

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**3- FLOROBENZİL ALKOL MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM  
SPEKTRUM VE ATAMALARININ İNCELENMESİ**

**Elif KAYNAKER**


**Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
ISPARTA-2011**

## TEZ ONAYI

Elif KAYNAKER tarafından hazırlanan “**3-Florobenzil Alkol molekülünün Titreşim Spektrum ve Atamalarının İncelenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Halil OTURAK  
Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

 (İmza)

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Fatih UCUN  
Süleyman Demirel Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

 (İmza)

Doç. Dr. İzzet KARA  
Pamukkale Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı

 (İmza)

**Doç.Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN**  
**Enstitü Müdür V.**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1. Spektroskopi Nedir?.....	4
2.2. Spektrum Bölgeleri .....	4
2.2.1. Radyofrekans bölgesi .....	5
2.2.2. Mikrodalga bölgesi .....	5
2.2.3. Kırmızı-altı bölgesi .....	6
2.2.4. Görünür ışık ve mor üstü (UV) bölgesi .....	6
2.2.5. X-ışını bölgesi .....	7
2.2.6. Gama (Ray) ışını bölgesi .....	7
2.3. IR Spektroskopisi.....	7
2.4. Raman Spektroskopisi.....	8
2.5. Moleküler Titreşim Hareketleri ve Moleküler Simetri .....	11
2.5.1. Molekül enerjileri.....	11
2.6. İki Atomlu Moleküllerin Titreşimi.....	12
2.6.1. İki atomlu molekülün enerjisi .....	12
2.6.2. Basit harmonik titreşken ve enerjileri arasındaki geçişler .....	13
2.6.3. Harmonik olmayan titreşken .....	16
2.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	21
2.7.1. Temel titreşimler ve simetrileri .....	21
2.8. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri .....	26
2.8.1. Gerilme titreşimi .....	26
2.8.2. Açık bükülme titreşimleri .....	27

2.8.3. Düzlem dışı açılı bükülme.....	28
2.9. Grup Frekansları .....	28
2.10. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler.....	29
2.10.1. Molekül içi etkiler .....	29
2.10.2. Molekül dışı etkiler .....	31
2.11. Moleküler Simetri .....	32
2.11.1. Dönme işlemi ( $C_n$ ).....	33
2.11.2. Terslenme işlemi ( $i$ ) .....	34
2.11.3. Simetri Düzlemi ( $\sigma$ ) .....	34
2.11.4. Dönme-yansıma eksenini ( $S_n$ ) .....	36
2.11.5. Özdeşlik işlemi ( $E$ ).....	36
2.12. Nokta Grubu Kavramı.....	37
2.13. Karakter Tabloları .....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	39
3.1. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri .....	39
3.1.1. Hesaplamalı kimya.....	39
3.1.2. Moleküler mekanik yöntemler (MM) .....	39
3.1.3. Yarı-deneysel (semi emprical) yöntemler.....	40
3.1.4. Kuantum mekanik yöntemler.....	41
3.1.5. Born-Oppenheimer yaklaşımı .....	42
3.1.6. Moleküllerin Schrödinger eşitlikleri .....	43
3.1.7. Hartree-Fock metodu (HF).....	45
3.1.8. Yoğunluk fonksiyonu teoremi (DFT) .....	47
3.1.9. Møller-plesset pertürbasyon teorisi.....	54
3.2. Geometrik Optimizasyon .....	56
3.3. Temel Setler .....	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	61
4.1. 3-Florobenzil Alkol Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	62
4.2. 3-Florobenzil Alkol Molekülü ve Konformasyonunun Titreşim Frekansları.....	64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	73
6. KAYNAKLAR .....	75

ÖZGEÇMİŞ .....	78
----------------	----

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **3-FLOROBENZİL ALKOL MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTRUM ATAMALARININ İNCELENMESİ**

**Elif KAYNAKER**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK**

Bu çalışmada 3-florobenzil alkol (3FBA) molekülünün Gaussian 09 paket programı ile molekülün titreşim frekansları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve enerjilerinin değerleri optimize edilmiştir. Hesaplamalarda, ab initio DFT(B3LYP), HF ve MP2 metotları ile 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-31G(d,p) setleri kullanılarak uygulandı.

3-florobenzil alkol molekülünün en uygun konformeri belirlenerek, kararlı yapısı hakkında veriler elde edilmiştir. Titreşim spektrumları teorik olarak hesaplanmış ve sıvı fazda ölçülen deneysel IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

Teorik ve deneysel yapı parametrelerini kıyaslarken, literatürde önerilen skala faktörleri kullanılmıştır. Elde edilen teorik bulguların, deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** IR spektrumu, DFT (B3LYP), HF, MP2, konformer.

**2011, 78 sayfa**

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **INVESTIGATION OF VIBRATIONAL SPECTRUM AND ASSIGNMENTS OF 3-FLUOROBENZYL ALCOHOL MOLECULE**

**Elif KAYNAKER**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Physics Department**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Halil OTURAK**

In this study, the optimized frequencies, bond lengths, bond angles and energies of 3-fluorobenzyl alcohol (3FBA) molecule were obtained with Gaussian 09 packet program. In the calculations, ab initio DFT (B3LYP), HF and MP2 methods were carried out by using 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p) and 6-31G(d,p) basic sets.

Data were obtained about the stable structure by determining convenient conformer of 3-fluorobenzyl alcohol molecule. Vibrational spectrum were calculated theoretically and then compared with the measured liquid phase IR vibrational spectrum of the molecule.

While the theoretical parameters are compared with the experimental parameters, the scale factors were used from a litterateur. It was seen that the obtained theoretical optimized structure parameters are in good agreement with the experimental results.

**Key Words:** IR spectrum, DFT (B3LYP), HF, MP2, conformer.

**2011, 78 pages**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince bilgi birikimini, değerli görüş ve tavsiyelerini esirgemeyen, danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Halil OTURAK' a ilgi ve desteği için sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışma süresince manevi desteğini her zaman hissettiğim bölüm arkadaşlarım, Kadir GÜNOĞLU ve Songül TOKALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sağladığı maddi olanaklar sayesinde daha iyi bir çalışma elde etmemi sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: 2032-YL-09) teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bugüne kadar hep yanımda olan anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif KAYNAKER

ISPARTA, 2011



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Şekil 2.2. HCl molekülünde bağ uzunluğunun artmasına ve azalmasına karşı enerjinin çizimi.....	12
Şekil 2.3. Farklı iki atomlu moleküller için çekirdekler arası uzaklık, $r'$ nin fonksiyonu olarak $\mu'$ nün çizimi .....	16
Şekil 2.4. Morse eğrisi, Bağ uzunluğu sıkışma ve genişlemeler yapmaktadır.....	17
Şekil 2.5. İki atomlu molekülde harmonik olmayan durumda titreşim enerji düzeyler .....	18
Şekil 2.6. Titreşim türleri .....	23
Şekil 2.8. Karbondioksit molekülünün temel titreşimleri ve simetrisi.....	25
Şekil 2.9. Moleküler titreşim türleri .....	29
Şekil 2.10. BH <sub>3</sub> Molekülünde simetri eksenleri ve dönme işlemleri.....	33
Şekil 2.12. H <sub>2</sub> O molekülünde yansıma işlemi ile elde edilen yönelmeler.....	35
Şekil 2.13. H <sub>2</sub> O' nun simetri düzlemi .....	35
Şekil 2.14. Aynı nokta gruba sahip iki farklı madde a) su b) pridin .....	37
Şekil 2.15. C <sub>1</sub> nokta grubu karakter tablosu .....	38
Şekil 2.16. Hidrojen molekülü iyonu H <sub>2</sub> + .....	44
Şekil 2.17. H <sub>2</sub> + için potansiyel enerji değerleri.....	45
Şekil 2.18. 3-Florobenzil alkol molekülü ve konformasyonunun kimyasal yapısı....	61
Şekil 4.1. 3-Florobenzil Alkol molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri .....	69
Şekil 4.2. Konformasyon I' in DFT (B3LYP) 6-311G++(d,p) teorik IR spektrumu.	70
Şekil 4.3. Konformasyon I' in HF 6-311G(d,p) teorik IR spektrumu .....	70
Şekil 4.4. Konformasyon I' in MP2 6-31G(d,p) teorik IR spektrumu.....	70
Şekil 4.5. Konformasyon II' nin DFT (B3LYP) 6-311G++(d,p) teorik IR spektrumu .....	71
Şekil 4.6. Konformasyon II' nin HF 6-311G (d,p) Teorik IR spektrumu.....	71
Şekil 4.7. Konformasyon II' nin MP2 6-31G(d,p) teorik IR spektrumu.....	71
Şekil 4.8. 3-FBA' nın deneysel IR spektrumları.....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Konformasyon II için teorik ve deneysel bağ uzunlukları.....	63
Çizelge 4.2. Konformasyon II için teorik ve deneysel bağ açıları.....	64
Çizelge 4.3. Konformasyon I' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları.....	67
Çizelge 4.4. Konformasyon II' nin hesaplanan ve deneysel titreşim frekansları.....	68
Çizelge 4.5. Konformasyon I' in enerjileri ve dipol momentleri.....	72
Çizelge 4.6. Konformasyon II' nin enerjileri ve dipol momentleri.....	72

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta$	molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu
$\hbar$	Planck sabiti
$\nu$	elektromagnetik dalganın frekansı
$c$	ışık hızı
$\lambda$	dalga boyu
Hz	Hertz
UV	Morötesi
$kJ$	Kilojoule
$J$	Joule
$\Psi$	dalga fonksiyonu
$H$	Hamiltoniyen
$f$	geri çağırıcı kuvvet
$r$	çekirdekler arası uzaklık
$k$	kuvvet sabiti
$\mu$	indirgenmiş kütle
$\bar{\omega}_{tit}$	titreşim frekansı
$\pi$	pi sabiti
$\mathcal{E}$	Enerji
$\mu$	dipol moment
$q$	Yük
$D_{es}$	molekülün ayrışma enerjisi
$X_s$	harmonik olmama sabiti
$\delta$	bükülme hareketi
$\theta$	dönme açısı
$\rho(r)$	elektron yoğunluğu

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmadaki gibi bilimsel değerlere sahip olan moleküllerin, yapısal parametrelerinin deneysel ve teoriksel olarak spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi oldukça yaygın bir çalışma alanına sahiptir. Üzerinde durulacak olan 3-florobenzil alkol molekülü hakkında daha önceden yapılmış bu tarz bir uygulama bulunmadığı için, bu tez orijinal bir çalışmadır.

Bir molekülün sahip olduğu tekli bağlardaki dönmelere bağlı olarak, farklı uzaysal dizilişlerin her birine konformasyon ya da konformer denir. Tekli bağlardaki dönmelerden kaynaklanan molekülün enerji değişimlerine de konformasyon analizi denir. Deneysel ve teoriksel konformasyon analizleri yapılarak, molekülün en kararlı yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Amacı da budur. Bir moleküle ait yapısal parametrelerin belirlenmesi, o molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi bilinmesini sağlamakla birlikte, bazı reaksiyon sistemlerinin hesaplanabilirliği açısından yardımcı olabilir. Konformasyon analizi; hesaplamalı yöntemlerle, elektronik yapı teorisi hesaplarıyla ve moleküler mekanik metotlarla paket programları yardımıyla ya da manuel olarak yapılabilmektedir.

Hartee-Fock metodunda molekül içindeki her elektronun, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu potansiyel alan içinde hareket ettiğini kabul eder ve baz fonksiyonlarından yararlanarak molekül için dalga fonksiyonları oluşturup dalga denklemini çözerek enerjiyi elde eder. Yoğunluk Fonksiyonu Teoremi ise elektron korelasyon etkisini dikkate alarak, tüm temel seviye durumlarını, elektron olasılık yoğunluğunu dikkate alarak belirler. MP2 metodu ise, korelasyon sorununu Moller Plesset Pertürbasyon teoremi ile ortadan kaldırır.

Spektroskopi, enerji yüklü fotonların ya da parçacıkların madde ile etkileşerek madde hakkında bilgi sağlayan bir tekniktir. Moleküler spektroskopi ile bağ açıları, bağ uzunlukları, enerjileri ve benzeri birçok özelliği hakkında veriler elde edilir.

IR spektroskopisi molekülün titreşim düzeyleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Yani bir grubun Raman çizgisinin enerjisi o grubun IR soğurma çizgisinin enerjisine eşittir. Üzerinde durulan grubun IR ve Raman aktif olması gerekir fakat her grup IR

ve Raman aktif olamayabilir. Yani IR ve Raman spektrumlarının aynı ve farklı frekansta çizgileri bulunur. Onun haricinde, aynı frekansta bulunan çizgilerin şiddetleri farklı olabilir.

Yüksek Lisans çalışması altında 3-florobenzil alkol molekülü Gaussian 09 paket programı ile kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanında titreşim kiplerinin, yapı parametrelerinin ve kararlı konformasyonun belirlenmesinde Chemcraft ve Veda4f uygulama programları da kullanılarak oldukça kesin sonuçlar elde edilmiştir. Molekül ve uygun konformerinin geometrik optimizasyonu Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT/B3LYP), Hartree-Fock ve Moller Plesset 2 Metotları (MP2) ile sırasıyla 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-31G(d,p) temel setleri kullanılarak yapılmış ve 3-florobenzil alkol molekülünün en kararlı yapısı hakkında bilgi sağlanmıştır. En kararlı yapı için, titreşimsel kipleri, IR şiddetleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve enerjisi belirlenmiştir. Gaussian 09 paket programıyla elde edilen titreşim frekansları analiz edilerek Chemcraft ve Veda4f programı yardımıyla “Potansiyel Enerji Dağılımları (%PED) hesaplanmıştır.

Molekül formülü  $C_7H_7FO$  olan 3-florobenzil alkol molekülü, uygun benzoik asitlerinin glisin konjugelerine uyan, idrardaki büyük ana ürünlerden biri (metabolit) olduğu saptanmıştır. Az ya da hiç değişmemiş temel bileşik örneklerinden belirlenmiştir. Ek olarak, glisin; her bir florobenzil alkol için idrara ait metabolitlerin küçük bir oranı benzoik asitlere eşleniktir (Blackledge vd., 2002).

Büyük ve faydalı olan benzil alkol ve türevleri çoğunlukla doğal ürünlerde bulunur ve mekanistik araştırmalarda çok büyük merkezi bir rolü vardır ( Sundaraganesan, vd., 2006).

Alkoller (ROH),  $sp^3$  hibritleşmesi yapmış bir karbona hidroksil (-OH) grubu bağlanarak oluşturulmuş bileşiklerdir. Alkol sözcüğü, kozmetikte göz kapaklarını koyulaştırmak için kullanılan ince toz şekline getirme antimon anlamında Arapça sözcük olan Alkuhl’ den türetilmiştir. Sıra dışı olan bu sözcük, on sekizinci yüzyılda, “ruh, esans” anlamında kullanılmıştır. Etanolün şarap ruhu olduğu için “alcohol vini”

denirdi. On dokuzuncu asırın başında ise “vini” atılmış ve alcohol, alkole dönüşmüştür.

Alkolün, günlük hayatta kullanımı çok yaygındır. Etanol (etil alkol),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ububat, alkolu ya da alkol içkilerde kullanılır. 2- propanol (izopropil alkol veya masaj alkolü),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  antibakteriyel olarak kullanılır. Metanol (metil alkol veya odun alkolü),  $\text{CH}_3\text{OH}$  antifriz olarak otomobillerde kullanılır. Bu bileşiklerin tümü sanayide çıkış maddesi ve çözücü görevinde kullanımları vardır (Fessenden vd., 2001).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Spektroskopi Nedir?

Spektroskopi, moleküllerin yapılarının tayin edilmesinde önemli bir bilim dalıdır. Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesini inceler. Etkileştiği bu madde, molekül, iyon veya atom olabilir. Spektroskopi yöntemi ile yapılan incelemelerde; molekülün yapısı, bağ uzunlukları, bağ açıları, simetrisi gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiler elde etmek mümkündür (Parlak, 2004).

Elektromanyetik dalga içinden geçirildiği maddede etkileştiği moleküllerin yapı karakteristiklerinden dolayı, madde tarafından ya absorbe edilir ya da içinden geçirilir. Molekül elektromanyetik dalgayı soğurduğunda enerji kazanır çünkü elektromanyetik dalga bir enerjidir. Bu enerji, molekül tarafından emilen bu dalganın dalga boyuna veya frekansına bağlıdır. Bu da  $E_1 \rightarrow E_2$  enerji geçişidir ve  $\Delta E$  şeklinde gösterilir.

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = hv \quad (2.1)$$

(2.1) eşitliğindeki;

- $\Delta E$ : molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farkı veren enerji kuantumu (j.),
- $h$ : Planck sabiti,
- $\nu$ : Elektromagnetik dalganın frekansı,
- $c$ : ışık hızı ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ )
- $\lambda$ : dalga boyu (m)

olarak tanımlanır (Şapçı, 1992).

### 2.2. Spektrum Bölgeleri

Elektromanyetik spektrum bölgelerine ayrılmasındaki temel amaç, ayrılan bölgelerde farklı deneysel tekniklerinin kullandığını göstermek içindir. Şüphesiz bu ayrımın

sınırları kesin değildir. Bu bölgeler frekansları artacak biçimde aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

Spin yönelmesi		Yönleme değişimi (dönme) Mikrodalga	Yerleşim değişimi (konum) Kızılorta-ışık	Elektron dışı değişim (elektronik geçişler) Görülebilir ve Mor- -dışı		Çekirdek yapışım değişimi gamma ışın
N.m.r	E.s.r				X-ışını	
Dalgasayısı	$10^{-1}$	1	100	$10^4$	$10^6$	$10^8$
Dalgaboyu	100 cm	1 cm	100 $\mu$ m	1 $\mu$ m	10 nm	100 pm
Frekans	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	Hz	$3 \cdot 10^{16}$
Enerji	$10^{-3}$	10	$10^1$	$10^5$	joule/mol	$10^9$

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri (Köksal ve Köseoğlu, 2010)

### 2.2.1. Radyofrekans bölgesi ( $3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$ Hz )

Elektron paramanyetik rezonans (e.p.r) ve çekirdek manyetik rezonansı (ç.m.r) bu bölgede bulunmaktadır. Çekirdeğin elektronunun spininin ters çevrilmesinden dolayı enerji değişikliği meydana gelir. Bu değişiklik  $0,001-1 \text{ jmol}^{-1}$  arasındadır. Elektronu ve çekirdeği, küçük parçacıklar olarak düşünersek bu parçacıkların manyetik dipollerinin, elektromanyetik dalga ile uygun frekansta etkileşmesi sonucu ters çevrildiklerinde, soğurma veya yayınlama spektrumları oluşmaktadır.

### 2.2.2. Mikrodalga bölgesi ( $3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$ Hz )

Mikrodalga bölgesinde, moleküllerin dönme enerji düzeyleri arasında yüzlerce joule' lük enerji farkı olmasından dolayı dönme spektroskopisi yapılır. Örneğin HCl molekülünde; hidrojen atomu pozitif, klor atomu negatif yük taşıdığından dolayı dipol momente sahiptir. (Birbirinden eşit uzaklıktaki zıt işaretli fakat eşit iki yükün



arasında dipol moment bulunur (Mortimer, 2004)). Dipolün dönme hareketlerinden kaynaklanan değişiklik, elektromanyetik alanın elektrik bileşeniyle uyum içerisinde olduğu zaman rezonans meydana gelir ve enerji soğurur.

### **2.2.3. Kırmızı-altı bölgesi ( $3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ Hz )**

Enerji düzeyleri arasında  $10^4 \text{ J mol}^{-1}$  civarında fark bulunmaktadır. Bu bölgede titreşim spektroskopisi yapılır. Molekülün titreşim ve dönme hareketlerindeki değişiklikler baz alınır. Örnek verecek olursak, karbondioksit molekülünde, oksijen atomları üzerinde negatif, karbon molekülü üzerinde ise pozitif yük bulunmaktadır. Eğer molekül simetrik olarak gerilirse bunun sonucunda dipol moment değişimi sıfır olur. Fakat bağlar simetrik olmayacak şekilde titreştiğinde ise dipol moment değişimi sıfırdan farklı değerde olur ve bu değişimin frekansı kırmızı-altı dalganın elektrik bileşeninin frekansı ile uyum içerisinde olursa, rezonans meydana gelir böylece karbondioksit enerji soğurur veya yayınlar.

Kırmızı-altı spektroskopisiyle bir bütün olan diğer bir spektroskopi dalı da Raman spektroskopisidir. Raman spektroskopisinde aktiflik için titreşim anında kutuplanabilirliğin değişmesi önemlidir.

### **2.2.4. Görünür ışık ve mor üstü (UV) bölgesi ( $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ Hz )**

Değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki fark kadar enerji içerdiği için bu bölge elektron spektroskopisi bölgesidir. Değerlik elektronlarının uyarılması molekül içindeki elektronların hareket etmesi ile dipol momentinin değişmesine sebep olur. IR spektrumlarında olduğu gibi bu değişimin frekansı mor üstü ışığın elektrik alan bileşeninin frekansı ile uyum içerisinde olduğunda enerji soğurur.

### 2.2.5. X-ışını bölgesi ( $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Hz )

Bu bölgede enerji düzeyleri arasındaki fark  $10^4 kJ$  civarındadır. Bu enerji atom veya moleküllerin daha iç yörüngelerindeki elektronları iyonlaştıracak yani iç elektron geçişi yapabilecek seviyededir.

### 2.2.6. Gama (Ray) ışını bölgesi ( $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Hz )

$10^4 kJ'$  dan daha büyük enerjiye sahip olan ışınlar gama ışınları olarak bilinir. Bu ışınlar çekirdek içindeki enerji düzeyleri arasındaki frekanslara tekabül ettiği için çekirdek düzeyleri arasındaki geçişleri inceler (Köksal ve Köseoğlu, 2010).

## 2.3. IR Spektroskopisi

Infrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi adı da verilir. Bunun sebebi, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır.

IR, maddelerin, elektromagnetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurmasından kaynaklanmaktadır.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer moleküller dışındaki tüm moleküller infrared ışınlarını soğururlar ve infrared spektrumu verirler. Infrared spektroskopisi sayesinde molekülün yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak başlıca kullanım alanıdır.

Son on yıldır daha ucuz olan Fourier-Transform spektrometrelerin ortaya çıkması orta-infrared ışınının uygulama çeşidi ve sayısında önemli bir artış olmuştur. Bu artış, sadece interferometrik cihazlarla gözlenebilen, gözlenebilme sınırları ve sinyal oranlarındaki iyileşmelerin bir neticesidir.

Infrared (kıızıl altı) spektroskopisi maddenin IR ışınlarını soğurması temeline dayanır. Fizikçiler bakımından IR bölgesi elektromagnetik radyasyonun, görünür bölge sınırı olan  $\lambda=800$  nm, ( $0,8 \mu$  veya dalga sayısı  $12500 \text{ cm}^{-1}$ ) ile mikrodalgalar bölgesi ( $\lambda=0,2$  mm veya  $200 \mu$ , dalga sayısı  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) arasında kalan bölgedir. Kimyasal analizlerde bu bölgedeki radyasyonlardan, dalga boyları  $10 \mu$

civarındakiler kullanılır. Analiz laboratuvarlarında en çok kullanılan spektrofotometreler  $\lambda=2,5-25 \mu$  ( $\nu=4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) aralığındaki bölgede spektrum alınır. Bu ışınlar moleküllerdeki titreşim enerji seviyelerini değiştirir. Buna bağlı olarak rotasyon enerjileri de değiştiği için elde edilen bant spektrumu titreşim-dönme spektrumlarıdır. Kimi özel IR spektrofotometrelerinde  $\lambda=100 \text{ nm}$  dalga boyundaki radyasyon emilimleri incelendiğinde, çizgi spektrumları sadece rotasyon enerji seviyelerindeki değişimlerden meydana gelir ve bu da atomlar arası uzunlukların belirlenmesinde kullanılır.

