



**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**2-, 3-, ve 4- NİTROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN  
YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE  
DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Hazırlayan  
Hatice OKUSAL ERTAŞ**

**Danışman  
Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2013  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**2-, 3-, ve 4- NİTROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN  
YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ  
YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

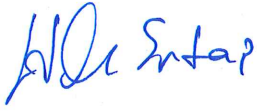
**Tezi Hazırlayan  
Hatice OKUSAL ERTAŞ**

**Tezi Yöneten  
Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ**

**EYLÜL 2013  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.



Hatice OKUSAL ERTAŞ

## YÖNERGEYE UYGUNLUK

“2-, 3-, ve 4- Nitrobenzoikasit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi 'ne uygun şekilde hazırlanmıştır.



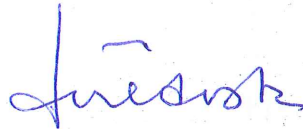
Hatice OKUSAL ERTAŞ

Tezi Hazırlayan



Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ

Danışman



Fizik Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ danışmanlığında **Hatice OKUSAL ERTAŞ** tarafından hazırlanan “2-, 3- ve 4- Nitrobenzoikasit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

13.09.2013

**JÜRİ:**

Başkan : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN. ....

Üye : Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ. ....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökhan KOÇAK. ....

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 17/09/2013 tarih ve 2013/40-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

17 / 09 / 2013



**Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU**  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve çalışmalarım sırasında değerli fikir ve tecrübeleri ile bana destek sağlayan, emeğini ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının oluşumu sırasında birçok konuda yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hatice OKUSAL ERTAŞ

Eylül 2013

**2-, 3- VE 4- NİTROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ  
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK  
OLARAK İNCELENMESİ**

**Hatice OKUSAL ERTAŞ**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2013  
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet ERDİNÇ**

**ÖZET**

Bu çalışmada 2-Nitrobenzoikasit, 3-Nitrobenzoikasit, 4-Nitrobenzoikasit molekülleri, deneysel ve teorik olarak incelenerek moleküler yapıları ve frekansları analiz edilmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09 programında HF ve DFT/ B3LYP fonksiyoneli kullanılarak yapıldı. Burada temel set olarak 6-311G(d,p) temel seti seçilerek moleküllerin kartezyen koordinatları, uygun geometrileri, bağ açıları, bağ uzunlukları, korelasyon grafikleri, titreşim frekansları hesaplanmıştır. Çalışmamızın teorik kısmında, kullanılan metotlar ve deneysel kısmında ise kullanılan materyaller incelenmiştir. Titreşim frekansları değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılmaları yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda moleküllerin fiziksel ve kimyasal yapıları, moleküller arasındaki etkileşimleri tayin edilmiştir. Yapmış olduğumuz bu çalışmada deneysel ve teorik veriler arasında uyum olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 2-Nitrobenzoikasit, 3-Nitrobenzoikasit, 4-Nitrobenzoikasit, DFT, HF, IR, Raman

**THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF THE  
STRUCTURE OF 2-,3- AND 4- NITROBENZOIC ACID  
MOLECULES BY  
VIBRATIOANAL SPECTROSCOPY**

**Hatice OKUSAL ERTAŞ**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M.Sc. Thesis, September 2013**

**Thesis Supervisor: Ahmet ERDİNÇ**

**ABSTRACT**

In this study, the geometric parameters and the vibrational frequencies of 2-Nitrobenzoic acid, 3-Nitrobenzoic acid, 4-Nitrobenzoic acid molecules are calculated by means of HF and DFT/ B3LYP functional of Gaussian 09 program. Here, as a base set the 6-311 G(d,p) basis set was selected and the cartesian coordinates, the appropriate geometry, bond angles, bond lengths, correlation plots, vibration frequencies of molecules were calculated. Also were examined the used method in the theoretical part, the used materials in the experimental part of our study. Comparisons the values of vibration frequencies were made with experimental data. As a result of these comparisons, the physical and chemical structures of molecules, the interactions between the molecules were determined. In this study has been observed harmony between experimental and theoretical data.

**Keywords:** 2-Nitrobenzoic acid, 3-Nitrobenzoic acid, 4-Nitrobenzoic acid, DFT, HF, IR, Raman



## İÇİNDEKİLER

### 2-, 3-, VE 4- NİTROBENZOİKASİT MOLEKÜLLERİNİN YAPILARININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TORİK OLARAK İNCELENMESİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK. ....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI. ....	ii
KABUL VE ONAY. ....	iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR. ....	iv
ÖZET. ....	v
ABSTRACT. ....	vi
İÇİNDEKİLER. ....	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR. ....	x
TABLolar LİSTESİ. ....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ. ....	xiii
<b>GİRİŞ. ....</b>	<b>1</b>

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

<b>1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi. ....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1. Molekül Titreşimleri. ....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.2. Infrared Spektroskopisi. ....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.2.1. İki Atomlu Molekülün Enerjisi. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.2.2. Infrared Harmonik Osilatörün İncelemesi. ....</b>	<b>10</b>
<b>1.1.2.3. Infrared Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi. ....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.3. Raman Spektroskopisi. . ....</b>	<b>12</b>
<b>1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları. ....</b>	<b>14</b>

<b>1.2. Moleküler Titreşimler.</b>	<b>15</b>
1.2.1. Temel Titreşim Modları.	15
1.2.2. Grup Frekansları.	16
<b>1.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri.</b>	<b>17</b>
1.3.1. Gerilme Titreşimleri ( Stretching ).	17
1.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri ( Bending )	17
1.3.3. Burulma ( Torsion )	19
1.3.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi ( out of plane bending ).	19
<b>1.4. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri.</b>	<b>20</b>
1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler.	20
1.4.1.1. Schrödinger Denklemi.	20
1.4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.	21
1.4.3. Ab-İnitio Metodu Değişimi.	22
1.4.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi ( SCF ).	23
1.4.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ( Density Function Theory, DFT).	27
1.4.6. Temel Setler.	28
<b>1.5. Gaussian 09 Programı.</b>	<b>30</b>

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METOTLAR

<b>2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar.</b>	<b>31</b>
2.1.1. Infrared Spektroskopisi.	31
2.1.1.1. Işık Kaynakları.	32
2.1.1.2. Monokromatörler.	32
2.1.1.3. Dedektörler.	32
2.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi ( FT-IR ).	33
2.1.3. Raman Spektroskopisi.	34
2.1.4. Örneklerin İnfrared Spektrumlarının Alınması.	35
2.1.4.1. Katıların IR Spektrumu.	35
2.1.4.2. Sıvıların IR Spektrumu.	36
2.1.4.3. Gazların IR Spektrumu.	37
<b>2.2. Teorik Hesaplama Kullanılan Hesaplama Yöntemleri.</b>	<b>37</b>

2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin Uygulaması. .	37
---	----

### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR

3.1. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Simetri Nokta Hesaplanması Grubunun. ....	39
3.2. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması. ....	39
3.3. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri. ....	42
3.4. 2-NBA Molekülünün IR Spektrumları. . . . .	47
3.5. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleleri. ....	47

### 4.BÖLÜM

#### SONUÇ

4.1. Sonuç. . . . .	53
KAYNAKLAR. ....	55
ÖZGEÇMİŞ. ....	58

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<u>Semboller</u>	<u>Açıklamalar</u>
$\nu$	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$n$	Titreşim kuantum sayısı
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu$	İndirgenmiş kütle
$h$	Planck sabiti
$k$	Yay sabiti
$\psi$	Dalga fonksiyonu
$H$	Hamiltonyen işlemcisi
$D_a$	Ayrışma enerjisi
$\rho$	Parçacık yoğunluğu
$\nu$	Gerilme titreşimi
$\delta$	Eğilme titreimi
$\gamma$	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi
$\Gamma$	Burulma titreşimi
<u>Kısaltmalar</u>	
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory)
HF	Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi
TED	Toplam enerji dağılımı
2-NBA	2-Nitrobenzoikasıit
3-NBA	3- Nitrobenzoikasıit

4-NBA	4- Nitrobenzoikasit
IR	Infrared
B3LYP	Becke tipi 3- parametrelı yoğunluk fonksiyonu
RMS	Karekök ortalama (Root Mean Scquare)

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	5
Tablo 1.2. İnfrared spektral bölge.....	7
Tablo 1.3. Grup frekansları.....	16
Tablo 3.1. 2-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.....	41
Tablo 3.2. 3-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.....	41
Tablo 3.3. 4-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.....	42
Tablo 3.4. 2-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	44
Tablo 3.5. 3-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları....	45
Tablo 3.6. 4-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları....	46
Tablo 3.7. 2-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	49
Tablo 3.8. 3-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	50
Tablo 3.9. 4-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri.....	51

## ŞEKİLLER LİSTESİ

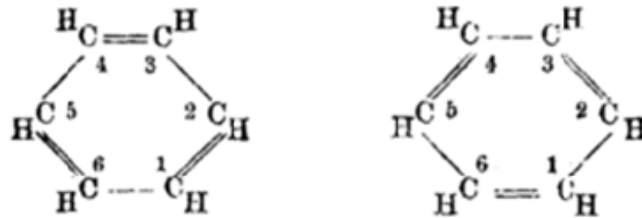
Şekil 1.1. İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	6
Şekil 1.2. (a) % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum.....	7
Şekil 1.2. (b) Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum.....	7
Şekil 1.3. Bağ sıkışımın da ya da genişlediğinde HCl' nin enerjisi.....	9
Şekil 1.4. Basit harmonik hareket yapan molekül için titreşim enerji düzeyleri.....	11
Şekil 1.5. Harmonik olmayan hareket yapan molekül için enerji düzeyleri.....	12
Şekil 1.6. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olayının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	13
Şekil 1.7. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri.....	14
Şekil 1.8. (a) Simetrik Gerilme.....	17
Şekil 1.8. (b) Asimetrik Gerilme.....	17
Şekil 1.9. Açık Bükülme Titreşimleri.....	18
Şekil 1.10. (a) Düzlem içi sallanma.....	18
Şekil 1.10. (b) Makaslama.....	18
Şekil 1.10. (c) Düzlem dışı dalgalanma.....	19
Şekil 1.10. (d) Düzlem dışı kıvrırma.....	19
Şekil 1.11. Burulma.....	19
Şekil 1.12. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	19
Şekil 2.1. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.2. FT-IR cihazının şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.3. Raman spektrometresi.....	34
Şekil 2.4. KBr 'ın IR spektrumu.....	36
Şekil 3.1. 2-NBA molekülünün en uygun geometrisi.....	41
Şekil 3.2. 3-NBA molekülünün en uygun geometrisi.....	41
Şekil 3.3. 3-NBA molekülünün en uygun geometrisi.....	42
Şekil 3.4. 2-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	44
Şekil 3.5. 3-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	45
Şekil 3.6. 4-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	46
Şekil 3.7. 2-NBA molekülünün deneysel ve teorik IR spektrumları.....	49

Şekil 3.8. 2-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.....	50
Şekil 3.9. 3-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.....	51
Şekil 3.10. 4-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları.....	51



## GİRİŞ

Benzen kelimesi, tarihi olarak "gum benzoin" kelimesinden türetilmiştir ve bazen "benjamin" (yani, benzoin resin) olarak adlandırılır. Benzen bir organik bileşik olup moleküler yapısı  $C_6H_6$  şeklindedir ve bazen Ph-H olarak da kısaltılır. Benzen molekülü renksiz ve yüksek derecede yanıcı bir moleküldür. Karsinojen olarak bilindiği için, benzinde katkı maddesi olarak kullanılması sınırlıdır. Buna karşın benzen önemli bir endüstriyel çözücüdür ve ilaçların, plastiklerin, sentetik silgilerin ve boya maddelerin üretiminde temel maddedir. Benzen ham yağın doğal bir bileşenidir ve petroldeki diğer bileşiklerinden sentezlenebilir. Ayrıca benzen kokulu bir hidrokarbondur. Bir asidik madde süblimasyonla benzoinden (asibent) türetilir ve benzoik asit olarak adlandırılır. Hidrokarbon, benzoik asitten elde edilir ve bu yüzden benzin, benzol veya benzene isimleri kullanılır [1]. Michael Faraday, ilk kez 1825 yılında aydınlanma gazından üretilen benzeni (yağ tortusundan) tanımlamış ve bu "bicarburet of hydrogen" [2, 3] ismini almıştır. 1833 yılında Eilhard Mitscherlich benzoik asitin damıtılması yolu ve kireç ile benzeni üretmiştir. Mitscherlich bu bileşiğe benzin ismini vermişti [4]. 1836 yılında Fransız kimyacı Auguste Laurent adını "phène" olarak isimlendirdi, bu phenol (fenol) kelimesinin kökenidir, hydroxylated benzene, ve phenyl, benzenden serbet radikal hidrojen atomunun soyutlanması ile formalize edilir. Alman kimyacı Kekulé [5, 6, 7] tarafından önerilen tarihi benzen formülü

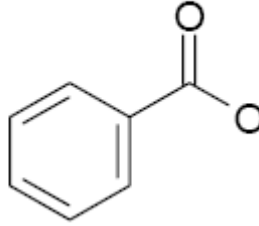


Benzen molekülü

şekildeki gibidir. Benzen özel bir problemi temsil eder, burada bütün bağlar açıklanır ve değişen üç çift karbon bağı bulunur [8].

Benzene maruz kalmak ciddi sağlık etkilere sebebiyet verir. Amerikan Petrol Enstitüsü (API) 1948 yılında şunu belirlemiştir: benzen için yalnızca tamamı ile güvenli toplama sıfırdır [9, 10]. Açık hava, otomobil servis istasyonlarından, orman yangınlarından, benzin transferinden, motorlu taşıtlardan egzoz çıkarken ve endüstriyel emisyonlardan kaynaklanan benzenin düşük bir seviyesini ihtiva eder [11].

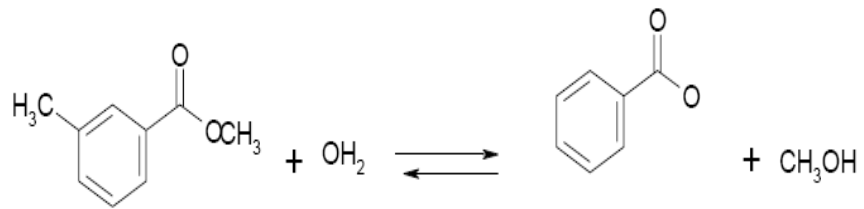
Benzoik asit,  $C_6H_5COOH$ , aromatik karboksilik asittir. Bu bileşik ilk kez 1988 yılında Avrupa da üretilmiştir. % 60 kadarı fenolden, % 30 kaprolaktamdan elde edilmiştir. % 5 i sodyum ve diğer benzoatlar, % 3 ü benzoil-klorür, benzoat esterleri, metilbenzoat ve diğer ürünlerin eldesinde kullanılmaktadır.



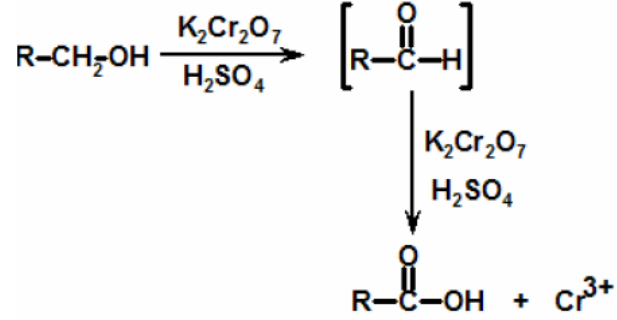
Benzoik Asit ( Benzen karboksilik asit)

Benzoik asidin erime noktası  $121,4^{\circ}C$ , kaynama noktası  $249,2^{\circ}C$  dir. Sıcak suda ve organik çözücü karışımında kolaylıkla eriyerek çözünür. Benzoik asit:

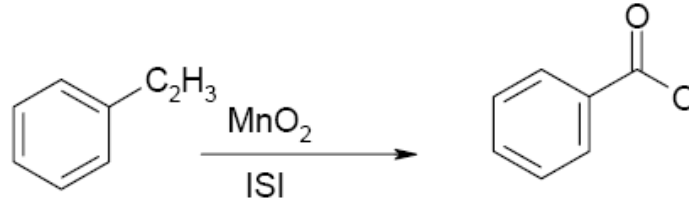
- 1) Asit türevlerinin (ester, amit, anhidrit, asit halojenür, nitril) karbonil karbonuna su yada  $OH^-$  iyonunun etkimesiyle meydana gelir. Esterlerin karboksilli asitlere ve alkollere hidrolizi tipik örnektir [12].



