

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞRUSAL OLMAYAN XY_2 , PLANAR XY_3 VE TETRAHEDRAL XY_4
TÜRÜ MOLEKÜLLERİN GF MATRİS METODU İLE
KUVVET SABİTLERİNİN HESAPLANMASI**

Danışman: Doç. Dr. Fatih UCUN

VESİLE GÜÇLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2004**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar.....	2
1.2. İç Koordinatlar	9
1.3. GF Matris Metodunun Prensipleri.....	12
2. MATERYAL VE METOT	14
2.1. Teorik Hesaplar.....	14
2.1.1. Doğrusal Olmayan XY_2 Türü Moleküller.....	14
2.1.1a. Simetri Özelliklerinin Kullanımı.....	18
2.1.2. Planar XY_3 Türü Moleküller.....	23
2.1.3. Tetrahedral XY_4 Türü Moleküller.....	28
3. BULGULAR VE SONUÇ.....	34
3.1. Doğrusal Olmayan XY_2 Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri.....	34
3.2. Planar XY_3 ve Tetrahedral XY_4 Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri.....	36
4. TARTIŞMA.....	40
5. KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	43
EKLER.....	44
EK – 1.....	44
EK – 2.....	45
EK – 3.....	46

ÖZET

Bu çalışmada GF matris metodu ile iç koordinatlarda doğrusal olmayan XY_2 , planar XY_3 ve tetrahedral XY_4 moleküllerinin titreşim frekanslarından yararlanılarak kuvvet sabitleri hesaplandı. Matris çözümü Newton-Raphson metoduna göre hazırlanmış bir bilgisayar programıyla yapıldı ve sonuçlar tablolar halinde listelendi.

XY_2 türü bazı moleküller için bulunan katı, sıvı ve gaz fazdaki kuvvet sabitleri birbirleriyle karşılaştırıldı ve daha yoğun fazın daha düşük frekansa ve böylece daha düşük kuvvet sabitine sahip olduğu görüldü. Ayrıca aynı Y atomuna sahip tetrahedral XY_4 türü moleküller için, merkezi X atomunun kütlesiyle kuvvet sabitlerinin azaldığı görüldü ve bu azalma, molekülün yavaşlamasına atfedildi.

ANAHTAR KELİMELELER: GF Matris Metodu, Kuvvet Sabitleri, XY_2 Türü Moleküller, XY_3 Türü Moleküller, XY_4 Türü Moleküller

ABSTRACT

In this study the force constants of the internal coordinates of non-linear XY_2 , planar XY_3 and tetrahedral XY_4 molecules were calculated by using the GF matrix method. The matrix solution was carried out by means a computer program built relative to the Newton-Raphson method and the calculations were listed in tables. For some XY_2 molecules the force constants in the gas-liquid and solid-phase were found and compared with each others, and it was seen that the force constants for more condensed phase are lower as in an agreement with having its lower frequency. In addition for tetrahedral XY_4 molecules having same Y atom it was found that the force constants decrease with the increasing mass of centre X atom and these were attributed to the slowing of the molecule with the increasing mass of centre X atom.

KEY WORDS : GF Matrix Method, Force Constants, XY_2 Molecules, XY_3 Molecules, XY_4 Molecules

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde ve karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yön gösterici olan, çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Fatih Ucu'na, yine çalışmam boyunca hep yanımda olan, desteklerini arkamda hissettiğim Aileme teşekkür ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

28.11.2004
Vesile GÜÇLÜ

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Doğrusal AB ₂ Molekülü.....	6
Şekil 1.2. Doğrusal AB ₂ Molekülünün Titreşim Kipleri.....	9
Şekil 1.3. Farklı Moleküller için İç Koordinatlar.....	11
Şekil 2.1. Doğrusal Olmayan XY ₂ Türü Moleküller için İç Koordinatlar.....	14
Şekil 2.2. XY ₂ Molekülündeki Birim Vektörler.....	16
Şekil 2.3. Planar XY ₃ Türü Moleküllerin Titreşim Kipleri.....	23
Şekil 2.4. Planar XY ₃ Türü Moleküller için İç Koordinatlar.....	23
Şekil 2.5. Tetrahedral XY ₄ Türü Moleküllerin Titreşim Kipleri...	28
Şekil 2.6. Tetrahedral XY ₄ Türü Moleküller için İç Koordinatlar..	28
Şekil 3.1. Aynı Y Atomuna Sahip Tetrahedral XY ₄ Moleküllerinin Bağ Gerilme Kuvvet Sabitleri ile X Atom Kütlesinin Değişimleri.....	39

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Planar XY_3 Türü Moleküllerin G Matris Elemanları.....	25
Tablo 2.2. Tetrahedral XY_4 Türü Moleküllerin G Matris Elemanları.....	31
Tablo 3.1. Gaz Fazında Doğrusal Olmayan XY_2 Türü Moleküller için Bağ Uzunlukları, Bağ Açılıarı, Kuvvet Sabitleri.....	35
Tablo 3.2. Katı ve Sıvı Fazdaki Bazı XY_2 Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri.....	35
Tablo 3.3. Planar XY_3 Türü Molekülleri için Bağ Uzunlukları ve Kuvvet Sabitleri.....	38
Tablo 3.4. Tetrahedral XY_4 Türü Molekülleri için Bağ Uzunlukları ve Kuvvet Sabitleri.....	38

1.GİRİŞ

Moleküllerin titreşim analizleri, pek çok bilim adamının çalışma alanına girmiştir. Basit yapıdaki moleküllerin titreşimleri kolayca analiz edilebilirler. Fakat molekül yapıları farklılaştıkça ve molekül büyüdükçe bu analizler karmaşık hale gelir. Bu bakımdan GF matris metodu moleküllerin titreşim analizlerinde son derece önemlidir.

GF matris metodu ile moleküllerin normal titreşim analizleri teorisi pek çok yazar tarafından verildi (Wilson, 1939; Wilson, 1940; Wilson ve Decius, 1955; Nakamoto, 1970; Nour vd., 1986) ve bazı yazarlar tarafından bu metot, oktahedral MX_6 türü moleküllere uygulanarak kuvvet sabitleri hesaplandı (Hanh ve Hebisch,1991).

Bu çalışmada ise yine GF matris metodu ile doğrusal olmayan XY_2 , planar XY_3 ve tetrahedral XY_4 türü moleküllerin kuvvet sabitleri, matris çözümünün basic dilinde Newton-Raphson metoduna (Bostock ve Chandler, 1994) göre hazırlanmış bir bilgisayar programıyla yapılarak bulundu. XY_2 türü bazı moleküller için katı, sıvı ve gaz fazdaki kuvvet sabitleri bulunarak birbirleriyle karşılaştırıldı. Ayrıca aynı Y atomuna sahip tetrahedral XY_4 türü moleküller için merkezi X atomunun kütesinin artmasıyla kuvvet sabitlerinin azaldığı görüldü ve sonuçlar yorumlandı.

1.1. Normal Titreşimler ve Normal Koordinatlar

İki atomlu molekülde çekirdeklerin titreşimi, sadece iki çekirdek arasındaki bağ çizgisi boyunca meydana gelir. Çok atomlu molekülde ise durum daha karmaşıktır. Çünkü tüm çekirdekler kendi harmonik titreşimlerini icra ederler. Molekülün bu, hayli karmaşık titreşimlerinden herhangi biri, normal titreşimlerin sayısının üst üste binmesi gibi tanımlanabilir.

Her çekirdeğe eşit uzaklıktaki bir dik kartezyen koordinat sistemini ele alalım. N-atomlu molekülün kinetik enerjisi;

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta X_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta Y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta Z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

şeklindedir. Eğer aşağıdaki genelleştirilmiş koordinatlar kullanılırsa;

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \dots \dots \quad (1.2)$$

kinetik enerji daha basit olarak;

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (1.3)$$

şeklinde yazılabilir. Tüm koordinatlar ele alındığında molekülün potansiyel enerjisi çok karmaşıktır. Yer değiştirmelerin küçük değerleri için, potansiyel enerji Taylor serisine açılırsa;

$$V = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_o + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o q_i + 1/2 \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (1.4)$$

olur. Burada eşitlikler, $q_i = 0$ denge durumuna göre değerlendirilirler. Eğer potansiyel enerji $q_i = 0$ 'a göre düşünülürse V_o sabit terim sıfır olarak alınabilir.

Aynı zamanda bu durumda V minimum olduğundan $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_o$ terimleri de sıfır olur.

Böylece potansiyel enerji, daha yüksek dereceli terimler ihmal edilerek;

$$V = 1/2 \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j = 1/2 \sum_{i,j}^{3N} b_{ij} q_i q_j \quad (1.5)$$

şeklinde bulunur. Eğer Denk. 1.5. 'deki potansiyel enerji hiç çapraz çarpım (yani $q_i \cdot q_j$ gibi) içermeseydi, problem direkt olarak aşağıdaki Newton denklemi ile çözülebilirdi.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad i = 1,2,3,\dots,3N \quad (1.6)$$

Denk. 1.3 ve 1.5, Denk 1.6 'da yazılıp gerekli işlemler yapılırsa;

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0 \quad j = 1,2,3,\dots,3N \quad (1.7)$$

olur. Eğer $i \neq j$ için $b_{ij} = 0$ alınırsa denklem;

$$\ddot{q}_i + b_{ii} q_i = 0 \quad (1.8)$$

olur ve çözümü;

$$q_i = q_i^o \sin(\sqrt{b_{ii}} t + \delta_i) \quad (1.9)$$

şeklindedir. Burada q_i^o ve δ_i sırasıyla genlik ve faz sabitleridir. Fakat potansiyel enerji ifadesindeki (Denk 1.5) çapraz çarpım nedeniyle bu durum, uygulanamaz. Bunu ortadan kaldırmak için q_i koordinatları, yeni Q_i koordinat setlerine dönüştürülmelidir. Bu dönüşümler ;

$$q_i = \sum_j B_{ij} Q_j$$

$$\begin{aligned}
q_2 &= \sum_i B_{2i} Q_i \\
&\vdots \\
q_K &= \sum_i B_{Ki} Q_i
\end{aligned} \tag{1.10}$$

şeklinde yazılabilir. İşte buradaki Q_i sistemin normal koordinatları olarak adlandırılır. B_{Ki} katsayılarının uygun seçimleriyle, potansiyel ve kinetik enerjiler;

$$T = 1/2 \sum_i \dot{Q}_i^2 \tag{1.11}$$

$$V = 1/2 \sum_i \lambda_i Q_i^2 \tag{1.12}$$

olarak çapraz terim içermeyecek şekilde yazılabilir. Eğer Denk.1.11 ve 1.12, Newton eşitliğinde (Denk. 1.6) yazılırsa;

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \tag{1.13}$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin çözümü;

$$Q_i = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \tag{1.14}$$

ifadesini verir. Ve buradan frekans;

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \tag{1.15}$$

şeklindedir. Böyle titreşimlere normal titreşim denir.

N atomlu molekül için genellikle normal titreşim sayısı $3N-6$ 'dır. Burada $3N-6$, molekülün $3N$ tane serbestlik derecesinden 3 tane dönme ve 3 tane öteleme kiplerinin çıkarılmasıyla bulunur. Doğrusal moleküller için bu değer, 3 tane öteleme 2 tane dönme kiplerinin çıkarılmasıyla $3N-5$ olur. Bu nedenle moleküler titreşimin genel şekli, Denk 1.14'de verilen $3N-6$ (veya $3N-5$) normal titreşimin üst üste gelmesidir.

