

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOLUIDİNE MOLEKÜLLERİNİN MOLEKÜLER ELEKTRONİK
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ


M. Özgür SEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 29.07.1996 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.



Hüseyin YÜKSEL
Prof.Dr.
(Üye)




Mustafa KUMRU
Doç.Dr.
(Danışman)



Ayhan ÖZMEN
Yrd.Doç.Dr.
(Üye)

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**TOLUIDİNE MOLEKÜLLERİNİN
MOLEKÜLER ELEKTRONİK
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE
İNCELENMESİ**

**M. Özgür SEZER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 1996**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
TOLUIDINE MOLEKÜLLERİNİN
MOLEKÜLER ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

M. Özgür SEZER
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Mustafa KUMRU
1996, Sayfa : 79

Jüri : Prof.Dr. Hüseyin YÜKSEL
Doç.Dr. Mustafa.KUMRU
Yrd.Doç.Dr. Ayhan ÖZMEN

Bu çalışmada, Toluidine molekülleri, elektronik spektroskopi yardımıyla farklı çözücüler içerisinde ve farklı konsantrasyonlarda, UV bölgesinde spektrumları alınmak suretiyle incelenmiştir.

İlk olarak iki atomlu moleküllerin elektronik spektrumları bazı detayları ile tartışıldı. Elektronik spektrumlar üzerine titreşim ve dönme geçişlerinin etkileri, herhangi bir molekülü ve herhangi bir özel elektronik geçişi referans alınmadan, genel yaklaşımlar altında incelenmiştir. Sonra moleküler yapı hakkında bugünkü düşünceler özetlenerek bazı moleküler yapıların oluşumundan kısaca bahsedilmiştir. Daha sonra çok atomlu moleküller için benzer yorumlar yapılmıştır. Son olarak ise Lambert-Beer konsantrasyon bölgesi sınırları içerisinde kalmak koşuluyla Toluidin moleküllerinin UV bölgesinde alınan spektrumları ve bunların değerlendirilmesi yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Toluidine, Elektronik Epektroskopi.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF TOLUIDINE MOLECULES BY THE METHOD OF
MOLECULAR ELECTRONIC SPECTROSCOPY

M. Özgür SEZER
Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

Supervisor: Doç.Dr. Mustafa KUMRU
1996, Page: 79

Jury: Prof.Dr. Hüseyin YÜKSEL
Doç.Dr. Mustafa KUMRU
Yrd.Doç.Dr. Ayhan ÖZMEN

In this study, Toluidine molecules have been investigated by electronic spectroscopy at different solutions and concentrations by means of obtaining the UV spectra.

Firstly, electronic spectra of diatomic molecules have been discussed in some details. Vibrational and rotational transition effects on the electronic spectra have been studied in general approximations without taking any specific molecule or any special transitions as reference. Then, the formation of some molecular structures have been mentioned briefly by summarizing the recent ideas on molecular structures. And then, similar considerations have been applied to multiatomic molecules. Finally, proved that staying within the limits of Lambert-Beer concentration region, the spectra of Toluidine molecules obtained in UV region have been analyzed.

KEY WORDS: Toluidine, Electronic Spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılan çalışma sonucunda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım sırasında teşviki ile bana büyük yardımları bulunan sayın hocam Doç.Dr. Mustafa KUMRU Bey' e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım sırasında çok büyük yardımlarını ve desteğini gördüğüm Arş.Grv. Yusuf YAKAR' a , yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini paylaşmaktan zevk duyduğum sayın Yrd.Doç.Dr. Ayhan ÖZMEN' e, Arş.Grv. Haluk ŞAFAK ve Arş.Grv. Ülfet ATAV' a da teşekkür ederim. Ayrıca gerekli bazı malzemelerin elde edilmesinde gösterdikleri kolaylıklardan dolayı Biyoloji bölümü elemanlarına da teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİSİ	4
2.1. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK	
SPEKTRUMLARI	4
2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	4
2.1.2. Titreşim-Elektronik Spektrumlarının Şiddeti ve	
Franck-Condon Prensipleri.....	8
2.1.3. Ayrışma Enerjisi ve Ayrışma Ürünleri	11
2.1.4. Elektronik-Titreşim Geçişin Dönme İnce Yapısı.....	15
2.1.5. Fortrat Diyagramı	20
2.1.6. Ön Ayrışma	22
2.2. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISININ	
MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ İLE AÇIKLANMASI	24
2.2.1. Bazı Moleküler Orbitalerin Şekilleri	25
2.2.2. İki Atomlu Moleküllerde Elektronik Açısız Momentum ve	
Durumların Sınıflandırılması	33
2.3. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK	
SPEKTROSKOPİSİ	37
2.3.1. Molekülün Uyarılma ile Şekil Değiştirmesi.....	38
2.3.2. Elektronik Spektroskopi ile Yapı Analizi.....	42
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	48
3.1. TOLUIDİNE MOLEKÜLLERİNİN GENEL YAPISI	48
3.2. SPEKTRUMLAR VE BUNLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	50
EKLER	57
KAYNAKLAR	72

1. GİRİŞ

“Elektromanyetik dalgalar ile maddenin etkileşmesi neticesinde, maddenin yapısı hakkında bilgi elde etme” şeklindeki tanım spektroskopinin en yaygın bilinen şeklidir. Elektromanyetik spektrumun genişliği, yani elektromagnetik dalgaların özellikler bakımından aynı olmasına rağmen enerji, frekans veya dalga boyuna göre çok farklı değerler alabilmesinden dolayı birbirinden bağımsız spektroskopi teknikleri geliştirilmiştir. Bunlar çoğu zaman birbirlerinin tamamlayıcısı konumundadırlar. Spin Rezonans Spektroskopisi (Nükleer Magnetik Rezonans, Elektron Spin Rezonans spektroskopileri), Mikrodaga Spektroskopisi, İnfrared ve Raman Spektroskopisi, Atom veya Moleküllerin Elektronik Spektroskopisi, X-Işınları Spektroskopisi, Mössbauer Spektroskopisi vb., en iyi bilinen ve en çok kullanılan spektroskopi teknikleridir. Bunlardan başka, geliştirilen spektroskopi tekniklerinin adları ile anılanlar, mesela Auger Elektron Spektroskopisi, Elektron Enerji Kayıp (EELS) Spektroskopisi, Atomik ve Moleküler Fluoresans Spektroskopisi, X-Işınları Absorpsiyon İnce Yapı Spektroskopisi (EXAFS; Extended X- ray Absorption Fine Structure), Fourier Transform İnfrared (FT - IR) ve Laser Raman Spektroskopileri vb. de sayılabilir.

Mor ötesi ışıma, elektromagnetik spektrumda X-Işınları ile görünür bölge arasında bulunur ve dalga boyu 10-400 nm arasında değişir. Bu bölge uygulamalardaki güçlükleri ortadan kaldırmak için iki bölgeye ayrılmıştır. 10-200 nm aralığında kalan bölgeye uzak mor ötesi, 200-400 nm arasındaki bölgeye ise sadece mor ötesi veya yakın mor ötesi bölge denir. Uzak mor ötesi bölgesi dalga boyundan da anlaşılacağı üzere, yüksek enerjili bölgedir ve bu bölgede çalışabilmek için vakum

tertibatl cihazlar gerekmektedir. Çünkü bu bölgede yapısında bulunan su, hidrojen, azot ve karbondioksitten dolayı hava da soğurma yapacağından, bu bölgede vakumlu bir ortamda çalışmak gerekir. Bu sebeple uzak mor ötesi bölgesine, vakum bölgesi de denir.

Bir molekül tarafından mor ötesi ışımalarının soğurulması sonucunda elektronik bir uyarma meydana gelir ve elektron düşük enerjili bir seviyeden yüksek enerjili bir seviyeye geçiş yapar. En olası uyarma, basitçe düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden, yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine geçiş karşılık gelir. Her elektronik uyarma aynı zamanda titreşim ve dönme uyardılarına da yol açar ve bu sebeple ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir.

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımalarını soğururlar. Ancak bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışımaya yaptıkları için sadece 200 nm nin üzerinde soğurma yapan organik maddelerin mor ötesi analizlerinin değeri vardır. Mor ötesi spektrometrelerinin infrared, NMR ve kütle spektrometrelerinden daha önce geliştirilip kullanılmasına rağmen günümüzde daha çok bu yeni tekniklerin kullanılmasından dolayı, mor ötesi analizlerinin yapı incelemelerinde kullanılması oldukça kısıtlıdır. Elektronik spektroskopi, organik moleküllerde özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Mor ötesi spektroskopisi yardımıyla organik bir molekülün incelenmesi ile elde edilen bilgiler, İnfrared ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgiler kadar sağlam ve güvenilir olmayıp, daha çok tamamlayıcıdır.

Bu çalışma, Moleküler Elektronik Spektroskopi Tekniđi çerçevesinde Toluidine Moleküllerinin bazı elektronik özelliklerinin araştırılmasından ibarettir. Konunun incelenmesinde, kaynaklarda belirtilen [1–4] lerin ilgili kısımları için özellikle Banwell' in [1] altıncı bölümü esas alınmıştır. Spektrumların yorumlanmasında ise ilgili literatürlerden [5–15] faydalanılmıştır.



2. MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİSİ

Bu bölümün birinci kısmında önce bir molekülün sahip olduğu elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin ayrı ayrı ele alındığı Born-Oppenheimer yaklaşımı ve buna bağlı olarak elektronik ve titreşim enerjilerinin birlikte incelendiği durum tartışılmıştır. Sonra sırasıyla, titreşim-elektronik spektrumların şiddeti ve Franck-Condon prensibi, ayrışma enerjisi ve ayrışma ürünleri, elektronik-titreşim geçişin dönme ince yapısı, Fortrat diyagramı ve ön ayrışma incelenmiştir.

İkinci kısımda iki atomlu moleküllerin elektronik yapısının Moleküler Orbital Teorisi ile açıklanması yapılmıştır. Ayrıca iki atomlu moleküllerde elektronik açısal momentum kavramı üzerinde durularak durumların sınıflandırılması yapılmıştır.

Üçüncü kısımda ise çok atomlu moleküllerin elektronik spektroskopisi çerçevesinde molekülün uyarılma ile şekil değiştirmesi ve elektronik spektroskopi ile yapı analizi anlatılmıştır.

2.1 İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK SPEKTRUMLARI

2.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

İki atomlu moleküllerin elektronik spektrumları incelenirken Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılabilir. Buna göre bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu yaklaşım, bir molekülün elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin tamamıyla birbirinden bağımsız olduğunu ifade eder. (1) bağıntısından yararlanarak bir molekülün toplam enerjisindeki değişim;

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_{\text{elektronik}} + \Delta E_{\text{titreşim}} + \Delta E_{\text{dönme}} \quad \text{J}$$

veya

$$\Delta \epsilon_{\text{toplam}} = \Delta \epsilon_{\text{elektronik}} + \Delta \epsilon_{\text{titreşim}} + \Delta \epsilon_{\text{dönme}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

şeklinde yapılabilir. Bu değişimlerin büyüklük mertebesi yaklaşık olarak,

$$\Delta \epsilon_{\text{elekt}} = \Delta \epsilon_{\text{titr}} \times 10^3 = \Delta \epsilon_{\text{dön.}} \times 10^6 \quad (3)$$

dır. Buna göre, elektronik geçiş spektrumları üzerinde, titreşim ile ilgili değişimler bir kaba yapı ve dönme değişimleri bir ince yapı oluşturur. Saf dönme spektrumları sadece sürekli bir elektrik dipol momentine sahip moleküller tarafından gösterilirken, titreşim spektrumları için hareket süresince bir dipol değişimine ihtiyaç vardır. Bir molekülün elektron dağılımındaki değişimler sürekli olarak bir dipol değişimine neden olduğu için, elektronik spektrumlar bütün moleküllerce gösterilir. Buna göre homonükleer moleküller (örneğin; H₂, N₂) titreşim veya titreşim-dönme spektrumu vermezler. Bu tür moleküller sadece elektronik spektrum verdiklerinden titreşim ve dönme yapısı bu spektrumlarda gözlemlenebilir. Buradan dönme sabitleri ve bağı titreşim frekansları bulunabilir.

Elektronik geçişleri gerçekleştirmek için gerekli enerjinin ancak milyonda biri mertebesinde olan dönme enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjisi ihmal edilebileceğinden;

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elek.}} + E_{\text{tit.}} \quad \text{J}$$

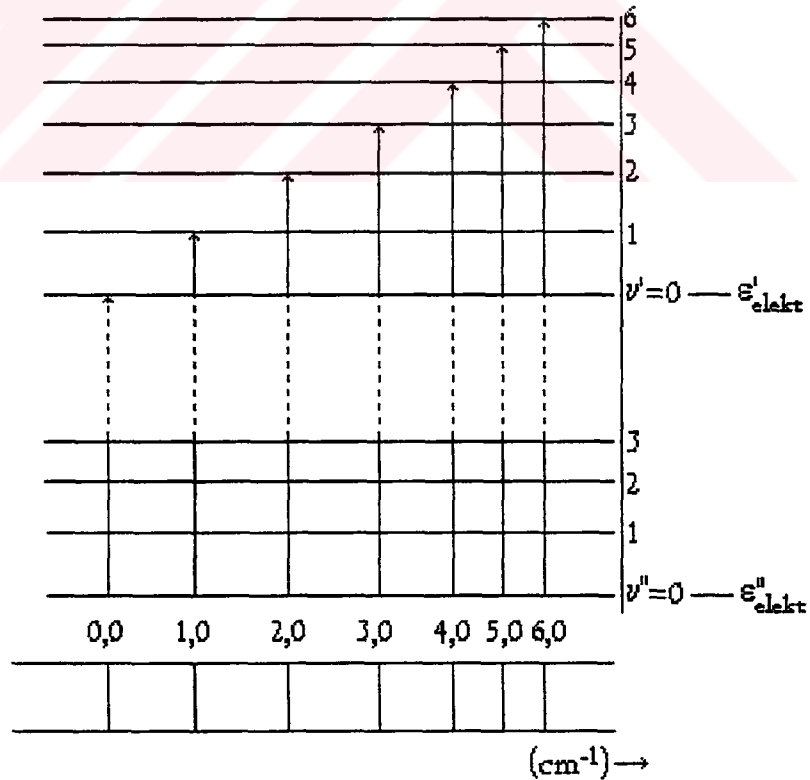
veya

$$\varepsilon_{\text{toplam}} = \varepsilon_{\text{elek.}} + \varepsilon_{\text{tit.}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (4)$$

Titreşim enerjisine ait ifade açık olarak yazılarak (4) bağıntısı

$$\varepsilon_{\text{top.}} = \varepsilon_{\text{elek.}} + \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_{\text{den}} - \chi_{\text{den}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_{\text{den}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (5)$$

şeklini alır. Burada v titreşim kuantum sayısı, χ_{den} anharmoniklik sabitidir. Bu eşitliğin enerji seviyeleri Şekil. 1 de $\varepsilon_{\text{elekt}}$ in iki keyfi değeri için gösterilmiştir ve düşük seviye çift indisle (v'' , $\varepsilon''_{\text{elekt}}$), yüksek seviye tek indisle (v' , $\varepsilon'_{\text{elekt}}$) gösterilmiştir.



Şekil. 1 Temel durumdan ($v''=0$) daha yüksek bir duruma elektronik soğurma sırasında oluşan titreşime ait bandın kaba yapısı.

Molekül bir elektronik geçişe uğradığı zaman titreşim kuantum sayısı v için bir seçim kuralı olmadığından her $v'' \rightarrow v'$ geçişinin meydana gelme ihtimali vardır. Temel durumda bütün moleküller en düşük titreşim seviyesinde olup $v''=0$ dir. Böylece uygun şiddette gözlenebilen tek geçişler Şekil.1 de gösterilenlerdir. Bunlar genellikle (v', v'') şeklinde isimlendirilerek $(0,0)$, $(1,0)$, $(2,0)$ vb. şeklindeki geçişlerin bir setine band adı verilmektedir. Çünkü düşük çözünürlükte bu setin her çizgisi biraz geniş ve yayılmış olarak görünür. Diyagram bir banttaki çizgileri yüksek frekanslarda daha sık gösterir. Bu, daha yüksek titreşim seviyelerindeki anharmonikliğin doğrudan bir neticesi olup uyarılmış titreşim seviyelerinin birbirine yaklaşmasına neden olur.

Bu durumda (5) den hareketle, elde edilecek spektrum için analitik bir irdeleme yapılarak

$$\Delta \epsilon_{\text{top.}} = \Delta \epsilon_{\text{elek.}} + \Delta \epsilon_{\text{tit.}}$$

$$\bar{\nu}_{\text{spekt}} = (\epsilon' - \epsilon'') + \left\{ \left(v' + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}'_{\text{den}} - \chi'_{\text{den}} \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}'_{\text{den}} \right\} - \left\{ \left(v'' + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}''_{\text{den}} - \chi''_{\text{den}} \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}''_{\text{den}} \right\} \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan ω'_{den} , χ'_{den} , ω''_{den} ve χ''_{den} değerleri ve daha önemlisi, elektronik seviyeler arasındaki fark olan $(\epsilon' - \epsilon'')$ hesaplanabilir. Böylece bir bant spektrumunun gözlenmesi sadece titreşim frekans değerlerini değil temel seviyedeki anharmoniklik sabitlerini de verir.

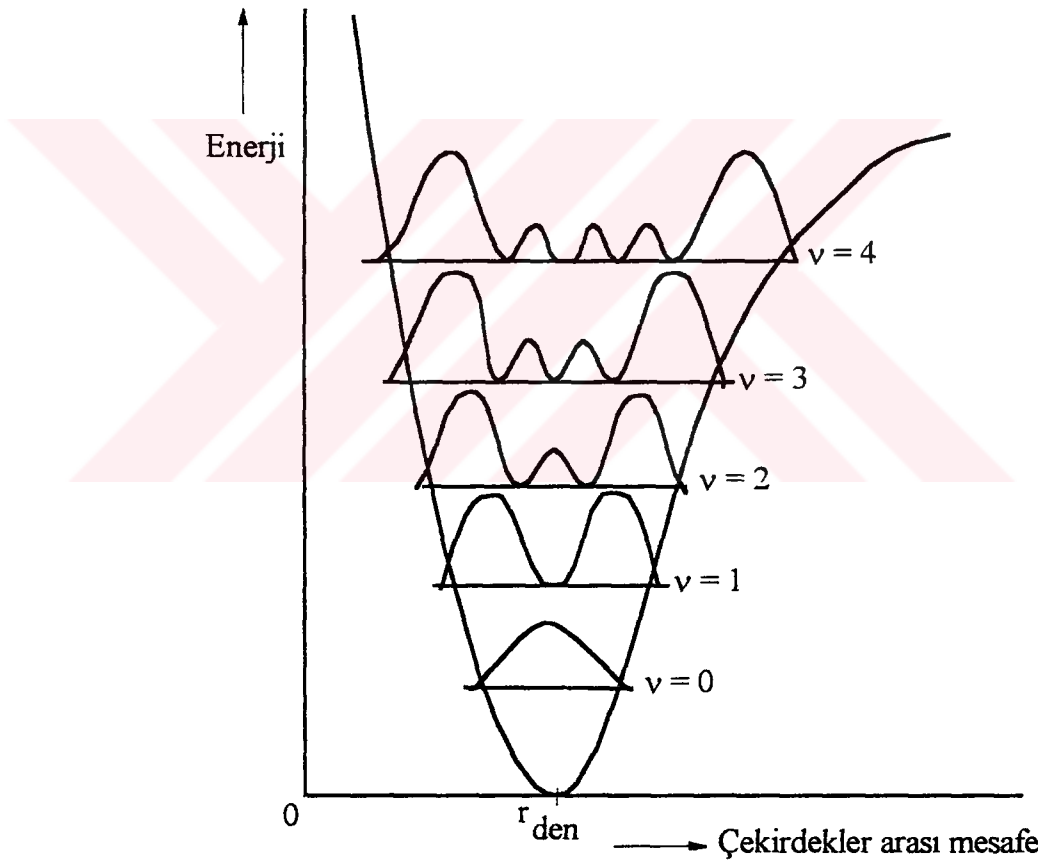
Moleküller genellikle bir çok uyarılmış elektronik enerji seviyelerine sahiptir. Bunlar Şekil.1 de gösterilen iki atomlu moleküllerin soğurma spektrumlarından daha karmaşıktır. Taban durumundan, çeşitli uyarılmış durumlara geçiş yapılabileceğinden, her bir geçiş Şekil.1 dekine bezer bir band spektrumunun oluşmasına yol açacaktır.