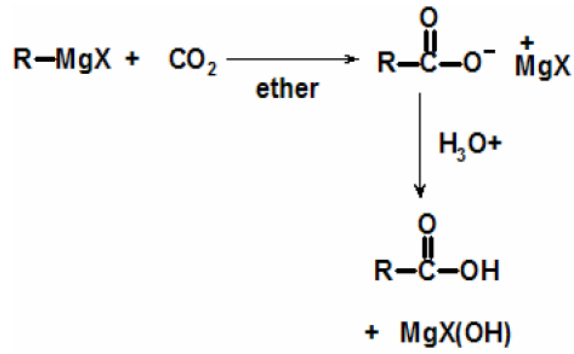
- 2) Birincil alkollerin kromik asit ( $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ ) ve ısı varlığında yükseltgenmesi ile oluşur. Aldehitlerin  $Ag^+$  gibi kromik aside göre daha ılıman bir yükseltgenle yükseltgenerek elde edilir [13].



- 3) Alkenler  $MnO_2$  gibi güçlü yükseltgenle yükseltgenerek elde edilir [12]



- 4) Grignard tepkimesi ile benzoik asit elde edilir [13].



Nitrobenzoik asitler benzoik asitten üretilirler. İki tane ticari açıdan önemlidir. Bunlar ana benzenden on kez daha fazla asitiktir [14].

2-Nitrobenzoik asit, 2-nitrotoluene'nin oksitlenmesi ile hazırlanır.

3-Nitrobenzoik asit  $C_6H_4(NO_2)CO_2H$  formülü ile temsil edilen organik bir bileşiktir.

Bu bileşik bazı boya maddelerinin hazırlanmasında kullanılır [15].

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınımın madde ile etkileşmesi sonucu, moleküllerin titreşiminde bir değişim söz konusu olur. Bu tür etkileşmeler moleküler titreşim spektroskopisinin konusunu oluşturur.

##### 1.1.1. Molekül Titreşimleri

Spektroskopi bir atom, molekül ya da iyonun, bir enerji seviyesinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının hesaplanması ve yorumlanmasıdır [16]. Spektrumun incelemesi. Moleküllerin simetrisi, elektronik yapıları, bağ uzunlukları, bağ açıları, üç boyutlu geometrik yapıları, moleküler titreşim enerjileri, moleküler dönme enerjileri, kimyasal reaksiyonları hakkında bize birçok bilgiler sunar. Bu özelliklere, elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerindeki spektroskopik çalışmalar neticesinde ulaşılır. Görünür bölgede elektronik geçişlere ve moleküllerin elektronik yapı durumlarına ulaşılırken, morötesi bölgede molekülün bağ yapısı ve şekli, kızılötesi ve uzak-kızılötesi bölgede moleküllerin dönme enerjileri ve bağların titreşim halleri hakkında bilgilere ulaşabiliriz.

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasında geçişe sebep olur. Bu geçişler, gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır [17].

**Tablo 1.1.** Elektromanyetik spektrum bölgeleri [18].

Spektroskopi dalı	İncelenen olay	Frekans(Hz)	Dalgaboyu ( $\lambda$ )
Radyo frekansı	NMR ve NQR	$3.10^4 - 3.10^{10}$	$10^4 - 10^2$ m
Mikrodalga frekansı	ESR ve Molekül dönme	$3.10^{10} - 6.10^{11}$	$10^{-2} - 5.10^{-4}$ m
Infrared	Molekül Dönme ve Titreşim	$6.10^{11} - 4.10^{14}$	$5.10^{-4} - 8.10^{-7}$ m
Görünür ve Morötesi	Elektronik geçişler Dış $e^-$	$4.10^{14} - 2.10^{15}$	$8.10^{-7} - 2.10^{-7}$ m
X-Işınları	Elektronik geçişler İç $e^-$	$3.10^{16} - 3.10^{18}$	$10^{-8} - 10^{-10}$
$\gamma$ - Işınları	Çekirdek enerji geçişleri	$3.10^{18} - 3.10^{20}$	$10^{-10} - 10^{-14}$

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan nükleer dönme enerjisi, diğerlerinin yanında çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Öteleme enerjisi ise sürekli bir enerji olmadığından dolayı dikkate alınmaz. Elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı olduğunu varsayan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre toplam enerji,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} \quad (1.1)$$

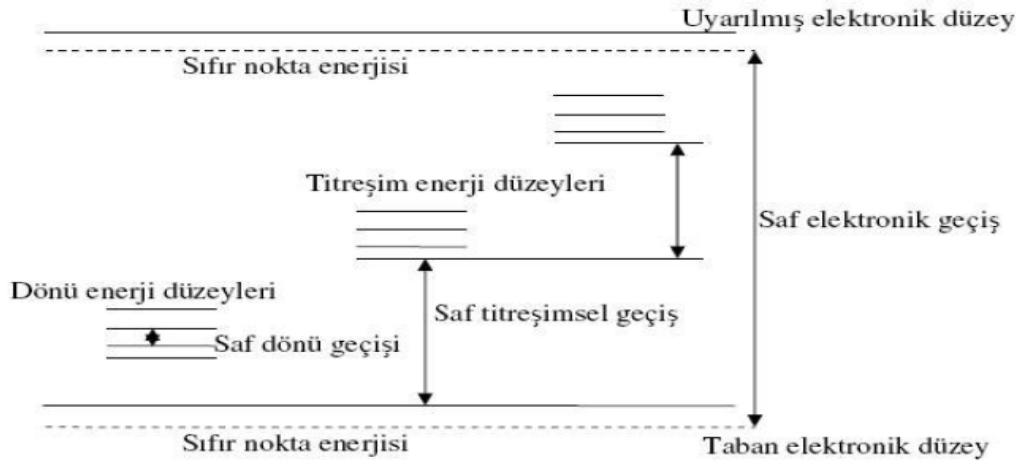
şeklinde ifade edilir [19]. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi ise,

$$\Delta E_T = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dön} \quad (1.2)$$

$$\Delta E_{elek} = 10^3 \cdot \Delta E_{tit} = 10^6 \cdot \Delta E_{dön} \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel bir ifadeyle, molekülün saf dönme geçişleri 1 cm-1  $\mu$ m dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga Spektroskopisi ve Uzak İnfrared Spektum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler 100  $\mu$ m- 1  $\mu$ m dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman Spektroskopisi ile incelenir.

Şekil 1.1. 'de iki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri verilmiştir.  $j$  dönme kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler, mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yasak mı olduğu ilgili seçim kuralına göre belirlenir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenebilir [20].



Şekil 1.1. İki atomlu molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri [21].

### 1.1.2. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, numune üzerine infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga gönderilmesiyle geçen ve soğurulan ışığın incelenmesi olayıdır. IR Spektroskopisinde temel amaç, bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR ışınması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR Spektroskopisinde en önemli avantaj, bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR ışınmaları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden  $\sim 1300-10 \text{ cm}^{-1}$  ve dalga boyu cinsinden  $\sim 0,78-100 \text{ }\mu\text{m}$  bölgesine karşılık gelir. IR spektrum bölgelerinde genel olarak dalga sayısı ( $\nu$ ) ile gösterilip birim uzunlukta sığılan dalgaların sayısını temsil etmekte olup IR absorpsiyon enerjisi ve frekansı ile doğrudan ilişkilidir. IR spektrum bölgelerinde dalga boyu ise ( $\lambda$ ) ile gösterilir. Dalga sayısı ile dalga boyu arasındaki ilişki,

$$\nu=1/\lambda \text{ (cm)} \quad (1.4)$$

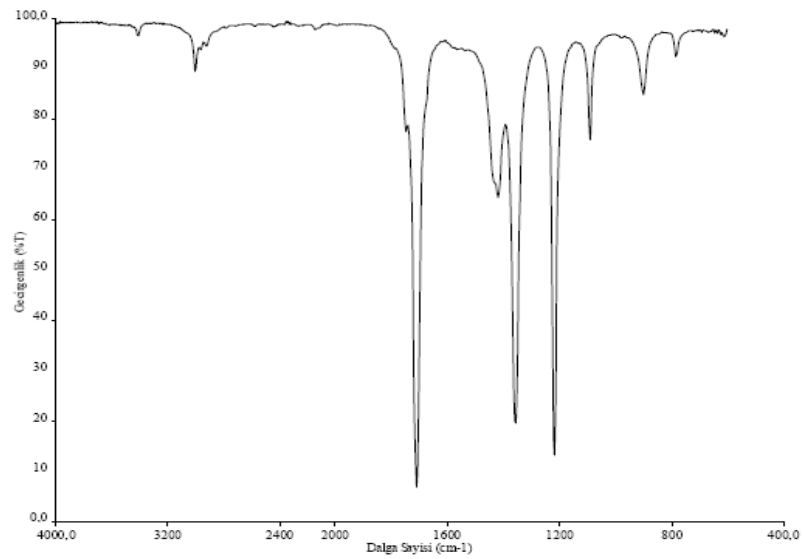
$$\nu=1/ 2500.10^{-7}= 4000 \text{ cm}^{-1} \quad (1.5)$$

$$\nu=1/ 25000.10^{-7}= 400 \text{ cm}^{-1} \quad (1.6)$$

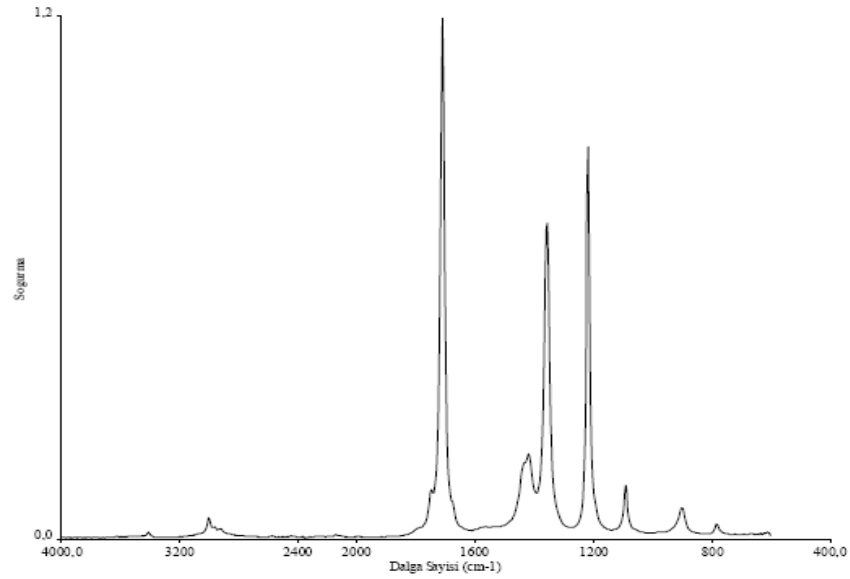
şeklindedir. Dalga sayıları  $400 \text{ cm}^{-1}$  den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin rotasyon (dönme) enerji seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilebilirler.

IR spektrumunun absorpsiyon verileri, x eksenini dalga boyu, y eksenini % geçirgenlik (transmittance) ya da soğurma yoğunluğu (absorbance) şeklinde bir spektrum olarak kaydedilir. Şekil 1.2 (a) ve Şekil 1.2 (b) 'de tanımlara uygun örnek bir IR spektrumu hem geçirgenlik hemde soğurma türüne göre görülmektedir. % Geçirgenlik T, örneğe gelen ışının şiddetinin ( $I_0$ ) örnekten geçen ışık şiddetine (I) oranıdır. Soğurma (A) ise % Geçirgenliğin tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1.7)$$



**Şekil 1.2 (a)** % Geçirgenlik türünde kaydedilmiş spektrum



**Şekil 1.2 (b)** Soğurma türünde kaydedilmiş spektrum

IR spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına veya frekansa göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir.

**Tablo 1.2.** İnfrared spektral bölge [22].

Bölge	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ ( Hz )	Enerji ( E )
Yakın IR	0,78- 2,5	12800 - 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$	10-37 Kcal/mol
Orta IR	2,5 -50	4000 - 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	1-10 Kcal/ mol
Uzak IR	50 - 1000	200- 10	$6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$	0,1-1 Kcal/mol

*Yakın Infrared:* Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800- 4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar. Yakın IR spektroskopisi uzaktan analizler için fiber optik aletlerle UV spektrometre aletleri ile çalışabilir. Yüksek hızlarda nicel analizler yapmayı sağlar.

*Orta Infrared :* Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği, en önemli olan ve en çok kullanılan bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır.

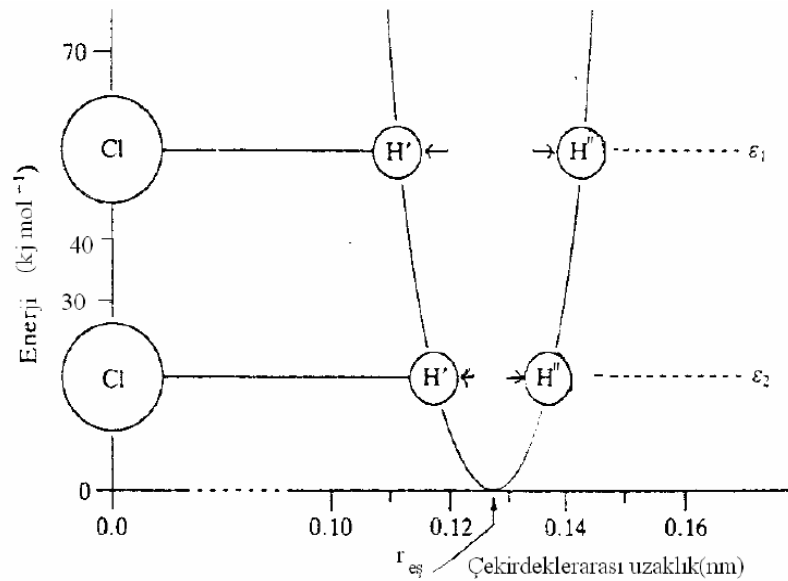


Organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

*Uzak Infrared* : Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Dalga sayısı ise  $200- 10 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır.

### 1.1.2.1. İki Atomlu Molekülün Enerjisi

İki atom örneğin HCl, kararlı kovalent molekül oluşturmak üzere birleştiği zaman bazı iç elektronik düzenleme ile bağ yapar. Kimyasal bağ oluşumuna, basitçe kuvvetler dengesi olarak bakacağız. Bir yandan her iki atomun pozitif yüklü çekirdekleri arasında ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme varken diğer yandan bir atomun ve diğerinin elektronları arasında tam tersi bir çekme vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği ve bütün sistemin toplam enerjisinin minimum olduğu ortalama bir çekirdekler arası uzaklığa iki atom yerleşir. Ardışık atomlar arası bu itici kuvvet yaklaşma ile hızla artarken uzaklaşma ile çekici kuvvet ile dengelenir. Bağ uzunluğunu bozmak için bir teşebbüs enerji girişini gerektirir.



Şekil 1.3. Bağ sıkışımın da ya da genişlediğinde HCl' nin enerjisi

Burada klor atomunu bir eksenle sabitleyip hidrojen atomunu klordan uzağa ya da yakına çekip ittiğimizi hayal ettik. Minimum enerjide çekirdekler arası denge uzaklığı  $r_{eş}$  ya da daha basit olarak bağ uzunluğu olarak adlandırılır. Bir bağın sıkışması ya da uzaması bir yayın davranışına benzetilebilir. Yay gibi Hooke kanununa uyduğunu farz ederek

$$f = -k(r - r_{eş}) \quad (1.8)$$

ile analizi genişletebiliriz. Burada  $f$  geri çağırıcı kuvvet,  $k$  kuvvet sabiti,  $r$  çekirdekler arası uzaklıktır. Bu durumda enerji eğrisi paraboliktir ve enerjisi

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_{eş})^2 \quad (1.9)$$

şekline sahiptir. Titreşen iki atomlu molekülün bu modeline basit harmonik osilatör modeli denir ve titreşim spektrumlarının tartışılması için mükemmel bir başlangıç noktası oluşturur.