Normal titreşimin fiziksel anlamı aşağıdaki yol ile gösterilebilir. Denk. 1.10 'da görüldüğü gibi orjinal yer değiştirme koordinatları, normal koordinatlarla ilişkilidir. Normal titreşimlerin her biri birbirinden bağımsız olduklarından inceleme bir tek normal titreşimin olduğu özel bir duruma ($Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 = Q_3^0 = \dots = 0$) indirgenebilir. Denk 1.10 ve 1.14 'den;

$$\begin{aligned} q_K &= B_{Ki} Q_i = B_{Ki} Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \\ &= A_{Ki} \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \end{aligned} \quad (1.16)$$

yazılır. Bu ilişki tüm K ' ları içine alır. Yukarıdaki denklemden normal titreşimde tüm çekirdeklerin aynı frekans ve fazda hareket ettikleri söylenebilir. Bu, herhangi bir diğer normal titreşim için de doğrudur. Denk 1.16 daha genel bir ifade ile yazılırsa;

$$q_K = A_K \sin(\sqrt{\lambda} t + \delta) \quad (1.17)$$

olur. Denk 1.17 ile Denk 1.7 birleştirilirse;

$$-\lambda_K A_K + \sum_j b_{Kj} A_j = 0 \quad (1.18)$$

elde edilir. Bu, A 'ya göre birinci mertebeden denklemler sistemidir. A 'nın sıfır olmadığı tüm durumlar için;

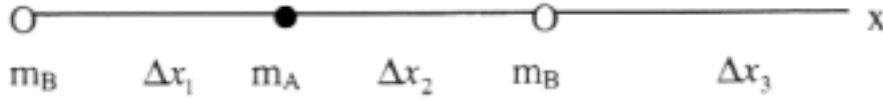
$$\begin{vmatrix} b_{11} - \lambda & b_{12} & b_{13} \cdots \\ b_{21} & b_{22} - \lambda & b_{23} \cdots \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} - \lambda \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0 \quad (1.19)$$

dır. Bu seküler denklemin mertebesi $3N$ 'dir. Bu denklemin köklerinden birinin, örneğin λ_1 , Denk 1.19 'dan bulunduğunu farz edelim. Eğer bu ifadeyi Denk 1.18 'de yerine yazarsak, tüm çekirdekler için A_{K1}, A_{K2}, \dots ler elde edilir. Denk 1.19 'un

tüm kökleri için bu işlem yapılabilir. Böylece en genel çözüm tüm normal titreşimlerin bir üst üste binmesi ;

$$q_K = \sum_i B_{Ki} Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (1.20)$$

şeklindedir (Nakamoto, 1970). Bunun daha kolay anlaşılabilmesi için AB_2 gibi basit, doğrusal üç atomlu bir molekülü inceleyelim;



Şekil 1.1. Doğrusal AB_2 Molekülü

Her bir atomunun kütlesi ve yer değiştirmesi yukarıda gösterilen molekül için, potansiyel enerjisi;

$$V = \frac{1}{2} k [(\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 + (\Delta x_2 - \Delta x_3)^2]$$

şeklinde elde edilir. Kuvvet sabitleri matrisi;

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right)_0$$

dır. Buradan;

$$k_{ij} = \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

bulunur. Genelleştirilmiş koordinatlarda çalışırsak yeni kuvvet sabitleri matrisimiz ;

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) = (m_i m_j)^{-1/2} k_{ij}$$

dir. Buradan;

$$K_{ij} = \begin{pmatrix} k/m_B & -k/(m_A m_B)^{1/2} & 0 \\ -k/(m_A m_B)^{1/2} & 2k/m_A & -k/(m_A m_B)^{1/2} \\ 0 & -k/(m_A m_B)^{1/2} & k/m_B \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

bulunur. Burada, bu matrisi köşegen yapan koordinatların bir lineer kombinasyonunu arıyoruz. Bu, aşağıdaki seküler denklemin özdeğerlerinin bulunmasını gerektirir.

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m_B} - \lambda & -k/(m_A m_B)^{1/2} & 0 \\ -k/(m_A m_B)^{1/2} & \frac{2k}{m_A} - \lambda & -k/(m_A m_B)^{1/2} \\ 0 & -k/(m_A m_B)^{1/2} & \frac{k}{m_B} - \lambda \end{vmatrix} = |K - \lambda E| = 0 \quad (1.23)$$

Burada E birim matristir. Bu kübik denklemin kökleri;

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = \frac{k}{m_B}, \quad \lambda_3 = \frac{k}{\mu}$$

olarak bulunur. Burada μ , indirgenmiş kütlelerdir ve;

$$\mu = \frac{m_A m_B}{2m_B + m_A} \quad (1.24)$$

dir. Açıkça görülmektedir ki λ_i 'ler atomların kütlelerine bağlıdır. Bundan dolayı normal titreşim frekansları da atomların kütlelerine bağlıdır. K'nın özvektörleri olan Q_i 'ler yani normal koordinatlar, Q_ℓ olarak tanımlanırsa:

$$Q_\ell = \sum_i c_{i\ell} q_i \quad (1.25)$$

ifadesi ile belirlenir. Ve aşağıdaki denklemin çözümü ile bulunur.

$$\sum_j (K_{ij} - \lambda_\ell \delta_{ij}) c_{j\ell} = 0$$

($\ell = 1, 2, 3$ sırasıyla değerler alır). En basit örnek $\lambda_1 = 0$ 'a bağlı Q_1 koordinatının bulunmasıdır.

$$\sum_j (K_{ij} c_{j\ell}) = 0$$

ifadesinden ($\ell=1$) durumuna göre ;

$$K_{11}c_{11} + K_{12}c_{21} + K_{13}c_{31} = 0 \quad (i=1)$$

$$K_{21}c_{11} + K_{22}c_{21} + K_{23}c_{31} = 0 \quad (i=2)$$

$$K_{31}c_{11} + K_{32}c_{21} + K_{33}c_{31} = 0 \quad (i=3)$$

denklemleri yazılır. K_{ij} 'ler Denk.1.22 'de verilmişti. Bu değerlerin yukarıdaki denklemlerde yerlerine yazılmasıyla;

$$c_{11} = c_{21} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} \quad c_{31} = c_{23} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2}$$

bulunur. Aynı zamanda $c_{11}^2 + c_{21}^2 + c_{31}^2 = 1$ olan normalizasyon koşulu sağlanacağından;

$$c_{11} = c_{31} = \frac{m_B}{(2m_B + m_A)^{1/2}} \quad c_{21} = \frac{m_A}{(2m_B + m_A)^{1/2}}$$

olur. Eğer molekülün toplam kütlesi M ile gösterilirse (burada $M=2m_B+m_A$ 'dır) , Q_1 koordinatı ($\ell=1$ değeri için) ;

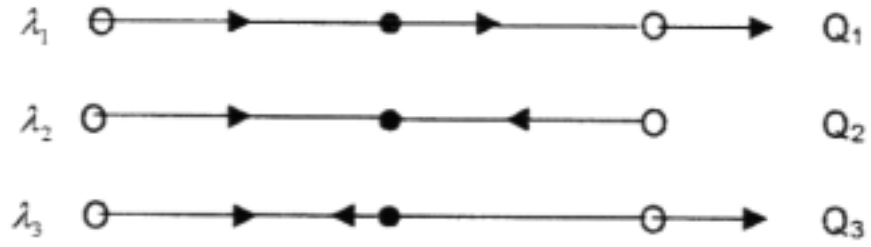
$$Q_1 = \frac{1}{M^{1/2}} (m_B^{1/2} q_1 + m_A^{1/2} q_2 + m_B^{1/2} q_3) \quad (1.26)$$

şeklinde bulunur. λ_2 ve λ_3 'e bağlı Q_2 ve Q_3 normal koordinatları da aynı yolla;

$$Q_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (q_1 - q_3)$$

$$Q_3 = (2M)^{-1/2} (m_A^{1/2} q_1 - 2m_B^{1/2} q_2 + m_A^{1/2} q_3) \quad (1.27)$$

şeklinde bulunmuş olur. Bunları şekil üzerinde gösterecek olursak Şekil 1.2 'deki gibidir (Atkins, 1983).



Şekil 1.2. Doğrusal AB₂ Molekülünün Titreşim Kipleri

1.2. İç Koordinatlar

Daha önce potansiyel ve kinetik enerji dik kartezyen koordinatlarda ifade edilmişti. Eğer bu enerjiler iç koordinatlarda ifade edilirlse ilgili kuvvet sabitleri dik kartezyen koordinat sisteminde belirtilenlerden daha açık fiziksel anlam taşırlar. İç koordinatlardaki kuvvet sabitleri, bağ gerilmeleri ve açı bozulmalarının karakteristiğidir. İç koordinatların sayısı, N atomlu molekülün titreşim serbestlik derecesi $3N-6$ (veya $3N-5$) 'e eşit yada büyük olmalıdır. Eğer iç koordinatlar $3N-6$ (veya $3N-5$) 'dan fazla seçilirlerse, bu durum bu koordinatların birbirinden bağımsız olmadıkları anlamına gelir. Şekil 1.3 'de birçok farklı molekül için iç koordinatlar gösterilmiştir.

Doğrusal XYZ (a), doğrusal olmayan XY_2 (b) ve piramidal XY_3 (c) moleküllerinde iç koordinatların sayısı, normal titreşim sayısı ile aynıdır. Düzlemsel olmayan X_2Y_2 (d) molekülünde (H_2O_2 molekülü gibi) iç koordinat sayısı, eğer merkezi bağ etrafındaki burulma açısı $\Delta\tau$ 'da düşünülürse, yine titreşim sayısı ile aynı olur.

Tetrahedral $XY_4(e)$ molekülünde iç koordinatların sayısı, normal titreşim sayısından bir fazladır. Bu nedenle merkez atom etrafındaki 6 tane açı koordinatı birbirinden bağımsız değildir. Bu nedenle aşağıdaki eşitliği sağlamalıdır;

$$\Delta\alpha_{41} + \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\alpha_{42} + \Delta\alpha_{43} = 0 \quad (1.28)$$

Bu, gereksiz koşul olarak adlandırılır.

Düzlemsel $XY_3(f)$ molekülünde iç koordinat sayısı 7 'dir. Titreşim sayısı 6 olduğundan aşağıdaki gereksiz koşul işleme katılmalıdır.

$$\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} = 0 \quad (1.29)$$

Bunun gibi, gereksiz koşullar merkez atomun etrafındaki açı koordinatları için daima vardır.

Oktahedral $XY_6(g)$ molekülünde iç koordinatların sayısı, normal titreşim sayısından 3 fazladır. Bu da merkez atom etrafındaki 12 açı koordinatını ve aşağıdaki 3 gereksiz koşulu içerir;

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{64} + \Delta\alpha_{41} &= 0 \\ \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{56} + \Delta\alpha_{63} + \Delta\alpha_{31} &= 0 \\ \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{52} &= 0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

Halka bileşiklerde gereksiz koşullar daha karmaşıktır. Örneğin üç açılı $X_3(h)$ molekülünde iç koordinatların sayısı, titreşim sayılarından 3 fazladır. Bu gereksiz koşullardan biri (A_1' türü)

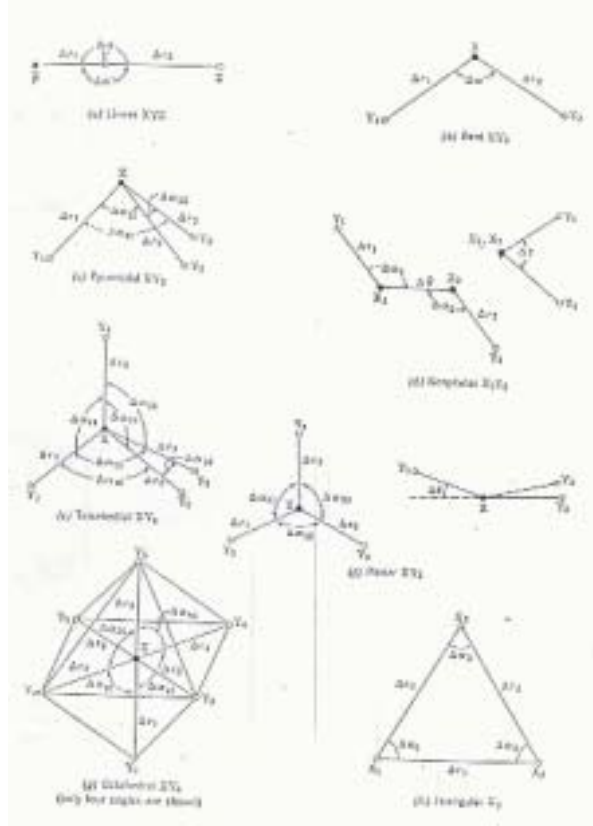
$$\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 = 0 \quad (1.31)$$

Diğer 2 gereksiz koşul (E' türü) ise bağ gerilmesi ve açı bozulması koordinatlarını içerir;

$$(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) + \frac{r}{\sqrt{3}}(\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 - 2\Delta\alpha_3) = 0 \quad (1.32)$$

$$(\Delta r_2 - \Delta r_3) - \frac{r}{\sqrt{3}}(\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2) = 0$$

dir. Burada r , X-X bağıının denge uzaklığıdır.



