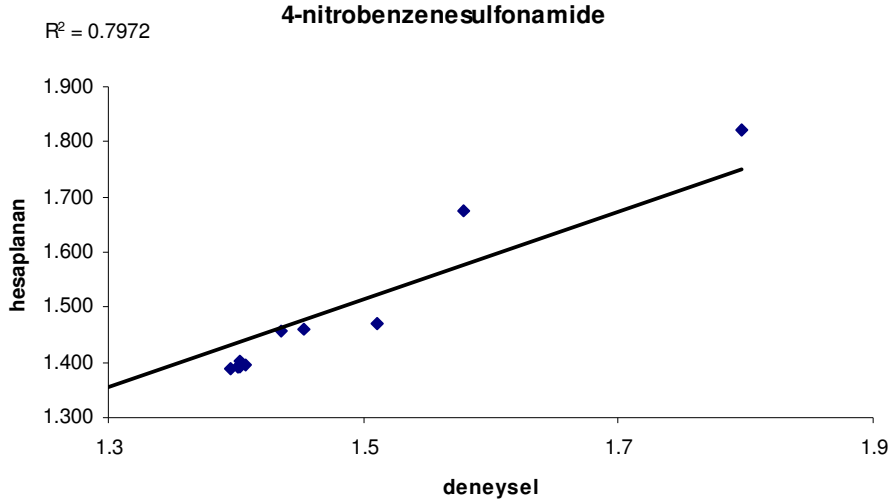
^bTremayne et al., 2002



Şekil 4.4 2-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 4.5 3-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 4.6 4-NBSA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.

Özellikle C-H bağı olmak üzere bağ uzunluklarını DFT metodu gerçek değerinden daha büyük hesaplamaktadır (Kurt ve Yurdakul, 2003). Örnek olarak C-H bağları deneysel olarak 2-NBSA molekülü için 0,930 Å olarak ölçülürken (Cheng ve diğerleri, 2007) hesaplanan değerlerin hepsi 1 Å'un üzerindedir. 3-NBSA ve 4-NBSA molekülleri için Ermeç ve diğerlerinin (2008) yaptığı çalışmada da C-H bağları 0,930 Å ölçülmüştür. Bu durum Çizelge 4.4'de açık bir şekilde görülmektedir.

Deneysel C-N bağ uzunluğu 2-NBSA (Cheng ve diğerleri, 2007) için 1,466 Å, 3-NBSA için 1,540 Å ve 4-NBSA için 1,511 Å olarak bulunmuştur (Tremayne, 2002). Teorik olarak hesaplanan değerler ise üç molekül içinde 1,470 Å olarak ölçülmüştür. Yapılan karşılaştırma sonucunda deneysel ve teorik değerlerin birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir.

Benzen halkasına bağlı olan NO₂ grubundaki N-O bağ uzunlukları teorik olarak her üç molekül içinde 1,360 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlara baktığımızda ise, 2-NBSA için 1,220-1,223 Å; 3-NBSA molekülü için 1,288-1,292 Å ve 4-NBSA molekülü için 1,193-1,192 Å olarak ölçülmüştür.

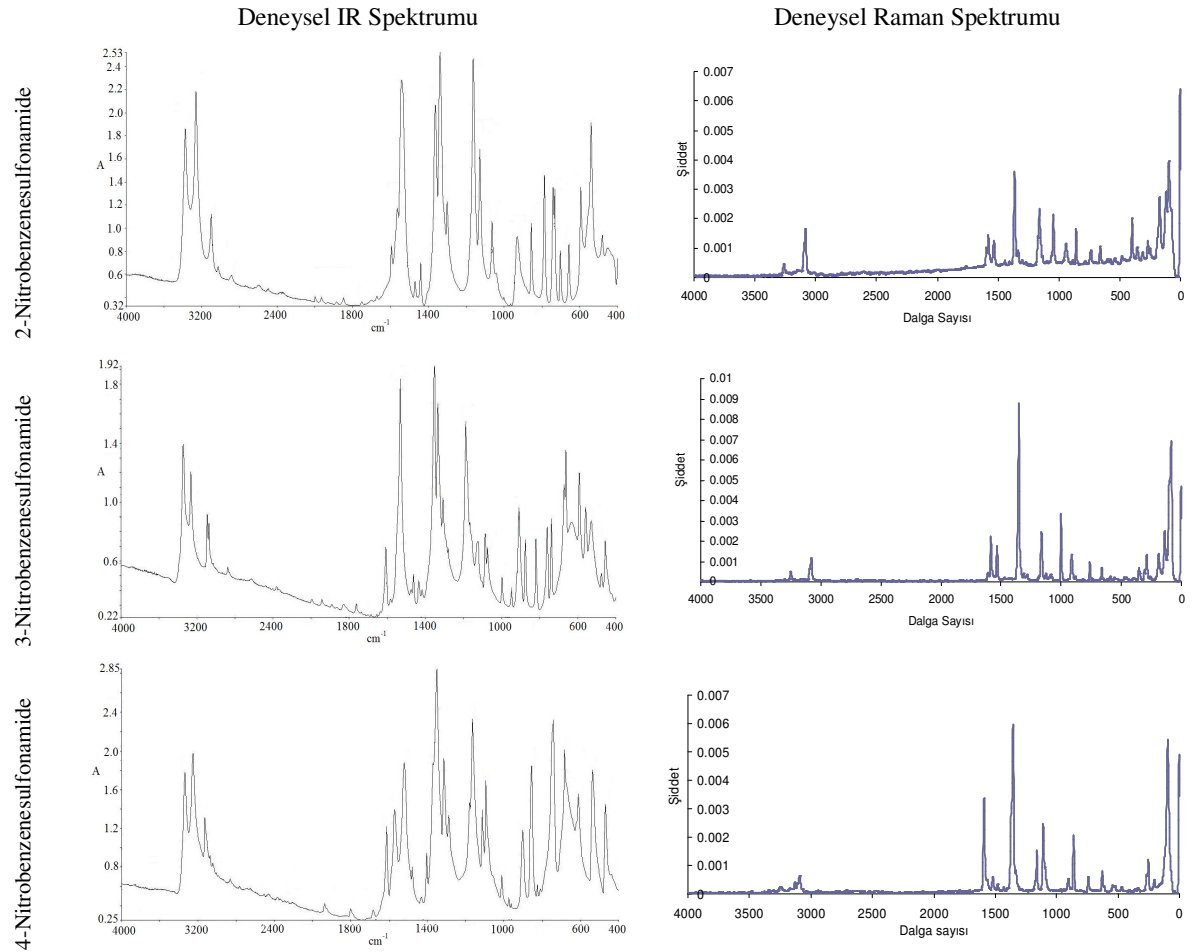
S-O grubu arasında 2-NBSA ve 3-NBSA molekülleri için çok büyük farklılık gözlenmezken, 4-NBSA molekülündeki S8-O9 (1,435 Å) ve S8-O10 (1,453 Å) atomları