### 1.1.2.2. İnfrared Harmonik Osilatörün İncelenmesi

Şekil 1.3. 'deki HCl molekülünün enerjisi  $\epsilon_1$  arttırılırsa osilasyon daha kuvvetli olacaktır fakat titreşim frekansı değişmeyecektir. Bir yay gibi bir elastik bağ da sistemin kütlesine ve kuvvet sabitine bağlı olarak belirli iç titreşim frekansına sahiptir; fakat bozulma miktarından bağımsızdır. Klasik olarak osilasyon frekansı,

$$\omega_{OS} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ Hz} \quad (1.10)$$

şeklinde gösterilir. Burada  $\mu$  sistemin indirgenmiş kütlesidir. Bu frekansı titreşim spektroskopisinde çok uygulanan birim olan dalga sayısına çevirmek için  $\text{cm}^{-1}$  de ki  $c$  ışık hızına,

$$\omega_{os} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm} \quad (1.11)$$

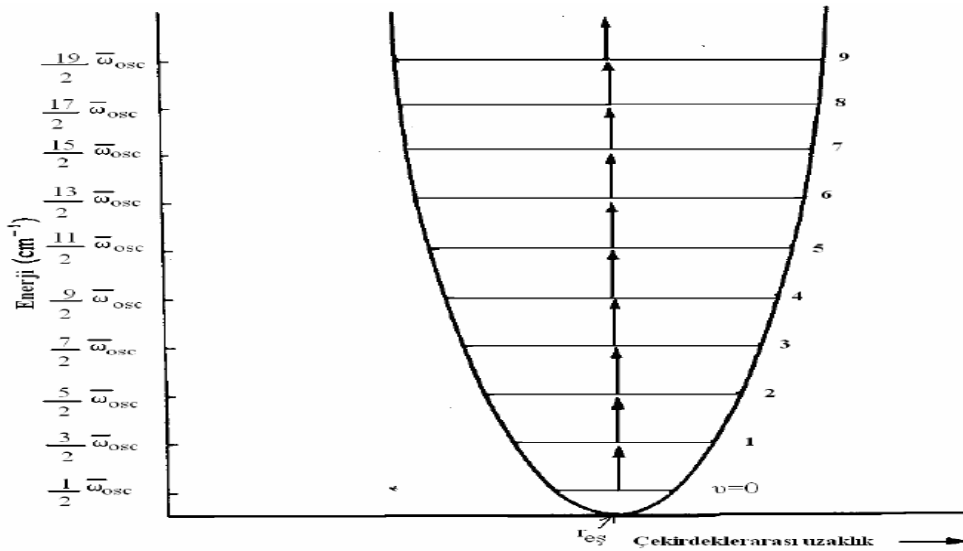
bölünmesi gerekir. Titreşim enerjileri ve herhangi bir belirli sistem için izinli titreşim enerjileri Schrödinger denkleminde ölçülebilir. Bunlar:

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \omega_{os} \text{ joule} \quad (v=0, 1, 2, \dots) \quad (1.12)$$

dir. Burada  $v$  titreşim kuantum sayısıdır. Spektroskopik birimlere ( $\text{cm}^{-1}$ ) çevirirsek basit harmonik titreşici için izinli enerjiler,

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \omega_{os} \text{ cm}^{-1} \quad (1.13)$$

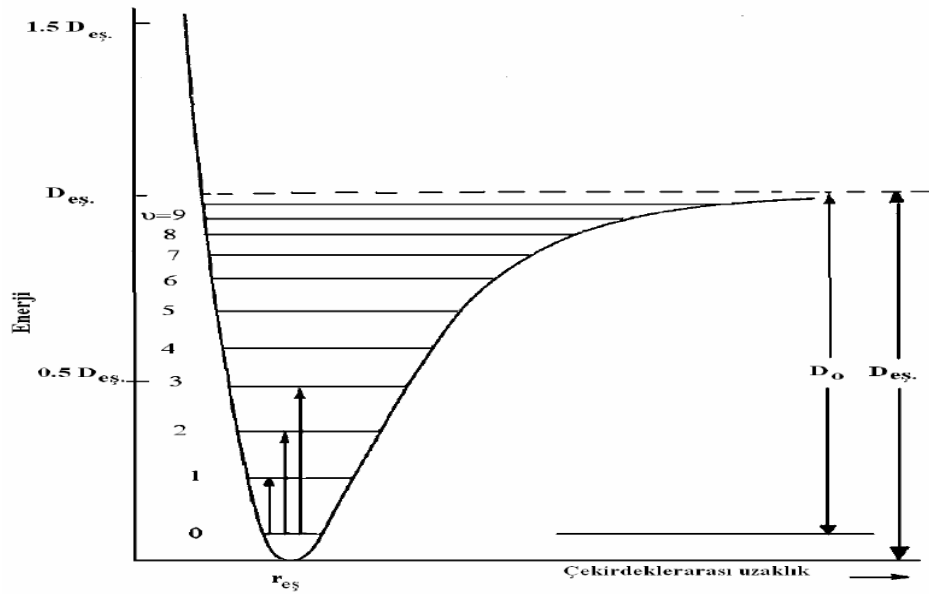
olur.



Şekil 1.4. Basit harmonik hareket yapan molekül için titreşim enerji düzeyleri

### 1.1.2.3. İnfrared Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi

Gerçek molekül basit harmonik kanunlarına tam olarak uymaz. Elastik olmasına rağmen gerçek bağlar, Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildir.



Şekil 1.5. Harmonik olmayan hareket yapan molekül için enerji düzeyleri

Şekil 1.5 tipik iki atomlu molekül için ideal basit harmonik parabol ile (noktalı) birlikte enerji eğrisi seklini (tam çizgi) gösterir. Daha iyi bir yaklaşımla bu eğriyi fit eden saf formüsel ifade P. M. Morse tarafından bulunmuştur ve Morse fonksiyonu denir. Enerji,

$$E = D_{eş} \left[ 1 - \exp\left\{ a(r_{eş} - r) \right\} \right]^2 \quad (1.14)$$

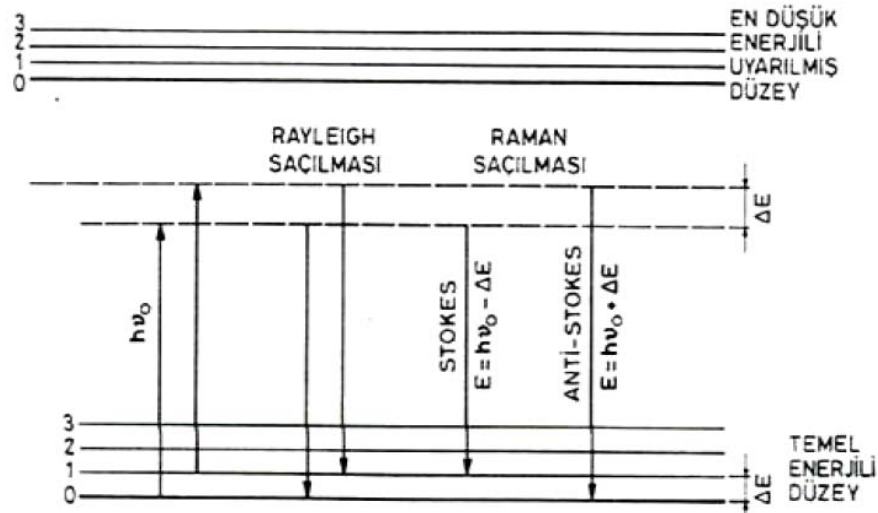
şekindedir. Burada a, belirli bir molekül için bir sabit ve  $D_{eş}$  ayrışma enerjisidir.(1.14) ifadesi r sonsuza giderse ayrışma enerjisine eşit olur. Denge mesafesi ile bağ mesafesi birbirine eşit olduğu durumlarda ise enerji değeri sıfır olacaktır.

### 1.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Çalışma ilkesi olarak bir numunenin görünür bölge veya yakın IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür

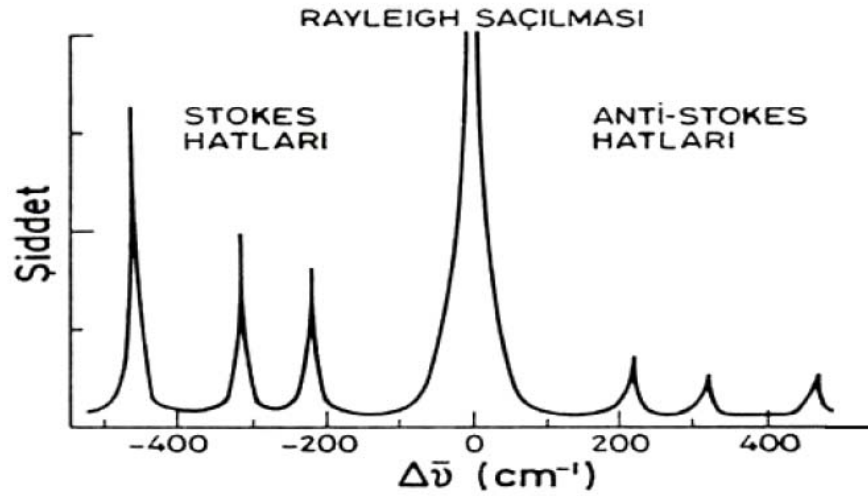
elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman Saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre  $10^4 - 10^5$  kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman Spektroskopisi adını alır.

Şekil 1.6'da Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.  $h\nu_0$  enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.



**Şekil 1.6.** Raman saçılması enerji geçişleri

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



Şekil 1.7. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılması şiddet pikleri.

Stokes saçımında, fotonla uyarılarak üst enerji seviyesine geçen molekül, temel düzeye değil de bir üst enerji seviyesine döner ve enerjinin bir kısmını tutar. Fotonun enerjisinde bir azalma oluşur. Anti-Stokes saçımını, birinci enerji düzeyinde uyarılmış bir molekülün fotonla etkileşmesi sonucunda, temel enerji düzeyine geri dönmesiyle oluşur. Saçılan fotonun enerjisi artar.

### 1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları

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

Normal Raman spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Raman spektroskopisinin uygulamalarda sıklıkla kullanılmasının nedeni, az miktarda numune gerektirmesi, ayrıntılı spektrum çizgilerinin elde edilmesi, numune düzeneklerinin nemden

etkilenmemesi, suyun girişiminin çok az olması, konformasyonel yapıya ve çevreye çok duyarlı olmasıdır.

## 1.2. Moleküler Titreşimler

Bir moleküldeki tüm atomlar, mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklar için, diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedir.

### 1.2.1. Temel Titreşim Modları

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikler farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere temel titreşimler veya normal titreşimler denir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez. Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete, yani üç serbestlik derecesine sahiptir. Çok atomlu bir molekül de N tane atom için toplam  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Lineer olmayan bir molekül 3 ötelenme ve 3 dönme serbestlik derecesine sahiptir. O halde lineer olmayan molekülde ötelenme ve dönme çıkarıldığında geriye kalan serbestlik dereceleri titreşim'e aittir. Yani lineer olmayan molekülde  $3N-6$  tane titreşim serbestlik derecesi içerir. Molekülün lineer olması durumunda 3 ötelenme, 2 dönme serbestlik derecesi mevcuttur. Dolayısıyla lineer molekülde  $3N-5$  adet titreşim serbestlik derecesi vardır.

Titreşimleri de kendi aralarında sınıflandıralım. N atomlu bir molekülde N-1 tane bağ bulunur. Bu nedenle lineer olmayan moleküldeki  $3N-6$  titreşimin N-1 tanesi bağ gerilmesi  $2N-5$  tanesi ise açılı bükülmesidir. Lineer moleküldeki  $3N-5$  titreşimin N-1 tanesi bağ gerilmesi  $2N-4$  tanesi ise açılı bükülmesidir.

### 1.2.2. Grup Frekansları

Bir molekülde temel bir titreşim için bir fonksiyonel grubu potansiyel enerjiye katkısı, molekülün geri kalan kısmına göre çok yüksek ise bu gruptaki atomların genliği o kadar büyük olur ki, sanki molekülün geri kalan kısımları değil de bu grup titreşiyormuş gibi görünür. Bu titreşime o grubun karakteristik titreşimi, frekansına da o gruba ait "grup frekansı" denir.

Grup frekansı, molekülün yapısından ayrı ve temel titreşimlerin altında veya üstünde bir değere sahiptir. Molekülün uçlarında bağlı olan ağır atomların grup frekansları düşük, hafif atomların grup frekanslarının yüksek değere sahip olduğu,

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.14)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş kütedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların ( C=C, C=O, C=N, C=C, C≡N gibi ) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir.

**Tablo 1.3.** Grup Frekansları [23].

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (Aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH <sub>3</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2872±5
-CH <sub>2</sub> gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
- C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH <sub>2</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH <sub>3</sub> bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH <sub>3</sub> ükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Grup frekanslarının bazıları Tablo 1.3. 'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır. Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm<sup>-1</sup>



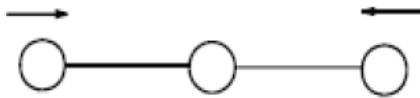
dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

### 1.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

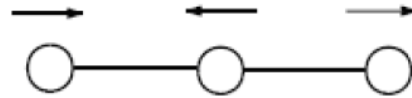
Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [24]. Bir molekülün herhangi bir titreşim esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Tablo 1.3.’te verilmiştir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

#### 1.3.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısıalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısıalma (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapabilir. Gerilme titreşimleri  $v_s$  ve  $v_{as}$  ile gösterilir. Şekil 1.8.(a) ve (b).



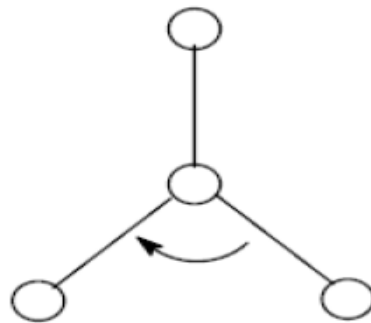
Şekil 1.8.(a) Simetrik Gerilme ( $v_s$ )



Şekil 1.8.(b) Asimetrik Gerilme ( $v_{as}$ )

#### 1.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri (Bending)

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve  $\delta$  ile gösterilir. Açık bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:



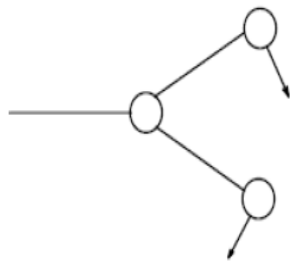
**Şekil 1.9.** Açık Bükülme Titreşimleri ( $\delta$ )

*Sallanma (Rocking):* Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi  $\rho_r$  ile gösterilir. (Şekil 1.10.a).

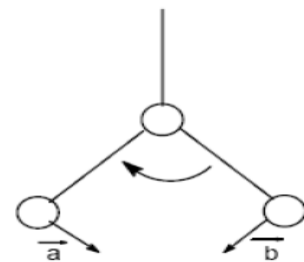
*Makaslama (Scissoring):* İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur.  $\delta_s$  ile gösterilir. (Şekil 1.10.b).

*Dalgalanma (Wagging):* Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda ve düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.  $\rho_w$  ile gösterilir. (Şekil 1.10.c).

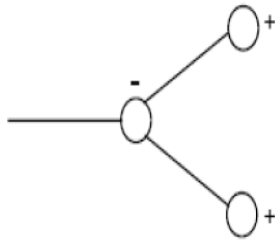
*Kıvrırma (Twisting):* Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Burada yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir.  $t$  ile gösterilir. (Şekil 1.10.d).



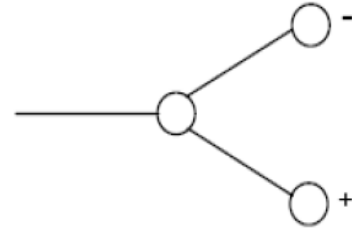
**Şekil 1.10.a** Düzlem içi sallanma ( $\rho_r$ )



**Şekil 1.10.b** Makaslama ( $\delta_s$ )



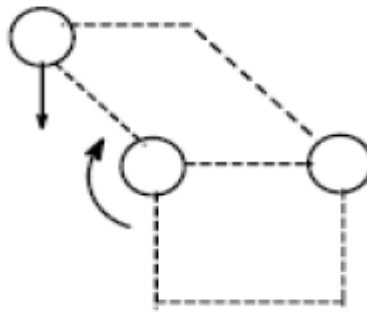
Şekil 1.10.c Düzlem dışı dalgalanma ( $\rho_w$ )



Şekil 1.10.d Düzlem dışı kıvrıma (t)

### 1.3.3. Burulma ( Torsion)

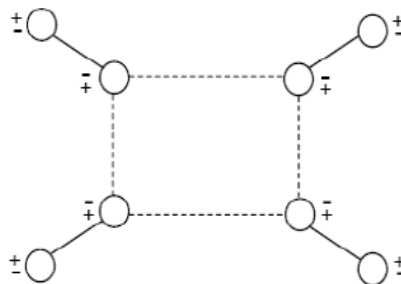
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişmesi hareketidir. Bu titreşim hareketi  $\tau$  ile gösterilir.



Şekil 1.11. Burulma ( $\tau$ )

### 1.3.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane bending)

Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir.



Şekil 1.12. Düzlem dışı açık bükülmesi ( $\gamma$ )

## 1.4. Moleküler Enerji İçin Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

### 1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Schrödinger denklemi çözülerek molekülün enerjisinin ve ona bağlı özelliklerinin elde edilmesi sağlanır. Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük sistemler dışında mümkün değildir. Çözümün elde edilebilmesi için bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar varyasyon ve pertürbasyon yaklaşımlarıdır. Kuantum mekanik metotlar ikiye ayrılır. Bunlara geçmeden önce Schrödinger dalga denkleminin çözümüne bakmak da fayda vardır [25].

#### 1.4.1.1. Schrödinger Dalga Denklemi

Enerjinin kesikli olması, parçacıkların girişimi veya tünelleme gibi konuların açıklanmasında kuantum mekaniği ve onun temel denklemi olan Schrödinger dalga denkleminin ihtiyacı vardır. Schrödinger dalga denklemi, bir kuantum sistemi hakkında bize her türlü bilgiyi veren ve ikinci dereceden uzaya, birinci dereceden zamana bağlı değişimi gösteren bir denklemdir.