2.1.2 Titreşim-Elektronik Spektrumlarının Şiddeti ve Franck-Condon Prensibi.

Kuantum Mekaniği bir elektronik geçiş sırasında titreşim kuantum sayısındaki değişim hakkında hiç bir sınırlama getirmemesine rağmen yine de geçiş sırasında titreşim çizgilerinin aynı şiddette meydana gelmesi tam olarak gözlenemez. Bazı spektrumlarda (0,0) geçişi en şiddetlidir ve diğerlerinin şiddeti ν' nün bazı değerlerinde bir maksimuma doğru artar. Yüksek ν' değerlerinde bir kaç çizgi görülürken diğerlerinde sürekli spektrum gözlenir. Bütün bu spektrum tipleri Frank-Condon prensibi ile açıklanabilir. Bu prensibe göre, bir elektronik geçiş o kadar hızlı olur ki geçiş sırasında titreşen molekülün çekirdekleri arasındaki mesafe yaklaşık olarak sabit kabul edilir. Morse eğrisi bir atomun $r=0$ da sabit olarak durduğunun kabulü ve diğer atomun ise eğrinin sınırları arasında salınım yapması durumundaki enerjiyi belirtmektedir. Klasik teori salınmakta olan atomun zamanının büyük kısmını eğri üzerindeki hareketinin dönme noktalarında harcadığını söyler. O halde kuantum teorisi, titreşim kuantum sayısının yüksek değerlerinde uyum sağlarken $\nu = 0$ için atomun büyük ihtimalle hareketin merkezinde bulunması gerektiğini gösterir.

İki atomlu bir molekül bir üst elektronik seviyeye geçiş yaparsa, bu üst durum da Şekil.2 deki gibi Morse eğrisine benzer bir eğriyle gösterilebilir.

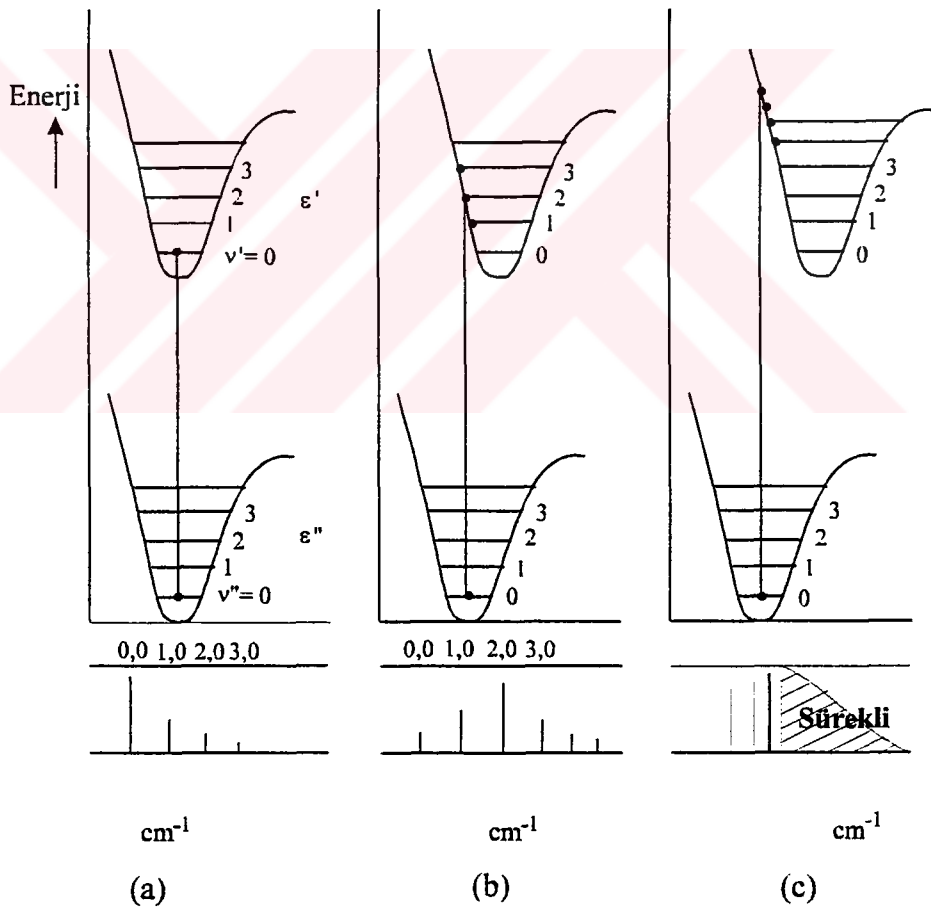
Şekil.3, mümkün üç pozisyonu göstermektedir. (a) da alttakiyle aynı çekirdekler arası mesafeye sahip üst elektronik durum görülmektedir. Franck-Condon prensibi bu diyagram üzerinde düşey bir geçiş olacağını söylemektedir.



Şekil. 2 Kuantum teorisine göre, iki atomlu bir molekül için ihtimaliyat dağılımı. Çekirdek her bir titreşim durumu için eğrinin maksimumu ile verilen farklı mesafelerde bulunabilmektedir.

Çekirdekler arası mesafede bir değişme olmadığı için, molekülün başlangıçta temel durumda olduğu kabul edilerek bu durumda çoğu Şekil.3(a) daki düşey çizgi ile belirlenir. Böylece $v'' = 0$ gelişiminin en şiddetli spektrum çizgisi (0,0) olacaktır.

Şekil.3(b), temel durumdan az daha büyük çekirdekler arası denge mesafesine sahip uyarılmış bir elektronik durumu göstermektedir. Burada $v''=0$ seviyesinden düşey bir geçiş bir titreşim durumu olan $v'=2$ ye doğru büyük bir ihtimaliyetle olacak, daha alt ve daha yüksek v' durumlarına geçişlerin ihtimali daha az olacaktır.



Şekil. 3 Franck-Condon Prensibinin İşleyişi;

- Çekirdekler arası mesafe daha alt ve daha üst durumlarda eşit.
- Üst durumdaki çekirdekler arası mesafe alt durumdakinden biraz büyük.
- Üst durumdaki mesafe oldukça büyük.

Şekil.3(c) deki üst durum dağılımı alt durumdakinden oldukça daha yüksek bir şekilde çizilmiştir ve bir geçişin yer aldığı titreşim seviyesi yüksek bir ν' değerine sahiptir. Dahası, bu durumda geçişler uyarılmış molekülün kendi ayrışma enerjisinden daha fazla enerjiye sahip olduğu bir durumda meydana gelebilir. Böyle durumlarda herhangi bir titreşim olmadan ve molekülü oluşturan atomlar herhangi bir kinetik enerji değerine sahip olacak biçimde ayrılırlar. Bunun sonucunda şekilden de görüldüğü gibi sürekli bir spektrum meydana gelir.

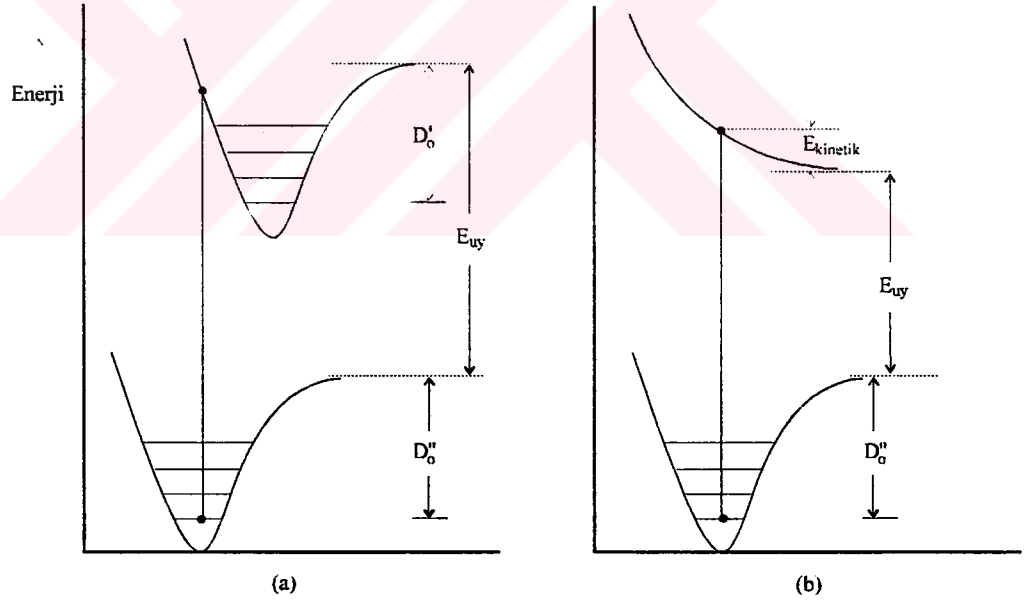
2.1.3 Ayrışma Enerjisi ve Ayrışma Ürünleri

Şekil.4(a) ve (b) de ayrışmayla sonuçlanabilen elektronik uyarılmaların sözkonusu olduğu iki durum gösterilmiştir. Şeklin (a) kısmı, çekirdek denge mesafesinin alt durumdakinden daha büyük olduğu durumu temsil eder. Morse eğrilerinin sınırları olan kesikli çizgiler normal ve uyarılmış molekülün atomlara ayrımını belirlemektedir. Ayrışma enerjileri her iki durumda $\nu = 0$ durumunda D''_0 ve D'_0 şeklindedir. Üst durumda ayrışma ürünlerinin toplam enerjisinin, E_{uy} ile gösterilen alt durumdaki ayrışma ürünlerinin enerjisinden daha büyük olduğunu görürüz. Bu enerji ayrışmada üretilmiş atomların biri veya nadiren ikisinin uyarılma enerjisidir. Bu sistemin spektrumu süreklilik gösteren ayrışmayı takip eden bir takım titreşim geçişlerinden meydana gelir. Bu sürekliliğin dalga sayısı alt sınırı ayrışmaya neden olacak yeterli enerjiyi tam olarak belirlemelidir. Buradan;

$$\bar{\nu}_{(\text{sürekli limit})} = D''_0 + E_{uy} \quad \text{cm}^{-1} \quad (7)$$

yazılabilir. Eğer ürünlerin uyarılma enerjisi E_{uy} bilinirse, ayrışma enerjisi D_0'' bulunabilir. $D_0''+E_{uy}$ toplam enerjisinin bileşenlerinin tam anlamıyla ayrımını yapabilmek için belli başlı iki yol vardır.

Birincisi, D_0'' için yaklaşık bir değeri termokimyasal çalışmalarla bulunursa, $D_0''+E_{uy}$ spektroskopik yöntemlerle hassasiyetle ölçülebildiğinden E_{uy} için bir değer bulunabilir. Atomik ürünlerin spektrumu konusunda çalışıldığında genellikle uyarma enerjisinin yalnızca bir değeri E_{uy} ile tam anlamıyla uyum sağlar. Böylece ürünlerin durumu bilinir, E_{uy} hassasiyetle ölçülür ve D_0'' nün değeri buradan yorumlanabilir.



Şekil. 4 Uyarma ile ayrışmanın gösterimi; a)Kararlı üst durum, b)Sürekli üst durum

İkinci olarak, farklı uyarma enerjilerine sahip olan iki veya daha fazla ürüne ayrılmaya uyacak şekilde birden çok spektroskopik ayrışma limiti bulunmuşsa, uyarılma enerjileri arasındaki dağılımın, atomların spektroskopik olarak gözlenen uyarılmış durumlarının yalnızca bir seti arasındaki ayrışmalara yakın şekilde karşılık geldiği bulunmuştur. Böylece uyarılmış ürünlerin cinsi ve durumu hemen anlaşılır.

Şekil. 4(b) üst elektronik durumu kararlı olmayan hali gösterir. Burada enerji eğrisinin minimumu yoktur ve molekül uyarılmayla bu duruma gelir gelmez, toplam uyarma enerjisi E_{uy} ile ürünlere ayrılır. Molekülün tam olarak ürünlere ayrışmasına yetecek kadar enerjiden fazla enerji söz konusudur. Bu durumda E_{kin} kinetik enerjisinin çıkarılması gerekecektir. E_{kin} genellikle kuantumlu olmadığından bu sistem için spektrum sürekli olacaktır. O halde eğer gözlenebilirse, alt sınırı $D_0'' + E_{uy}$ enerjisine karşılık gelecektir. Eğer E_{uy} ayrışma ürünlerinin bilinmesinden bulunabilirse D_0'' büyük bir hassasiyetle ölçülebilir.

Titreşim enerji seviyeleri,

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_{den} - \chi_{den} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_{den} \quad \text{cm}^{-1} \quad (8)$$

şeklinde, komşu seviyeler arasındaki fark olan $\Delta\varepsilon$ ise;

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v = \bar{\omega}_{den} \{1 - 2\chi_{den}(v+1)\} \quad \text{cm}^{-1} \quad (9)$$

şeklinde verilebilir. Bu dağılım v nün artmasıyla birlikte lineer olarak azalır ve ayrışma limitine $\Delta E \rightarrow 0$ iken ulaşılır. v nün maksimum değeri v_{\max} ile verilir.

$$\bar{\omega}_{\text{den}} \{1 - 2\chi_{\text{den}}(v_{\max} + 1)\} = 0 \Rightarrow v_{\max} = \frac{1}{2\chi_{\text{den}}} - 1 \quad (10)$$

bulunur. Anharmoniklik sabiti olarak adlandırılan χ_{den} , 10^{-2} mertebesinde olduğundan v_{\max} yaklaşık olarak 50 civarında bulunur. Örnek olarak HCl molekülünü göz önüne alalım. Bu molekül için, $\bar{\omega}_{\text{den}} = 2990 \text{ cm}^{-1}$, $\chi_{\text{den}} = 0,0174$ dir. (10) denkleminde $v_{\max} = 27,74$ değerini hesaplayabiliriz ve sonra en küçük tam kısmı olan 27 yi alırız. $v=27$, $\bar{\omega}_{\text{den}} = 2990 \text{ cm}^{-1}$ ve $\chi_{\text{den}} = 0,0174$ değerlerini (8) denklemine yerleştirerek 42890 cm^{-1} veya $513,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ şeklinde titreşim enerjisinin maksimum değeri elde edilir.

Bu iki şekil arasındaki fark iki sebepten doğar. Birincisi infrared bilgi yalnızca iki veya üç titreşime ait geçişlerin (temel, birinci ve ikinci harmonikler) tartışılmasına izin verir. Elektronik spektrum ise daha fazla sayıda titreşim çizgileri gösterir ve eğer bu fazla bilgiyi kullanırsak D_0'' için daha iyi bir değer bulabiliriz. İkincisi, (8) denkleminin v nün yüksek değerlerinde bile tam doğru olarak kullanılabileceği kabul edilmiştir. Ancak bu doğru değildir, çünkü kübik, hatta quadratik terimler bu aşamada önemli olmaya başlar. Bu nedenle $\Delta \epsilon$, (9) denkleminde ileri sürülenden daha hızlı azalır.

Elektronik spektrumda gözlenen $\Delta \epsilon$ titreşim geçişleri arasındaki ayrışmanın, titreşim kuantum sayılarına karşılık grafiği çizilirse bu iki noktaya karşılaşılabılır. Başlangıçta (9) denklemini oldukça doğru bir biçimde uygulanabilecek ve çizilen grafik

düz bir doğru olacaktır. Bu doğru extrapole edilirse v_{\max} bulunabilir veya ayrışma enerjisinin kendisi basitçe $v = 0$ dan $v = v_{\max}$ a kadar $\Delta\epsilon$ artmalarının toplamı olduğundan, $\Delta\epsilon$ nin v ye karşılık grafiğinin altındaki alan doğrudan bu enerjiyi verecektir.

Diğer yandan, elektronik - titreşim geçişleri setiyle ilgili çok fazla veri mevcutsa, $\Delta\epsilon$ un v ye karşılık grafiği, kübik ve kuadratik terimler önem kazandığından yüksek v değerlerinde çok daha keskin şekilde düşmeye başlayacaktır.

Soğurma spektrumunda gözleendiği gibi (Şekil.1) bir seri çizgi $v'' = 0$ da başlar. Böylece bir üst durumdaki seviyelerin birbirine yaklaşması ve o durumdaki ayrışma enerjisi normal olarak bulunur. Bu işlem çok ilgi çekici olmasına rağmen, özellikle uyarılmış durumdaki moleküller taban durumuna genellikle 1 mikrosaniyeden daha kısa zamanda döneceğinden, taban durumdaki ayrışma enerjisi ayrışma ürünlerinin ve bunların uyarılma enerjilerinin bilinmesi durumunda, taban durumundaki ayrışma enerjisi;

$$D''_0 = (0,0)\text{enerjisi} + D'_0 - E_{uy} \quad \text{cm}^{-1} \quad (11)$$

eşitliğinden bulunur.

2.1.4 Elektronik - Titreşim Geçişin Dönme İnce Yapısı

Şu ana kadar, iki atomlu bir molekülün elektronik spektrumunun, her bir elektronik geçiş durumunda birbirine yakın çizgilerden oluşmuş titreşime ait kaba

yapının, bir veya daha fazla sayıda serilerden oluştuğunu görüldü. Normal olarak bu çizgilerin her birinin genişlemekte ve yayılmakta olduğu veya çözünürlük yeterince iyiye her biri çok sayıda kapalı çizgiler kümesi şeklinde gözlenmektedir. Bu şüphesiz dönme ince yapısıdır. Çok iyi bir yaklaşım yapmak için merkezkaç bozulumu ihmal edilmelidir. Bu durumda, dönen iki atomlu bir molekülün enerji seviyelerini şu şekilde yazabiliriz:

$$E_{\text{dön}} = \frac{h}{8\pi^2 I_c} J(J+1) = BJ(J+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (12)$$

Burada I eylemsizlik momenti, B dönme sabiti, J ise dönme kuantum sayısıdır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımıyla iki atomlu bir molekülün toplam enerjisi;

$$\epsilon_{\text{top.}} = \epsilon_{\text{elek.}} + \epsilon_{\text{tit.}} + BJ(J+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (13)$$

ve toplam enerjideki değişimler;

$$\Delta \epsilon_{\text{top.}} = \Delta \{ \epsilon_{\text{elek.}} + \epsilon_{\text{tit.}} \} + \Delta \{ BJ(J+1) \} \quad \text{cm}^{-1} \quad (14)$$

şeklinde yazılabilir. Böyle bir değişime karşılık gelen spektroskopik çizginin dalga sayısı basitçe şu hali alır;

$$\bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + \Delta \{ BJ(J+1) \} \quad \text{cm}^{-1} \quad (15)$$

Burada bir elektronik-titreşim geçişinin dalga sayısını belirtmek için $\bar{\nu}_{(v',v'')}$ yazılır.

Bu, (0,0) veya (1,0) gibi geçişlerden herhangi birine karşılık gelir. Burada asıl ilgilenilecek olan terim $\Delta \{ BJ(J+1) \}$ dir.

J için seçim kuralı molekülün uğradığı geçişin tipine bağlıdır. Bir an için alt ve üst elektronik durumların $^1\Sigma$ durumları olduğunu düşünürsek örneğin çekirdekler arası eksenler etrafında elektronik açısal momentum yoksa bu seçim kuralı:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ sadece } ^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma \text{ geçişleri için.} \quad (16)$$

şeklinde olur. Oysa ki bütün diğer durumlar için, yani ya bir üst veya bir alt veya her ikisinin bağ eksenini civarında açısal momentumun olduğu elektronik geçişlerde seçim kuralı şu hale gelir:

$$\Delta J = 0 \text{ veya } \pm 1 \quad (17)$$

Bu son durum için ilave bir kural vardır ve buna göre $J=0$ durumundan diğer bir $J=0$ durumuna bir geçiş olamaz.

$$J=0 \not\leftrightarrow J=0$$

Buna göre $^1\Sigma$ durumları arasındaki geçişler için sadece P ve R dalları meydana gelirken, diğer geçişler için buna ilave olarak Q dalları görünür. (15) denklemi

$$\bar{\nu}_{\text{spek}} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada B' ve J' bir üst elektronik durumu, B'' ve J'' ise bir alt elektronik durumu göstermektedir. Spektral çizgiler için geçerli (19) eşitliğine seçim kuralları denklemleri uygulanarak tam anlamıyla dönel ince yapı incelenebilir. Aşağıda daha alt ve daha üst elektronik durumlardaki (B'', B') değerleri ve bir Q dalının şekli tartışılmıştır.

