

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ VE ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN
DÖNME-TİTREŞİM ENERJİLERİNİN
YAKLAŞIM YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Fatma KUMSAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

NİSAN 2015


ÇORUM

Fatma Kumsar tarafından hazırlanan '**İki ve Çok Atomlu moleküllerin Dönme-Titreşim Enerjilerinin Yaklaşım Yöntemleriyle İncelenmesi**' adlı tez çalışması **22/04/2015** tarihinde aşağıdaki üyeler tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ



Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI



Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **22/04/2015** tarih ve **2015/68** sayılı kararı ile Fatma KUMSAR' ın Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇ ARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Fatma KUMSAR



İKİ VE ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN DÖNME-TİTREŞİM ENERJİLERİNİN YAKLAŞIM YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Fatma KUMSAR

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında, iki atomlu moleküllerin dönme-titreşim enerjileri zamandan bağımsız pertürbasyon metoduyla hesaplanmıştır. Daha büyük moleküllerin dönme titreşim enerjileri, Gaussian programı yardımıyla incelenmiş ve yapılan optimizasyon çalışmalarında bütün frekanslar pozitif olarak tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen moleküllerin karakterizasyonu IR, UV-Vis ve NMR spektroskopik yöntemleri ile tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Moleküller, azo boyarmaddeler, pertürbasyon metodu,

**INVESTIGATION OF THE ROTATION-VIBRATION ENERGIES OF
DIATOMIC AND POLYATOMIC MOLECULES BY APPROXIMATION
METHOD**

Fatma KUMSAR

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2015

ABSTRACT

In this study, the rotation-vibration energies of diatomic molecules are calculated with time-independent perturbation method. Rotational-vibrational energies of the larger molecules were analyzed with the help of Gaussian program and all frequencies in the optimization studies were identified as positive. Also the characterizations of the synthesized molecules were determined by IR, UV-Vis and NMR spectroscopic methods.

Keywords: Molecules, azo dyes, perturbation method, Gaussian

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken her konuda her zaman ilgisini ve desteğini gördüğüm, laboratuvar ve diğer teknik konularda yanımda olan Hitit Üniversitesi Kimya Bölümünden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI'ya en içten dileklerle saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasında eş danışman olarak görev alan Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Serhat F. ÖZEREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli arkadaşım Hitit Üniversitesi Yüksek Lisans Öğrencisi Abdullah CEYLAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Molekül optimizasyonlarının belirlenmesinde değerli katkılarından dolayı Arş. Gör. Özlem SARI'ya teşekkür ederim.

FEF01.13.002 Nolu proje kapsamında tez çalışmalarım süresince gerekli malzemelerin alınması ve analizlerinin yapılması için sağlamış oldukları imkânlardan dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimine teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan, koruyan, gözeten ve beni asla yalnız bırakmayan değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1.Moleküller ve Özellikleri.....	4
2.1.1.İyonik bağ.....	5
2.1.2. Kovalent bağ.....	6
2. 1.3. Van der Waals bağı.....	7
2.1.4. Metalik bağ.....	8
2.2. Atomik ve Moleküler Spektrumlar.....	8
2.2.1.Kırmızı-altı spektroskopisi.....	8
2.3.Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeler.....	10
2.3.1. Dönme geçişleri.....	12
2.3.2. Titreşim-dönme geçişleri.....	12
2.4. Moleküler Titreşim Tipleri.....	12
2.5. Gerilme Titreşimlerinin Mekanik Modeli.....	14
2.6. Harmonik Osilatörün Potansiyel Enerjisi.....	14

Sayfa

2.6.1. Titreşim frekansı.....	15
2.7. Harmonik Osilatörler.....	17
2.8. Molekül Spektrumlarının Hesaplanması.....	20
2.8.1. İki atomlu molekül spektrumları.....	20
2.8.1.1. Dönme spektrumları.....	20
2.8.1.2. Titreşim spektrumları.....	21
2.8.1.3. Dönme ve titreşim spektrumları.....	22
2.8.1.4. Uyarma, titreşim ve dönme spektrumları.....	22
2.9. Schrödinger Denklemi.....	22
2.10. Anharmonik (Harmonik Olmayan) Osilatör.....	23
2.10.1. Titreşim şekilleri.....	25
2.10.2. Titreşimlerin kuplağı (birleşmesi).....	26
2.11. Harmonik Osilatörün Schrödinger Denklemi.....	29
2.12. Anharmonik Osilatör ve Morse Potansiyeli.....	30
2.13. Yaklaşım Yöntemleri.....	35
2.13.1. Varyasyon metodu.....	35
2.13.2. WKB metodu.....	38
2.13.3. Pertürbasyon metodu.....	41
2.13.3.1. Dejenere olmayan ve durağan bir seviyenin zamandan bağımsız pertürbasyonu.....	42
2.14. İki Atomlu (diatomik) Molekülün Titreşimi.....	45

	Sayfa
2.14.1. İki atomlu molekülün dönme-titreşim enerjisi.....	47
2.14.2. İki atomlu molekülün harmonik titreşimi.....	48
2.15. Pertürbasyon Metodu.....	51
2.15.1. İki atomlu molekülün harmonik olmayan titreşimi.....	53
2.15.2. Zayıf dış elektrik alan etkisinde iki atomlu molekülün titreşimi.....	54
2.16. Dalgarno-Lewis Pertürbasyon Metodu.....	56
2.17. Azo Boyarmaddeleri ve Önemi.....	57
2.18. Azo Boyarmaddelerinin Kullanım Alanları.....	60
2.19. o,o'-Dihidrokdiazo Boyarmaddelerinin Sentezi.....	60
2.20. o-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi.....	61
2.21. o-Hidroksianilin Türevlerinin Diazonyum Tuzu Şeklinde Katı Halde İzole Edilmesi ve Organik Çözücüler İçerisinde Kenetlenmesi.....	61
2.22. Diğer Sentez Yöntemleri.....	61
2.23. Azo Boyarmaddelerin Akrioloil Türevlerinin Sentezi.....	62
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	63
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	63
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	63
3.3. Yöntem.....	64
3.3.1. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi (I).....	64
3.3.2.3-hidroksi-4-[(E)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi.....	65

	Sayfa
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	66
4.1. Spektroskopik Çalışmalar.....	66
4.1.1. Kızılötesi (IR) spektroskopisi.....	66
4.1.2. UV-Vis çalışmaları.....	68
4.1.3. ¹ H -NMR çalışmaları.....	69
4.1.4. ¹³ C-NMR çalışmaları.....	71
4.1.5. Optimizasyon çalışmaları.....	73
4.1.6. Pertürbasyon hesaplamaları.....	73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. H ₂ O molekülü.....	4
Şekil 2.2. NaCl molekülünün yük dağılımı.....	5
Şekil 2.3. H ₂ molekülünde kovalent bağlanma.....	6
Şekil 2.4. Metal atomları arasındaki metalik bağlanma.....	8
Şekil 2.5. Elektrik alana aynı ve zıt yönde konan bir molekülün hareketi.....	11
Şekil 2.6. Düzlem dışı eğilme hareketleri.....	13
Şekil 2.7. Harmonik hareket yapan bir molekül.....	14
Şekil 2.8. Harmonik osilatörde potansiyel enerji diyagramı.....	15
Şekil 2.9. Farklı kuvvet sabitleri için absorpsiyon pikleri.....	17
Şekil 2.10. Farklı kütleler için absorpsiyon pikleri.....	17
Şekil 2.11. Anharmonik osilatör için potansiyel enerji diyagramı.....	24
Şekil 2.12. Gerilme titreşimleri.....	27
Şekil 2.13. CO ₂ 'in kesilme titreşimleri.....	28
Şekil 2.14. Titreşim şekilleri.....	28
Şekil 2.15. Anharmonik osilatörün Morse potansiyeli.....	31
Şekil 2.16. Gerçek bir molekülün potansiyel enerji-bağ uzunluğu grafiği.....	33
Şekil 2.17. Potansiyelin konuma göre değişimi.....	38
Şekil 2.18. İki atomlu molekülün harmonik potansiyeli.....	45
Şekil 2.19. 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorsinol boyarmaddesi.....	58
Şekil 2.20. o,o'dihidroksi azo boyarmaddesi.....	59

Şekil	Sayfa
Şekil 2.21. 4-aminoantipirinin diazonyum tuzunun rezorsinol, β -naftol ve 2-hidroksi-3-naftokasite kenetlenmesi.....	59
Şekil 2.22. 4-(2-pridilazo)rezorsinol boyarmaddesi ve bunun Zn(II), Cu(II), Fe(II) veCd(II) kompleksleri.....	60
Şekil 2.23. o-hidroksianilin türevlerinin diazolanması.....	61
Şekil 2.24. Azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin sentezi.....	62
Şekil 3.1. Elde edilen boyarmadde.....	64
Şekil 3.2. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi.....	65
Şekil 4.1. I numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	67
Şekil 4.2. II numaralı bileşiğin IR spektrumu.....	67
Şekil 4.3. I numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 4.4. II numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu.....	69
Şekil 4.5. I numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	70
Şekil 4.6. II numaralı bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	71
Şekil 4.7. I numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	72
Şekil 4.8. II numaralı bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Molekül başına düşen enerji.....	4
Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum.....	9
Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrumda IR bölgesi.....	10
Çizelge 2.4. Hareket türleri ve enerji mertebeleri.....	20
Çizelge 2.5. Bazı iki atomlu molekül sabitleri.....	48
Çizelge 4.1. Atomik kütleler.....	74
Çizelge 4.2. H ₂ , HCl ve I ₂ 'ün kütleleri.....	74
Çizelge 4.3. H ₂ 'in enerjileri (cm ⁻¹ biriminde).....	75
Çizelge 4.4. HCl'in enerjileri (cm ⁻¹ biriminde).....	76
Çizelge 4.5. I ₂ 'ün enerjileri (cm ⁻¹ biriminde).....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E	: Enerji
H	: Hamiltoniyen
\hbar	: İndirgenmiş Planck Sabiti, $6,6260693 \times 10^{-34} / 2\pi$ J.s
λ	: Pertürbasyon Açılım Parametresi
ψ	: Dalga fonksiyonu
V	: Potansiyel Enerji
Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Density Functional Theory
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E.N.	: Erime Noktası
IR	: Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
QSAR	: Quantitative Structure-Activitiy Relationship
WKB	: Wentzel , Kramers ve Brillouin

1. GİRİŞ

Bilim adamları doğaya ait fiziksel ve kimyasal özellikleri ölçmeye ve tanımlamaya başladıklarından bu yana, yaptıkları ölçümler arasında bir ilişki ortaya koymaya çalışmışlardır. Ancak 1930'lu yıllara gelindiğinde atomik boyutta doğanın yapısı (moleküler şekli, büyüklük, elektronik özellik vs.) hakkında detaylı ölçümler ve hesaplamalar yapılabilmektedir. Hemen bunun akabinde, moleküllerin fiziksel yapılarına bağlı olarak kimyasal ve biyolojik proseslerin açıklanmasına çalışılmıştır (Güler, 2005).

Atom ve moleküllerin yapılarının anlaşılması dolayısıyla bir sistemin moleküler özelliklerinin tayin edilebilmesi için kuantum mekaniğinin merkezinde bulunan Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir (Güler, 2005). Ancak çok az sayıda sistem (Hidrojen Atomu, Harmonik Osilatör, Kutudaki Parçacık) için Schrödinger denkleminin analitik bir çözümü mümkündür. Çok parçacıklı sistemlerde analitik çözümün mümkün olmamasının temel nedeni, elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşmelerinin formülasyonunun tam olarak yapılamamasında yatar. Bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri bu etkileşimlerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle belirtilen etkileşimlerin modellenmesinde yaklaşık yöntemlere ihtiyaç duyulur (Güler, 2005).

Yaklaşık çözüm yöntemlerinin geliştirilmesinde 1950'li yıllar hızlı bir ilerlemeye sahne olmuştur. Born-Oppenheimer (1927)'in, çok parçacıklı sistemler için toplam dalga fonksiyonunun çekirdek dalga fonksiyonuna parametrik olarak bağımlı elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabilir olduğunu ön görmesiyle birlikte yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır (Güler, 2005). Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra, çok parçacıklı sistemler için toplam enerjinin ve enerjiye bağlı olan pek çok fiziksel ve kimyasal niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesi, Hartree-Fock (1957) teorisinin geliştirilmesiyle mümkün hale gelmiştir (Güler, 2005). Bu alandaki bir sonraki adım, Pertürbasyon metodunun geliştirilmesi olmuştur. Daha sonra da Varyasyon metodu, WKB metodu gibi metodlar geliştirilmiştir.

Yaklaşık yöntemler sonucu elde edilen çözüm, sistemin enerjisinin ve buna bağlı fiziksel niceliklerinin (dipol moment, iyonizasyon enerjisi, durumlar arasında geçiş ihtimali vb.) hesaplanmasını olanaklı kılar. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen kuantum sisteminin atomik boyuttaki parametreleri ile makroskobik hacimsel (bulk) parametreleri arasında doğrudan ilişki mevcuttur. Birçok nedenden dolayı hesaplama yapılır. Bunlardan başlıcaları:

- Kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon mekanizmasının anlaşılması
- Bir kimyasal reaksiyon sürecinde, ara ürünlerin belirlenmesi ve bunların geçici yapılarının tayini
- Molekülün geometrik yapısının ve moleküldeki yük dağılımının belirlenmesi
- Molekülün çeşitli spektrumlarının (NMR, IR, UV, Raman, ESR, vb.) belirlenmesi
- Moleküler docking (küçük bir molekülün, mesela bir ilaç, daha büyük bir makro molekülle (enzim, protein, DNA, vb.) kimyasal bağ kurmasının açıklanması.

Bu tez çalışmasında, iki atomlu moleküllerin dönme-titreşim enerjileri zamandan bağımsız pertürbasyon metoduyla hesaplanmaktadır. Daha büyük moleküllerin dönme-titreşim enerjileri, GAUSSIAN programı yardımıyla incelenmektedir. Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmaktadır. Bu hesaplamaların uzunluğu ve doğasında bulunan istatistiksel belirsizlikler bilgisayar kullanımını zorunlu kılmaktadır. Kuantum Mekaniğinin teorik alt yapısı 1930'lu yıllarda tamamlanmasına rağmen, bu alanda yapılan çalışmalar 1960-70'li yıllardan sonra bilgisayarın yaygın kullanılmaya başlanması ile büyük bir ivme kazanmıştır. Günümüzde bu hesaplamalar için birçok ticari bilgisayar yazılımı piyasada olup malzeme mühendisliği, ilaç dizaynı ve biyoloji mühendisliği gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada incelenecek moleküller için, bir ticari yazılım olan Gaussian 03W programını kullanarak Schrödinger denkleminin çözümü ile bu moleküllere ait moleküler tanımlayıcılar hesaplanmaktadır. Bu moleküler tanımlayıcılar QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatüre bakıldığında QSAR çalışmasında kullanılmak üzere

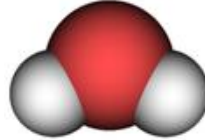
hesaplanan moleküler tanımlayıcıların özellikle yarı deneysel yöntemlerle hesaplandığı görülmektedir (Kubinyi, 1993). Hesaplama yarı deneysel yöntemler kullanmanın temel sebebi, hesaplama süresinin kısa olması ve göreceli olarak molekül ağırlığı daha büyük moleküllere uygulanabilir olmasıdır. Son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki hızlı ilerlemeler eskiden çok vakit alan yöntemlerle hesaplama yapmayı kolaylaştırdı. Bu çalışmada hesapladığımız moleküler tanımlayıcılar bundan sonra yapılacak QSAR çalışmaları için çok yararlı olacaktır.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Moleküller ve Özellikleri

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir (Landau ve Lifchitz, 1997).