Schrödinger dalga denkleminin çözümü  $\psi$  dalga fonksiyonunu verir. Sistemin bütün fiziksel özellikleri bu dalga fonksiyonundan çıkarılabilir. Schrödinger dalga denkleminin en genel formu;

$$H\Psi=E\Psi \quad (1.15)$$

Burada,  $\Psi$  dalga fonksiyonu, H hamiltoniyen işlemcisi, E hamiltoniyen işlemcisinin özdeğeridir. Buradaki H, çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörlerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki etkileşimleri ve çekirdeklerle elektronların spinlerine bağlı tüm manyetik moment etkileşimlerini içerir. Bu nedenle Schrödinger eşitliği birden fazla elektron içeren bir sistem için tam olarak çözülemez. Çözüm için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Hamiltoniyen işlemcisi,

$$H = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \quad (1.16)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\hbar$ , h Planck sabitinin  $2\pi$  ye bölümü; m, elektronun kütlesi;  $\nabla^2$ , Laplace işlemcisi ve V, potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır.  $\Psi$  dalga fonksiyonunla ifade edilen ve V potansiyelinde bulunan bir parçacığın Schrödinger dalga denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (1.17)$$

olarak yazılır. Yukarıda verilen denklem bir parçacık için geçerlidir. Eğer birden fazla parçacık için bu denklem yazılmak isteniyorsa Hamiltonyen operatörü yeniden tanımlanmalıdır. Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verdiği için çok elektronlu atomlar için Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak çözüme ulaşılmaktadır.

#### 1.4.2. Born- Oppenheimer Yaklaşıklığı

Moleküler hareket; moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken, protonun kütlesi ( $1,67 \times 10^{-27}$  kg) elektronun kütlesinin ( $9,1 \times 10^{-31}$  kg) yaklaşık 1840 katı olması nedeniyle çekirdek ve elektronun hareketinin birbirinden bağımsız olduğunu kabul eder. Bu durumda çekirdek elektrona göre hareketsizmiş gibi düşünülebilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir [26]. Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, çok atomlu moleküllerde dalga fonksiyonlarının çekirdek ve elektrona ilgili bölümlerini uygun bir biçimde ifade eden bir yaklaşımdır. Başka bir deyişle elektronun ve çekirdeğin hareketini ayrı ele alarak inceler.

Çekirdeğin koordinatları R, elektronların koordinatları r olarak tanımlanırsa elektron ve çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltonyen işlemcisi, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olarak,

$$H = T_{elek}(r) + T_{çek}(R) + V_{çek-elek}(R, r) + V_{elek}(r) + V_{çek}(R) \quad (1.18)$$

şeklinde gösterilir ki burada  $T_{elek}$ , elektronun kinetik enerjisi;  $T_{çek}$ , çekirdeklerin kinetik enerjisi;  $V_{çek-elek}$ , çekirdek ve elektron arasındaki etkileşmeden doğan potansiyel enerji;  $V_{elek}$ , elektronlar arası potansiyel enerji;  $V_{çek}$ , çekirdekler arası potansiyel enerjidir.

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

$$E_t = E_{tit} + E_{dönü} + E_{elek} \quad (1.19)$$

### 1.4.3. Ab-initio Metodu

Ab-initio metodu, Schrödinger dalga denkleminin, herhangi bir deneysel parametre kullanılmadan yaklaşık bir çözümüne dayanır. Ab-initio yöntemi molekülün yapısı ve özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu özellikler bağ açıları, titreşim frekansları, infrared, raman şiddetleri ve bağ uzunlukları gibi özelliklerdir.

Ab-initio hesaplamaları yapılırken, kuantum mekanik hesaplamalarda belirli yaklaşıklıklar yapılır. Yapılan bu yaklaşıklıklar genellikle, bir fonksiyonunu en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmektir. Schrödinger dalga denklemini çözmek için varyasyon yaklaşıklığı kullanılır. Yaklaşım biçimlerine göre ab-initio metotları çeşitlilik kazanır. Ab-initio hesaplamalarındaki ikinci bir yaklaşıklığımızda dalga fonksiyonun tek elektronlu sistemler için hesaplanmış fonksiyonlarla tanımlanmış olma zorunluluğudur. Yani dalga fonksiyonu, atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan veya baz fonksiyonların lineer kombinasyonundan oluşturulmuş olmasıdır. Gaussian ve diğer ab-initio elektronik yapı programları, baz fonksiyonu olarak Gaussian tipi atomik fonksiyonları kullanırlar. Schrödinger denkleminin uygulanan matematiksel yaklaşım hesaplamalarına göre, Ab-initio metodundan türetilen değişik yöntemler oluşturulur. Ab-initio hesaplamalarında kullanılan yöntemler Hartree-Fock (HF) yöntemi ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yöntemi, Spin Sınırsız Hartree-Fock yöntemi (UHF), Elektron Korelasyon Ve Konfigürasyon Etkileşim yöntemi (CI) ve Sınırlandırılmış Konfigürasyon Etkileşim yöntemleridir. Biz burada sadece HF yöntemini ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi yöntemlerini inceleyeceğiz.

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

Ab-initio yöntemlerinde kullanıldığı GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE kullanılan paket programlarından bazılarıdır.

#### **1.4.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF)**

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur. Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Türkçe karşılığı "Öz Uyumlu Alan

Teorisi"dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur: Herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir. Bu teori ilk basta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra molekülde de uygulanmıştır. Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortalama küresel potansiyel bulunur. Bu yöntem atomdaki tüm elektronlar için tekrarlanır. Hesaplamaların bir döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu çeşit hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize minimum enerjiyi verir ve bu işlem dalga fonksiyonunu bulana dek devam eder.

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (1.20)$$

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

İkinci terim j ve k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisidir.  $R_{jk}$ ; j ve k elektron çifti arasındaki uzaklıktır.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.21)$$

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

$$\Psi_{\Phi_k}(R_j) = \Psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \Phi_{\uparrow}(j) \quad (1.22)$$

Burada  $\Psi$  yörünge hareketini ve  $\Phi$  spinini ifade eder.  $\Psi_{\Phi_k}(R_j)$  hem yörünge hem de spin hareketini ifade eden spin orbitalidir.



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

$$\rho(r_j) = e |\Psi_Q(R_j)|^2 \quad (1.23)$$

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

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (1.24)$$

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

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (1.25)$$

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

$$V_r(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_Q(R_j)|^2}{r - r_j} d\tau_j \quad (1.26)$$

$\Psi_{Q_j}$  için  $\Psi_{Q_j}^{(0)}$  dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla  $V_k^{(0)}$  potansiyeli elde edilir. (0) üst indisi döngüyü başlatmak için kullanılan bir dalga fonksiyonudur.  $V_k^{(0)}$  potansiyeli

Schrödinger eşitliğinde yerine konarak 1. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(1)}$ , elde edilir. Bu dalga fonksiyonu kullanılarak geliştirilmiş potansiyel alanını ve 2. dereceden geliştirilmiş dalga fonksiyonu,  $\Psi^{(2)}$ , elde edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngünün geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (i. elektronun n. geliştirilmiş hal fonksiyonu ile aynı elektronunun n+1. mertebeden geliştirilmiş hal fonksiyonu arasındaki fark) ihmal edilecek kadar küçük oluncaya kadar devam edilir [27].

$$\Psi^{(0)} \rightarrow \Psi^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow \dots \Psi^{(j)} \rightarrow \Psi \quad (1.27)$$

Bu teori ilk basta çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle de uygulanmıştır. Bu yöntemi önce çok elektronlu atomlar için açıklayalım. Çok elektronlu atomun her elektronuna öncelikle sıfırına yaklaşımda gerçeğe uyumlu bir hal fonksiyonu karşılık getirilir. Böylece sıfırına yaklaşımda N elektronlu sistem için N yaklaşık dalga fonksiyonu ile ise başlanır. Sonra rasgele i. elektron haricindeki diğer elektronların ve çekirdeğin, i. elektron üzerinde oluşturduğu ortalama elektriksel alan hesaplanır. Bu alan i. elektronun içinde hareket ettiği  $V_i$  potansiyel alanını verir. Bu ortalama potansiyel Schrödinger eşitliğinde yerleştirilerek i. elektron için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur. Bu sistem tüm elektronlar için tekrarlanır. Yani i. elektron için geliştirilmiş, diğer elektronlar için ise ilkel fonksiyonlar kullanılarak diğer bir elektrona etkileyen ortalama alan hesaplanır ve bu alan Schrödinger denkleminde kullanılarak, bu elektron için de 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu bulunur ve önceki basamaklarda bulunan tüm 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının hepsinin katılması ile işlemler tekrarlanır. Böylece atomun tüm elektronları için 1. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları bulunur. İşlem tekrarlanarak elektronun ilkel fonksiyonu yerine 1.mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonları konur ve işlemlere geliştirilmiş dalga fonksiyonları arasındaki fark (yani i. elektronun n. mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu ile aynı elektronun (n+1). mertebe geliştirilmiş dalga fonksiyonu arasındaki fark ) ihmal edilecek kadar küçük olana dek devam edilir, diğer bir deyişle geliştirme daha fazla yapılamayacak hale gelene kadar devam edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulduğunda, döngü içinde

molekülün temel seviye elektronik enerjisi Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu” sözcüğü de buradan gelmektedir. İşlemlerin son basamağında atom orbitalleri kümesi (her bir elektron için bulunmuş hal fonksiyonları topluluğu) öz uyumlu duruma gelir. Atomun her elektronunun uzay koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonları “Atomik orbitaller” (AO) olarak tanımlanır. “Moleküler Orbitaller” (MO), Atomik Orbitallerin lineer kombinasyonlarından (LCAO) tanımlanırlar [28]. Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz fonksiyonu teorisi (DFT)’ dir. Konfigürasyon durum fonksiyonları (CSF) kullanan bu metotlara ters olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT’nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin konfigürasyon etkileşimi (CI) ve ikinci merteben Moller-Plesset pertürbasyon teorisinden (MP2) daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT, bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha az atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir. DFT teorisi, 1920’lerdeki Thomas, Fermi, Dirac ve 1950’lerdeki Slater’ın çalışmaları gibi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. DFT yaklaşımı, elektron yoğunluk fonksiyonu ile elektron korelasyon modelinin ilkelerine dayanır. Bu gibi metotlar var oluşlarını 1964 te yayınlanan Hohenberg-Kohn teoremine borçlulardır [29]. Çünkü bu teorem temel seviye enerjisinin elektron yoğunluğuyla belirtildiği bir fonksiyonunun var olduğunu açıklar.

#### **1.4.5. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Function Theory, DFT)**

Hartree-Fock metodunun alternatifi, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisidir. HF metodlarından daha az sürede çok sayıdaki atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılır. Walter Kohn, 1964 yılında P.Hohenberg ile yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, onun yerine; yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken almıştı.

Hohenberg ve Kohn, homojen olmayan elektron gazının denge durumunu bulmak için Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi'ni geliştirmişlerdir. Elektron sisteminin, taban durum elektronik enerjisi elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyonu olarak yazılması ile sistemin taban durum özellikleri; taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyonu bilgisiyle tanımlanabilir [30]. Burada molekülü, çevresini elektron bulutunu saran sabitleştirilmiş bir çekirdek kümesi olarak düşünebiliriz. Çekirdeğin, elektron bulutu üzerine etkisi bir dış potansiyel olarak bilinir.

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$  'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)' nin temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir;

- *Elektron yoğunluğu*  $\rho = \rho(\vec{r})$  : Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu.
- *Tek düze elektron gazı modeli*: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n/V$  ile verildiği ve sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.
- *Fonksiyonel*: Bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve  $F[f]$  ile gösterilir [31,32]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır.

#### 1.4.6. Temel Setler

Baz setleri, teorik hesaplamalar ve sistem ile orbitallerin matematiksel tanımlarını yapmak için kullanılmaktadır. Büyük baz setleri, elektronların üzerinde daha az

kısıtlamalar yaptığından dolayı daha iyi sonuçlar verir. Standart baz setlerinde, elektronik yapı hesaplamalarında orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonları kullanılır. Gaussian programı, içerdikleri temel fonksiyonların sayısı ve türlerine göre sınıflandırılmış çok sayıda baz setleri sunar. Standart baz setlerinden bazıları STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 6-311G baz setleridir. Baz setleri, moleküldeki her bir atomun orbitallerine yaklaşması için fonksiyonlardan bir grup seçer. Baz set çeşitleri:

#### i - Minimum baz setleri

Minimum baz setleri, her bir atom için gerekli temel fonksiyonların minimum numaralarını içermektedir. Minimum baz setlerinde sabit boyutlu atomik biçim orbitalleri kullanır. STO-3G baz seti minimum bir baz setidir ve ‘‘Slater tipi orbitalleri’’ anlamına gelmektedir ve büyük sistemlerde daha nitelikli sonuçlar vermektedir.

#### ii - Split değerlikli baz setleri

Split değerlikli baz setleri, orbitallerin boyut değişimine izin veren setlerdir. 3-21G ve 6-31G setleri split değerlikli baz setlerine örnek setlerdir. Dunnig-Huzinaga (D95) baz seti her atomik orbital için fonksiyonların iki boyutlu lineer kombinasyonlarını yapılandırır.

#### iii - Polarize baz setleri

Polarize baz setleri, polarize elektron yoğunluğu bozulduğunda atom orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerinin oluşturmasını sağlar. Bu baz setleri eklenerek, atomik orbitallerle moleküler orbitallerin melezleşmesi sağlanır. Polarize baz setlerini oluşturmak için, atomun kabuk yapısına (d), (p), (f) gibi katkılar eklenmesiyle oluşturuluyor. Burada (p) hidrojen atomu için eklenirken (d) ağır atomlar için eklenmektedir ve (d,p) ise sistemin serbestlik derecesini arttırmak için kullanılır.

#### iv - Diffusive fonksiyonları

Diffusive fonksiyonları, görelî olarak elektronun çekirdekten uzak olduğu sistemlerde kullanılır. Diffusive fonksiyonları eklemek için hidrojen dışındaki atomlarda baz setine ‘‘+’’ işareti konulur. Hidrojen atomunun ağır atomlar üzerindeki diffusive etkisi için ‘‘++’’ işaretleri konularak hesap yapılır.

Gaussian ve diğer Ab-Initio elektronik yapı programlarının temel fonksiyonları olarak Gauss tipi atomik fonksiyonlar kullanılır. Gaussian fonksiyonlarının genel yazımı,

$$g(\alpha,r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.27)$$

şeklindedir. Bu denklemde  $\alpha$ , radyal ölçüde fonksiyon boyutunu belirleyen bir sabittir. Gerçek temel fonksiyonlar, Gaussian'ın lineer kombinasyonları gibi oluşturulmuştur,

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (1.28)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde  $d_{\mu p}$  katsayısı, baz setleri için sabit bir değeri;  $g_p$  ise baz seti içindeki  $g$  Gaussian fonksiyonlarından birini göstermektedir [33].

### 1.5. Gaussian 09 Programı

Gaussian 09 paket programı, molekül hakkındaki bilgilerin moleküler fiziksel ve kuantum kimyasal hesaplamalardan yararlanan bir programdır. Bu program ile moleküllerin üç boyutlu koordinatlara sahip şekilleri oluşturulabilir, moleküllerin geometrisi ve enerjisi, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, IR, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, elektronların dolu olduğu en üst ve en düşük orbital seviyelerinin enerjileri ve bu orbitallerin şekilleri, çok atomlu karmaşık moleküllerin optimize hesabı teorik olarak yapılabilir. Gaussian 09 programında kullanılan farklı hesaplama metotları vardır. Bunlar bazıları şunlardır:

HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
B3LYP	Becke Tipi 3- Parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi

## 2. BÖLÜM

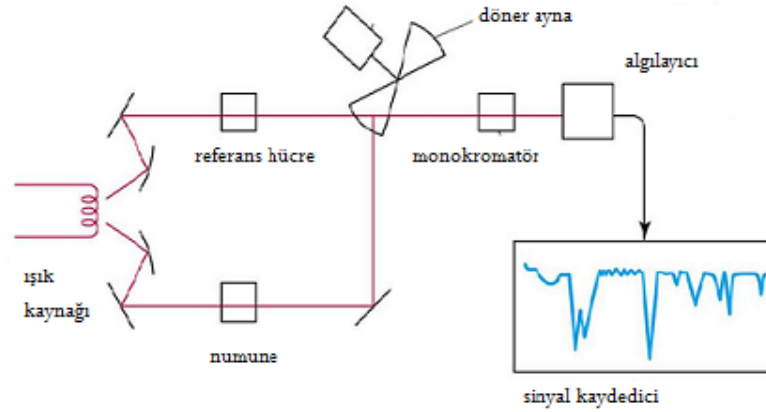
### MATERYAL ve METOTLAR

#### 2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Çalışmamızda kullandığımız 2-, 3-, 4- Nitrobenzoik asit moleküllerinin deneysel değerleri için Samsonowich in deneysel sonuçlarından faydalanılmıştır [43].

##### 2.1.1. Infrared Spektrometresi

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



Şekil 2.1. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektör'dür.