Infrared spektroskopisi şimdiki zamanın araştırmalar açısından şu ana kadar olan en önemli analitik tetkiklerden biridir. 1940' lara kadar infrared spektrometreleri sadece ticari olarak üretilmekteydi. Fourier-Transform spektrometrelerinin başlangıcıyla IR spektroskopisinde çok önemli ilerlemeler gerçekleşmiştir. Fourier-Transform infrared spektroskopisi (FT-IR), infrared spektroskopisi özelliğini ileri derecede geliştirdi ve daha kısa sürede veri elde edilmesi sağlandı. Bunun yanında son yıllarda bilgisayarlar teknolojisindeki gelişmeler, infrared spektroskopisini olumlu yönde etkilemiş ve önemli ilerlemeler gerçekleşmiştir.

Infrared spektroskopisinin en önemli avantajlarından biri de her fazdaki numunenin incelenebilmesidir.

Infrared spektroskopisi molekülün atomlarının titreşimlerinden kaynaklanan bir tekniktir. Bir infrared spektrumu numune içinden geçen ışınla gelen ışının ne kadarının enerjide soğurduğunu belirlemesiyle elde edilir. Absorpsiyon spektrumu konumundaki bir pikteki enerji, bir molekülün bir bölüm titreşim frekansına denk gelir (Balkan, 2006).

## **2.4. Raman Spektroskopisi**

Moleküler kuantum durumları hakkında çok fazla bilgi veren Raman etkisi 1928 yılında Raman tarafından deneysel olarak keşfedilmiştir. Moleküllerden saçılan ışığın, frekans değişimidir (Eisberg, vd., 1974).

Fotonlar, molekülden esnek olarak saçılırlar. Bu saçılan fotonların enerjileri (frekansları) eşit olduğundan dolayı dalga boyları da gelen fotonlarla aynıdır. Bunun yanında ışığın yaklaşık  $10^7$  fotonundan biri, yani çok küçük bir bölümü gelen fotonların frekanslarından daha küçük ve gelenlere göre daha farklı görünür frekanslarda saçılırlar. Bu esnek olmayan saçılmanın oluşmasındaki etkiye “Raman Etkisi” denmektedir. Bir molekülün titreşim, öteleme ve elektronik enerjilerinin değişmesiyle Raman saçılması oluşur. Gelen ve saçılan foton arasındaki enerji farkı vardır eğer molekül titreşiyorsa bu da molekülün titreşim enerjisine eşittir. Enerji farkına karşı saçılan ışığın yoğunluğunu veren grafik de Raman spektrumunu verecektir (Dinçer, 2006).

Bir madde içinden geçerken saçılan ışınların gelen ışınlara dik bir doğrultudan belirlenerek Raman spekturumu oluşur. Madde üzerine gönderilen ve birbirinden farklı frekanslarda saçılan monokromatik ışınlardan frekansı değişmeden olan saçılma “Rayleigh Saçılması” olarak bilinmektedir. İlk olarak 1928’ de Hintli fizikçi Sir Chandrusekhara Venkata Raman (1888-1970) ve çalışma arkadaşı Sir Kariamanikkam Srinivasa Krishnan (1889-1961) tarafından gözlenen bu olaya “Raman Olayı” denir.

Moleküllerle esnek çarpışma yapan frekansı değişmeyen fotonlara rağmen, frekansı değişen fotonlar esnek olmayan çarpışma yapmaktadır. Esnek olmayan çarpışma yapan bu fotonlar, enerjilerinin bir bölümünü dönme ya da titreşim hareketlerinden birini uyarmak için moleküllere aktararak daha küçük frekanslarla saçılmaktadırlar. Tam aksine, moleküllerin daha önce uyarılmış dönme ya da titreşim hareketleri tarafından salınan fotonların madde üzerine gönderilen fotonlara dahil olmasıyla daha yüksek frekansta saçılan fotonlar meydana gelmektedir. Esnek olmayan çarpışmalar sırasındaki dönme geçişleri  $\Delta J = 0, \pm 2$ , titreşim geçişleri ise  $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots$  seçim kurallarına göre olmaktadır. Olasılığı çok fazla olan ve içine dönme geçişlerini dahil eden  $n = 1 \leftarrow n = 0$  titreşim geçişlerinden dolayı oluşan çizgiler Raman spektrumundaki en güçlü bandı vermektedir.

Frekansı  $\nu_0$  olan madde üzerine gönderilen monokromatik ışınlar ve  $\nu_s$  frekansına sahip saçılan ışınların çarpışmaları sırasındaki enerji alışverişi  $\Delta E$  olmak üzere Raman spektrumundaki çizgilerin frekansı

$$\nu_s = \nu_0 \pm \Delta E/h \quad (2.2)$$

ile tanımlanabilir. Raman spektrumunda frekansı  $\nu_0$  frekansından daha küçük olan ışınların saçılmasıyla oluşan çizgilere Stokes çizgileri denirken daha büyük ışınların saçılmasından meydana gelen çizgilere ise anti-Stokes çizgileri denir. Diğer yandan, frekansı sabit kalarak saçılan ışınların sebep olduğu ve Stokes ile anti-Stokes çizgileri arasında bulunan çizgiye Rayleigh çizgisi adı verilmiştir. Raman spektrumunda Stokes çizgilerinin bulunduğu bölge Q-dalı, anti-Stokes çizgilerinin bulunduğu bölge ise S-dalı olarak bilinmektedir.

Raman spektroskopisinin önemli bir üstünlüğü, kızılötesi ve mikrodalga bölgesindeki ışınları kullanma zorunluluğunun olmayışıdır. Suda absorplanamayan bir monokromatik ışın seçilerek sulu çözeltilerdeki maddelerin Raman spektrumları alınabilmektedir.

IR spektroskopisinde titreşim ile kutuplanma söz konusu olmasına rağmen, Raman spektroskopisinde, elektromagnetik dalgadan dolayı meydana gelen, elektrik alanı ile kutuplanma vardır. Bu yüzden, kalıcı dipol momenti bulunmayan moleküller IR spektrumu veremezken Raman spektrumu verebilmektedir. Elektronları çekirdeğe daha zayıf bağlı olan atom ya da moleküller elektrik alanından dolayı daha kolay kutuplanabilirler. Kutuplanabilirlik, elektron sayısı ile artmakta iken saçılan ışınların şiddeti molekülün molar kütlesi ile fazlalaşmaktadır.

Raman spektrumu veren moleküllere Raman aktif, IR spektrumu veren moleküllere ise IR aktif denir. Simetri merkezi bulunan moleküllerin titreşimleri Raman aktif iken IR inaktif, simetri merkezi bulunmayan moleküllerin titreşimi ise Raman inaktif iken IR aktiftir. Bu farklılık, IR ve Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilerek daha iyi sonuçlar elde etme olanağı sağlamaktadır (Sarıkaya, 2004).

## 2.5. Moleküler Titreşim Hareketleri ve Moleküler Simetri

### 2.5.1. Molekül enerjileri

N atomlu bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. [ $3N$  serbestlik derecesi demek; N atomlu bir molekül için her bir x, y, z koordinat değerlerinin birbirinden bağımsız olarak belirlenebilmesinden kaynaklanmaktadır (Köksal ve Köseoğlu, 2010)]. Bütün olarak bunların hepsi, birbirine dik üç eksen boyunca ötelenme ve molekülün kütle merkezinden geçen birbirine dik eksen etrafında dönüşü ve  $3N-6$  titreşim serbestlik dereceleri vardır.

Serbest bir molekülün toplam enerjisi, çekirdek ve elektronların kinetik enerjileri, çekirdeklerin itme potansiyel enerjileri, çekirdek ve elektronların birbirlerine uyguladıkları çekim potansiyeli ve elektronlar arasındaki itme potansiyelinin toplamına eşittir ve (2.3) eşitliğiyle verilir.

$$H_{mol} = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad (2.3)$$

Serbest bir molekülde noktasal parçacık olarak kabul edilen çekirdek ve elektronları, spin-yörünge ve diğer rölativistik etkileşimleri ihmal ederek, molekülün sahip olduğu toplam enerji Schrödinger denkleminde hamiltonien işlemcisi yerine konulup çözülmesiyle aşağıdaki denklem elde edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

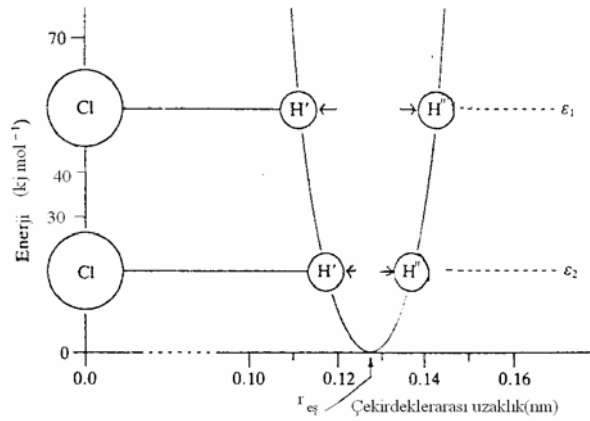
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denkleminin analitik çözümü zor olması nedeniyle, denklem çözümünü basitleştiren yaklaşımlardan yararlanılmaktadır. (İldız, 2008).

## 2.6. İki Atomlu Moleküllerin Titreşimi

### 2.6.1. İki atomlu molekülün enerjisi

İki atom, HCl gibi kararlı kovalent bir molekül oluşturmak için birleştiği zaman iç elektronik düzenleme ile bağ yapar. Kimyasal bağ oluşumu basitçe kuvvetler dengesi olarak düşünülebilir. Her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme kuvveti varken, bir atomun çekirdeği ve diğerinin elektronları arasında bir çekim vardır. Bu iki atom, kuvvetlerin dengelendiği ve toplam enerjisinin minimum olduğu ortalama bir çekirdekler arası uzaklıkta bulunurlar. Bu iki atom arası uzaklık azaltıldığında itici kuvvet hızla artarken, atomlar birbirinden uzaklaştırıldığında çekme kuvvetinin artması ile dengede kalırlar. Bağ uzunluğunu bozmak için enerji girişi gerekir ve bu enerji gereksinimi Şekil 2.2.' deki gibi gösterilir. Daha büyük itme veya çekmelerde gereken enerji daha büyük olur. Minimum enerjideki çekirdekler arası uzaklığa; denge uzaklığı,  $r_{eş}$  ya da bağ uzunluğu denir.



Şekil 2.2. HCl molekülünde bağ uzunluğunun artmasına ve azalmasına karşı enerjinin çizimi (Köksal ve Köseoğlu, 2010)

Bağın sıkışması ya da uzaması bir yaya benzetilebilir ve yay gibi Hooke kanununa uyduğu düşünülebilir. Bu da,

$$f = -k(r - r_{eş}) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; f, geri çağırıcı kuvvet, r, çekirdekler arası uzaklık ve k, kuvvet sabitidir. Bu durumda enerji;

$$E = \frac{1}{2} (r - r_{eş})^2 \quad (2.7)$$

olarak tanımlanır ve enerji eğrisi paraboliktir. İşte bu titreşen iki atomlu molekülün modeline basit harmonik osilatör modeli denir ve yaklaşıklık ifadesidir, titreşim spektrumlarının incelenmesi için uygun bir başlangıç noktası olmuştur.

### 2.6.2. Basit harmonik titreşken ve enerjileri arasındaki geçişler

Şekil 2.2.' deki enerji (2.7) denkleminin belirlediği gibi parabol şeklinde çizilir.  $r = r_{eş}$  noktası eğrinin sıfır noktasıdır. Örneği  $\epsilon_2$  enerjisi, bağın sıkışması ve gevşemesinden dolayıdır. Şekildeki atomlardan biri örneğin Cl atomu  $r = 0$  ekseninde sabit kabul edilirse, H atomu H' ile H'' arasında titreşim yapacaktır. HCl molekülünün titreşim anında ağır olan Cl atomunun hareketsiz kaldığı, H atomu hafif olduğu için hareket ettiği gözlenir. Bunun yanında iki atom arasındaki uzaklık önemlidir. Bu yüzden iki atomlu bir molekül incelerken atomlardan birinin üzerine oturulup diğerinin hareketinin gözlemlendiği düşünülebilir.

Fakat, HCl molekülünün enerjisi  $\epsilon_1$ ' e çıkarılırsa sıkışma ve genişmeler daha şiddetli olurken titreşim frekansı sabit kalır. Yay gibi elastik bağın, sistemin kütlesine ve kuvvetine bağlı, bozulmanın şiddetinden bağımsız olan titreşim frekansı vardır. Titreşim frekansının klasik olarak açıklaması;

$$\omega_{tit.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}) \quad (2.8)$$

dir.  $\mu$  sistemin indirgenmiş kütlesidir. Bu frekans, ışık hızı C (  $\text{cms}^{-1}$  )' ye bölünerek dalga sayısına çevrilmiş olur.



$$\bar{\omega}_{tit} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \quad (2.9)$$

(2.9) ifadesi çok önemlidir. Bütün moleküler enerjiler gibi, titreşim enerjisi de kuantumludur ve izinli titreşim enerjileri Schrödinger denklemiyle ifade edilir. Basit harmonik salınıcı için enerjiler;

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{tit} \text{ (joule)} \quad (2.10)$$

ile tanımlanır.  $v$  titreşim kuantum sayısıdır. Eğer spektroskopik birim  $\text{cm}^{-1}$ , e çevrilirse harmonik salınıcının kuantumlu enerji değerleri,

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_{tit} \text{ cm}^{-1} \quad (2.11)$$

dir.

(2.10) ve (2.11) denkleminde  $v=0$  konulduğundaki en düşük enerji;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_{tit} \text{ joul } (\omega_{tit} \text{ Hz})$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{tit} \text{ cm}^{-1} \quad (2.12)$$

elde edilir. Bu da iki atomlu moleküllerin titreşim enerjilerinin sıfır olamayacağını gösterir. Yani atomların birbirlerine göre hareketsiz olamayacaklarını gösterir.

$\varepsilon_0 = \frac{\pi}{2} \bar{\omega}_{tit}$  ifadesi sıfır-nokta enerjisi olarak bilinir ve denklem (2.9)'daki bu frekans bağı kuvvetine ve atomik kütlelere bağlıdır. Sıfır nokta enerjisinin, moleküler titreşimlere, dalga mekaniksel ve klasik yaklaşımları farklıdır. Klasik mekaniğin, sıfır-nokta enerjisinin sıfır olmasına hiçbir zıt görüşü yokken, dalga mekaniği bir şekilde titreşmesi gerektiğini savunur. Bu sonuç deneysel olarak birçok kez ispatlanmıştır.

Harmonik titreşken için bir enerji düzeyinden başka bir enerji düzeyine geçerken;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.13)$$

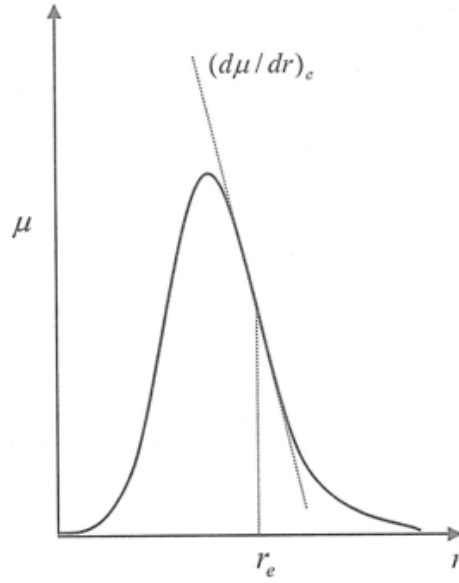
matris elemanı varlığı söz konusudur. Buradaki  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  yukarı ve aşağı enerji titreşim durumlarını verirken  $\mu$ ' de elektrik dipol momentini ifade eder. Titreşim hareketinde  $\mu$ , bağ uzunluğundaki değişimden dolayı değişir. Denge durumunda değişimler çok küçük olduğu için  $\mu(r)$ ' nin Taylor açılımı,

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q + \left(\frac{d^2\mu}{dr^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (2.14)$$

olarak yapılır. Buradaki  $\mu_0$  sürekli dipol momentini ve  $q = r - r_e$ ' dir. Denklem (2.13) yerine yerleştirildiğinde

$$\begin{aligned} \mu_{nm} &= \int \psi_n^* \left[ \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 q \psi_m d\tau \\ &= \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_0 \int \psi_n^* q \psi_m d\tau \end{aligned} \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir. Denklem (2.15) titreşim esnasında dipol momentinin değişmediği taktirde geçiş gerçekleşmeyeceğini ve aynı cins iki atomlu moleküllerin titreşim spektroskopisinin olmayacağını gösterir. Ayrıca (2.15) ifadesinde integral sıfırdan farklı bir değer aldığı anda harmonik titreşim gerçekleşir bunun için de seçim kuralı  $\Delta v = \pm 1$ ' dir. Bu da titreşim spektroskopisinin sadece farklı atomlu moleküllerde olduğunu gösterir ve geçişler de ardışık enerji düzeyleri arasında olur. Değişik iki atomlu moleküllerde dipol momentinin atomlar arası uzaklığa göre çizimi Şekil 2.3' te verilmiştir. Seçim kuralı uygulandığında



Şekil 2.3. Farklı iki atomlu moleküller için çekirdekler arası uzaklık,  $r$ ' nin fonksiyonu olarak  $\mu$ ' nün çizimi (Köksal ve Köseoğlu, 2010)

$$\begin{aligned}\varepsilon_{0+1 \rightarrow v} &= \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_{tit} - \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_{tit} \\ &= \bar{\omega}_{tit} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}\quad (2.16)$$

eşitliği elde edilir.

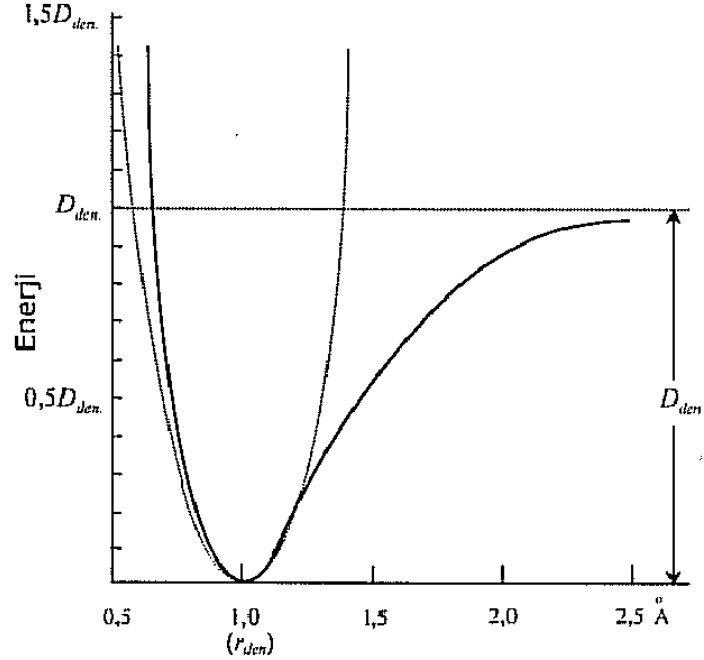
### 2.6.3. Harmonik olmayan titreşken

Gerçek moleküller, elastik olmalarına rağmen Hooke yasasına uyacak kadar düzgün olmadıkları için basit harmonik hareket kurallarına tam olarak uymazlar. Mesela, atomlar arasındaki bağ gerildiğinde kırılma noktasına gelerek molekül atomlarına ayrılabilir. Buna göre daha fazla gerilme ve sıkışma durumlarında tam olarak elastik alınabildiği halde bağın yüzde onluk kısmı kadar olduğunda, daha karmaşık bir durum izler. Şekil 2.4. tipik iki atomlu molekül için enerji eğrisini ve harmonik titreştiriciyi de parabol şeklindeki kesikli çizgi ile göstermektedir. Bu eğriyi Morse fonksiyonu adındaki iyi bir yaklaşımla ifade edilirse;

$$E \approx D_{e\grave{s}}[1 - \exp\{a(r_{e\grave{s}} - r)\}]^2 \quad (2.17)$$

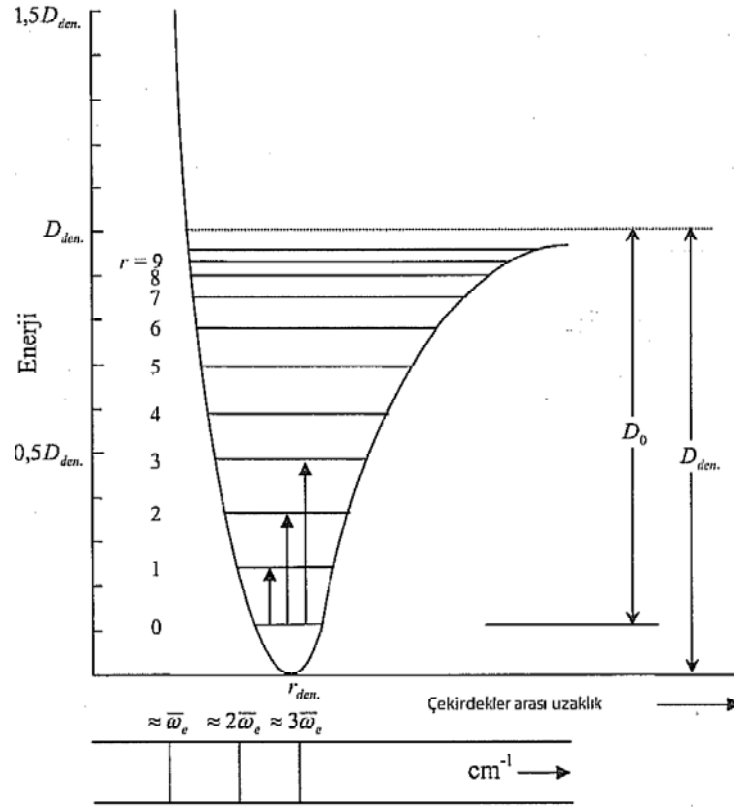
denklemiyle deneysel olarak tutturulabilir. Denklemdaki  $a$  molekül için bir sabit olup  $D_{e\grave{s}}$  de molekülün ayrışma enerjisidir. Schrödinger denkleminde denklem (2.7)' nin yerine Denklem (2.17) kullanılırsa izinli enerji düzeyleri

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e x_e \quad v = 0, 1, 2, \dots \text{ cm}^{-1} \quad (2.18)$$



Şekil 2.4. Morse eğrisi, Bağ uzunluğu sıkışma ve genişlemeler yapmaktadır (Köksal ve Köseoğlu, 2010)

şeklini alır. (2.18) eşitliğindeki eğri şekil 2.4' deki gibidir.  $\bar{\omega}_e$  dalga sayısı cinsinden ifade edilen titreşim frekansı ve  $x_e$  her zaman küçük olan ( $\approx 0,01$ ) harmonik olmama sabitidir ve bu yüzden  $v$  arttıkça enerji düzeyleri birbirine daha yakın gelir. Bu düzeylerden bazıları Şekil 2.5.' te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. İki atomlu molekülde harmonik olmayan durumda titreşim enerji düzeyleri (Köksal ve Köseoğlu, 2010)

Ayrıca (2.17) ve (2.18) denklemleri sadece yaklaşık ifadelerdir. Şekil 2.5.' te,  $D_0$  spektroskopik ayrışma enerjisini,  $D_{es}$  ise kimyasal ayrışma enerjisini ifade etmektedir.