Şekil 2.1. H₂O molekülü

Moleküller genelde, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı (elektron ortaklaşması) sonucunda meydana gelirler (Landau ve Lifchitz, 1997). E_i ($i=1,2,3,\dots$) bir molekülü oluşturan atomlarla ilgili enerjiler olmak üzere, molekülün enerjisi $E_m < \sum_i (E_i)$ olduğu görülür. Aradaki bu farka bağlanma enerjisi denir. Örneğin NaCl için bu enerji; $E(\text{NaCl}) - [E(\text{Na}) + E(\text{Cl})] = -2,3\text{eV}$ 'tur. Atomlar birbirlerine dört çeşit moleküler bağ ile bağlanabilirler. Bunlar: iyonik bağ, kovalent bağ, Van der Waals bağı ve metalik bağdır. Bazı moleküller tek çeşit bağla bağlanırken bazılarında birden çok bağ görülür. Moleküler bağlar şiddet olarak birbirleri ile tablodaki gibi karşılaştırılabilirler (Landau ve Lifchitz, 1997).

Çizelge 2.1. Molekül başına düşen enerji

BAĞ TÜRÜ	MOLEKÜL BAŞINA BAĞ ENERJİSİ
İyonik Bağ	(5-10) eV
Kovalent Bağ	10 eV
Van der Waals Bağı	(0.1-0.5) eV
Metalik Bağ	1-5 eV

2.1.1. İyonik bağ

Elektropozitif olan alkali metaller ile elektronegatif olan halojenlerin elektron paylaşımı sonucu oluşturdukları bağa iyonik bağ denmektedir (Bransden ve Joachain, 1999). I.grup alkalilerin en dış yörüngelerinde bir elektron fazlalığı, VII.grup halojenlerde ise en dış yörüngede bir elektron eksikliği vardır. Bu nedenle alkali atomu bir elektronunu halojen atomuna vererek bağ yapar ve kararlı duruma geçer. Kararlı durumdaki atomların son yörüngeleri tamamen doludur (soygazlar)(Bransden ve Joachain, 1999).

Bir Na atomunun son yörüngesinden (orbitalinden) bir elektron sökmek için gerekli enerji 5,1 eV kadardır. Öte yandan bir Cl atomunun elektron ilgisi $-3,8$ eV kadardır. Buradan Na^+ ve Cl^- iyonlarının oluşum denklemi; $\text{Na} + \text{Cl} + 1,3 \text{ eV} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ şeklinde bulunur. Buradaki iyonlar birbirinden çok uzaktadırlar. İki iyon arasındaki uzaklık 4Å olduğunda iyonlar kararlı bir NaCl molekülü oluştururlar. Kararlı molekülün Coulomb potansiyeli $U(r) = -ke^2/r = 3,6\text{eV}$ kadardır. Bu durumda tepkime denklemi $\text{Na} + \text{Cl} + 1,3\text{eV} \rightarrow (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + 3,6\text{eV}$ 'tur. Sonuçta; $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + 2,3 \text{ eV}$ bulunur ki bu durum molekülün oluşum süreci sonunda $2,3\text{eV}$ 'luk enerjinin ortaya çıktığını gösterir. $2,4 \text{ Å}$ uzaklıkta molekülün tam kararlı olduğu gözlenmiştir. Molekül atomları birbirine bu uzaklıkta iken Coulomb potansiyeli -6eV kadardır. Buradan molekülün ayrışma enerjisi (dissociation) $D = -(6 - 1,3) = -4,7\text{eV}$ olarak bulunur. Bu durumdaki oluşum denklemi ise $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}(r_0 = 2,4 \text{ Å}) + 4,7\text{eV}$ şeklindedir (Bransden ve Joachain, 1999).



Şekil 2.2. NaCl molekülünün yük dağılımı

NaCl molekülünün kimyasal yapısı daha ayrıntılı incelendiğinde potansiyel enerjinin sadece Coulomb potansiyelinden ibaret olmadığı görülür. Öncelikle potansiyel kristalin yapısına bağlı α , Madelung sabitine bağlıdır. Ayrıca iyon bulutlarının

katlanması sonucu çekiciliğin azalması ve nükleer kuvvetlerin itici etkisinin ortaya çıkması söz konusudur (Beiser, 2003). Buna göre gerçek potansiyel

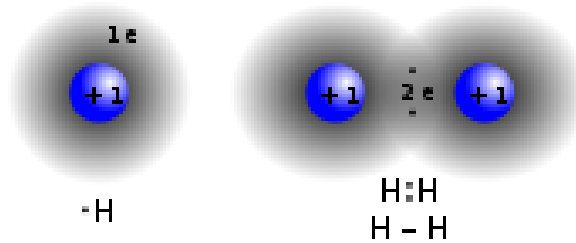
$$U_{(r)} = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} + A \cdot e^{-\frac{r}{p}} \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada birinci terim çekici, ikinci terim itici potansiyeldir. İyonik bağlı moleküller aynı zamanda elektrik di polar moleküllerdir. NaCl molekülünde Na^+ ile Cl^- iyonları minimum uzaklıkta iken dipol moment;

$$\vec{P} = e \cdot \vec{r}_0 = 3,84 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}' \text{dir.} \quad (2.2)$$

2.1.2. Kovalent bağ

Aynı türden ya da farklı atomların bir veya iki elektronu paylaşmaları ile oluşan bağa kovalent bağ denmektedir (Landau ve Lifchitz, 1997). Kovalent bağın açıklaması tamamen kuantum mekanikseldir. N_2 , O_2 , H_2O , SiC ,.....gibi moleküllerde ya da kristallerde atomlar kovalent bağ ile bağlanırlar. İki atomlu bir molekül olan H_2 'in elektron spinleri birbirine zıt yönelmiş olup, Pauli dışarlama ilkesine uyarlar. Bu molekül için kovalent bağ enerjisi Schrödinger denklemi çözümlerinden bulunur.



Şekil 2.3. H_2 molekülünde kovalent bağlanma

Denklemdaki potansiyel enerji

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(-\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{22}} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_p} \right) \quad (2.3)$$

şeklindedir. Buradaki r_{11} , r_{12} , r_{21} , r_{22} protonlarda elektronlara olan uzaklık, r_e elektronlar arası uzaklık, r_p ise protonlar arası uzaklıktır. Hidrojen molekülü için yazılan Schrödinger denklemindeki dalga fonksiyonlarının simetrik ya da

antisimetrik olması durumunda farklı çözümler elde edilir ve bulunan sonuçlar kuantum mekaniksel olarak yorumlanır (Landau ve Lifchitz, 1997).

Kovalent bağ, komşu atomların valans elektronlarının paylaşılmasıyla oluşan bir bağ olduğu için genellikle periyodik cetvelin III., IV., ve V.gruplarını teşkil eden elementlerde görülür. Ge, Si ve C gibi periyodik cetvelin IV.grubunu oluşturan kristallerin, 4 değerlikli atomlarının bir araya gelmesiyle dış yörüngelerdeki 4 elektronu ortaklaşarak kovalent bağ şeklinde bağlanırlar ve böylece saf kristalleri oluştururlar. Bu kristallerin içine $1/10^5$ oranında In, Ga, Al gibi +3 değerlikli katkı maddeleri bulunduğu p-tipi ve aynı oranda As, P, Sb gibi +3 değerlikli katkı maddeleri bulunduğu n-tipi kristal elde edilmesinde kovalent bağ ile açıklanır. Bu tip kristaller yarı iletken teknolojisinde kullanılır (Landau ve Lifchitz, 1997).

2.1.3. Van der Waals bağı

Van der Waals tipi bağlanma, dışarıya karşı nötr olan gaz ortamlarda görülür (Landau ve Lifchitz, 1997). Örneğin; $(H_2)_2$, $(O_2)_2$, Ar-HF, Ar-HCl, H_2 -Ne, H_2 -Ar, H_2 -Kr ve H_2 -Xe gibi ikili molekül bağları oluşturan yapılar (dimerler) sayılabilir. Bu tip atom yada moleküller belli bir uzaklığa geldiğinde aralarında etkileşme başlar. Bir atomun dipol momentinin zaman ortalaması sıfır olmasına rağmen çok küçük bir zaman aralığında sıfır olmaz. Bu nedenle atomlar arası uzaklık belli bir r_0 değerine geldiğinde kararlı bir bağlanma oluşur. İşte buna Van der Waals bağlanma denir (Landau ve Lifchitz, 1997). Bu durumda elektrik dipollerinin oluşturduğu potansiyel enerji;

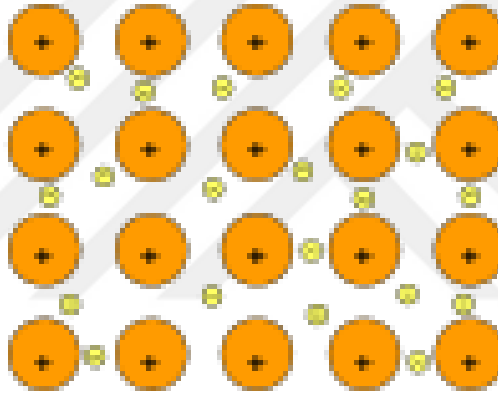
$$U_c(r) = -\frac{2p_1p_2}{r^3} = -\frac{4\beta p_1^2}{r^6} = -\frac{4\beta^2 e^2 r_0^2}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (2.4)$$

olur. Burada P dipol momentini, β elektronik kutuplanma sabiti, r ise uzaklıktır (Beiser, 2003). Bu enerji çekici Van der Waals etkileşme potansiyelidir. Atomlar birbirlerine daha da yaklaştıklarında (+) ve (-) iyon bulutlarının katlanması sonucunda $A.e^{-r/p}$ itici potansiyel etkili olmaya başlar ve bu durumda gerçek potansiyel enerji ;

$$U_{(r)} = -\frac{B}{r^6} + A.e^{-r/p} \text{ olur.} \quad (2.5)$$

2.1.4. Metalik bağ

Metal atomları metal içinde birbirine çok yakın olduğundan, herhangi bir metal atomunun elektronu komşu atom çekirdeğinin de etkisinde kalır (Landau ve Lifchitz, 1997). Çünkü metal atomlarında valans elektronları atomun çekirdeğine çok zayıf bağlıdır. Bu nedenle valans elektronları metal içinde belirli süreler de olsa hangi atoma ait olduklarını nerede ise şaşırırlar. Böylece metal içinde bir serbest elektronlar denizi oluşur. Metale küçük bir gerilim uygulandığında bunlar kolayca hareket ederler. Metallerin iyi iletken olmasının nedeni budur. Metal atomları arasında bu valans elektronlarının paylaşımı da metallere özgü bir bağ türü ortaya çıkarır ve buna da metalik bağ denir (Landau ve Lifchitz, 1997).



Şekil 2.4. Metal atomları arasındaki metalik bağlanma

2.2. Atomik ve Moleküler Spektrumlar

Görünen ışık, morötesi ve kırmızı-altı bölgelerinde iki çeşit kesikli spektrum görülür (Landau ve Lifchitz, 1997). Biri az sayıda ve birbirinden ayrılmış durumda monokromatik radyasyonların oluşturduğu çizgi spektrumu; öteki de çizgileri iç içe girdiğinden dolayı kolaylıkla çözülemeyen band spektrumu.

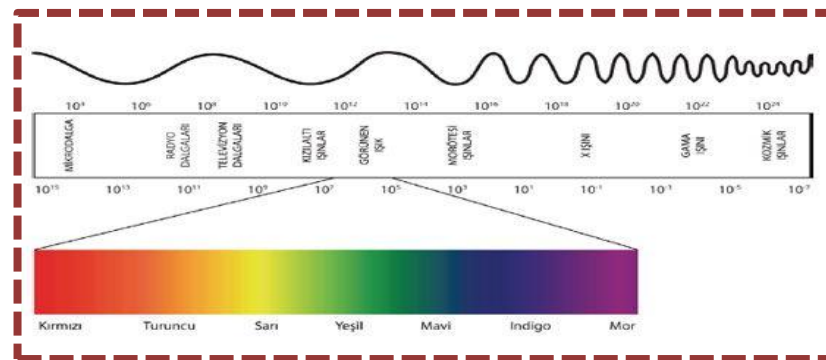
2.2.1 Kırmızı- altı spektroskopisi

Elektromanyetik ışınma sürekli olmayıp, kuantumlarla yayılır ve soğurulur (Yılmaz, 2003). Çizelge 2.2'deki 0,78–1000 μm dalga boyu aralığında kalan spektruma kırmızı altı spektrumu denir ve ilk kez Sir W. Herschel (1738–1822) tarafından 1800'de tespit edilmiştir (Hecht, 1998).

Spektroskopi elektromanyetik ışığa veya yüklü parçacıkların madde ile etkileşmesinden madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi, atomik ve moleküler spektroskopi olmak üzere iki kısma ayrılır. Atomik ve moleküler spektroskopi, atomun, molekülün veya çekirdeğin yapısı hakkında bilgi verir. Atomik spektroskopi, gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların soğurma, salma ve floresans özellikleri üzerine kurulmuştur (Gündüz, 2002). Moleküler spektroskopi ise molekülün soğurma, salma ve yansıma özellikleri üzerine kurulmuştur. Moleküler spektroskopi, ultraviyole ve görünür bölge moleküler soğurma, moleküler lüminesans, kırmızı altı spektrometri, Raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve moleküler kütle spektrometrisi gibi yöntemlerle incelenir. Molekülün titreşim ve dönme hareketlerine sebep olan elektromanyetik dalgalar Çizelge 2.2’de verilen elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesinde yer alır ve kırmızı altı spektroskopisi ile incelenir (Yılmaz, 2003).

Kırmızı altı spektroskopisi, elektromanyetik ışımının 0,78-1000 μm dalga boyu aralığını yakın, orta ve uzak bölge olarak üçe ayırır ve bu bölgelerdeki ışığa ile madde etkileşmesini inceler. Bu incelemede kırmızı altı salma, soğurma ve yansıma spektrometrik yöntemleri kullanılır (Yılmaz, 2003). Kırmızı altı spektral bölgeleri, Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.2. Elektromanyetik spektrum



Moleküllerin kırmızı altı soğurma, salma ve yansıma spektrumlarından, moleküllerin titreşim ve dönme enerjileri sorumludur (Skoog ve ark., 1998).

Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrumda IR bölgesi

Bölge	Dalga Boyu Aralığı, m	Dalga Sayısı Aralığı, cm^{-1}	Frekans Aralığı, Hz
Yakın IR	0.78-.5	12800-4000	$3,8.10^{14}$ - $1,2.10^{14}$
Orta IR	2.5-50	4000-200	$1,2.10^{14}$ - $6,0.10^{12}$
Uzak IR	50-1000	50-1000	$6,0.10^{12}$ - $3,0.10^{11}$

Molekölü oluşturan atomlar sürekli olarak hareket halindedir. Bunlar, molekülün öteleme hareketi, bir eksen etrafında dönme hareketi, kimyasal bir bağın uzunluğunun periyodik olarak değişmesi veya molekülü oluşturan atomlar arasındaki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleridir (Yıldız ve ark, 1997).

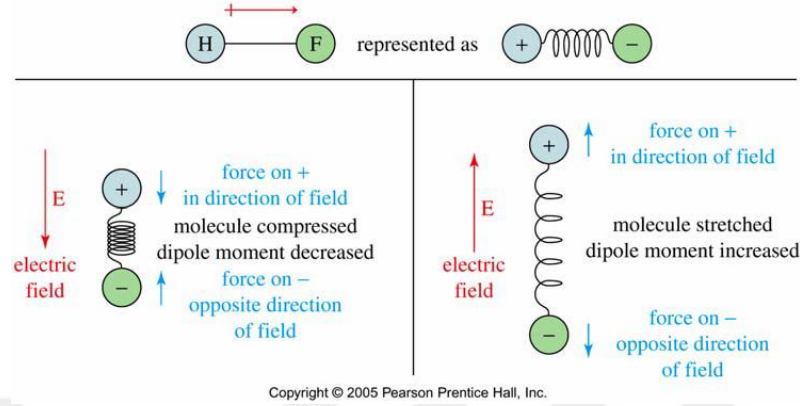
Elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölge enerjisinin gözle görülür bölge ve altındaki bölgelere göre daha az olması sebebiyle, katı ve sıvılarda dönme hareketlerinin sınırlı oluşundan, molekülün bu bölgedeki spektrumları ayrı ayrı dönme ve titreşim spektrumlarına göre genelde biraz daha geniş titreşim pikleri olarak görülürler (Skoog ve ark., 1998).

2.3. Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişmeler

Elektronik geçişler, bir molekülün ultraviyole veya görünür bölgede enerji absorblamasıyla gerçekleşir. İnfrared ışının absorpsiyonu ise çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki küçük enerji farkları ile sınırlandırılmıştır (Skoog ve West, 1981).

Kırmızı-altı ışının absorblanması için moleküldeki titreşim veya dönme hareketlerinin molekülün dipol momentini artırıcı yönde bir değişiklik yapması

gerekir. Işının değişen elektrik alanı, sadece bu koşullar altında moleküle etki eder ve molekül hareketlerinden birini daha da kuvvetlendirir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.5. Elektrik alana aynı ve zıt yönde konan bir molekülün hareketi

Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı simetrik değildir. Klorür hidrojene göre daha yüksek bir elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle hidrojen klorürün önemli derecede bir dipol momentine vardır, yani molekül polardır. Dipol momentini, yükler arasındaki farkın büyüklüğü ve iki yük merkezi arasındaki uzaklık belirler. Bir hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde düzgün bir dalgalanma olur ve bunun sonucunda bir alan oluşur. Bu alan ile ışının elektrik alanı birbirini etkiler. Eğer ışının frekansı molekülün tabii titreşim frekansı ile aynı seviyelerde ise moleküle ışıktan enerji geçişi olur ve moleküler titreşimin genliği değişir: sonuç ışının absorblanmasıdır (Skoog ve West, 1981).

Benzer şekilde asimetric moleküllerin kütle merkezleri etrafında dönmesiyle periyodik bir dipol dalgalanması olur. Meydana gelen alan, ışının elektrik alanı ile etkileşime girer (Skoog ve West, 1981).

O₂, N₂ veya Cl₂ gibi tek cins atomlu (homonükleer) moleküllerin titreşimleri veya dönmelerinde molekülün dipol momentini artırıcı bir değişiklik olmaz; bu nedenle böyle maddeler infrared ışınını absorblamazlar (Skoog ve West, 1981).

2.3.1. Dönme geçişleri

Dönme seviyesinde bir değişiklik olması için gerekli enerji çok küçüktür ve $100\mu\text{m}$ veya daha büyük ($<100\text{ cm}^{-1}$) dalga boylarındadır. Dönme seviyeleri belirli miktarlarda (kuantize) enerji ile sınırlandırılmış olduğundan, uzak kırmızı-altı bölgede gazların ışın absorblaması tek tek, birbirinden ayrı ve çok iyi tanımlanan hatlar verir. Sıvılar ve katılarda moleküller arası çarpışmalar ve etkileşimler hatların bir süreklilik (ayrılmadan) içinde genişlemesine yol açar (Skoog ve West, 1981).

2.3.2. Titreşim-dönme geçişleri

Titreşim enerji seviyeleri de kuantizedir ve kuantum halleri arasındaki enerji farkları, $13000-675\text{ cm}^{-1}$ ($0.75-15\ \mu\text{m}$) aralığında IR bölgedeki enerjiye uygundur. Bir gazın kırmızı-altı spektrumu çok sayıda birbirine yakın hatlardan oluşur, çünkü her bir titreşim hali için birkaç dönme enerji hali vardır. Diğer taraftan dönme olayı sıvılar ve katılarda oldukça engellenmiştir; böyle örneklerde, tek tek titreşim-dönme hatları kaybolur, sadece biraz genişlemiş titreşim pikleri gözlenir. Buradaki önemli konu dönme etkilerinin en az olduğu çözeltilerin, sıvıların ve katıların spektrumlarıdır (Skoog ve West, 1981).

2.4. Moleküler Titreşim Tipleri

Bir molekülde bulunan atomlardan herhangi birinin relatif (diğerlerine göre) durumu sabit olmayıp atomdaki çok sayıda ve değişik tipteki titreşimler nedeniyle sürekli bir dalgalanma halindedir (Skoog ve West, 1981). Basit bir iki atomlu veya üç atomlu moleküldeki titreşimlerin türü ve sayısını hesaplamak ve bunların absorblanan enerjiyle ilişkilerini çıkarmak oldukça kolaydır. Çok atomlu moleküller için ise bu hesaplamalar zordur; bunlarda çok sayıda titreşim merkezleri bulunduğu gibi bazı merkezler arasında çeşitli etkileşimler de vardır. Hesaplamalarda tüm etkilerin dikkate alınması gerekir (Skoog ve West, 1981).

Titreşimler iki temel sınıfta toplanır:

1. Gerilme (stretching) titreşimleri: Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir.

Asimetrik gerilme

Simetrik gerilme

2. Eğilme (bending) titreşimleri. Eğilme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört tiptir:

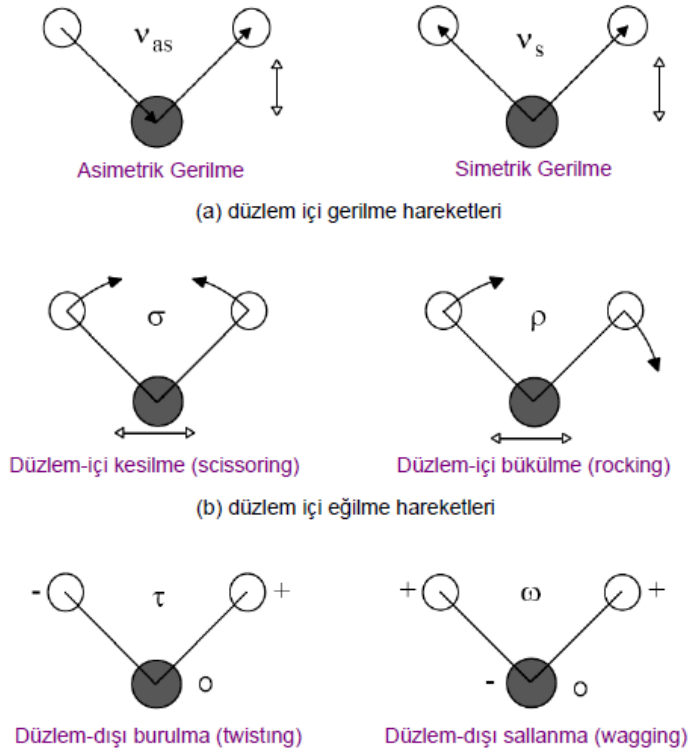
Kesilme (scissoring)

Bükülme (rocking)

Sallanma (wagging)

Burulma (twisting)

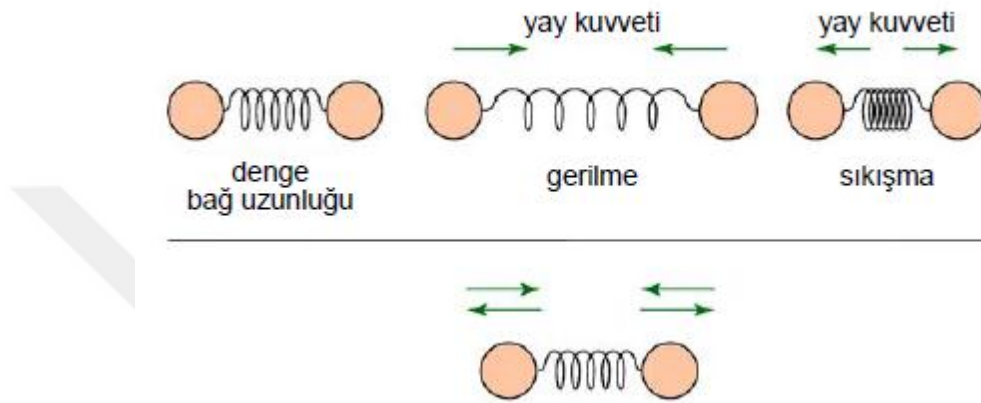
Çeşitli titreşim tipleri şekilde görülmektedir. Tüm titreşim tipleri ikiden fazla atomlu moleküllerde bulunur. Ayrıca, tek bir merkez atomun bağları ile ilgili titreşimler birbirleri ile etkileşime girerler veya birleşebilirler (kuplaj). Kuplaj sonucunda titreşimlerin normal haldeki özellikleri değişir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.6. Düzlem dışı eğilme hareketleri

2.5. Gerilme Titreşimlerinin Mekanik Modeli

İki kütlenin bir yay aracılığı ile birleştirilmesiyle yapılan mekanik bir modelle atomik gerilme titreşiminin özellikleri incelenebilir. Kütlelerden birinin yay eksenini boyunca hareket ettirilmesi bir titreşim yaratır; buna basit harmonik hareket denir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.7. Harmonik hareket yapan bir molekül

Sabit bir yere bağlanan bir yayın ucundaki kütle yay eksenini doğrultusunda uygulanan bir kuvvetle denge konumundan y kadar uzaklaştırılınsın; kütle ilk konumuna gelmesi için gerekli karşı kuvvet (F), y ile orantılıdır (Hook kanunu) (Skoog ve West, 1981).

$$F = -k y \quad (2.6)$$

F , geri çeken kuvvet, k kuvvet sabitidir (kuvvet sabiti yayın sertliğine bağlıdır). Formüldeki negatif işaret kuvvetin geri çekme kuvveti olduğunu gösterir (Skoog ve West, 1981).

2.6. Harmonik Osilatörün Potansiyel Enerjisi

Kütlenin ve yayın potansiyel enerjisi, kütle denge konumunda olduğunda sıfır kabul edilebilir. Yay sıkıştırılır veya gerilirse sistemin potansiyel enerjisi artar. Artış, kütle hareket ettirmek için gerekli işe eşittir (Skoog ve West, 1981). Örneğin, kütle bulunduğu y konumundan $(y + dy)$ konumuna hareket ettirildiğinde yapılan iş ve bu nedenle E potansiyel enerjisindeki dE değişimi,

$$dE = - F dy \quad (2.7)$$

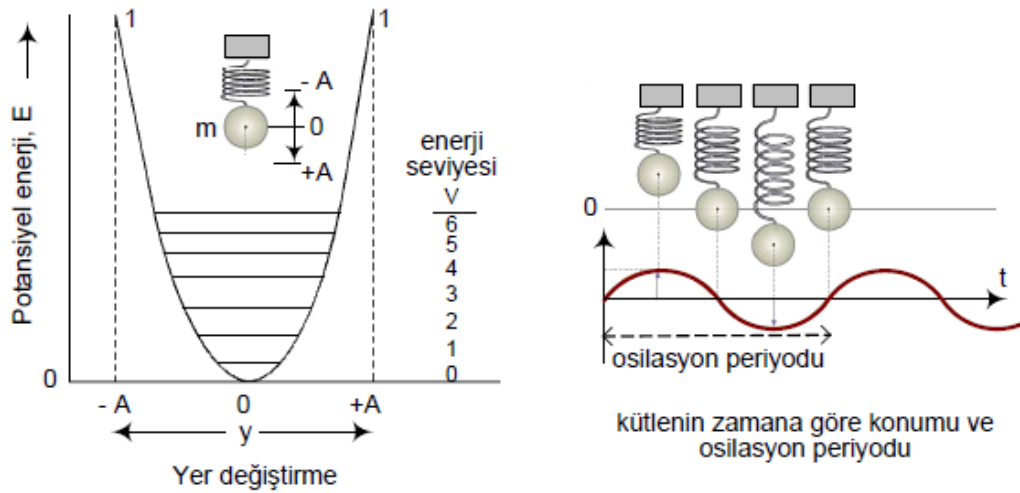
$F = - k y$ ve $dE = - F dy$ birleştirilir ve denge konumu $y = 0$ ile y arasında integral alınır potansiyel enerji ifadesi elde edilir (Skoog ve West, 1981).

$$dE = k y dy \quad (2.8)$$

$$\int_0^E dE = k \int_0^y y dy \quad (2.9)$$

$$E = \frac{1}{2} k y^2 \text{ olur.} \quad (2.10)$$

Basit harmonik hareketin yukarıdaki denklemden çıkarılan potansiyel enerji eğrisi aşağıda verilmiştir. Eğriden görüldüğü gibi, yay en yüksek kapasitesine kadar sıkıştırıldığında ($-A$), veya gerildiğinde ($+A$) potansiyel enerji maksimumdur, aradaki değerlerde denge konumunda sıfır olacak şekilde parabolik olarak azalır (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.8. Harmonik osilatörde potansiyel enerji diyagramı

2.6.1. Titreşim frekansı

Kütlenin, zamanın fonksiyonu olarak hareketi aşağıdaki gibi çıkarılabilir (Skoog ve West, 1981). Newton kanununa göre,

$$F = m a \quad (2.11)$$

m kütle, a ivmedir (hızlanma). İvme, uzaklığın zamana göre ikinci türevidir.