#### **2.1.1.1. Işık kaynakları**

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

#### **2.1.1.2. Monokromatörler**

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

#### **2.1.1.3. Dedektörler**

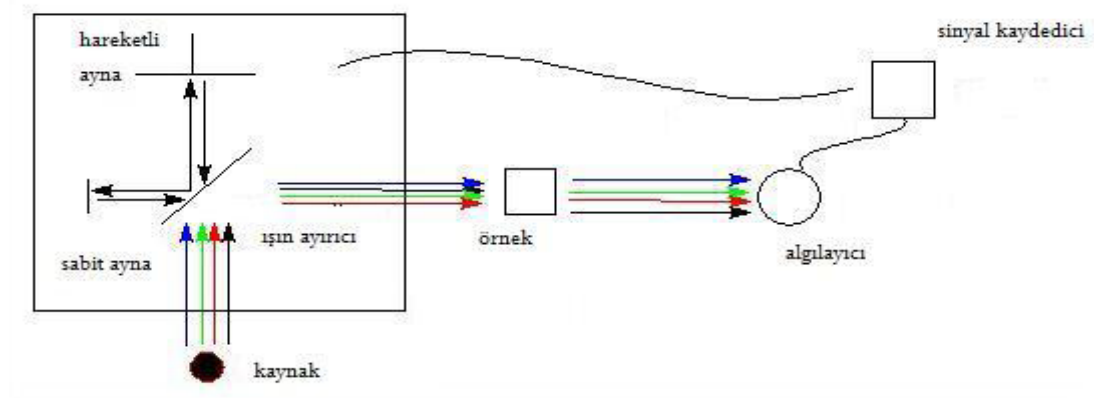
İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörler ile yapılır. Foton dedektörleri, PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarıiletken maddelerden yapılmıştır. İnfrared ışınları ile etkileştikleri zaman iletken hale gelerek devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan bu dedektörlere fotoiletken dedektör adı verilir. Fotoiletken dedektörler, ısısal dedektörlere göre daha hızlı ve daha duyarlıdır. Ancak 10000  $\text{cm}^{-1}$  ile 2000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki yakın infrared bölgesinde kullanılabilirler. Isısal dedektörler, infrared fotonlarının soğurulması sonucu ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılır. Bu tür çalışan



dedektörlerin en yaygın olarak kullanılanları termoçiftler, termopiller ve bolometrelerdir. En yaygın olarak kullanılan termoçiftler, iki değişik metal levha birbirine veya siyah bir filmle kaplı altın levhaya kaynak yapılmasıyla elde edilir. İki metal levha arasında oluşan potansiyel farkının değeri bağlantı yerinin üzerine düşen infrared ışınlarının neden olduğu sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak artar bu yöntemle spektrum elde edilir. Termoçiftlerle yapılan ışık şiddeti ölçümü yavaş olmakla beraber yapılan ölçümlerin dalga boyundan bağımsız olması ve yakın, uzak ve orta infrared bölgelerin tümünde termoçiftlerin kullanılabilmesi çok önemli bir üstünlüktür. Pizelektrik dedektörler bir kristal eksenli boyunca bir iç elektriksel polarlanma özelliği olan triglisin sülfat, baryum titanat, kurşun zirkonat veya lityum tantalat kristallerinin infrared ışınmasını soğurması sonucu bu özelliklerini değiştirmeleri ilkesi ile çalışırlar. Bir başka deyişle, bu tür pizelektrik malzemeler, üzerlerine düşen infrared ışınlarının ısı etkisiyle sığaları sıcaklıkla değişen bir kapasitör olarak davranırlar. Diğer dedektörlerden üstünlüğü infrared bölgesinde kullanılan ve sinyal oluşturma süresi en kısa olan ısısal dedektörlerdir [34].

### 2.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR matematiksel olan Fourier dönüşümlerini kullanarak yoğunluğun dalga sayısı ile değişimini tayin etmede kullanılan bir spektrometredir. Bu teknik hem soğurma hem de salma spektroskopisine uygulanabilir. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FT-IR) kimya, eczacılık, biyoloji, gıda, jeoloji ve çevre gibi birçok alanda yapılan çalışmaların hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan spektrometredir.



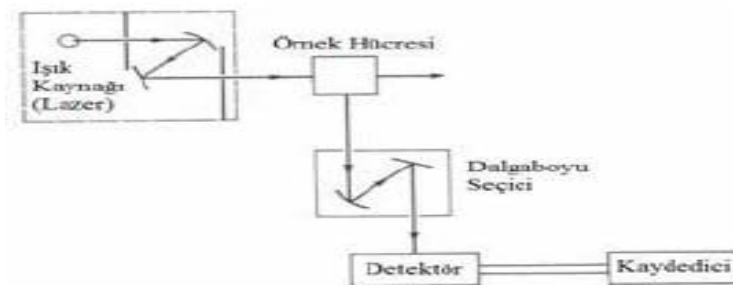
Şekil 2.2. FT-IR cihazının şematik gösterimi

FT-IR cihazlarının çalışma prensibi şu şekildedir: Kaynaktan çıkan ışınlar, ışın ayırıcıya gelirler. Işın ayırıcılar geçirgen malzemeden yapılmış ve üzerine gelen ışının yarısını geçirip yarısını yansıtacak kırılma indisine sahiptir. Ayırıcıdan geçen ışınlar, hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Hareketli ve sabit aynalardan yansıyan ışınların aldıkları yollar eşit veya dalga boyunun tam katı şeklinde ise yapıcı bir girişim gözlemlenir ve dalga kuvvetlenir. Fakat aynalardan yansıyan ışınların aldıkları yollar eşit değilse yıkıcı bir girişim olur ve dalganın sönüdüğü gözlemlenir. Yansıyan ışınlar ayırıcıya geri gelir ve örneğin bulunduğu yere gider. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür.

FT-IR spektrumunun sıklıkla kullanılmasının başlıca nedenleri numunenin temel moleküler özellikleri hakkında bilgi veriyor olması, her dalga boyuna uygulanıyor olması, diğer yöntemlere göre uygulanması kolay olması, daha hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumların elde edilmesidir.

### 2.1.3. Raman spektrometresi

Raman spektroskopisi bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Raman spektrometrelerinde kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin gözlenmesine olanak sağlar. Bu spektrometrelerin UV, görünür ve yakın IR bölgelerinde kullanılabilmesi optik olarak ölçüm kolaylığı sağlar [35]. Raman saçılmasının spektrumunu inceleyebilmek için kullanılan cihazlarda ışın kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Raman spektrometresi

Raman spektrometresinde yeterli şiddette Raman ışıması olması için ışık kaynağı olarak yüksek şiddete sahip lazerlere gerek duyulmaktadır. Raman spektroskopisinde Argon iyonu, Helyum/Neon, Kripton iyonu ve diyot lazerler sıklıkla kullanılan lazerlerdir. Numune ışınlama sisteminde cam kullanılır ve numunenin küçük bir yüzeyinde ışın kaynağı kolaylıkla odaklanabilmektedir.

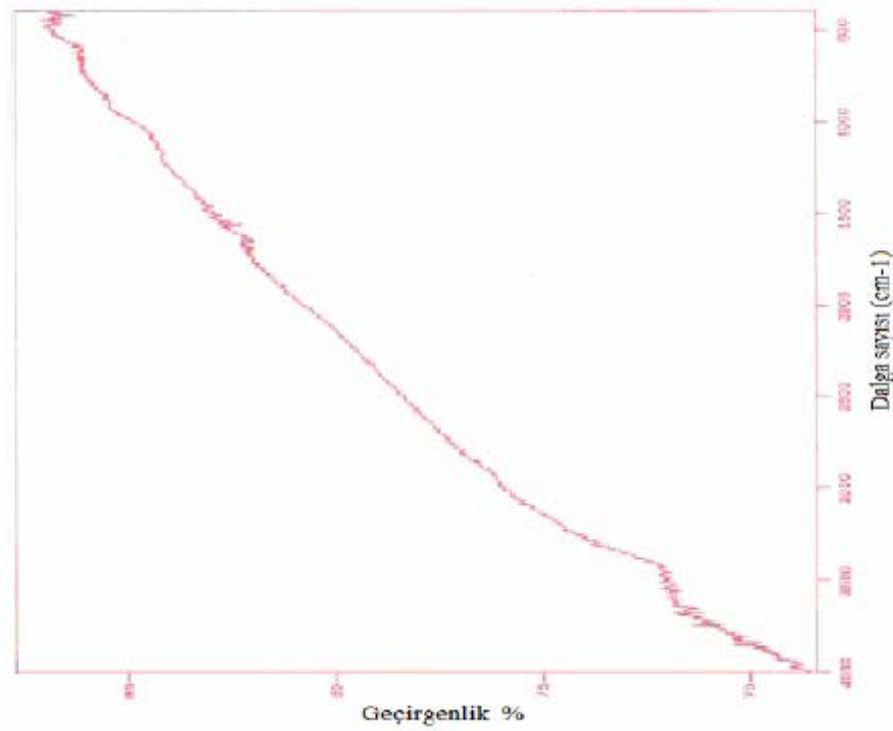
#### **2.1.4. Örneklerin Infrared Spektrumlarının Alınması**

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarında farklı infrared spektrumları elde edilir. Gaz fazından, sıvı ve katı faza geçen moleküllerin dönmeleri önleneceğinden genellikle dönme enerji seviyelerine ait bantlar kaybolur ve titreşim bantları keskinleşir [36]. Katıların infrared spektrumları Mull metodu ve KBr Pellet metodu olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Infrared spektrumları alınacak numune kuru olmalıdır. Aksi takdirde su 2,7 m civarında absorpsiyon yapar. Bu pikler ya incelenen numunenin piklerini örtebilir ya da sıklıkla yanlış değerlendirmelere yol açabilir.

##### **2.1.4.1. Katıların IR Spektrumu**

*Mull Metodu:* Bu metotta katı örnek Mull olarak adlandırılan koyu yoğun bir haldeki buharlaşmayan sıvıdan az bir miktar alınarak, katı örnekle beraber havan içerisinde bir bilyeyle dövülür. Oluşan macun bir NaCl tuz tabakası üzerine yayılır ve diğer benzer bir tabakayla örtülür. Numunenin inceliği tabakaların bastırılıp döndürülmesi suretiyle fazla maddeyi dışa atarak ayarlanır. Oluşturulan plakanın spektrumu kaydedilir.

*KBr Pellet Metodu:* Bu metotta katı örnek kuru KBr ile birlikte saf haliyle toz halinde karıştırılır. Karışım saydam bir pellet halini alacak şekilde hidrolik pres altında sıkıştırılır ve pelletin spektrumu alınır. Pelletler genelde neme sebep olacak hava boşluğunu almak için havası boşaltılabilir özel bir kalıpta preslenir. Bu metodun açık bir üstünlüğü KBr nin  $250\text{cm}^{-1}$  in üstünde IR soğurma bandının olmamasıdır. Koordinasyon bileşikleri için bir dezavantajı Br 'un sık sık bileşikte ligandın yerine geçmesidir.



**Şekil 2.4.** KBr 'ın IR spektrumu

KBr pellet hazırlama basamakları:

- i. Bir miktar KBr spatula ile akik havan içine konulur ve ince toz haline gelinceye kadar öğütülür.
- ii. Bir miktar bileşik eklenir ve homojen bir karışım ortaya çıkana kadar KBr ile öğütülür.
- iii. Kurutucudan KBr kalıp alınarak karışım kalıp içine yerleştirilir.
- iv. Bir vakum pompası ile kalıbın havası boşaltılır.
- v. Kalıp pres altına yerleştirilir. ~10 tonluk bir basınç altında sıkıştırılır. 10 saniye pres altında tutulup bırakılır.
- vi. Pellet kalıptan alınarak pellet kalıbı içinde spektrometreye yerleştirilir ve hazırlanan bu diskin spektrumu alınır [37].

#### **2.1.4.2. Sıvıların IR Spektrumu**

Sıvı fazda bulunan numunelerin infrared spektrumlarının ölçümü için ya saf sıvı ya da çözücü içindeki çözeltinin ölçümüyle gerçekleştirilir. Çözetlilerin soğurulması bazı

engellemelere neden olacağından, pratikte saf bir sıvının infrared spektrumunun ölçülmesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sıvının ince bir film haline getirilerek spektrum elde edilmesi en çok kullanılan tekniktir. Bu işlem, iki kaya tuzu levhası arasında numunenin sıkıştırılmasıyla 0.01 mm kalınlıkta filmlerin elde edilmesi esasına dayanır. Bu yöntemle kalitatif analizler için uygun sonuçlar alınır. Saf sıvı numuneler de suyun bulunması tuz levhalarının yüzeyinde matlık oluşturabileceğinden levhalar belli zaman aralıklarında cilalanması gerekmektedir.

### **2.1.4.3. Gazların IR Spektrumu**

Gazların infrared spektrumunun ölçümleri numunenin uygun pencereleri bulunan vakumlanmış bir silindirik hücre içine genişmesi sağlanarak gerçekleştirilir. Silindirik hücrelerin ışın yolu birkaç santimetreden 10 metre ve yukarına kadar değişebilir. Işın yolunun artması ve azalması hücre iç yüzeyine yerleştirilen yansıtıcı aynalarla sağlanabilir. Burada ışın yolu uzun ama küçük hücreler mevcuttur. Bu küçük hücrelerde ışın numune içinde defalarca geçtikten sonra hücreyi terk eder.

## **2.2. Teorik Hesaplama Kullanılan Hesaplama Yöntemleri**

### **2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinin Uygulanması**

Gaussian 09 programında DFT kullanılarak molekülün spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanmasının mümkün olduğunu belirtilmişti. Burada spektroskopik büyüklükleri olana IR ve Raman spektrumlarına bakılarak frekans, şiddet, enerji değerleri belirlenecektir. Frekans hesaplamaları, geometrik optimizasyonu için gerekli kuvvet sabitini hesaplanmasında, molekülün IR ve Raman spektrumunu tahmin etmekte, sıfır nokta titreşimini ve termal enerji katkılarını belirlenmesinde kullanılmaktadır. Gaussian programıyla taban durum ve uyarılmış durumların titreşim spektrumlarını hesaplamaktadır. Ayrıca spektral çizgileri yoğunluğunu ve normal mod altındaki sistemin yer değiştirmelerini tanımlar. Başka bir deyişle absorbe etmiş sistemin nükleer yer değiştirmesini ve yönünü tahmin eder. Moleküler frekans enerjisinin nükleer pozisyona göre ikinci türevinden elde edilir. Gaussian aynı zamanda üçüncü ve daha yüksek türevleri de hesaplar.

Frekans hesaplaması enerji hesaplanmasıyla başlar. Gaussian frekansı yoğunluğu Raman depolarizasyon oranını ve her bir spektral çizgi için saçılma aktivitesini hesaplar. HF metoduyla yapılan hesaplamalarda elektron korelasyonu hesaba katılmadığından frekans değerleri %10-12 oranında hata vermektedir. Baz seti büyütüldüğünde örneğin DFT ile yapılan hesaplamalarda değerler belirli bir katsayı (scaled) ile çarpılarak deneysel değerlerle uyuşan sonuçlar bulunur. Frekans hesaplamaları ve optimizasyonda kullanılan model ve baz set aynı olmalıdır. Önce optimizasyon hesabı yapılır sonra frekans değerleri hesaplatılır. Bu hesaplamalarda bulunan negatif değerler yapının geçiş yapısı olduğunu ve sistemin kaç tane eğer noktasının bulunduğunu gösterir.

### **3. BÖLÜM**

#### **BULGULAR**

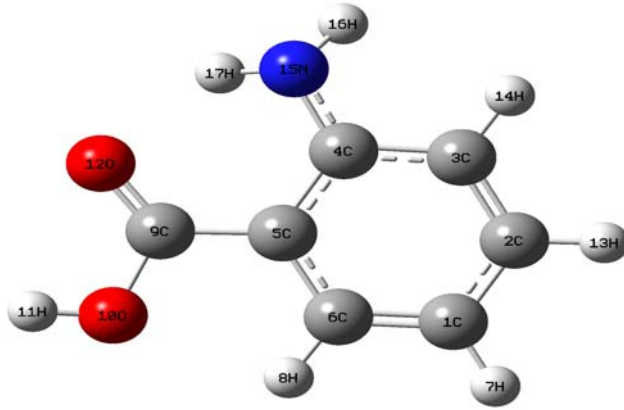
Bu bölümde çalışmamızda kullanılan 2-, 3-, 4-Nitrobenzoik asit (NBA) moleküllerine ait deneysel ve teorik hesaplamaların sonuçları yer almaktadır. Hesaplamalar sonucunda molekülün en uygun geometrisi, kartezyen koordinatları, geometrik parametreleri, korelasyon grafikleri, IR ve Raman spektrumları ve frekans değerlerinin karşılaştırılmaları tablolar, şekiller ve grafikler halinde yapılacaktır.