Harmonik olmayan titreştirici için Denklem (2.18)' i yeniden yazılıp,

$$E_v = \bar{\omega}_e \left\{ 1 - x_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right\} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.19)$$

ve Denklem (2.11) ile kıyaslandığında

$$\bar{\omega}_{tit} = \bar{\omega}_e \left\{ 1 - x_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (2.20)$$

denklemini elde edilir. Böylece harmonik olmayan titreşken (anharmonik salınıcı) harmonik titreşken gibi davranır fakat frekansı,  $v$ ' nün artmasına rağmen sürekli

azalır. Fakat  $v = -1/2$  alınırsa ( $\epsilon = 0$  durumunda) sıfır titreşim enerji düzeyindeki moleküller denge durumunda olur ve  $\bar{\omega}_{tit} = \bar{\omega}_e$  'dir.

$\bar{\omega}_e$  denge konumundaki çok küçük titreşimlerin frekansı ya da harmonik olmayan sistemin sıfır enerji düzeyindeki denge titreşim frekansıdır.  $v'$  nin gerçek durumundaki pozitif ve tamsayı titreşim frekansı Denklem (2.20) ile ifade edilebilir.  $v=0$  taban durumu

$$\omega_0 = \bar{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1} \quad (2.21)$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\omega}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1} \quad (2.22)$$

ile ifade edilebilir ve sıfır noktası enerjisinin, harmonik titreşkenden daha farklı olduğu görülür.

Harmonik olmayan titreşkenin seçim kuralları  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  ile tanımlıdır. Bu kurallar harmonik titreşkende olduğu gibidir fakat geçişler daha büyük atlamalarla gerçekleşir. Bu sonuçlar teorik olarak bulunsa da uygulamada görülme durumu daha az olmuştur ve ancak  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  olduğunda gözlenebilir şiddette olmaktadır. Titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Boltzman dağılımı,

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp \left\{ \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right\} = \exp(-4,8) = 0,008$$

dir. Diğer bir deyişle,  $v=1$  durumundaki nüfus, taban durumundakinin neredeyse 0,01'i kadardır. Böylelikle çok iyi bir yaklaşımla  $v=1$  ve daha üst değerlerde başlayan geçişler ihmal edilip yalnızca üç geçiş ele alınabilir:

1.  $v=0 \rightarrow v=1$  geçişi oldukça şiddetlidir.

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(1 + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - x_e \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\omega}_e \right\} \\
&= \bar{\omega}_e (1 - 2x_e) \text{ cm}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.23}$$

2.  $v=0 \rightarrow v=2$ ,  $\Delta v = +2$  daha az şiddette gerçekleşir.

$$\begin{aligned}
&= \left(2 + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - x_e \left(2 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\omega}_e \right\} \\
&= 2\bar{\omega}_e (1 - 3x_e) \text{ cm}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.24}$$

3.  $v=0 \rightarrow v=3$ ,  $\Delta v = +3$  ihmal edilebilir bir şiddette olur.

$$\begin{aligned}
&= \left(3 + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\omega}_e - \left(\frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{\omega}_e \right\} \\
&= 3\bar{\omega}_e (1 - 4x_e) \text{ cm}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Bu üç geçiş Şekil 2.5.' de gösterilmiştir.  $x_e \approx 0,01$  mertebesinde olduğundan dolayı bu üç geçiş  $\bar{\omega}_e$ ,  $2\bar{\omega}_e$  ve  $3\bar{\omega}_e$ ' ye yakındır  $\bar{\omega}_e$ ' ye yakın çizgi temel soğurma çizgisi,  $2\bar{\omega}_e$  ve  $3\bar{\omega}_e$ ' ye yakın olan çizgiler ise birinci ve üst tonlar olarak tanımlanır. Örnek verilecek olunursa, HCl' ün spektrumu  $2886 \text{ cm}^{-1}$ ' de çok şiddetli,  $5668 \text{ cm}^{-1}$  de daha zayıf,  $8347 \text{ cm}^{-1}$  de ise çok zayıf bir çizgi görülmektedir. Bu spektrum değerleriyle denge durumu frekansı bulunması gerekirse

$$\begin{aligned}
\bar{\omega}_e (1 - 2x_e) &= 2886 \text{ cm}^{-1} \\
2\bar{\omega}_e (1 - 3x_e) &= 5668 \text{ cm}^{-1} \\
3\bar{\omega}_e (1 - 4x_e) &= 8347 \text{ cm}^{-1}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

eşitliklerinden herhangi ikisi çözüldüğünde, sonuçta da  $\bar{\omega}_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$  ve  $x_e = 0,0174$  bulunur. Buna göre düşünsel harmonik titreşken olmasına rağmen, spektral absorpsiyon klasik titreşim frekasında oluşmuş fakat gerçek harmonik olmayan titreşicilerdeki temel frekans ve denge frekansının oldukça farklı olmaktadır.

HCl molekülündeki bağ kuvvet sabiti,  $\bar{\omega}_e$ , indirgenmiş kütle ve temel sabit c yerine konulduğunda;

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 \omega_e^2 c^2 \mu \\ &= 516 \text{ Nm}^{-1} \end{aligned} \quad (2.27)$$

olarak bulunur. Eğer titreşim frekansı  $1000 \text{ cm}^{-1}$  yerine  $500 \text{ cm}^{-1}$  alınırsa uyarılmış halin nüfusunda benzer bir artış meydana gelir. Bu geçişin dalga sayısı:

4.  $v=1 \rightarrow v=2$ ,  $\Delta v=1$  çok zayıf şiddette

$$\Delta \varepsilon = \left(2 \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(6 \frac{1}{4}\right) \bar{\omega}_e x_e - \left\{ \left(1 \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(2 \frac{1}{4}\right) x_e \bar{\omega}_e \right\} \quad (2.28)$$

dir. Eğer bu zayıf absorpsiyon gözükseydi temel dalga sayılarından daha altta ( $x_e$  küçük ve pozitif) olacak ve bu zayıf soğurmalar da sıcak bantlar olarak isimlendirilecektir. Yüksek sıcaklıklarda oluştuğu için bu isim verilmiştir. Bu bantlar, incelenen örneğin sıcaklığını artırılıp, şiddetinin büyüüp büyümediğine bakılarak incelenir, çünkü bu bantların yüksek sıcaklıkta şiddetinin artması gerekmektedir (Köksal ve Köseoğlu, 2010).

## 2.7. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

### 2.7.1. Temel titreşimler ve simetrisi

Daha önce söylendiği gibi, N atomlu bir molekülde her bir atomun üç koordinatla (x, y, z koordinatları) yerleri belirlenebilir. Böylece koordinat değerlerinin toplam sayısı  $3N$  olup her bir koordinat değeri tek tek belirleneceğinden molekülün  $3N$  serbestlik derecesi vardır diye tanımlanır. Eğer  $3N$  koordinatın hepsi sabitleştirilirse bağ uzunlukları ve bağ açıları da sabitlenir fakat diğer özellikleri hakkında belirlemeler yapılamaz.



Molekül bir bütün olarak şekil değişimi olmadan üç boyutlu uzayda serbesttir. Üç koordinat değerlerinin yardımıyla böyle bir harekette herhangi bir anda onun ağırlık merkezi not edilir. Öteleme hareketi  $3N$  serbestlik derecesinin üçünü kullanır ve  $3N-3$  serbestlik derecesi kalır. Lineer olmayan moleküllerin dönmesi bileşenlerine üç dik eksen etrafında ayrılır ve bu eksenler üç serbestlik derecesiyle belirlenir. Geriye  $3N-6$  serbestlik derecesi kalır. İzinli olarak geriye kalan tek hareket iç titreşimdir. Bundan dolayı lineer olmayan  $N$  atomlu bir molekül  $3N-6$  farklı iç titreşime sahip olur.

Lineer olmayan molekül için:  $3N-6$  temel titreşim

Eğer molekül lineer ise, bağ eksenini etrafında dönme gerçekleşmemektedir. Bu yüzden sadece iki dönme serbestlik derecesi gerekmektedir. Böylece  $3N-5$  serbestlik derecesi kalır. Yani lineer olmayan molekülden bir fazla iç titreşime sahip olur.

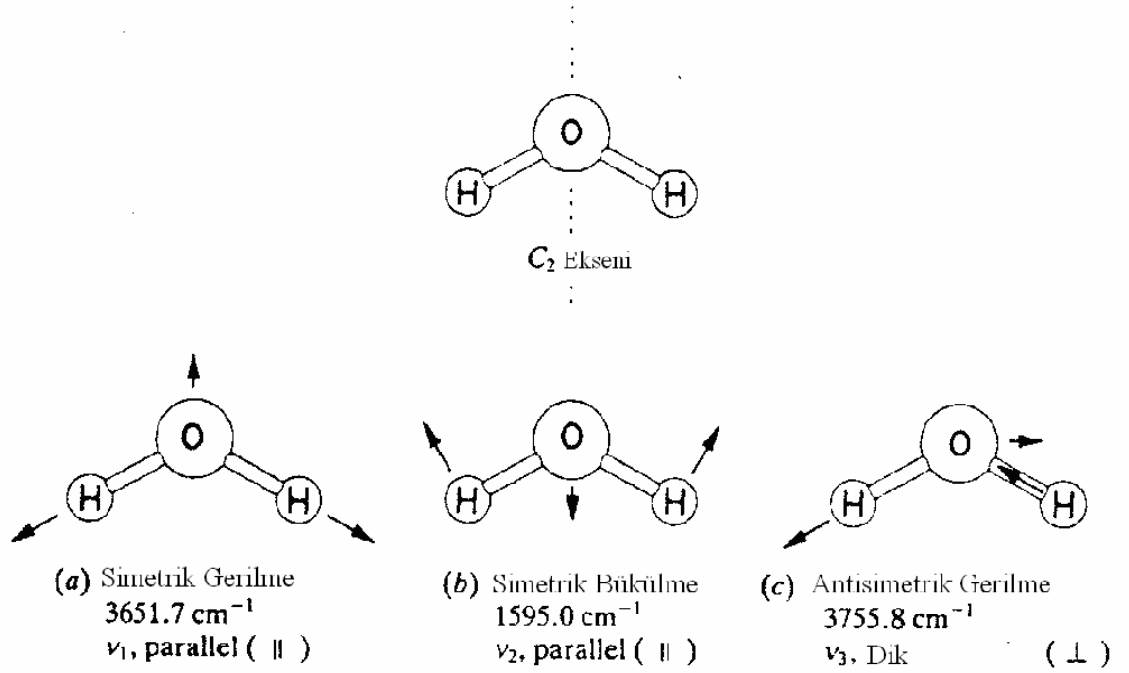
Lineer molekül için:  $3N-5$  temel titreşim

Lineer olan ve lineer olmayan  $N$  atomlu moleküllerde  $N-1$  bağa sahiptir. Yani titreşimlerin  $N-1$  'i bağ-gerilme hareketi, diğerleri  $2N-5$  (lineer olmayan) ya da  $2N-4$  (lineer) açı bükülme hareketidir.

Bu kurallar şu uygulamalarda açıklanabilir:

İlk olarak iki atomlu bir molekül ele alınırsa,  $N=2$ ,  $3N-5=1$  olduğundan sadece tek bir temel titreşim olabilir. Ayrıca  $3N-5$  kuralı üst ton titreşimlerinin varlığı, yokluğu ya da şiddeti hakkında bilgi vermez, bu kural yalnızca harmonik olmayanla ilgilidir.

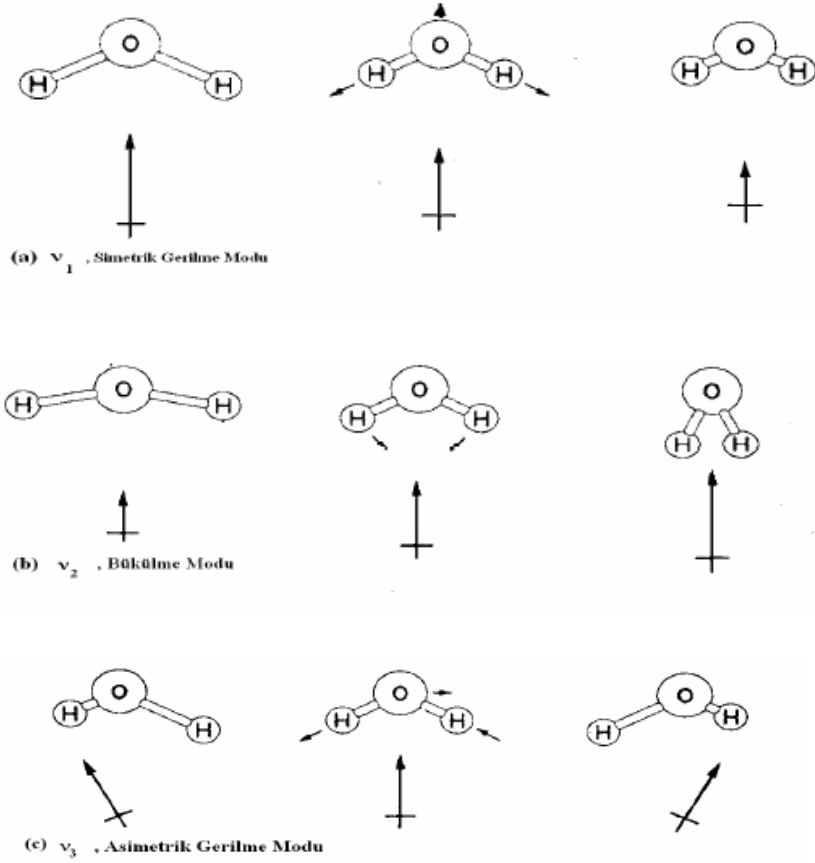
İkinci olarak lineer olmayan üç atomlu su ( $H_2O$ ) molekülüne bakıldığında, molekülün  $3N-6=3$  izinli titreşim moduna sahip olduğu görülür. Şekil 2.6' daki oklar titreşimin bir yarısı boyunca atomun hareket doğrultularını işaret eder. Hareketlerin her biri, moleküller şeklin doğal halini bozmayacak şekilde gerilme ya da açı bükülme olarak isimlendirilir.



Şekil 2.6. Titreşim türleri (Kutlu, 2007)

Yukarıda gösterilen bu üç titreşim hareketi, molekülün normal titreşim modları veya normal titreşimler olarak adlandırılır. Normal titreşim, bütün atomların aynı frekansta salınım yaptığı ve aynı anda denge pozisyonlarından geçtiği bir moleküler harekettir.

Şekil 2.6.'daki hareketlerin her biri ya simetrik ya da antisimetrik olarak tanımlanır. Su molekülü bazı simetri elemanları içerir. HOH açısını ortadan kesen simetri eksenini etrafında  $180^\circ$  dönmesi sonucunda molekülün ilk hali ile son hali arasında fark oluşmamaktadır. Bu da bu eksenin  $C_2$  eksenini olduğunu gösterir. Su molekülü sadece bir dönme eksenine sahiptir ve molekülün titreşimleri de bu eksene göre adlandırılmaktadır. Böylece ilk titreşimi Şekil 2.7.(a)'daki gibi düşünersek,  $180^\circ$  döndürülerek titreşen molekülün titreşiminin karakter olarak değişmediği görülür. Buna simetrik titreşim denir. Açılı bükülme titreşimi olan  $\nu_2$ 'de simetriktir. Şekil 2.7.(c)'deki gibi gerilme hareketinin  $C_2$  eksenini etrafında dönmesi ile ilk hali ve son hali zıt fazda bir titreşim oluşur. Bu hareket de antisimetrik gerilme modu olarak adlandırılır.

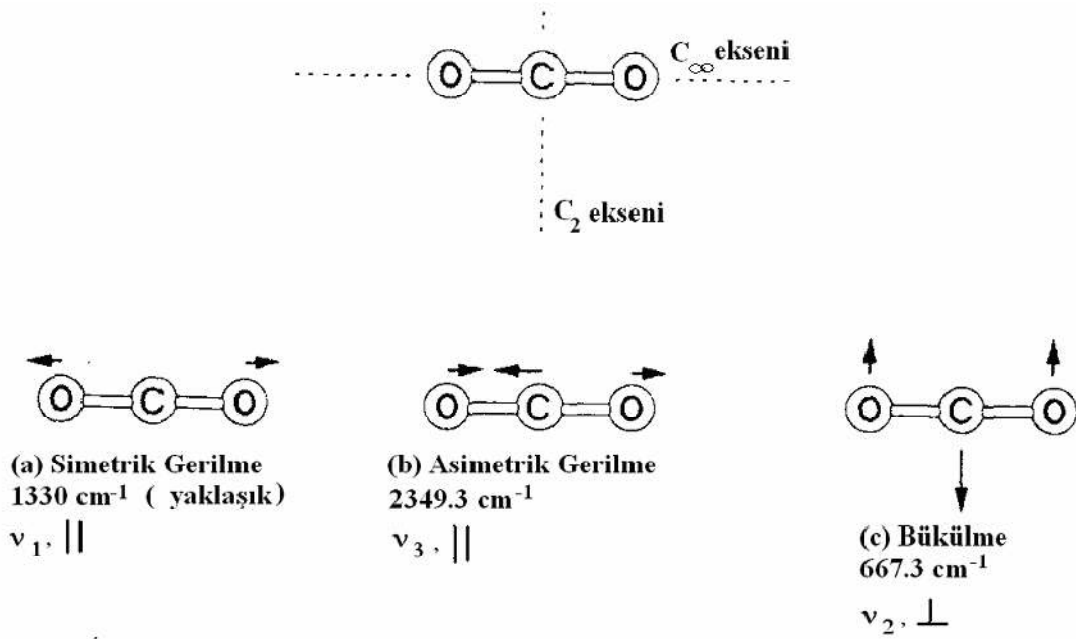


Şekil 2.7. Su molekülünün her bir titreşimdeki dipol moment oluşumu (Kutlu, 2007)

Şekilde görüldüğü gibi oluşan dipol momentteki değişimin ya simetri eksenini boyunca paralel ya da açılı dik geldiği görülmektedir.

Bir titreşim, titreşim süresince dipol değişimi olursa ve bu değişim simetri eksenini çizgisi boyunca paralel (//) ya da bu çizgi belli açılarda dik ( $\perp$ ) olduğu zaman IR’de aktif olur. Şekil 2.7’de su molekülünde oluşan üç titreşimin dipol değişimlerini Şekil 2.6’da ise onlara iliştilmiş paralel ya da dik çizgilerle isimlendirilmiştir. Yine aynı şekilde titreşimler  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  olarak adlandırılır. Genel olarak, belirli bir simetri çeşidi içerisinde artan frekansta titreşimleri adlandırmak alışıla gelmiştir. Bu yüzden  $\text{H}_2\text{O}$ ’nun simetrik titreşimleri, en yüksek simetrik frekansta ( $3651.7 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu_1$  sonraki frekansta ( $1595.0 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu_2$  olarak isimlendirilirken  $3755.8 \text{ cm}^{-1}$ ’deki antisimetrik titreşim ise  $\nu_3$  olarak isimlendirilir.

Bir diğerk örnek ise; Şekil 2.8. 'de normal titreşimleri gösterilmiş üç atomlu lineer olan karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) molekülüdür. Karbondioksit molekülü için simetri eksenlerinin iki seti vardır. Birincisi bağ eksenini doğrultusunda belirli açılara karbon atomu içerisinde geçen  $C_2$  iki katlı eksenidir, diğeri ise bağ eksenini boyunca geçen  $\infty$  katlı eksenidir. Simetrik ve antisimetrik gerilmelerde meydana gelmektedir. Fakat simetrik gerilmelerde dipol moment değışimi sıfır olduğu için bu titreşimde infrared aktif değildir.



Şekil 2.8. Karbondioksit molekülünün temel titreşimleri ve simetrisi (Kutlu, 2008)

Üç atomlu lineer (doğrusal) moleküllerde  $3N-5$  olduğundan 4 titreşim modu vardır. Bu da  $\nu_2$ ' nin iki titreşimi düşünülerek çıkarılır. Biri aşağıdaki şekil gibi kağıt düzleminde diğeri ise oksijen atomlarının içine ve dışına aynı anda hareket ettiğihalidir. Her iki harekette de yönelimlerden başka bütün özellikleri aynıdır ve bunlar dejenere olarak adlandırılır. Fakat yine de aynı hareketler olarak bilinmelidir. Lineer moleküller, lineer olmayan moleküllerden farklı olarak açı bükülme moduna sahiptir ve bu da daima dejenere dir.

## 2.8. Molekül Gruplarında Titreşim Türleri

Kırmızı ötesi soğurmalarında seçim kurallarına göre, titreşim anında dipol moment değişikliği varsa titreşme uyarması, kırmızı ötesi soğurmaları meydana getirir.

Bu durum şöyle açıklanabilir: Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşünülen atomların etkileşmesi sonucu molekülün dipol momenti oluşur.

Elektromanyetik ışınım bu yükleri kutuplandırır ve titreşim anında nokta yükler denge konumundan uzaklaştıkça sistemin dipol momenti ve polarizasyonu değişir. Dipol momentin değişmesiyle yeni bir alternatif elektriksel alan meydana gelir. Bu alanın değeri belli periyotlarda ve belli frekanslarda değişir ve bu alan elektromanyetik dalganın elektriksel alanı ile etkileşir.

Elektromanyetik ışınımın frekansı, molekülün bir bölümü, tümü veya atom grubundaki dipol moment değişiminin sebep olduğu alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışınım soğurulur. Fakat ışınım, sistemde (molekülde) dipol moment değişikliği oluşturmazsa soğurulamaz.

Soğurma bandı:  $\nu$  frekanslı ışınım soğurulduğu zaman  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  geçişini sağlıyorsa spektrumda  $\nu$  frekansında bir soğurma bandı oluşur.

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri “grup frekansı” kavramı adı altında dörde ayrılır:

### 2.8.1. Gerilme titreşimi

Bağ eksenine doğrultusunda periyodik olarak yaptığı uzama kısılma hareketidir. Bağ uzunluğundaki değişme yer vektörü ile verilir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısılma hareketi (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket de yapılabilir. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilebilir.

### **2.8.2. Açı bükülme titreşimleri**

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değiştiği titreşim hareketidir.  $\delta$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir:

#### **2.8.2.1. Makaslama**

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişen harekettir.  $\delta_s$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.

#### **2.8.2.2. Sallanma**

Bir bağ ile bir grup atom arasındaki ya da iki bağ arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu değişim esnasında bağ uzunluğu ve bağ açısı değişmez.  $\delta_r$  ile gösterilir. Yer değiştirme vektörlerinin yönü birbirini takip edecek şekildedir.

#### **2.8.2.3. Dalgalanma**

Molekülün denge konumunda bulunan bütün atomlarının düzlemsel iken, bir atomun bu düzleme dik olarak hareket etmesidir. Dalgalanma,  $w$  ile gösterilir.

#### **2.8.2.4. Kıvrırma**

Düzlemsel ve doğrusal olmayan moleküllerde atomların bağları, bağ doğrultusuna dik olarak bükmesi hareketidir. Bağda deformasyon söz konusu değildir. Kıvrırma hareketi  $t$  ile gösterilir.

### 2.8.2.5. Burulma

İki düzlem arasındaki açının, bir bağ ya da açığı bozarak periyodik olarak gerçekleşen değişim hareketidir.  $\tau$  ile gösterilir.