1. P dalı $\Delta J = -1$ $J'' = J' + 1$

$$\Delta \epsilon_{\text{spek}} = \bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{(v', v'')} - (B' + B'')(J' + 1) - (B' - B'')(J' + 1)^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad (20.a)$$

$$J' = 0, 1, 2, \dots$$

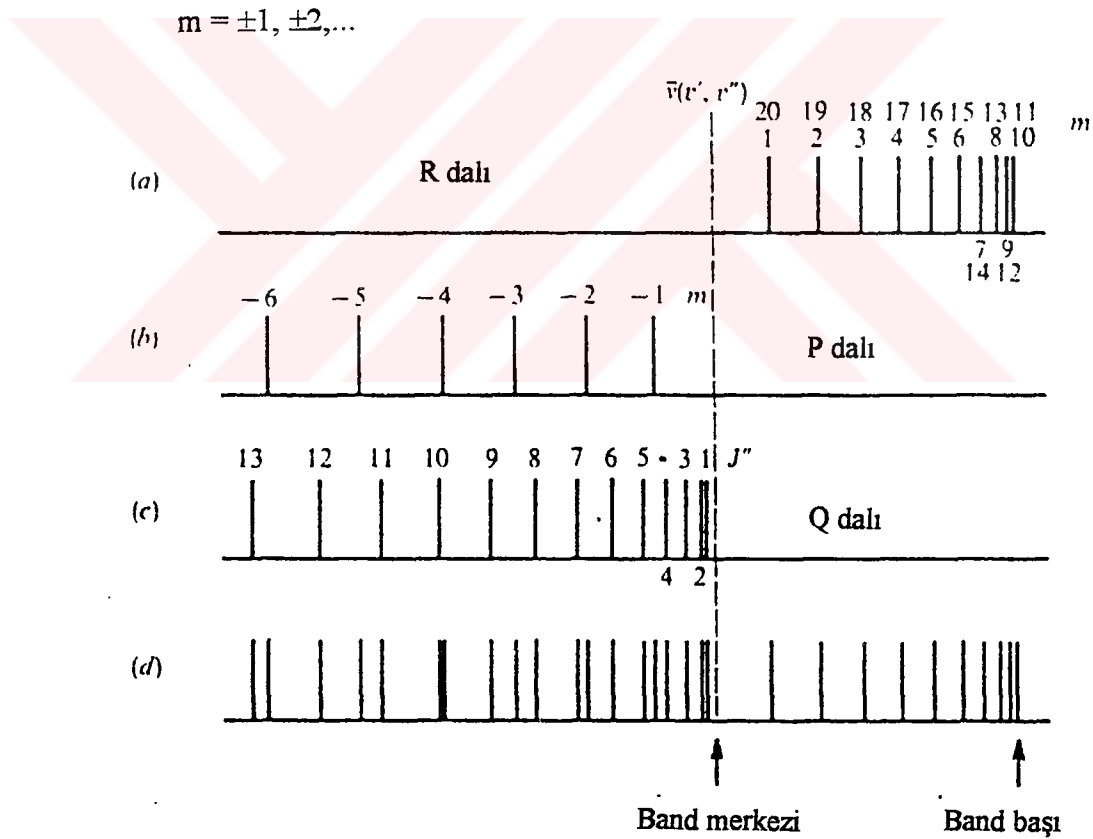
2. R dalı $\Delta J = +1$ $J' = J'' + 1$

$$\Delta \epsilon_{\text{spek}} = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{(v', v'')} + (B' + B'')(J'' + 1) - (B' - B'')(J'' + 1)^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad (20.b)$$

$$J'' = 0, 1, 2, \dots$$

Bu iki denklem tek denklem halinde düzenlenirse;

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{(v', v'')} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad (20.c)$$



Şekil. 5 İki atomlu bir molekül için, kısmi bir titreşim-elektronik geçişin dönme ince yapısı. R, P, Q dalları sırasıyla (a), (b) ve (c) de, tam spektrum da (d) de gösterilmiştir.

şeklini alır. Pozitif m değerleri R dalına ($\Delta J=+1$) ve negatif m değerleri ise P dalına ($\Delta J= -1$) karşılık gelir. m değerleri sıfır olamayacağı için P ve R dallarında bant orijininde hiç bir çizgi $\bar{\nu}_{(v',v'')}$ gözükmeyecektir. Şekil. 5(a) ve (b) de, alt ve üst B değerleri arasında %10 luk bir fark alarak ve $B' < B''$ seçerek, ayrı ayrı P ve R dallarının görüntüsü çizilmiştir. Bu seçimle P dalı çizgileri bant orijininin düşük dalga sayısı bölgesinde oluşur ve çizgiler arasındaki boşluk m ile artar. Diğer yandan R dalı orijinin yüksek dalga sayılarında gözükür ve çizgi boşluğu m ile hızlı bir şekilde azalır.

R dalının dönüm yerinden sonraki çizgileri ilk çizgilere denktir. Gerçek moleküller için kübik ve quadratik terimler m nin yüksek değerlerinde önemli olmaya başlar. R dalının dağılımının sıfıra doğru azalması "bant başı" terimi diye adlandırılır.

3. Q dalı : $\Delta J = 0, J' = J''$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{(v',v'')} - (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad J''=1,2,3,.. \quad (21)$$

Burada (18) denklemindeki sınırlama nedeniyle $J' = J'' \neq 0$ dır. Böylece bant orijininde hiç bir çizgi görülmeyecektir. Şekil.5(c) de yine $B' < B''$ için ve ikisi arasında %10 luk fark alarak Q dalı için bir taslak çizilmiştir. Çizgilerin orijininin düşük dalga sayılarına doğru uzandığı ve onların boşluğunun arttığını görülür. Bu dalın ilk bir kaç çizgisi ekseriyetle çözümlenmez.

Tam dönme spektrumu Şekil 5(d) de gösterilmiştir. Birçok dönme seviyesi oda sıcaklığında bile doludur. Bu durumda çok sayıda P ve R (ve uygun durumlarda Q) çizgileri spektrumda karşılaştırılabilir şiddetlere sahip olarak gözükecektir. Çünkü burada bir kaç R dal çizgileri birarada yoğunlaşmıştır. Bu nedenle Q dalı orada olmasına karşın belirgin değildir.

$B' < B''$ olması durumunda bant başı orijinin yüksek dalga sayısı tarafında, R dalında görülür. Böyle bir bant kırmızıya doğru bozuluyor veya gölgeleniyor denir. Eğer $B' > B''$ ise o zaman önceki bütün söylenenler tersine döner. Kısaca (1) Q dalı yüksek dalga sayısına yayılmıştır, (2) R dalı artan aralıklı çizgi serilerinden oluşmuştur ve (3) bant başı orijinin düşük frekanslı tarafında P dalı içindedir. Böyle bir bant maviye doğru yönelmiştir.

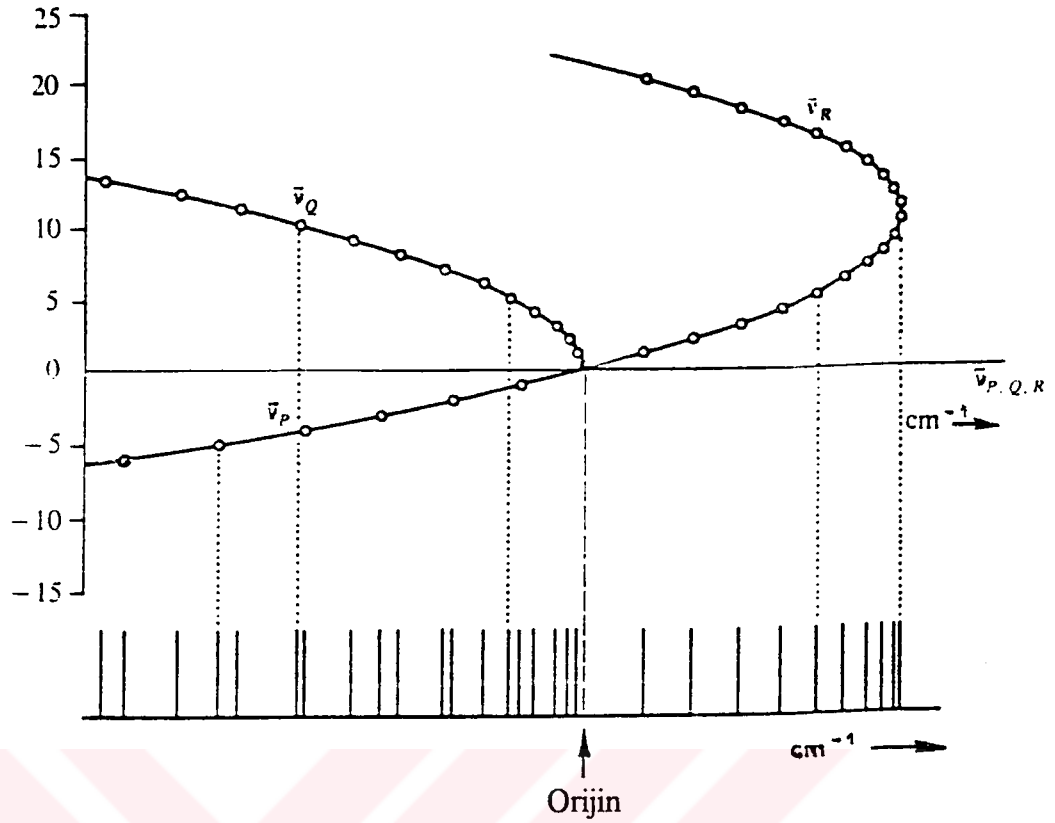
2.1.5 Fortrat Diagramı

Sürekli değişken p ve q parametreleriyle birlikte P, R ve Q çizgileri için (20c) ve (21) ifadeleri yeniden yazılırsa;

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' + B'')p + (B' - B'')p^2 \quad (22-a)$$

$$\bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{(v',v'')} + (B' - B'')q + (B' - B'')q^2 \quad (22-b)$$

şeklini alır. Dikkat edilirse bu denklemlerin birer parabolü temsil ettiği görülebilir. q sadece pozitifken, p hem pozitif hem negatif değerleri alır. Bu paraboller Şekil. 6 da gösterilmiştir.



Şekil. 6 B' ve B'' arasında (B' < B'') %10 luk fark için çizilmiş Fortrat diagramı; alta gösterilen spektrum, Şekil 6(d) ile özdeştir.

Yine $B' < B''$ dür ve aralarında % 10 luk bir fark seçilmiştir. $\bar{\nu}_p$ ile negatif p bölgesi, $\bar{\nu}_R$ ile pozitif p bölgesi gösterilmiştir. Bu parabole genellikle Fortrat parabolü denir. Fortrat diyagramının yararlı bir özelliği açık şekilde bant başının P,R parabolünün tepesinde olmasıdır. (22-a) denkleminin diferansiyelini almakla bu tepe noktasının yeri hesaplanabilir:

$$\frac{d\bar{\nu}_{P,R}}{dp} = B' + B'' + 2(B' - B'')p = 0$$

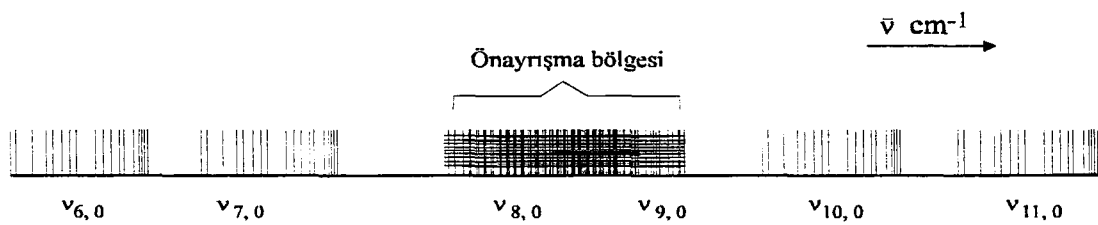
veya

$$p = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')} \quad (\text{band başı için}) \quad (23)$$

Böylece $B' < B''$ ise bant başı pozitif p değerindedir, yani p ye en yakın pozitif tam sayıyla verilen maksimum dalga sayısındaki çizgidir. Tersine $B' > B''$ için bant başı negatif p bölgesinde olur yani P dalındadır.

2.1.6 Ön Ayrışma

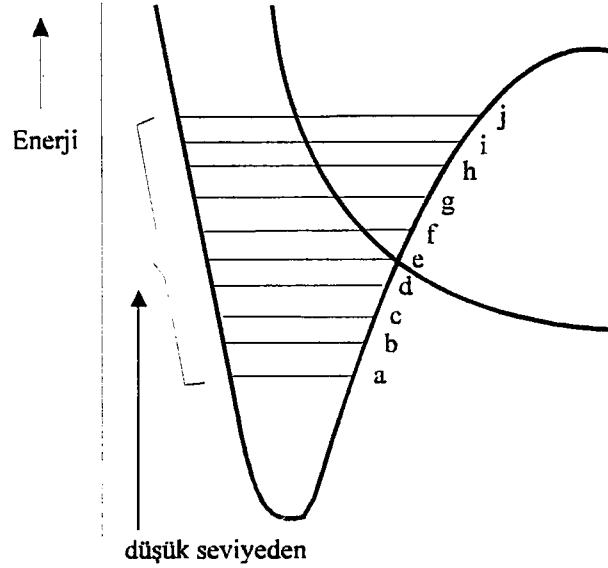
Özel bir molekül için çok sayıda titreşime ait geçişler gözlenmişse, titreşim ve dönme yapısı, titreşim kuantum sayısındaki küçük ve büyük değişiklikler için bir ilerleme içerisinde oldukça farklı olduğu görülür. Fakat dönme yapısı ara değişimler için ya bulanıklaşır veya sürekli bir yapı gözlenir. Şekil .7 böyle bir bandı göstermektedir. Yüksek dalga sayısındaki süreklilik, sıradan bir ayrışmaya karşılık gelecektir. Ancak, gerçek ayrışma limitinin oldukça altındaki enerjilerde ortaya çıkan merkezi süreklilik ön ayrışma olarak bilinir.



Şekil. 7 Ayrışmanın ortaya çıkışının diagram gösterimi. Dönme ince yapı, yukarı ve aşağı ayrışma bölgesinin her ikisinde de titreşim geçişleri için açıkça tayin edilmiştir. Fakat bu bölgede ince yapı bulanıklaşır ve kaybolur.

Ön ayrışma, özel bir molekülün iki uyarılmış enerji durumunun Morse eğrileri kesiştiğinde ortaya çıkabilir. Böyle bir durum Şekil. 8 de gösterilmiştir. Uyarılmış durumlardan biri eğride bir minimum olduğundan kararlı, diğeri de sürekli. Titreşim seviyelerinden bazıları da gösterilmiştir ve bir geçişin daha düşük bir durumdan sol tarafta parantez içinde gösterilen titreşim seviyelerinde olduğunu varsayalım. Şimdi bir geçiş a,b veya c sınıflı seviyelere olursa normal bir titreşime ait elektronik spektrum rotasyonel ince yapıyla tanımlanır ve böyle iki bant Şekil. 7 nin solunda görülmektedir. Geçiş d, e veya f seviyelerine ise molekülün sürekli bir eğri üzerinde çaprazlama geçme ihtimali ve ayrışma ihtimali vardır. Genellikle bu tarzda bir eğriden diğere geçiş, (bu işlemde enerji soğurulmadığından ve yayınlanmadığından buna ışısız geçiş de denir) molekülün dönmesi için geçen zamana göre daha hızlıdır. (yaklaşık 10^{-10} sn). Fakat titreşim zamanına göre yavaştır. (10^{-13} sn). Böylece titreşim yapısı genellikle bozulmazken ön ayrışma, molekül dönmeden önce gerçekleşecektir. Çapraz geçiş titreşim zamanından daha hızlı ise o zaman spektrumda Şekil. 7 de görüldüğü gibi tam süreklilik oluşacaktır.

Diğertaraftan g,h, ... , seviyelerine geçişler birden çok dönme ince yapıyı ihtiva eden normal titreşim elektronik spektrumun oluşmasına sebep olur. v büyük olduğunda ve salınımın da çok küçük zaman aralığında gerçekleştiği durumda molekül zamanın çoğunu titreşim hareketinin iki uç noktasında geçirir. Molekül g,h,... titreşim durumlarında hareket ederken kabul edilebilir bir ayrışmanın olabilmesi için çapraz geçiş noktası yakınında küçük bir zaman harcar ve normal bir spektrum oluşur.



Şekil. 8 Sürekli durumda kesişen daha yukarı kararlı durum için geçişler sırasında bozulmanın meydana gelmesi görülüyor.

2.2. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISININ MOLEKÜLER ORBİTAL TEORİ İLE AÇIKLANMASI.

Atomlardan moleküllerin oluşumunu açıklamak için bir kaç teori önerilmiştir. Yeterince yüksek dereceden yaklaşım göz önüne alınırsa bu teorilerin hepsi gözlenen verilerle uyuşacak biçimdedir. Bunun için kullanılan teorilerin başında Moleküler Orbital Teori gelmektedir. Genellikle bu teorinin kullanılmasının sebebi bunun diğerlerinden daha basit olmasından ziyade, elektronik geçişler tartışılırken teklif edilen uygun bir moleküler oluşumun grafik temsilini vermesindedir.

Atomlardaki elektronlar, uzayı gelişigüzel bir şekilde doldurmadıklarından gelişigüzel enerjileri yoktur. Yani dağılım ve enerjileri, iyi tanımlanmış kanunlarla

belirlenir. Bu karakteristikler Schrödinger denklemi yardımıyla hesaplanabilir ve n , ℓ , m (veya ℓ_z) üç kuantum sayısı değeriyle tanımlı Ψ üç boyutlu dalga fonksiyonunun orbital terimleri ile ifade edilebilir.

Moleküler Orbital Teori, iki veya daha fazla çekirdekli orbitallerin üç kuantum sayısıyla Schrödinger denkleminde hesaplanan enerji ve şeklini kapsar. Atomik orbitaller için uygulanan kurallar yani en düşük enerji başlangıcı, orbital başına iki çiftlenmiş elektron bulundurma, dejenere orbitallerdeki paralel spinler gibi kurallar moleküler orbitallere de uygulanabilir.

2.2.1. Bazı Moleküler Orbitallerin Şekilleri

Atomik orbital teorideki gibi moleküler orbitalin şekli de bir uzaydır ve elektron bu uzayda zamanın yaklaşık olarak %95 ini harcamaktadır. Schrödinger denkleminde bu şeklin ayrıntılı hesaplaması çok zor yapılabilirken, yaklaşık şeklinin çok iyi kalitatif tahmini, bileşen atomların atomik orbitallerinin farkları ve toplamlarından oluşacak moleküler orbitallerden elde edilebilir. Buna atomik orbitaller yaklaşımının lineer bileşimi (L.C.A.O) denir. Böylece iki atomlu bir molekül için dalga fonksiyonları,

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 + \Psi_2 \quad \text{veya} \quad \Psi_{mo} = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (24)$$

şeklinde olabilir. Burada Ψ_1 ve Ψ_2 , iki atomun ilgili orbitalleridir. $\Psi_2 - \Psi_1$ fonksiyonunun $\Psi_1 - \Psi_2$ ile aynı olduğunu göz önünde bulundurulmalıdır.

Mesela Hidrojen atomu bir çekirdeğe ve temel durumda 1s seviyesinde bir elektrona sahiptir. Kullanılacak belirli atomik orbitaller her bir atomun 1s orbitalidir. H₂ molekülünün durumu Şekil. 9(a) da gösterilmektedir.