$ma = \frac{d_2y}{dt^2} = -ky$ olur ve $F = ma$ eşitliğinde F yerine 2.11'deki ifade konular,

Bu denklemin çözümlerinden biri aşağıdaki ifadeyi verir (Skoog ve West, 1981).

$$y = A \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} t\right) \quad (2.12)$$

Burada A , titreşim büyüklüğüdür, sabittir ve y 'nin en yüksek değerine eşittir.

Bu eşitlik, $y = A \sin 2\pi\omega t$ ile tarif edilen sinüzoidal fonksiyonla aynıdır. İki eşitliğin birleştirilmesiyle aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}} t = 2\pi\omega t \quad (2.13)$$

$$\omega_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.14)$$

ω_m , mekanik osilatörün doğal frekansıdır (Skoog ve West, 1981). Doğal frekans yayın kuvvet sabiti ve yaya bağlanan malzemenin kütlesine bağlıdır, fakat sisteme verilen enerjiden bağımsızdır; enerjideki değişiklik sadece titreşimin büyüklüğünü (A) değiştirir (Skoog ve West, 1981).

Elde edilen eşitlikler, bir yay ile birbirlerine bağlanmış m_1 ve m_2 kütlelerinin oluşturduğu sistemin davranışlarını açıklayacak şekilde dönüştürülebilir. Burada, tek m kütesinin yerini indirgenmiş kütle, μ alır. İndirgenmiş kütle aşağıdaki gibi tarif edilir (Skoog ve West, 1981).

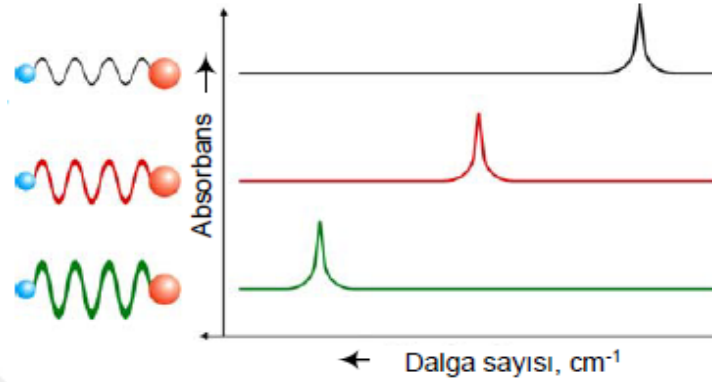
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.15)$$

Böyle bir sistem için titreşim frekansı ifadesi bulunur.

$$\omega_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.16)$$

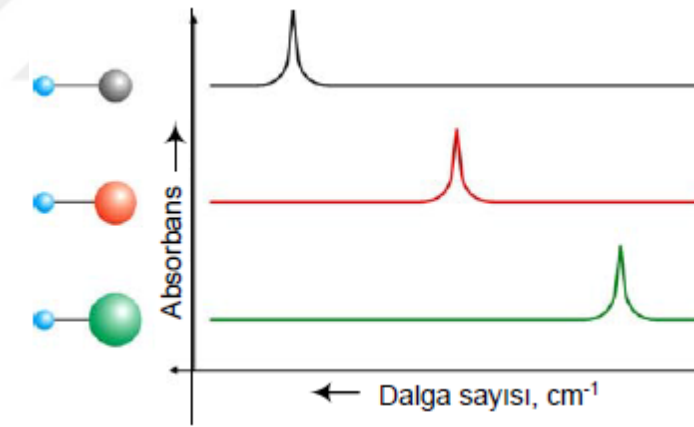
Bir moleküler titreşimin, yukarıda tarif edilen mekanik modele benzediği kabul edilebilir. Bu nedenle de moleküler titreşim frekansı, m_1 ve m_2 yerine iki atomun kütleleri konularak 2.15 eşitliğinden hesaplanabilir; k kimyasal bağın kuvvet sabitidir. Bu eşitlikten anlaşılacağı gibi;

1. Kuvvet sabiti k büyüdüğünde, titreşim frekansı da (cm^{-1} birimiyle) büyür; şekilde, farklı kuvvet sabitleri için üç absorpsiyon piki görülmektedir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.9. Farklı kuvvet sabitleri için absorpsiyon pikleri

2. Titreşen atomik kütlelerin büyümesiyle titreşim frekansı (cm^{-1} birimiyle) küçülür; şekilde farklı kütleler için üç absorpsiyon piki görülmektedir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.10. Farklı kütleler için absorpsiyon pikleri

2.7. Harmonik Osilatörler

Normal mekanik denklemler atomik boyutlardaki taneciklerin davranışlarını tam olarak açıklayamaz (Skoog ve West, 1981). Örneğin, moleküler titreşim enerjilerinin kuantize (belirli miktarlarda olmak) yapısı bu denklemlerde tanımlanmamıştır. Kuantum mekaniğinin dalga denklemlerinin geliştirilmesi için basit harmonik osilatör kavramından hareket edilebilir (Skoog ve West, 1981). Bu denklemlerin potansiyel enerjiye göre çözümüyle,

$$E = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir. Burada ϑ , titreşim kuantum sayısıdır ve sıfır dahil tam sayılarla ifade edilir. Buna göre, kuantum mekaniği, normal mekaniğin tersine, bir titreşiciden çıkan titreşimlerden sadece bazı belirli enerjileri kabul eder (Skoog ve West, 1981).

$\sqrt{k/\mu} 2\pi$ terimi mekanik ve kuantum eşitliklerinin her ikisinde de bulunur;

Yukarıdaki denklemlerden aşağıdaki ifade elde edilir. ω_m , mekanik modelin titreşim frekansıdır.

$$E = \left(\frac{1}{2}\right) h\omega_m \quad (2.18)$$

Titreşim enerji seviyelerindeki geçişlerin ışın ile yapıldığını ve bu ışının enerjisinin de titreşim kuantum halleri arasındaki ΔE enerji farkına eşit olduğunu varsayalım (tabii aynı zamanda titreşimin dipolde dalgalanmaya neden olduğu da kabul ediliyor). Bu fark (ΔE), ϑ 'nin tam sayılar olması nedeniyle, birbirini takip eden herhangi iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir (Skoog ve West, 1981); yani,

$$\Delta E = h\omega_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.19)$$

Oda sıcaklığında moleküller temel halde ($\vartheta = 0$) bulunurlar, dolayısıyla ,

$$E_0 = \frac{1}{2} h\omega_m \quad (2.20)$$

yazılabilir.

Birinci uyarılmış hale ($\omega = 1$) geçmek için gerekli enerji

$$E_1 = \frac{3}{2} h\omega_m \quad (2.21)$$

Bu enerjiyi verebilecek ışının enerjisi de

$$E_{ışın} = \left(\frac{3}{2} h\omega_m - \frac{1}{2} h\omega_m\right) = h\omega_m \quad (2.22)$$

olmalıdır. Bu değişikliği yapabilecek ışının frekansı ω , bağın klasik titreşim frekansına (ω_m) eşit olmalıdır (Skoog ve West, 1981). Bu durumda

$$E_{ışın} = \Delta E = h\omega_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.23)$$

veya,

$$\vartheta = \vartheta_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ışın dalga sayısı birimi ile tanımlanırsa,

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1m_2}} \quad (2.24)$$

Burada σ (cm^{-1}), bir absorpsiyon pikinin dalga sayısı, k ($1 \text{ dyn} = 10^5 \text{ Newton}$) ışığın kuvvet sabiti, c (cm/s) ışık hızı ve m_1 (g) ve m_2 (g), 1 ve 2 atomlarının kütleleridir (Skoog ve West, 1981).

Çeşitli kimyasal bağların kuvvet sabitleri bu eşitlik ve infrared ölçmelerle bulunabilir. Tek bağların pek çoğu için k değeri $3 \times 10^5 - 8 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ aralığındadır; hesaplarda ortalama olarak 5×10^5 değeri kullanılır. Eşitlik, çeşitli bağ tipleri için temel absorpsiyon piklerinin dalga sayılarını hesaplamada kullanılır (Temel absorpsiyon piki, temel halden birinci uyarılmış hale geçiş nedeniyle oluşan piktir). Aşağıda böyle bir hesaplama örneği verilmiştir (Skoog ve West, 1981).

Seçim Kuralları: Enerji seviyesi 1'den 2'ye, veya 2'den 3'e bir geçiş için gerekli olan enerji miktarları, $0 \rightarrow 1$ geçişi için gerekenle aynıdır. Ayrıca kuantum teorisine göre bir geçişin olabilmesi için titreşim kuantum sayısı değişikliklerin 1 olması gerekir; buradan çok bilinen seçim kuralı halleri, $\Delta v = \pm 1$ bulunur. Titreşim seviyeleri eşit olarak dağıldığından, bir geçiş için sadece bir pik elde edilir (Skoog ve West, 1981).

2.8. Molekül Spektrumlarının Hesaplanması

2.8.1. İki atomlu molekül spektrumları

Bir molekül içerisinde söz konusu hareketler ve bunların enerji mertebeleri Çizelge 2.4'teki gibidir (Bransden ve Joachain, 1999).

Çizelge 2.4. Hareket türleri ve enerji mertebeleri

Hareketin Türü	Enerji Mertebesi
Dönme (rotasyon) hareketi	$E_r \rightarrow 10^{-4}$ eV
Titreşim (vibrasyon) hareketi	$E_v \rightarrow 10^{-1}$ eV
Uyarılma (eksitasyon) hareketi	$E_e \rightarrow (1-10)$ eV

2.8.1.1. Dönme spektrumları

İki atomlu bir molekülde, atomlar molekülün kütle merkezi etrafında dönme hareketi yaparlar. Kütleleri m_1 ve m_2 kütle merkezine uzaklıkları r_1 ve r_2 olan ve sabit ω açısal hızıyla dönen bir molekül için kütle merkezine göre toplam eylemsizlik momenti $I = \mu(r_1 + r_2)^2 = \mu r_0^2$ dir. Burada μ indirgenmiş kütlelerdir.

Bunun klasik açısal momentumu $L_r = I\omega = \mu r_0^2 \omega$ dır.

Kuantum mekaniğinde açısal momentum $r=0,1,2,3...$ olmak üzere,

$$L_r = \sqrt{r(r+1)}\hbar \quad (2.25)$$

şeklindedir. Bu iki bağıntıdan molekülün dönme enerjisi,

$$E_r = r(r+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.26)$$

olarak bulunur. Dönme hareketlerindeki enerji seviyeleri arasında moleküler geçiş frekansları $\Delta E = E_s - E_i = h\nu$ den bulunur.

Bu durumda geçiş enerjisi,

$$h\vartheta_r = \frac{\hbar^2}{2I}[r_s(r_s+1) - r_i(r_i+1)] \quad (2.27)$$

olur. $\Delta r=+1$ için soğurma geçişleri, $\Delta r=-1$ için salma geçişleri söz konusudur. Bu durumda $\Delta r=+1$ için geçiş frekansı,

$$\vartheta_r = (r+1)\frac{\hbar}{2\pi I} \quad (2.28)$$

şeklinde olur (Bransden ve Joachain, 1999).

2.8.1.2. Titreşim spektrumları

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. Bu durumda molekülün potansiyel enerjisi ;

$$U_r = \frac{1}{2}k(r - r_o)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.29)$$

olur. Sistemin Schrödinger denklemi bu potansiyele göre çözümlerse;

$$\psi_{\vartheta}(x) = N_{\vartheta} H_{\vartheta} \left(\sqrt{\frac{\mu\omega_0 x}{\hbar}} \right) e^{-\mu\omega_0 x^2 / 2\hbar} \quad (2.30)$$

şeklinde dalga fonksiyonu,

$$E_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \quad (2.31)$$

şeklinde de sistemin enerjisi bulunur. İki atomlu moleküllerin titreşim seviyeleri arasındaki geçiş enerjisi,

$$h\omega_{\vartheta} = \left(\vartheta_s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 - \left(\vartheta_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \quad (2.32)$$

şeklinde bulunur. Burada ω_{ϑ} geçiş frekansı, $\vartheta = 0, 1, 2, \dots$ şeklinde titreşim kuantum sayılarıdır. $\Delta r = \pm 1$ için geçiş frekansı $\omega_{\vartheta} = \vartheta_o = \pm \frac{\omega_o}{2\pi}$ şeklindedir. Burada (+) ışığı soğurmaya, (-) ışığı yansıtmaya karşılık gelir. $\vartheta=0$ durumundaki titreşim enerjisine sıfır noktası enerjisi denir.

İyonik bağla bağlı moleküllerde (NaCl, HCl,...) yalnız dönme, yalnız titreşim hareketleri gözlemlendiği halde kovalent bağ ile bağlı moleküllerde (H₂, N₂,...) her iki harekette birlikte görülür (Bransden ve Joachain, 1999).

2.8.1.3. Dönme ve titreşim spektrumları

Dönme ve titreşim hareketlerini birlikte yapan bir molekülün hareket enerjisi,

$$E_{\vartheta r} = (\vartheta + \frac{1}{2})\hbar\omega_o + r(r + 1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.33)$$

şeklinindedir. Bileşik enerji seviyeleri arasında geçiş enerjisi ;

$$h\nu_{\vartheta r} = (E_{\vartheta r})_s - (E_{\vartheta r})_i = (\vartheta_s - \vartheta_i)\hbar\omega_o + [r_s(r_s + 1) - r_i(r_i + 1)]\frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.34)$$

şeklinde bulunur. $\Delta\vartheta = \pm 1$ ve $\Delta r = \pm 1$ geçişleri için geçiş frekansı,

$$\nu_{\vartheta r} = \nu_o + (r + 1)\frac{\hbar^2}{2\pi I} \quad (2.35)$$

bağıntısı elde edilir (Bransden ve Joachain, 1999).

2.8.1.4. Uyarma, titreşim ve dönme spektrumları

Bir molekül uyarma ile titreşim ve dönme hareketlerini, yani her üç hareketi birlikte yapıyor olabilir. Bu durumda molekülün toplam enerjisi;

$$E_t = E_e + (\vartheta + \frac{1}{2})\hbar\omega_o + r(r+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.36)$$

şeklinde yazılır. Toplam enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde ortaya çıkan enerji değişimi ise $\Delta E_t = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ 'dir. Buradan da toplam geçiş frekansı;

$$\nu_t = \nu_e + [(\vartheta_s + \frac{1}{2})\nu_{os} - (\vartheta_i + \frac{1}{2})\nu_{oi}] + [r_s(r_s + 1)\frac{\hbar}{4\pi I_s} - r_i(r_i + 1)\frac{\hbar}{4\pi I_i}] \quad (2.37)$$

olarak bulunur. Bu bağıntı daha sade bir şekilde $\nu_t = \nu_e + \nu_\vartheta + \nu_r$ olarak da yazılabilir (Bransden ve Joachain, 1999).