Şekil 1.3. Farklı Moleküller için İç Koordinatlar

1.3. GF Matris Metodunun Prensipleri

Normal titreşim frekansları sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerinden belirlenir. Kinetik enerji, moleküldeki her bir atomun kütlesi ve onların geometrik yapısına bağlı iken potansiyel enerji, her bir atomun diğer atomlarla etkileşiminden doğar ve kuvvet sabitleri terimleri ile izah edilir. Potansiyel enerji, atomlar arası kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler sağladığından, gözlenen frekanslardan kuvvet sabitlerinin belirlenmesi hayli tercih edilmektedir.

Kuvvet sabitlerinin hesabı için, ilk olarak bazı bilinen koordinatlar cinsinden, hem kinetik hem de potansiyel enerjinin ifade edilmesi gereklidir. Bu hesapta iç koordinatlar, öncede söylendiği gibi kuvvet sabitlerinin daha açık fiziksel anlam taşıdıklarından dik kartezyen koordinatlardan daha çok tercih edilir. Kullanılan iç koordinatlar R ile gösterilirse, potansiyel enerji;

$$2V = \tilde{R} F R \quad (1.33)$$

şeklinde yazılır. Burada \tilde{R} , R matrisinin transpozudur ve F de elemanları kuvvet sabitleri olan, bir matristir.

Yine iç koordinatlar cinsinden kinetik enerji için de;

$$2T = \tilde{R} G^{-1} R \quad (1.34)$$

ifadesi yazılır, ki burada G^{-1} her bir atomun kütlesi ve onların geometrik yapısı ile belirlenecek G matrisinin tersidir. Eğer Denk.1.33 ve 1.34 Newton'un hareket denklemi olan Denk.1.6 ;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_\lambda} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_\lambda} = 0$$

da yazılırsa aşağıdaki seküler denklem elde edilir.

$$\begin{vmatrix} F_{11} + (G^{-1})_{11} \lambda & F_{12} - (G^{-1})_{12} \lambda \dots \\ F_{21} - (G^{-1})_{21} \lambda & F_{22} - (G^{-1})_{22} \lambda \dots \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} = |F - G^{-1} \lambda| = 0 \quad (1.35)$$

G'nin determinantı olan;

$$|G| = \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \cdots \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \cdots \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \quad (1.36)$$

ifadesi Denk.1.35 ile soldan çarpılarak aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\begin{vmatrix} \sum G_{11}F_{11} - \lambda & \sum G_{12}F_{12} \cdots \cdots \\ \sum G_{21}F_{21} & \sum G_{22}F_{22} - \lambda \cdots \cdots \\ \vdots & \vdots \end{vmatrix} = |GF - E\lambda| = 0 \quad (1.37)$$

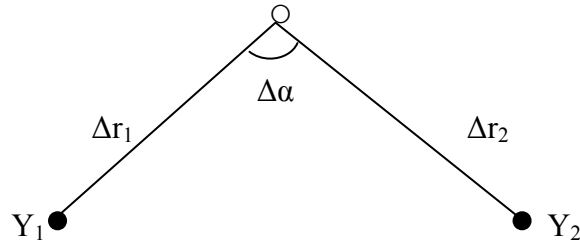
Burada E birim matris ve λ dalga sayısı $\bar{\nu}$ 'ye $\lambda = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$ ile bağlıdır. Denklemin mertebesi kullanılan iç koordinatların sayısına eşittir (Nakamoto, 1970).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Teorik Hesaplar

Denk.1.37 'deki seküler denklemin çözümünde kullanacağımız, doğrusal olmayan XY₂, planar XY₃ ve tetrahedral XY₄ türü moleküllerin G ve F matris elemanlarının bulunması gerekir. Bunlar aşağıda sırasıyla yapılmıştır.

2.1.1. Doğrusal Olmayan XY₂ Türü Moleküller



Şekil 2.1. Doğrusal Olmayan XY_2 Türü Moleküller için İç Koordinatlar

Doğrusal olmayan XY_2 türü moleküller üç temel titreşime sahiptir ve bunlar sırasıyla simetrik gerilme (ν_1), açı bükülme (ν_2) ve asimetric gerilme (ν_3) titreşimlerdir. Hepsisi için IR ve Raman aktiftir ve bu XY_2 türü moleküller, C_{2v} simetrisindedir. Şekil 2.1 'de gösterilen açılı XY_2 molekül yapısı için R, sütun matris şeklindedir.

$$R = \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \alpha \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

ve R 'nin transpozu $\tilde{R} = [\Delta r_1 \ \Delta r_2 \ \Delta \alpha]$ olur. Bileşenleri kuvvet sabitleri olan F matrisi de ;

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & r_1 f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & r_2 f_{23} \\ r_1 f_{31} & r_2 f_{32} & r_1 r_2 f_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

şeklindedir (Nakamoto, 1970). Burada r_1 ve r_2 sırasıyla $X-Y_1$ ve $X-Y_2$ bağlarının denge uzaklıklarıdır. f_{11} ve f_{22} sırasıyla $X-Y_1$ ve $X-Y_2$ bağlarının gerilme kuvvet sabitleri, f_{33} ise Y_1XY_2 açısının bükülme kuvvet sabitidir. Diğer semboller ise, **gerilme – gerilme** veya **gerilme – açı bükülme** titreşimleri arasındaki etkileşim kuvvet sabitlerini temsil eder.

G matrisi ise ;

$$G = BM^{-1}\tilde{B} \quad (2.3)$$

ile tanımlanır. Burada M^{-1} köşegen bir matristir ve bu matrisin elemanları olan μ_i ler i. atomların kütlelerinin tersleridir. XY_2 molekülü için;

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

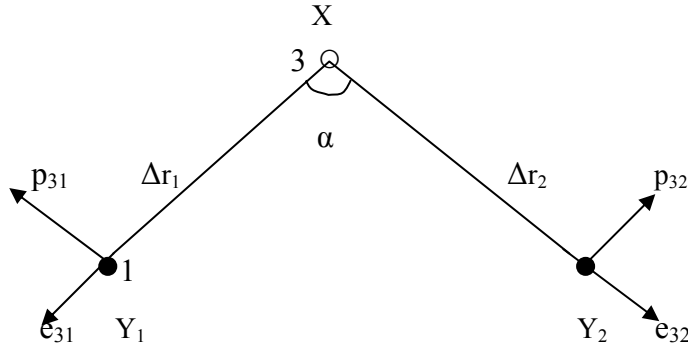
şeklinde yazılabilir. Matristeki μ_3 ve μ_1 sırasıyla X ve Y atomlarının kütlelerinin tersidir. B matrisi ise,

$$R = BX \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir. Buradaki R ve X sırasıyla elemanları iç ve dik kartezyen koordinatlar olan sütun matrislerdir. XY_2 molekülü için Denk.2.5;

$$\begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -s & -c & 0 & 0 & 0 & 0 & s & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s & -c & 0 & -s & c & 0 \\ -c/r & s/r & 0 & c/r & s/r & 0 & 0 & -2s/r & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta y_1 \\ \Delta z_1 \\ \dots \\ \Delta x_2 \\ \Delta y_2 \\ \Delta z_2 \\ \dots \\ \Delta x_3 \\ \Delta y_3 \\ \Delta z_3 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

olur. Burada $s = \sin(\alpha/2)$, $c = \cos(\alpha/2)$ ve r'de X ve Y atomları arasındaki denge uzaklığıdır. Eğer birim vektörler Şekil 2.2 'deki gibi düşünülürse Denk.2.6 daha kısa bir biçimde vektörel olarak ;

Şekil 2.2. XY₂ Molekülündeki Birim Vektörler

$$\begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_{31} & 0 & -\mathbf{e}_{31} \\ 0 & \mathbf{e}_{32} & -\mathbf{e}_{32} \\ \mathbf{P}_{31}/r & \mathbf{P}_{32}/r & -(\mathbf{P}_{31} + \mathbf{P}_{32})/r \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_3 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Burada $\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2$ ve $\boldsymbol{\rho}_3$ sırasıyla 1., 2. ve 3. atomların yer değiştirme vektörleridir. Bu basitçe;

$$R = S \cdot \boldsymbol{\rho} \quad (2.8)$$

gibi yazılabilir. Denklemdaki nokta (.), iki vektörün skaler çarpımını ve S, birim vektörlerden oluşan bir matrisi tanımlar. R nin elemanları matristen,

bağ gerilmesi:

$$\Delta r_1 = \Delta r_{31} = \mathbf{e}_{31} \cdot \boldsymbol{\rho}_1 - \mathbf{e}_{31} \cdot \boldsymbol{\rho}_3 \quad (2.9)$$

$$\Delta r_2 = \Delta r_{32} = \mathbf{e}_{32} \cdot \boldsymbol{\rho}_2 - \mathbf{e}_{32} \cdot \boldsymbol{\rho}_3$$

açı bükülmesi:

$$\Delta \alpha = \Delta \alpha_{132} = [\mathbf{P}_{31} \cdot \boldsymbol{\rho}_1 + \mathbf{P}_{32} \cdot \boldsymbol{\rho}_2 - (\mathbf{P}_{31} + \mathbf{P}_{32}) \cdot \boldsymbol{\rho}_3] / r \quad (2.10)$$

olarak elde edilir. Görülüyor ki S vektörünün yönü Δr ve $\Delta\alpha$ 'da ki en büyük artışı oluşturacak şekilde atomun yer değiştirmesini veren bir yöndür. S matris kullanılmasıyla Denk.2.8;

$$G = SM^{-1}\tilde{S} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılır. XY_2 molekülü için;

$$G = \begin{bmatrix} e_{31} & 0 & -e_{31} \\ 0 & e_{32} & -e_{32} \\ P_{31}/r & P_{32}/r & \frac{-(P_{31} + P_{32})}{r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{31} & 0 & P_{31}/r \\ 0 & e_{32} & P_{32}/r \\ -e_{31} & -e_{32} & \frac{-(P_{31} + P_{32})}{r} \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} (\mu_3 + \mu_1)e_{31}^2 & \mu_3 e_{31} \cdot e_{32} & \frac{\mu_1}{r} e_{31} \cdot P_{31} + \frac{\mu_3}{r} e_{31} \cdot (P_{31} + P_{32}) \\ & (\mu_3 + \mu_1)e_{32}^2 & \frac{\mu_1}{r} e_{32} \cdot P_{32} + \frac{\mu_3}{r} e_{32} \cdot (P_{31} + P_{32}) \\ & & \frac{\mu_1}{r} P_{31}^2 + \frac{\mu_1}{r^2} P_{32}^2 + \frac{\mu_3}{r} (P_{31} + P_{32})^2 \end{bmatrix}$$

olur. Burada;

$$e_{31} \cdot e_{31} = e_{32} \cdot e_{32} = P_{31} \cdot P_{31} = P_{32} \cdot P_{32} = 1$$

$$e_{31} \cdot P_{31} = e_{32} \cdot P_{32} = 0$$

$$e_{31} \cdot e_{32} = \cos \alpha$$

$$e_{31} \cdot P_{32} = e_{32} \cdot P_{31} = -\sin \alpha$$

$$(P_{31} + P_{32})^2 = 2(1 - \cos \alpha)$$

dir. Böylece G matrisi ;

$$G = \begin{bmatrix} \mu_3 + \mu_1 & \mu_3 \cos \alpha & -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha \\ & \mu_3 + \mu_1 & -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha \\ & & \frac{2\mu_1}{r^2} + \frac{2\mu_3}{r^2} (1 - \cos \alpha) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

olarak elde edilir.