arasında deneysel olarak büyük fark olduğu gözlenmektedir. Benzer sonuç, Karabacak (2007) tarafından yapılmış çalışmada da rastlanmıştır.

Çizelge 4.4 - 4.6 da, 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin bağ açılarının hem deneysel hemde teorik olarak hesaplanmış değerleri de verilmiştir. 2-NBSA molekülü için deneysel açı değerleri (Cheng ve diğerleri, 2007) ile teorik hesaplanmış değerleri birbirlerine çok yakın iken, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin deneysel açı değerleri (Tremayne, 2002) ile teorik değerleri arasında fark olduğu gözlenmiştir.

4.4. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin IR ve Raman Spektrumları

2-, 3- ve 4-NBSA moleküllerine ait 4000-400 cm^{-1} aralığında deneysel IR spektrumu ve Raman Spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerine ait deneysel IR ve Raman spektrumları.

4.5. 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

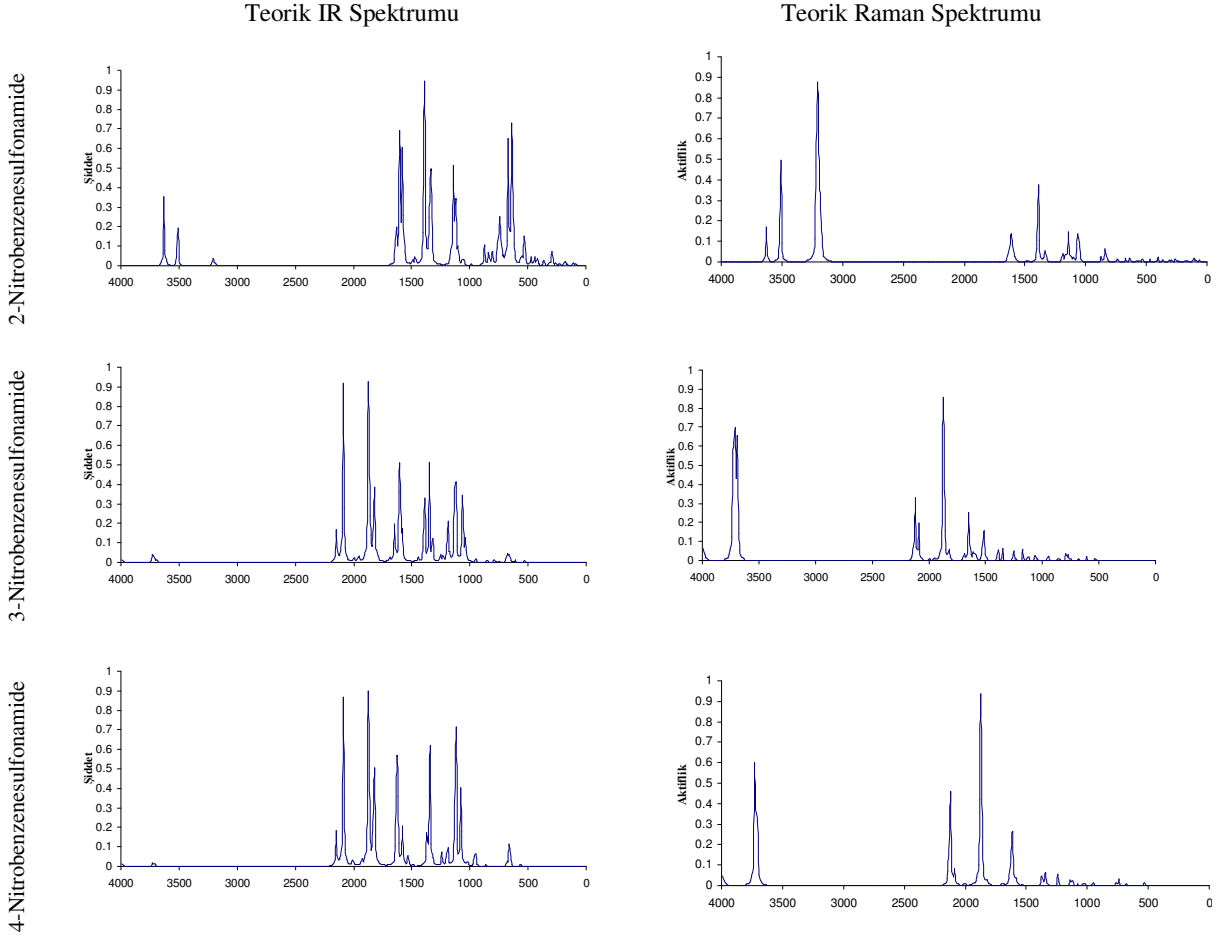
Bu bölümde 2-, 3- ve 4-NBSA moleküllerinin 6-311++G (d,p) temel setlerinde DFT (B3LYP) metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve TED programı yardımıyla belirlenen işaretlemeleri yer almaktadır.