2.9. Schrödinger Denklemi

Bir parçacığın toplam mekanik enerjisi $E = \frac{p^2}{2m} + U$ şeklindedir. Momentum operatörü denkleme yerine konur ve $H\Psi = E\Psi$ özdeğer-özfonksiyon eşitliğinden zamana bağımlı Schrödinger denklemi bulunur:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U(x, y, z)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.38)$$

(2.38) eşitliğinde U potansiyel enerjisi açık olarak zamana bağlı değilse,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{(x,y,z)}\right)\psi = E\psi \quad (2.39)$$

zamandan bağımsız Schrödinger denklemi yazılabilir. Parçacık ışık hızına yakın hızla hareket ederse toplam enerjisi,

$$E^2 = P^2c^2 + m_0^2c^4 \quad (2.40)$$

şeklindedir. Bu durumda parçacığın rölativistik Schrödinger denklemi,

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi = \left(\frac{m_0c}{\hbar}\right)^2\psi \quad (2.41)$$

şeklindedir. Bu çalışma sadece, (2.39) eşitliğinin çözümleriyle ilgilidir.

2.10. Anharmonik (Harmonik Olmayan) Osilatörler

Harmonik osilatörün klasik ve kuantum mekaniği yönünden incelemesi daha önce yapılmıştı. Böyle bir titreştiricinin potansiyeli, kütleler arasındaki uzaklığın dalgalanmasıyla periyodik olarak değişir (Skoog ve West, 1981).

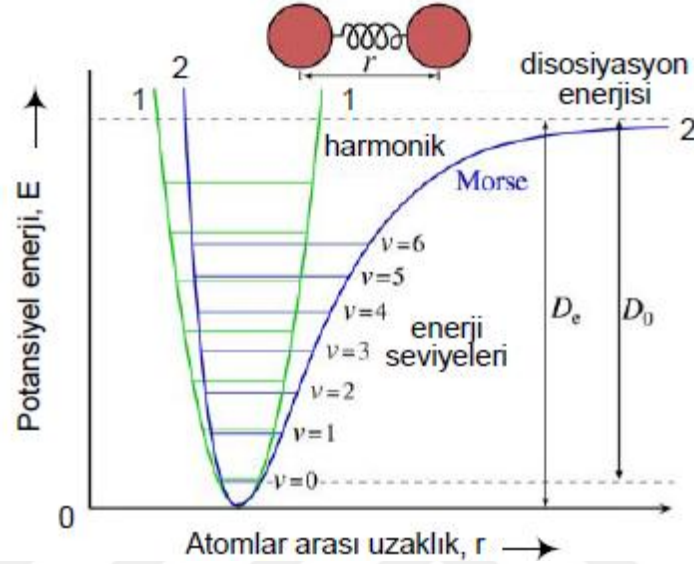
Kalitatif yönden, moleküler titreşimin bu şekilde tarifi yetersizdir. Örneğin, iki atom birbirine yaklaştırıldıkça (sıkıştırma) çekirdekler arasındaki Coulomb itmesi nedeniyle bir kuvvet oluşur ve oluşan kuvvetin yönü, bağı eski konumuna çekmek isteyen karşı kuvvetin yönü ile aynıdır; bu durumda, potansiyel enerjide harmonik modelde olduğundan daha hızlı bir yükselme beklenir. Osilasyonun diğer uç noktasında ise (gerilme), karşı kuvvette ve tabii potansiyel enerjide bir azalma olur; bunun nedeni de atomlar arasındaki uzaklığın artmasıyla, atomların disosiyasyon (ayrışma) olabileceği bir noktaya kadar gelinmesidir (Skoog ve West, 1981).

Teorik olarak kuantum mekaniğin dalga denklemleri, moleküler titreşimin doğruya çok yakın potansiyel enerji eğrilerinin çizilmesine olanak verir. Ne yazık ki bu denklemlerin matematiksel yapısı çok karmaşıktır ve her sistem için kantitatif bir uygulama yapılamaz ve denklemler ancak çok basit sistemler için çözülebilir.

Yine de eğrilerin anharmonik şekilde olması gerektiği kantitatif olarak saptanmıştır (Şekil 2.11).

Bu eğriler bağın yapısı ve atomların özelliklerine göre harmonik davranışlardan az veya çok derecelerde saparlar (Skoog ve West, 1981).

Harmonik ve anharmonik eğriler, düşük potansiyel enerjilerde benzer bir şekil alırlar.



Şekil 2.11. Anharmonik osilatör için potansiyel enerji diyagramı

Anharmoniklik iki tip sapmayı açıklar:

1. Yüksek kuantum sayılarına çıkıldıkça ΔE küçülür ve seçim kuralı tam olarak karşılanamaz; sonuçta geçişlerde $\Delta v = \pm 2$ veya $\Delta v = \pm 3$ gözlenir. Bu tip geçişler, overtone hatları olarak tanımlanan ve temel hatların yaklaşık olarak 2-3 katı olan frekanslardaki bantları oluştururlar; overtone absorpsiyonunun şiddeti çoğunlukla düşüktür ve pikler gözlenemeyebilirler (Skoog ve West, 1981).

2. Bir moleküldeki iki farklı titreşim birbirleriyle etkileşerek yeni absorpsiyon pikleri verebilirler. Yeni piklerin frekansları iki titreşimin temel frekanslarının yaklaşık olarak toplamına veya farkına eşittir; bunlara kombinasyon veya fark bantları denir ve şiddetleri çoğunlukla düşüktür. Overtone, kombinasyon ve fark bantları titreşim spektrumuna karmaşık bir görünüm verirler (Skoog ve West, 1981).

2.10.1. Titreşim şekilleri

İki atomlu ve üç atomlu basit moleküllerdeki titreşimlerin sayıları ve tipleri ile infrared absorpsiyona neden olup olmayacakları saptanabilir (Skoog ve West, 1981). Kompleks moleküller çeşitli atomlar ve değişik bağlar içerebilirler; çok sayıda titreşim oluşur ve bunların hepsinin de spektrumda bulunması halinde molekülün analizi oldukça zorlaşır (Skoog ve West, 1981).

Çok atomlu (poliatomik) bir moleküldeki olabilecek titreşimlerin sayısı aşağıdaki gibi hesaplanabilir: Bir noktanın boşlukta yerleşebilmesi için üç koordinata gereksinim vardır; N tane noktanın yerinin belirlenmesi için her birine üçer taneden toplam $3N$ koordinat gerekir. Çok atomlu bir moleküldeki atomların her birine ait her bir koordinat bir serbestlik derecesi demektir; buna göre N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ 'dir (Skoog ve West, 1981).

Bir molekülün hareketi tanımlanırken, aşağıdaki noktalar dikkate alınmalıdır (Skoog ve West, 1981):

- Tüm molekülün boşluktaki hareketi (bu, molekülün ağırlık merkezinin yer değiştirme hareketidir).
- Tüm molekülün kendi ağırlık merkezi etrafındaki dönme hareketi.
- Moleküldeki her atomun diğer atomlara göre olan hareketi (başka bir deyişle, her bir atomun kendi titreşimleri).

Doğrusal olmayan bir molekülde yer değiştirme hareketinin tanımlanması için üç koordinata gereksinim vardır ve üç serbestlik derecesi kullanılır. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için de üç serbestlik derecesi gerekir. Yani, yer değiştirme ve dönme hareketleri için toplam serbestlik derecesi sayısı 6'dır. N atomlu bir molekülün serbestlik derecesi $3N$ olduğuna göre kalan $(3N-6)$ serbestlik dereceleri atomlar arasındaki hareketlere aittir ve molekül içindeki titreşimlerin sayısını verir (Skoog ve West, 1981).

Doğrusal bir molekül özel bir durum gösterir, atomların hepsi tek ve doğru bir hat üzerinde bulunur. Böyle bir molekül bağ ekseninde dönme hareketi

yapamayacağından dönme hareketini tarif etmek için iki serbestlik derecesi yeterli olur. Böylece, doğrusal bir moleküldeki titreşimlerin sayısı $(3N-5)$ formülü ile verilir. $(3N-6)$ veya $(3N-5)$ den bulunan titreşimlerin her birine normal titreşim şekli denir (Skoog ve West, 1981).

Her normal titreşim şekli için, Morse eğrisine benzer bir potansiyel enerji ilişkisi vardır ve daha önce incelenen seçim kuralları uygulanabilir. Ayrıca, titreşimin harmonik davranışlar göstermeye başladığı düşük enerji seviyelerinde, bir titreşimin enerji seviyeleri arasındaki farklar birbirine eşit olur; böylece her titreşim için (dipolde değişiklik yapan) tek bir absorpsiyon bandı elde edilir (Skoog ve West, 1981).

Gerçek hesapla bulunan normal titreşimlerin sayısı ile gözlenen absorpsiyon piklerinin sayısı aynı olmaz; pik sayısı çoğunlukla daha az olur (Skoog ve West, 1981). Çünkü:

- Molekülün simetrik yapısı, bazı titreşimlerin dipol momentte değişiklik yapmasına olanak vermez.
- İki veya daha fazla titreşimlerin enerjileri birbirine eşit veya çok yakın olabilir.
- Absorpsiyonun şiddeti çok düşük olabilir, spektrumda band gözlenemez.
- Titreşim enerjisi cihazın ölçme sınırları dışında kalabilir.

Ayrıca, overtone, kombinasyon veya fark pikleri gibi pikler de bulunabilir (Skoog ve West, 1981).

2.10.2. Titreşimlerin kuplajı (birleşmesi)

Bir titreşimin enerjisi ve absorpsiyon pikinin dalga boyu, moleküldeki diğer titreşimlerden etkilenebilir (kuplaj). Bu tür etkileşimlerin nedenini saptamak mümkündür (Skoog ve West, 1981).

- Gerilme titreşimleri arasında kuvvetli bir kuplaj, sadece bir atomun iki titreşime birden katılması halinde olur.
- Eğilme titreşimleri arasında bir etkileşim olabilmesi için, titreşen gruplar arasında ortak bir bağ olması gerekir.

- Bir gerilme ve bir eğilme titreşimi arasında kuplaj olması için, gerilme bağının, eğilme titreşiminde değişen açının bir kenarı olması gerekir.
- Birleşen grupların enerjilerinin yaklaşık olarak birbirine eşit olması halinde etkileşim en üst düzeydedir.
- Birbirinden iki veya daha fazla bağ uzakta bulunan gruplar arasındaki etkileşim ya çok az olur veya hiç olmaz.
- Kuplaj olabilmesi için titreşimler aynı tür simetride bulunmalıdırlar (Skoog ve West, 1981).

Kuplaj etkisini açıklamak için bir karbon dioksitin IR spektrumunu inceleyelim. İki C=O bağı arasında kuplaj olmasaydı, beklenen absorpsiyon pikinin dalga sayısı, alifatik bir ketondaki C=O gerilme titreşimi için bulunan dalga sayısı ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1} = 6 \mu\text{m}$) ile aynı olurdu. Oysa karbon dioksit deneysel olarak 2330 cm^{-1} ($4.3 \mu\text{m}$) ve 667 cm^{-1} ($15 \mu\text{m}$)'de iki absorpsiyon piki verir (Skoog ve West, 1981).

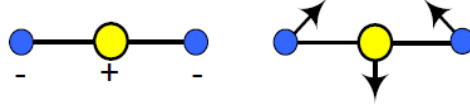
Karbon dioksit doğrusal bir moleküldür, bu nedenle dört ($3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$) normal titreşim şekli bulunmalıdır. İki gerilme titreşimi olabilir; bunlar, bağların aynı karbon atomuna (ortak) bağlı olması nedeniyle birbiriyle etkileşim içindedirler. Aşağıda görüldüğü gibi birleşen titreşimlerden biri simetrik, diğeri ise asimettiktir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.12. Gerilme titreşimleri

Simetrik titreşim dipolde değişiklik yaratmaz, çünkü iki oksijen atomunun merkez atomuna göre hareketi birbirinin aynısıdır. Bu nedenle simetrik titreşim İnfrared inaktiftir (yani infrared bölgede absorpsiyon yapmaz). Asimetrik titreşimde ise oksijenlerden biri karbon atomuna yaklaşırken diğeri uzaklaşır. Bunun sonucunda yük dağılımında periyodik olarak bir değişiklik oluşur; 2330 cm^{-1} 'deki ışın absorblanır (Skoog ve West, 1981).

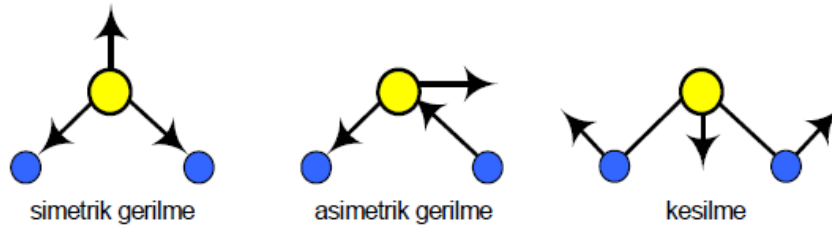
Karbon dioksitin diğer iki temel titreşimin şekli, aşağıda görülen kesilme titreşimleridir (Skoog ve West, 1981).



Şekil 2.13. CO₂ 'in kesilme titreşimleri

İki eğilme titreşimi, bağ eksenini etrafında bulunabilecek tüm düzlemlerdeki eğilme hareketlerinin, birbirine göre 90 derecelik açı yapan iki ayrı düzlem üzerinde toplanmış bileşenleridir. İki titreşimin enerjisi birbirine eşittir ve bu nedenle 667cm^{-1} de sadece bir pik elde edilir (kuantum enerji farklarının eşit olması haline, bu örnekte olduğu gibi, dejenere denir) (Skoog ve West, 1981).

Karbon dioksit spektrumunun su, kükürt dioksit veya azot oksit gibi üç atomlu ve doğrusal olmayan bir moleküle kıyaslamasını yapalım. Bu moleküllerde üç ($3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$) temel titreşim şekli bulunmalıdır, bunlar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Skoog ve West, 1981):



Şekil 2.14. Titreşim şekilleri

Merkezi atom diğer iki atom ile aynı eksen üzerinde olmadığından, simetrik gerilme titreşimi dipolde değişiklik yaratır ve böylece infrared absorpsiyon olur. Örneğin, su molekülünde simetrik gerilme titreşim piki 3650 cm^{-1} ($2.74\ \mu\text{m}$)'de, asimetric gerilme titreşim piki 3760 cm^{-1} ($2.66\ \mu\text{m}$)'de çıkar. Doğrusal olmayan böyle bir molekül için kesilme titreşimini gösteren sadece bir bileşen vardır; çünkü molekülün bulunduğu düzlemdaki hareket bir serbestlik derecesini belirler. Su için eğilme titreşimi 1595 cm^{-1} ($6.27\ \mu\text{m}$)'de absorpsiyona neden olur (Skoog ve West, 1981).

Doğrusal ve doğrusal olmayan üç atomlu moleküllerin davranışlarındaki farklılık (birincide iki, ikincide üç absorpsiyon bandı), İnfrared absorpsiyon spektroskopisinin bazı hallerde molekülün şekli hakkında da bilgi verebildiğini gösterir (Skoog ve West, 1981).