2.1.1a. Simetri Özelliklerinin Kullanımı

Doğrusal olmayan XY_2 molekülünün iki X-Y bağlarının eşitliğine göre, F ve G matrisleri Denk 2.2 ve 2.12 'den tekrar yazılırsa ;

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & rf_{13} \\ f_{12} & f_{11} & rf_{13} \\ rf_{13} & rf_{13} & r^2 f_{33} \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} \mu_3 + \mu_1 & \mu_3 \cos \alpha & -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha \\ \mu_3 \cos \alpha & \mu_3 + \mu_1 & -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha \\ -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha & -\frac{\mu_3}{r} \sin \alpha & \frac{2\mu_1}{r^2} + \frac{2\mu_3}{r^2} (1 - \cos \alpha) \end{bmatrix}$$

olur. Her iki matrisin de;

$$\begin{bmatrix} A & C & D \\ C & A & D \\ D & D & B \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

şeklinde olduğu görülmektedir. Aynı elemanların görünümü açıkça iki iç koordinatın (Δr_1 ve Δr_2) eşitliğine uygundur. Bu durumda G ve F matrislerinin mertebelerini koordinat dönüşümü yaparak küçültmemiz mümkündür. İç koordinatların temsili olan R ye ;

$$R' = UR \quad (2.14)$$

dönüşümünü yapalım. Daha açık olarak yazılırsa;

$$\begin{bmatrix} R'_1 \\ R'_2 \\ \vdots \\ R'_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} & \cdots & U_{1k} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} & \cdots & U_{2k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ U_{j1} & U_{j2} & U_{j3} & \cdots & U_{jk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_k \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

olur. Buradaki U ortogonal matristir. ($U \cdot \tilde{U} = 1$) ve onun elemanları aşağıdaki denklemleri sağlamalıdır.

$$\sum_k (U_{jk})^2 = 1 \quad (\text{normalizasyon koşulu}) \quad (2.16)$$

$$\sum_k (U_{jk} \cdot U_{ik}) = 0 \quad (\text{ortagonallik koşulu}). \quad (2.17)$$

Aynı zamanda molekülün simetrisi, kurulan bu U matrisinde göz önüne alınması gerekir. Yeni koordinat setleri $R'_1, R'_2, R'_3, \dots, R'_j$, iç koordinatların lineer kombinasyonları ile elde edilir ve bunlara **iç simetri koordinatları** adı verilir. Eğer Denk 2.16 ve 2.17 'deki işlemler yapılırsa ;

$$U_{ak} = \pm(1/q)^{1/2} \quad (2.18)$$

$$U_{ak}^2 + U_{bk}^2 = (2/q) \quad (2.19)$$

$$U_{ak}^2 + U_{bk}^2 + U_{ck}^2 = (3/q) \quad (2.20)$$

ifadeleri elde edilir, ki bu ifadeler sırası ile 1, 2, 3 dejenerelikleri kapsamaktadır. Burada q , simetrik eşit iç koordinatların toplam sayısıdır. (U_{ak}, U_{bk}) ve (U_{ak}, U_{bk}, U_{ck}) sırasıyla ikili ve üçlü dejenere kombinasyonlar için k 'inci iç koordinatların elemanlarını gösterirler.

XY_2 molekülünde Δr_1 ve Δr_2 birbirine eşit olduğundan Denk 2.16, 2.17 ve 2.18'den simetri koordinatları;

$$\begin{aligned} R'_1 &= (1/\sqrt{2})\Delta r_1 + (1/\sqrt{2})\Delta r_2 \\ R'_3 &= (1/\sqrt{2})\Delta r_1 - (1/\sqrt{2})\Delta r_2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

olur. R'_3 koordinatının simetri özelliklerini göz önüne alır ve etkisiz operatör (I) uygulanırsa, her bir iç koordinat kendine dönüşür;

$$(I)R'_3 = (1/\sqrt{2})\Delta r_1 - (1/\sqrt{2})\Delta r_2 = (+1)R'_3$$

Eğer $C_2(z)$ operatörü uygulanırsa, $\Delta r_1 \rightarrow \Delta r_2$ 'ye dönüşecek aynı şekilde $\Delta r_2 \rightarrow \Delta r_1$ 'e dönüşecektir.

$$(C_2(z))R'_3 = (1/\sqrt{2})\Delta r_2 - (1/\sqrt{2})\Delta r_1 = (-1)R'_3$$

$\sigma_v(xz)$ ve $\sigma_v(yz)$ operatörleri sırası ile $C_2(z)$ ve I operatörlerinin verdiği sonuçların aynısını verir. $I, C_2(z), \sigma_v(xz)$ ve $\sigma_v(yz)$ operatörlerinin matris temsillerinin izleri sırası ile +1, -1, -1, +1'dir. Bir başka deyişle R'_3, C_{2v} nokta grubunun B_2 türüne aittir. Benzer olarak R'_1 'de A_1 türüne aittir. Açık ki R'_1 ve R'_3 sırası ile simetrik ve asimetric gerilme titreşimine karşılık gelen koordinatlardır. Aynı şekilde bükülme koordinatı $\Delta\alpha$, A_1 türündedir. O halde XY_2 molekülünün U matrisinin tamamı;

$$\begin{bmatrix} R_1'(A_1) \\ R_2'(A_1) \\ R_3'(B_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta \alpha \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

şeklinde olur. Denk.2.13 biçimindeki F ve G matrisleri ;

$$F' = UF\tilde{U}$$

$$G' = UG\tilde{U} \quad (2.23)$$

denklemleri ile dönüştürülürse F' ve G' matrisleri; (Buradaki U Denk.2.22 'deki verilen matristir)

$$F', G' = \begin{bmatrix} A+C & \sqrt{2}D & 0 \\ \sqrt{2}D & B & 0 \\ 0 & 0 & A-C \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

ve daha açık ifade ile yazılırsa;

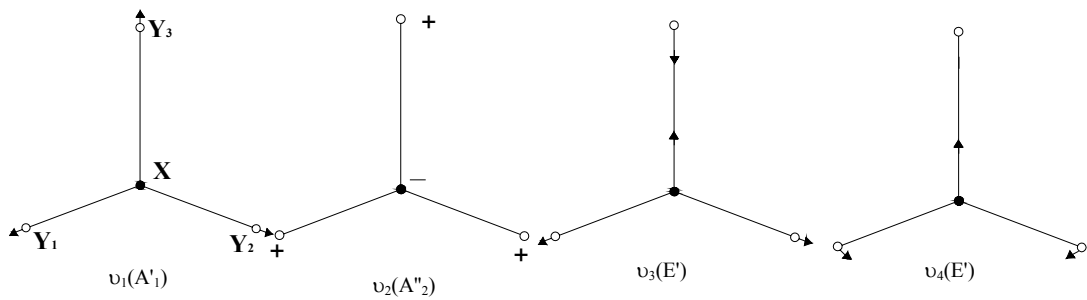
$$F' = \begin{bmatrix} f_{11} + f_{12} & r\sqrt{2}f_{13} & 0 \\ r\sqrt{2}f_{13} & r^2 f_{33} & 0 \\ 0 & 0 & f_{11} - f_{12} \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

$$G' = \begin{bmatrix} \mu_3(1 + \cos \alpha) + \mu_1 & -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_3 \sin \alpha & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_3 \sin \alpha & \frac{2\mu_1}{r^2} + \frac{2\mu_3}{r^2}(1 - \cos \alpha) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3(1 - \cos \alpha) + \mu_1 \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

olur (Wilson, 1955; Nakamoto, 1970). Üstteki ortogonal dönüşümle elde edilen dönüşüm seküler denklemi, $|G'F' - E\lambda| = 0$ orijinali ile aynı köklere sahiptir. Ve bu denklem ikinci mertebeden (A_1), ve birinci mertebeden (B_2) seküler denklemine ayrılabilirdiğinden dolayı, doğrusal olmayan XY_2 molekülünde yalnızca bu düşük mertebeden seküler denklemleri çözmek yeterlidir.

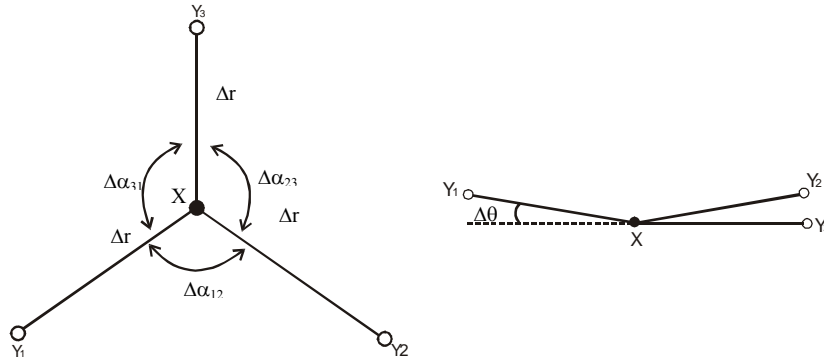
2.1.2. Planar XY_3 Türü Moleküller

Planar XY_3 türü moleküller, dört temel titreşime sahiptir. Bunlar Şekil 2.3 'de gösterilmiştir. Şekildeki ν_1 , ν_2 ve ν_4 titreşimleri için infrared aktif, ν_1 , ν_3 ve ν_4 için Raman aktiftir. Bu tür moleküller D_{3h} simetrisine sahiptirler.



Şekil 2.3. Planar XY_3 Türü Moleküllerin Titreşim Kipleri
(+ işaret kağıt düzlemi dışına, - ise kağıt düzlemi içine doğru bükülmeleri gösterir.)

Planar XY_3 türü moleküller iç koordinatlarda 7 tane kuvvet sabiti ile tanımlanır. Bunlar sırasıyla f_r bağ gerilme kuvvet sabitini, f_{rr} iki Δr arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, $f_{r\alpha}$ ortak bağı olan Δr ve $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, $f'_{r\alpha}$ ortak bağı olmayan Δr ve $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, f_α açı bükülme kuvvet sabitini, $f_{\alpha\alpha}$ ortak bağı olan iki $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini ve f_θ düzlem dışı kip için kuvvet sabitini temsil eder. Bu Δr_i , $\Delta\alpha_i$ ve $\Delta\theta$ 'daki değişimler Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Planar XY_3 Türü Moleküller için İç Koordinatlar
Şekilde gösterilen planar XY_3 türü molekül için iç koordinatlardan oluşan R matrisi

$$R = \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta \theta \\ \Delta \alpha_{12} \\ \Delta \alpha_{23} \\ \Delta \alpha_{34} \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

şeklindedir. Eğer Şekil 2.2'de XY_2 türü molekül için gösterilen birim vektörler planar XY_3 türü molekülü için de düşünülürse;

$$\begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta \theta \\ \Delta \alpha_{12} \\ \Delta \alpha_{23} \\ \Delta \alpha_{34} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{41} & 0 & 0 & -e_{41} \\ 0 & e_{42} & 0 & -e_{42} \\ 0 & 0 & e_{43} & -e_{43} \\ 1/r & \frac{\sin \alpha_{13}}{r \sin \alpha_{23}} & \frac{\sin \alpha_{12}}{r \sin \alpha_{23}} & \frac{1}{r} \frac{\sin \alpha_{13}}{r \sin \alpha_{23}} - \frac{\sin \alpha_{12}}{r \sin \alpha_{23}} \\ \frac{\cos \alpha_{12} e_{41} - e_{42}}{r \sin \alpha_{12}} & \frac{\cos \alpha_{12} e_{41} - e_{42}}{r \sin \alpha_{12}} & 0 & \frac{[(r - r \cos \alpha_{12})(e_{41} + e_{42})]}{r^2 \sin \alpha_{12}} \\ 0 & \frac{\cos \alpha_{23} e_{42} - e_{43}}{r \sin \alpha_{23}} & \frac{\cos \alpha_{23} e_{43} - e_{42}}{r \sin \alpha_{23}} & \frac{[(r - r \cos \alpha_{23})(e_{42} + e_{43})]}{r^2 \sin \alpha_{23}} \\ \frac{\cos \alpha_{13} e_{41} - e_{43}}{r \sin \alpha_{13}} & 0 & \frac{\cos \alpha_{13} e_{43} - e_{41}}{r \sin \alpha_{13}} & \frac{[(r - r \cos \alpha_{13})(e_{41} + e_{43})]}{r^2 \sin \alpha_{13}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \end{bmatrix}$$

dır. Burada ρ_1, ρ_2, ρ_3 ve ρ_4 sırasıyla 1., 2., 3., ve 4. atomların yer değiştirme vektörleridir. Denk. 2.8,

$$R = S \cdot \rho$$

ifadesindeki S matrisi bulunmuş olur ve bu matrisle XY_2 türü moleküde olduğu gibi planar XY_3 türü molekü için de Denk 2.11' ü kullanarak G matrisini bulabiliriz. Burada M^{-1} matrisi planar XY_3 türü molekü için ;

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_x \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

şeklindedir. Buradaki μ_x ve μ_y sırasıyla X ve Y atomlarının kütlelerinin tersleridir. Elde edilen matrislerin çarpımları yapılırsa Tablo 2.1' deki verilen formatta G matrisi elemanları elde edilir.