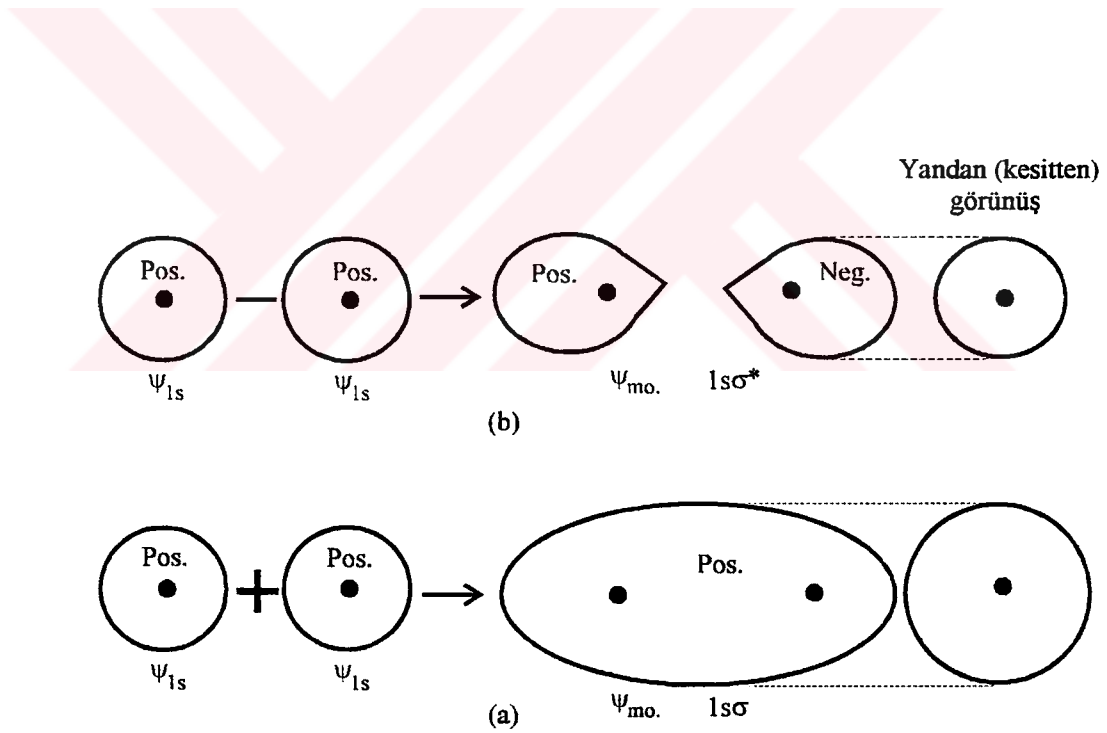
$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} + \Psi_{1s} \quad (25)$$

Ψ_{1s} in değer olarak her yerde pozitif olduğunu biliyoruz. Atomik orbitallerin üst üste geldiği yerde Ψ_{H_2} değeri artmış olacaktır. Bu (25) denkleminin moleküler orbitalin şeklen simetrik olan basit bir elipsoid olduğunu anlatır. İki çekirdek arasındaki elektronik yükün yoğunluğu, iki çekirdeği birlikte tutan bir beton gibi etkidiğinden, bu durum, atomlar arasındaki bir bağın oluşumunu temsil eder. Buna bağ orbitali denir ve iki 1s orbitalinden üretildiğinden 1σ adı verilmiştir. Diğer taraftan Şekil. 9(b) şunu gösterir;

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} - \Psi_{1s} \quad (26)$$

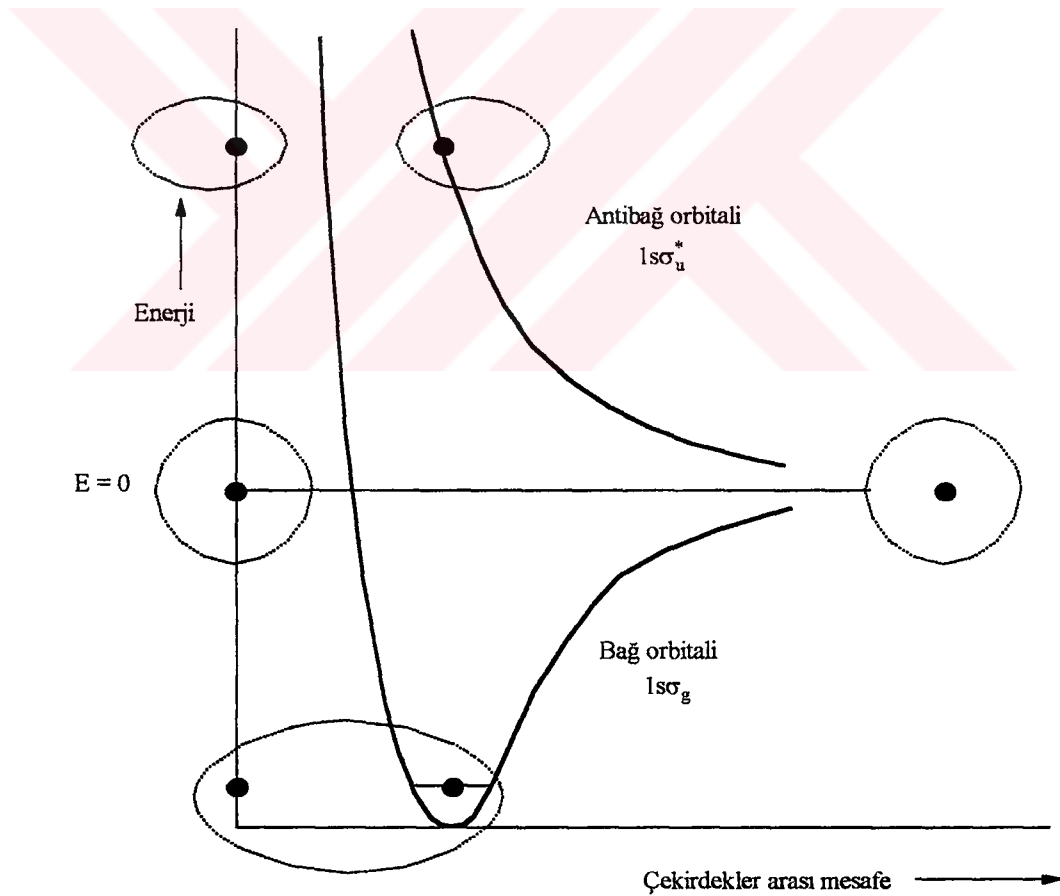
Yine Ψ_{1s} her yerde pozitif olduğundan iki ayrı Ψ_{1s} orbitallerinin üst üste bindiği yerde birbirlerini yok edeceklerdir. Böylece bir çekirdek yanında pozitif, diğer çekirdek yanında negatif olduğundan iki çekirdek arasında Ψ_{mo} sıfır olacaktır. Elektronik yük onların dışında en büyük olacağından nükleer itme artar. Bu durum, antibağ orbitali olarak adlandırılır. Bu, iki ayrı atomdan daha yüksek bir enerji durumu gösterir ve $1\sigma^*$ ile ifade edilir, yıldız yüksek enerjiyi gösterir. Şekil. 9 aynı zamanda sağ tarafta son görünüşü göstermektedir. Her ikisinin de bağ eksenini etrafında silindirik simetriye sahip olacağı görülür. Diğer bakımlardan oldukça farklı görünüme sahip olmalarına karşın bu özellik σ orbitalleri olarak anılmalarını gerektirir.

Göz önüne alınan molekül homonükleer ise o zaman aradaki bağın orta noktası simetri merkezidir. Bununla beraber, Ψ , inversiyonla işaret değiştirmiş olabilir veya olmayabilir. Böylece Şekil. 9(a) nın $1s\sigma$ nın moleküler orbital inversiyonu da açık bir şekilde değişikliğe sebep olmaz, çünkü değeri her yerde pozitiftir. Bu orbitale “even” denir ve bir alt indis olarak genellikle g sembolüyle gösterilir ($1s\sigma_g$) (Almancada: gerade=even=çift). Diğer yandan, inversiyon Ψ nin işaretini ters döndürdüğünden Şekil (b) de $1s\sigma^*$ orbitali anti simetriktir. Bu durumda bu orbitale “odd” denir ve alt indis olarak u ile verilir. $1s\sigma_u$ veya $1s\sigma_u^*$ şeklinde orbital gösterimi yapılır (Almancada: ungerade=odd=tek). O zaman moleküler hidrojen durumunda bağ orbitali even ve antibağ orbitali odd dur.



Şekil. 9 İki atomik $1s$ orbitalinden,
a) $1s\sigma$ bağ orbitali ve
b) $1s\sigma^*$ antibağ orbitalinin meydana gelmesi.

Molekül heteronükleer ise simetri merkezi yoktur ve bu orbitallerin odd - even sınıflandırması ortaya çıkmaz. $1s\sigma_g$ bağ orbitali iki atomlu bir molekül için tipik bir morse eğrisi gösterir. Atomlar arası bir bağ oluştuğunu gösteren bu eğride bir minimum vardır. Diğer taraftan $1s\sigma_u^*$ minimum göstermez.. Bu durumda iki eğrinin ayrışma limitleri çakışır. Çünkü ayrışma ürünleri aynıdır yani iki H atomu Şekil.10 da gösterilen orbitallerin enerji eğrisiyle ilgili, onların uygun denge çekirdekler arası mesafede moleküler orbitalleri ve büyük bir mesafede ayrı ayrı atomik orbitalleri ilave etmekle gösterilmiştir.



Şekil. 10 $1s$ $1s\sigma_g$ bağ ve $1s\sigma_u^*$ antibağ ve $1s$ antibağ orbitallerinde çekirdekler arası mesafe ile enerjinin değişimi.

İki 2s atomik orbitalleri $1s\sigma_g$ ve $1s\sigma_u^*$ orbitalleriyle aynı şekilli olan $2s\sigma_g$ ve $2s\sigma_u^*$ bağ ve anti bağ orbitallerini oluşturabilir. İki 2p tipi orbitaller bağl yönelimlerine göre iki farklı şekilde üst üste gelebilirler. Bir $2p_z$ orbitalinin dalga fonksiyonu ifadesi $\Psi_{2p_z} = zf(r)$ formundadır. Burada $f(r)$ çekirdekten uzaklığın bir fonksiyonudur. Bu durumda Ψ nin, -z doğrultusu için negatif iken, +z doğrultusu için pozitif olduğunu görürüz. Şekil.11 de sol tarafta bu orbitalleri çizilmiş ve işaretleri gösterilmiştir. Burada ;

$$\Psi_{mo} = \Psi_{2p_z} + \Psi_{2p_z} \quad (27)$$

denkleminde çekirdekler arasındaki elektron yoğunluğu sıfıra düşmüştür ve orbital şeklin üst sağında gösterildiği gibi olacaktır. Benzer şekilde:

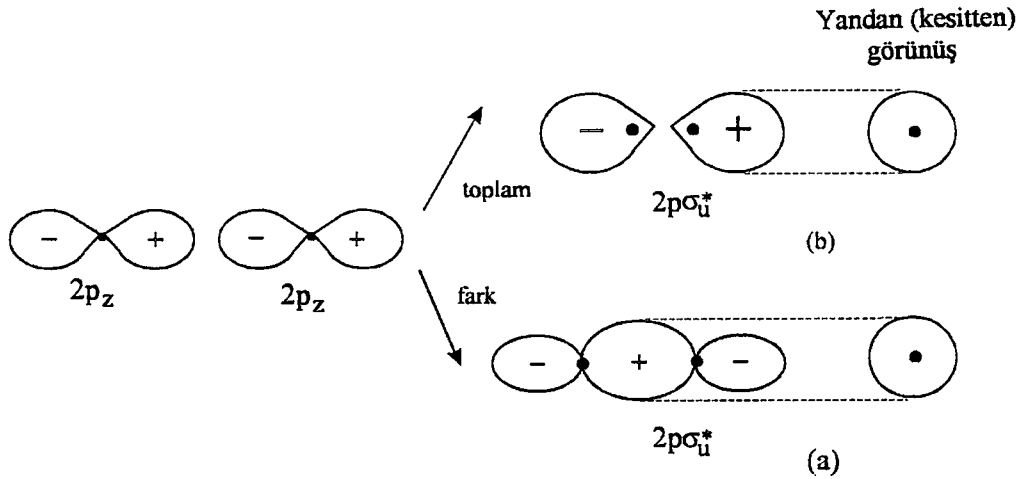
$$\Psi_{mo} = \Psi_{2p_z} - \Psi_{2p_z} \quad (28)$$

denkleminde elektron yoğunluğu çekirdekler arasında artar ve bu, şeklin sağ alt tarafında gösterilmiştir. Bunlardan ikincisine bağ denir ve simetrisi even olduğunu gösterir(g). Diğeri ise karakter olarak odd (u) dur ve antibağdır. Bununla beraber her iki şeklin uçtan görünüşü aynıdır ve bağ eksenini civarında simetri gösterir. Bu nedenle her ikisi de σ olarak anılır ve hangi orbitalerden meydana geldiklerini ifade etmek için sırasıyla $2p\sigma_g$ ve $2p\sigma_u^*$ şeklinde gösterilebilirler.

İki $2p_y$ orbitallerinin üst üste binmesi Şekil. 12 de gösterilmiştir. Toplam orbitaller sağ altta gösterilmiştir. Bunlar bağılırlar ve moleküler orbitalin iki koldan

oluştugu görülmektedir. Bu orbitallerin uçtan görünüşleri en sağda gösterilmiştir. Bir atomik p orbitalinin görünüşüne sahiptir ve bu yüzden π ile gösterilmiştir. Bu durumda bağ orbitalleri odd dur, böylece $2p\pi_u$ durumuna sahibiz.

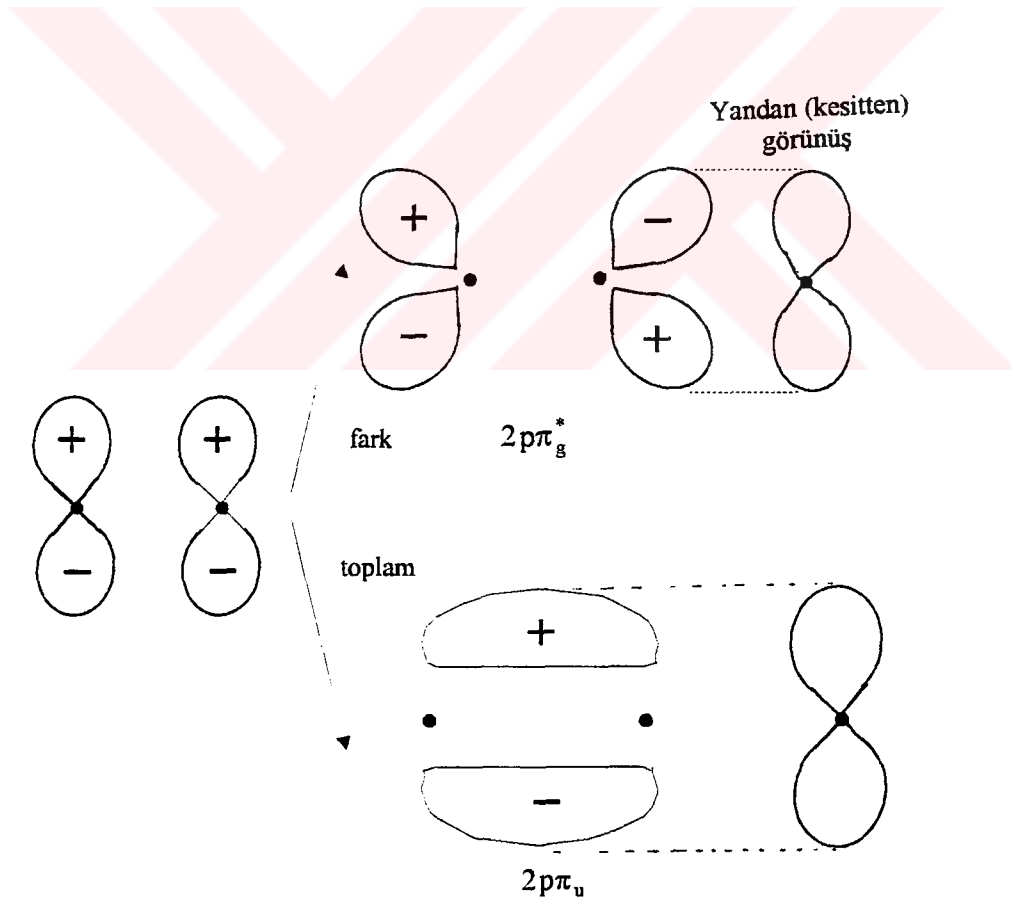
Daha kompleks orbitaller mevcuttur ancak burada ele alınan basit moleküller sadece σ ve π orbitallerini kullanırlar. Bununla beraber bazı atomların temel durumlarını bilmek için moleküler orbitallerin enerji artma derecesini bilmeye ihtiyaç yoktur. Bu şematik olarak Şekil. 13(a) da gösterilmiştir. Burada aynı zamanda sağda ve solda her bir molekül durumunu oluşturmak için bir araya gelen atomik orbitaller gösterilmiştir. Burada çizilen diyagram N_2 , O_2 , F_2 gibi daha büyük moleküller için durumu göstermektedir. Li_2 gibi daha küçük moleküller için $2p\pi_u$, $2p\sigma_g$ ve $2s\sigma_u^*$ üst üste gelir. Diğer taraftan tümünden hafif olan H_2 için durum Şekil. 13(b) de gösterildiği gibi olacaktır. Burada ayrı atomlarda 2s ve 2p orbitalleri aynı enerjiye sahip olmaları yüzünden moleküler orbitaller gösterilen düzeni sergilerler.



Şekil. 11 a) $2p\sigma_g$ bağ ve b) $2p\sigma_u^*$ antibağ orbitallerinin iki $2p_x$ atomik orbitallerinden meydana gelmesi. Burada z ekseni çekirdekler arası eksen olarak alınmıştır.

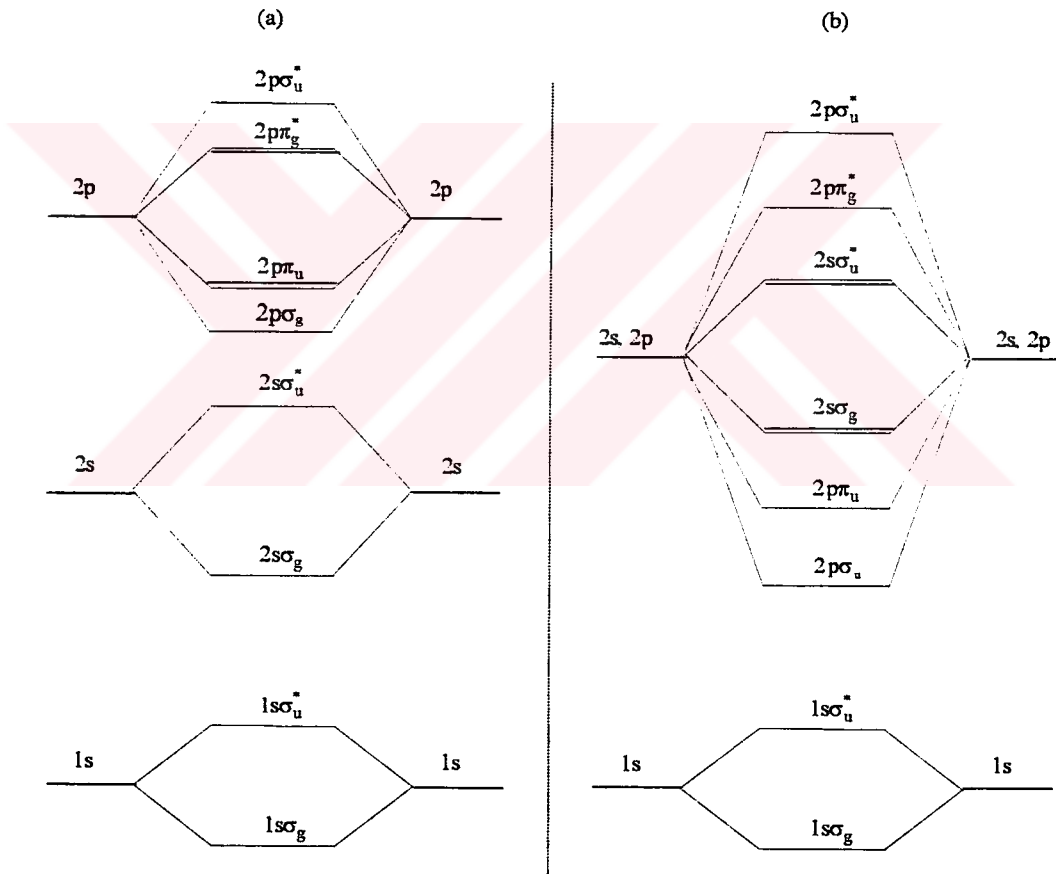
Hidrojen, (H_2) : Bu molekülün temel durumunda iki 1s atomik elektronların her ikisi, spinleri zıt olacak şekilde $1\sigma_g$ yi işgal edebilir. Şekil. 10 ve 13(b) den görüleceği gibi bu durumda elektronların enerjisi iki ayrı atomdan daha düşüktür ve bu nedenle molekül kararlıdır. Bu durumda konfigürasyonu $1\sigma_g^2$ şeklinde yazabiliriz.

Helyum, (He_2) : Bu molekülün meydana gelebilmesi için her bir atomdan iki tane, toplam dört elektron orbitallere yerleştirmelidir. Fakat Şekil. 11 ve 13(a) da görüleceği gibi önceki tarafından verileden daha fazla enerji sonraki tarafından soğurulacaktır, bu yüzden molekül atomlara göre kararsızdır.



Şekil. 12 İki atomik $2p_y$ orbitalinden ($2\pi_u$) bağ ve $2p\pi_g^*$ antibağ orbitallerinin meydana gelmesi, z ekseni çekirdekler arası eksenidir. Atomik $2p_x$ orbitalleri, özdeş moleküler orbitaller olarak şekillenmelidir. İstisna olarak; bütün loblar z ekseni etrafında sağa doğru dönmelidir.

Azot, (N_2) : İki atomun her biri $1s^2 2s^2 2p^3$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Böylece toplam 14 elektron Şekil. 13(a) nın moleküler orbitallerine çiftler halinde yerleşmelidir. Bu durumda konfigürasyon; $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4$ olacaktır. İyi bir yaklaşım olarak $1s\sigma_g^2$ ve $1s\sigma_u^2$ bağ ve antibağ katkıları iptal edilebilir. Bu, benzer olarak $1s\sigma_g^2$ ve $1s\sigma_u^2$ için de geçerlidir. Böylece molekülün 3 lü bir bağına sahip olduğu sonucuna ulaşırız.



Şekil. 13 (a) da Hidrojenden başka moleküller için (b) de Hidrojen molekülü için, moleküler orbital enerjisi seviyesi diyagramı.

Oksijen, O_2 : Her atom, azot atomundan bir fazla elektrona sahiptir ve Şekil. 13(a) daki en düşük olabilir orbitalin $2p\pi_g$ antibağı olduğu açıktır. Bu orbitaldeki iki $2p\pi_u$ daki bir çift bağ dağılımını iptal eder ve dört elektron için bir net bağlanmaya izin verir, yani bir çift bağ söz konusudur. O_2 nin nadir karakteristik yapısına iki elektron tesir eder. Burada dejenere orbital söz konusu olduğundan elektronlar yeterli elektron sıçramasıyla birinden diğerine dolaşacaktır. Bununla birlikte Hund kuralına göre onlar öncelikle spinlerde çiftlenmelerden çok paralelleşmeyi tercih edeceklerdir. Bu yüzden O_2 bir takım çiftlenmemiş elektronları ihtiva eden, onun en nadir magnetik özelliklerini veren bir yapısal karakteristik özelliğe sahip bir moleküldür.