Titreşimlerin kuplajı ortak bir olaydır; bu nedenle bir organik fonksiyonel grubun absorpsiyon pikinin bulunacağı yer (dalga sayısı veya dalga boyu) kesin olarak saptanamaz (Skoog ve West, 1981).

Örneğin, metanolün C=O gerilme titreşim bandı $1034 \text{ cm}^{-1}(9.67\mu\text{m})$ 'de, etanolünki $1053 \text{ cm}^{-1}(9.50 \mu\text{m})$ 'de, metiletilkarbinolün ise $1105 \text{ cm}^{-1}(9.05\mu\text{m})$ 'dedir. Bu farklılıklar, C-O gerilmesinin komşu C-C veya C-H titreşimleri ile kuplajından kaynaklanır (Skoog ve West, 1981).

Bağlar arasındaki etkileşim, bir bileşikte bulunan fonksiyonel grupların tanımında kararsızlık ve hatalara neden olabilir. Bunun için özel bileşiklerin tanımında önceden hazırlanmış standart infrared absorpsiyon spektrumlarından yararlanılır (Skoog ve West, 1981).

2.11. Harmonik Osilatörün Schrödinger Denklemi

Hemen hemen her sistem dengeye yaklaşırken harmonik osilatör gibi davranır. D_0 atomik moleküller için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.42)$$

şeklinindedir. Burada amaç molekülün özdeğer (E_n) ve özfonksiyonlarını ($\psi_n(x)$) bulmaktır. Buna göre denklem yeniden yazılırsa;

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = 0 \quad (2.43)$$

olarak bulunur.

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}h\vartheta \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ veya } \vartheta = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\right) \quad (2.44)$$

Dalga fonksiyonu için normalizasyona gerek vardır.

$$\psi(x) = Nf(x) = Ne^{-ax^2/2} \quad (2.45)$$

Burada N, normalizasyon sabitidir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} = 1 \Rightarrow N = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \quad (2.46)$$

olur.

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2/2} \quad (2.47)$$

olarak bulunur.

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2/2} \quad E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (2.48)$$

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha^{1/2} x) e^{-ax^2/2} \quad E_1 = \frac{3}{2} h\nu \quad (2.49)$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (4\alpha x^2 - 2) e^{-ax^2/2} \quad E_2 = \frac{5}{2} h\nu \quad (2.50)$$

$$\psi_3(x) = \frac{1}{\sqrt{48}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (8\alpha^{3/2} x^3 - 12\alpha^{1/2} x) e^{-ax^2/2} \quad E_3 = \frac{7}{2} h\nu \quad (2.51)$$

:

$\alpha = \left(\frac{km}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ olur. Genel bağıntı ise;

$$\psi_n(x) = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-ax^2/2}; n=0,1,2,3,\dots \quad (2.52)$$

şeklindedir. Burada H_n , Hermite polinomlarıdır.

2.12. Anharmonik Osilatör ve Morse Potansiyeli

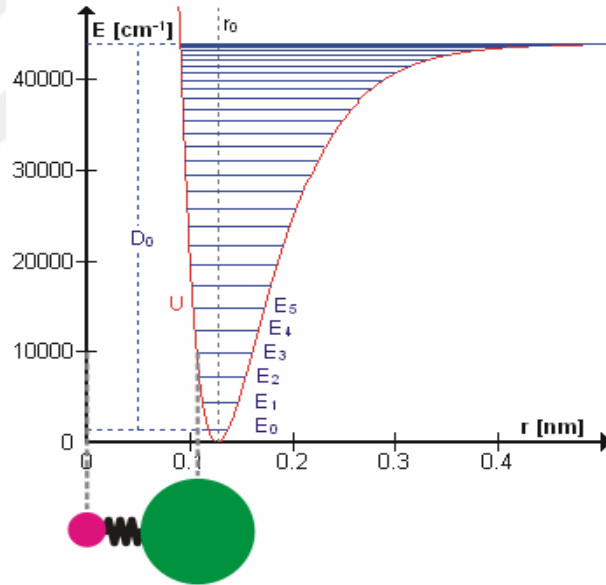
Molekülün elektronik enerji seviyeleri yanında başka enerji seviyeleri de vardır. Örneğin bir moleküldeki atomlar veya atom grupları, birbirlerine göre yerlerini periyodik olarak değiştirirler. Molekülün yaptığı bu hareketlere titreşim hareketleri denir. Bundan dolayı, molekülün titreşim enerjisi seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki geçişler incelenmelidir.

Buraya kadar gerçek bir molekülün harmonik osilatör gibi titreştiği düşünölmüş ve işlemlerimiz ona göre yapılmıştı. Bu bölümde ise bir molekülün gerçekten harmonik osilatör gibi titreşip titreşmediği incelenecektir.

Teoriye göre; harmonik osilatör gibi titreştiğini kabul edilen M dipol momentine sahip olan iki atomlu bir molekülün bir titreşim geçişine radyasyonla etkileşerek (soğurma) uğrayabilmesi için bir vektör olan,

$$R_{nm} = \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \chi \psi_n dx \quad (2.53)$$

geçiş momentinin sıfır olmaması gerekir. Burada ψ harmonik osilatörün dalga fonksiyonudur. μ molekülün elektrik dipol momenti olup bunun R'ye göre $(d\mu/dR)$ türevinin R_e denge uzaklığındaki değeri de $(d\mu/dR)_{R_e}$ 'dir.



Şekil 2.15. Anharmonik osilatörün Morse potansiyeli

R_e (denge uzaklığı) : İki atomlu bir molekülde etkin olan kuvvetler itme ve çekme kuvvetleridir. Bütün bu kuvvetler birbirini dengelediğinde atomlar arası uzaklık belirli bir değer alır. Bu mesafeye denge uzaklığı denir ve R_e ile gösterilir.

Görölüyor ki molekülün n kuantum halinden, m kuantum haline geçebilmesi için, hem bu türev hem de integralin sıfır olmaması gerekir. (n ve m osilatörün kuantum

sayıları olup molekül halinde bunlar V_1 ve V_2 demektir.) İntegralin sıfır olmaması için $\Delta n = m - n = \pm 1$ olduğu görülebilir. Molekül halinde (harmonik Osilatör yaklaştırması hali) bu seçim kuralı $\Delta V = \pm 1$ olur.

Bu ifadeye göre iki atomlu bir molekülün harmonik osilatör gibi titreştiğini düşünülürse molekül $h\omega_0$ kuantumunu soğurabilir veya yayımlanabilir.

Eğer bütün moleküller tam bir harmonik osilatör gibi hareket etseydi gerek soğurma ve gerek emisyon (yayma) halinde, frekansı ω_0 olan tek bir çizgi oluşurdu. Çünkü molekül, sadece $h\omega_0$ fotonunu soğurur veya yayımlardı. Bu da seçim kuralından ileri gelir. Eğer, harmonik osilatör hakkında teori,

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \dots$$

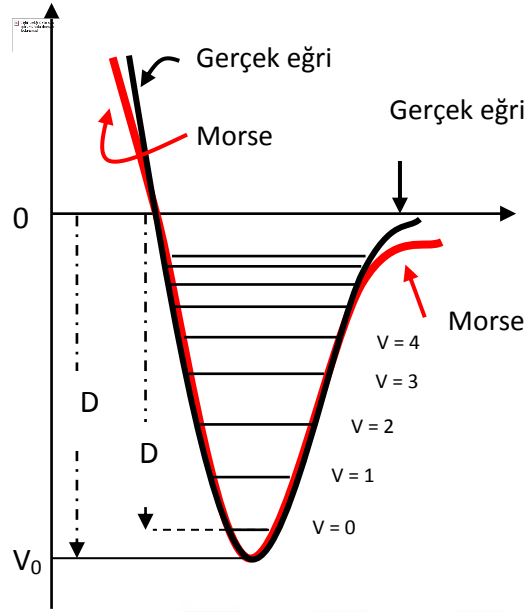
ifadesini verseydi frekansları $\omega_0, 2\omega_0$ olan çizgiler oluşurdu.

İki atomlu bir molekül için daha yüksek titreşim halleri göz önüne alınırsa daha önceden harmonik osilatör gibi titreştiğini düşünülen bir molekülün kuantum mekaniğine göre titreşim enerjisi,

$$E_V = (V \pm \frac{1}{2}) h \omega_0 \quad (2.54)$$

olarak bulunur.

İki atomlu bir molekülün daha yüksek titreşim halleri bu formüle uymaz. Çünkü enerji düzeyleri arttıkça, molekülün potansiyel enerjisine ait parabolik yaklaşıklık daha az doğru olur; yani molekülün potansiyel enerjisi bu yaklaşıklıktan uzaklaşır; başka deyişle, gerçek bir molekül tam bir harmonik osilatör gibi davranmaz. Bu sebepten gerçek moleküllere anharmonik (harmonik olmayan) osilatör denir.



Şekil 2.16. Gerçek bir molekülün potansiyel enerji – bağ uzunluğu grafiği

Moleküllerin her ne kadar potansiyel enerji eğrilerinin tam matematik ifadeleri bilinmiyorsa da verilen aşağıdaki potansiyel, gerçek değere uyumludur:

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-a(R - R_e)} \right]^2 \quad (2.55)$$

Burada $V(R)$ Morse potansiyeli, D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle ait bir sabit, R_e denge uzaklığı, R bağ uzunluğudur. Yukarıdaki grafik Morse eğrisinin (potansiyelinin) gerçek potansiyel eğriye ne derece uyduğunu göstermektedir.

D_0 'a kimyasal ayrışma enerjisi denir ve en alçak kuantum halinde bulunan bir molekülü kendisini oluşturan atomlara ayırmak için verilmesi gereken minimum enerjidir. $R = \infty$ 'a karşılık gelir.

$D_0 = D_e - E_0$ 'dır. E_0 , sıfır noktası enerjisidir. Hareketin durduğu enerji seviyesi olarak bilinse de yine de çok az da olsa bir titreşim hareketi mevcuttur. Ancak bu hareket mikro mertebesinde olduğundan ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

Eğer Schrödinger denkleminde Morse potansiyeli kullanılırsa, denklem çözüldüğünde enerjinin;

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 A \quad (2.56)$$

olduğu görülür.

Burada A , molekülün cinsine bağlı bir sabittir. (İfade de aslında ikisi J dönme kuantumu sayısına, biri de hem V ve hem de J 'ye bağlı üç terim daha vardır.) (2.56) ifadesinde ikinci terimde $(V + \frac{1}{2})^2$ çarpımı, ν arttıkça ilk terimdeki $(V + \frac{1}{2})$ 'den daha çok artacağından, (-) işareti yüzünden, ardarda enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı gittikçe azalır. Bu V - R grafiğinden de anlaşılmaktadır. Halbuki harmonik osilatörde durum böyle değildir. Harmonik osilatörler için art arda gelen iki enerji seviyesi arasındaki fark sabit olup hf kadardır. Anharmonik osilatör halinde seçim kuralı;

$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ şeklindedir.

Fakat $\Delta V = \pm 1$ 'e karşılık gelen geçişler, diğer geçişlerden çok daha muhtemeldir. (çizgi şiddetleri daha fazla) $V = 0 \rightarrow V = 1$ geçişi halinde en şiddetli çizgi meydana gelir. Boltzman dağılım formülü,

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{-\Delta E/kT} \quad (2.57)$$

şeklindedir.

Bu formülü titreşim hareketlerine uyarlamak için ΔE , $\nu = 0$ ve $\nu = 1$ seviyeleri arasındaki enerji farkı olmalıdır. $E_1 - E_0 = \Delta E$ 'dir. Burada N_m uyarılmış haldeki molekül sayısıdır. $V = 1$ 'e karşılık gelmektedir. N_n temel haldeki molekül sayısıdır.

$V = 0$ 'a karşılık gelmektedir. $\Delta E/kT = x$ diyelim. Oda sıcaklığında T pek büyük değildir; ΔE ' de pek küçük olmadığından x pek küçük sayılmaz. (örneğin HCl molekülü için x oda sıcaklığında yaklaşık olarak 6 civarındadır.) x büyükse $e^{-x} = 1/e^x$ küçük olacaktır. Eşitliğin sağ tarafı küçük bir değerse bu sol tarafının da yani N_m/N_n oranında küçük olması anlamına gelir. N_m/N_n oranı küçükse temel haldeki molekül sayısı (N_n), uyarılmış haldeki molekül sayısına (N_m) göre daha fazladır. O halde pratik açıdan bütün moleküller $V=0$ halinde (sıfır noktası enerjisi) bulunacaktır. Mademki temel haldeki molekül sayısı fazladır, bu geçişten meydana gelecek çizginin şiddeti de fazla olur.

2.13. Yaklaşım Yöntemleri

Atomik ya da moleküler bir yapının tam olarak çözülebilmesi, ilgili yapıya ait Schrödinger denkleminin çözülebilmesi ile mümkündür. Çoğu durumda Schrödinger denklemini tam olarak çözmek matematiksel olarak mümkün değildir. Böyle durumlarda iki yol izlenebilir. Birincisi sistem üzerindeki lineer olmayan etkileşimler ihmal edilerek Schrödinger denklemi basitleştirilir ve klasik yöntemlerle çözüm bulunur. Ancak burada genellikle deneysel değerlerden uzak çözümler kabaca hesaplanabilir. İkincisi lineer olmayan terimler hesaba katılır. Bu durumda denklem çoğu zaman klasik yöntemlerle çözülemez. Bu tür denklemleri çözebilmek için çok sayıda metot geliştirilmiştir. Varyasyon metodu, WKB metodu, nümerik metodlar (özellikle bilgisayarların gelişmesiyle nümerik metodlar da gelişmektedir.), pertürbasyon metodu bunlardan sadece birkaçıdır (Greiner, 1993).

Bu bölümde Schrödinger denkleminin çözümlerine ulaşabilmek için kullanılan bazı yaklaşım metodlarının yapısı, işlevi ve önemi üzerinde durulmuştur (Buhur, 2008).