Tablo 2.1. Planar XY_3 Türü Moleküllerin G Matris Elemanları

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta \theta$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{12}$
Δr_1	A	B	B	0	D	C	C
Δr_2	B	A	B	0	C	D	C

Δr_3	B	B	A	0	C	C	D
$\Delta \theta$	0	0	0	G	0	0	0
Δa_{23}	D	C	C	0	E	F	F
Δa_{13}	C	D	C	0	F	E	F
Δa_{12}	C	C	D	0	F	F	E

Tabloda ;

$$A = \mu_x + \mu_y$$

$$B = -\frac{\mu_x}{2}$$

$$C = -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x$$

$$D = -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x$$

$$E = \frac{1}{r^2}(2\mu_y + 3\mu_x)$$

$$F = -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right)$$

$$G = \frac{9}{4r^2}(\mu_y + 3\mu_x)$$

dır. O halde G matrisi ;

$$G = \begin{bmatrix} \mu_x + \mu_y & -\frac{\mu_x}{2} & -\frac{\mu_x}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x \\ -\frac{\mu_x}{2} & \mu_x + \mu_y & -\frac{\mu_x}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x \\ -\frac{\mu_x}{2} & -\frac{\mu_x}{2} & \mu_x + \mu_y & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x \\ 0 & 0 & 0 & \frac{9}{4r^2}(\mu_y + 3\mu_x) & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & 0 & \frac{1}{r^2}(2\mu_y + 3\mu_x) & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & 0 & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) & \frac{1}{r^2}(2\mu_y + 3\mu_x) & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) \\ -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{2r}\mu_x & -\frac{\sqrt{3}}{r}\mu_x & 0 & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) & -\frac{1}{r^2}\left(\mu_y + \frac{3}{2}\mu_x\right) & \frac{1}{r^2}(2\mu_y + 3\mu_x) \end{bmatrix}$$

şeklindedir. Benzer şekilde F matrisi ise;

$$F = \begin{bmatrix} f_{rr} & f_{rr} & f_{rr} & 0 & r f'_{ra} & r f_{ra} & r f_{ra} \\ f_{rr} & f_{rr} & f_{rr} & 0 & r f_{ra} & r f'_{ra} & r f_{ra} \\ f_{rr} & f_{rr} & f_{rr} & 0 & r f_{ra} & r f_{ra} & r f'_{ra} \\ 0 & 0 & 0 & r^2 f_{\theta} & 0 & 0 & 0 \\ r f'_{ra} & r f_{ra} & r f_{ra} & 0 & r^2 f_{\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha} \\ r f_{ra} & r f'_{ra} & r f_{ra} & 0 & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha} \\ r f_{ra} & r f_{ra} & r f'_{ra} & 0 & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha} \end{bmatrix}$$

olur. Bu matrisleri, planar XY_3 türü molekülündeki $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$ 'lerin ve $\Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{31}$ 'lerin eşit olmaları Denk 2.16, 2.17 ve 2.18 'de kullanılmasıyla elde edilen aşağıdaki dönüşüm matrisi ile küçültmemiz mümkündür.

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

O halde Denk 2.23,

$$G' = UG\tilde{U}$$

$$F' = UF\tilde{U}$$

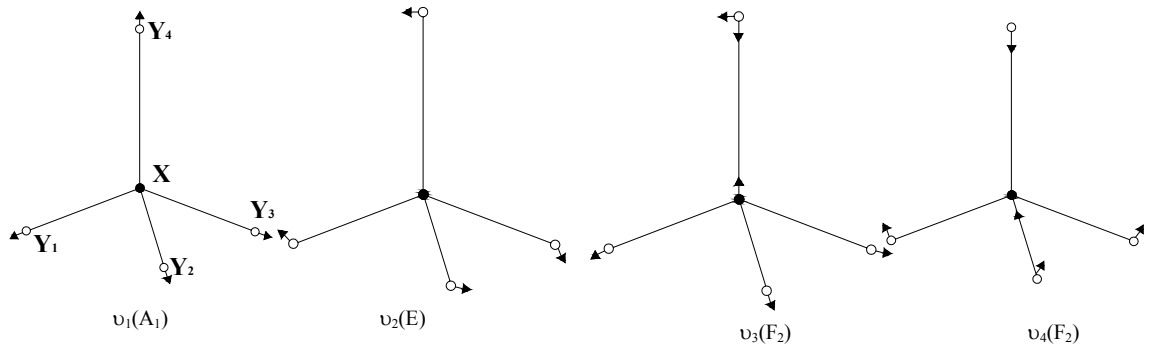
deki G' ve F' matrislerimiz;

$$G', F' = \begin{bmatrix} A+2B & D+2C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D+2C & E+2F & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A-B & D-C & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D-C & E-F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A-B & D-C \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D-C & E-F \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

şekline dönüştürülürler. Görüldüğü gibi planar XY_3 türü molekül için 7. mertebeden seküler denklem çözme problemi, 2 tane birinci mertebeden (A'_1 ve A''_2) ve bir tane ikinci mertebeden (E') denklemlerinin çözümüne indirgenir.

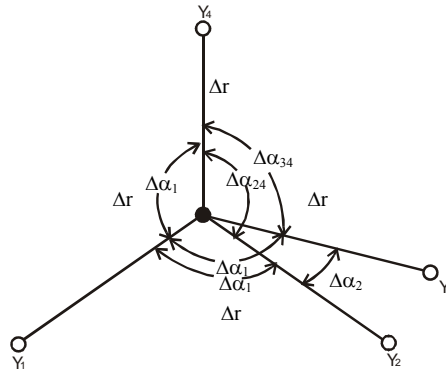
2.1.3. Tetrahedral XY_4 Türü Moleküller

Tetrahedral XY_4 türü moleküller, dört temel titreşime sahiptir. Bunlar Şekil 2.5 'de gösterilmiştir. Dört titreşimin hepsi için Raman aktif, ν_3 ve ν_4 için ise infrared aktiftir. Bu tür moleküller T_d simetrisine sahiptirler.



Şekil 2.5. Tetrahedral XY_4 Türü Moleküllerin Titreşim Kipleri

Tetrahedral XY_4 türü moleküller iç koordinatlarda, 7 tane kuvvet sabiti ile tanımlanır. Bunlar sırasıyla f_r bağ gerilme kuvvet sabitini, f_{rr} iki Δr arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, f_{ra} ortak bağı olan Δr ve $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, f'_{ra} ortak bağı olmayan Δr ve $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini, f_α açı bükülme kuvvet sabitini, $f_{\alpha\alpha}$ ortak bağı olan iki $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini ve $f'_{\alpha\alpha}$ ortak bağı bulunmayan iki $\Delta\alpha$ arasındaki etkileşim kuvvet sabitini temsil eder. Bu Δr_i ve $\Delta\alpha_i$ değişimleri Şekil 2.6 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Tetrahedral XY_4 Türü Moleküller için İç Koordinatlar
Şekilde gösterilen tetrahedral XY_4 türü molekül için iç koordinatlardan oluşan R matrisi

$$R = \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \\ \Delta\alpha_{12} \\ \Delta\alpha_{13} \\ \Delta\alpha_{23} \\ \Delta\alpha_{34} \\ \Delta\alpha_{14} \\ \Delta\alpha_{24} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

şeklinindedir. Eğer Şekil 2.2 'deki XY_2 molekülü için gösterilen birim vektörler tetrahedral XY_4 türü molekülü için de düşünülürse;

$$\begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \\ \Delta \alpha_{12} \\ \Delta \alpha_{23} \\ \Delta \alpha_{34} \\ \Delta \alpha_{13} \\ \Delta \alpha_{14} \\ \Delta \alpha_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_{15} & 0 & 0 & 0 & -\mathbf{e}_{51} \\ 0 & \mathbf{e}_{25} & 0 & 0 & -\mathbf{e}_{52} \\ 0 & 0 & \mathbf{e}_{35} & 0 & -\mathbf{e}_{53} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{e}_{45} & -\mathbf{e}_{54} \\ \frac{\cos \alpha_{12} \mathbf{e}_{51} - \mathbf{e}_{52}}{r \sin \alpha_{12}} & \frac{\cos \alpha_{12} \mathbf{e}_{51} - \mathbf{e}_{52}}{r \sin \alpha_{12}} & 0 & 0 & \frac{[(r - r \cos \alpha_{12})(\mathbf{e}_{51} + \mathbf{e}_{52})]}{r^2 \sin \alpha_{12}} \\ 0 & \frac{\cos \alpha_{23} \mathbf{e}_{52} - \mathbf{e}_{53}}{r \sin \alpha_{23}} & \frac{\cos \alpha_{23} \mathbf{e}_{53} - \mathbf{e}_{52}}{r \sin \alpha_{23}} & 0 & \frac{[(r - r \cos \alpha_{23})(\mathbf{e}_{53} + \mathbf{e}_{52})]}{r^2 \sin \alpha_{12}} \\ 0 & 0 & \frac{\cos \alpha_{34} \mathbf{e}_{53} - \mathbf{e}_{54}}{r \sin \alpha_{34}} & \frac{\cos \alpha_{34} \mathbf{e}_{54} - \mathbf{e}_{53}}{r \sin \alpha_{34}} & \frac{[(r - r \cos \alpha_{34})(\mathbf{e}_{53} + \mathbf{e}_{54})]}{r^2 \sin \alpha_{34}} \\ \frac{\cos \alpha_{13} \mathbf{e}_{51} - \mathbf{e}_{53}}{r \sin \alpha_{13}} & 0 & \frac{\cos \alpha_{13} \mathbf{e}_{53} - \mathbf{e}_{51}}{r \sin \alpha_{13}} & 0 & \frac{[(r - r \cos \alpha_{13})(\mathbf{e}_{51} + \mathbf{e}_{53})]}{r^2 \sin \alpha_{13}} \\ \frac{\cos \alpha_{14} \mathbf{e}_{51} - \mathbf{e}_{54}}{r \sin \alpha_{14}} & 0 & 0 & \frac{\cos \alpha_{14} \mathbf{e}_{54} - \mathbf{e}_{51}}{r \sin \alpha_{14}} & \frac{[(r - r \cos \alpha_{14})(\mathbf{e}_{51} + \mathbf{e}_{54})]}{r^2 \sin \alpha_{14}} \\ 0 & \frac{\cos \alpha_{24} \mathbf{e}_{52} - \mathbf{e}_{54}}{r \sin \alpha_{24}} & 0 & \frac{\cos \alpha_{24} \mathbf{e}_{54} - \mathbf{e}_{52}}{r \sin \alpha_{24}} & \frac{[(r - r \cos \alpha_{24})(\mathbf{e}_{52} + \mathbf{e}_{54})]}{r^2 \sin \alpha_{24}} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \rho_4 \\ \rho_5 \end{bmatrix}$$

dır. Burada yine $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ ve ρ_5 sırasıyla 1., 2., 3., 4. ve 5. atomların yer değiştirme vektörleridir. Tetrahedral XY_4 türü molekül için de elde edilen S matrisini Denk 2.11 'de kullanarak G matrisini bulabiliriz. Tetrahedral XY_4 türü molekül için M^{-1} matrisi ise ;

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} \mu_y & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_x \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

şeklindedir. Buradaki μ_x ve μ_y sırasıyla yine X ve Y atomlarının kütlelerinin tersleridir. Elde edilen matrislerin çarpımları yapılırsa Tablo 2.2 'deki verilen şekilde G matrisi elemanları elde edilir.