#### **3.1. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Simetri Nokta Grubunun Hesaplanması**

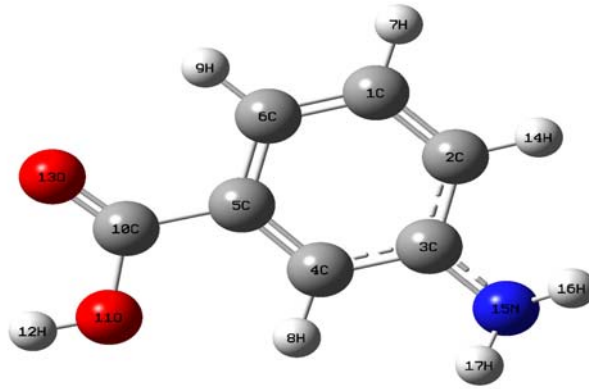
2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA molekülleri  $C_7H_5NO_4$  kapalı formuna sahiptir. Görüldüğü gibi moleküller 17 atoma sahiptir. Bu moleküllerin  $3N-6=45$  tane titreşimi gözlenmektedir. Bu titreşimlerin  $2N-3=31$  tanesi düzlem içi titreşim ve  $N-3=14$  tanesi de düzlem dışı titreşimdir.

#### **3.2. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin En Uygun Geometrilerinin Bulunması**

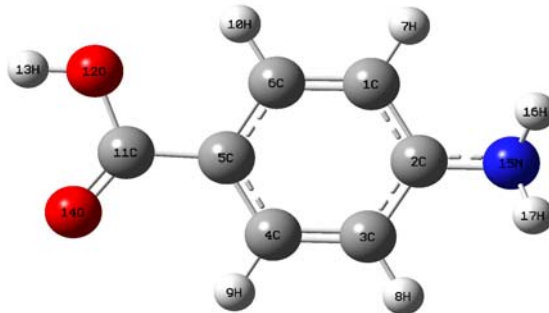
Gaussian 03 programında DFT metodu B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti ve HF metodu 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmış olduğumuz hesaplamalarda 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA moleküllerinin optimize edilmiş geometrik şekilleri elde edildi. Optimize edilmiş moleküllerin uzayda sahip oldukları yapılar atom numaraları ile birlikte şekil 3.1-3.3 arasında verilmiştir. Gaussian programında aynı yöntem ve baz setini kullanarak hesaplanan moleküllerin üç boyutlu kartezyen koordinatları da tablo 3.1-3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.1. 2-NBA molekülünün en uygun geometrisi



Şekil 3.2. 3-NBA molekülünün en uygun geometrisi



Şekil 3.3. 4-NBA molekülünün en uygun geometrisi



**Tablo 3.1.** 2-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	1.857844	-1.543950	0.036947
2	C	2.589001	-0.348664	-0.027004
3	C	1.947981	0.873023	-0.082687
4	C	0.537241	0.961963	-0.077958
5	C	-0.207269	-0.251702	-0.020563
6	C	0.477565	-1.481469	0.038797
7	H	2.365675	-2.499139	0.082147
8	H	-0.108181	-2.389900	0.083350
9	C	-1.673144	-0.220273	-0.037476
10	O	-2.251786	-1.447563	0.036591
11	H	-3.207744	-1.297369	0.012866
12	O	-2.368641	0.781609	-0.113738
13	H	3.673354	-0.377771	-0.031949
14	H	2.526444	1.790147	-0.126158
15	N	-0.062649	2.185804	-0.103973
16	H	0.493470	3.005630	-0.274754
17	H	-1.068096	2.232692	-0.193375

**Tablo 3.2.** 3-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları

No	Sembol	X	Y	Z
1	C	1.104277	1.880398	-0.000714
2	C	2.090997	0.899995	0.037796
3	C	1.746983	-0.460495	0.062965
4	C	0.390721	-0.809316	0.045392
5	C	-0.594079	0.180790	0.006339
6	C	-0.242623	1.534640	-0.017126
7	H	1.394025	2.924913	-0.018017
8	H	0.099923	-1.852461	0.058206
9	H	-1.021267	2.285044	-0.046650
10	C	-2.040164	-0.165046	-0.010121
11	O	-2.271247	-1.505263	0.020151
12	H	-3.232653	-1.618678	0.004027
13	O	-2.947036	0.633753	-0.046005
14	H	3.138113	1.185944	0.044243
15	N	2.734481	-1.446350	0.045438
16	H	3.641579	-1.170388	0.390662
17	H	2.455512	-2.356956	0.379003

**Tablo 3.3.** 4-NBA molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları

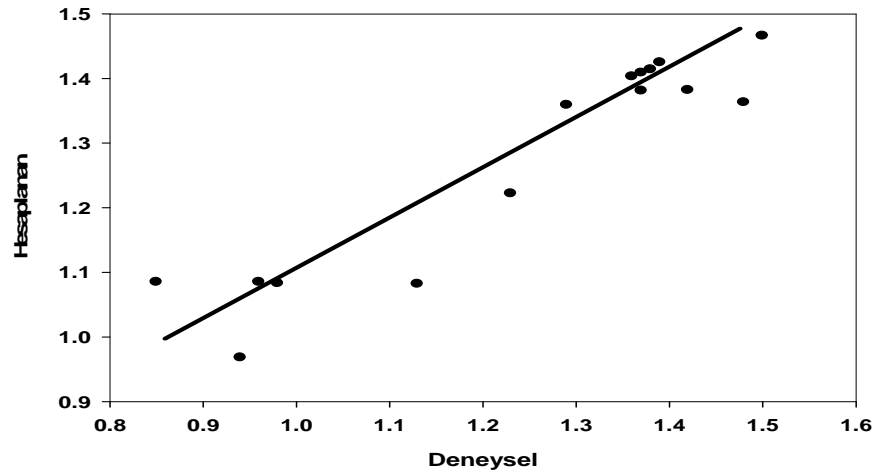
No	Sembol	X	Y	Z
1	C	1.441490	1.224371	0.054610
2	C	2.104863	-0.015688	0.070266
3	C	1.334511	-1.193491	0.050767
4	C	-0.046793	-1.127500	0.019748
5	C	-0.708407	0.108685	0.005812
6	C	0.057872	1.282728	0.023292
7	H	2.021647	2.141317	0.063689
8	H	1.831804	-2.157919	0.056938
9	H	-0.639503	-2.034073	0.006807
10	H	-0.439003	2.244151	0.013282
11	C	-2.182450	0.120489	-0.024953
12	O	-2.708795	1.378241	-0.036757
13	H	-3.670345	1.269866	-0.057343
14	O	-2.894095	-0.860449	-0.038898
15	N	3.487115	-0.077288	0.054859
16	H	3.993056	0.745958	0.341623
17	H	3.917207	-0.943647	0.338442

### 3.3. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Geometrik Parametreleri

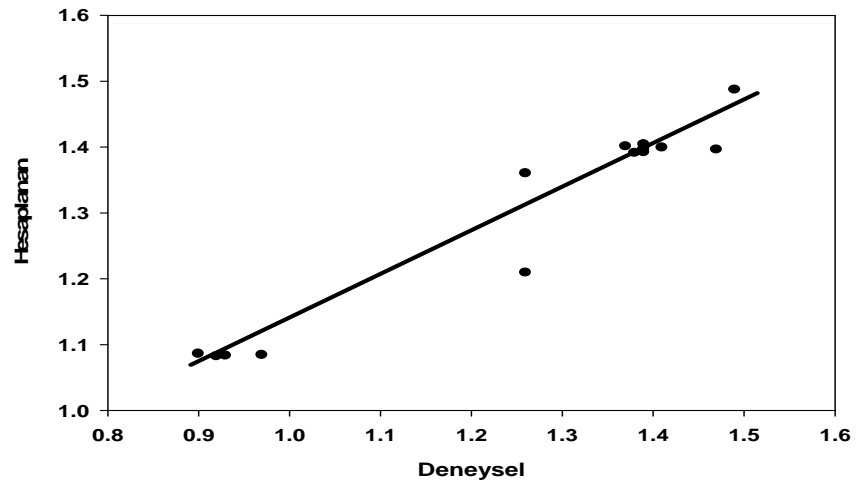
2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA moleküllerinin DFT B3LYP 6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak optimize edilmiş geometrik parametreleri, deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 3.4-3.6 arasında verilmiştir. Yapılan teorik hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olup olmadığını bulmak için geometrik parametrelere ait korelasyon grafikleri Şekil 3.4-3.6 da verilmiştir. Elde edilen her bir parametre için rms ( $\sigma$ ) (Root Mean Square) değerleri,

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

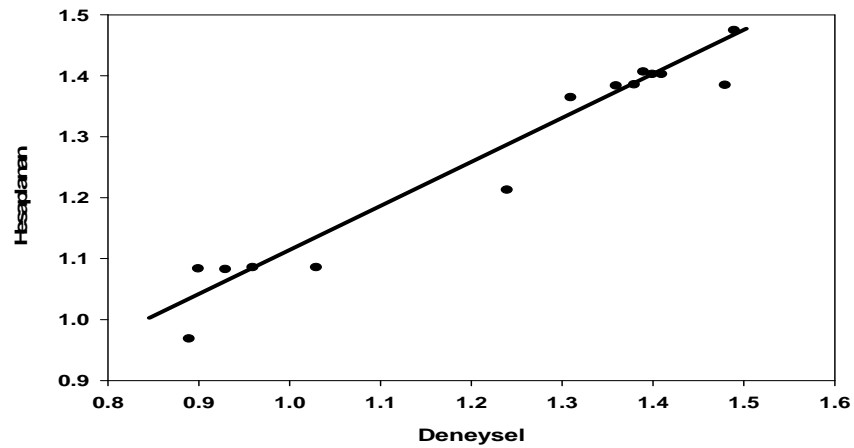
bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada X bağ uzunluğu veya bağ açısıdır.



Şekil 3.4. 2-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 3.5. 3-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.



Şekil 3.6. 4-NBA molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.

**Tablo 3.4.** 2-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray <sup>a</sup>	6-311++G(d,p)	
		B3LYP	HF
C1-C2	1.36	1.403	1.396
C1-C6	1.42	1.382	1.371
C1-H7	0.98	1.083	1.074
C2-C3	1.37	1.381	1.370
C2-H13	0.96	1.085	1.076
C3-C4	1.38	1.414	1.407
C3-H14	0.85	1.085	1.076
C4-C5	1.39	1.425	1.407
C4-N15	1.48	1.363	1.363
C5-C6	1.37	1.409	1.402
C5-C9	1.50	1.466	1.473
C6-H8	1.13	1.082	1.073
C9-O10	1.29	1.359	1.329
C9-O12	1.23	1.222	1.194
O10-H11	0.94	0.968	0.945
N15-H16	1.20	1.005	0.992
N15-H17	1.22	1.011	0.993
$\sigma$ (rms)	0.14		
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
C2-C1-C6	119.8	118.83	118.41
C2-C1-H7	102.3	120.61	120.83
C6-C1-H7		120.56	120.76
C1-C2-C3	120.6	120.92	121.13
C1-C2-H13		119.90	119.80
C3-C2-H13	118.4	119.19	119.07
C2-C3-C4	118.4	121.26	121.17
C2-C3-H14	120.13	120.12	120.12
C4-C3-H14	121.2	118.62	118.71
C3-C4-C5	123.7	117.90	117.91
C3-C4-N15		119.71	118.77
C5-C4-N15	119.2	122.38	123.30
C4-C5-C6	116.2	119.42	119.50
C4-C5-C9	124.6	120.24	120.79
C6-C5-C9	118.7	120.34	119.71
C1-C6-C5	121.2	121.67	121.88
C1-C6-H8	114.7	120.20	119.80
C5-C6-H8		118.13	118.32
C5-C9-O10		113.94	113.85
C5-C9-O12	121.9	125.96	125.75
O10-C9-O12	121.9	120.10	120.40
C9-O10-H11	115.3	106.20	107.90
C4-N15-H16	117	119.47	117.66
C4-N15-H17	118.7	118.76	118.63
H16-N15-H17	124.3	119.84	117.54

<sup>a</sup> Tavale, S.S. et al., 1973 [38]

**Tablo 3.5.** 3-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray <sup>b</sup>	X-Ray <sup>c</sup>	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)
			B3LYP	HF
C1-C2	1.383	1.39	1.392	1.384
C1-C6	1.404	1.38	1.391	1.383
C1-H7	1.042	0.97	1.084	1.075
C2-C3	1.385	1.39	1.404	1.391
C2-H14	0.933	0.90	1.086	1.077
C3-C4	1.39	1.37	1.401	1.390
C3-N15	1.476	1.47	1.396	1.397
C4-C5	1.383	1.39	1.397	1.387
C4-H8	0.822	0.93	1.083	1.074
C5-C6	1.391	1.41	1.399	1.387
C5-C10	1.488	1.49	1.487	1.491
C6-H9	0.941	0.92	1.082	1.073
C10-O11	1.287	1.26	1.360	1.329
C10-O13	1.242	1.26	1.209	1.185
O11-H12	0.814		0.968	0.946
N15-H16	1.218	1.22	1.009	0.996
N15-H17	1.217	1.20	1.009	0.996
$\sigma$ (rms)	0.1018	0.111		
<b>Bağ Açıları ( ° )</b>				
C2-C1-C6	119.9	121.2	120.79	120.75
C2-C1-H7	121.7	114	119.32	119.37
C6-C1-H7		119.88	119.88	
C1-C2-C3	118.4	118.1	120.64	120.64
C1-C2-H14		119.91	119.82	
C3-C2-H14	114.2	115.4	119.45	119.54
C2-C3-C4	123.4	123	118.59	118.69
C2-C3-N15		120.74	120.71	
C4-C3-N15	117.7	118.1	120.61	120.54
C3-C4-C5	117.8	118.1	120.43	120.31
C3-C4-H8		119.99	119.88	
C5-C4-H8	127.3	117	119.58	119.82
C4-C5-C6	120.3	12.8	120.61	120.84
C4-C5-C10	118.9	118.8	121.40	121.16
C6-C5-C10	120.8	120.4	117.98	118.00
C1-C6-C5	120.2	118.8	118.93	118.77
C1-C6-H9	118.7	122.1	121.67	121.44
C5-C6-H9		119.40	119.76	
C5-C10-O11	115.7	119.1	113.21	113.60
C5-C10-O13	120.4	117.4	125.18	124.53
O11-C10-O13	123.9	123.5	121.61	121.88
C10-O11-H12	116.1		106.48	108.25
C3-N15-H16	117.7	118.8	116.02	114.72
C3-N15-H17	118.8	119.2	115.96	114.72
H16-N15-H17	123.4	122	112.47	111.24

<sup>b</sup> Dhaneshwar, N. N. et al.; 1974 [39]

<sup>c</sup> Dhaneshwar, N. N. et al.; 1975 [40]