2.2.2. İki Atomlu Moleküllerde Elektronik Açısal Momentum ve Durumların Sınıflandırılması

Bir moleküldeki her elektron, orbital boyutlarını belirleyen ve molekülün esas enerjisini tayin eden n kuantum sayısına ve orbital açısal momentumunu belirleyen ℓ kuantum sayısına sahiptir. Küçük s, p, d,...harfleri 0, 1, 2,... gibi ℓ değerlerini tayin etmede kullanılır. Ancak ℓ nin bileşenlerini tartışmak için bir z doğrultusu seçmek gerekir. İki atomlu bir molekülde referans doğrultusu zaten açıkça bellidir. Bu, çekirdekler arası eksen ve bağıdır. Bundan başka iki çekirdek yükünün bulunduğu bu doğrultu boyunca bir kuvvet alanı mevcuttur. Bu yüzden farklı ℓ değerleri dejenere değildir fakat farklı enerjileri temsil ederler.

Moleküllerde orbital açısal momentumun eksenel bileşeni momentumun kendinden daha önemlidir. Bu sebeple özel formülü λ ile verilir. Usulen, $\lambda = |\ell_z|$ dir, bu yüzden λ , pozitif tam değerler veya sıfır değeri alır. Bir moleküldeki elektronun λ durumunu, atomik terimlerde s, p, d,... ye karşılık gelen küçük grek harflerini kullanarak tayin ederiz. Burada,

$$\ell_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

alınır ve bunlara karşılık gelen semboller $\sigma, \pi, \delta, \phi$ dir.

λ sadece pozitif değerler aldığı için $\lambda > 0$ olan her λ durumu çifte dejenereliğe sahiptir çünkü ℓ_z nin pozitif ve negatif değerlerine karşılık gelir. λ orbital açısal momentumun eksenel bileşenidir. Bir moleküldeki birkaç elektronun toplam orbital açısal momentumu, atomlardaki gibi, $L = \sqrt{L(L+1)}\hbar/2\pi$ olmak üzere, $L = \sum \ell$, $\sum \ell - 1, \dots$, kuantum terimleri ile tartışılabilir. Fakat yine de Λ ile gösterilen eksenel bileşen en önemli parametredir. Tanımdan dolayı tüm λ_i ler çekirdekler arası eksen boyunca uzandığından, toplamı özellikle basittir.

Burada,

$$\Lambda = |\sum \lambda_i| \quad (29)$$

dir. Durumlar $\Lambda = 0, 1, 2$ için Σ, Π, Δ gibi büyük Grek harfleri ile tayin edilmiştir.

Denklem (29) da verilen ifadeye göre her λ_i aynı veya zıt doğrultularda olabilir ve

pozitif Λ ile verilen mümkün bütün pozisyonlar gözlenebilir. Böylece bir Π ve bir δ elektronu için $\Lambda = 1$ ve 3 alabiliriz, bu bir Π veya Φ durumudur.

Elektron spin momentumu, iki çekirdeğin elektrik alanından çok fazla etkilenmez ve aksel bağlanma zayıftır. Halbuki orbital akseline bağlanma genellikle güçlüdür. Bundan dolayı normal olarak moleküllerde elektronik spin için atomlardaki gibi aynı notasyon kullanılabilir. Toplam spin momentumu S , $\sqrt{S(S+1)}$ ile verilir; S toplam spin kuantum sayısı;

$$S = \sum S_i, \sum S_i - 1, \sum S_i - 1, \sum S_i - 2, \dots, \frac{1}{2} \text{ veya } 0 \quad (30)$$

dır.

Moleküler durumun çeşitliliği, atomlardaki gibi $2S+1$ dir ve bu genellikle durum sembolünde üst ön ek olarak gösterilir. π ve δ elektronlarının spinleri paralel ise ($S=1/2+1/2=1, 2S+1=3$), $^3\Pi$ veya $^3\Phi$ şeklinde veya spinler zıt yönlüyse $^1\Pi$ veya $^1\Phi$ şeklinde yazılabilir. Spinin aksel bileşeni gereklidir ancak genellikle tek elektron için σ ile veya birkaç elektron için Σ ile gösterilir. Bu durumda çeşitlilik $2\Sigma+1$ dir. Son olarak elektronik açısal momentumun aksel bileşenini örneğin spin ve orbital hareketin aksel bileşenlerinin toplamını göz önüne alalım. Genelde toplam momentum eksene kuvvetli çiftlenmiştir ve aksel bileşeni, momentumun kendisinden daha anlamlıdır. Ω aksel bileşeni basitçe yazılırsa;

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (31)$$

olur. Ancak Λ ve Σ çekirdekler arası eksen boyunca aynı veya zıt doğrultularda olabilir, bu duruma göre üstte tanımlanan $^3\Pi$ durumunda $\Lambda = 1$, $\Sigma = 1$ alınır ve buradan $\Omega = 2$ veya 0 dir. $^1\Pi$ durumunda $\Lambda = 1$, $\Sigma = 0$ dir, buradan $\Omega = 1$ buluruz. Bu durumlar Ω değerlerinin alt indis olarak yazılmasıyla; $^3\Pi_2$, $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ şeklinde gösterilir.

Tablo .1 Elektronik açısal momentum için kullanılan sembollerin karşılaştırılması.

	Orbital momentum	Spin Momentum	Toplam Momentum
Atomlar için			
Tek elektron	l ($l = 0, 1, 2, \dots$ için s, p, d sembolleri)	s	j
Tek elektron (z bileşeni)	l_z	s_z	j_z
Birkaç elektron	L ($L = 0, 1, 2$ için S, P, D sembolleri)	S	J
Birkaç elektron (z bileşeni)	L_z	S_z	J_z (nadiren kullanılır)
Moleküller için			
Tek elektron	l	s	j_a (nadiren kullanılır)
Tek elektron (eksenel bileşen)	λ ($\lambda = 0, 1, 2, \dots$ için σ, π, δ , sembolleri)	σ	ω
Birkaç elektron	L	S	J_a
Birkaç elektron (eksenel bileşen)	Λ ($\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ için Σ, Π, Δ , sembolleri)	Σ	Ω

2.3. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK SPEKTROSKOPİSİ

Bir molekül içerisindeki atomik bir grubun örneğin CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, vs. titreşim frekansı moleküllerin geri kalanının yapısından oldukça bağımsızdır. Uzunluk veya parçalanma enerjisi gibi diğer bağ özellikleri de bir molekülde çevreleyen atomlardan büyük oranda bağımsızdır. Bütün bu özellikler son analizde bağın elektronik yapısına bağlı olduğundan, en azından bir yaklaşım olarak her bir bağın yapısını ve dolayısıyla spektrumunu tek tek inceleyebileceğimiz açıktır. Bu yaklaşımın yeterli olduğu bağların lokalize olmuş moleküler orbitallere sahip olduğu söylenir. Bu yaklaşımın geçersiz olduğu diğer moleküller nonlokalize (lokalize olmamış) orbitallere sahiptir ve çoğunlukla "konjuge moleküller" adı verilir.

Her bir bağ tek tek ele alınabildiğinde bir molekülün tam elektronik spektrumunun her bir bağdan gelen spektrumların toplamı olduğu açıktır. Sonuç açıkça çok karmaşık olacaktır, fakat molekül hakkında çok miktarda bilgi içerir. Böylece eğer belirli bir bağ için bazı bant serileri ayırt edilebilirse, bu bağın titreşim frekansı ve olasılıkla parçalanma enerjisinin iyi bir tahmini elde edilebilir. Eğer dönme yapısı çözümlenirse, eylemsizlik momenti ve dolayısıyla molekülün şekli ve büyüklüğü hakkında bilgi elde edilebilir.

Bu şekilde ayrıntılı bir bilgi genelde sadece gaz fazında incelenen moleküller için elde edilebilir. Saf sıvılarda veya çözeltilerde moleküller dönme engelenir ve hiç bir dönme yapısı gözlenmez. Dönme yapısının bulanıklaşması sıklıkla titreşim çizgi

seviyelerini de maskeler ve bir sıvının elektronik spektrumu daha geniş ve karakersizdir.

Gaz fazı spektrumlarına dikkat edilirse, elektronik spektroskopinin önemli avantajlarından birinin, moleküllerin titreşimlerinin, dönmelerinin, parçalanma enerjilerinin ve yapılarının uyarılmış durumlarda incelenebilmesi olduğu görülebilir. Ayrıca ilginç bir olay da elektronik uyarmanın sıcaklıkla molekülün şeklinde bir değişikliğe yol açtığı gerçeğidir. Bu durumun oluştuğu spektrumdaki dönme ince yapısı incelenerek görülebilir.

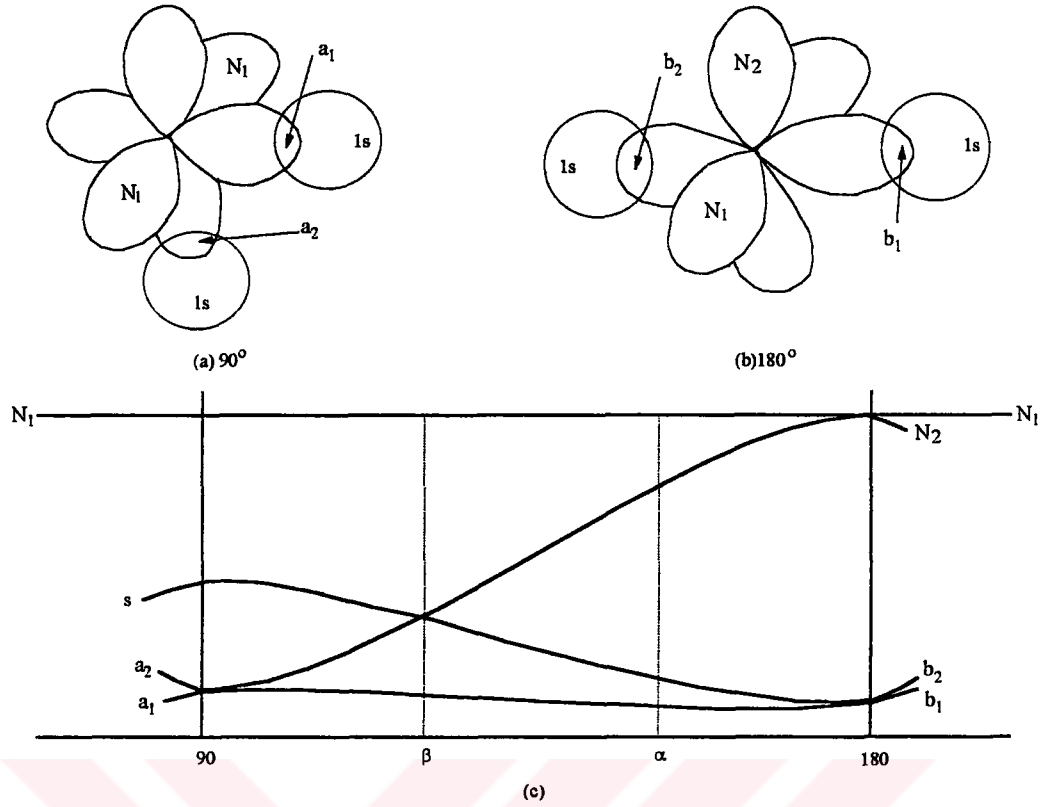
2.3.1. Molekülün Uyarılma ile Şekil Değişirmesi

Şekil. 14 de A herhangi bir çok valanslı atom olmak üzere bir H_2A hidratının orbital resmi hem kırık yerleşimde ((a) 90° lik bağ açısı) ve hem de doğrusal bağ açısı ile ((b) 180° bağ açısı) gösterilmiştir. A atomunun p orbitalleri birbirlerine dik açılardadır. Dolayısıyla bu p orbitallerinden ikisinin hidrojenin küresel orbitalleriyle etkileşmesiyle oluşacak rektangüler molekülü gözümüzde canlandırabiliriz. 3 üncü p orbitali etkilenmeden kalır. Bu son orbitale bağ yapmayan (nonbonding) orbital denir. Çünkü A ve H bağlanmasında herhangi bir rol oynamaz ve genel olarak bağ yapan orbitallerden daha yüksek bir enerjisi olur. Şekil. 14 (a) da bağ yapmayan orbital N_1 ile, p ve 1s atomik orbitallerinden oluşan iki tane bağlayıcı moleküler orbitaller a_1 ve a_2 ile ve kullanılmayan A'nın s atomik orbitali sadece "s" ile gösterilmiştir.

Lineer molekülde yeni bir ilke olarak "orbital hibritleşme ilkesi" tanımlanmalıdır. Bu amaçla A atomunun s orbitalinin p orbitallerinden biriyle birleştiği ve bu iki orbitalden yeni iki orbital (hibritler) oluşturduğu varsayılır ve teorik olarak bunların birbirine 180° doğrultuda olduğu gösterilebilir. Bu sp hibritleri diğer atomlarla ayrı s ve p orbitallerinden daha güçlü bağlar yaparlar. Bu sebeple belirli durumlarda bağ oluşumu sırasında atomların hibrit orbitaller hazırlaması tercih edilir. Bu konfigürasyonda (Şekil.18(b)) N_1 ve N_2 ile gösterilmiş iki tane bağ yapmayan orbital ve hidrojenin $1s$ i ile sp hibritlerinin üst üste binmesiyle oluşan b_1 ve b_2 ile gösterilmiş iki bağ yapan orbital vardır. Bağ yapmayan bir orbitalin enerjisinin bağ yapan bir orbitalden daha yüksek olduğu ve bir sp bağının p bağından daha güçlü (dolayısıyla molekül daha kararlı olduğundan enerjisi daha düşük) olduğu bilindiğine göre, 90° bağdan 180° bağa düzgün bir geçiş için nitel enerji değişimlerini çizilebilir. Bu Şekil. 14(c) de yapılmıştır:

Buna göre;

1. Bağ yapmayan N_1 orbitali hiç değişmez, dolayısıyla enerjisi sabittir.
2. Bağ yapan a_1 orbitali daha güçlü b_1 orbitaline geçer, dolayısıyla enerjisi azalır.
3. Bağ yapan a_2 orbitali bağ yapmayan N_2 orbitaline döner, dolayısıyla enerjisi artar; N_1 ve N_2 180° de enerji olarak birbirleriyle aynıdır.
4. Bağ yapmayan s orbitalinin a_1 içine soğurulmasıyla, bağ yapan b_1 ve b_2 orbitalleri oluşturulur.



Şekil.14 AH bağının (a) 90° ve (b) 180° lik durumu için AH_2 molekülünün orbital şekli. (c) de bağ açısının 90° den 180° ye değişmesi durumunda farklı orbitallerdeki enerji değişimi nitel olarak gösterilmiştir.

5. Eğer bağ açısı 180° den fazla artırılırsa ters yönde değişmeler olmaya başlar, dolayısıyla 180° ve 90° den enerji eğrilerinde gösterildiği gibi maximum ve minimumları temsil ederler.

Şimdi bunun moleküler şekillerle ilgisine bakalım. Öncelikle, berilyum hidrat BeH_2 molekülünü gözönüne alalım. Berilyum, taban durumda $1s^2 2s^2$ elektron konfigürasyonuna sahiptir. Yani iki tane $1s$ elektronu bağ oluşturamayacak kadar sıkı bir şekilde çekirdeğe bağlandığından, bağ oluşturabileceği iki dış elektronu vardır. Her bir hidrojen atomu da bir elektron daha katkıda bulunur, böylece BeH_2 molekülü her orbitale, Pauli'ye göre, en fazla iki elektron olmak üzere moleküler orbitallere dört

elektron yerleştirmelidir. Şekil.14(c) den görülebileceği gibi en kararlı durum iki elektronun b_1 e ve iki elektronun b_2 ye yerleşmesi için oluşur ve böylece lineer bir molekül elde edilir.

Molekül elektronik olarak uyarıldığında, elektron alabilecek bir sonraki boş orbital N_2 (veya N_1) dir, fakat $b_1^2 b_2^1 N_2^1$ gibi bir konfigürasyonda en kararlı durumun 90° ile 180° arasında bir bağ açısında gerçekleşeceği şekilden açıktır. Bir α açısında denge oluşana kadar b_1 ve b_2 nin enerjilerinde artış N_2 ninkindeki azalışın karşılayabileceğinden daha fazladır. Dolayısıyla uyarılmış durumun eğilmiş olduğunu görürüz. Eğer elektron tümünden iyonlaşarak BeH_2^+ iyonu kalacak şekilde uyarılırsa geriye kalan üç elektronun hepsi b_1 ve b_2 orbitallerinde olacaktır ve dolayısıyla en kararlı konfigürasyon gene lineer olacaktır.

Şimdi suyun, H_2O , durumunu ele alalım. Oksijen atomu $2s^2 2p^4$ şeklinde bir dış elektron konfigürasyonuna sahiptir ve böylece moleküler orbitallere verebileceği altı elektrona sahiptir. Daha önceki gibi her hidrojen de bir tane katkıda bulunur. Böylece su dört çift elektronun dört moleküler orbitale yerleştirilmesiyle oluşturulur. Bunun yapılabileceği en düşük enerji durumu şekilde β açısıyla gösterilmiştir, bu 90° ile 180° arasında bir açıdır (ve deneysel olarak 104° civarında olduğu gözlenmiştir). Dolayısıyla su taban durumda bükülmüştür ve açı 90° den çok uzak olmadığı için $a_1^2 a_2^2 s^2 N_1^2$ şeklinde yazılabilecek bir konfigürasyona sahiptir. Uyarılma sırasında N_1 elektronlarından biri geçişler yapacaktır çünkü bunlar en yüksek enerjiye sahip

olduğundan en kolay koparılırlar. Ancak N_1 in enerjisi açı ile değişmediğinden geri kalan $a_1^2 a_2^2 s^2 N_1^2$ durumunun açısı geçiş sırasında değişmeyecektir.

Daha fazla orbital bulunduğundan Şekil.14(c) ye karşılık gelen enerji diyagramının daha karmaşık olmasına rağmen bu fikirler diğer üç atomlu moleküllere veya daha büyük çok atomlu moleküllere genişletilebilir. Bununla birlikte, sonuçlar, CO_2 ve $HC=CH$ gibi moleküllerin uyarılmada büküldüğünü göstermektedir ve bunu deneyler doğrulamaktadır. Son molekül zigzag şeklinde düzlemsel bir şekillenim alır.

2.3.2. Elektronik Spektroskopi ile Yapı Analizi

Dönme ve bazan titreşim ince yapısının sıvı veya katı halde gözükmemesine rağmen bir elektronik geçişten kaynaklanan daha geniş soğurmanın hem konumu hem de şiddeti ilgili moleküler grubun çok belirleyici bir özelliğidir. Spektroskopinin bu dalında, bir soğurmanın konumu hemen hemen değişmez bir şekilde maksimum soğurmanın olduğu noktadaki dalgaboyu ya Angström ($1\text{\AA}=10^{-10}$ m) ya da nanometre ($1\text{nm}=10^{-9}$ m) olarak belirtilerek verilir. Daha büyük frekansa veya dalga sayısına karşılık gelen büyük bir enerji değişiminin küçük bir dalga boyu ile temsil edildiği özellikle belirtilmelidir. Pratik olması açısından elektronik spektrum üç bölgeye bölünmüştür: (1) Görünür bölge 400 ile 750 nm arasında ($4000 - 7500 \text{\AA}$ veya $25000 - 13300 \text{ cm}^{-1}$), (2) yakın ultraviyole bölge 200 ile 400 nm arasında ($2000 - 4000 \text{\AA}$ veya $50000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$), ve (3) uzak (veya vakum) ultraviyole bölge 200

nm nin altında (2000 Å altında veya 50000 cm⁻¹ in üzerinde). Bu sonuncuya vakum spektrumu denmesinin nedeni bu bölgede atmosferik oksijenin soğurması önemli seviyededir. Spektrumlar ancak bütün spektrometre dikkatle boşaltıldığında elde edilebilir. Bu sebeple ticari aletler sadece 185 nm ye kadar uzanırlar ve bu bölgenin altındaki soğurmalar normal kimyasal analizler için nadiren kullanılırlar.