Tablo 2.2. Tetrahedral XY₄ Türü Moleküllerin G Matris Elemanları

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{24}$	$\Delta \alpha_{14}$	$\Delta \alpha_{34}$
Δr_1	A	B	B	B	C	D	C	D	C	D
Δr_2	B	A	B	B	C	C	D	C	D	D
Δr_3	B	B	A	B	D	C	C	D	D	C
Δr_4	B	B	B	A	D	D	D	C	C	C
$\Delta \alpha_{12}$	C	C	D	D	E	F	F	F	F	G
$\Delta \alpha_{23}$	D	C	C	D	F	E	F	F	G	F
$\Delta \alpha_{13}$	C	D	C	D	F	F	E	G	F	F
$\Delta \alpha_{24}$	D	C	D	C	F	F	G	E	F	F
$\Delta \alpha_{14}$	C	D	D	C	F	G	F	F	E	F
$\Delta \alpha_{34}$	D	D	C	C	G	F	F	F	F	E

Tablodaki;

$$A = \mu_x + \mu_y$$

$$B = -\frac{\mu_x}{3}$$

$$C = \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x$$

$$D = -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x$$

$$E = \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x)$$

$$F = -\frac{\mu_y}{2r^2}$$

$$G = -\frac{8}{3r^2} \mu_x$$

dır. O halde G matrisi ;

$$\begin{bmatrix} \mu_x + \mu_y & -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x \\ -\frac{\mu_x}{3} & \mu_x + \mu_y & -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x \\ -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & \mu_x + \mu_y & -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x \\ -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & -\frac{\mu_x}{3} & \mu_x + \mu_y & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x \\ \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{8}{3r^2} \mu_x \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{8}{3r^2} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} \\ \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) & -\frac{8}{3r^2} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{8}{3r^2} \mu_x & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} \\ \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{8}{3r^2} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) & -\frac{\mu_y}{2r^2} \\ -\frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & \frac{2\sqrt{2}}{3r} \mu_x & -\frac{8}{3r^2} \mu_x & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & -\frac{\mu_y}{2r^2} & \frac{1}{r^2} (2\mu_y + \frac{8}{3} \mu_x) \end{bmatrix}$$

şekindedir. Benzer şekilde F matrisi ise;

$$F = \begin{bmatrix} f_{rr} & f_{r\pi} & f_{\pi\pi} & f_{\pi\pi} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} \\ f_{r\pi} & f_{r\pi} & f_{\pi\pi} & f_{\pi\pi} & f_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f'_{ra} \\ f_{\pi\pi} & f_{\pi\pi} & f_{r\pi} & f_{\pi\pi} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} \\ f_{r\pi} & f_{r\pi} & f_{\pi\pi} & f_{r\pi} & f'_{ra} & f'_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{ra} & f_{ra} \\ f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f'_{aa} \\ f'_{ra} & f_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} \\ f_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} \\ f'_{ra} & f_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} \\ f_{ra} & f'_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{aa} & f'_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} \\ f'_{ra} & f'_{ra} & f_{ra} & f_{ra} & f'_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} & f_{aa} \end{bmatrix}$$

şeklinde. Bu matrisleri, tetrahedral XY_4 türü molekülündeki $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4$ 'lerin ve $\Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{31}, \Delta \alpha_{24}, \Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{34}$ 'lerin eşit olmaları Denk 2.16, 2.17, 2.18 'de kullanılmasıyla elde edilen aşağıdaki dönüşüm matrisi ile küçültmemiz mümkündür.

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{2}{\sqrt{12}} \\ \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{3}{\sqrt{12}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

Yine Denk 2.23 'deki işlemlerin yapılmasıyla yeni G' ve F' matrisleri ;

$$\begin{bmatrix} A+3B & \sqrt{6}(C+D) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6}(C+D) & 4F+E+G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E+G-2F & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E+G-2F & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A-B & \sqrt{2}(C-D) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}(C-D) & E-G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A-B & \sqrt{2}(C-D) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}(C-D) & E-G & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A-B & \sqrt{2}(C-D) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}(C-D) & E-G & 0 \end{bmatrix}$$

şekline dönüşür. O halde tetrahedral XY_4 türü molekül için 10. mertebeden seküler denklem çözme problemi, 2 tane birinci mertebeden (A_1 ve E), bir tane ikinci mertebeden (F_2) denklemlerinin çözümüne indirgenir.

3. BULGULAR VE SONUÇ

3.1. Doğrusal Olmayan XY₂ Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri

Doğrusal olmayan XY₂ türü moleküller için Denk 2.25 ve 2.26 'dan A₁ türü gerilme ve açı bükülme titreşimleri için G ve F matris elemanları;

$$G_{11} = \mu_y + \mu_x (1 + \cos\alpha)$$

$$G_{12} = -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin\alpha$$

$$G_{22} = \frac{2}{r^2} [\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha)]$$

$$F_{11} = f_r + f_{rr}$$

$$F_{12} = (\sqrt{2}) r f_{r\alpha}$$

$$F_{22} = r^2 f_{\alpha}$$

ve B₂ türü asimetrik gerilme titreşimi için ise

$$G = \mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha)$$

$$F = f_r - f_{rr}$$

dir (Wilson, 1955; Nakamoto, 1970). Denk.1.37 'de verilen GF matrisi seküler denklemleri oluşturulduktan sonra matrisin çözümü Basic dilinde Newton-Raphson metoduna göre hazırlanmış bilgisayar programıyla (EK-1) su molekülü (H₂O) için kuvvet sabitleri $f_r = 8.422960$, $f_{rr} = -0.097888$, $f_{r\alpha} = 0.236981$, $f_{\alpha} = 0.766369$ olarak bulundu. Bunlar aynı molekül için Nakamoto (1970)'da verilen $f_r = 8.428$, $f_{rr} = -0.105$, $f_{r\alpha} = 0.252$, $f_{\alpha} = 0.768$ değerlerle hemen hemen aynıdır. Bu doğrulamadan sonra Lide (2002)'den alınan gaz fazında doğrusal olmayan XY₂ türü moleküllerin

titreşim frekansları, bağ uzunlukları ve bağ açıları kullanılarak bulunan kuvvet sabitleri Tablo 3.1 'de verilmiştir (Ucun ve Güçlü, 2004). Bu değerler, kullanılan titreşim frekansları, bağ uzunlukları ve bağ açlarına da bağlı hata sınırları içerisinde oldukça uygundur.

Tablo 3.1. Gaz Fazında Doğrusal Olmayan XY_2 Türü Moleküller için Bağ Uzunlukları, Bağ Açıları, Kuvvet Sabitleri. Kuvvet Sabitleri $\text{mdyn}/\text{Å}$ birimindedir.

Molekül	α (°)	r (Å)	f_r	f_{rr}	f_{ra}	f_a
NO ₂	134.10	1.1930	11.518410	3.118664	2.040223	1.471169
SO ₂	119.33	1.4308	10.459770	0.432776	1.356724	1.063155
H ₂ O	104.51	0.9575	7.686604	-0.078458	0.218371	0.712676
ClO ₂	117.38	1.4700	7.174260	0.162343	0.884287	0.775637
SeO ₂	113.83	1.6076	6.996035	0.136261	0.511118	0.660133
O ₃	117.47	1.2716	6.780723	2.624146	1.691529	1.549071
NF ₂	103.18	1.3528	6.505670	2.780092	2.297398	1.826044
NH ₂	103.30	1.0240	5.899524	-0.044664	0.191875	0.623822
SiF ₂	100.80	1.5900	5.483900	0.786124	1.152872	0.793329
SF ₂	98.20	1.5921	5.221514	0.810521	1.050825	0.791391
Cl ₂ O	110.89	1.6959	4.371037	1.918162	1.623806	1.066839
GeF ₂	97.17	1.7321	4.177064	0.376420	0.453166	0.389228
H ₂ S	92.12	1.3356	3.955169	-0.010314	0.063053	0.404406
SCL ₂	103.00	2.0060	3.379609	0.840660	0.963780	0.632082
GeCl ₂	100.30	2.1830	2.252106	0.398178	0.401552	0.289220

Tablo 3.2. Katı ve Sıvı Fazdaki Bazı XY_2 Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ($\text{mdyn}/\text{Å}$).

Molekül	f_r	f_{rr}	f_{ra}	f_a
SO ₂ (katı)	10.033900	0.784603	1.347134	1.069155
H ₂ O (sıvı.)	6.213603	-0.318788	0.170778	0.733049
H ₂ O (katı)	6.141674	0.434708	0.187366	0.732937
Cl ₂ O(sıvı)	4.239737	1.892958	1.582007	1.044538
H ₂ S (katı)	3.696929	-0.024766	0.059030	0.396166
SCL ₂ (sıvı)	3.292140	0.753145	0.923722	0.613745

Tablo 3.2' de Nakamoto (1970)' daki titreşim frekansları kullanılarak elde edilmiş bazı moleküllerin sıvı ve katı fazdaki kuvvet sabitleri verilmiştir.

3.2. Planar XY_3 ve Tetrahedral XY_4 Türü Moleküllerin Kuvvet Sabitleri

Planar XY_3 türü moleküller için yapılan teorik çalışmalardan, G ve F matris elemanları;

A_1' türü için;

$$G = \mu_y$$

$$F = f_r + 2f_{rr} ,$$

A_2'' türü için;

$$G = \frac{9}{4r^2} (\mu_y + 3\mu_x)$$

$$F = r^2 f_\theta ,$$

E' türü için;

$$G_{11} = \mu_y + \frac{3}{2} \mu_x$$

$$G_{12} = - \frac{3\sqrt{3}}{2r} \mu_x$$

$$G_{22} = \frac{3}{2r^2} (3\mu_x + 2\mu_y)$$

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{12} = r (f_{ra}' - f_{ra})$$

$$F_{22} = r^2 (f_\alpha - f_{\alpha\alpha})$$

dir. Aynı şekilde tetrahedral XY_4 türü moleküller içinde G ve F matris elemanları ;

A_1 türü için;

$$G = \mu_y$$

$$F = f_r + 3f_{rr} ,$$

E türü için;

$$G = \frac{3}{r^2} \mu_y$$

$$F = r^2 (f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha}') ,$$

F₂ türü için;

$$G_{11} = \mu_y + \frac{4}{3} \mu_x$$

$$G_{12} = -\frac{8}{3r} \mu_x$$

$$G_{22} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{16}{3} \mu_x + 2\mu_y \right)$$