2-, 3- ve 4-NBSA moleküllerinin IR ve Raman spektrumları bir önceki bölümde bulunan şekillerde verilmiştir. Bu moleküllerin 6-311++G(d,p) temel setlerinde B3LYP metodu kullanılarak elde edilen teorik IR ve Raman Spektrumları ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9'da ise her bir molekül için frekans değerleri, IR şiddetleri ve Raman saçılma aktiviteleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel olarak bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. 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 cm^{-1} 'ye kadar 0.958 katsayısı 1700 cm^{-1} 'den düşük frekansalarda 0.983 katsayısı (Sundaraganesan et al 2005) kullanıldı. Çizelgelerin son sütununda her bir molekül için TED işaretlemeleri yer almaktadır.

Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} bant aralığında görüldüğü Socrates (1980) tarafından belirtilmiştir. Çizelgelerde yer alan işaretlemelerde, C-H gerilme titreşimleri (νCH) teorik olarak 2-NBSA için 3049-3062-3074-3080 cm^{-1} , 3-NBSA için 3057-3072-3090-3090 cm^{-1} , 4-NBSA için 3071-3072-3090-3091 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler belirtilen bu bant aralığı ile uyum göstermektedir. Düzlem içi C-H (β CH) eğilme titreşimleri teorik olarak 2-NBSA için 1063-1587 cm^{-1} aralığında, 3-NBSA için 1080-1595 cm^{-1} aralığında ve 4-NBSA için 1095-1596 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Ermeç'in (2007) yaptığı çalışmada benzenesulfonamide molekülünde teorik olarak düzlem içi CH eğilme titreşimleri 1067-1292 cm^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Bu aralığın genişlemesinde NO_2 grubunun etkisi olduğu gözükmektedir. Düzlem dışı CH eğilmeleri (γ CH) ise teorik olarak 2-NBSA

için $740-1001\text{ cm}^{-1}$ aralığında, 3-NBSA için $806-997\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 4-NBSA için $837-987\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. γ CH titreşimleri için deneysel olarak $675-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmüştür (Socrates, 1980). Teorik olarak bulunan γ CH titreşimleri ise bu aralıkta olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerine ait teorik IR ve Raman spektrumları.