2.13.1. Varyasyon metodu

Zamandan bağımsız bir H hamiltoniyenin bağlı durum enerjilerini ve dalga fonksiyonlarını elde etmek için kullanılan çok yararlı olan bir yaklaşım metodudur (Bransden ve Joachain, 1999). Hamiltoniyenin özdeğerleri E_n ile ve buna karşılık gelen ortonormal özfonksiyonları ψ_n ile gösterildiğinde ve H in en az bir kesikli özdeğere sahip olduğu varsayıldığında ϕ keyfi normalize edilebilen bir fonksiyon olduğunda $E[\phi]$ fonksiyonu;

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.58)$$

şeklinde olsun. Buradaki integrasyon sistemin tüm koordinatları üzerindedir. Eğer ϕ fonksiyonu H 'in tam doğru özfonksiyonları ψ_n den biri ile özdeş ise, $E[\phi]$ bu fonksiyona karşılık gelen tam E_n özdeğerine özdeştir. Eğer ϕ ve ψ_n küçük $\delta \phi$ değişimi kadar farklı iseler;

$$\phi = \psi + \delta \phi \quad (2.59)$$

$E[\phi]$ 'nin buna karşılık gelen birinci mertebe değişimi, $\delta E=0$ olur ve H 'in özfonksiyonları, $\delta E=0$ varyasyon denkleminin çözümü olurlar (Landau ve Lifchitz, 1997). Bu ifadenin ispatı Eş.2.58'den;

$$\delta E \int \phi^* \phi d\tau = E \int \delta \phi^* \phi d\tau + E \int \phi^* \delta \phi d\tau = \int \delta \phi^* H \phi d\tau + \int \phi^* H \delta \phi d\tau$$

$$\int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau + \int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \quad (2.60)$$

$\delta \phi$ ve $\delta \phi^*$ değişimleri bağımsız olmalarına rağmen böyle ifade edilebilirler. Bu denklemdaki bağımsız terimler sıfıra eşit alınabilir. Bunun nasıl geldiğini görmek için $\delta \phi$ değişimi $i\delta \phi$ ile değiştirilirse;

$$-i \int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau + i \int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \quad (2.61)$$

elde edilir. Eş. 2.60 ve Eş. 2.61 birleştirildiğinde;

$$\int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau = 0 \quad (2.62)$$

$$\int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \quad (2.63)$$

olduğu görülür. H 'in hermityen olduğu gerçeği kullanılırsa;

$$(H - E[\phi])\phi = 0 \quad (2.64)$$

elde edilir. Bu ifadenin Schrödinger denkleminde özdeş olduğu görülmektedir. Buna göre Eş. 2.58'in kararlı olduğu herhangi bir $\phi = \psi_n$ fonksiyonu H 'in $E_n \equiv E[\psi_n]$ özdeğerine karşılık gelen özfonksiyonudur. Bunun karşıtı olarak eğer ψ_n , H 'in özfonksiyonu ise buna karşılık gelen enerji,

$$E_n \equiv E[\psi_n] \quad (2.65)$$

kararlı olur. Çünkü ψ_n Eş. 2.52'yi sağlar. ϕ ve ψ_n , $\delta \phi$ kadar farklı iseler $\delta E=0$ varyasyon ilkesi $E[\phi]$ ile gerçek özdeğer E_n arasındaki farkın en büyük teriminin $\delta \phi$ 'ye göre karesel olduğunu belirtir. Sonuçta Eş. 2.58 hesaplandığında yaklaşık enerjideki hatalar $\delta \phi$ 'ye göre ikinci mertebededir. Eş. 2.58 ϕ 'nin fazından ve normalizasyonundan bağımsızdır. Özellikle $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ koşulu altında $\langle \phi | H | \phi \rangle$ fonksiyonu değiştirilerek elde edilebilir (Bransden ve Joachain, 1999). Bu ifade şöyle gösterilebilir;

$$\delta \int \phi^* H \phi d\tau = 0 \quad (2.66)$$

$$\int \phi^* \phi d\tau = 1 \quad (2.67)$$

$\langle \phi | \phi \rangle = 1$ şartı ile değişim denklemleri;

$$\delta \left| \int \phi^* H \phi d\tau - E \int \phi^* \phi d\tau \right| = 0 \quad (2.68)$$

veya

$$\int \delta \phi^* (H - E) \phi d\tau + \int \phi^* (H - E) \delta \phi d\tau = 0 \quad (2.69)$$

şeklinde olur. Eş. 2.58'in başka bir önemli özelliği bunun tam taban durumu enerjisi E_o 'ın üst sınırı olmasıdır. Bu sonucu ispatlamak için keyfi normalize edilebilen fonksiyonu ϕ fonksiyonuna H 'in ortonormal özfonksiyonları ψ_n tam takımı cinsinden alındığında;

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (2.70)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade Eş. 2.58'de yerleştirilirse;

$$E[\phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.71)$$

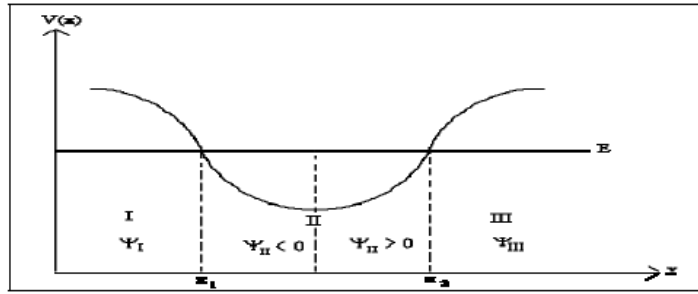
bulunur. Bu denklemden en düşük enerji değeri E_o çıkarılırsa;

$$E[\phi] - E_o = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_o)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.72)$$

bulunur. Bu ifadede $E_n \geq E_o$ olduğu için denklemin sağ tarafı pozitifdir. Buna göre; $E_o \leq E[\phi]$ olur. $E[\phi]$ ifadesi bir üst sınır (taban durumu enerjisi için minimum ilkesi) verir. Eş. 2.72'nin özelliği E_o 'ın yaklaşık hesabı için Rayleigh-Ritz değiştirme yönteminin temelini oluşturmasıdır. Bu yöntem belli sayıda, değiştirilen değişkenlere bağlı olan ϕ deneme fonksiyonlarını kullanarak $E[\phi]$ büyüklüğünü değerlendirmek ve sonra ϕ 'nin seçilen biçimi ile E_o 'ın izin verilen en iyi yaklaşık değerini elde etmek için bu değişkenlere göre $E[\phi]$ 'yi minimum hale getirmekten ibarettir (Buhur, 2008).

2.13.2. WKB (Wentzel, Kramers ve Brillouin) metodu

Kuantum mekaniği problemlerini çözmek için klasik ifadelerle düzeltmeler getiren yarıklasik bir yaklaşım olarak bilinen WKB metodunda, uzayın belli bir bölgesinde Schrödinger denklemi ile bu denklemin klasik limiti yer değiştirmiştir (Buhur, 2008).



Şekil 2.17. Potansiyelin konuma göre değişimi

x_1 ve x_2 dönüm noktaları olmak üzere; $x_1 - x_2$ aralığında hareket eden bir parçacık olsun (Şekil 2.17). Parçacık bu aralıkta bir salınım hareketi yapar. Buraya Kuantum mekanişsel olarak bakıldığında tünelleme vardır. Klasik olarak bakılırsa tünelleme olayı olmadığından dolayı $V(x) > E$ olan bölgelerde parçacık yasaktır. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{p^2(x)}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (2.73)$$

şeklinde yazılır. Burada $p^2(x) = (2m(E - V(x)))$ şeklinde ifade edilir. Yarıklasik sistemlerde kullanılan WKB yaklaşım metodunda potansiyel λ parametresinde bir bölgede hemen hemen sabit kalır (Gottfried ve Yan, 2004). Başka bir deyişle;

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| = \left| \frac{m\hbar}{p^3} \frac{d\vartheta}{dx} \right| \quad (2.74)$$

olmalıdır. Bu ifadeden WKB metodunun uygulanabilirlik şartının;

$$\frac{1}{2} \left| \lambda \frac{d\vartheta(x)}{dx} \right| \ll \frac{|p(x)|^2}{2m} \quad (2.75)$$

olduğu görülmektedir. Bu eşitsizlikten, WKB yaklaşımı için gerekli olan şartın büyük momentum ve yavaş değişen bir potansiyel olduğu görülmektedir. Bundan dolayı $\psi(x)$ dalga fonksiyonunun formu;

$$\psi(x) = A. \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right) \quad (2.76)$$

şeklinde serbest çözümün formuna benzer. Bu ifade Eş. 2.75'te yerine yazılırsa;

$$-i\hbar S''(x) + S'(x)^2 = 2m(E - \vartheta(x)) \quad (2.77)$$

ifadesi bulunur. Burada $2m(E - \vartheta(x)) = p^2(x)$ dir. Başka bir deyişle WKB yaklaşımı Eş. 2.77'nin kararlı durum dalga fonksiyonunu belirleyen $S(x)$ fonksiyonu için yaklaşık bir çözüm metodudur. Bu yüzden denklemin çözümü için $S(x)$, \hbar 'in kuvvetleri cinsinden seriye açılır;

$$S(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hbar^k}{k!} S_k(x) \quad (2.78)$$

buna göre $S(x)$ fonksiyonunun açılımı;

$$S(x) = \pm \hbar \int k(x) dx + \frac{i\hbar}{2} \ln(\hbar k(x)) + \dots \quad (2.79)$$

şeklinde olur. Bu ifade Eş. 2.76'da yerine yazılırsa;

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \left(\pm \hbar \int k(x) dx + \frac{i\hbar}{2} \ln(\hbar k(x)) + \dots\right)\right) \quad (2.80)$$

elde edilir. Buradan;

$$\psi(x) = \frac{A}{k^{1/2}} \exp(i \int k(x) dx) + \frac{B}{k^{1/2}} \exp(-i \int k(x) dx) \quad (2.81)$$

şeklinde serbest parçacık formuna benzer. Burada dalga fonksiyonu süreklidir. Burada $x_1, x_2; E = \vartheta(x)$ 'in kökleridir ve aynı zamanda klasik dönüm noktalarıdır. $\vartheta(x)$, x civarında seriye açılarak, Eş. 2.81'de yerine yazılırsa;

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - y\psi = 0 \quad (2.82)$$

denklemini elde edilir. Burada ,

$$F_1 = -\frac{d\vartheta_x}{dx} \Big|_{x_1} (x - x_1) \quad (2.83)$$

şeklindedir ve

$$y = -\left(\frac{2mF_1}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x - x_1) \quad (2.84)$$

dönüşümü yapılmıştır. $y \rightarrow \infty$ ya da $x \rightarrow -\infty$ asimptotik olan çözümleri verir. Aynı şekilde ϑ_x , x_2 civarında seriye açılarak;

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - y\psi = 0 \quad (2.85)$$

denklemini elde edilir. Burada ,

$$F_2 = -\frac{d\vartheta_x}{dx} \Big|_{x_2} (x - x_1) \quad (2.86)$$

şeklindedir ve $y = -\left(\frac{2mF_2}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x - x_1)$ dönüşümü yapılmıştır. $y \rightarrow \infty$ ya da $x \rightarrow \infty$ asimptotik olan çözümleri verir. Eş. 2.85 ve Eş. 2.86 Airy diferansiyel denklemleri olarak bilinir. Bu denklemlerin çözümleri Airy fonksiyonudur. Buna göre bu denklemlerin çözümleri;

$$A_i(y) \cong \frac{1}{2\sqrt{x}y^{1/4}} \exp\left(\frac{-2}{3}\right)y > 0$$

$$A_i(y) \cong \frac{1}{\sqrt{x}(-y)^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}(-y)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right)y < 0$$

olur. x_1 'den sola doğru çok uzağa gidilirse dalga fonksiyonu;

$$\psi_1(x) = \frac{1}{k^{1/2}} \exp\left(\int_{x_1}^x k(x)dx\right) \quad (2.87)$$

x_2 'den sağa doğru çok uzağa gidilirse dalga fonksiyonu;

$$\psi_3(x) = \frac{A}{k^{1/2}} \exp\left(-\int_{x_1}^x k(x)dx\right) \quad (2.88)$$

Ara bölgede iken;

$$\psi_2^<(x) = \frac{B}{k^{1/2}} \sin\left(\int_{x_1}^x k(x)dx + \delta\right) \quad (2.89)$$

$$\psi_2^>(x) = \frac{C}{k^{1/2}} \sin\left(\int_x^{x_2} k(x)dx + \delta\right) \quad (2.90)$$

δ : Faz farkı şeklinde bulunur. Eş. 2.87 ve Eş. 2.88 ile Eş. 2.89 ve Eş. 2.90 kıyaslanırsa;

$$\psi_2^<(x) = \frac{2}{k^{1/2}} \sin\left(\int_{x_1}^x k(x)dx + \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.91)$$

$$\psi_2^>(x) = \frac{2A}{k^{1/2}} \sin\left(\int_x^{x_2} k(x)dx + \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.92)$$

ifadeleri bulunur. İkinci bölgede $\psi_2^<(x)$ ile $\psi_2^>(x)$ ortada bir yerde birbirine eşit olmalıdır. Bu ifadeden;

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x)d(x) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\pi \quad (2.93)$$

$$\oint p(x)d(x) = 2\hbar\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.94)$$

şeklinde Bohr-Sommerfield kuantumlanma koşulu elde edilir. Bu durumdan hareketle yarıklasik sistemlerde bağlı durumların E_n enerjileri hesaplanır (Krieger ve ark., 1967; Gottfried ve Yan, 2004). Dolayısıyla WKB metodu yarıklasik bir yöntem olarak değerlendirilir (Buhur, 2008).

2.13.3. Pertürbasyon metodu

Pertürbasyon teorisi, küçük değişimler teorisidir. Pertürbasyonlar bir elektromagnetik alan tarafından dışarıdan verilebilir. Pertürbasyon teorisinde pertürbe olmamış hamiltoniyenin enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları tam olarak bilindiği varsayılır. Bu hamiltoniyen bir ek terim ile pertürbe edilerek az da olsa değiştirilir. Bu değişim ile yeni enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları elde edilir. Bu teorinin en geniş uygulama alanı atom fiziği ve parçacık fiziğinde bulunur (Landau ve Lifchitz, 1997). Atomların enerji seviyeleri kuantumlu bölge,sürekli bölge olmak üzere iki biçimde ele alınır. Bu nedenle pertürbasyon ;

1. Bağımlı durumların pertürbasyonu
2. Sürekli bölge pertürbasyonu (saçılma teorisi)

olmak üzere iki bölümde ele alınır. Bağımlı durumların pertürbasyonu da zamandan bağımsız ve zamana bağımlı olmak üzere iki başlık altında toplanır. Pertürbasyon teorisinde; pertürbe olmamış hamiltoniyen $H^{(0)}$ ile pertürbasyon hamiltoniyeni $H^{(1)}$ arasında $H^{(1)} \ll H^{(0)}$ ilişkisi vardır (Buhur, 2008).