### 2.8.3. Düzlem dışı açı bükülme

Atomların içe ve dışa doğru hareketi ile düzlemin (simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Çoğunlukla kapalı bir halka oluşturan moleküllerde gözlemlenir ve bu yüzden titreşime şemsiye titreşimi de denir.  $\gamma$  ile gösterilir. Şekil 2.9' da bu titreşim türleri gösterilmiştir (Kutlu, 2007).

## 2.9. Grup Frekansları

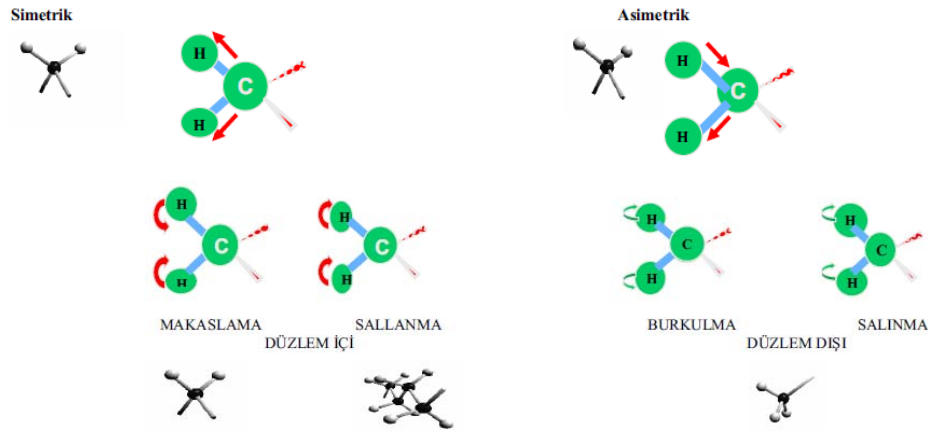
Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri de Grup Frekansı yöntemidir. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket eden temel titreşimlerin genlikleri birbirinden farklıdır. Çünkü titreşim frekansları kütle ile ters orantılıdır.

Molekül içindeki bir grup atom, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CN<sub>2</sub>...) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl...), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği bilinir. Bu da bu grupların harmonik titreşim genliğinin ya da hızının moleküldeki diğer atomlara nispeten daha büyük ya da daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu şu demektir: Moleküldeki bir grubun titreşim anında, bunun titreşim potansiyeline olan katkısı ile molekülün geri kalan gerçekleşen titreşimlerin potansiyele olan katkısı arasında oldukça fark vardır. Bu yüzden de molekülde titreşen grup, molekülün geri kalanlarından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik salıncının frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.29)$$

eşitliği ile verildiği belirtilmişti.  $k$  kuvvet sabitinin büyük olması atomlarının denge konumunda hareketin zorlaşmasına sebep olur. Bu yüzden ikili ve üçlü bağların ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Birçok anorganik ve inorganik grupların frekansları belirlidir ve bunlar da yapı analizi için kullanılır (Kutlu, 2007).



Şekil 2.9. Moleküler titreşim türleri (Kutlu, 2007)

## 2.10. Grup Frekanslarını Değiştiren Etkiler

Grup frekanslarını değiştiren etkileri molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki grupta incelenir.

### 2.10.1. Molekül içi etkiler

#### 2.10.1.1. Çiftlenim

Yer ve titreşim sayısı birbirine benzeyen iki grup arasında görülür, yani aynı frekansa sahip benzer titreşimler arasında görülür ve bant ikiye ayrılır bunun biri temel frekanstan daha düşük diğeri ise daha yüksek frekansta gözlenir.  $A=X$  şeklinde bağ yapısı olan bir molekülün gerilme titreşimi için  $\nu_1$  temel titreşim frekansı



hesaplandığı varsayılırsa, bu iki atomlu molekülden oluşturulan X=A=X şeklindeki bağın  $\nu_1$  frekansında bir şey gözlenemez. Fakat  $\nu'_1 < \nu_1$  ve  $\nu'_2 > \nu_1$  frekanslarında gerilme titreşiminin soğurma bantları gözlenir. Bu da AX<sub>2</sub> molekülündeki titreşimlerin birbiriyle etkileşerek iki tane  $\nu_1$  frekanslı titreşimden  $\nu'_1$  ve  $\nu'_2$  frekanslı iki titreşimin oluşmasına çiftlenim denmektedir (  $2\nu_1 \approx \nu'_1 + \nu'_2$  ). Çiftlenim sonucunda meydana gelen asimetrik soğurma frekansı  $\nu_1$  frekansından büyük, simetrik olan ise küçüktür.

Çiftlenim bir atoma bağlı iki titreşim olduğunda ya da bir molekülde frekansları birbirine çok yakın iki titreşim olduğu zaman gözlenir. Titreşim yapanlar arasında iki bağdan daha fazla mesafe veya birbirine çok yakın fakat titreşim frekansları çok farklı olduğunda da çiftlenim gözlenmez.

Çiftlenim en fazla lineer moleküllerde bulunmaktadır. Açılı moleküllerde ise açı azaldıkça bulunma durumu azalırken dik moleküllerde oluşmamaktadır.

#### **2.10.1.2. Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi**

Komşu bağ etkisinde önemli faktör bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin azalması o bağın kuvvet sabitinin azalmasına, bu yüzden de titreşim frekansının küçülmesine sebep olur. Buna komşu bağ etkisi ya da mekanik etki adı da verilebilir. Çift bağ içeren gruplarda örneğin C=N bileşiklerinde karbonun yerine florndan başka diğer halojenler getirildiği zaman bu grupların titreşim frekanslarının küçüldüğü görülmektedir.

Halkalı bileşikler çifte bağ içerdiği için komşu bağ etkisi görülebilmektedir. Siklobüten bunların en küçük örneğidir. Çünkü çifte bağ titreşimi en az bu bileşikte engellenmektedir. Her iki tarafında da bulunan dik açılı bağlar küçük bir kuvvetle daralıp gevşerken siklopentende ise bağın genişlemesi ancak büyük bir kuvvet ile gerçekleşmektedir. Çünkü çifte bağ genişlediğinde diğer bağların açılarının değişmesi yanında bağları da sıkıştırır. Bu nedenle titreşimin frekansının da enerjisinin

de büyük olması gerekir. Siklobütenin çifte bağ titreşim frekansı  $1566\text{ cm}^{-1}$  dir. Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin belirlenmesin de komşu bağ etkisi bir faktördür.

### **2.10.1.3. Elektronik etki**

Elektronik etki, bağın elektron yoğunluğunda değişikliğe sebep olmasıdır. Elektronik etki (indüktif etki) ve rezonans etki olarak ikiye ayrılır. İndüktif etki ise, ele alınan bağın elektron yoğunluğunu arttıran pozitif ve bağın elektron yoğunluğunu azaltan negatif etki olarak ikiye ayrılmaktadır.

Elektron verici gruplar çift bağ karakterini zayıflatmaktadır. Örneğin asetaldehitteki karbonil grubuna ait karbon, elektron veren gruplardan aldığı elektronlarla negatif yüklenirken diğer yandan da elektron eksikliğini gidermektedir. Bunu takiben de karbonil grubunun da frekansı düşer. Bu da söz konusu bağın elektron yoğunluğunu düşüren negatif indüktif etkiyi açıklar.

Rezonans etki, çifte bağ karakterinin azalmasına ve bağın güçsüzleşmesine sebep olmaktadır. Rezonans etkisiyle çifte bağın tek bağa dönüşme olasılığı artar bu yüzden de frekans azalır.

### **2.10.2. Molekül dışı etkiler**

#### **2.10.2.1. Dipolar etki**

Bazı moleküllerin atomları polar çözücülerde çözüldüğünde çözücüde bulunan zıt yüklü atomlarla etkileşerek dipol oluşturması sonucunda grup frekanslarında oluşan azalmalar dipolar etkilenme yüzündendir. Dipolar etkileşme sonucunda grup bağlarının polarlığı artar ve bağ dereceleri düşer. Bu şekilde oluşan kaymalar küçüktür. Polar çözücülerde çözünen ile çözücü arasında etkileşim oluşmasından dolayı değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar gözlenebilir.

### 2.10.2.2. Hidrojen bağı etkisi

Hidrojen bağından dolayı oluşan grup frekanslarındaki kaymalar büyüktür. Hidrojen bağının oluşması molekül içindeki hidrojenle veya molekül dışındaki hidrojenle etkileşmeye girebilecek elektronegatif grupların molekülde bulunmasına bağlıdır.

Hidrojen bağı enerjileri 3-5 kcal.mol<sup>-1</sup> kadardır bu da 100 cm<sup>-1</sup> kadar frekans kaymalarına sebep olur. Hidrojen bağı X-H bağı ile Y atomu arasında oluşur. O, N ve F gibi elektronegatif bir atom olan X atomu, Y' de bir çift elektrona sahip olan atomdur. X-H...Y-Z hidrojen bağları X-H grubunun gerilme ve bükülme frekanslarını değiştirdiği için bant şiddetlerini de değiştirir. Hidrojen bağı bükülme frekanslarının artmasına sebep olurken gerilme frekanslarının ise azalmasına sebep olur. Buna en iyi örnek primer ve amidlerdir. Frekans kaymasının büyüklüğü hidrojen bağının şiddetine bağlı olduğundan frekans kaymaları X...Y mesafesine bağlıdır. X ile Y arasındaki mesafe artarken bağ şiddeti azalmaktadır (Aytekin, 1999).

### 2.11. Moleküler Simetri

Simetri, molekülün yapısı ile ilgili komplike durumları daha basit hale getirmek için kullanılır. Çünkü bir durum için en açıklayıcı olan her zaman en basit olandır. Simetrinin analiz yöntemleri de buna iyi bir örnektir.

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzenine simetri denir. Moleküler simetri demek de, moleküllere özgü olandır. Moleküler simetriyi açıklayan, simetri işlemleri ve simetri elemanlarıdır. Simetri elemanları, geometrik nicelikler olan doğru, düzlem ve noktadır. Dönme, terslenme ve yansıma ise bu simetri elemanlarına uygulanan simetri işlemleridir. Bu işlemlerden sonra molekülde değişim gözlenmez, aynı kalır. Moleküller geçirdikleri simetri işlemlerine göre gruplandırılırlar. Aynı grup içerisinde olan moleküllerin simetri özellikleri de aynıdır ve simetrik özelliklerini kullanarak moleküllerin karakter tabloları belirlenebilir. Böylece, tablolar sayesinde, simetrisi belirlenen bir molekülün 3N-6 temel titreşimlerinden hangisinin IR,

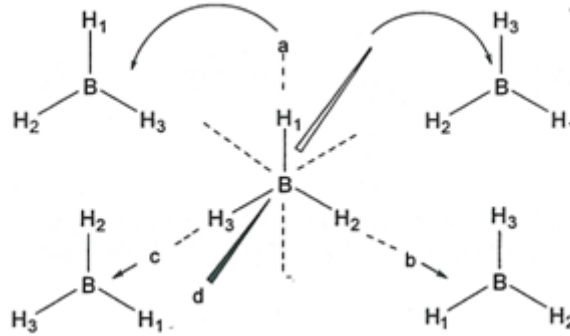
hangisinin Raman spektrumlarında aktif olduğu gözlemlenebilir. Simetri işlemleri sırasıyla şunlardır:

### 2.11.1. Dönme işlemi ( $C_n$ )

Molekülün belirli bir açı ile bir dönme eksenini etrafında döndürülmesidir. Bu işlem uygulandıktan sonraki durum ile molekülün ilk hali eşdeğer bir durum alır. Yapılan işleme dönme işlemi, işlemin uygulandığı eksene de simetri eksenine denir. İşlem ve eksen  $C_n$  ile gösterilir ve bu da molekülün n-katlı dönme eksenine sahip olduğunu gösterir. Alt indisle gösterilen “n” dönme sayısı olup, bağıntısı;

$$n = \frac{360}{\theta} \quad (2.30)$$

ile verilir. Buradaki  $\theta$ , dönme açısının ölçüsüdür. Örneğin bir molekül bir eksen etrafında  $120^\circ$  döndürülürse molekül ile işlem eşdeğer yönelime sahip olur, yapılan işleme  $C_3$  işlemi ve molekülün sahip olduğu simetri eksenine de  $C_3$  simetri eksenine denir.



Şekil 2.10.  $BH_3$  Molekülünde simetri eksenleri ve dönme işlemleri (Kaya, 2009)

Şekil 2.10.'daki  $BH_3$  bağ açıortaylarından geçen eksen etrafında  $180^\circ$ , molekül düzlemine dik olan bor atomundan geçen d eksenini etrafında  $120^\circ$  döndürüldüğünde yapılan işlem ile molekül yine özdeş duruma gelir. Bu yüzden  $BH_3$  molekülü bir tane  $C_3$  ve üç tane de  $C_2$  eksenine sahip olmuş ve moleküle  $C_3$  ve  $C_2$  işlemleri uygulanmış olur. Bir moleküle n tane  $C_n$  işlemi arka arkaya uygulandığında

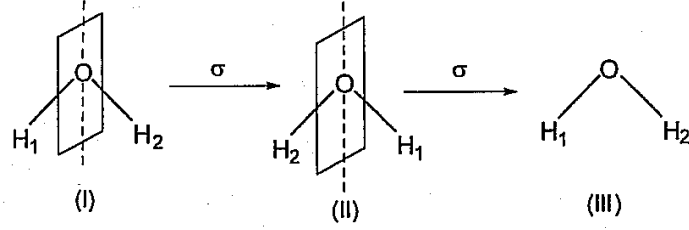
molekülün ilk ve son halinin özdeş durumda olduğu görülür. Bu yüzden  $C_n^n \equiv I$  (özdeşlik işlemi) dir.

### 2.11.2. Terslenme işlemi ( i )

Moleküldeki her atomun, atom ve molekül merkezinden geçen doğruya eşit uzaklığa taşınması işlemidir. Terslenme işlemi ile birbirine benzeyen atomlar birbiri yerine geçer. Molekülün merkezi, simetri merkezi olarak tanımlanır ve “ i ” ile gösterilir. Atom koordinatları x, y, z olan bir molekülde terslenme işlemi ile koordinatları -x, -y, -z noktalarına taşır. Bu terslenme işlemi;  $( x, y, z ) \xrightarrow{i} ( -x, -y, -z )$  olarak da ifade edilir.

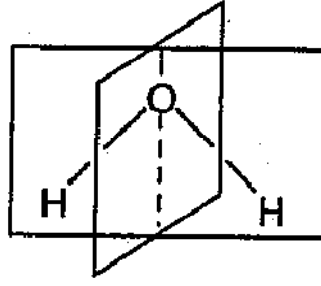
### 2.11.3. Simetri Düzlemi ( $\sigma$ )

Bir molekülde bulunan atomların her birinin, molekül içinden geçen ayna düzleminde yansıtılma yapılabiliyorsa bu düzleme simetri düzlemi denir. Yapılan yansıtılma işlemi sonunda molekülün kendisinden ayırt edilemeyen ayna görüntüsü elde edilir. Yani, düzlemin sağında yer alan atomlar sola, solunda bulunanlar ise taşınır veya moleküldeki atomların yarısı diğer bir yarısının görüntüsü şeklinde algılanabilir. Elbette birbiri yerine geçen atomlar özdeş atomlardır. Burada kullanılan düzlem simetri ( ayna ) düzlemdir ve  $\sigma$  ile gösterilir.  $H_2O$  (su) molekülüne, bağ açıortayından geçen molekül düzlemine dik ayna düzleminde yansıma yapıldığında, oksijen atomunun yarısı bir diğer yarısına taşınır, hidrojen atomları da benzer atomlar olduğu için birbiri yerine geçer. Böylece molekülün kendisi ile yansıma arasında hiçbir fark gözetilemez. Bir düzlemden art arda iki yansıma işlemi uygulandığında molekülün ilk durum ile son durumunun özdeş olduğu görülür. Bu nedenle;  $\sigma\sigma = \sigma^2 \equiv I$  olur.



Şekil 2.12. H<sub>2</sub>O molekülünde yansıma işlemi ile elde edilen yönelmeler (Kaya, 2009)

H<sub>2</sub>O molekülündeki iki ayna düzlemi Şekil 2.13.' te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.13. H<sub>2</sub>O' nun simetri düzlemi (Kaya, 2009)

Tüm atomları aynı düzlemde olan moleküllere “düzlemsel molekül” denir. Düzlemsel olan tüm moleküllerin molekül düzlemi simetri düzlemidir. Yansıma işlemi ile molekül düzleminde her bir atomun yarısı diğer yarısına taşınmış olur.  $n \geq 2$  olmak üzere  $C_n$  elemanına sahip olan moleküllerde üç tür simetri düzlemi olduğu tanımlanır.

### 2.11.3.1. Yatay ( horizontal ) ayna düzlemi

Molekülün esas simetri eksenine dik olan simetri düzlemidir.  $\sigma_h$  şeklinde gösterilir.

### 2.11.3.2. Dikey ( vertical ) ayna düzlemi

Ayna düzlemi ana simetri eksenini içeren düzlemdir.  $\sigma_v$  şeklinde tanımlanır. Dikey ayna düzlemini belirlemede şu hususlar göz önünde bulundurulmalıdır:

- i) Ana simetri eksenini içeren ve ana simetri ekseninin derecesi tek sayı olan moleküllerin tüm simetri düzlemleri,
- ii)  $n \geq 4$  olmak koşuluyla ana simetri ekseninin derecesi çift sayı olan moleküllerde, asal simetri eksenini içeren simetri düzlemlerinin yarısı dikey simetri düzlemleridir.

### 2.11.3.3. Diagonal ayna düzlemi

Dihedral simetri düzlemi olarak da adlandırılır ve dikey ayna düzlemi gibi ana simetri eksenini içermektedir. Diagonal ayna düzlemini de belirlemede şu hususlar dikkate alınmalıdır:

- i) Özellikle  $n \geq 4$  olmak üzere ana simetri ekseninin derecesi çift sayı olan moleküllerde, asal simetri eksenine dik olup düzlemdeki bağları içermeyen veya bağları ayıran düzlemler diagonal simetri düzlemidir.
- ii) Ana simetri eksenini  $C_2 \perp 2C_2$  olan moleküller de diagonal ayna düzlemine sahiptirler.

### 2.11.4. Dönme-yansıma eksenini ( $S_n$ )

Dönme–yansıma işlemi arka arkaya yapılan bir uygulamadır. Molekül ilk olarak bir eksen çevresinde belli bir açı ile döndürülür ardından bu eksene dik düzlemden yansıtılır. İşlemden kullanılan eksen ve düzlem molekülün simetri elemanı olmayabilir. Bu işlemler sonunda molekülde eşdeğer bir yönelme olduğu görülüyorsa kullanılan simetri elemanının dönme-yansıma elemanı olduğu anlaşılır ve bu da “ $S_n$ ” ile gösterilir. Bu işlem, peş peşe uygulanan iki işlemden meydana geldiği için (2.31) bağıntısı ile tanımlanır.

$$S_n = C_n \sigma \quad (2.31)$$

### 2.11.5. Özdeşlik işlemi (E)

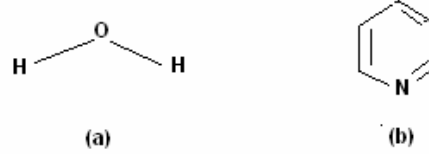
Özdeşlik işlemi sonunda molekülde özdeş duruma gelir. Yani, molekülün orijinal halini koruduğunu, molekülde herhangi bir değişim olmadığını gösterir. Özdeşlik

işlemi, molekülde değişmezliğin matematiksel ifadesidir. Bu işlem (E) ile gösterilir. Bütün moleküller mutlaka özdeşlik işlemine sahiptir. Her molekül içinden geçen bir eksen etrafında  $360^\circ$  döndürüldüğünde ilk durumuyla özdeş hale gelir.

“Özdeşlik elemanı dışında, en az bir simetri elemanı içeren moleküle simetrik molekül, hiçbir simetri elemanı içermeyenlere ise asimetric (simetrik olmayan) molekül denir” (Kaya, 2009).

## 2.12. Nokta Grubu Kavramı

Moleküller, sahip oldukları simetri işlemleri ve elemanlarına göre gruplandırılırlar. Nokta grubu belirlenirken kimyasal özellikleri, sahip olduğu atomların hangileri olduğu göz önünde bulundurulmaz. Önemli olan, sahip olduğu simetri işlemleridir. Aynı simetri işlemlerine sahip olan moleküllerin, aynı nokta grubunda olur. Örneğin, Şekil 2.14’deki su ve piridin molekülleri E,  $C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$  simetri işlemlerine sahip oldukları için aynı nokta grubunda buldukları söylenebilir (Dinçer, 2006).



Şekil 2.14. Aynı nokta gruba sahip iki farklı madde a) su b) piridin (Dinçer, 2006)

## 2.13. Karakter Tabloları

Simetri türlerine ait moleküler hareketlerin, molekülün sahip oldukları simetri işlemlerine göre karakterlerle tanımlanan davranışları; karakter tablolarında gösterilir. Simetri türlerine ait titreşim türleri A, B, E, T gibi harflerle gösterilir. Bu harfler indislerle birlikte farklı anlamlar taşırlar. Bunlar:

A:  $C_n$  eksenine etrafındaki dönmeye göre simetrik olduğunu

B:  $C_n$  eksenine etrafındaki dönmeye göre anti-simetrik olduğunu gösterir.

Bunlara getirilen indisler,

g: Simetri merkezine göre simetrik

u: Simetri merkezine göre anti-simetrik

1: Temel eksene dik, bir  $C_2$  eksenine göre simetrik



- 2: Temel eksene dik, bir  $C_2$  eksenine göre anti-simetrik  
': Yatay düzleme göre simetrik  
": Yatay düzleme göre anti-simetrik olduğu anlamını verir.

A ve B tek boyutlu gösterimler için kullanılırken E iki boyut için, T' de üç boyutlu gösterimleri ifade etmektedir. Aşağıda  $C_1$  nokta grubu için karakter tablosu verilmiştir.

$C_1$	E
A	1

Şekil 2.15.  $C_1$  nokta grubu karakter tablosu

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

##### 3.1.1. Hesaplamalı kimya

Teorik kimya, kimyayı metotlarla tanımlarken, kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarını baz alarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyanın geliştirdiği matematiksel yöntemleri uygulayarak elde edilen sonuçlarını tanımlamış olur. Böylelikle teorik kimya ile deneysel kimya arasında bir bağ kurulmuş olur. Hesaplamalı kimya sayesinde sadece kararlı moleküller değil kısa-ömürlü, kararsız ara ürünleri ve geçiş durumlarını incelemek mümkün kılınır. Bu yöntemle de gözlem yolu ile açıklanamayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalarla elde edilen soyut veya somut veriler, kimyacıların çalışmalarında çok faydalı öngörü sahibi olmasını sağlar.

Deneysel çalışmaları desteklemek ve deneysel çalışmaların sonuçları için öngörü tahmininde bulunabilmek aşağıdaki kullanılan üç farklı yöntem yardımıyla mümkün olmaktadır.

##### 3.1.2. Moleküler mekanik yöntemler (MM)

Kimyasal bir sistemde atomlar arası etkileşimleri klasik fizik kuralları ile tanımlar.

MM yöntemler, atomları birer küre bağları ise birer yay olarak düşünür.