Çizelge 4.7 2-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

Mod	Teorik		Deneysel				TED ^b (≥10%)
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	I ^{Infrared}	S ^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	
1	3629	3477	78,605	165,748	3373		v _{asym} NH ₂ (100)
2	3511	3363	42,8561	137,474	3260	3256	v _{sym} NH ₂ (100)
3	3215	3080	1,5064	100,872	3099	3080	v CH (95)
4	3209	3074	6,8451	82,3406			v CH (99)
5	3197	3062	3,417	69,9246			v CH (100)
6	3183	3049	2,6556	59,7632	3025	3009	v CH (98)
7	1633	1605	52,2405	43,4063			v CC (50) + v _{asym} NO ₂ (22)
8	1615	1587	7,7002	34,1964	1594		v CC (66) + β CH (17)
9	1601	1574	147,316	30,6639	1564	1578	v _{asym} NO ₂ (57) + v CC (21) + ρ NH ₂ (11)
10	1577	1550	161,803	29,7926	1542	1532	ρ NH ₂ (80) + v _{asym} NO ₂ (13)
11	1492	1466	5,5953	20,1778	1471		β CH (52) + v CC (30)
12	1468	1443	9,2561	16,0445	1441	1439	β CH (60) + v CC (25)
13	1388	1365	225,136	13,7913	1363	1364	v _{sym} NO ₂ (86)
14	1345	1322	91,2999	13,1457			ring def. (48) + v _{asym} SO ₂ (35)
15	1332	1309	105,105	10,9475	1300		v _{asym} SO ₂ (53) + ring def. (37)
16	1287	1265	0,3518	7,8282			β CH (61) + v CC (24)
17	1191	1170	0,0565	7,6564	1163	1158	β CH (80) + v CC (20)
18	1163	1144	8,2524	6,5382	1128		β CH (38) + v CC (34)
19	1141	1122	110,116	5,5704			v CC (33) + v _{sym} SO ₂ (23) + β CH (17)
20	1123	1104	92,5612	5,4119			v _{sym} SO ₂ (51)
21	1102	1083	17,3832	4,8561	1063		r NH ₂ (77)
22	1063	1045	4,6169	4,5545	1042	1044	v CC (47) + β CCC (20) + β CH (20)
23	1053	1035	7,306	3,7616			β CCC (75)
24	1018	1001	0,2077	3,5347			γ CH (91)
25	988	971	1,4919	3,4727			γ CH (87)
26	905	889	0,6103	3,436			γ CH (87)
27	873	858	29,9254	3,4117	856	857	ρ NO ₂ (66) + v C-NO ₂ (10)
28	836	822	21,3299	3,2168			v S-NH ₂ (67)
29	804	791	25,3597	2,8988			γ CH (51) + γ CNOO (32)
30	753	740	43,2927	2,493	741		γ CH (40) + γ CNOO (35)
31	736	724	79,586	2,2802	732	733	β CCC (35) + v C-S (16) + β CNO (13)
32	707	695	7,088	2,2699			γ C _{CC} (33) + γ CNOO (24)
33	669	657	145,899	2,1983	656	656	β CCC (27) + ω NH ₂ (23)
34	636	625	258,656	2,0019			ω NH ₂ (44) + β CCC (23)
35	581	571	0,7877	1,7889	594		r NO ₂ (42) + γ C _{CC} (25)
36	555	545	15,4263	1,7552			ω NH ₂ (56) + ρ SO ₂ (22)
37	530	521	31,6164	1,5871	540		γ C _{CC} (77)
38	472	464	9,7104	1,4104	480		r ring-SA (26) + ρ SO ₂ (17) + r NH ₂ (13)
39	443	435	11,0891	1,4091	450		ρ SO ₂ (34) + γ SCC (25) + t NH ₂ (20)
40	423	415	8,6647	0,9676			γ C _{CC} (28) + t NH ₂ (17)
41	403	396	1,5751	0,834			v C-NO ₂ (15) + γ C _{CC} (13)

Çizelge 4.7 (Devam)

Mod	Teorik				DeneySEL		
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	I ^{Infrared}	S ^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	TED ^b (≥10%)
42	364	358	9,1323	0,764			t NH ₂ (43) + v C-NO ₂ (12) + β CNO (11)
43	312	307	3,7168	0,7457			t NH ₂ (46) + r SO ₂ (22) + v C-SA (10)
44	290	285	15,6774	0,7041			β C-SA (22) + t NH ₂ (18) + β CSN (11)
45	258	254	2,5289	0,6632			v C-SA (22) + β CCS (12) + β CCN (12) + β CCC (10)
46	226	222	3,4709	0,6549			r NO ₂ (37) + β CSN (28) + β CSO (11)
47	183	180	6,0788	0,3977			γ (ring-SA + ring-NO ₂) (92)
48	157	154	1,8263	0,3895			γ (ring-SA + ring-NO ₂) (80)
49	108	106	2,6147	0,3557			ring butterfly (84)
50	87	85	2,5464	0,1267			γ ring-SA (73)
51	56	55	0,7702	0,1155			τ NO ₂ (67) + r C-SA (17)

^a Ölçeklendirme katsayısı 4000 den 1700 cm⁻¹ ye kadar 0.958, 1700 cm⁻¹ den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı (Boczar 2006).

^b TED; toplam enerji dağılımları,

v; gerilme, β; düzlem içi eğilme, γ; düzlemdışı (o.o.p.) eğilme, τ; burulma, t;

bükülme/kıvrılma

sym; simetrik, asym; asimetrik.