**Tablo 3.6.** 4-NBA molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunlukları ve bağ açıları

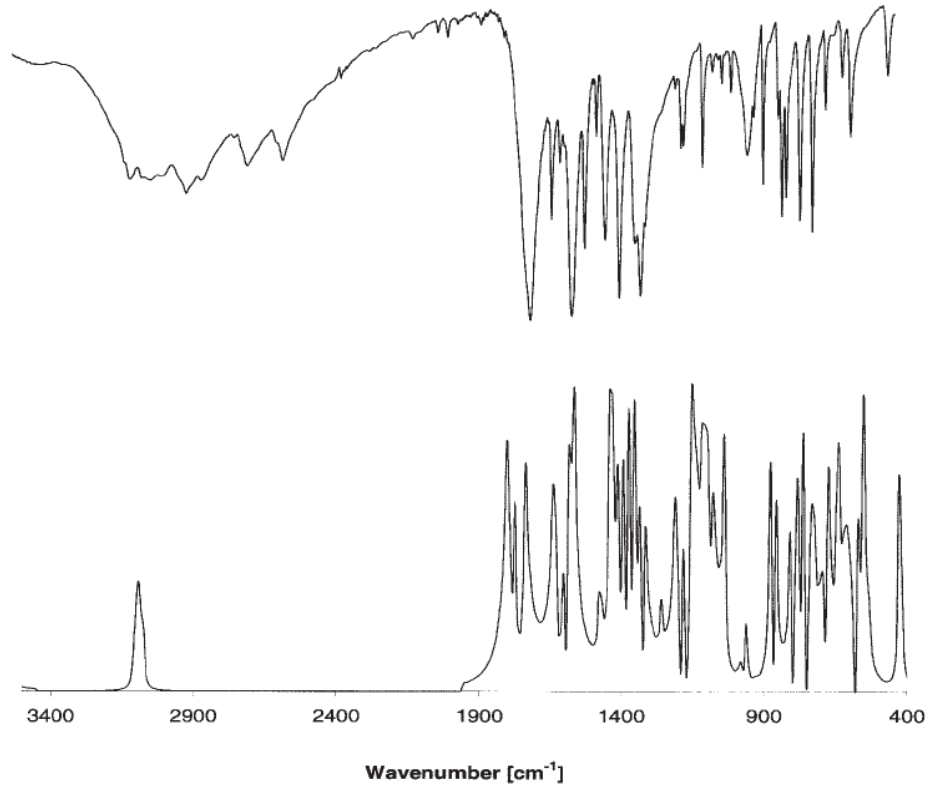
Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray <sup>d</sup>	X-Ray <sup>e</sup>	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)
			B3LYP	HF
C1-C2	1.373	1.39	1.406	1.397
C1-C6	1.389	1.38	1.385	1.376
C1-H7	1.074	1.03	1.085	1.076
C2-N15	1.466	1.48	1.384	1.382
C3-C4	1.385	1.36	1.383	1.379
C3-H8	1.07	0.96	1.085	1.076
C4-C5	1.39	1.40	1.402	1.391
C4-H9	1.052	0.90	1.083	1.074
C5-C6	1.39	1.41	1.402	1.392
C5-C11	1.5	1.49	1.474	1.477
C6-H10	1.1	0.93	1.082	1.074
C11-O12	1.289	1.31	1.364	1.332
C11-O14	1.222	1.24	1.212	1.188
O12-H13	0.968	0.89	0.968	0.945
N15-H16	1.218	1.23	1.008	0.995
N15-H17	1.22	1.22	1.008	0.995
$\sigma$ (rms)	0.1018	0.111		
<b>Bağ Açıları (°)</b>				
C2-C1-C6	118	117.9	120.57	120.34
C2-C1-H7	121.8	121	119.52	119.72
C6-C1-H7		119.91	119.94	
C1-C2-C3	124	122.6	118.65	118.94
C1-C2-N15		120.68	120.55	
C3-C2-N15	117.4	118.3	120.62	120.47
C2-C3-C4	117.6	119.1	120.46	120.25
C2-C3-H8		119.53	119.71	
C4-C3-H8	121.9	127.5	120.01	120.04
C3-C4-C5	119.9	119.7	120.90	120.94
C3-C4-H9		120.90	120.12	
C5-C4-H9	122.2	122.9	118.66	118.94
C4-C5-C6	119.8	121.1	118.70	118.73
C4-C5-C11	120.5	120.9	118.62	118.73
C6-C5-C11	118.4	119.2	122.68	122.54
C1-C6-C5	119.5	121.1	120.72	120.80
C1-C6-H10	99.3	118.7	119.75	119.48
C5-C6-H10		119.53	119.73	
C5-C11-O12	115.6	115.8	113.17	113.56
C5-C11-O14	120.3	121	125.51	124.94
O12-C11-O14	124.1	123.2	121.32	121.51
C11-O12-H13	111.4	109.8	106.28	108.09
C2-N15-H16	117.9	117.5	117.51	116.22
C2-N15-H17	119.2	118.2	117.48	116.19
H16-N15-H17	123	124.2	114.07	112.93

<sup>d</sup> Tonagaki, M. Et al.; 1993 [41]

<sup>e</sup> Tavale, S.S. et al., 1971 [42]

### 3.4. 2-NBA Molekülünün IR Spektrumları

Samsonowich ve arkadaşları [43], 2-NBA molekülüne ait IR spektrumunu 3400-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında deneysel ve teorik olarak incelemişlerdir. Bu deneysel ve teorik sonuçlar Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. 2-NBA molekülünün deneysel ve teorik IR spektrumları

### 3.5. 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA Moleküllerinin Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

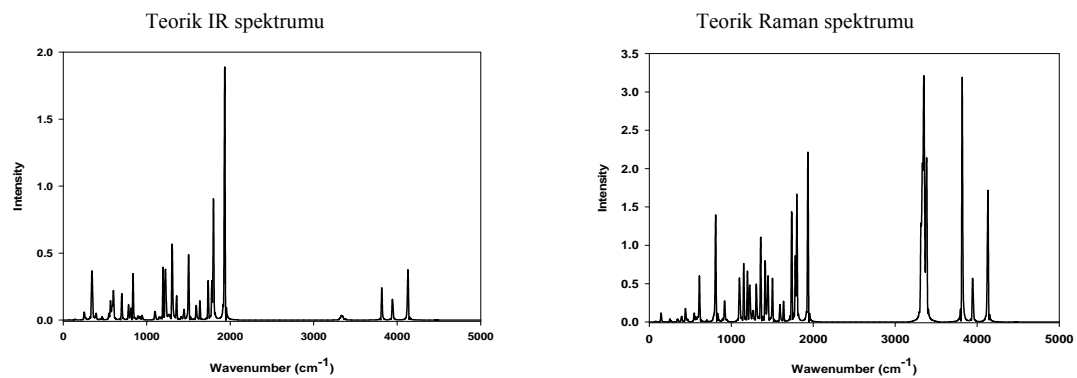
Çalışmamızın bu bölümünde 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA moleküllerinin DFT(B3LYP) metodu 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak elde edilen titreşim frekansları, bunların deneysel frekans değerleri ile karşılaştırılması ve TED programı yardımıyla belirlenen işaretlemeleri yer almaktadır.

2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA moleküllerine ait teorik olarak hesaplanan IR ve Raman spektrumları Şekil 3.8., 3.9. ve 3.10. da verilmiştir.

Tablo 3.7, 3.8 ve 3.9 da 2-NBA, 3-NBA ve 4-NBA moleküllerine ait frekans değerleri, IR şiddetleri ve Raman saçılma aktiviteleri verilmiştir. Elde edilen frekans değerleri deneysel olarak bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. Ham frekans değerleri ölçeklendirme faktörleri ile çarpılarak elde edilen frekans değerleri tabloda yer almaktadır. Ölçeklendirme faktörü, deneysel değerlere yakınlaştırmak için kullanılan bir çarpım faktörüdür. Ölçeklendirme faktörü  $1700\text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 iken  $1700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında bu değer 0.958 olarak alınmıştır.

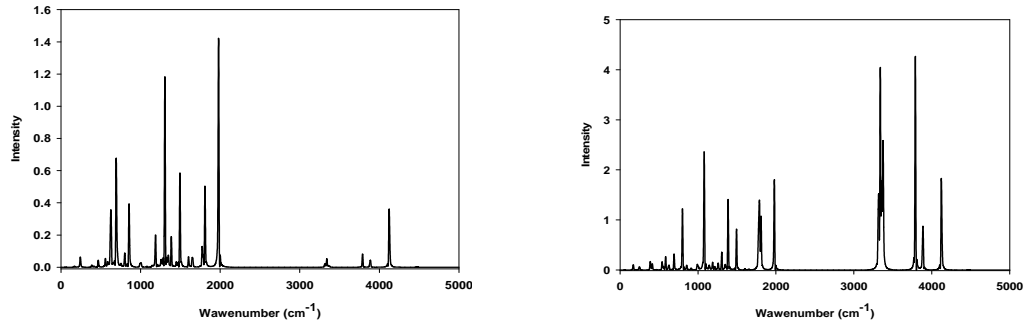
Tabloları son bölümünde yeralan TED (Toplam Enerji Dağılımları) işaretlemeleri %10'a eşit ve büyük değerler için verilmiştir.

Tablolar incelendiğinde, N-H gerilme titreşim ( $\nu_{\text{NH}}$ ) değerleri 2-NBA molekülü için  $3496\text{-}3651\text{ cm}^{-1}$ , 3-NBA molekülü için  $3519\text{-}3616\text{ cm}^{-1}$ , 4-NBA molekülü için ise  $3532\text{-}3635\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Aromatik bileşiği olan C-H gerilme titreşim ( $\nu_{\text{CH}}$ ) değerleri ise 2-NBA için  $3109\text{-}3126\text{-}3143\text{-}3163\text{ cm}^{-1}$ , 3-NBA molekülü için  $3110\text{-}3132\text{-}3144\text{-}3162\text{ cm}^{-1}$ , 4-NBA molekülü için  $3114\text{-}3114\text{-}3149\text{-}3158\text{ cm}^{-1}$  dir. Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  bant aralığında görüldüğü Socrates (1980) tarafından belirtilmiş olup yapılan teorik hesaplamalarda deneysel sonuçlara yakın değerler elde edilmiştir.

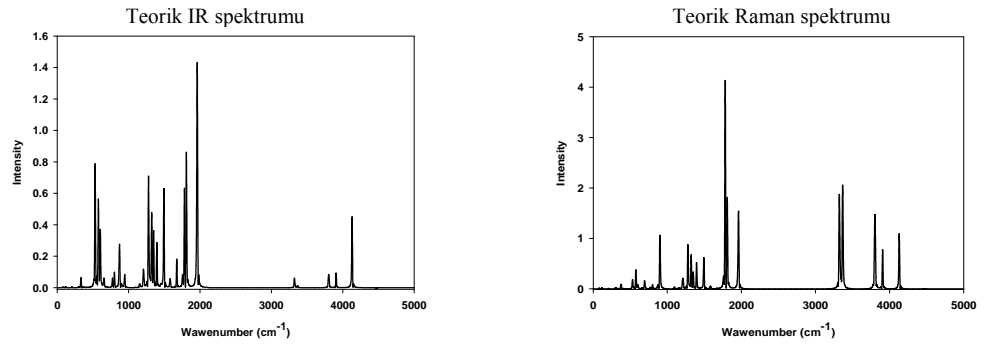


**Şekil 3.8.** 2-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları





Şekil 3.9. 3-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları



Şekil 3.10. 4-NBA molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları

Tablo 3.7. 2-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri

Mod	Teorik (B3LYP)				Deneysel		TED <sup>b</sup> (≥10%)
	Unscaled freq	Scaled freq <sup>a</sup>	I <sup>Infrared</sup>	S <sup>Raman</sup>	FT-IR	FT-Raman	
1	3775	3718	105.5	132.6			V <sub>OH</sub> (100)
2	3707	3651	70.0	62.2			V <sub>NH</sub> (100)
3	3549	3496	101.9	151.3	3047	3041	V <sub>NH</sub> (100)
4	3212	3163	3.6	117.8	3088	3082	V <sub>CH</sub> (98)
5	3190	3143	8.8	142.5			V <sub>CH</sub> (98)
6	3173	3126	15.2	118.8			V <sub>CH</sub> (99)
7	3156	3109	7.7	71.7			V <sub>CH</sub> (98)
8	1739	1712	413.8	85.1	1606	1608	V <sub>O=C</sub> (70)
9	1656	1628	161.2	22.2			V <sub>CC</sub> (53)+δ <sub>HNH</sub> (17)
10	1624	1596	171.3	8.3			δ <sub>HNH</sub> (51)
11	1590	1563	81.5	24.9	1490	1490	V <sub>CC</sub> (25)+δ <sub>HNH</sub> (10)
12	1515	1489	35.7	11.6	1449	1447	δ <sub>HCC</sub> (59)
13	1484	1459	18.0	13.0	1366	1369	V <sub>CC</sub> (14)+δ <sub>HCC</sub> (36)
14	1387	1363	53.4	25.5	1312	1307	V <sub>CC</sub> (43)+V <sub>O=C</sub> (10)+δ <sub>HOC</sub> (10)
15	1364	1341	63.4	11.8	1417		V <sub>CC</sub> (11)+V <sub>NC</sub> (17)+δ <sub>HOC</sub> (10)
16	1339	1316	46.3	9.3			V <sub>CC</sub> (13)+δ <sub>HNC</sub> (12)+δ <sub>HCC</sub> (35)
17	1304	1282	1.6	3.4	1293	1292	V <sub>CC</sub> (26)+V <sub>NC</sub> (17)+δ <sub>HCC</sub> (20)

18	1203	1183	161.6	21.3	1151		$\nu_{CC}(13)+\delta_{HOC}(31)+\delta_{HCC}(30)$
19	1184	1164	138.7	11.2	1074	1077	$\nu_{CC}(12)+\delta_{HCC}(55)$
20	1175	1155	97.2	4.0	1142	1146	$\nu_{CC}(15)+\delta_{HCC}(51)$
21	1090	1071	125.2	9.2	1007	1003	$\nu_{OC}(28)+\delta_{CCC}(12)+\delta_{HNC}(20)$
22	1071	1053	51.5	12.4			$\nu_{CC}(17)+\nu_{OC}(17)+\delta_{HCC}(10)$
23	1040	1022	4.8	9.0	975	967	$\nu_{CC}(45)+\delta_{HNC}(27)+\delta_{CCC}(11)$
24	990	973	0.0	0.1	894	895	$\Gamma_{HCCC}(75)+\Gamma_{HCCN}(11)$
25	972	955	0.6	0.1			$\Gamma_{HCCC}(76)+\Gamma_{HCCN}(11)$
26	866	851	6.6	6.1	862	861	$\nu_{CC}(10)+\nu_{NC}(15)+\delta_{CCC}(51)$
27	858	844	3.7	0.5	796	802	$\Gamma_{HCCC}(18)+\Gamma_{HCCN}(46)$
28	805	792	3.0	0.2	781	780	$\Gamma_{HCCN}(14)+\gamma_{OCC}(54)+\gamma_{CCCC}(10)$
29	761	748	64.3	0.6			$\Gamma_{HCCC}(70)+\gamma_{NCCC}(10)$
30	749	736	12.2	33.5			$\nu_{OC}(10)+\nu_{CC}(12)+\delta_{OCO}(12)+\delta_{CCC}(32)$
31	714	702	35.3	0.3			$\Gamma_{CCCC}(29)+\gamma_{OCC}(24)+\gamma_{NCCC}(24)$
32	651	640	49.7	0.7			$\delta_{OCO}(47)+\delta_{CCC}(17)$
33	606	596	25.0	0.3	689	683	$\Gamma_{HNCC}(85)$
34	570	561	1.6	11.0	732	734	$\delta_{CCC}(48)$
35	557	547	102.0	1.9			$\Gamma_{HOCC}(81)$
36	535	526	4.4	0.3			$\Gamma_{HCCC}(10)+\Gamma_{CCCC}(34)+\gamma_{NCCC}(28)$
37	511	503	5.3	1.5			$\delta_{NCC}(14)+\delta_{OCC}(40)+\delta_{CCC}(11)$
38	428	420	7.1	0.7			$\Gamma_{HOCC}(11)+\Gamma_{CCCC}(40)+\gamma_{CCCC}(22)$
39	418	411	1.4	5.8			$\nu_{CC}(13)+\delta_{OCO}(11)+\delta_{NCC}(40)+\delta_{OCC}(13)$
40	370	363	9.6	1.6			$\nu_{CC}(14)+\delta_{CCC}(24)+\delta_{NCC}(20)$
41	264	259	92.4	1.2			$\delta_{OCC}(12)+\delta_{CCC}(23)+\Gamma_{HNCC}(39)$
42	247	242	67.7	0.8			$\delta_{OCC}(14)+\delta_{CCC}(31)+\Gamma_{HNCC}(29)$
43	235	231	19.4	0.4			$\Gamma_{CCCC}(40)+\gamma_{CCCC}(18)+\gamma_{NCCC}(13)$
44	121	119	14.8	1.5			$\Gamma_{CCCC}(47)+\gamma_{CCCC}(29)$
45	79	78	0.6	0.3			$\Gamma_{OCCC}(88)$

<sup>a</sup> Ölçeklendirme değeri  $1700\text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 ve  $1700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında 0.985 dir.

<sup>b</sup> TED; toplam enerji dağılımları,

$\nu$ ; stretching,  $\Gamma$ ; torsion,  $\gamma$ ; out-of-plane,  $\delta$ ; bending.