MM yöntemlerde bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;

- 1) Bağ gerilmesinden kaynaklanan  $E_{str}$
- 2) Açık bükülmesinden kaynaklanan  $E_{bend}$
- 3) Torsiyon açılarındaki meydana gelen değişimlerden kaynaklanan  $E_{tor}$
- 4) İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimleri  $E_{cross}$

MM yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;

- 1) Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan  $E_{el}$

- 2) Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan  $E_{vdw}$
- 3) Yukarıdaki verilere göre MM yöntemlerde sistemin toplam enerjisi  $E_t$

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (3.1)$$

dir. Bu değer moleküler bir sistem için gerçek enerjisini değil, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan “konformasyon enerjisini” verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değerinden çok molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir. Moleküler mekanik yöntemlerde çok kolay hesaplama yöntemleri kullanıldığından dolayı çok büyük moleküllerde de uygulanabilirler. Diğer yöntemlere kıyasla işlem süresi çok kısadır.

Moleküler mekanik yöntem kullanan, MM+, AMBER ve CHARM gibi paket programları vardır (Özdemir, 2007).

### 3.1.3. Yarı-deneysel (semi empirical) yöntemler

Yarı-deneysel yöntemlerde Schrödinger dalga denklemlerindeki elektron-elektron etkileşmesine ait olan iki elektron integrali, çözümde hesaplanmaz. İnceleme yapılan molekülün elektronik yapısına benzer moleküllerin deneysel bilgilerinden elde edilen parametreler, bu integral ifadeleri için kullanılır. Ayrıca bunun yanında kuantum fiziğinden de yararlanılarak birçok yaklaşım ifadeleri oluşturulur.

Bu yöntemler içinde en çok kullanılanları: AM1, PM3, ZDO, CNDO, CNDO/2, CNDO/5, MNDO, MNDO/3,... SCF LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). CNDO, John Pople ve arkadaşları tarafından geliştirilen moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk semi-empirik moleküler orbital yöntemidir. Austin Model 1 adı taşıyan AM1 yöntemi MNDO yönteminin geliştirilmesiyle 1985 yılında Dewar ve arkadaşları tarafından oluşturulmuştur (Gören, 2009). Yeni karışık kimyasal sistemlerin sentezlenmesinde kimyagerler için yararlı yarı deneysel bir yöntemdir ve farklı alanlar uygulanabilir (Ursaleş vd.). Bu yöntem, MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında ufak değişimler yaparak, moleküldeki büyük itmelerin olmasını engellemek amacıyla geliştirilmiştir. En son geliştirilen

yöntemlerden biri de MNDO-PM olarak isimlendirilmiş ve MNDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilmiştir. Üstelik çok sayıda element için parametreleri optimize edebilme özelliğine sahip bir yaklaşımdır. Yarı-deneysel yöntemler de ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel temellere dayanır. Moleküler orbitaller hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlanır, dalga fonksiyonlarında da Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Ab-initio yöntemlerinde olduğu gibi kesin sonuç vermemelerine rağmen, ab-initio yönteminin çözümleyemediği biyolojik makro moleküller için yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyum içerisinde olmaları ve daha kısa sürede hesaplamaları gerçekleştirip daha az enerji gerektirmeleri gibi avantajlı durumları söz konusudur (Gören, 2009).

### **3.1.4. Kuantum mekanik yöntemler**

Bu yöntemlerde, kuantum mekanik kuralları kullanılarak Schrödinger eşitliği çözülerek moleküllerin elektronik yapısı hakkında bilgi edinilir. Schrödinger denkleminin küçük sistemler dışında tam çözümleri için varyasyon ve pertürbasyon gibi yaklaşım ifadeleri kullanılır.

#### **3.1.4.1. Ab-initio yöntemi**

Ab-initio moleküler orbital yöntemi kuantum mekaniksel esaslara dayanarak yapı ve buna bağlı parametreleri hesaplanabilir. Bu yöntem, Schrödinger dalga denkleminin çözümü MM ve yarı deneysel metotlardan farklı olarak herhangi bir deneysel veriden yararlanılmadan yaklaşık çözümlerine dayanır.

Ab-initio hesaplamaları varyasyonel bir hesaplamalardan oluşur. Bu yüzden hesaplanan enerjinin yaklaşık değeri gerçek enerji değerine eşit olmayabilir. Geniş aralıklı sistemler için yararlıdır. Deneysel sonuçlara dayanmamakta ve uyarılmış ya da bozulmuş durumları çözümlenmektedir. Birçok sistem çok iyi sonuçlar sağlar. Molekül küçüldükçe doğru sonuçlar elde etme olanağı artar. Fakat dezavantajı, pahalı bir yöntem olup bilgisayarda büyük oranda hafıza kaplamasıdır (Gören, 2009).

### 3.1.5. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri tam olarak bilinmeden önce, moleküllerin dayanıklı olmalarının sebepleri bilinmiyordu. İyonik kristallerin yapıları zıt yüklerin birbirlerini çekmeleri yüzünden olduğu ve iki farklı atom arasındaki bağ ise Coulomb kuvvetlerine dayanarak açıklanmaya çalışılırken, benzer iki atom arasındaki bağlar ve bu bağların kuvvetine klasik teorilerle açıklık getirilemiyordu.

Molekül yapısı kuantum mekaniği prensipleri yardımıyla açıklanır, molekülleri meydana getiren atomların enerjileri tek tek hesaplanıp daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisinin, atomların enerjilerinin toplamından küçükse bu molekülün dayanıklı olduğunu, iki enerji arasındaki fark da moleküldeki bağ kuvvetini göstermektedir. Fakat bu hesapların moleküller için yapılması oldukça güçtür.

H<sub>2</sub> molekülünde her tanecik hareketlidir ve aralarında itme ve çekme kuvveti bulunmaktadır. Bu molekülde iki proton ve iki nötron olmak üzere dört tanecikten oluşan basit bir yapı olmasına rağmen kuantum mekaniği prensipleri doğrultusunda hesaplar yapıp belirli sonuçları elde edebilmek oldukça zordur. Bu nedenle, moleküler eşitliklerin yazılmasında “Born Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır (Çınar, 1994). Çekirdekler elektronlardan daha ağır parçacıklar olduğu için elektronlara göre hareketleri daha ağırdır buna bağlı olarak da kinetik enerjilere elektronlarınkine kıyasla ihmal edilebilir seviyededir. Aynı zamanda çekirdek-çekirdek etkileşmesi de bir sabit olarak düşünülebilir (Çömez, 2007).

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre moleküler dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \Psi_N \Psi_e \quad (3.2)$$

olarak tanımlanır. Bu eşitlikteki  $\Psi_N$  çekirdeklerin hareketini gösteren “nükleer dalga fonksiyonu”,  $\Psi_e$  ise elektronların hareketini gösteren “elektronik dalga fonksiyonu” dur. Fakat çekirdeklerin hareketlerine göre ihmal edilebileceği için moleküler dalga fonksiyonu sadece  $\Psi_e$  olarak tanımlanabilir (Çınar, 1994).

### 3.1.6. Moleküllerin Schrödinger eşitlikleri

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerjisi,

$$E = \int \Psi^* H \Psi \cdot d\tau \quad (3.3)$$

denklemini ile gösterilir. Bu eşitlikte  $\Psi$  molekülün tüm elektronların hareketini gösteren dalga fonksiyonu,  $H$  ise çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerjisini gösterir. Schrödinger eşitliğinden dolayı,  $\Psi$  yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (3.3) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal durumundaki enerjisinden daima daha büyük sonuçlanır.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (3.4)$$

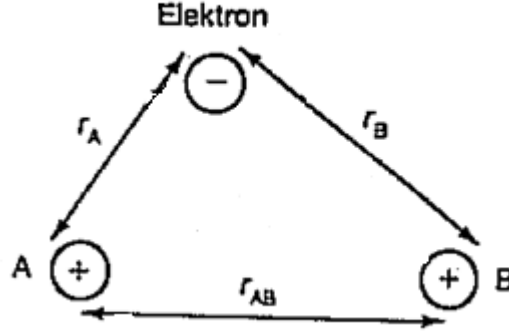
(3.4) eşitliğindeki  $E_0$  molekülün normal halindeki minimum enerjisi,  $\Phi$  de elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonudur ve bu eşitlik “varyasyon teoremi” olarak da bilinir. Bu teorem ile moleküler dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisini kolayca hesaplayabilmek mümkündür. Daha sonra (3.4) eşitliğindeki integralin değerini minimum yapan  $\Phi$  fonksiyonunun katsayıları belirlenir. Integralin minimum değeri molekülün enerjisinden daha büyük ama gerçek değerine oldukça yakın bir değerdedir.

Benzer atomlar arasında “kovalent bağlar” oluşur ve kovalent bağların oluşumları kuantum mekaniği prensibi ile açıklanır. Hidrojen molekül iyonu  $H_2^+$  en basit kovalent bağlı moleküldür. Bu molekülde, bir elektronun, dalga hareketi yapmasından dolayı çekirdekler arasında elektron bulutu oluşmuştur. Molekülü oluşturan parçacıklar Şekil 2.16.’da gösterilmiştir. Elektron iki proton tarafından çekilmekte ve protonlar arasında da itme kuvveti bulunmaktadır.

Potansiyel enerji;

$$V = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}} \quad (3.5)$$

dir. Bu yüzden, moleküler sistemin Hamilton operatörü;



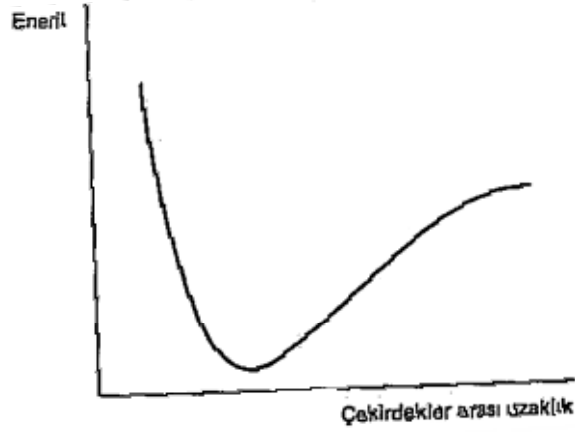
Şekil 2.16. Hidrojen molekülü iyonu H<sub>2</sub><sup>+</sup> (Çınar, 1994)

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 + \left( -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \quad (3.6)$$

dir.  $\mu$  indirgenmiş küttedir. Hidrojen molekül iyonunun Schrödinger eşitliği ise;

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \Psi + \left( -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

olarak yazılabilir.  $r_{AB}$  çekirdekler arası uzaklıktır ve denklem buna bağlı olarak çözülebilir. Her bir  $r_{AB}$  değerine karşılık bir enerji değeri elde edilir. Enerjinin  $r_{AB}$ 'ye göre değişimi Şekil 2.17' de görülmektedir. Bu eğrilere "potansiyel enerji eğrileri" denir.



Şekil 2.17.  $H_2^+$  için potansiyel enerji değerleri (Çınar, 1994)

### 3.1.7. Hartree-Fock metodu (HF)

En basit ab initio hesaplama çeşididir. Hartree-Fock yöntemi öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak da bilinir (Lewars, 2006). Hartree tarafından, elektronların yer değişimini dikkate alınmadan ortaya atılmıştır, ancak daha sonra Fock, bu eksikliği dikkate alarak yöntemi geliştirmiş ve ab-initio metotlarına temel olmuştur.

Çok elektronlu atomlar için üretilen bu teori daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu metotta molekül içindeki her bir elektronun diğer elektronların ve çekirdeklerin meydana getirdiği ortalama bir potansiyel alan içerisinde hareket edeceği kabul edilir.

Baz fonksiyonlarından yararlanılarak molekülün dalga fonksiyonları oluşturularak Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Enerji varyasyon yöntemi kullanılarak minimize edilir (Gören, 2009). Varyasyon yöntemi de kimyasal olarak büyük öneme sahip çok elektronlu atomlar ve moleküllerin yaklaşık çözümlerinde çok güçlü bir kuantum mekaniksel metottur (Sarıkaya, 2004). Böylelikle Hartree-Fock metoduyla en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları hesaplanır.



Schrödinger dalga denklemi atom içindeki bir elektron için çözümlenerek ortak potansiyel enerji bulunur. Daha sonra bu işlem atomdaki diğer elektronlar için uygulanır ve böylece geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir seti meydana gelmiş olur. Ortalama potansiyel hesaplanırken bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları kullanılır ve bu hesaplamalar tekrar tekrar minimum enerjiye varana kadar sürer (Gören, 2009).

Atom numarası arttığında orantılı olarak elektron sayısı artmakta bu yüzden kuantum mekaniğini büyük atomlara uygulanması güçleşmektedir. Bu yüzden çok elektronlu atomlar için D. Hartree tarafından kendi içinde tutarlı alan yöntemi SCF (Self consistent field method) adı altında bir varyasyon metodu geliştirmiştir (Kabasakaloğlu, 2006).

Bu metod çok elektronlu atomlar için açıklanmak istenirse, tek elektronların birbiri ile etkileşim içerisinde olmadığı varsayılarak, bunların durum fonksiyonları ile çok elektronlu atomlar için dalga fonksiyonları oluşturulur. Böylece oluşturulan bu fonksiyonlarla her bir elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. Bu potansiyel değerinin bilinmesiyle, her bir elektron için Schrödinger denklemi ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Bulunan bu dalga fonksiyonları kullanılarak potansiyel değeri düzenlenir. Bu potansiyel elde edildiğinde, her bir elektron için Schrödinger dalga denklemi çözülür ve bunlara karşılık gelen yeni dalga fonksiyonları oluşur. Bu yapılan işlemler arka arkaya sürdürülür. Bu işlemler devam ettikçe hal fonksiyonları arasındaki fark gittikçe azalır ve bu fark ihmal edilebilir seviyeye gelene kadar bu işlemler yapılır. Molekülün ortalama potansiyel enerjisi ile toplam dalga fonksiyonu birbirini iyi duruma getirecek şekilde bir hesaplama döngüsü içine sokulur. Molekülün temel seviye elektronik enerjisinin alacağı değer Hartree-Fock limit değerini aldığı anda döngü sonlandırılır. Dalga fonksiyonları ve ortalama potansiyel alan döngünün her adımında birbirini düzenlediği için “öz uyumlu” ifadesi kullanılmaktadır.

Bu yöntemde elektron-elektron etkileşmesinin göz ardı edilmesi, yöntemin en belirgin dezavantajıdır. Bu sebepten dolayı, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin

göz önünde bulunması gereken durumlarda Hartree-Fock SCF teorisi yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik farklı ab-initio yöntemlerde “Elektron Korelasyon Etkisi” şeklinde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplarına ilave edilerek çözülmeye çalışılmıştır.

Hesaplamaları elektron korelasyon etkisini içeren, elektronik yapı hesaplama yöntemlerinden biri de “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi” metodudur.

SCF metotları elektron korelasyon enerjisini hesaplarına dahil ederek “Post SCF” metotları adını alır. Post SCF metotlarındaki yaklaşım şekli, bilgisayar ortamlarında uygulanabilme oranı daha yüksek olan DFT metotlarının Schrödinger dalga denklemlerinin çözümünde kullanılan ile yaklaşık olarak aynıdır.

Fakat, diğer ab-initio yöntemlerine göre, molekülün elektronik enerjisi ve elektronik dalga fonksiyonunu oluşturan tek elektron spin-orbital dalga fonksiyonları için açıklama yöntemi oldukça farklıdır (Gören, 2009).

### **3.1.8. Yoğunluk fonksiyonu teoremi (DFT)**

DFT; Adomson, Gill ve Pople tarafından özellikle küçük setlerle iyi sonuç vermesi için tasarlanmış yarı-deneysel bir metottur. Fakat büyük temel setlerle kullanılsa bile bütün DFT modelleri elverişli sonuç verir (Cramer, 2004).

Schrödinger dalga denklemleriyle meydana gelen bu yeni yaklaşıma göre, ortaya çıkardıkları sonuçların deneysel verilerle olan uyumu diğer ab-initio metotlarına kıyasla çok daha iyi olan DFT elektronik hesaplama metotlarının kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. DFT metotları ile elde edilen sonuçlar Hartree-Fock metotlarına göre deneysel sonuçlarla daha iyi uyum içerisinde bulunmaktadır. D-bloğu metallerini içeren sistemlerde de DFT ile yapılan hesaplamalar HF metoduna göre, deneysel bulgulara daha yakın sonuç verirler.

Elektron-elektron etkileşmelerinin sonucu ortaya çıkan elektron korelasyon etkisi, Hartree-Fock teorisinde ihmal edilmekte, diğer Post SCF metotlarında ise

hesaplamaları çok zorlaştırmaktaydı fakat DFT metotlarında hesaplamaya dahil edilerek daha az bir çaba sarf edilerek, deneysel bulgular ile daha fazla uyum içerisinde sonuçlar elde edilmektedir.

DFT metodunun temel prensibi, bir elektron sisteminin enerjisinin elektron olasılık yoğunluğu terimleri içerisinde yazılabileceğidir. 1964 yılına kadar temel seviye enerjisi ve diğer tüm temel seviye özelliklerinin elektron yoğunluğu ile açıklanması formülize edilememiştir. Hohenber-Kohn tarafından yapılan teorem ile ilk kez bu ispatlanmıştır. Fakat bu teoremden enerjinin elektron yoğunluğuna fonksiyonel bağıllığı hakkında pek bilgi verememiş yalnızca böyle bir fonksiyonun varlığından söz etmek mümkün olmuştur. Kohn ve Sham tarafından meydana gelen DFT metoduyla gelen gelişme, elektron yoğunluğu, teori içinden gelen bir tek elektron denklem setinin türetilmesi ile belirlenmesi sağlandı (Kecel, 2009).

Hohenberg-Kohn teoremini baz alarak oluşturulan, dalga mekaniğine dayanan DFT, N elektronlu bir sistemdeki etkileşim problemi taban durum parçacık yoğunluğunu  $\rho(r)$ ' yi temel değişken olarak ifade eder. Bir sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli özelliklerden biri temel durum elektron yoğunluğu  $\rho(r)$  ve sistemin toplam enerjisi olan E' dir. Elektron yoğunluğu;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (3.7)$$

şeklinde tanımlanır.

Bir molekülün enerjisi ve enerjiye bağlı olarak diğer bütün fiziksel parametreleri Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.8)$$

denklemi ile ifade edilir. Bu denklemdeki  $\Psi$  moleküler dalga fonksiyonunu,  $H$  Hamiltonien operatörü ve  $E$ ' de sistemin farklı kararlı durumlarındaki enerji

değerleridir. Kristal sisteminde Hamiltonien operatörünün içerdiği terimler de dikkate alındığında sistemin Hamiltonieni

$$H = T_{iyon} + V_{iyon-iyon} + T_{elektron} + V_{elektron-elektron} + V_{elektron-iyon}$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki

$T_{iyon}$ : İyonların kinetik enerji operatörü

$V_{iyon-iyon}$ : İyonların potansiyel enerji operatörü

$T_{elektron}$ : Elektronların kinetik enerji operatörü

$V_{elektron-iyon}$ : Elektron iyon etkileşme potansiyel enerji operatörü

$V_{elektron-elektron}$ : Elektron-elektron etkileşme potansiyel enerji operatörüdür.

Atomik boyutta olan sistemin toplam enerji fonksiyonelinin minimize yapılması sistemlerin daha iyi tanımlanmasını sağlar. Bir molekülün Schrödinger denklemi çözüldüğünde enerji fonksiyoneli kuantum mekaniksel olarak ifade edilmek istendiğinde,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.9)$$

olarak yazılabilir.  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini,  $E^J$  elektron-elektron itme terimini yani Coulomb etkileşimini) gösterir.  $E^{XV} = E^X + E^C$  ifadesinde ise  $E^X$  değiş tokuş,  $E^C$  korelasyon terimleridir. Aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisine, değiş tokuş enerjisi denir. Bu enerji değerlerinin birimi atomik birim olan hartree' dir. (1 hartree (H)=27,192 eV dur)

Enerji ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$  'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. HF modeli etkileşim enerjisi olan korelasyonu göz önünde bulundurmaz. Enerji ifadesinin elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı olduğundaki

yoğunluk fonksiyon modeli DFT olarak tanımlanır. Yani DFT ‘ nin temel prensibi elektronik sistemin enerjisinin elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilmesidir.

DFT’ de en çok kullanılan üç önemli esas vardır:

- 1) Elektron yoğunluğu  $\rho(r)$
- 2) Tek düze elektron gazı modeli
- 3) Fonksiyonel

Bunlar kısaca şöyledir:

- 1) Elektron yoğunluğu  $\rho(r)$ : Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
- 2) Tek düze elektron gazı: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün olarak dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötrleştirecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayılan bir modeldir. Enerji klasik DFT modelinde açıklanırken elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içerisinde bulunduğu ve elektron yoğunluğu

$$\rho = \frac{n}{V} \quad (3.10)$$

ile ifade edilmiş ve sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olarak varsayılmış yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

- 3) Fonksiyonel: Fonksiyon, bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı değişkendir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Fonksiyonel ise, bir  $F$  fonksiyonunun  $f(x)$ ’ e bağımlı olduğundaki bu ilişkiye denir ve  $F[f]$  ile gösterilir.

$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$  ile verilen enerji fonksiyonelleri aşağıdaki gibidir (Nazlıcan, 2009).

### 3.1.8.1. Hartree kinetik fonksiyonu

Hartree 1928 yılında, toplam kinetik enerjiyi bütün elektronların tek tek kinetik enerjilerinin toplamı olduğunu,

$$E^T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.11)$$

şeklinde ifade etmiştir.

Hartree, toplam enerjiyi ifade ederken i. elektronun diğer tüm elektronlardan tamamen ayrı olarak  $\Psi_i$  orbitalinde hareket ettiğini varsaymıştır. Fakat gerçekte elektronların birbirinden bağımsız hareket edemediği için bu yaklaşım da sadece tek elektronlu sistemler için sonuç verir (Nazlıcan, 2009).

### 3.1.8.2. Coulomb fonksiyonu

Coulomb etkileşmesi, bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisidir. Merkezi iki yük dağılımı için coulomb potansiyeli aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Nazlıcan, 2009).

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.12)$$

### 3.1.8.3. Değiş tokuş fonksiyonu

Elektronların  $\rho$  yoğunluğu ile tek düze dağılımı varsayılarak, çok elektronlu sistemlerde 1930' da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{LDA}^X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{(1/3)} \int \rho^{(4/3)}(\vec{r}) d^3r \quad (3.13)$$

ifadesi tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir fakat bu denklem moleküler sistemleri açıklayabilmesi için yeterli değildir. LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) değiş tokuş fonksiyonunu, Becke 1998 yılında,

$$E_{Becke}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{(4/3)} x^2}{(1+6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (3.14)$$

şeklinde göstermiştir. Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak belirlenen,  $\gamma$  asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilmiş bir parametredir. Bu denklemdeki  $x$  ise  $x = \rho^{(-4/3)} |\vec{\nabla} \rho|$  olarak ifade edilmektedir. Becke fonksiyonu

yerel (lokal) LDA fonksiyonunun eksikliklerinin birçoğunu düzeltmektedir. DFT'nin temeli Hohenberg ve Kohn tarafından önerilmiş ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r})\rho_\beta(\vec{r})\nabla\rho_\alpha(\vec{r})\rho_\beta(\vec{r})]d^3r \quad (3.15)$$

Bu ifadedeki,  $\rho_\alpha$ ,  $\alpha$  spin yoğunluğu  $\rho_\beta$ ,  $\beta$  spin yoğunluğu,  $\rho$  ise toplam elektron yoğunluğunu tanımlamaktadır. ( $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ )

$E^{XC}$  değiş tokuş enerjisi,  $E^X[\rho]$  ile korelasyon enerjisi  $E^C[\rho]$  olarak iki bölümde incelenir:

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho]E^C[\rho]$$

$$E^X[\rho] = E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \quad (3.16)$$

$$E^C[\rho] = E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

$E^X[\rho]$  ve  $E^C[\rho]$  fonksiyonlarının her ikisi de iki kısma ayrılır:

- 1) Yerel (lokal) fonksiyonlar
- 2) Gradyent-düzeltilmeli fonksiyonlar

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), daha çok Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Yaklaşımındaki değiş tokuş korelasyon enerjisi, sadece  $\rho(\vec{r})$  yoğunluğuna bağlıdır. Başlıca önemli özellikleri LDA yaklaşımı kolaylıkla anlatılabilmektedir. LDA yaklaşımı band hesaplarında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. LDA yaklaşımı kullanılarak değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisinin en sade şekli elde edilebilir. LDA yaklaşımının çözüme ulaştıramadığı durumlarda saf eğim genişlemesi olan gradyent yaklaşımı devreye girer.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında, homojen olmayan elektron gazı incelenmektedir. Bu yüzden  $\rho(\vec{r})$  durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağı için

GGA yaklaşımında fonksiyoneller hem  $\rho(\vec{r})$  hem de gradyenti olan  $\vec{\nabla}\rho$  ya bağlıdır (Nazlıcan, 2009).