Elektronik bir soğurmanın şiddeti

$$\varepsilon = \frac{1}{cl} \log_{10} \frac{I_0}{I} l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (32)$$

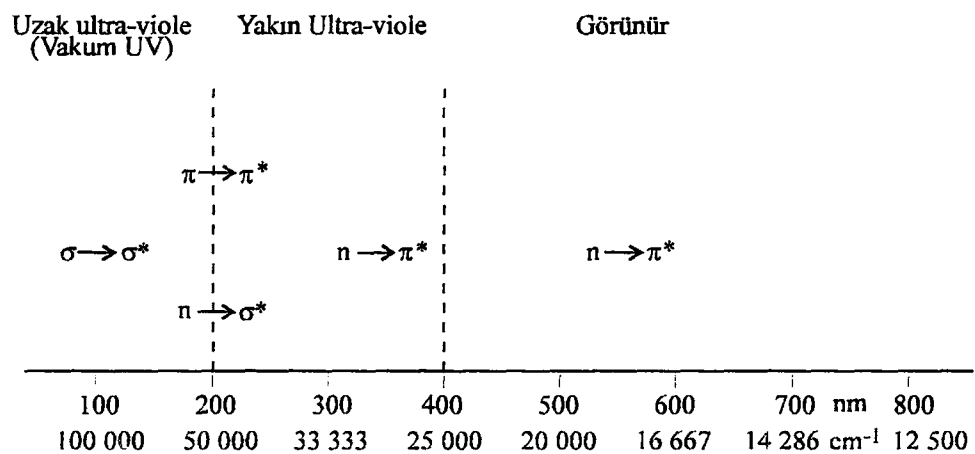
basit eşitliği ile verilir, burada c ve l numunenin konsantrasyonu ve yol uzunluğudur (sırasıyla mol l⁻¹ ve cm birimlerinde). I_0 numune üzerine düşen λ_{max} dalga boyu ışığın şiddeti ve I numune tarafından iletilen şiddettir. ε , molar soğurma katsayısıdır ve en şiddetli bantlar için 5×10^5 değerinden çok zayıf soğurma bantları için 1 veya daha aşağıya kadar değişir.

Moleküllerin büyük çoğunluğundaki elektronlar üç sınıftan birine dahildirler: σ elektronları, π elektronları ve bağ yapmayan n elektronları. Kimyasal terimlerle ifade edildiğinde atomlar arasındaki C-C, C-H, O-H vs. gibi tek bağlar sadece σ elektronları içerirler. Bunun yanında periyodik tabloda karbonun sağ tarafında bulunan atomlar, özellikle azot, oksijen ve halojenler, n -elektronlarına sahiptirler. Genel olarak σ elektronları çekirdeklere en sıkı bağlanmışlardır ve bu yüzden geçiş yapmaları için büyük miktarlarda enerji gerektirirlerken, π ve n elektronları daha az enerji gerektirir. Dolayısıyla, açık bir gösterimle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri vakum ultraviyole bölgesine

düşer, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ yakın ve uzak ultraviyolenin sınırına yakın gözükür ve $n \rightarrow \pi^*$ yakın ultraviyolenin oldukça içlerine ve görünür bölgelere gelirler. Bu genellemeler nanometre ve dalga sayısı skalaları arasındaki ilişkiyi de gösteren Şekil. 15 de şematik olarak belirtilmiştir.

Bu durumda sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri yapabilen doymuş hidrokarbon molekülleri analitik ilgiye değer bir spektrum vermezler çünkü genellikle incelenabilir bölgenin dışına düşerler. Örnek olarak metan'ın (CH_4) ve etanın (C_2H_6) sırasıyla 122 ve 135 nm deki $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri verilebilir.

n-elektronları içeren bir grubun eklenmesi, mesela NH_2 grubu, ek olarak $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine de izin verir ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ soğurmasının dalga boyunu artırma eğilimi gösterir. Örneğin CH_3NH_2 : $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 170 nm, $n \rightarrow \sigma^*$ 213 nm. Ancak, en değişik ve ilginç spektrumları veren doymamış yani çoklu bağ içeren moleküllerdir.



Şekil. 15 Elektronik spektrum bölgesi ve meydana gelen geçiş geçişler.

İlk olarak bir molekül içerisindeki "yalıtılmış" çoklu bağları gözönüne alalım. Soğurma maksimumunun konumunu belirleyen en önemli faktör, çoklu bağı yapan atomların tabiatıdır. Aşağıdaki tablodan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin göreceli olarak bu atomlara karşı hassas olmamasına rağmen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin büyük oranda değiştiği görürülür.

	$\pi \rightarrow \pi^*$ (güçlü) (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (zayıf) (nm)
$>C=C<$	170	—
$-C\equiv C-$	170	—
$>C=O$	166	280
$>C=N\backslash$	190	300
$>N=N\swarrow$?	350
$>C=S$?	500


Bu davranış çok mantıklıdır çünkü n elektronları bağlanmada herhangi bir rol oynamazlar ve bu elektronları getiren atom (O, N veya S) tarafından tutulurlar. Yukarıdaki veriler sadece yaklaşıktır çünkü A=B grubundaki farklı katkılar $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin dalga boyunda küçük değişimlere yol açar. Dolayısıyla sadece ketonlar düşünüldüğünde λ_{\max} CH_3COCH_3 için 272 nm den sikloheksanon için 290 nm' ye ve halojen katkılar içerdiğinde daha da yukarıya değişir.

Molekül içerisinde iki veya daha fazla çoklu bağ konjuge olduğunda yani değişimli olarak bir tekli bağ bir çoklu bağ içeren, örneğin $-C=C-C=C-$ veya $-C=C-C=O$ gibi yapılar ortaya çıktığında daha belirgin değişimler olur. Bu durumda


hem $\pi \rightarrow \pi^*$ hem de $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyu ve şiddeti önemli ölçüde artar, konjuge bağlantıların sayısı arttıkça artış daha büyük olur. Basit bir örnek olarak karbon-karbon bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için aşağıdaki yaklaşık veriler verilebilir.

	λ_{\max} (nm)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
-C=C-	170	16000
-C=C-C=C-	220	21000
-C=C-C=C-C=C-	260	35000

Oksijen içeren moleküller için ise hem $\pi \rightarrow \pi^*$ hem de $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri vardır.

	$\pi \rightarrow \pi^*$ (güçlü) (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (zayıf) (nm)
-C=O	166	280
-C=C-C=O	240	320
-C=C-C-C=O	270	350
	245	435

Dolayısıyla, konjugasyonun çok şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini ultraviyole spektrometrelerin kolayca erişilebilir bölgesine getirdiği görülür. Bu sebeple, bu teknikler konjuge ve aromatik sistemlerin incelenmesine özellikle iyi uyum gösterirler.

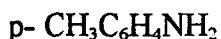
Konjuge sistemler üzerindeki katkılar da ultraviyole geçişlerini sistematik bir şekilde pertürbe eder. Büyük miktarlardaki veriler etkilerin tahmin edilmesi için formülasyonlara yol açmıştır. Bunlar Woodward kuralları olarak bilinir. Fakat Woodward tarafından ilk olarak 1941' de formüle edildiğinden bu yana önemli değişiklik ve genişlemeler geçirmiştir. Basit bir örnek olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi yüzünden 217 nm de güçlü bir absorpsiyonu olan butadiene ($\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}_2$) yi ele alalım. Bu molekül ister hidrokarbon zincirlerinde, ister halka sistemlerinde olsun trans konjuge  grubunu içeren bir dizi molekülün "anası" kabul edilebilir. Bu ana parçaya yapılacak katkı veya değişikliklerin herbirine karşılık gelen pozitif veya negatif bir değer vardır. Katkılanmış molekülün beklenen soğurma frekansını bulmak için bu değer 217 nm deki temel soğurmaya eklenmelidir. Bu şekilde bir klor atomu için artış 5 nm ve bir $-\text{OCH}_3$ grubu için 6 nm dir. Eğer bu katkıların her ikisi de birlikte varsa molekül $217+5+6 = 228$ nm de soğurma yapar.

3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde Toluidine moleküllerinin genel yapısı üzerinde durulduktan sonra bunların mor ötesi bölgesinde alınan spektrumlarının değerlendirilmesi yapılmıştır. Spektrumlar yorumlanırken önceki bölümde anlatılan temel bilgiler ve literatür [5–14] esas alınmıştır. Konu ile ilgili spektrometrik bir hesaplama programı ve numunelerin spektrumları Ekler adı altında sunulmuştur.

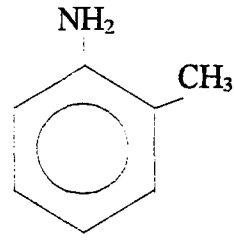
3.1. TOLUIDINE MOLEKÜLLERİNİN GENEL YAPISI

Toluidine molekülü benzen halkasına sahip aromatik bir maddedir. Benzen halkasına amin (NH_2) grubu ve metil (CH_3) gruplarının eklenmesiyle ya da benzer şekilde Anilin molekülüne metil (CH_3) grubunun ilavesi ile elde edilebilir. Toluidine molekülünün formülü $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ şeklinde veya açık yazılacak olursa, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ şeklinde verilir. Metil grubunun orto (o-), meta (m-) veya para (p-) konumlarına yerleşmesi durumunda bu son gösterim;

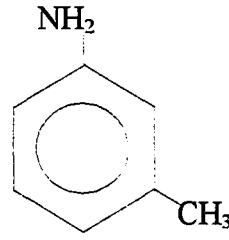


şeklini alır. Toluidine molekülünün yapısı genel olarak:

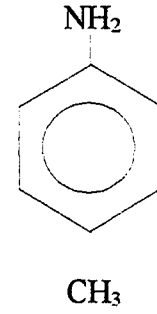
şeklinde gösterilir. Bu, orto, para veya meta durumu bildirilmeden, sadece molekülün yapısı gösterilmek istendiğinde kullanılır. Eğer metil grubunun yeri belirtilirse;



o-Toluidine



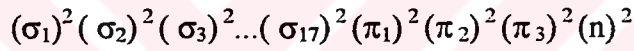
m-Toluidine



p-Toluidine

şeklinde gösterilebilir.

Toluidine molekülünün elektron konfigürasyonu ise;



şeklinde verilebilir. Elektron konfigürasyonundan da görülebileceği gibi molekül 17 tane sigma (σ), 3 tane pi (π) ve 2 tane de ortaklanmamış elektronlardan meydana gelen n (bağ yapmamış) bağına veya başka bir deyişle “orbitallerine” sahiptir. Bu molekülün ortaklanmamış elektronlarının bulunması, çözücünün polar (veya kutuplu) olması durumunda madde-çözücü arasında etkileşmeler meydana gelmesine ve

dolayısıyla spektrumda kaymalara veya n elektronuna ait geçişlerin gözlenememesine sebep olacaktır. Çözücünün özellikle elektronegatif olması durumunda elektrona ihtiyaç duyması yüzünden toluidine içerisindeki N atomunun serbest elektronları ile etkileşecek ve bağ kurmaya çalışacaktır. Bu ise, normalde serbest olan yani bağ yapmamış durumdaki elektronların artık serbest olmaması ve dolayısıyla serbest elektronlarda gözlenebilen $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ gibi geçişlerin artık görülememesine sebep olmaktadır.

3.2. SPEKTRUMLAR VE BUNLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada benzen halkasına sahip aromatik yapıdaki orto, meta ve para Toluidine moleküllerinin n-hekzan, bütanol, kloroform ve etanol içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak UV-VIS spektrumları incelenmiştir. Farklı çözücüler kullanılması, toluidine moleküllerinin polar ve apolar çözücülerdeki davranışlarının görülmesi ve çözücü etkisinin spektrumlar üzerindeki etkilerinin ne şekilde olacağını tespit edilmesi açısından uygun görülmüştür. Çözücünün polar veya apolar olması, gözlenen spektrumun maviye veya kırmızıya kayması şeklinde kendini göstermelidir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir; çözücünün polaritesinin artması, molekülün n ve π^* orbitallerinin konumlarında değişiklik meydana getirir. Mesela π^* orbitalinin enerji seviyesinin aşağı kayması sonucunda geçiş enerjisi düşer ve pik, beklenenden daha büyük bir dalga boyunda oluşur yani kırmızıya doğru bir kayma meydana gelir.

Söz konusu maddelerin, yukarıda belirtilen çözücüler içerisinde ve Beer-Lambert konsantrasyon bölgesi sınırları içerisinde kalmak suretiyle 10^{-3} - 10^{-6} M lık konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltilerinin, 190-350 nm dalga boyu bölgesinde UV spektrumları alınmıştır. Spektrumların alınmasında da çalışma bölgesi 190-1100 nm olan çift ışın demetli, PERKIN ELMER LAMBDA2 UV/VIS Spektrofotometresi kullanılmıştır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi çözücünün polaritesinin artması sonucunda madde ile çözücü arasında bir etkileşme meydana gelir. Çözelti elektronegatif veya elektropozitif olursa incelediğimiz maddenin elektronlarıyla (özellikle bağ yapmamış olan n elektronları ile) etkileşmesi sonucunda dalga boyunda kayma gözlenir veya bazı piklerin kaybolduğu görülebilir. Sözü edilen etkileşme iki türlü ortaya çıkabilir; madde polar, çözücü apolar ise madde-çözücü etkileşmesi, madde apolar, çözücü polar ise çözücü-madde etkileşmesi. Bazı çözücüler ise ne tam polar ne de tam apolar özellik göstermezler. Örneğin Kloroform bu çeşit bir çözücüdür. Toluidine' in kloroform içerisinde çözülerek spektrumu alındığında yakın mor ötesi bölgesindeki soğurma piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni Toluidine' in yapısında bulunan N atomundaki çiftlenmemiş elektronların kloroform tarafından çekilmesidir. Bunun sonucunda Toluidine'in n elektronlarının oluşturduğu spektrum bandı gözlenememektedir. Kloroformun gözlenen bir ilginç özelliği de metil grubunun orto, meta ve para durumlarında Toluidine in spektrumunda bir değişiklik meydana getirmemesidir. Ayrıca Toluidinden tek farkı metil grubuna sahip olmayışı olan Anilin molekülünün Kloroform içerisindeki spektrumuna bakıldığında Toluidine molekülü ile aynı dalga boyunda pik vermesidir.

Orto, meta ve para Toluidine in kloroform içerisindeki çözeltilerinin spektrumları 241 nm civarında bir soğurma piki vermiştir. Bu pike karşılık gelen elektronik geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olmalıdır. Çünkü orto-, para- ve meta-Toluidine molekülünün yapısında bulunan bağ yapmamış elektronların kloroform tarafından çekilmesi sonucunda gözlenmesi gereken n elektronuna ait geçişler gözlenmemektedir. Ayrıca bu geçişe karşılık gelen dalga boyunun molar soğurma sayısı da bu geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olması gerektiğini belirtmektedir.

Aşağıda orto, meta ve para Toluidine in farklı çözücülerde alınan spektrumlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

1- o-Toluidine

o-Toluidine' in apolar bir çözücü olan hekzan içerisinde alınan mor ötesi spektrumunda sırasıyla 210 nm ($\epsilon=8318$), 233 nm ($\epsilon=10574$) ve 285 nm ($\epsilon=2950$) de 3 tane soğurma piki gözlenmiştir. Soğurma katsayıları ve dalga boyları gözönüne alındığında bu piklere karşılık gelen elektronik geçişlerin sırasıyla $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu söylenebilir.

o-Toluidine' in polar bir çözücü olan Etanol içerisindeki spektrumunda ise sırasıyla 202 nm ($\epsilon=39826$) ve 233 nm ($\epsilon=5075$) de soğurma pikleri görülmüştür. Bu piklere karşılık gelen geçişler ise sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri olmalıdır.

Hekzan	210	8318	$n \rightarrow \sigma^*$
	233	10574	$\pi \rightarrow \pi^*$
	285	2950	$n \rightarrow \pi^*$
Etanol	202	39826	$\pi \rightarrow \pi^*$
	233	5075	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bütanol	açıklanamadı.	açıklanamadı	açıklanamadı

o-Toluidine in Bütanol içerisinde alınan spektrumu ise tahminen bu çözücüde çözünmemesi nedeniyle olumlu sonuç vermemiştir. Bu nedenle o-Toluidine' in bu çözücüde alınan spektrumu açıklanamamıştır.

Tablodaki değerler dikkate alınırsa çözücülerin spektrumlar üzerindeki etkileri görülebilir. Burada o-Toluidine in polar olan etanol ve apolar bir çözücü olan n-hekzan içerisinde alınan spektrumları 233 nm de pik vermiştir. Ancak tam polar olmayan kloroform içerisindeki spektrumunda ise aynı pik 241 nm ye kaymıştır. Bilindiği gibi polar çözücüde alınan spektrumlarda dalga boyu belli miktarda kaymaktadır.

2- m-Toluidine

m-Toluidine' in hekzan içerisinde alınan spektrumunda sırasıyla 207 nm ($\epsilon=76318$), 237 nm ($\epsilon=13856$) ve 288 nm ($\epsilon=3037$) de soğurma pikleri verdiği gözlenmiştir. Bu durumda bu dalga boyları molar soğurma katsayıları ve kullanılan

çözücünün özellikleri göz önüne alındığında piklere ait geçişler sırasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olmalıdır.

Tablo. 3 m-Toluidine moleküllerinin farklı çözücüler içerisinde alınan mor ötesi spektrumlarına ait değerler.

Çözücü	λ_{\max}	ϵ (l / mol.cm)	Tayinler
Kloroform	241	6493	$\pi \rightarrow \pi^*$
Hekzan	207	76318	$\pi \rightarrow \pi^*$
	237	13856	$\pi \rightarrow \pi^*$
	288	3037	$n \rightarrow \pi^*$
Etanol	203	55454	$\pi \rightarrow \pi^*$
	237	9605	$\pi \rightarrow \pi^*$
	287	2015	$n \rightarrow \pi^*$
Bütanol	açıklanamadı	açıklanamadı	açıklanamadı

m-Toluidine' in etanol içerisindeki spektrumunda ise sırasıyla 203 nm ($\epsilon=55454$), 237 nm ($\epsilon=9605$) ve 287 nm ($\epsilon=2015$) de üç tane soğurma piki gözlenmiştir. Yine bu veriler göz önüne alındığında bunlara karşılık gelen geçişler ise $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olmalıdır.

Çözücü olarak bütanol kullanıldığında bu molekülün spektrumu da başarılı sonuç vermemiştir.

o-Toluidine için yapılan yoruma benzer şekilde tablodaki değerlere göz atılırsa yine hekzan ve etanol içerisinde alınan spektrumlar 237 nm de pik vermiştir. Ancak kloroform içerisinde alınan spektrumda ise yine 241 nm de bir pik gözlenmiştir. Ayrıca o-Toluidine göre bir kıyaslama yapılırsa dalga boyunda 4 nm lik bir fark

belirmiştir. Bu ise Woodward kurallarında belirtildiği gibi bağlanan substitüe grubunun (burada metil grubunun) bağlandığı konuma göre (orto, meta veya para) dalga boyunda bir değişim meydana geldiğini göstermektedir.

3- p-Toluidine

p-Toluidine orto ve meta durumunun aksine oda sıcaklığında katı haldedir. Bu maddenin etanol içerisinde alınan spektrumu olumlu sonuç vermemiştir. Bu, maddenin etanol içerisinde çözünmemesinden ileri geliyor olabilir.

p-Toluidine' in hekzan içerisinde alınan spektrumunda 200 nm ($\epsilon=32576$) ve 237 nm ($\epsilon=11091$) de iki tane soğurma piki gözlenmiştir. Bunlara ait geçişler molar soğurma katsayılarının çok büyük olması sebebiyle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olabilir.

Bütanol içerisindeki spektrumunda ise 203 nm ($\epsilon=24698$) ve 236 nm ($\epsilon=8584$) de soğurma pikleri gözlenmiştir. Yine bunlara karşılık gelen geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olmalıdır.

Tablo. 4 p-Toluidine moleküllerinin farklı çözücüler içerisinde alınan mor ötesi spektrumlarına ait değerler.

Çözücü	λ_{max}	ϵ (l / mol.cm)	Tayinler
Kloroform	241	8714	$\pi \rightarrow \pi^*$
Hekzan	200 237	32576 11091	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
Etanol	açıklanamadı	açıklanamadı	açıklanamadı
Bütanol	204 236	24698 8585	$\pi \rightarrow \pi^*$

p- Toluidine için hazırlanan bu son tabloda yine çözücü etkisi görülmektedir. Burada da bütanol ve hekzan da aynı dalga boyunda pik gözlenmiş ancak etanolde olumlu sonuç alınamamıştır.



EKLER



SPEKTROMETRİK HESAPLAMA PROGRAMI

Aşağıda verilen program bir spektrometrik hesap programıdır. Data olarak, standart bir çözücü içerisindeki verilen bileşiğin konsantrasyonu ve %T (geçen ışık yüzdesi) gerekmektedir. Absorbans, Beer kanunu en küçük karaler metoduna uygulanarak hesaplanmıştır. Ayrıca geçiş yüzdeleri için konsantrasyonlar hesaplanmıştır.

Beer kanunu;

$$\log T = \epsilon lc$$

şeklinde verilir. Burada;

T = geçiricilik. (geçen ışın / gelen ışın)

ϵ = molar soğurma katsayısı veya absorplama gücü. (litre / mol.cm)

l = soğurucu genişliği veya numune kabı genişliği (cm)

c = soğurucu (çözelti) konsantrasyonu.