Çizelge 4.8 3-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

Mod	Teorik				Deneysel		
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	I ^{Infrared}	S ^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	TED ^b (≥10%)
1	3619	3467	52,4663	49,0892			v _{asym} NH ₂ (100)
2	3511	3364	56,3084	158,369	3345		v _{sym} NH ₂ (100)
3	3226	3090	14,3355	36,364			v CH (99)
4	3225	3090	3,8705	92,7668	3093		v CH (99)
5	3207	3072	3,3356	99,3924	3075	3077	v CH (98)
6	3191	3057	3,0076	75,7815			v CH (96)
7	1647	1619	52,0006	1,5718	1607		v CC (56) + v _{asym} NO ₂ (19)
8	1623	1595	2,9297	54,4044			v CC (72) + β CH (12)
9	1589	1562	174,824	20,2185	1583	1584	v _{asym} NO ₂ (64) + v CC (14)
10	1586	1559	84,276	6,9589	1531	1532	ρ NH ₂ (80)
11	1495	1470	8,4137	1,2474	1474		β CH (61) + v CC (23)
12	1455	1430	11,3143	1,6844	1434		v CC (40) + β CH (37)
13	1373	1349	292,886	143,988			v _{sym} NO ₂ (80)
14	1355	1332	32,5841	1,6459	1334	1352	ring def. (75)
15	1324	1301	140,137	10,1067	1308		v _{asym} SO ₂ (79)
16	1298	1275	10,1092	0,3208	1280		β CH (81)
17	1188	1168	5,7036	4,4656	1167	1163	β CH (76) + v CC (19)
18	1147	1128	61,3926	43,4213	1124		v CC (28) + v _{sym} SO ₂ (15) + v CS (12) + v CN (11)
19	1107	1088	35,727	5,2781			v CC (36) + β CH (35)
20	1103	1085	160,891	2,632	1086		v _{sym} SO ₂ (50) + v CC (16) + β CH (16)
21	1091	1072	8,1708	2,7691	1074		r NH ₂ (81) + v _{asym} SO ₂ (11)
22	1080	1061	33,6626	1,0942			v CC (28) + v _{sym} SO ₂ (24) + β CH (22)
23	1015	998	2,5345	38,9023			β CCC (76)
24	1014	997	0,0953	0,3569	997	998	γ CH (92)
25	965	948	2,0719	0,0567	948		γ CH (88)
26	942	926	6,0059	0,1928			γ CH (79)
27	891	876	81,7492	7,0697	876		ρ NO ₂ (49) + v C- NO ₂ (16)
28	849	835	130,206	8,631			v S-NH ₂ (45) + ω NH ₂ (11)
29	820	806	26,3922	0,3983			γ CH (81)
30	754	741	13,2311	10,192			β CCC (28) + ρ NO ₂ (26) + v CS (15)
31	729	716	7,7562	0,842			γ C _N OO (77)
32	690	678	51,0468	0,0947	672	662	γ CCC (88)
33	670	658	8,2449	7,4382	661		β CCC (65)
34	625	614	189,744	3,9116			ω NH ₂ (58) + v S-NH ₂ (26)
35	562	553	98,5819	3,8606	558		ω SO ₂ (25) + ω NH ₂ (22)
36	546	536	1,0411	1,2887			r NO ₂ (51)
37	537	528	37,2732	0,3557			ω NH ₂ (20) + γ CCC (19) + r NO ₂ (15)
38	450	442	4,0244	2,3384			γ CCC (44) + ρ SO ₂ (26)
39	443	435	1,0892	2,7338			r C-SA (31) + r NH ₂ (14)
40	430	422	0,1458	0,436			γ C- <u>CH</u> -C (79)
41	394	387	0,7704	1,295			v C-NO ₂ (23) + r SO ₂ (19)

Çizelge 4.8 (Devam)

Mod	Teorik				Deneyisel		
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	I ^{Infrared}	S ^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	TED ^b (≥10%)
42	355	349	3,403	2,0943			t NH ₂ (32) + r C-SA (21) + r SO ₂ (17)
43	289	284	3,0084	4,6002			v CS (21) + β CSN (16) + β CSO (11)
44	272	267	0,997	4,2784			β CSN (25) + v CS (17)
45	252	248	1,5983	1,3192			t NH ₂ (41) + r NO ₂ (39) + r C-SA (22)
46	179	176	10,5122	1,0201			γ ring-NO ₂ (46) + t NH ₂ (26)
47	164	161	16,0485	1,1697			t NH ₂ (52) + γ ring-NO ₂ (21)
48	125	123	0,9606	0,3274			r C-SA (57) + r C-NO ₂ (21)
49	110	108	3,4018	2,9667			γ NO ₂ - ring-SA (83)
50	40	39	0,5339	1,2112			τ NO ₂ (88)
51	27	27	2,0791	1,5339			τ SA (93)

^a Ölçeklendirme katsayısı 4000 den 1700 cm⁻¹ ye kadar 0.958, 1700 cm⁻¹ den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı (Boczar 2006).

^b TED; toplam enerji dağılımları,

v; gerilme, β; düzlem içi eğilme, γ; düzlemdışı (o.o.p.) eğilme, τ; burulma, t;

bükülme/kıvrılma

sym; simetrik, asym; asimetrik.

Çizelge 4.9 4-NBSA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.