#### 3.1.8.4. Nükleer çekim fonksiyoneli

$Z_a$  nükleer yüküne sahip  $R_a$ ' da sabitlenmiş bir değer olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli, N toplam çekirdek sayısı,

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (3.17)$$

denklemini ifade edilebilir (Nazlıcan, 2009).

DFT yöntemleri, korelasyon fonksiyonu ve bir değiş-tokuş fonksiyonlarının birleşmesiyle oluşmaktaydı. Bu korelasyon potansiyel enerji terimi ve değiş-tokuş tanımlama şekilleriyle DFT metotları çeşitlere ayrılır.

**BLYP:** Becke' nin değiş-tokuş, Lee, Young ve Parr korelasyon fonksiyonlarından meydana gelen DFT hesaplama metodudur.

**B3LYP:** Becke' nin 3 parametre hibrit değiş-tokuş fonksiyonu, Perdew ve Wang' ın korelasyon fonksiyonu ile meydana gelen bir DFT metodudur.

**B3PW91:** Becke' nin 3 parametre hibrit değiş-tokuş fonksiyonu, Perdew ve Wang' ın korelasyon fonksiyonu ile oluşturulmuş bir DFT yöntemidir.

**SVWN5:** Slater, Vosko, Wilk, Nusair tarafından verilen yerel korelasyon fonksiyonunu dahil eden DFT metodudur (Gören, 2009).



### 3.1.9. Møller-plesset pertürbasyon teorisi

Hartree-Fock SCF dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki etkileşimi yalnızca ortalama olarak alır. Fakat elektronların birbirlerine uyguladıkları itmelerden dolayı elektronlar arası etkileşimler de hesaba katılmalıdır. Elektronların hareket halindeyken birbirleriyle olan etkileşimleri dalga fonksiyonuna ilave edildiği için, o andaki elektron korelasyonunun da dalga fonksiyonuna dahil edildiği söylenebilir.

Hartree-Fock dalga fonksiyonu Pauli dışlama ilkesini karşılar. Uzayın aynı bölgesinde iki elektronun aynı spinle olma durumu düşük bir ihtimaldir. Hartree-Fock dalga fonksiyonu aynı spinli elektronların hareketleri arasındaki etkileşimin bir bölümünü içermektedir. Elektronik yapı tanımlanırken zıt spinli elektronların korelasyonu ihmal edilmesi tanımlamada eksikliğe sebep olur. Bu yüzden Hartree-Fock enerjisi ile gerçek enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denir.

$$E_{korelasyon} = E_{Hartree-Fock} - E_{gerçek} \quad (3.18)$$

Korelasyon sorununun ortadan kalkması için geliştirilen farklı teorik yöntemlerden en ekonomik genel korelasyon metodu Møller-Plesset pertürbasyon teorisidir. Bu teorinin sağladığı ilk yenilik genelleştirilmiş Hamiltonien  $H_\lambda$ ' dir.

$$H_\lambda = H_0 + \lambda V \quad (3.19)$$

$H_0$ , bir operatördür.

$$\int \dots \int \Psi_s H_0 \Psi_i d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (3.20)$$

$\lambda V$ , Pertürbasyon terimi;

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (3.21)$$

olarak tanımlanır.

Møller-Plesset pertürbasyon teorisindeki  $H$  tam Hamiltonien,  $\lambda$  ise boyutsuz parametredir.  $H_0$  sıfırıncı dereceden Hamiltoniendir ve tek elektron Fock

operatörünün bir bölümünden meydana gelir.  $\Psi_s$  Slater determinantının bir kısmından oluşan dalga fonksiyonu,  $\varepsilon_i$ ,  $\Psi_s$  spin orbitalinde yer alan tek elektronun enerjisinin bir bölümüdür. Yani,  $\lambda=0$  için  $H_\lambda$  terimi  $H_0$ ' a eşit olur,  $\lambda=1$  için de  $H_\lambda$  terimi  $H'$  a eşit olur.

$\Psi_\lambda$  konfigürasyon etkileşimlerinin tümünü içeren temel hal dalga fonksiyonudur.  $E_\lambda$ ,  $H_\lambda$  tarafından tamamlanan sistemin enerjisidir. Sistem Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi doğrultusunda  $\lambda$  ile genişletilebilir.

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (3.22)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Uygulamalarda korelasyon (etkileşim) metodu (3.22) eşitliğinde çeşitli değerler için  $\lambda=1$  değeri kullanılarak formülize edilebilir.  $E^{(0)} + E^{(1)}$  enerjisi MP teorisinin birinci mertebesidir ve Hartree-Fock enerjisine eşittir. Bu da açık kabuk sistemler için Unrestricted Hartree-Fock (UHF) sonucudur. Enerjideki korelasyon düzeltmesi için en basit yaklaşımla ikinci mertebeden  $E^{(2)}$  terimi kullanılır. Eğer genişletme bu noktada bırakılırsa metot MP2 olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü enerji değerleri ( $E^{(3)}$ ,  $E^{(4)}$ ) için MP3 ve MP4 metotları olarak tanımlanır.

MP hesaplamalarında metotların kullanımında hangi mertebeye kadar terimlerin olduğu gösterimde belirtilmektedir. Kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanan aynı mertebeden enerjilerin hata olması molekülün büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Korelasyon enerjisi genellikle pertürbasyon metoduyla belirlenir, bu metot CID ve CISD gibi diğer metotlarla kıyaslandığında daha tatmin edici sonuçlar verir. Fakat diğer yönden pertürbasyon teorisinin herhangi bir mertebede sonlandırılması Hamiltonienin yapabileceği değişimi sağlayacak çeşitliliğe sahip değildir (Özdemir, 2007).

### 3.2. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, kararlı (denge) durum enerjisinin hesaplanmasıdır. Bilgisayarlı hesaplama yöntemlerinde hesaplamalar moleküler sistem ancak belli bir geometrik yapıya sahip olduğunda yapılır. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu meydana gelen enerjinin koordinata bağımlılığı “potansiyel enerji yüzeyi” olarak açıklanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkiden kaynaklanır.

Bir molekülün potansiyel yüzeyleri ya da enerji eğrileri bilindiğinde, denge durumundaki geometriye denk gelen minimum enerjili noktayı bulmak mümkündür. Geometrik optimizasyonun amacı potansiyel enerji yüzeyindeki kararlı noktaları belirlemektir (Nazlıcan, 2009).

### 3.3. Temel Setler

Ab-initio metotları deneysel verilere uygun parametreler olmadan Schrödinger eşitliğini çözerek bilgi elde etmeye çalışır. Aslında, bu metotlar, gizli bir biçimde deneysel verilerden faydalanmaktadır. Birçok yaklaşım metodu Schrödinger eşitliğini çözmek ve genelde bilinen deneysel verilere karşı sonucu kıyaslanan özel bir problemin seçimi için kullanılır. Böylece deneysel veriler, direk giriş hesaplama yönteminden ziyade hesaplama modelinin seçimi için yol gösterir. Temel tüm Ab-initio yöntemlerinin içinde asıl yaklaşımlardan biri de temel setler girişidir (Jensen, 1999).

Bu bölümde bazı temel setlerin listesini ve her birinin kullanımındaki bazı önemli noktalara değinilmiştir. Temel setlerin doğru, tam, basit ölçüleri ve kabaca numaraları listelenmiştir. Hem de küçültme düzenlemeleri, temel setlerin esnekliğin tanımlanmasına kadar önemlidir. Hatta kabaca aynı küçültmeyle düzenlenen üslerin sayısal değerleri için katsayıların tanımlanması dalga fonksiyonu daha iyi tanımlanabilmesi için önemlidir. Temel setler Gaussian yöntemi için giriş fonksiyonları olarak kullanılmaktadır. Onlarca yıl sonunda, çoğu temel setler,

atomları tek tek HF Teori seviyesinde tanımlamak için en uygun hale getirilmiştir. Diğer çeşit hesaplamalar için uygun olmadığı halde bu setler çok iyi çalışmaktadır. Doğal atomik orbital (ANO) temel setlerde tamamlanmış atom hesaplamaları için tamamen en uygun hale getirilmiştir. Doğal Atomik Orbital temel setlerini kıyaslamak, tamamlanmış uygun setler karşılaştırılabilir olmasını önemli derecede gerekenden daha az CPU (central processing unit: bilgisayar programlanmasındaki oluşum sürecindeki zaman birimi) zamanda verir. Birkaç temel set, DFT hesaplamalar ile kullanılabilir (uygun) hale getirilmiştir. Fakat HF temel setlerin kullanılabilir hale getirilmesiyle çok az verim artışı göstermiştir. Genelde, DFT hesaplamalarında temel setler, HF'un temel setlerin boyutlarını azaltılması ile daha iyi kullanılmıştır ve en küçük setler kullanıldığı zamandaki hatalarda önemli derecede azalma göstermiştir. Böylece, DFT hesaplamalarında, büyük temel setler kullanıldığı zaman sonuçlarda küçük bir gelişme göstermiştir. Bu da şunu gösterir: Yoğunluk fonksiyonlarının kesinlik limitinde bütün temel setlerin daha fazla eksiksiz olması gerekmektedir.

Yanlışsız tamamlanmış hesaplamalar için uygun güç hesaplama miktarı ile tamamlanmış uygun temel setler atomik naturel orbital çoğunlukla yerine geçmiştir. Tamamlanmış temel set ya da CBS (Complete Basis Set), temel setlerin hesaplamalarının sonsuz limitinde değerlendirilmesi bunu bir adım öteye götürmüştür. STO temel set - (Slater orbitalleri, STO – nG değil) şimdi daha çok sık Kuantum Monte Carlo metodları ile yanlışsız hesaplamaların yapımı için kullanılır. Bu tamamlanmış fonksiyonlar, STO temel setlerin dalga fonksiyonunun tanımlanması için ilaveten kullanılır.

Aşağıda en çok kullanılan temel setlerin listesi verilmiştir:

- STO – nG (n=2-6): STO-3G daha çok büyük sistemler ve nitel sonuçlar için kullanılır. STO-2G fonksiyonları H ve 3 pirimitif için yapılmıştır (3s) bunu yanında Xe içinde kullanılmıştır. STO-2G nadir olarak sonuçların zayıf değerleri için gereklidir. STO-nG setlerinin çoğunluğu çok nadir kullanılır çünkü çok az esnekliğe sahiptirler.
- MINI-i (i=1-4): Bu dört set her bir küçültme için farklı pirimitif sayılarına sahiptir, en çokta üç ve dört numara önemlidir. Her bir orbitalin küçültmesi için

kullanılan en küçük temel setlerdir. Li ve bunun yanında Rn (rodon) için kullanımı mümkündür.

- MIDI-i: MINI temel setlerinde aynı pirimitif sayılar ve iki küçültme vardır, daha fazla esneklik için valans orbitallerini tanımlar.
- MAXI-i ve MIDI: Daha fazla kesinliği olan bu temel setler MIDI temel setlerinden türemiştir.
- 3-21G: STO-3G ler gibi aynı pirimitif sayılara sahiptirler fakat valans orbitallerinde daha fazla esneklik vardır. H nin yanında Cs içinde mümkündür. Organik moleküllerin nitel ve bazen nicel sonuçları için en yaygın olanıdır.
- 6-31G: H (4s) nin yanı sıra Ar(16s10p) için mümkündür. Organik moleküllerin nicel sonuçları için kullanılanlardan en popüler olanıdır.
- DET: Koga, Tetaki, ve Thakkar tarafından meydana getirilmiştir. He(4s) bunun yanında Xe(13s12p8d) için kullanımı mümkündür.
- D95 ve D95V: H(4s) ve B yanında F(9s5p) için mümkündür. Nicel sonuçlar için kullanılır.
- Dunning-Hay DZ: H(4s) in yanında Ne(9s5p) için mümkündür. SVP bir polarizasyon fonksiyonu ekler. Eğer bunları meydana getirenlerin isimleriyle kullanılmayanlara dikkat edersek genelde bunu içerir.
- Duijneveldt: H nin yanında Ne için uygun olan setlerin arasında yer almaktadır. H setleri (2s) ile (10s) orbitallerinde yer almaktadır ve Ne setleri ise (4s2p) den (14s9p) arasında yer almaktadır. Setlerin birçoğu organik sistemlerdeki kesin, yanlışsız çalışmalar için kullanılmaktadır.
- Hujinaga: Li un yanı sıra Ne için kullanılan setler arasında yer almaktadır. Li setleri (6s) den (11s) e kadar, Ne setleri (6s3p) den (11s7p) e kadar olanlarda yer almaktadır.
- Almlöf, Taylor ANO: H(8s), (8s6p), ve (8s6p4d); N ve O (13s8p6d) ve (13s8p6d4f); Ne(9s5p) ve (13s8p); S(20s16p10d) için uygundur.
- DZVP, DZVP2, TZVP: DFT uygun hale getirmiş fonksiyonlardır. H(5s) in yanı sıra Xe(18s14p9d) pozitif polarizasyon fonksiyonları için uygundur.
- Bange, Barrientos, Bunge, Cogordan STO: He(4s) in yanı sıra Xe(13s12p8d) için uygundur.

- Koga, Watanabe, Kanayama, Yasuda, Thakkar STO: He(4s) in yanında Xe(13s12p8d) için mümkündür.
- Koga, Tatewaki, Thakkar STO: He(5s) in yanı sıra Xe(11s9p5d) için uygundur.
- Clementi STO: He(5s) in yanında Kr(10s9p5d) için uygundur.
- Clementi & Roetti STO: He(5s) in yanı sıra Xe(11s9p5d) için uygundur. Sık olarak STO fonksiyonları gerektiği zaman kullanılır, çekirdek yanındaki dalga fonksiyonların yanlış tanımlamaları için kullanılmaktadır.
- Hay: Sc nin yanında Cu içinde uygundur. Cu(12s6p4d) ve (14s9p5d) içindir. Geçiş metallerin hesaplamaları için en yaygın olan settir.
- Wachters: K ve bunu yanında Zn(14s9p5d). En sık kullanımı geçiş metallerindedir.

Gelişmiş çok sayıda temel set bulunmaktadır. Fakat yukarıdaki liste kullanılan setlerden en çok kullanılanlardan bazılarıdır. Bu setlerden bazıları çok farklı kişiler tarafından çalışılmış ve daha sonra geliştirilmiştir. Bu bazen farklı programlarda kullanımında iki farklı set aynı isimle kullanıldığı da görülebilmektedir. Üstelik şu da mümkündür: temel setleri birleştirmek (kombine etmek) ya da bunları değiştirmek her ikisinde de kötü ya da çok iyi sonuçlarla sonlanabilir, yani sonuç bu işin ne kadar uzmanca yapıldığına bağlıdır (Young vd., 2001).

Burada tartışılan temel setlerden bazıları diğerlerinden daha fazla sıklıkla kullanılmaktadır. STO-3G seti en çok kullanılan en küçük temel settir. Pople setleri, özellikle organik moleküller için kullanılmaktadır. Tamamlanmış uygun setler, son yıllarda kesinlik sonuçları için daha geniş bir alanda kullanılmıştır. CBS ve G2 metotları çok yüksek-kesinlik sonuçları için popüler olmuştur. Wachters ve Hay setleri geçiş metalleri için en genel olanıdır. Öz potansiyel setleri, özellikle Hay-Wadt, LANL2DZ, Dolg ve SBKJC ağır elementler için kullanılır (özellikle Rb).

Deneyleler şunu gösteriyor ki: çok küçük hataların bile geçişlerde, hesaplama sonuçlarını etkileyecek olmasından dolayı, temel setlerin elektronik formda olması yapılan çalışmalar için kolaylık sağlamaktadır. Zaten bazı temel setlerin kullanımı için birçok bilgisayar programı içermesi gerekmektedir (Young, 2001).

Temel setlerin gösterimlerindeki kısaltmalar önemli tasarruflar sağlar. Örneğin 6-31G temel setinde, altı basit Gaussian' dan oluşmuş Gaussianların her biri iç kabuk atomik orbitalini tanımlar. Her bir valans kabuk orbitali iki fonksiyon tarafından gösterilir. Bunlardan biri iki pirimitiveden kısaltmış Gaussian' ı diğeri tekli (genellikle işlevli) ilk atomlar üzerinde tasarlanmış olan SCF hesaplamalarında optimize edilmiştir. Moleküler hesaplamalarda daha sonra kısaltılmış setler kullanıldı.

6-31G\* temel setindeki yıldız işareti, split valans 6-31G temel setine hidrojen hariç her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda polarizasyon fonksiyonunun eklendiğini gösterir. 6-31G\*\*' deki diğer yıldız, her bir hidrojen atomu için üç p-tipi polarizasyon fonksiyonlarının setinin 6-31G\*' a eklenmesini temsil eder (Dinç, 2006).

Atomlar birbirine yaklaştığında kutuplanma meydana gelir ve yoğunlukları bozular. Bunu önlemek için "polarize fonksiyonlar" temele fonksiyonları eklenir. Bu fonksiyonları göstermek için G' den sonra parantez içerisinde karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p", geçiş metalleri için de f" harfleri temsilen kullanılır. Örneğin; 6-31G(d,p), 6-31G(d) baz setlerinde olduğu gibi.

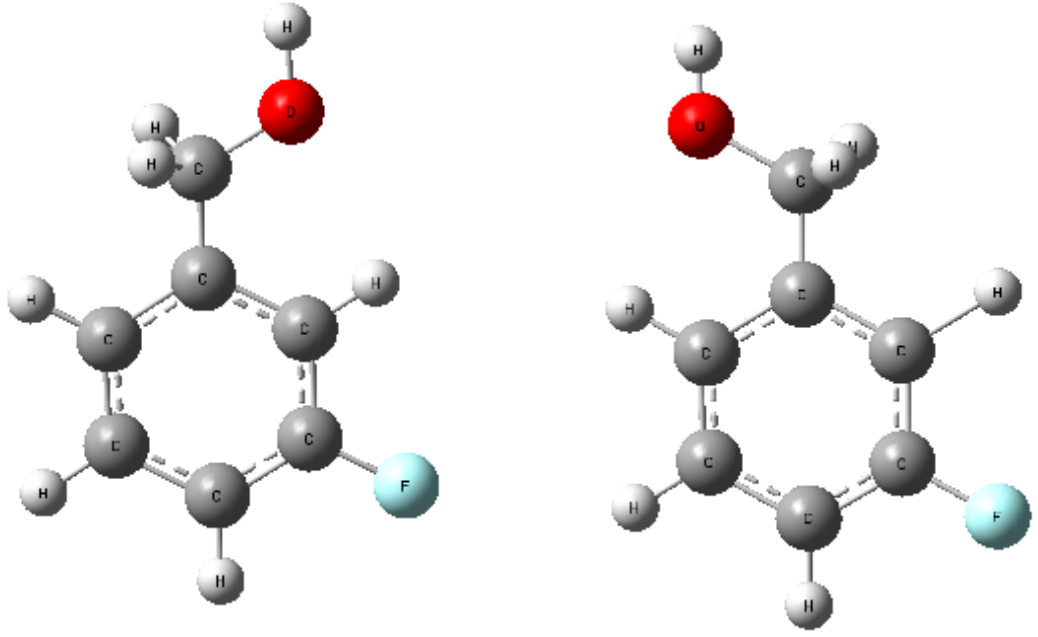
Molekül etrafındaki elektron yoğunluğu, moleküllerin uyarılmış ya da iyon durumlarında dağınıktır. Bunları modellemek için temel setlere fonksiyonlara "difüze fonksiyonlar" denir. "+" veya "++" işaretleriyle eklenen difüze fonksiyonlar ifade edilir. "+" işareti hidrojen dışındaki ağır atomlar için, "++" işareti ise hem ağır hem de hidrojen atomları için kullanılır. Örnek olarak, 6-31+G, 6-31++G baz setleri verilebilir.

Difüze ve polarizasyon fonksiyonlarının, atom yörüngelerinde her ikisinin de bulunması çeşitliliği arttırmaktadır. 6-31+G(d), 6-311G(d,p) baz setleri de bunlar için örnek olarak gösterilebilir (Kara, 2010).

Temel fonksiyonların sayısındaki artış, hesaplama süresini de arttırmaktadır. Bu nedenle, yapılacak çalışmalarda doğru sonuca ulaşmak için uygun bir set seçilmesine dikkat edilmelidir (Dinç, 2006).

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

3-florobenzil alkol molekülü ve konformasyonun geometrik şekli Gausview 05 görüntüleme programı yardımıyla elde edilmiştir.



Konformasyon 1 (3FBA)

Konformasyon 2

Şekil 2.18. 3-Florobenzil alkol molekülü ve konformasyonunun kimyasal yapısı

3-Florobenzil alkol molekülü 16 atomlu, düzlemsel ve lineer olmayan bir moleküldür ve  $C_1$  simetrisine sahiptir yani 3FBA molekülünde yalnızca özdeşlik işlemi (E) vardır.  $C_1$  nokta grubunun karakter tablosu Şekil 2.15' de gösterildiği gibidir. Bu yüzden  $3N=48$  serbestlik derecesine sahiptir. Bunlardan 3 tanesi dönme, 3 tanesi de öteleme hareketine ait olduğu için  $3N-6=42$  titreşim kipi vardır.



#### 4.1. 3-Florobenzil Alkol Molekülünün Geometrik Parametreleri

3-Florobenzil alkol molekülünün enerjisi, Konformasyon II' ye göre daha düşüktür. Bunu, teoriksel enerjilerini gösteren Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.' dan anlayabiliriz. Bu yüzden molekülün temel durum konformasyonu, Konformasyon I' dir. Ayrıca geometrik yapının minimum enerjisi DFT 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak elde edilmiştir. Bu da Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6' dan anlaşılmaktadır.

Yoğunluk Fonksiyonu Teori (DFT), Hartree-Fock Metodu (HF) ve Moller Plesset 2 (MP2) metotları için sırasıyla 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p) VE 6-31G(d,p) temel setleri seviyesinde 3-florobenzil alkol molekülünün ve konformasyonunun optimize bağ uzunlukları ve bağ açıları teoriksel olarak hesaplanmış ve daha sonra Konformasyon II' nin parametreleri, literatürden alınan benzer geometrik yapıda olan 3-aminobenzil alkol molekülünün (Sundaraganesan, 2007) deneysel parametreleriyle kıyaslama yapılmıştır. 3-florobenzil alkol molekülünün bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.' de verilmiştir. Teorik hesaplamalar ve deneysel verilere ait bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark DFT için  $0,083\text{Å}$ , HF için  $0,074\text{Å}$ , MP2 için  $0,081\text{Å}$ ' dur. Hesaplanan bağ açıları ve deneysel çalışmadan alınan molekülün bağ açıları arasındaki en büyük fark, DFT için  $4,31^\circ$ , HF için  $3,2^\circ$ , MP2 için  $3,14^\circ$  dir.