Absorbans (A) ise;

$$A = \epsilon lc = - \log T$$

ile tanımlanır. Geçiş yüzdesi %T ile gösterilirse,

$$2 - \log \%T = - \log T = \epsilon lc$$

ve buradan

$$A = 2 - \log \%T$$

sonucu elde edilir. Belirli bir çözücüde çözülen maddenin farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin konsantrasyonları ve alınan spektrumların geçiş yüzdeleri 320 ve 330 nolu DATA satırlarına girilir. Verilen programda 5 adet veri girilmektedir ve bu 310 nolu satırla kontrol edilmektedir. Programın çalıştırılmasından sonra isteğe bağlı olarak verilen değerlere göre oluşturulan bir tablo ekrana gelir. Burada verilen değerlerle programın yaptığı hesaplar ve bunun girilen verilerle arasındaki fark standart sapma şeklinde verilir. Daha sonra ise INPUT satırı ile istenen geçiş yüzdesi değerleri verilebilir. Verilen geçiş yüzdesi değerlerine göre sonuçta absorbans ve konsantrasyon hesaplamaları ekrana gelir.

Programın, örneğin fazla deneysel ölçüm yapılamayan durumlarda istenen geçiş yüzdesini ve absorbansı elde edebilmek için, çözeltilerin konsantrasyon değerinin ne olması gerektiğinin yaklaşık olarak hesaplanabilmesi açısından faydalıdır. Ayrıca alınan ölçümlerin birbirleriyle uyumlu olup olmadığının anlaşılması bakımından da yararlı olabilir.

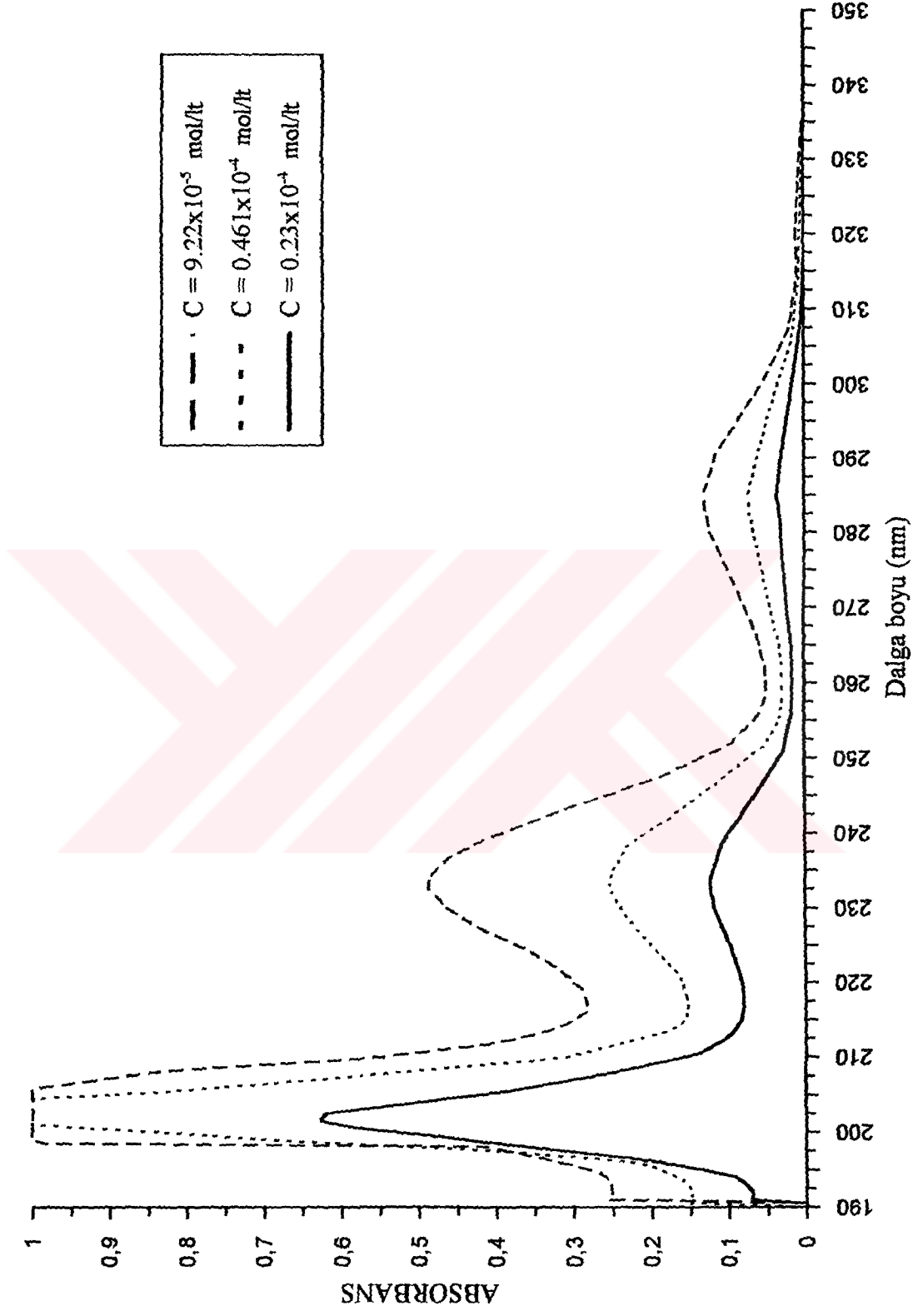
```
100  REM SPEKTROMETRİK HESAPLAMA PROGRAMI
110  DIM w(100), x(100), y(100)
120  DEF fna (p) = 2 - LOG(p) / 2.30257
130  PRINT
140  PRINT
160  READ n
170  FOR i = 1 TO n
180  READ y(i), p
190  w(i) = 1
200  x(i) = fna(p)
210  NEXT i
220  GOSUB 1000
230  GOSUB 600
240  PRINT
250  PRINT "BİLİNMEYEN T YÜZDESİ";
260  INPUT p
270  IF p <= 0 THEN 1200
280  p = fna(p)
290  c = a0 + a1 * p
300  PRINT "ABSORBANS"; p, "KONSANTRASYON"; c
305  GOTO 240
310  DATA 5
320  DATA 1.00000e-03, 77.6, 2.00000e-03, 63.0998, 3.00000e-03,
      50.5998
330  DATA 4.00000e-03, 39.9, 5.00000e-03, 31.1999
600  PRINT
610  PRINT "KESİM NOKTASI", a0, "STANDART SAPMA", d0
620  PRINT "EĞİM", a1; "SANDART SAPMA", d1
630  PRINT "TOPLAM SANDART SAPMA", d; n; "VERİ İÇİN
      DÜZENLENDİ"
640  PRINT
650  PRINT "TABLO YAPMAK İSTER MİSİNİZ?(1=EVET)";
```

```
660 INPUT t
670 IF t <> 1 THEN 730
675 RESTORE
680 READ t
685 PRINT " ", " ", " ", " ", " HESAPLANDI "
690 PRINT "KONSANTRASYON", "T YÜZDESİ",
      "ABSORBANS", "KONSANTRASYON",
695 PRINT "FARK"
700 FOR i = 1 TO n
705 READ c, p
708 c2 = a0 + a1 + x(i)
710 PRINT c, p, x(i), c2, c - c2
720 NEXT i
730 RETURN
1000 z0 = 0
1001 z1 = 0
1002 z2 = 0
1003 z3 = 0
1004 z4 = 0
1005 z5 = 0
1010 FOR i = 1 TO n
1020 z0 = z0 + w(i)
1030 z1 = z1 + w(i) * x(i)
1040 z2 = z2 + w(i) * y(i)
1050 z3 = z3 + w(i) * x(i) * y(i)
1060 z4 = z4 + w(i) * x(i) * x(i)
1070 z5 = z5 + w(i) * y(i) * y(i)
1080 NEXT i
1090 d = z0 * z4 - z1 * z1
1100 a0 = (z4 * z2 - z1 * z3) / d
1110 a1 = (z0 * z3 - z1 * z2) / d
1120 q = 0
```

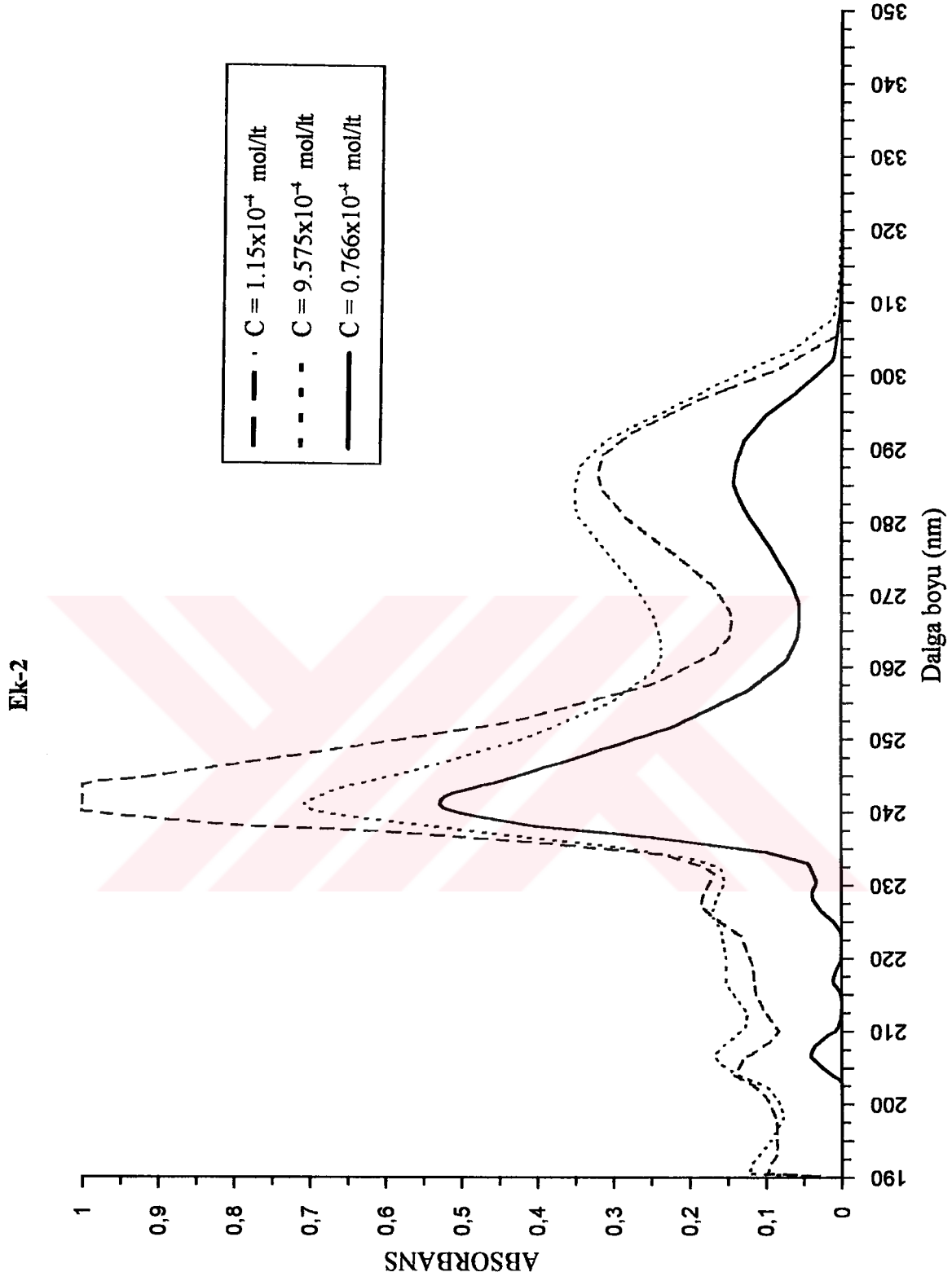
```
1130 FOR i = 1 TO n
1140 q = q + w(i) * (y(i) - a0 - a1 * x(i)) ^ 2
1150 NEXT i
1160 s2 = q / (n - 2)
1170 d0 = SQR(s2 * z4 / d)
1180 d1 = SQR(s2 * z0 / d)
1190 d = SQR(s2)
1195 RETURN
1200 END
```



Ek-2

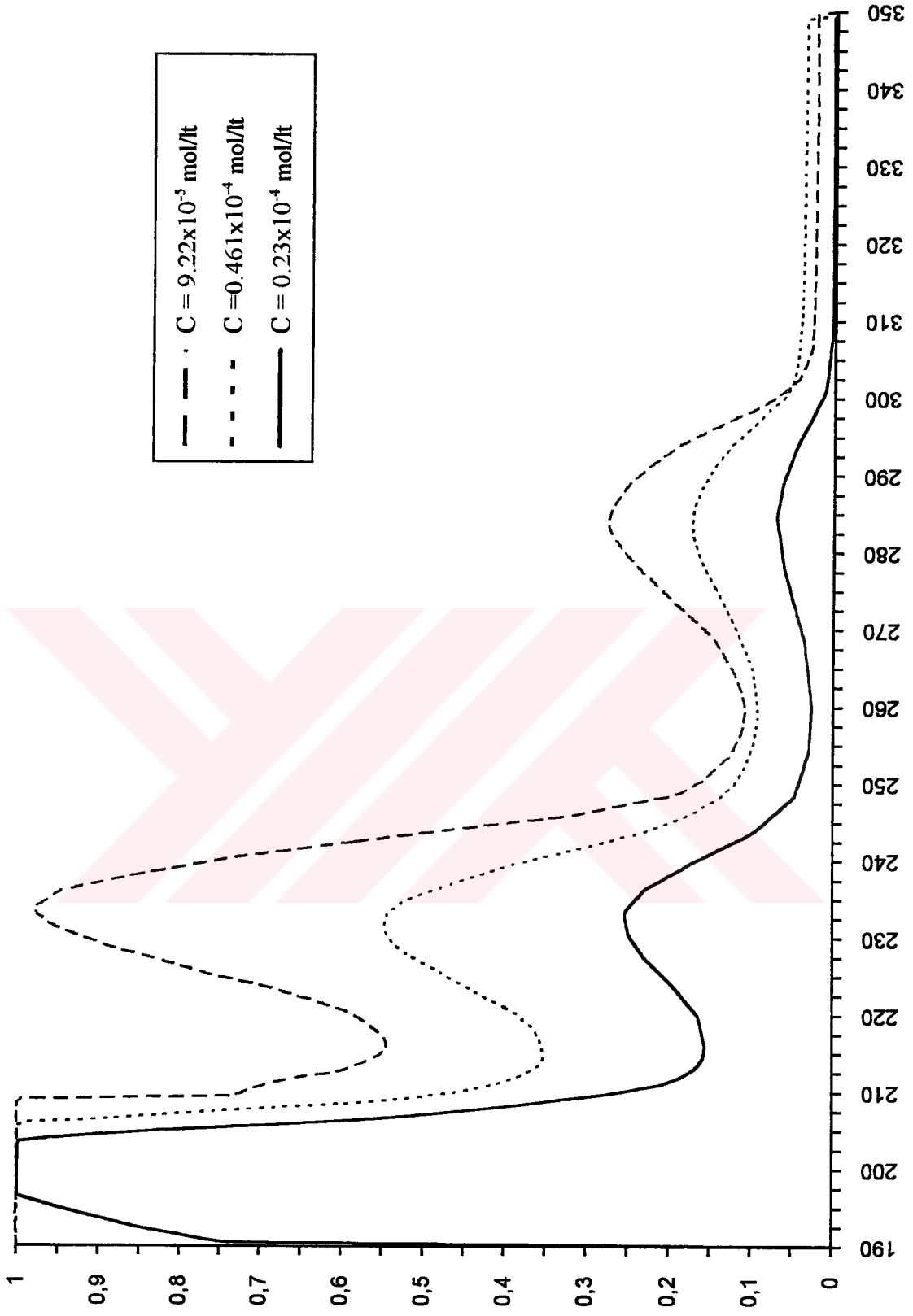


Şekil .16 o-Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda etanol içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.



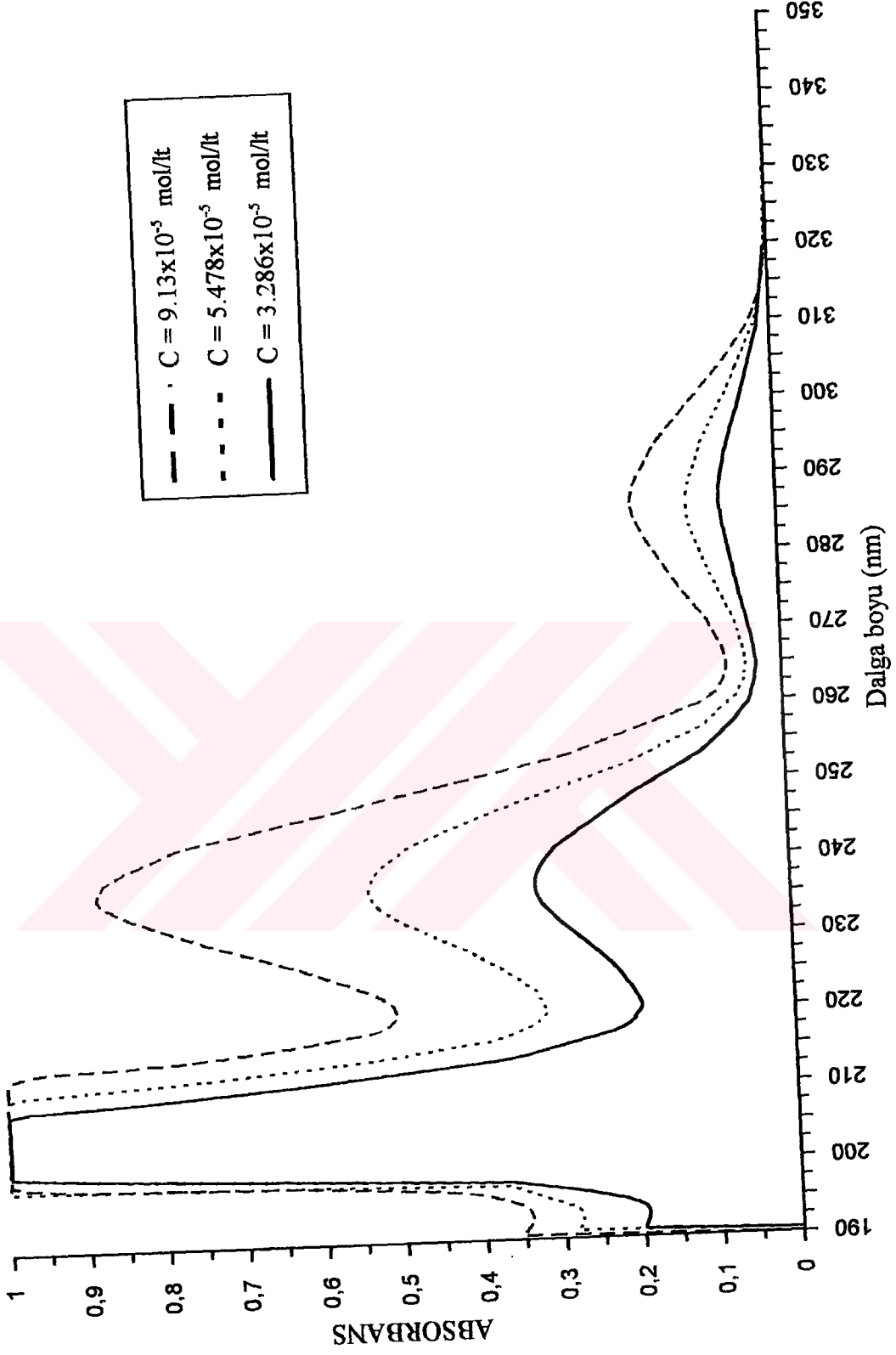
Şekil .17 o- Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda kloroform içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-2