Mod	Teorik				Deneysel		
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	Γ^{Infrared}	S^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	TED ^b ($\geq 10\%$)
1	3620	3468	53,201	52,3717			$\nu_{\text{asym}} \text{NH}_2$ (100)
2	3512	3364	60,3009	181,573	3337	3237	$\nu_{\text{sym}} \text{NH}_2$ (100)
3	3226	3091	2,3117	163,751	3128		νCH (100)
4	3226	3090	4,5642	18,7831			νCH (100)
5	3206	3072	0,1789	37,2502	3074	3084	νCH (100)
6	3206	3071	4,5885	37,5293			νCH (100)
7	1649	1621	45,9342	1,1137	1612		νCC (58) + $\nu_{\text{asym}} \text{NO}_2$ (19)
8	1624	1596	3,7887	146,084			νCC (64) + βCH (16)
9	1588	1561	241,716	15,9351	1570	1590	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_2$ (74) + νCC (20)
10	1586	1559	34,8633	1,5401	1520		ρNH_2 (90)
11	1507	1481	8,3018	2,1408	1478		βCH (64) + νCC (27)
12	1428	1404	7,6049	0,4269	1404		νCC (46) + βCH (29)
13	1373	1350	298,431	251,744			$\nu_{\text{sym}} \text{NO}_2$ (80)
14	1354	1331	0,0854	1,5309			ring def. (86)
15	1324	1302	191,53	4,1852	1314		$\nu_{\text{asym}} \text{SO}_2$ (66) + νCC (12)
16	1315	1292	28,8782	1,3746	1288		βCH (73) + $\nu_{\text{asym}} \text{SO}_2$ (14)
17	1195	1175	0,8624	2,3879	1179	1160	βCH (70) + νCC (24)
18	1126	1107	202,985	29,3415	1112	1108	$\nu_{\text{sym}} \text{SO}_2$ (50) + νCS (13) + νCC (13)
19	1125	1106	8,5744	0,18			βCH (63) + νCC (30)
20	1114	1095	17,7883	85,4298	1094		$\nu \text{C-NO}_2$ (24) + νCC (38) + βCH (12)
21	1088	1070	3,7814	2,951			$r \text{NH}_2$ (86) + $\nu_{\text{asym}} \text{SO}_2$ (10)
22	1078	1060	52,7372	3,4636			$\nu_{\text{asym}} \text{SO}_2$ (44) + νCC (26)
23	1031	1013	12,4898	0,7548	1012		βCCC (89)
24	1005	987	0,1079	0,0275			γCH (83)
25	991	974	1,1669	0,2552	974		γCH (80)
26	874	859	6,3709	11,66			ρNO_2 (56) + νCC (10)
27	870	855	30,5882	0,80	855	861	γCH (87)
28	852	837	0,2533	0,00			γCH (100)
29	844	830	248,513	20,90			$\nu \text{S-NH}_2$ (45) + ωNH_2 (10)
30	742	730	8,3063	1,10			$\gamma \text{C-NOO}$ (48) + γCCC (30)
31	738	726	11,5345	11,12			βCCC (19) + ρNO_2 (12) + νCS (12)
32	693	681	31,6793	0,21	682		γCCC (50) + $\gamma \text{C-NOO}$ (35)
33	637	626	0,1367	7,16			βCCC (73)
34	621	611	186,673	3,79	610	627	ωNH_2 (61) + $\nu \text{S-NH}_2$ (27)
35	577	567	129,453	2,31			ωNH_2 (44) + ωSO_2 (20) + νCS (11)
36	535	526	1,7564	2,22			$r \text{NO}_2$ (77)
37	523	514	5,1418	1,84			$\gamma \text{C-CH-C}$ (77)
38	455	447	27,408	1,61			νCN (32) + νCS (14) + ωNH_2 (10)
39	447	439	1,1093	2,37			γCCC (64) + ρSO_2 (27)
40	431	424	0,5252	0,65			$r \text{NH}_2$ (31) + $r \text{C-SA}$ (25) + $r \text{SO}_2$ (15)
41	418	411	0,0067	0,01			γCCC (96)

Çizelge 4.9 (Devam)

Mod	Teorik				Deneysel		
	Unscaled freq	Scaled freq ^a	γ^{Infrared}	S^{Raman}	FT-IR	FT-Raman	TED ^b ($\geq 10\%$)
42	362	356	1,9938	1,04			r SO ₂ (48) + t NH ₂ (44)
43	320	315	0,5054	0,69			ring butterfly (39) + β CSN (28)
44	260	256	0,0746	2,34			r C-NO ₂ (59) + t NH ₂ (29) + r C-SA (20)
45	240	236	0,4033	6,10			ν CS (36) + β CCC (14) + ν CN (10)
46	179	176	5,3364	2,01			ring butterfly (45) + β CSN (29)
47	159	156	30,1256	0,11			t NH ₂ (68) + r C-SA (16)
48	139	136	0,0089	0,11			r C-SA (59) + t NH ₂ (27) + r NO ₂ (16)
49	66	64	3,9889	1,05			γ NO ₂ - ring-SA (64)
50	49	48	0,0068	0,49			τ (ring + NO ₂) (99)
51	28	27	0,5699	3,10			τ (ring + NO ₂) (98)

^a Ölçeklendirme katsayısı 4000 den 1700 cm⁻¹ ye kadar 0.958, 1700 cm⁻¹ den düşük frekanslarda 0.983 ile çarpıldı (Boczar 2006).

^b TED; toplam enerji dağılımları,

ν ; gerilme, β ; düzlem içi eğilme, γ ; düzlem dışı (o.o.p.) eğilme, τ ; burulma, t; bükülme/kıvrılma

sym; simetrik, asym; asimetrik.