Çizelge 4.1. Konformasyon II için teorik ve deneysel bağ uzunlukları

Bağ uzunluğu (A°)	Deneysel (3-aminobenzil alkol)	Teorik (Konformasyon II)		
		B3LYP [6-311G++(d,p)]	HF [6-311(d,p)]	MP2 6-31G(d,p)
C1-C2	1,387	1,399	1,391	1,398
C1-C4	1,379	1,384	1,373	1,389
C4-C7	1,377	1,386	1,378	1,389
C6-C7	1,383	1,393	1,382	1,396
C6-C5	1,373	1,395	1,388	1,395
C5-C2	1,378	1,396	1,385	1,399
C1-H7	-	1,084	1,076	1,083
C4-F1	-	1,358	1,328	1,359
C7-H3	1,01	1,083	1,074	1,081
C6-H2	1,01	1,084	1,075	1,082
C5-H1	1,01	1,081	1,072	1,081
C2-C3	1,509	1,512	1,511	1,505
C3-H6	-	1,098	1,089	1,096
C3-H4	-	1,099	1,089	1,097
C3-O1	1,38	1,424	1,398	1,425
O1-H5	-	0,961	0,94	0,964

Çizelge 4.1’ de Konformasyon II’ nin DFT (B3LYP), HF ve MP2 metotları sırası ile 6-311G++(d,p), 6-311(d,p) ve 6-31G(d,p) temel setleri ile teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları, 3-aminobenzil alkol molekülünün deneysel olarak ölçülen bağ uzunlukları ile karşılaştırıldığında, HF metodunda 6-311G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamaların, deneysellerine daha yakın değerler olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Konformasyon II için teorik ve deneysel bağ açıları

Bağ açısı (A°)	Deneysel (3-aminobenzil alkol)	Teorik (KonformasyonII)		
		B3LYP	HF	MP2
C(1)-C(2)-C(3)	121,6	118,91	118,57	119,73
C(3)-C(2)-C(5)	119,9	121,64	121,98	120,54
C(5)-C(2)-C(1)	118,5	119,44	119,45	119,69
C(2)-C(1)-H(7)	-	121,68	121,64	121,76
H(7)-C(1)-C(4)	-	119,30	119,10	119,29
C(2)-C(1)-C(4)	120,9	119,03	119,26	118,94
C(1)-C(4)-F(1)	-	118,52	118,71	118,63
C(7)-C(4)-F(1)	-	118,81	118,90	118,91
C(1)-C(4)-C(7)	119,2	122,67	122,39	122,46
C(6)-C(7)-C(4)	121,1	117,81	117,90	118,04
C(4)-C(7)-H(3)	-	120,00	119,89	119,72
C(6)-C(7)-H(3)	-	122,19	122,21	122,23
C(5)-C(6)-C(7)	118,6	120,90	121,05	120,76
H(2)-C(6)-C(7)	-	119,40	119,41	119,39
C(5)-C(6)-H(2)	-	119,70	119,55	119,85
C(2)-C(5)-C(6)	121,8	121,15	119,95	120,09
H(1)-C(5)-C(6)	-	120,64	120,48	120,73
H(1)-C(5)-C(2)	-	119,20	119,56	119,16
O(1)-C(3)-C(2)	-	110,03	110,30	108,68
H(6)-C(3)-C(2)	-	109,23	108,74	109,40
O(1)-C(3)-H(6)	-	110,70	109,46	111,34
C(2)-C(3)-H(4)	-	108,95	108,74	109,36
H(6)-C(3)-H(4)	-	104,52	107,65	107,29
H(4)-C(3)-O(1)	-	110,35	110,67	110,74
C(3)-O(1)-H(5)	113,3	108,77	109,46	107,35

Çizelge 4.2’ de Konformasyon II’ nin DFT (B3LYP), HF ve MP2 metotları ile sırasıyla 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-31G(d,p) temel setleri ile teorik olarak hesaplanan bağ açılarının, literatürden alınan 3-aminobenzil alkol molekülünün deneysel değerlerine, MP2 metoduyla daha yakın sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir

#### 4.2. 3-Florobenzil Alkol Molekülü ve Konformasyonunun Titreşim Frekansları

3-Florobenzil alkol molekülünün Gaussian 09 ve Gauss View 05 paket programı ile 6-311G++(d,p), 6-311G(d,p), 6-31G(d,p) temel setleri sırası ile B3LYP, HF, MP2 metotları ile hesaplanan titreşim frekanslarının teorik değerleri Çizelge 4.3. ‘te gösterilmiştir. Bu titreşim frekanslarını karşılayan, teorik frekanslarla oldukça iyi uyum içerisinde olan deneysel IR titreşim frekansları da Çizelge 4.3. de verilmiştir.

Molekölün deneysel spektrumları  $550-4000\text{cm}^{-1}$  bölgesinde alınmıştır. Titreşim frekanslarının grafiklerinde elde edilen korelasyon değerleri karşılaştırıldığında HF metodunda elde edilen korelasyon değerini göz önüne alınarak, HF metodunda, DFT ve MP2 metotlarına göre deneysel ve teorik sonuçların daha iyi uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

Optimize yapıyı belirleyebilmek ve deneysel bulgularla kıyaslama yapabilmek için elde edilen teoriksel titreşim frekansları, DFT (B3LYP), HF ve MP2 metotları için hesaplanan değerler sırası ile 0,9668 (Sundaraganesan vd., 2010), 0,9532 (Swamathan vd., 2010) ve 0,9085 (Andrade vd., 2008) skala faktörleri ile çarpılarak elde edildi.

3-Florobenzil alkol molekölü  $C_1$  simetrisine sahiptir. Düzlemsel ve lineer olmayan bir moleküldür. Bu yüzden  $3N-6$  titreşim kipine sahip olacağından, toplam 42 titreşim moduna sahiptir.

Spektrumlarda gözlenen titreşim türlerinden bahsedilmek istenirse:

O-H gerilmesi normalde sekonder alkollerde,  $3670-3580\text{cm}^{-1}$  bölgesinde şiddetli ve keskin bir bant olarak gözlenmektedir (Socrates, 2001). Konformasyon I' de ise O-H gerilmesi  $3600\text{cm}^{-1}$ ' de şiddetli ve geniş bir bant olarak gözlenmektedir (Şekil 4.8). Aynı gerilme Konformasyon II' de aynı frekans da görülmektedir.

O-H düzlem içi bükülmesi  $1440-1260\text{cm}^{-1}$  bölgesinde şiddetli ve geniş bir bant olarak gözlemlenirken (Socrates, 2001), Konformasyon I' de  $1365\text{cm}^{-1}$ ' de görülmektedir. Aynı titreşim hareketi Konformasyon II' de de aynı bölgede görülmüştür.

O-H düzlem dışı bükülmesi  $720-300\text{cm}^{-1}$  bölgesinde zayıf şiddette görülmekteyken (Socrates, 2001), Konformasyon I' de  $992\text{cm}^{-1}$ ' de daha dar bir bantta görülmekte ve Konformasyon II' de de aynı bölgede görülmektedir.

C=C gerilmesi, normalde  $1600\text{ cm}^{-1}$ ' de şiddetli bir bant olarak bulunur (Socrates, 2001). Konformasyon I' de  $1591, 1523, 1488$  ve  $1303\text{ cm}^{-1}$ ' bölgelerinde görülmektedir. Konformasyon II' de de aynı bölgede bulunmaktadır.

C-H düzlem içi bükülmesi genelde  $1110\text{ cm}^{-1}$ ' de çok şiddetli bantlar olarak sergilenir (Socrates, 2001). Konformasyon I' de ise  $1135$  ve  $1079\text{ cm}^{-1}$ ' de şiddetli fakat dar birer bant olmak üzere iki mod görülmektedir. Konformasyon II' de de bu titreşimler aynı frekanslarda görülmektedir.

Genelde O-C gerilme titreşimi,  $900-800\text{ cm}^{-1}$ ' de orta şiddette oluşmakta (Socrates, 2001) iken Konformasyon I' de ise O-C gerilmesi  $1079$  ve  $1019\text{ cm}^{-1}$ ' de iki bant görülmektedir. Konformasyon II' de ise O-C gerilmesi sadece  $1019\text{ cm}^{-1}$ ' de tek bat görülmektedir.

C-F gerilmesi Konformasyon I' de  $915\text{ cm}^{-1}$ ' de dar bir bant olarak gözlenirken, Konformasyon II' de ise  $893\text{ cm}^{-1}$ ' de daha geniş birer bant olarak görülmektedir. C-F düzlem dışı bükülmesi ise Konformasyon I' de  $893, 595$  ve  $562\text{ cm}^{-1}$ ' de geniş birer bant olarak gözlenmektedir.

Çizelge 4.3. Konformasyon I' in deneysel ve hesaplanan titreşim frekansları

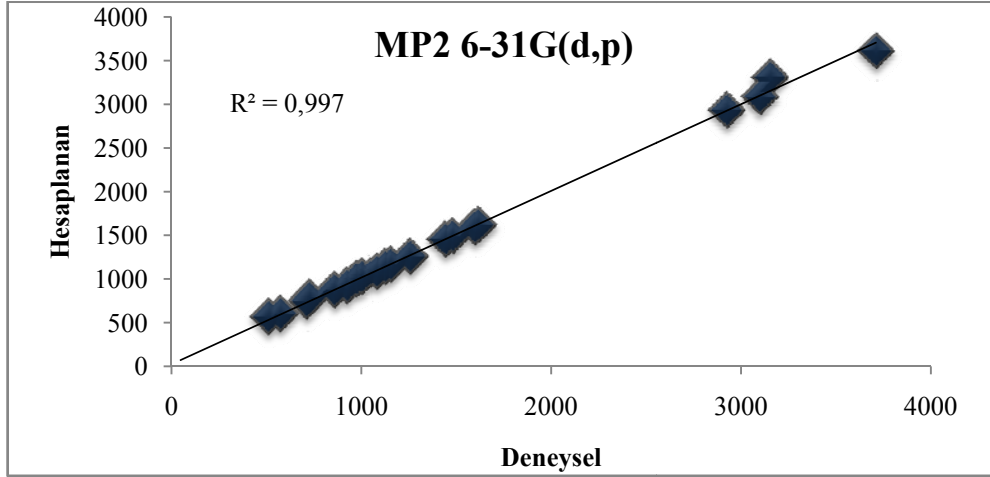
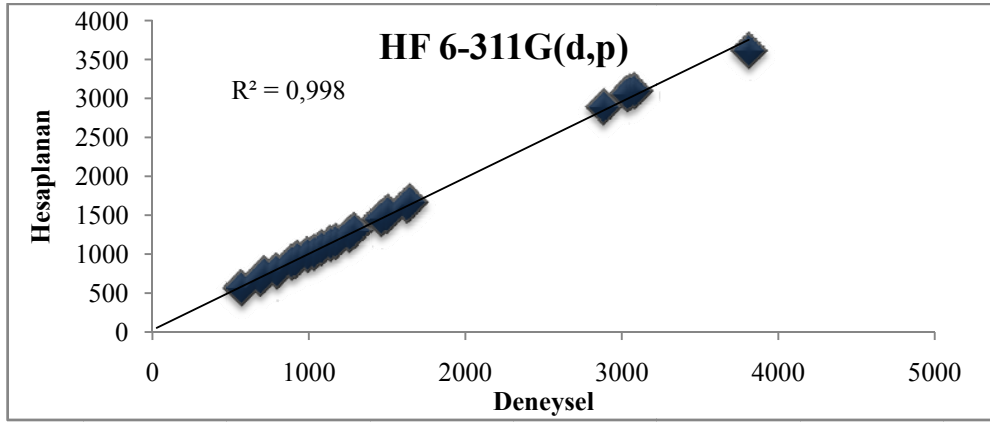
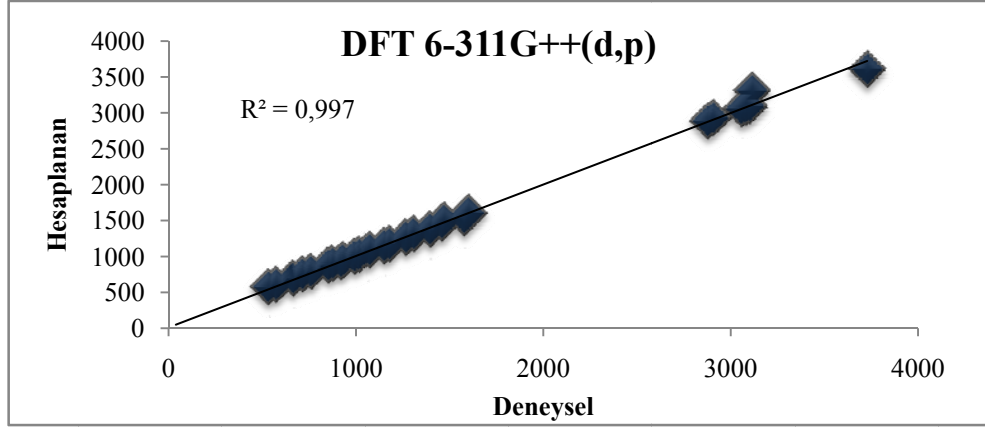
No	Grup	Konf. I Deneysel IR	Konf. I Teorik						PED [B3LYP 6-311G(d,p)]
			DFT		HF		MP2		
			6-311G++(d,p)		6-311G(d,p)		6-31G(d,p)		
		IR	I	IR	I	IR	I		
1	A	3600	3729	49,5	3811	82,0	3710	29,0	vOH(100)
2	A	3308	3113	2,6	3081	1,4	3152	1,2	vCH(100)
3	A	3086	3097	2,8	3054	6,7	3140	3,0	vCH(92)
4	A	3069	3076	12,6	3033	18,8	3119	12,4	vCH(98)
5	A	3047	3055	6,9	3010	10,5	3099	5,6	vCH(86)
6	A	2923	2906	34,7	2880	57,5	2970	47,2	vCH(92)
7	A	2877	2878	44,2	2857	52,4	2925	48,0	vCH(92)
8	A	1591	1599	32,4	1641	54,2	1615	21,4	vCC(58)+δHCC(13)
9	A	1523	1574	58,8	1620	67,7	1596	41,6	vCC(58)
10	A	1488	1468	23,9	1500	29,8	1500	2,1	vCC(10)+δCCC(13)+δHCC(41)
11	A	1450	1455	18,7	1492	14,3	1479	31,9	δHCH(74)
12	A	-	1428	43,9	1456	40,6	1440	43,4	vCC(30)+δHCC(23)
13	A	1365	1391	28,4	1439	64,0	1421	27,5	δHOC(14)+δHCO(27)+δHCH(10)+τHCOH(26)
14	A	1303	1303	2,1	1293	14,5	1402	16,7	vCC(72)+δHCC(17)
15	A	1252	1261	28,2	1266	64,5	1264	29,0	δHCC(54)
16	A	-	1225	29,0	1261	1,1	1253	32,8	vCC(26)+vFC(19)+δHCO(11)+τHCCC(10)
17	A	-	1217	24,9	1220	82,9	1220	4,9	δHCC(11)+δHCO(12)+τHCCC(14)+τHCOH(17)
18	A	1161	1173	41,7	1175	3,1	1191	52,2	δHOC(52)+δHCO(16)
19	A	1135	1145	7,0	1142	101,3	1151	8,1	vCC(14)+δHCC(61)
20	A	-	1104	84,3	1097	11,8	1122	64,7	vFC(12)+vCC(13)+δHCC(40)
21	A	1079	1068	1,9	1083	0,5	1077	5,9	vCC(25)+vOC(12)+δHCC(38)
22	A	1019	1019	63,9	1052	25,8	1040	41,0	vOC(71)
23	A	992	994	0,6	1036	0,7	1006	1,9	δHCO(16)+τHCCC(12)+τHCOH(17)+τOCCC(22)
24	A	-	983	0,0	994	0,0	979	0,3	vCC(35)+δCCC(52)
25	A	942	935	0,0	984	0,4	927	30,7	τHCCC(79)+τCCCC(17)
26	A	915	920	47,0	930	36,1	861	1,4	vCC(30)+vFC(19)+δCCC(10)
27	A	893	877	15,6	914	19,1	817	2,2	τHCCC(76)+γFCCC(10)
28	A	867	853	5,2	891	7,7	812	7,5	τHCCC(79)
29	A	779	760	53,9	794	69,2	730	64,7	τHCCC(69)
30	A	743	714	9,4	717	9,0	714	10,0	vCC(26)+δCCC(41)
31	A	683	663	15,4	687	13,2	575	6,5	τHCCC(21)+τCCCC(52)
32	A	595	573	6,6	567	9,1	512	0,5	δCCC(32)+δOCC(22)+τFCCC(10)
33	A	562	532	1,7	567	0,1	504	4,6	γFCCC(31)+γCCCC(11)
34	A	-	511	7,5	516	6,0	479	1,2	vFC(19)+δCCC(62)
35	A	-	435	3,3	450	2,4	430	1,3	τCCCC(36)+γCCCC(10)
36	A	-	433	0,9	438	1,7	411	1,8	δFCC(35)+δCCC(18)+τCCCC(10)
37	A	-	377	9,6	384	10,8	366	9,6	δCCC(18)+δFCC(29)+δOCC(23)
38	A	-	236	70,0	243	17,6	262	93,0	τHOCC(59)+τCCCC(24)
39	A	-	226	22,1	229	72,3	227	9,0	τHOCC(13)+τCCCC(53)+γFCCC(24)
40	A	-	197	24,7	188	1,8	210	19,7	δCCC(35)+τHOCC(11)
41	A	-	167	17,0	181	52,9	154	9,5	δCCC(18)+δOCC(11)+τCCCC(14)+γCCCC(25)
42	A	-	39	8,1	28	13,1	48	4,3	τHCCC(24)+τOCCC(57)+γCCCC(10)

Çizelge 4.3' de Konformasyon I için DFT (B3LYP), HF ve MP2 metotları ile hesaplanan teorik titreşim frekansları ve IR şiddetleri ile deneysel IR titreşim frekansları verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.5 ve 4.6 göz önüne alınarak, DFT metodundaki enerjinin daha düşük olması sebebiyle, PED değerleri alınırken DFT metodunda elde edilen temel durum titreşimleri baz alınmıştır.

Çizelge 4.4. Konformasyon II' nin hesaplanan ve deneysel titreşim frekansları

No	Grup	Konf. II Deneysel IR	Konf. II Teorik						PED [B3LYP 6-311G(d,p)]
			DFT 6-311G++(d,p)		HF 6-311G(d,p)		MP2 6-31G(d,p)		
			IR	I	IR	I	IR	I	
1	A	3600	3728	49,5	3811	81,1	3709	28,0	vOH(100)
2	A	3308	3107	1,9	3076	2,3	3145	2,6	vCH(90)
3	A	3086	3096	2,6	3053	6,8	3139	2,4	vCH(94)
4	A	3069	3074	1,4	3029	0,8	3118	1,3	vCH(100)
5	A	3047	3070	10,0	3027	17,1	3113	9,0	vCH(99)
6	A	2923	2904	34,8	2880	57,5	2969	47,5	vCH(94)
7	A	2877	2878	45,7	2856	54,7	2924	49,2	vCH(94)
8	A	1591	1600	39,3	1644	62,2	1616	23,4	vCC(58)
9	A	1523	1575	48,5	1619	54,9	1597	36,2	vCC(57)+δCCC(24)
10	A	1488	1470	40,3	1500	59,3	1499	0,8	vCC(26)+δHCC(10+14+23=47)
11	A	1450	1456	18,1	1494	12,0	1480	43,3	δHCH(73)
12	A	-	1428	44,9	1467	53,7	1446	55,1	vCC(10)+δHCC(14)+δCCC(13)+τHCOH(11)
13	A	1365	1385	9,9	1421	22,4	1412	8,0	δHOC(15)+δHCO(26)+δHCH(11)+τHCOH(19)
14	A	1303	1301	0,4	1297	8,7	1398	10,9	vCC(63)+δHCC(15)
15	A	1252	1273	5,1	1272	38,0	1273	4,5	δHCC(57)
16	A	-	1226	66,4	1262	1,0	1257	47,2	vFC(26)+vCC(11)
17	A	-	1223	1,8	1221	152,0	1221	3,1	δHCO(15)+τHCCC(27)+τHCOH(23)+τOCCC(11)
18	A	1161	1163	129,6	1180	59,3	1184	117,7	δHOC(57)+δHCO(13)
19	A	1135	1144	1,7	1142	0,1	1151	4,7	δHCC(72)
20	A	-	1109	2,4	1094	9,3	1128	6,7	vFC(14)+vCC(12)+δHCC(38)
21	A	1079	1062	5,9	1073	8,9	1070	7,9	vCC(17+14)+δHCC(38)
22	A	1019	1036	46,5	1065	13,0	1053	38,6	vOC(71)
23	A	992	994	1,6	1037	0,7	1004	4,8	δHCO(17)+τHCCC(29)+τHCOH(15)+γCCCC(14)
24	A	942	983	0,2	1005	0.5773	979	0,1	vCC(44)+δCCC(52)
25	A	915	953	0,4	984	0,3	910	26,2	τHCCC(70)+τCCCC(15)
26	A	893	897	52,6	919	2,3	872	0,2	vCC(31)+vFC(19)+δCCC(13)
27	A	867	880	1,4	910	38,9	829	0,5	τHCCC(85)
28	A	779	840	19,5	877	23,7	791	5,2	τHCCC(74)
29	A	743	769	54,9	802	69,3	736	73,1	τHCCC(81)
30	A	683	718	22,1	722	21,4	720	19,6	vCC(35)+vFC(10)+δCCC(29)
31	A	595	665	13,9	687	12,0	598	9,6	τHCCC(21)+τCCCC(63)
32	A	562	594	14,0	594	18,0	512	1,4	δCCC(25)+δOCC(28)
33	A	-	535	2,5	566	0,2	498	2,5	τCCCC(12)+γFCCC(36)+γCCCC(17)
34	A	-	504	3,6	509	3,1	482	1,8	vFC(13)+δCCC(65)
35	A	-	443	1,4	447	1,6	435	1,1	δCCC(30)+δFCC(31)
36	A	-	432	3,5	446	3,8	408	10925,0	τHCCC(18)+τCCCC(44)+γCCCC(12)
37	A	-	340	2,4	344	1,9	335	3,9	vCC(12)+δFCC(35)+δOCC(24)
38	A	-	235	40,8	246	5,9	265	91,4	τHOCC(35)+τCCCC(39)
39	A	-	232	50,0	233	84,1	228	8,8	τHOCC(32)+τCCCC(35)+γFCCC(18)
40	A	-	205	18,3	204	6,2	219	19,1	δCCC(53)+δOCC(11)+τHOCC(12)
41	A	-	169	27,8	176	51,3	161	14,5	τCCCC(18)+γCCCC(42)
42	A	-	32	9,7	26	14,5	44	4,8	τHCCC(18)+τOCCC(71)

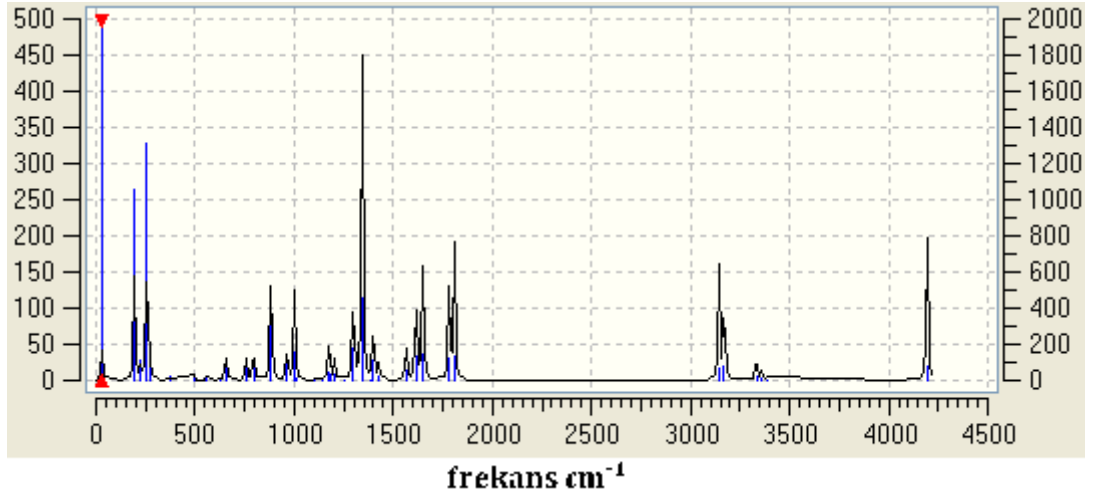
Çizelge 4.4' de Konformasyon II için DFT (B3LYP), HF ve MP2 metotları ile elde edilen titreşim frekansları ve IR şiddetleri ile deneysel IR titreşim frekansları verilmiştir. Ayrıca Konformasyon II için de PED hesaplamaları yapılmıştır.