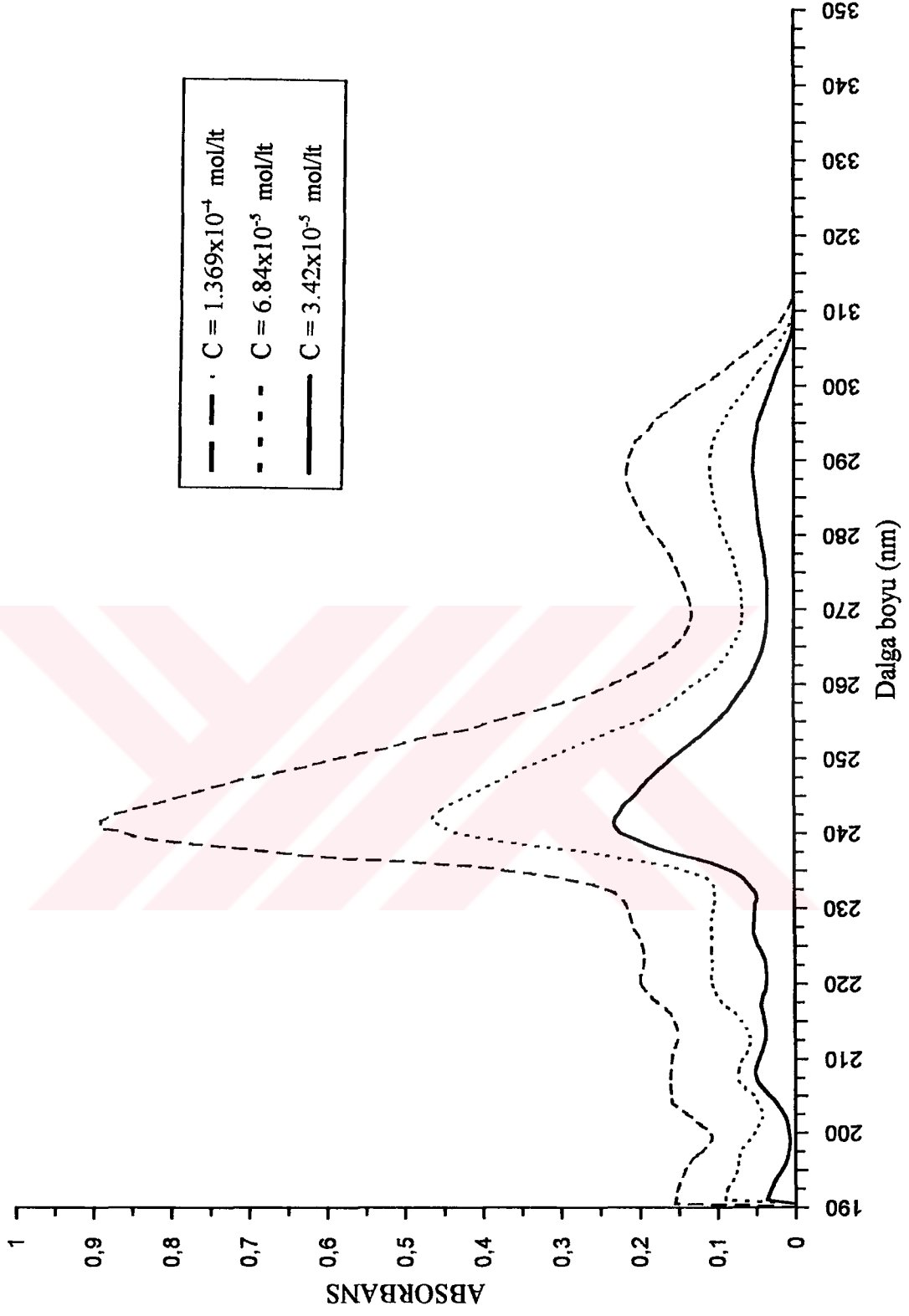
Şekil .18 o-Toluidine'in değişik konsantrasyonlarda hekzan içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-3



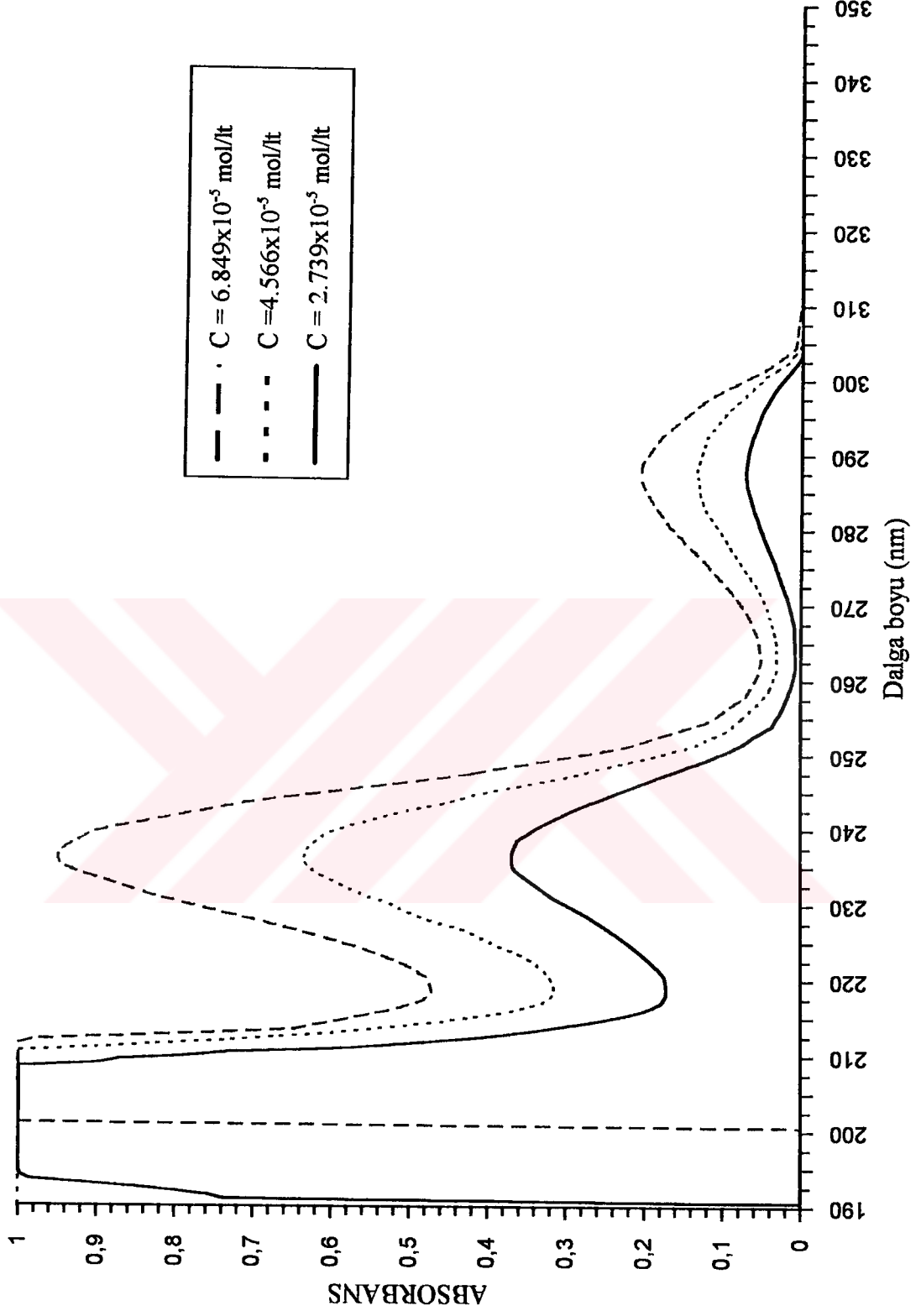
Şekil .19 m- Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda etanol içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-3



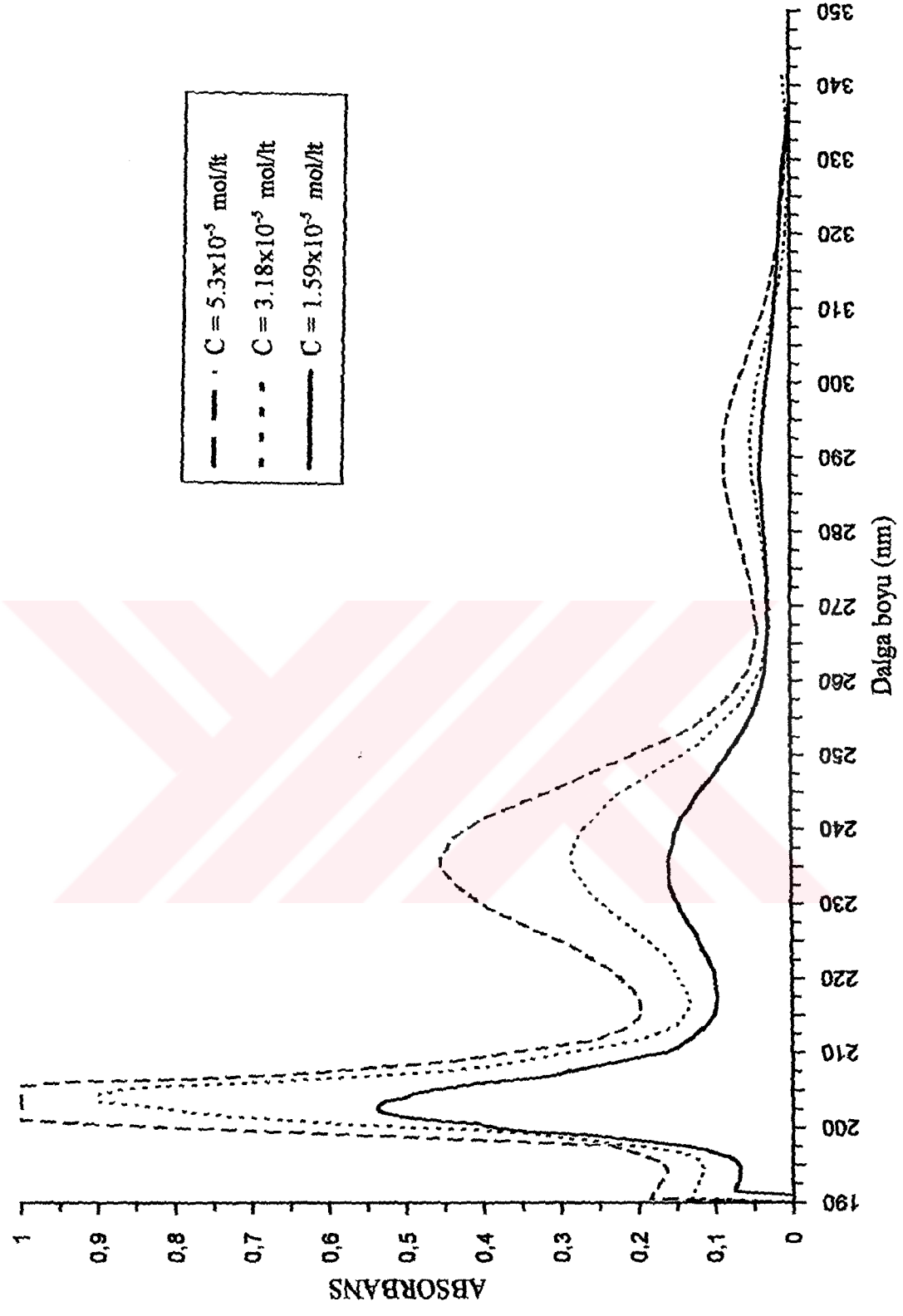
Şekil .20 m-Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda kloroform içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-3

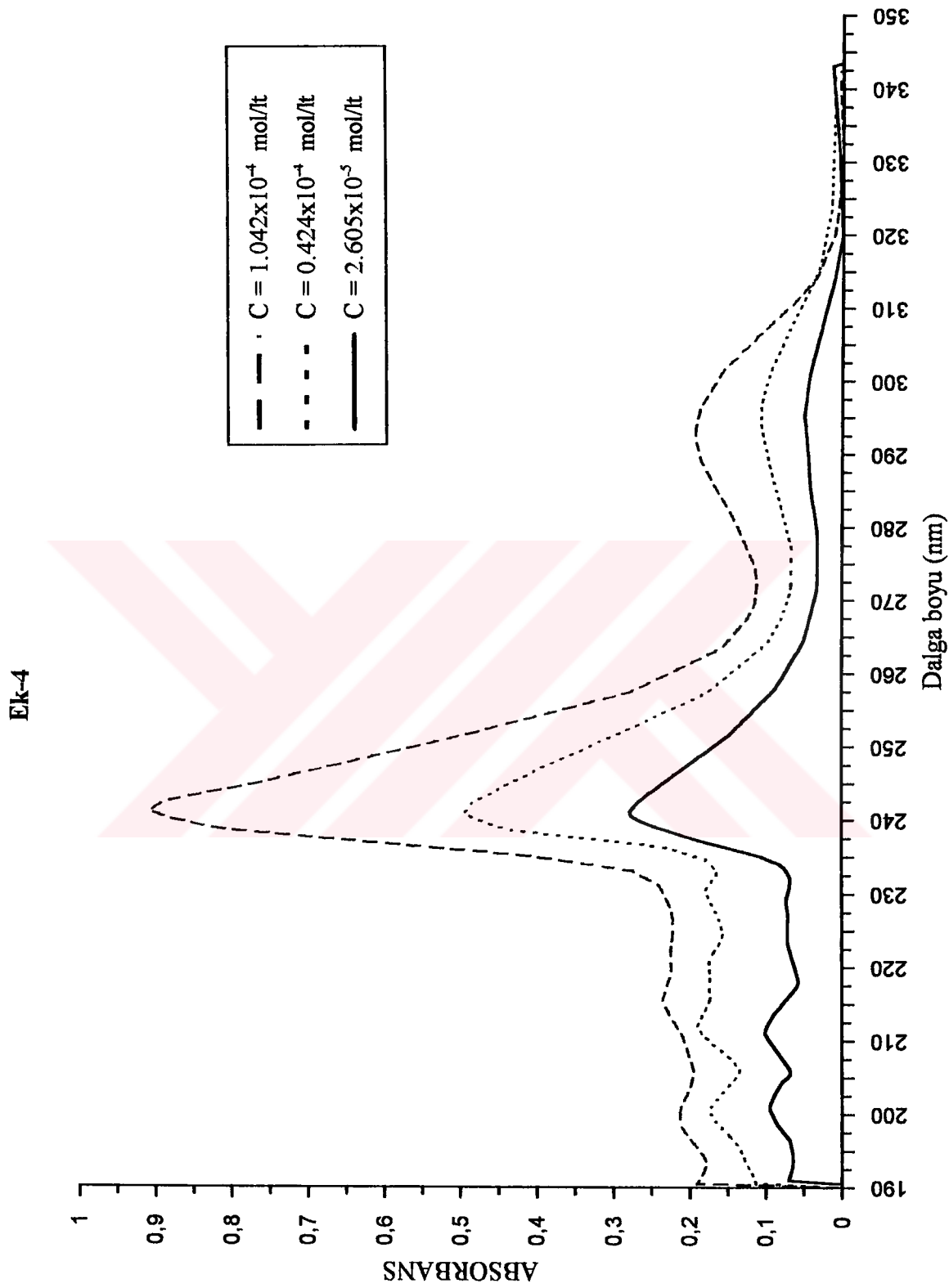


Şekil .21 m- Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda hekzan içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-4

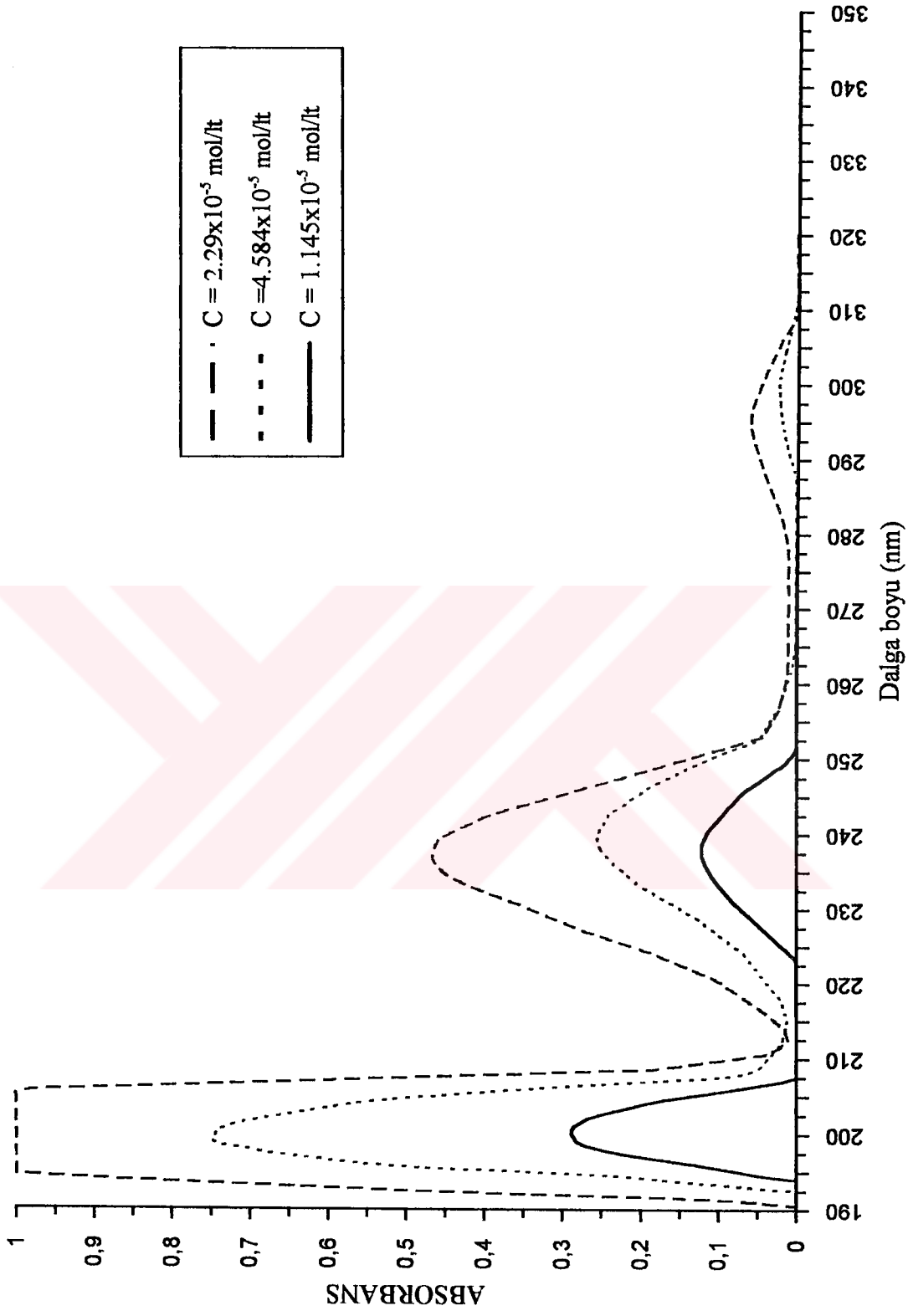


Şekil .22 p- Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda bütanol içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.



Şekil .23 p- Toluidine'in değişik konsantrasyonlarda kloroform içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

Ek-4



Şekil .24 p- Toluidine' in değişik konsantrasyonlarda heksan içerisinde alınan mor ötesi spektrumu.

4. KAYNAKLAR

- [1] Banwell, C.N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, London, (1983.)
- [2] Cotton, F.A., Chemical Application of Group theory, John Wiley&Sons Inc., New York, (1971).
- [3] Barrow, G.M., Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, (1963).
- [4] Paperno T. Ya. at. al., Physico-Chemical Labrotary Techniques in Organic and Biological Chemistry, Mir Publishers, Moscow, (1979).
- [5] Kumru, M. , Aypar, A., *Some Infrared, Optical and Magnetic Properties of $Mn(C_7H_9N)_2Cl_2$* , Journal of Fırat University, Scienceand Technology, 3, 1 (1988), 39-45.
- [6] Aypar, A., Kumru, M., *A Comperative Study of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibility of $Co(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ with $Co(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 9,(1989), 121-127.
- [7] Kumru, M., aypar,A., *A Comperative Study of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibility of $Zn(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ and $Zn(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 6, 1 (1990), 993-999.
- [8] Kumru, M., Aypar, A., *A Comperative study of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibilities of $Cu(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ and $Cu(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , Spectrochimica acta, 47 A, (1991), 1789.
- [9] Kumru, M., Aypar, A., *A Comparision of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibilities of $Ni(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ with $Ni(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , DOĞA, Turkish Journal of Physics, 16, (1992), 377-382.
- [10] Kumru, M., Aypar, A., *A Comperative study of the Infrared Spectra and Magnetic Susceptibilities of $Cd(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ with $Cd(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , DOĞA, Turkish ournal of Physics, 17, (1993), 793-799.
- [11] Kumru, M., *Fourier Transform Infrared Spectra and Assignment of Vibrations of $Hg(3-C_7H_9N)_2Cl_2$ and $Hg(4-C_7H_9N)_2Cl_2$* , DOĞA, Turkish Journal of Physics, 19, (1995), 662-668.

- [12] Johnson, P.R. and Thornton, D.A., *Band Assignments in the Infrared Spectra of p-Toluidine and its Complexes with Metal(II)Chlorides*, *Chimia*, 28, (1974), 345-346.
- [13] Engelter, C., Thornton, D.A., *Infrared Spectra of Bis (Aniline) and Bis (p-Toluidine) Metal(II) Isothiocyanate Complexes*, *J. Mol. Structure*, 33, (1976), 119-126.
- [14] Foulds, G.A., Thornton, D.A., *Application of Spectroscopic Techniques to Substitued Aniline Derivatives of Zeise 's Salt*, *J. Mol. Structure*, 98, (1983), 309-314.
- [15] Xue-Qing Tan, Pratt, D.W., *High Resolution Electronic Spectroscopy of p-Toluidine. A Precessing Rotor Model for G₁₂ molecules*, *J. chem. Phys.*, 100, (1994), 7061-7066.