Benzen halkasında CC gerilme titreşimleri (ν CC) ise 2-NBSA molekülünde 1605, 1587, 1574, 1466, 1443 cm⁻¹ değerlerinde, 3-NBSA molekülünde 1619, 1595, 1562, 1470, 1430 cm⁻¹ değerlerinde ve 4-NBSA molekülünde 1621, 1596, 1561, 1481 ve 1404 cm⁻¹ değerlerinde hesaplanmıştır. Bu değerler genellikle deneysel olarak 1625–1590, 1590–1575, 1540–1470, 1465–1430 ve 1380–1280 cm⁻¹ değişen şiddet aralıklarında gözlemlenmiştir (Varsanyi 1974). 1000 cm⁻¹ civarında beklenen CCC üçlü eğilmesinin titreşim değeri teorik olarak 2-NBSA için 1035 cm⁻¹, 3-NBSA için 998 cm⁻¹ ve 4-NBSA için 1013 cm⁻¹ hesaplanmıştır. Düzlem içi β CCC eğilmesi teorik olarak 2-NBSA için 625, 724 cm⁻¹, 3-NBSA için 658, 741 cm⁻¹, 4-NBSA için 626, 726 cm⁻¹ değerlerini vermiştir. Ermeç'in (2007) çalışmasına göre teorik olarak B3LYP/6-311G(d) setinde 609, 688 cm⁻¹ değerlerinde, deneysel olarak ise 615 cm⁻¹ Ra ve 686 cm⁻¹ IR (714 cm⁻¹ Ra) değerlerinde bulmuşlardır.

2-NBSA molekülü için simetrik CH gerilmesi 3080 cm⁻¹ (FT-Ra) deneysel değerinin teorik değeri ile aynı olduğu gözlemlenmiş FT-IR değerinin ise 19 cm⁻¹ kadar bir sapma olduğu görülmüştür. Simetrik NO₂ gerilmesinin ise deneysel değerleri FT-Raman 1364 cm⁻¹; FT-IR değeri 1362 cm⁻¹ bulunmuş bu değer teorik olarak değeri 1365 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Simetrik CC ,düzlem içi eğilme CCC eğilme ve düzlem içi eğilme CH gerilmelerinin deneysel ve teorik olarak değerlerinin birbiri ile uyumlu

olduğu gözlenmiştir. Düzlem içi eğilme CCC gerilmesinin FT-IR ve FT-Raman değerleri 656 cm^{-1} olarak hesaplanmış bu değerin teorik olan 657 cm^{-1} ile uyumlu olduğu görülmüştür.

3- NBSA molekülü için CH gerilmesi FT-Raman değerinde 3077 cm^{-1} , FT-IR değerinde 3074 cm^{-1} teorik olarak ise 3072 cm^{-1} olduğu bulunmuş, teorik olan bu değerin deneysel değerlere yakın olduğu gözlenmiştir. CH düzlem içi eğilme ve CC gerilme titreşiminin FT-Raman değeri (1166 cm^{-1}) ile hesaplanan teorik değerinin (1168 cm^{-1}) birbirine yakın bulunmuştur. CH düzlem dışı eğilme gerilmesinin FT-IR değeri ile teorik değerinin (997 cm^{-1}) aynı olduğu bulunmuş FT-Raman değerinin ise 1 cm^{-1} lik bir değişim (998 cm^{-1}) göstermiştir.

4-NBSA molekülü için ise CH simetrik gerilmesinin 3073 cm^{-1} olan FT-IR değeri ile 3072 cm^{-1} olan teorik değeri birbirine yakındır. Aynı şekilde düzlem dışı eğilme 682 cm^{-1} olan FT-IR değerinin teorik hesaplanan 681 cm^{-1} değerine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Çalışmamızda kullandığımız $C_6H_6N_2O_4S$ kapalı formülüne sahip 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin taban seviyedeki bağ açıları, bağ uzunlukları ve titreşim frekansları B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün titreşim enerjileri; Infrared ve Raman spektroskopisinden yararlanılarak incelenmiştir.

Çalışılan moleküllerin şekilleri Gaussian 03 programı kullanılarak çizilmiş, geometri optimizasyonu yapılmış elde edilen teorik ve deneysel parametreler karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir. Buradaki amaç, bulunan minimum enerjili yapı üzerinden hesaplanan moleküle ait bilgilerin deneysel daha yakın sonuç vermesini sağlamaktır. Ayrıca analizi kolaylaştırmak amacıyla teorik titreşim frekansları hesaplanmıştır. Frekans tablolarında TED işaretlemeleri yapılmış böylelikle deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar arasında kıyaslama olanağı bulunmuştur. Daha önce literatürde bulunan benzenesulfonamide ile ilgili yapılan çalışmada yer alan sonuçlar referans olarak alınmış çalışmamızdaki sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

X-Ray crystallography metodu kullanılarak; 2-NBSA molekülünün moleküler yapısı Cheng ve arkadaşları (2007) tarafından, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin yapısı Tremayne ve arkadaşları (2002) tarafından aydınlatılmıştır. DFT teori düzeyinde B3LYP 6.311++G(d,p) temel seti kullanarak hesapladığımız teorik sonuçların deneysel sonuçlara yakın değerler verdiği gözlemlenmiştir. Geometrik parametreler için deneysel olarak elde edilen veriler ile hesaplamalardan elde edilen değerler karşılaştırıldığında, hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak 2-NBSA, 3-NBSA ve 4-NBSA moleküllerinin moleküler geometrik parametreleri ve frekans işaretlemeleri literatüre kazandırılmıştır. Buradan yola çıkarak kullandığımız DFT teori düzeyinde B3LYP/6311++G(d,p) temel setini 2-, 3-, 4-Nitrobenzenesulfonamide ve türevlerinin moleküler yapısını belirlemek için rahatlıkla kullanabiliriz.