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{12} = \sqrt{2} r (f_{r\alpha} - f_{r\alpha}')$$

$$F_{22} = r^2 (f_\alpha - f_{\alpha\alpha}')$$

dir. Denk.1.37 'de verilen GF matrisi seküler denklemi oluşturulduktan sonra yine matrislerin çözümü Basic dilinde Newton-Raphson metoduna göre hazırlanmış bilgisayar programlarıyla (EK-2 ve EK-3), planar BF₃ ve BCl₃ molekülleri için sırasıyla kuvvet sabitleri $f_r = 6.99956$ ve $f_r = 3.59016$, tetrahedral SiH₄ molekülü için ise $f_r = 2.75837$ olarak bulundu. Bunlar, aynı moleküller için Wilson (1955)' da verilen planar BF₃ ve BCl₃ molekülü için sırasıyla $f_r = 7.27$ ve $f_r = 4.02$ ve SiH₄ molekülü için $f_r = 2.9$ değerleriyle oldukça yakındır. Bu doğrulamadan sonra Lide (2002) 'den alınan planar XY₃ ve tetrahedral XY₄ türü moleküllerin titreşim frekansları ve bağ uzunlukları kullanılarak bulunan kuvvet sabitleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4' de verilmiştir (Güçlü ve Uçun, 2005). Bu değerler, referanstan alınan titreşim frekansları ve bağ uzunluklarına da bağlı hata sınırları içerisinde oldukça uygundur. Sonuçların uygunluğu bazı moleküller için etkileşme kuvvet sabitleri ihmal edilerek bulunmuş f_r ve f_α değerleri ile karşılaştırılarak kontrol edilebilir (Wilson, 1955). Örneğin etkileşim kuvvet sabitlerinin ihmali ile BF₃ molekülü için $f_r = 8.82512$ ve $f_\alpha = 0.39671$, BCl₃ molekülü için $f_r = 4.63310$ ve $f_\alpha = 0.17078$ olarak bulundu. Bu değerler aynı moleküller için referansta verilen BF₃ molekülü

için $f_r = 8.83$ ve $f_a = 0.37$ ve BCl_3 molekülü için $f_r = 4.63$ ve $f_a = 0.16$ değerleri ile karşılaştırılırsa f_r değerleri tamamen aynı, f_a değerleri ise oldukça yakın olduğu görülür.

Tablo 3.3. Planar XY_3 Türü Molekülleri için Bağ Uzunlukları ve Kuvvet Sabitleri. Kuvvet sabitleri $\text{mdyn}/\text{Å}$ birimindedir.

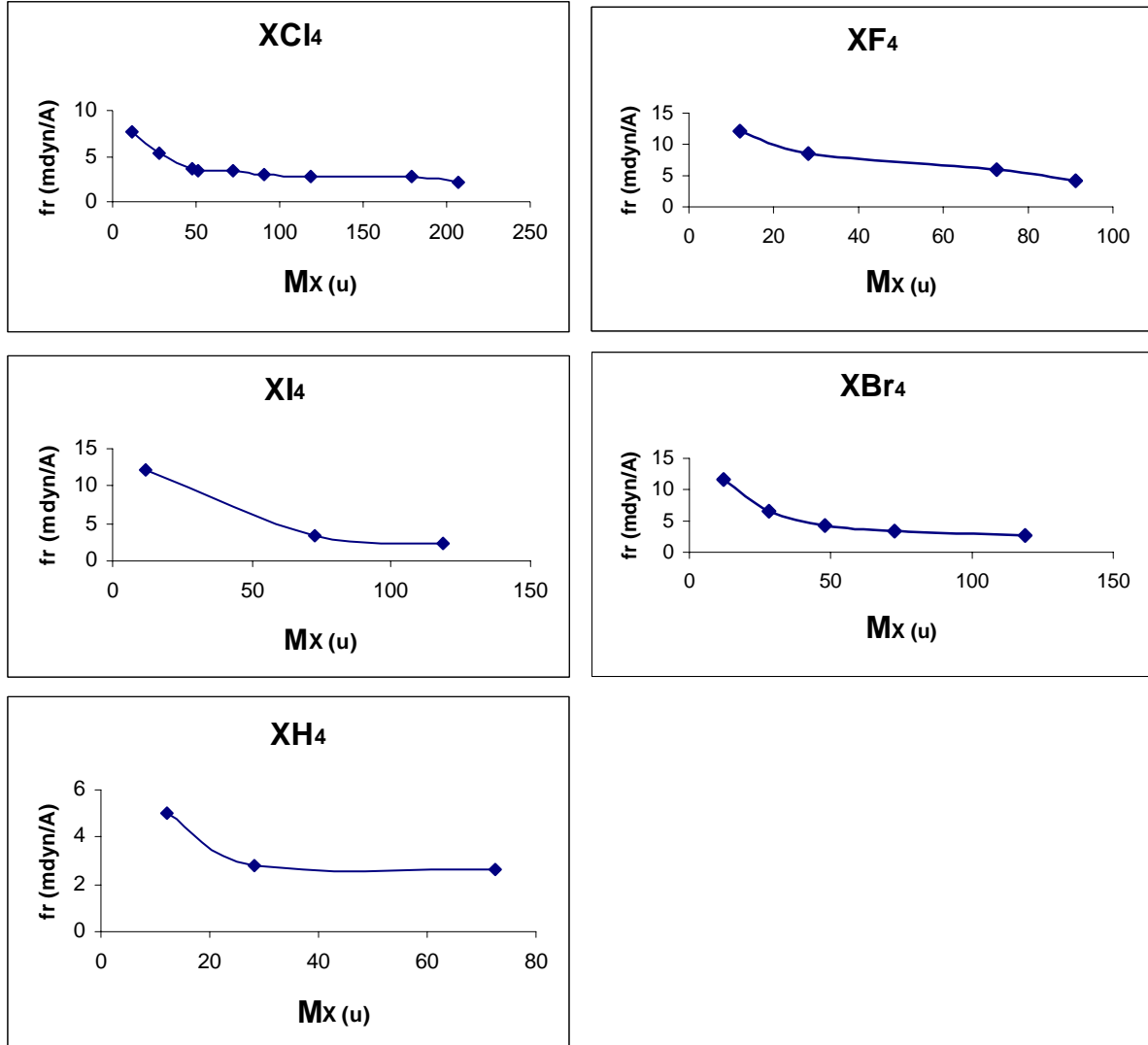
Molekül	r (Å)	f_r	f_{rr}	f_{ra}	f_a	f'_{ra}	f_{aa}	f_θ
B^{10}F_3	1.313	6.99956	0.91278	0.01630	0.38288	-0.03260	-0.19144	0.40884
B^{11}F_3	1.313	6.68966	1.06773	0.01743	0.38353	-0.03486	-0.19176	0.37867
B^{10}Cl_3	1.742	3.59016	0.52147	0.01530	0.17040	-0.03061	-0.08520	0.19732
B^{11}Cl_3	1.742	3.41753	0.60779	0.01642	0.17005	-0.03284	-0.08502	0.18122
B^{10}Br_3	1.893	2.84083	0.39859	0.01462	0.14186	-0.02924	-0.07093	0.14085
B^{11}Br_3	1.893	2.68744	0.47528	0.01580	0.14328	-0.03161	-0.07164	0.12695
B^{10}I_3	2.118	2.18985	0.25444	0.01402	0.09441	-0.02804	-0.04720	0.11367
B^{11}I_3	2.118	2.06937	0.31468	0.01512	0.09451	-0.03023	-0.04725	0.10357
SO_3	1.472	4.82449	2.96294	0.04290	2.28169	-0.08581	-1.14085	0.41271

Tablo 3.4 Tetrahedral XY_4 Türü Molekülleri için Bağ Uzunlukları ve Kuvvet Sabitleri ($\text{mdyn}/\text{Å}$).

Molekül	r (Å)	f_r	f_{rr}	f_{ra}	f'_{ra}	f_a	f_{aa}	f'_{aa}
Cl_4	2.150	12.23877	-3.29005	2.65063	-2.65063	1.88704	-0.03364	-1.75248
C^{12}F_4	1.323	12.12104	-0.95785	1.86773	-1.86773	1.51636	-0.11765	-1.04575
CBr_4	1.935	11.66016	-2.76812	2.41365	-2.41365	1.71373	-0.03892	-1.55804
C^{13}F_4	1.323	11.49810	-0.75699	1.75086	-1.75086	1.44667	-0.11765	-0.97606
SiF_4	1.553	8.55447	-0.46393	1.02408	-1.02408	0.70547	-0.04465	-0.52684
OsO_4	1.712	8.16205	0.20492	0.25559	-0.25559	0.35728	-0.05806	-0.12503
CCl_4	1.767	7.63367	-1.07788	1.36557	-1.36557	1.02353	-0.05464	-0.80499
RuO_4	1.706	7.06629	0.10520	0.36345	-0.36345	0.37150	-0.05429	-0.15434
SiBr_4	2.150	6.53723	-1.20621	1.20914	-1.20914	0.82331	-0.02118	-0.73858
GeF_4	1.680	5.98002	0.03848	0.43063	-0.43063	0.28850	-0.02613	-0.18398
SiCl_4	2.019	5.29852	-0.51464	0.79130	-0.79130	0.54148	-0.02610	-0.43706
CH_4	1.090	4.98200	0.02347	0.16184	-0.16184	0.38327	-0.07763	-0.07277
TiBr_4	2.339	4.30008	-0.60330	0.70732	-0.70732	0.45466	-0.01432	-0.39738
ZrF_4	1.902	4.18533	-0.05211	0.26658	-0.26658	0.16000	-0.01399	-0.10404
TiCl_4	2.170	3.70677	-0.18215	0.45530	-0.45530	0.27586	-0.01508	-0.21554
VCl_4	2.138	3.43330	-0.12324	0.40780	-0.40780	0.25502	-0.01901	-0.17898
GeBr_4	2.272	3.41086	-0.27777	0.48561	-0.48561	0.32439	-0.01591	-0.26075
GeCl_4	2.113	3.32439	-0.01644	0.33313	-0.33313	0.24163	-0.02083	-0.15829
GeI_4	2.490	3.24058	-0.45021	0.53662	-0.53662	0.36312	-0.01495	-0.30331
ZrCl_4	2.320	2.92373	0.01487	0.26136	-0.26136	0.14896	-0.01114	-0.10439
HfCl_4	2.330	2.79272	0.08496	0.16455	-0.16455	0.10696	-0.01207	-0.05867
SnCl_4	2.280	2.78170	0.00531	0.21704	-0.21704	0.14515	-0.01255	-0.09495
SiH_4	1.480	2.75837	0.02722	0.04244	-0.04244	0.17853	-0.03136	-0.05309

SnBr ₄	2.440	2.64975	-0.12380	0.31449	-0.31449	0.19666	-0.01071	-0.15381
GeH ₄	1.525	2.61367	0.00663	0.01751	-0.01751	0.15367	-0.02859	-0.03930
SnI ₄	2.640	2.32410	-0.22147	0.33280	-0.33280	0.21165	-0.00917	-0.17495
PbCl ₄	2.430	2.19829	0.01163	0.12193	-0.12193	0.07504	-0.00939	-0.03744

Şekil 3.1' de aynı Y atomuna sahip bazı tetrahedral XY_4 türü moleküller için, bağ gerilme kuvvet sabitlerinin merkezi X atom kütesine göre değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Aynı Y atomuna sahip tetrahedral XY_4 moleküllerinin bağ gerilme kuvvet sabitleri ile X atom kütesinin değişimleri. $1 \text{ u} = 1.6598 \times 10^{-24} \text{ kg}$.

Şekilde de görüldüğü gibi artan X atom kütesiyle kuvvet sabitleri azalmaktadır. Bu azalma aynı zamanda planar XY_3 türü moleküller için de Tablo 3.3' deki değerlerden görülebilir. Tabloda aynı Y atomuna sahip planar XY_3 türü moleküller için, merkezi atom olan B^{11} atomunu içeren moleküllerin kuvvet sabitleri, B^{10} atomunu içeren moleküllerinkinden daha düşüktür.