**Tablo 3.8.** 3-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri

Mod	Teorik (B3LYP)				Deneysel		TED <sup>b</sup> ( $\geq 10\%$ )
	Unscaled freq	Scaled freq <sup>a</sup>	$\nu^{\text{Infrared}}$	$\nu^{\text{Raman}}$	FT-IR	FT-Raman	
1	3772	3715	96.8	141.7	3096	3097	$\nu_{OH}(100)$
2	3671	3616	19.0	55.0			$\nu_{NH}(100)$
3	3573	3519	24.7	204.8			$\nu_{NH}(100)$
4	3210	3162	2.2	96.1			$\nu_{CH}(94)$
5	3192	3144	3.6	65.0			$\nu_{CH}(99)$
6	3180	3132	12.9	130.8			$\nu_{CH}(94)$
7	3157	3110	11.2	83.4			$\nu_{CH}(100)$
8	1785	1758	384.7	98.8	1693	1638	$\nu_{OC}(83)$
9	1664	1635	156.7	20.1	1585	1584	$\delta_{HNNH}(72)$
10	1643	1615	32.2	33.8			$\nu_{CC}(52)+\delta_{HNNH}(12)$
11	1627	1600	44.5	33.5	1483	1481	$\nu_{CC}(32)+\delta_{CCC}(23)$
12	1524	1498	32.1	1.6	1450	1437	$\delta_{HCC}(55)$
13	1485	1460	20.6	1.5	1359	1350	$\nu_{CC}(37)+\delta_{HCC}(16)$
14	1366	1343	108.9	21.8	1417		$\nu_{OC}(12)+\nu_{CC}(16)+\delta_{HOC}(24)+\delta_{OCO}(11)$
15	1357	1334	42.4	3.4			$\nu_{CC}(66)$
16	1339	1316	10.4	0.1	1326	1325	$\delta_{HCC}(73)$
17	1297	1274	54.1	19.4	1294	1293	$\nu_{NC}(30)+\delta_{HOC}(14)+\delta_{HCC}(20)$
18	1193	1173	68.1	5.0	1167	1170	$\nu_{CC}(12)+\delta_{HOC}(10)+\delta_{HCC}(61)$
19	1183	1162	229.0	15.6	1152	1155	$\nu_{OC}(10)+\nu_{CC}(10)+\delta_{HOC}(28)+\delta_{HCC}(25)$
20	1137	1118	1.6	3.1	1085	1085	$\nu_{CC}(10)+\delta_{HNC}(21)+\delta_{HCC}(29)$
21	1088	1070	91.1	0.7			$\nu_{OC}(32)+\delta_{HNC}(22)$

22	1081	1063	48.7	1.6	999	1004	$V_{CC}(33)+\delta_{HNC}(23)+\delta_{HCC}(10)$
23	1010	993	4.5	42.7	957		$V_{CC}(12)+\delta_{CCC}(65)$
24	990	974	0.2	0.2	826		$\Gamma_{HCCC}(73)+\Gamma_{CCCC}(16)$
25	934	918	5.4	4.4			$V_{NC}(15)+V_{CC}(11)+\delta_{CCC}(39)$
26	916	901	1.1				$\Gamma_{HCCC}(73)$
27	895	879	10.3	0.1	898		$\Gamma_{HCCC}(56)+\gamma_{NCCC}(13)$
28	819	805	2.1	0.2	810	804	$\Gamma_{HCCC}(46)+\gamma_{OCC}(22)$
29	771	758	94.9	0.7			$\Gamma_{HCCC}(31)+\gamma_{OCC}(48)+\gamma_{NCCC}(10)$
30	741	728	13.3	21.7	723	723	$V_{CC}(26)+V_{OC}(11)+\delta_{CCC}(25)+\delta_{OCO}(10)$
31	693	681	4.7	0.1	703	696	$\Gamma_{HCCC}(26)+\Gamma_{CCCC}(57)$
32	648	637	40.5	0.5			$\delta_{OCO}(48)+\delta_{CCC}(13)$
33	594	584	51.8	2.5	926	902	$\Gamma_{HOCC}(54)+\gamma_{NCCC}(20)$
34	559	550	217.7	7.6	529		$\Gamma_{HOCC}(15)+\Gamma_{HNCC}(44)$
35	547	538	74.1	1.3			$V_{NC}(13)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{OCC}(15)$
36	513	504	60.7	2.5			$\Gamma_{HOCC}(15)+\Gamma_{HNCC}(15)+\gamma_{NCCC}(26)$
37	502	493	17.2	1.6	596		$\delta_{CCC}(27)+\delta_{OCC}(23)$
38	430	422	13.7	0.2	421		$\Gamma_{HCCC}(11)+\Gamma_{CCCC}(46)+\gamma_{CCCC}(10)$
39	389	382	2.3	1.7			$V_{CC}(19)+\delta_{NCC}(23)+\delta_{OCC}(18)$
40	365	359	4.1	4.4			$V_{CC}(15)+\delta_{OCO}(11)+\delta_{NCC}(38)$
41	295	290	16.2	0.3			$\Gamma_{HNCC}(96)$
42	225	221	4.1	1.0			$\Gamma_{CCCC}(80)+\gamma_{NCCC}(13)$
43	187	184	0.6	0.4			$\delta_{OCC}(19)+\delta_{CCC}(63)$
44	153	150	2.2	1.5			$\Gamma_{CCCC}(22)+\gamma_{CCCC}(55)$
45	57	56	0.7	0.1			$\Gamma_{OCC}(91)$

<sup>a</sup> Ölçeklendirme değeri 1700 cm<sup>-1</sup> den küçük değerler için 0.983 ve 1700-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında 0.985 dir.

<sup>b</sup> TED; toplam enerji dağılımları,

v; stretching,  $\Gamma$ ; torsion,  $\gamma$ ; out-of-plane,  $\delta$ ; bending

**Tablo 3.9.** 4-NBA molekülünün deneysel ve 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması ve işaretlemeleri

Mod	Teorik (B3LYP)		Deneysel				TED <sup>b</sup> (≥10%)
	Unscaled freq	Scaled freq <sup>a</sup>	I <sup>Infrared</sup>	S <sup>Raman</sup>	FT-IR	FT-Raman	
1	3776	3719	102.9	141.1			$V_{OH}(100)$
2	3691	3635	24.9	64.1			$V_{NH}(100)$
3	3586	3532	51.8	280.8	3117		$V_{NH}(100)$
4	3206	3158	1.7	93.3			$V_{CH}(96)$
5	3197	3149	2.5	78.7			$V_{CH}(95)$
6	3162	3114	15.7	105.9			$V_{CH}(95)$
7	3161	3114	11.6	83.9			$V_{CH}(97)$
8	1773	1746	454.6	190.0	1693	1631	$V_{OC}(81)$
9	1664	1636	311.1	94.7	1608	1599	$\delta_{HNNH}(67)$
10	1646	1618	131.4	127.3			$V_{CC}(35)+\delta_{HNNH}(19)$
11	1607	1580	11.5	4.5			$V_{CC}(51)$
12	1548	1521	34.2	10.7			$V_{NC}(10)+\delta_{HCC}(55)$
13	1470	1445	14.2	3.0	1430	1442	$V_{CC}(44)+\delta_{HCC}(23)$
14	1367	1343	93.6	13.9	1312		$V_{CC}(34)+\delta_{HOC}(12)$
15	1360	1336	81.5	11.4			$V_{CC}(12)+\delta_{HOC}(18)$
16	1336	1314	10.6	1.6			$\delta_{HCC}(73)$
17	1320	1297	104.9	12.4	1294		$V_{CC}(10)+V_{NC}(40)$
18	1220	1199	59.4	21.0	1198		$\delta_{HOC}(27)+\delta_{HCC}(32)$
19	1184	1163	306.1	68.8	1178	1179	$\delta_{HOC}(18)+\delta_{HCC}(33)$
20	1151	1132	9.5	3.3	1110	1109	$V_{CC}(11)+\delta_{HCC}(51)$
21	1097	1079	177.4	2.9	1014	1015	$V_{CC}(11)+V_{OC}(46)$
22	1066	1048	34.4	1.1	977	975	$V_{CC}(16)+\delta_{HNC}(52)$
23	1024	1007	5.1	0.1			$\delta_{CC}(81)$
24	989	972	0.2				$\Gamma_{HCCC}(75)$
25	974	957	0.4	0.2			$\Gamma_{HCCC}(66)+\Gamma_{CCCC}(17)$
26	854	839	24.1	4.2	822		$\Gamma_{HCCC}(44)+\gamma_{OCC}(11)+\gamma_{NCCC}(15)$

27	847	832	5.6	42.5			$\nu_{CC}(11)+\nu_{NC}(11)+\delta_{CCC}(25)$
28	825	811	0.2		801	792	$\Gamma_{HCCC}(95)$
29	783	770	0.6				$\gamma_{OCC}(53)+\gamma_{NCCC}(13)$
30	738	726	9.8	5.1	717	720	$\nu_{OC}(18)+\nu_{CC}(17)+\delta_{OCO}(16)+\delta_{CCC}(11)$
31	708	696	31.5	0.5	649		$\Gamma_{HCCC}(20)+\Gamma_{CCCC}(52)+\gamma_{OCC}(16)$
32	652	641	1.5	6.5	627	629	$\delta_{CCC}(68)$
33	603	593	38.9	1.0	931		$\delta_{OCO}(48)+\delta_{CCC}(13)$
34	562	552	54.4	2.1	513	522	$\Gamma_{HOCC}(78)$
35	508	499	8.1	1.4			$\delta_{OCC}(48)+\delta_{CCC}(17)$
36	503	495	35.5	2.0	447		$\Gamma_{HOCC}(15)+\Gamma_{CCCC}(18)+\gamma_{NCCC}(36)$
37	443	435	398.2	14.8	413	414	$\Gamma_{HNCC}(83)$
38	423	415	0.8				$\Gamma_{HCCC}(10)+\Gamma_{CCCC}(71)$
39	383	377	1.1	0.2			$\delta_{NCC}(62)$
40	353	347	9.5	2.8			$\nu_{CC}(20)+\delta_{OCO}(10)+\Gamma_{HNCC}(39)$
41	352	346	4.1	1.8			$\nu_{CC}(12)+\Gamma_{HNCC}(56)$
42	277	272	2.2	0.7			$\Gamma_{CCCC}(43)+\gamma_{CCCC}(35)+\Gamma_{NCCC}(13)$
43	191	188	1.8	0.3			$\delta_{OCC}(24)+\delta_{CCC}(64)$
44	105	104	2.0	0.7			$\Gamma_{CCCC}(43)+\gamma_{CCCC}(35)$
45	74	73	0.9	0.4			$\Gamma_{OCC}(93)$

<sup>a</sup> Ölçeklendirme değeri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  den küçük değerler için 0.983 ve  $1700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında 0.985 dir.

<sup>b</sup> TED; toplam enerji dağılımları,

$\nu$ ; stretching,  $\Gamma$ ; torsion,  $\gamma$ ; out-of-plane,  $\delta$ ; bending.

Samsonowich, [43], 2-, 3-, 4- NBA moleküllerine ait deneysel frekans değerlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada Samsonowich ve arkadaşlarının deneysel değerlerinden faydalanılmıştır.

## 4. BÖLÜM

### SONUÇ

Yapmış olduğumuz bu çalışmada,  $C_7H_5NO_4$  kapalı formuna sahip 2-, 3- ve 4-NBA moleküllerinin bağ açıları ve bağ uzunlukları DFT/B3LYP ve HF metodu ile 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Titreşim frekansları, DFT/B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün deneysel titreşim enerjilerini incelemek için Infrared ve Raman spektroskopisinden yararlanılmıştır.

2-, 3- ve 4-NBA moleküllerinin şekilleri Gaussian 09 programı kullanılarak çizilmiş ve geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Geometrik optimizasyonu yapılarak elde edilen teorik ve deneysel parametreler karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizilmiştir. Korelasyon grafiklerinin çizimindeki amaç, bulunan minimum enerjili yapı üzerinden hesaplanan moleküle ait bilgilerin deneyselle daha yakın sonuç vermesini sağlamaktır. Ayrıca moleküllerin deneysel verilerle karşılaştırılmalarını kolaylaştırmak için Gaussian programında titreşim frekans değerleri de hesaplanmıştır. Frekans değerlerinde TED işaretlemeleri yapılmış böylece teorik ve deneysel veriler arasında kıyaslama yapılmıştır. Literatürde bulunan nitrobenzoikasit moleküllerine ait çalışmalarda sonuçlar referans alınarak çalışmamızdaki sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

X-Ray kristografi yöntemi kullanılan çalışmalar incelendiğinde; 2-, 3- ve 4-NBA moleküllerinin yapısı hakkındaki bilgiler Samsonowich ve arkadaşları [43] tarafından yapıldığı belirlenmiştir. Geometrik parametrelerin teorik sonuçları ile deneysel değerleri arasında uyum olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak yaptığımız bu çalışmada 2-, 3- ve 4-NBA moleküllerine ait teorik verilerin deneysel verilerle uyum içerisinde olduğu

belirtilmiş ve bu moleküllere ait geometrik parametreler ve frekans işaretlemleri literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Rocke, A.J., Hypothesis and Experiment in the Early Development of Kekule's Benzene Theory. **Annals of Science** **42**: 355–81, 1985.
2. Faraday, M., On New Compounds of Carbon and Hydrogen, and on Certain Other Products Obtained during the Decomposition of Oil by Heat. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London** **115**: 440–466, 1825.
3. Kaiser, R., Bicarburet of Hydrogen. Reappraisal of the Discovery of Benzene in 1825 with the Analytical Methods of 1968. **Angewandte Chemie International Edition in English** **7**: 345–350, 1968.
4. Mitscherlich, E., Ueber das Benzol und die Säuren der Oel- und Talgarten. **Annalen der Pharmacie** **9**: 39–48, 1834.
5. Kekulé, A.; Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds. **Liebigs Ann. Chem.****124**: 1872.
6. Kekulé, A.; Sur la constitution des substances aromatiques. **Bulletin de la Societe Chimique de Paris** **3**: 98–110, 1865.
7. Kekulé, A.; Untersuchungen über aromatische Verbindungen. **Liebigs Annalen der Chemie** **137**: 129–36, 1866.
8. Kekulé, A.; Untersuchungen über aromatische Verbindungen. **Liebigs Annalen der Chemie** **137**: 129–36, 1866.
9. American Petroleum Institute, API Toxicological Review, Benzene, September 1948, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services.
10. Who International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, Volumes 1 to 42, Supplement 7
11. ToxFAQs for Benzene, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services
12. Pine, H.S., Organic Chemistry, Mc Graw Hill Companies Inc., Fifth Edition, NewYork, pp: 667-675, 1987.
13. Solomons, T.W.G., Organic Chemistry, John Wiley & Sons. Inc., pp: 814, 1984.
14. Maki, T., Takeda, K., "Benzoic Acid and Derivatives" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH, Weinheim.

15. "Dissociation Constants Of Organic Acids And Bases"  
"Bases". <http://www.zirchrom.com/organic.htm>. Retrieved 11. April 2010
16. Balcı, Kubilay, Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, Doktora, 8-9, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (2003)
17. Chang, R., 1971, "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York.
18. Chang, R., 1971, Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw-Hill, New York.
19. Bransden, B.H. and Joachim, C.J., "Physics of Atom and Molecules", Longman, London, 453-600(1983)
20. Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, John Wiley & Sons.
21. Erdoğan E., 2007 Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enst., Ankara.
22. Ermeç, Ş., 2008. 2-, 4-, 6- Bromonikotinik asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Afyon, 113s.
23. Rao, C., "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", Academic Press Inc., New York, 50-85 (1963).
24. Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 18-59 (1971).
25. Ermeç Ş., 2007, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Ens., Afyonkarahisar.
26. Slater, J.C., "The theory of Complex Spectra", **Phys. Rev.**, 34, 1293-1305(1929).
27. Haken. H., Wolf H.C, 2000, "Atom ve Kuantum Fizigi Deneysel ve Teoriye Giriş",
28. Değişim Yayınları, p.345-350. 28. Çınar M., 2007, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar.
29. Hohenberg, P., Kohn W., "Inhomogeneous electron gas", **Phys. Rev.**, 136(3B), 864-875 (1964).
30. Stewart, J., In "Quantum chemistry program exchange catalog", India University: Blumington, 14: 455-488 (1983).
31. Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 65-87 (1996).
32. Becke A.D., "Density Functional Thermochemistry. III. The role of exact Exchange", **J. Chem. Phys.**, 98, 5648-5660 (1993).



33. Nakamoto, K.,1997, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
34. Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş S., 1997, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
35. Köse E., 2009, Yüksek lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv. Fen Bilimleri Enst., Afyonkarahisar.
36. Foresman J. B. Frisch A. Exploring Chemistry With Elektronik Structure Methods. Pittsburgh. 302pp.
37. Hannah, R., W. Swinehart, J.S., 1974, “Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy”, Perkin-Elmer.
38. Tavale, S. S.; Pant, L. M. **Acta Crystallogr B** 29, 2979-2984 (1973).
39. Dhaneshwar, N. N.; Tavale, S. S.; Pant, L. M.; **Acta Crystallogr B**, 30, 583-592, (1974).
40. Dhaneshwar, N. N.; Kulkarni, A. G.; Tavale, S. S.; Pant, L. M.; **Acta Crystallogr B** 1975, 31-36, (1978).
41. Tonagaki, M.; Kawata, T.; Ohba, S.; Iwata, Y.; Shibuja, I. **Acta Crystallogr B**, 49, 1031-1037, (1993).
42. Tavale, S. S.; Pant, L. M. **Acta Crystallogr B**, 27, 1479-1482, (1971).
43. Samsonowicz, M., **International Journal of Quantum Chemistry**, 107, 480-494 (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

### HATİCE OKUSAL ERTAŞ

#### **KİŞİSEL BİLGİLER**

Doğum Tarihi : 20 Nisan 1985

Doğum Yeri : Giresun

Medeni Hali : Evli, bir çocuk annesi

Ev Adresi : Erciyes Üniversitesi Toki Konutları, C3-2, No: 10/43, Kayseri-  
TÜRKİYE

Cep Tel: 0545 828 38 28

E-Mail: [haticeokusalertas@gmail.com](mailto:haticeokusalertas@gmail.com)

#### **EĞİTİM DURUMU**

2003- 2009 : LİSANS  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü,  
SAMSUN

2011-2012 : FORMASYON  
Erciyes Üniversitesi, Pedagojik Formasyon Programı, KAYSERİ

#### **İŞ TECRÜBESİ**

2012-2013 : ÖĞRETMENLİK  
Kayseri Büyükşehir Belediyesi Eğitim Faaliyetleri (KAYMEK)