6. KAYNAKLAR

- Arslan, H., 1998, Doktora Tezi, Niğde Üniv., Fen Bilimleri Enst., Niğde.
- Atkins, P.W., 1974, "Quanta: a Handbook of Concepts", Oxford University Clarendon Press, Oxford.
- 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.
- 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., Joachim, C.J., 1983, "Physics of Atom and Molecules", Longman, London.
- Can, A., 2004, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Üniv. Fen Bilimleri Enst. İstanbul.
- Chang, R., 1971, "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York.
- Cheng H.L., Zhang S.H., Huang C.F., 2007, "2-Nitrobenzenesulfonamide" Acta Cryst. Section E Vol. 63 Part 4
- 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, Kluwer Academic Publishers USA.
- Çınar M., 2007, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar.
- Erdoğdu E., 2007 Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- Ermeç Ş., 2007, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Ens., Afyonkarahisar.
- Ermeç Ş., Çınar M., Karabacak M., 2007, "Ab initio and Density functional study on the molecular structure, Infrared and Raman spectra, assignment for Benzenesulfonamide", 24th International Physics Congress, 2007, Malatya.
- 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.

- Foresman, J.B., Frisch, A.E., 1995, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Gaussian, Pittsburgh, pp. 261
- 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 Deneyle ve Teoriye Giriş", Değişim Yayınları, p.345–350.
- Hannah, R., W. Swinehart, J.S., 1974, "Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy", Perkin-Elmer.
- Hariharan P.C., Pople J.A., 1973, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", Theoret. Chim. Acta, 28, 213.
- Jensen F., 1999, "Introduction to Computational Chemistry", John-Wiley and Sons Inc. New York.
- 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
- Köse E., 2009, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar
- Kurt. M., 2003, Doktora Tez. Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara.
- Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, John Wiley & Sons.
- Pulay P., 1969, "Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries. I. Theory", Mol. Phys. Vol. 17 pp. 197.
- 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.
- Rao , C., 1963, "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc. NewYork.
- Tremayne M., Seaton C.C., Glidewell C., 2002, "Structure of three substituted arenesulfonamides from X-ray powder diffraction data using the differential evolution technique", Int. Union of Cryst. Vol. 58 Part 5 823-834
- Üstündağ, H.F., 2005, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Enst., Ankara.
- Whiffen , D. H., 1971, "Spectroscopy", Second Edition, Longman London.

- Wilson , E.B., Decius, J.C. and Cross, P. C., 1955, “Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra”, Mc Graw Hill, NewYork.
- Woodward, L. A., 1972, “Int. Theory and Mol. Vibration Spectroscopy”, Oxford.
- Yamazhan T., 2007, “Sulfonamidler ve Aminoglikozidler”, ANKEM Dergisi, 21(Ek 2): 52-56
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş S., 1997, “Enstrümental Analiz”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara.

6.1. İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

- | | |
|--|------------|
| 1- http://web.iyte.edu.tr/~lutfiozyuzer/thz-tr.html | 31.07.2010 |
| 2- http://www.canbula.com/fizik/rayleigh_raman.ppt | 10.04.2009 |
| 3- http://www.ekimya.com/article.php?artid=92&action=part2 | 03.05.2009 |
| 4- http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/IR%20Spektroskopisi.ppt | 05.05.2009 |
| 5- http://www.geocities.com/m_apal | 03.05.2005 |

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı Emel POSTALCILAR
Doğum Yeri Ereğli/ ZONGULDAK
Doğum Tarihi 01.11.1980
Medeni Hali Bekâr
Yabancı Dili İngilizce

Eğitim Durumu

Lise (1994–1998) Zonguldak Ereğli Y.D.A Lisesi, Ereğli/ZONGULDAK
Lisans (1999–2003) Celal Bayar Üniversitesi, Manisa
Y. Lisans (2007-) Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

2004-2005 M.E.B Cumhuriyet İ.Ö Ereğli / Zonguldak
2005-2006 Uğur Dershaneleri Ereğli / Zonguldak
2006-2007 M.E.B Tepekent Y.İ.B.O Alaplı / Zonguldak
2007-2008 M.E.B Bozhüyük İ.Ö İhsaniye / Afyon
2009-2010 M.E.B İMKB Alaplı Endüstri Meslek Lisesi Alaplı / Zonguldak

Yayımları

Emel Postalcılar, Mehmet Çınar, Mehmet Karabacak, Mustafa Kurt, "Theoretical investigation on the molecular structure, Infrared, Raman and NMR spectra of 4-Ethylphenole", 26th International Physics Congress, 24-27 September, Bodrum, TURKEY, 2009

Emel Postalcılar ve Mehmet Karabacak, "2-, 3-, 4- Nitrobenzenesulfonamide Moleküllerinin Yapılarının ve Titreşim Frekanslarının İncelenmesi" , ADIM FİZİK GÜNLERİ-I, 21–22 Mayıs 2010, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, TURKEY, 2010

İletişim

e-mail emelpostalcilar@hotmail.com
Cep tel. 0506 323 81 88