4. TARTIŞMA

Doğrusal olmayan XY_2 türü moleküller için gaz fazındaki (Tablo 3.1) ve aynı tür bazı moleküller için sıvı ve katı fazdaki (Tablo 3.2) kuvvet sabitleri karşılaştırıldığında aynı moleküllerin katı fazdaki kuvvet sabitlerinin sıvı ve gaz fazındaki kuvvet sabitlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Genelde daha yoğun faz daha düşük frekansa ($\nu_{GAZ} > \nu_{SIVI} > \nu_{ÇÖZ} > \nu_{KATI}$) sahiptir (Banwell ve McCash, 1994). Bu nedenle, frekans azaldıkça kuvvet sabiti de azalır ve daha yoğun faz daha düşük kuvvet sabitine sahip olur. Bu sonuç, elde ettiğimiz verilerden de görülmektedir.

Planar XY_3 ve tetrahedral XY_4 türü moleküller için merkezi X atomunun artan kütlesiyle kuvvet sabitlerinin azaldığını ifade etmiştik. Bu azalma, merkezi X atomunun artan kütlesiyle molekülün yavaşlamasına bağlanır. Çünkü daha önce söylediğimiz gibi daha yoğun faz daha düşük frekansa ve daha düşük kuvvet sabitine sahiptir. Merkezi X atomunun artan kütlesiyle molekül yavaşladığından, sanki onu daha yoğun faza geçiriyormuş gibi düşünülebilir bu da, daha düşük kuvvet sabitleri verir.

5. KAYNAKLAR

- Atkins, P.W., 1983. Molecular Quantum Mechanics, Oxford Univ Press, New York, p.445.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1994. Fundamental of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Pub.Com., p.87.
- Bostock, L., Chandler, S., 1994. Core Maths., 2.Ed., Stanley Thomas, U.K., p.763.
- Hahn, E., Heibisch, R., 1991. Calculation of Force Constants and Vibrational Frequencies of Octahedral MX_6 Molecules, Spectrochimica Acta 47A (8), 1097-1101.
- Lide, D.R., 2002. Handbook of Chemistry and Physics, 83. Ed., CRC Press, New York.
- Nakamoto, K., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons Inc., New York, p.58.
- Nour, E.M., Zaky, M., Sallam, S., 1986. Normal-Coordinate Analysis of TiO_5^{6-} ion, 5(4), 929-931.
- Ucun, F., Güçlü, V., 2004. Determination of the Force Constants of Non-linear XY_2 Molecules in the Gas-Phase by the GF Matrix Method, Z. Naturforsch, 59a, 621-622.
- Ucun, F., Güçlü, V., 2005. Determination of Force Constants of Planar XY_3 and Tetrahedral XY_4 Molecules by the GF Matrix Method, Z. Naturforsch, in press.
- Wilson, E.B.Jr., 1939. A Method of Obtaining the Expanded Secular Equation For the Vibration Frequencies of a Molecule, Journal of Chemical Phys., 7, 1047-1052.

Wilson, E.B.Jr., 1940. Some Mathematical Methods For the Study Molecular Vibrations, *Journal of chemical phys.*, 9, 76-84.

Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., 1955. *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, p.175.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : VESİLE GÜÇLÜ

Doğum Yeri : ISPARTA/ Uluborlu

Doğum Yılı : 1979

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1993-1996 Isparta İ.H.Lisesi

Lisans 1996-2000 Süleyman Demirel Üniversitesi,

Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

EKLER**EK-1**

```

5 REM BU PROGRAM XY2 TÜRÜ MOLEKÜLLERİN KUVVET SABİTLERİNİ HESAPLAR
10 REM AŞAĞIDAKİ VERİLER H2O MOLEKÜLÜNE AİTTİR
20 READ MX, MY, V1, V2, V3, FR, R, ANGLE
30 DATA 15.9994,1.008,3825,1654,3936,9,0.9575,104.51
40 M1 = 1 / MY
50 M2 = 1 / MX
60 PI = 3.141592654#
70 LAMDA1 = (V1 / 1302.9) ^ 2
80 LAMDA2 = (V2 / 1302.9) ^ 2
90 LAMDA3 = (V3 / 1302.9) ^ 2
100 SINA = SIN(ANGLE * PI / 180)
110 COSA = COS(ANGLE * PI / 180)
120 G11 = M1 + M2 * (1 + COSA)
130 G12 = (-SQR(2) * M2 * SINA) / R
140 G22 = (2 * M1 + 2 * M2 * (1 - COSA)) / (R ^ 2)
150 G = (M1 + M2 * (1 - COSA))
160 F = LAMDA3 / G
170 FR = FR - .00001
180 FRR = FR - F
190 D = FR + FRR
200 Y = LAMDA1 * LAMDA2
210 X = LAMDA1 + LAMDA2
220 DIM F12(100)
230 F12(0) = 1
240 MAXITERASYON = 20
250 DOGRULUK = .00001: I = 1
260 DEF FNG (F12) = ((F12 ^ 2) - Y / ((G11 * G22) - (G12 ^ 2)) + (D / G22) * (X - (G11 * D))) / (2
* F12 + 2 * G12 * D / G22)
270 F12(I) = FNG(F12(I - 1))
280 E1 = ABS(1 - F12(I - 1) / F12(I))
290 IF E1 > DOGRULUK GOTO 310
300 GOTO 350
310 IF MAXITERASYON > I GOTO 330
320 GOTO 170
330 I = I + 1
340 GOTO 270
350 PRINT "F12 DEGERLERI"
360 FOR L = 0 TO I
370 PRINT F12(L)
380 NEXT L
390 PRINT "FR="; FR
400 PRINT "ITERASYON=", I
410 FRA = F12(I) / (SQR(2) * R)
420 F22 = (X - (G11 * D) - (2 * G12 * F12(I))) / G22
430 PRINT "F22="; F22; SPACES(10); "F11="; D; SPACES(10); "F12="; F12(I)
440 FA = F22 / (R ^ 2)
450 PRINT "FA="; FA; SPACES(10); "FRR="; FRR; SPACES(10); "FRA="; FRA
460 PRINT "R="; R; SPACES(10); "ANGLE="; ANGLE
470 PRINT "G11="; G11; SPACES(10); "G12="; G12; SPACES(10); "G22="; G22
480 END

```

EK-2

```

5 REM BU PROGRAM XY3 TÜRÜ MOLEKÜLLERİN KUVVET SABİTLERİNİ HESAPLAR
10 REM AŞAĞIDAKİ VERİLER B10F3 MOLEKÜLÜNE AİTTİR
20 READ MX, MY, V1, V2, V3, V4, FR, R
30 DATA 10.811,18.9984,888,718,1505,482,8,1.313
40 M1 = 1 / MX
50 M2 = 1 / MY
60 LAMDA1 = (V1 / 1302.9) ^ 2
70 LAMDA2 = (V2 / 1302.9) ^ 2
80 LAMDA3 = (V3 / 1302.9) ^ 2
90 LAMDA4 = (V4 / 1302.9) ^ 2
110 A = M2 + (3 / 2) * M1
120 B = (SQR(27) * M1) / (2 * R)
130 C = (6 * M2 + 9 * M1) / (2 * R ^ 2)
140 G1 = M2
141 G2 = (9 * M2 + 27 * M1) / (4 * R ^ 2)
142 F1 = LAMDA1 / G1
155 FR = FR - .00001
160 FRR = (F1 - FR) / 2
180 D = FR - FRR
190 Y = LAMDA3 * LAMDA4
200 X = LAMDA3 + LAMDA4
210 DIM F12(100)
220 F12(0) = 1
230 MAXIMUMITERASYON = 20
240 DOGRULUK = .0001: I = 1
250 DEF FNG (F12) = ((F12 ^ 2) - Y / ((A * C) - (B ^ 2)) + (D / C) * (X - (A * D))) / (2 * F12 + 2 * B
* D / C)
260 F12(I) = FNG(F12(I - 1))
270 E1 = ABS(1 + F12(I - 1) / F12(I))
280 IF E1 > DOGRULUK GOTO 300
290 GOTO 340
300 IF MAXIMUMITERASYON > I GOTO 320
310 GOTO 155
320 I = I + 1
330 GOTO 260
340 PRINT "F12 DEGERLERI"
350 FOR L = 0 TO I
360 PRINT F12(L)
370 NEXT L
380 PRINT "ITERASYON SAYISI="; I
400 PRINT "FR="; FR
410 FRA = -F12(I) / (3 * R)
420 F22 = (X - (A * D) - (2 * B * F12(I))) / C
430 PRINT "F12="; F12(I); SPACES$(10); "F11="; D; SPACES$(10); "F22="; F22
440 FA = (2 * F22) / (3 * R ^ 2)
450 PRINT "FRR="; FRR; SPACES$(10); "FRA="; FRA; SPACES$(10); "FA="; FA
455 PRINT "A="; A; SPACES$(10); "B="; B; SPACES$(10); "C="; C
460 FRAU = -2 * FRA
470 FAA = -FA / 2
480 PRINT "FRAU="; FRAU; SPACES$(10); "FAA="; FAA
490 F2 = LAMDA2 / G2
500 FTETA = F2 / (R ^ 2)
510 PRINT "FTETA="; FTETA
520 END

```

EK-3

```

5  REM BU PROGRAM XY4 TÜRÜ MOLEKÜLLERİN KUVVET SABİTLERİNİ HESAPLAR
10 REM AŞAĞIDAKİ VERİLER SiH4 MOLEKÜLÜNE AİTTİR
20 READ MX, MY, V1, V2, V3, V4, FR, R
30 DATA 28.086,1.008,2187,975,2191,914,3,1.4798
40 M1 = 1 / MX
50 M2 = 1 / MY
60 LAMDA1 = (V1 / 1302.9) ^ 2
70 LAMDA2 = (V2 / 1302.9) ^ 2
80 LAMDA3 = (V3 / 1302.9) ^ 2
90 LAMDA4 = (V4 / 1302.9) ^ 2
110 G11 = M2 + (4 / 3) * M1
120 G12 = -(8 * M1) / (3 * R)
130 G22 = (2 * M2 + (16 / 3) * M1) / (R ^ 2)
140 G1 = M2
141 G2 = (3 * M2) / (R ^ 2)
142 F1 = LAMDA1 / G1
143 F2 = LAMDA2 / G2
144 FAA = -F2 / (6 * (R ^ 2))
155 FR = FR - .00001
160 FRR = (F1 - FR) / 3
180 D = FR - FRR
190 Y = LAMDA3 * LAMDA4
200 X = LAMDA3 + LAMDA4
220 DIM F12(100)
230 F12(0) = 1
240 MAXITERASYON = 20
250 DOGRULUK = .00001: I = 1
260 DEF FNG (F12) = ((F12 ^ 2) - Y / ((G11 * G22) - (G12 ^ 2)) + (D / G22) * (X - (G11 * D))) / (2
* F12 + 2 * G12 * D / G22)
270 F12(I) = FNG(F12(I - 1))
280 E1 = ABS(1 - F12(I - 1) / F12(I))
290 IF E1 > DOGRULUK GOTO 310
300 GOTO 350
310 IF MAXITERASYON > I GOTO 330
320 GOTO 155
330 I = I + 1
340 GOTO 270
350 PRINT "F12 DEGERLERI"
360 FOR L = 0 TO I
370 PRINT F12(L)
380 NEXT L
390 PRINT "FR="; FR
400 PRINT "ITERASYON=", I
420 F22 = (X - (G11 * D) - (2 * G12 * F12(I))) / G22
430 PRINT "F12="; F12(I); SPACES$(10); "F11="; D; SPACES$(10); "F22="; F22
440 FA = (F22 / (2 * (R ^ 2))) - (2 * FAA)
450 PRINT "FRR="; FRR; SPACES$(10); "FAA="; FAA; SPACES$(10); "FA="; FA
460 FAAU = -(4 * FAA + FA)
470 FRA = F12(I) / (SQR(8) * R)
475 FRAU = -FRA
480 PRINT "FRAU="; FRAU; SPACES$(10); "FAAU="; FAAU; SPACES$(10); "FRA="; FRA
520 PRINT "G11="; G11; SPACES$(10); "G12="; G12; SPACES$(10); "G22="; G22
530 END

```