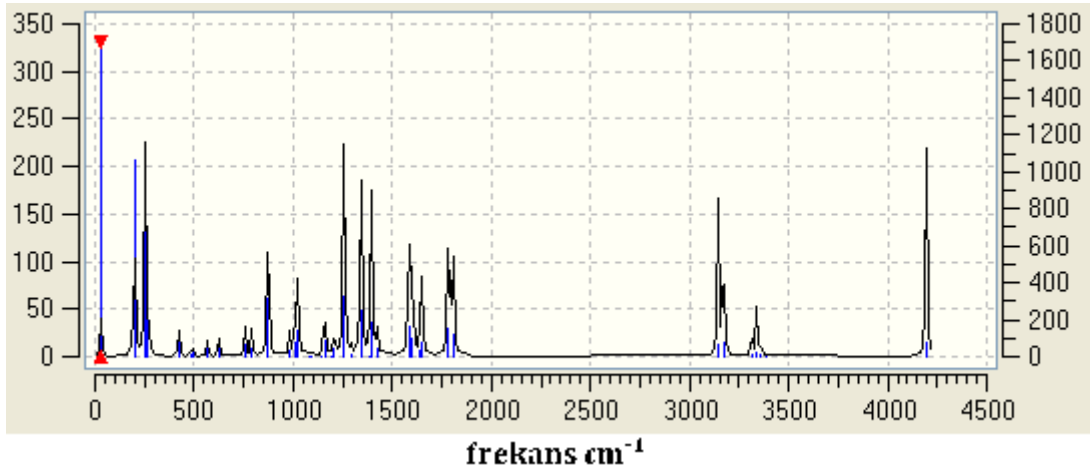
Şekil 4.1. 3-Florobenzil Alkol molekülünün hesaplanan titreşim frekanslarının korelasyon grafikleri

Şekil 4.1’ de 3-florobenzil alkol molekülünün titreşim frekanslarının grafiklerinde elde edilen korelasyon değerleri verilmiştir. Bu grafikleri göz önünde bulundurarak, HF metoduyla elde edilen teorik titreşim frekanslarının deneysel sonuçlara daha yakın olduğu anlaşılmaktadır.

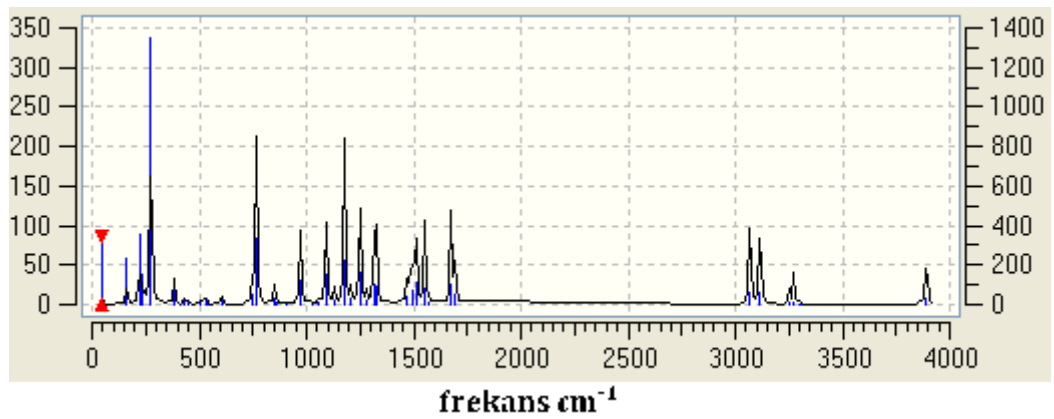




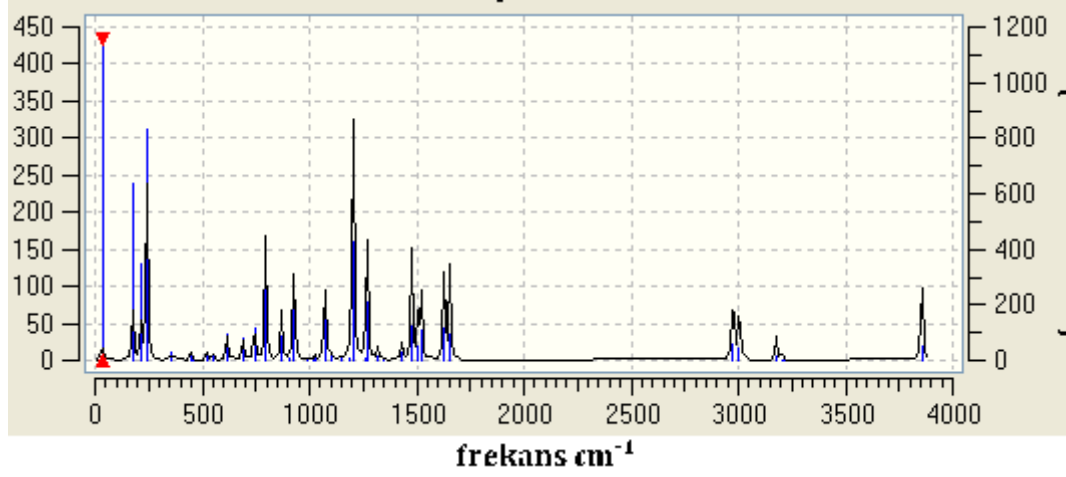
Şekil 4.2. Konformasyon I' in DFT (B3LYP) 6-311G++(d,p) teorik IR spektrumu



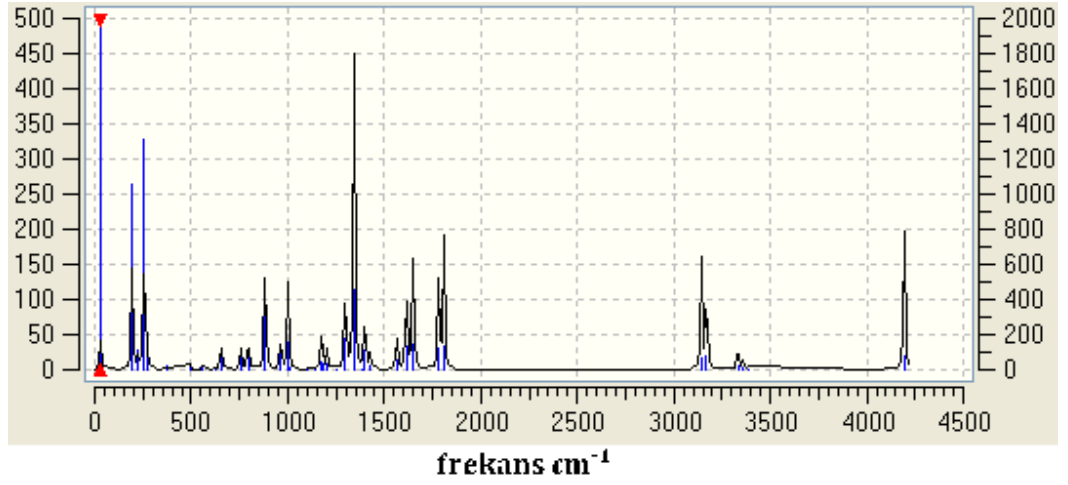
Şekil 4.3. Konformasyon I' in HF 6-311G(d,p) teorik IR spektrumu



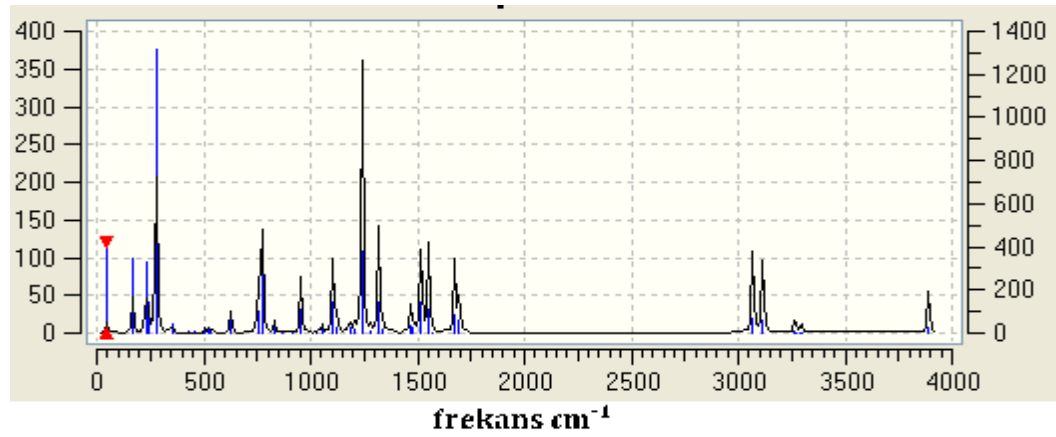
Şekil 4.4. Konformasyon I' in MP2 6-31G(d,p) teorik IR spektrumu



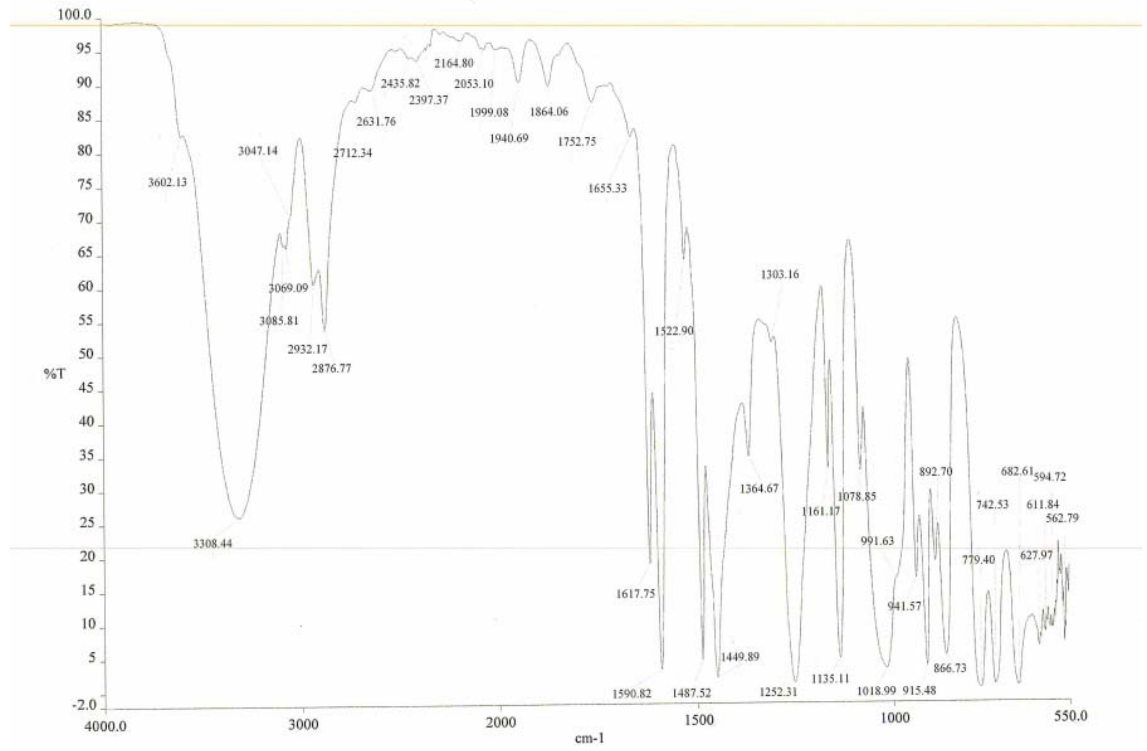
Şekil 4.5. Konformasyon II' nin DFT (B3LYP) 6-311G++(d,p) teorik IR spektrumu



Şekil 4.6. Konformasyon II' nin HF 6-311G (d,p) Teorik IR spektrumu



Şekil 4.7. Konformasyon II' nin MP2 6-31G(d,p) teorik IR spektrumu



Şekil 4.8. 3-FBA' nın deneysel IR spektrumları

Çizelge 4.5. Konformasyon I' in enerjileri ve dipol momentleri

Konformasyon I	B3LYP [6-311G++(d,p)]	HF [6-311G(d,p)]	MP2 [6-31G(d,p)]
Elektronik enerjisi (Hartree/particle)	-446,14363988	-443,55056331	-444,72708057
Dipol moment (Debye)	3,4761	3,5802	3,5043

Çizelge 4.6. Konformasyon II' nin enerjileri ve dipol momentleri

Konformasyon II	B3LYP [6-311G++(d,p)]	HF [6-311G(d,p)]	MP2 [6-31G(d,p)]
Elektronik enerjisi (Hartree/particle)	-446,14337474	-443,55056331	-444,72685957
Dipol moment (Debye)	2,3615	3,5802	2,5652

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6' ya bakılarak, 3-FBA' nın (Konformasyon I) enerjisinin Konformasyon II' ye göre daha düşük olduğu görülmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde yapı ve buna bağlı yapı parametrelerinin Ab-initio yöntemleri ile kuantum mekaniksel temellere dayanarak hesaplanabilirliği sonuçlarla desteklenmiştir.

Bu çalışma ile 3-florobenzil alkol molekülü, HF, DFT ve MP2 metotları ile teoriksel olarak literatürde ilk kez çalışılmıştır.

Molekül yapısının belirlenmesi Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyon Teoremi ve MP2 yöntemleri ile sağlanmış ve öncelikle de bu yöntemler hakkında önemli noktalara değinilmiştir. Sıvı 3-florobenzil alkol molekülü, Sigma Aldrich Chemical Company' den satın alınmış, bu molekülün IR (Kızılaltı) spektrumları deneysel olarak ilk defa bu çalışmada elde edilmiştir. Molekülün teorik IR spektrumlarının deneyseli ile oldukça yakın olduğu gözlenmiştir.

6-311++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31G(d,p) temel setleri sırası ile B3LYP, HF ve MP2 metotları kullanılarak 3-florobenzil alkol molekülü ve konformasyonunun taban durum geometrisi elde edilmiştir. Titreşimsel frekanslar yapı parametreleri bu metotlarla hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Gaussian 09 paket programı ile kişisel bilgisayarda yapılmıştır. Daha sonra elde edilen bu teorik sonuçlar benzer çalışmalardan alınan uygun biçimli skala faktörleri ile çarpılarak deneysel sonuçlarla kıyaslama yapılmıştır.

B3LYP 6-311G++(d,p), HF 6-311G(d,p) ve MP2 6-31G(d,P) seviyesinde hesaplanan frekanslar sırası ile 0,9668, 0,9085 ve 0,9532 skala faktörleri ile çarpılmıştır. Hesaplanan titreşim frekansları ile deneyseller için korelasyon grafikleri çizilerek karşılaştırmalar yapılmış ve elde edilen korelasyon değerlerinden, teorik ve deneysel sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.

Hesaplanan ve deneysel korelasyonlar DFT metotları için 0,9668' den büyük, HF metotları için 0,9085' den büyük ve MP2 metodu için 0,9532' den büyük olarak bulunmuştur.

Aynı metot ve seviyelerde Konformasyon II için bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır ve ayrıca bu değerler literatürdeki benzer bir çalışmadan molekülün yapısına uygun olan bir molekülün deneysel parametreleri ile kıyaslama yapılmıştır. Bu veriler göz önünde bulundurularak deneysel ve teorik parametrelerin yeterli derecede uyum içerisinde olduğu görölmüştür.

## 6. KAYNAKLAR

- Andrade, S., Gonçalves, L.C.S., Jorge, F.E., 2008. Scalling factors for fundamental vibrational frequencies and zero-point energies obtained from HF, MP2, and DFT/DZP and TZP harmonic frequencies. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 864, 20-25.
- Aytekin, T. M., 1999. Hofmann-Danon-Tipi Klatların Infrared Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi. *Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 83s., Eskişehir.
- Balkan, R., 2006. Bentonit, Kaolin ve Sepiyolitın Bazı Organik Molekülleri Absorblanmasının Infrared İncelemeleri. *Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 73s., Eskişehir.
- Blackledge, C. A., Nicholson, J. K., Wilson, I. D., 2003. An NMR study of the metabol,c fate of 2-, 3- and 4-fluorobenzyl alcohols in the rat Detection of N-acetylcysteinyl conjugates as minor metabolites in urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32, 133-140.
- Cramer, J. C., 2004. *Computational Chemistry Second Edition Theories and Models*. John Wiley&Sons Ltd., 0470091819, 581. England.
- Çınar, Z., 1994. *Kuantum Kimyası. Çağlayan Kitabevi*, 100156100499, İstanbul.
- Çömez, İ., 2007. ABO<sub>3</sub> Tipi Perovsekite Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 70s. Adana.
- Diñç, A., 2006. Spiro Fosfozen Molekülünün Geometrik Yapısının ve Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak İncelenmesi. *Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 75s. Sakarya.
- Diñçer, S., 2006. Normal Kooordinat Analiziyle Piridin ve Bazı Türevlerinin Titreşim Frekanslarının Saptanması. *Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*. 71s. Eskişehir.
- Eisberg, E. ve Resnick, R., 1974. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. John Wiley&Sons Ltd., 047187374, 864.
- Fessenden J. R., Fessenden, S. J., Louge, W. M., 2001. *Organik Kimya. Güneş Kitabevi, ISBN8531018, 1170*. Ankara.
- Gören, Y., 2009. Fenazopridin Molekülünğn Konformasyon Analizi ve Ab initio DFT yöntemleri titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi. *İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 105s. İstanbul.
- Ildız, Ö. G., 2008. Sülfon ve Sülfonamid Gruplu Moleküllerin Konformasyonlarının ve Titreşim Enerjilerinin Kuantum Kimyasal Yöntemleriyle İncelenmesi. *İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi*, 166s. İstanbul.
- Jensen, F., 1999. *Introducation to Computational Chemistry*. John Wiley&Sons Ltd., 0471985055, 422s. England.
- Kabasakaloğlu, M., 2006. *Kuantum Kimyasına Giriş*. ISBN 9789755560588, 243. Ankara.

- Kara, Ü., 2010. Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metodlarıyla 2-,3- 4-Hidroksiasetofenon Moleküllerinin Titreşimsel Analizleri ve Optimize Yapıları. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 73s., Isparta.
- Kaya, C., 2009. İnorganik Kimya 1. Palme Yayıncılık, ISBN 9944341608, 404. Ankara.
- Kecel, S., 2009. Pro-Tyr, Glu-asn ve Ala-Gln Dipeptidlerinin Konformasyon Analizi ve Ab initio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, 184s, İstanbul.
- Köksal, F. ve Köseoğlu, R., 2010. Spektroskopi ve Lazerlere Giriş. Nobel Dağıtım, ISBN 9786053952473, 310. Ankara.
- Kutlu, N., 2007. 4-Amino-1H-Benzo[4,5]İmidazo[1,2- $\alpha$ ]Pirimidin-2-One Bileşiğinin Koordinasyon Modları ve Titreşim Frekanslarının Gaussian 03 ile İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 65s., Isparta.
- Lewars, G. E., 2003. Computational Chemistry. Kluwer Academic Publishers, ISBN 9789048138609, 664. New York.
- Mortimer, C. E., 2004. Modern Üniversite Kimyası. Çağlayan Kitabevi, ISBN 9754360456, 522. İstanbul.
- Nazlıcan, Z., 2009. Titanyum-Bor Bileşiklerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 59s., Ankara.
- Özdemir, M., 2007. Benzen Sülfonik asit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metoduyla Hesaplanması. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 77s., Ankara.
- Parlak, C., 2004. Hofmann-T<sub>d</sub> Tipi Kratların İnfra-red Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi. Dumlupınar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 64s., Kütahya.
- Rani U., Msc, Phil M., Oturak H., D P., Sudha S., Sundaraganesan N., 2010. Molecular structure, Harmonic and anharmonic frequency calculations of 2, 4-dichloropyrimidine and 4, 6-dichloropyrimidine by HF and density functional methods. Spectrochimica Acta Part A, 78, 1467-1475.
- Sarıkaya, Y., 2004. Fiziko Kimya. Gazi Kitabevi, ISBN 9789757313113, 1151. Ankara.
- Socrates, G., 2001. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. John Wiley&Sons, ISBN 0471852988, 327. England.
- Sundaraganesan, N., Anand, B., Jian, F. F., Zhao, P., 2006. FT-Raman and FT-IR spectra ab initio and density functional studies of 3,4-dichlorobenzyl alcohol. Spectrochimica Acta Part A, 65, 826-832.
- Sundaraganesan, N., Anand B., Meganathan C., Joshua B.D., Saleem H., 2007. Vibrational spectra and assignments of 3-aminobenzyl alcohol by ab initio Hartree-Fock and density functional method. Spectrochimica Acta Part A, 69, 198-204.
- Swaminathan, J., Ramalingam, M., Sethuraman, V., Sundaraganesan, N., 2010. FT-IR, FT-Raman, ab initio and DFT structural and vibrational frequency

analysis of 6-aminopenicillanic acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 183-190.

Şapçı, S. G., 1992. N,N Dimetil Asetamid Tedrasiyanonikel Komplekslerinin IR Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 61s., Eskişehir.

Ursalaeş, T. N., The Ursaleş A., Dumitrescu I.S., Stability of Some Chemical Systems Established by Ami Semiempirical Method.

Young, C. D., Wiley, J., 2001. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problem. John Wiley&Sons, ISBN 9780471333685, 408.



## ÖZGEÇMİŞ



Adı, Soyadı : Elif KAYNAKER  
Doğum Yeri ve Yılı : 1984  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İzmir Kız Lisesi (1999-2002)  
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat  
Fakültesi Fizik Bölümü (2004-2008)  
: Siauliu Universitetas (2007-Güz)  
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri  
Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı (2008- )

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

### Yayınları (SCI ve makaleler):

- 1) Kaynaker, E., Durmuş, H., Açıköz, D., Kara, Ü., Poster Sunumu. 'Nuclear Magnetic Resonance (NMR)'. Balkan Fizik Topluluğu 6. Uluslar arası Öğrenci Konferansı, Ağustos 2008, BODRUM.