2.13.3.1. Dejenere olmayan ve durağan bir seviyenin zamandan bağımsız pertürbasyonu

Bu konu literatürde Rayleigh-Schrödinger pertürbasyonu olarak bilinmektedir. Burada dejenere olmayan bir enerji seviyesinin zamandan bağımsız pertürbasyon operatörü etkisi ile değerindeki değişimler ve aynı zamanda dalga fonksiyonundaki değişimler incelenmektedir (Buhur, 2008). Bir sistemin toplam Hamiltoniyeni;

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} = H^{(0)} + \lambda H' \quad (2.95)$$

olup bunun çözümleri için;

$$E_n = E_n^0 + \Delta E_n, \quad (2.96)$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \Delta \psi_n \quad (2.97)$$

denklemleri yazılabilir. Burada λ , $0 \leq \lambda \leq 1$ aralığında düzeltme parametresi denen bir sabittir. ΔE_n enerjide, $\Delta \psi_n$ dalga fonksiyonunda pertürbasyon teriminin etkisi ile oluşan değişiklikleri ifade eder. Pertürbe olmuş operatörün herhangi bir ψ_n özfonksiyonu, pertürbe olmamış fonksiyonlar cinsinden;

$$\psi_n = \sum_{k=1}^{\infty} a_{nk} \psi_k^{(0)} \quad (2.98)$$

olarak yazılır. Burada a_{nk} , k'inci pertürbe olmamış dalga fonksiyonunun, pertürbe olmuş n'inci fonksiyona katkısını belirtir. $\lambda \rightarrow 0$ iken pertürbe olmuş ve olmamış kavramlar arasında;

$$H \xrightarrow{(\lambda \rightarrow 0)} H^{(0)}$$

$$E_n \xrightarrow{(\lambda \rightarrow 0)} E_n^{(0)}$$

$$\psi_n \xrightarrow{(\lambda \rightarrow 0)} \psi_n^{(0)}$$

$$a_{nk} \xrightarrow{(\lambda \rightarrow 0)} \delta_{nk}$$

şeklinde bir karşılık gelme vardır. Bu sebeple ψ_n dalga fonksiyonu ve E_n pertürbe olmuş enerji $\lambda = 0$ civarında;

$$\psi_n = \varphi_n^{(0)} \lambda^0 + \varphi_n^{(1)} \lambda^1 + \varphi_n^{(2)} \lambda^2 + \dots \quad (2.99)$$

$$E_n = A_n^{(0)} \lambda^0 + A_n^{(1)} \lambda^1 + A_n^{(2)} \lambda^2 + \dots \quad (2.100)$$

şeklinde Taylor serisine açılabilir. Eş. 2.95, Eş. 2.99 ve Eş. 2.100 ifadeleri; $H\psi = E\psi$ ifadesinde kullanılarak;

$$\lambda^0 \text{ için : } H^{(0)}\psi_n^{(0)} = A_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.101)$$

$$\lambda^1 \text{ için : } H^{(0)}\psi_n^{(1)} + H'\psi_n^{(0)} = A_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + A_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \quad (2.102)$$

$$\lambda^2 \text{ için : } H^{(0)}\psi_n^{(2)} + H'\psi_n^{(1)} = A_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + A_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + A_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \quad (2.103)$$

eşitlikleri elde edilir (Landau ve Lifchitz, 1997). Burada λ^0 sıfırıncı mertebe, λ^1 birinci mertebe, λ^2 ikinci mertebe düzeltme terimleridir. Bu ifadeler kullanılarak $\delta_{kn} = \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle$ olmak üzere birinci mertebeden yaklaşım durumunda;

$$a_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} a_{nk}^{(1)} + A_n^{(1)} \delta_{kn} \quad (2.104)$$

ifadesi elde edilir. Burada $k = n$ iken;

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.105)$$

olur. $E_n^{(1)}$, herhangi bir n . seviyeye pertürbasyondan gelen 1. mertebe düzeltme terimidir. Pertürbe edilmiş enerji;

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.106)$$

şeklinde bulunur. $k \neq n$ iken k .pertürbe olmuş dalga fonksiyonuna katkısı;

$$a_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.107)$$

şeklinindedir. Bu durumda birinci mertebeden pertürbe olmuş n . dalga fonksiyonu;

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (2.108)$$

şeklindedir. İkinci mertebeden yaklaşım durumunda enerji ve dalga fonksiyonlarına ikinci mertebeden yaklaşım ek terimleri gelir. Pertürbe edilmiş enerji;

$$E_n \cong E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (2.109)$$

şeklindedir. Dalga fonksiyonu ise;

$$\psi_n \cong \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \sum_{k \neq n} \left\{ \left[\sum_{m \neq n} \frac{H_{km}^{(1)} H_{mn}^{(1)}}{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \psi_k^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|H_{kn}^{(1)}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \quad (2.110)$$

şeklinde olur (Landau ve Lifchitz, 1997).

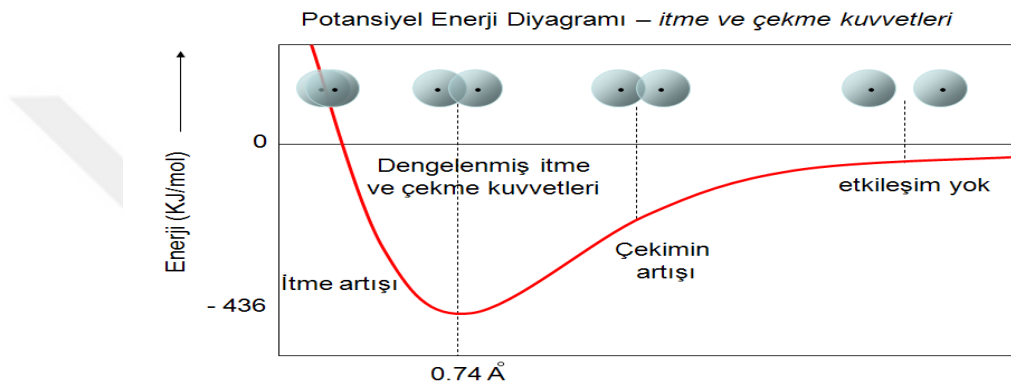
Bu çalışmada pertürbasyon metodu üzerinde durulmaktadır. Bu metot, atomik ya da moleküler bir sistem üzerine etki eden küçük bir dış etkinin (örneğin zayıf bir elektrik ya da manyetik alan), sistemin enerji düzeylerini ve dalga fonksiyonlarını nasıl etkilediğini anlamada güçlü bir metottur. Dış etkiler zamanla değişkenlik gösteriyorsa, zamana bağlı pertürbasyon metodu kullanılmaktadır. Eğer bir enerji düzeyine birden fazla durum karşılık geliyorsa (örneğin aynı enerji düzeyinde iki elektron varsa), sistemin dejenere (yozlaşmış) olduğu söylenir ve dejenere durumlar için pertürbasyon metodu uygulanır.

Pertürbasyon metodunun uygulanmasında çoğu zaman 2. ve 3.mertebe enerji düzeltmelerinin hesabında güçlüklerle karşılaşılır. Böyle durumlarda Dalgarno-Lewis (Dalgarno ve Lewis, 1956) metodu kullanılmaktadır. Son yıllarda, simetrileri de göz önüne alarak pertürbasyon metotlarında yeni hesaplamalar yapılmaktadır (Balantekin ve Malkus, 2010).

Bu çalışmada, dejenere olmayan durumlarda zamandan bağımsız pertürbasyon metodu üzerinde durulmaktadır. Ayrıca, 2.mertebe enerji düzeltme terimini hesaplamak için Dalgarno-Lewis metodu ile ilgili bir örnek sunulmaktadır.

2.14. İki Atomlu (diatomik) Moleküllerin Titreşimi

Moleküller genel olarak dönme, titreşim ve öteleme hareketi yaparlar. Normal koşullarda dönme ve titreşim hareketleri birbirinden bağımsız kabul edilebilir. İki atomlu bir molekül, atomları birleştiren doğruyu üzerinde bir r_0 denge noktası etrafında titreşim hareketi yapar. Bu titreşimi açıklayan potansiyel fonksiyonuna $V(r)$ diyelim. $r = r_0$ denge noktasında $V_{(0)} = -D$ disosiyasyon (ayrışma) enerjisidir. Şekil 2.18'de $V(r)$ potansiyeli gösterilmektedir.



Şekil 2.18. İki atomlu molekülün harmonik potansiyeli

$V(r)$ potansiyelini $r = r_0$ noktası civarında Taylor serisine açalım:

$$V(r) = -D + \frac{1}{1!}(r - r_0) \left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{1}{2!}(r - r_0)^2 \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \dots$$

Şekil 2.18'den $\left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$ olduğu görülmektedir. Ayrıca, $\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} = k$ dersek,

$$V(r) = -D + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \dots \quad (2.111)$$

yazılabilir.

(2.111) eşitliğinde birinci terim ayrışma enerjisi, ikinci terim harmonik potansiyel, üçüncü ve daha sonraki terimler harmonik olmayan terimlerdir. Çok düşük sıcaklıklarda molekül $r=r_0$ noktasının hemen yakınında titreşim yapacağından sadece harmonik terimi almak yeterli olacaktır. Sıcaklık arttıkça harmonik olmayan terimler

etkin olmaya başlar. Tüm durumlar için iki atomlu molekülü en iyi temsil eden potansiyel, Morse potansiyelidir:

$$V_{(r)} = D[e^{-2bx} - 2e^{-bx}] \quad (2.112)$$

Burada $x = \frac{r-r_0}{r_0}$ ve b deneysel bir parametredir (Flügge, 1974).

Atomik ya da moleküler bir sistemin tüm durumlarının (enerji, geçiş olasılıkları, vb.) incelenmesi,

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0 \quad (2.113)$$

Schrödinger denkleminin çözülmesi ile mümkündür. Burada

$\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ sistemin durumunu temsil eden dalga fonksiyonu, m kütle, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Planck sabiti, E enerji ve

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

del operatörü olarak adlandırılan bir türev operatörüdür. (θ, φ) açısalsal kısmı ayrıştırırsak,

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0 \quad (2.114)$$

yazılabilir. (2.112) potansiyeli için (2.114) Schrödinger denkleminin çözümünden iki atomlu bir molekülün enerjileri bulunur (Flügge, 1974).

$$E(v) = -D + \hbar\omega \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\zeta} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (2.115)$$

Burada;

$$\omega^2 = \frac{2Db^2}{mr_0^2} \quad (2.116)$$

$$\zeta = \frac{2\gamma}{b} \quad (2.117)$$

$$\gamma^2 = \frac{2mDr_0^2}{\hbar^2} \quad (2.118)$$

(2.115) eşitliğinde $v = 0, 1, 2, \dots$ tamsayı değerlerini alır ve titreşim kuantum sayıları denilir. $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ indirgenmiş kütlelerdir (m_1 ve m_2 , iki atomlu bir molekülde atomik kütlelerdir). (2.115) eşitliğindeki ilk iki terim harmonik terimdir ve (2.111) potansiyeli için (2.114) Schrödinger denkleminin çözümüne karşılık gelir. (2.115)'teki üçüncü terim harmonik olmayan titreşimlere karşılık gelir. Çok düşük sıcaklıklarda bu terimin enerjiye katkısı ihmal edilebilir.

2.14.1. İki atomlu moleküllerin dönme-titreşim enerjisi

Bir molekülün dönme (rotasyon) enerjisi, titreşim enerjisinden daha küçüktür. Bununla birlikte, dönme ve titreşim hareketini bir bütün olarak alırsak, (2.112) Morse potansiyeline;

$$V' = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \quad (2.119)$$

merkezcil potansiyel terimini eklememiz gerekir (Flügge, 1974). Burada ℓ , açısal momentum kuantum sayısıdır ve $\ell = 0, 1, 2, \dots, (v - 1)$ tamsayı değerlerini alır. (2.119) merkezcil potansiyeli ile birlikte (2.114) denkleminin çözümünden dönme-titreşim enerjileri bulunur (Flügge, 1974).

$$E(v) = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \left\{ -\gamma^2 + 2b\gamma \left(v + \frac{1}{2} \right) - b^2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \ell(\ell + 1) - \frac{3(b-1)}{b\gamma} \left(v + \frac{1}{2} \right) \ell(\ell + 1) - \frac{9(b-1)^2}{4b^4\gamma^2} \ell^2(\ell + 1)^2 \right\} \quad (2.120)$$

(2.120) eşitliğindeki parantez içindeki ilk üç terim tam olarak (2.115) enerjilerine karşılık gelir. Dördüncü terim, sabit r_0 mesafesinde dönme enerjisidir. Beşinci terim ise dönme-titreşim kuplaj (etkileşme) enerjisidir. Bu terim, yüksek titreşim kuantum sayılarında ortalama çekirdek mesafesi harmonik olmayan titreşimlerden dolayı r_0 'ın çok ötesine gideceğinden negatiftir. Son terim, titreşimden bağımsız olarak daha yüksek kuantum sayılarına karşılık gelen saf dönme enerjisidir.

Bazı iki atomlu moleküller için deneysel sabitler aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 2.5. Bazı iki atomlu molekül sabitleri

Molekül	$\frac{\hbar^2}{2mr_0^2}$ (cm^{-1})	D (cm^{-1})	b	ζ	γ
H ₂	60,8296	38292	1,140	34,9	25,09
HCl	10,5930	37244	2,380	49,8	59,30
I ₂	0,0374	12550	4,954	234	579,51

Çizelge 2.5'ten görüleceği gibi I₂ molekülü için ζ ve γ sabitlerinin büyük olmasından dolayı (2.115) ve (2.120) enerjilerindeki harmonik olmayan enerji terimleri ihmal edilecek kadar küçüktür. Çizelge 2.5'teki değerler, spektroskopik birimlerde cm^{-1} birimindedir. $1\text{eV}=1\text{ cm}^{-1}\cdot 1,2398\cdot 10^{-4}$ değerine eşittir. ($1\text{eV}=1,602\cdot 10^{-19}$ joule)

2.14.2. İki atomlu molekülün harmonik titreşimi

(2.112) eşitliği ile verilen Morse potansiyelini, $r = r_0$ denge noktası civarında Taylor serisine açalım:

$$V_{(r)} = -D + \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 - \left\{ \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{b}{r_0} x_0^3 - \frac{7}{24}m\omega^2 \frac{b^2}{r_0^2} x_0^4 + \frac{1}{8}m\omega^2 \frac{b^3}{r_0^3} x_0^5 + \dots \right\} \quad (2.121)$$

Burada ilk iki terim harmonik terim diğerleri ise harmonik olmayan terimlerdir.

(2.121)'de $x_0 = r - r_0$ ve $D \frac{b^2}{r_0^2} = \frac{1}{2}m\omega^2$ 'dir.

(2.121) eşitliğinde önce harmonik terim için Schrödinger denkleminin çözümünü bulalım. Daha sonra, çözümde kullanılan metot yardımıyla harmonik olmayan terimlerin etkisini pertürbasyon metoduyla hesaplayalım.

-D sabitini denklemden şimdilik göz ardı edersek, harmonik terim için Hamilton operatörü (toplam enerji operatörü)

$$H^o = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_0^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2 \quad (2.122)$$

(2.122) operatörünün özdeğerleri E_v ve özfonksiyonları (sistemi temsil eden dalga fonksiyonları) $\psi_v(x_0)$ ile gösterilirse

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_0^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2\right] \psi_v(x_0) = E_v \psi_v(x_0) \quad (2.123)$$

Schrödinger denklemi elde edilir.

(2.123) eşitliğinin her iki tarafı $\frac{2}{\hbar\omega}$ ile çarpılır ve $y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x_0$, $\varepsilon_v = \frac{E_v}{\hbar\omega}$ değişken dönüşümleri yapılırsa,

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2\right) \psi_v(y) = -2\varepsilon_v \psi_v(y) \quad (2.124)$$

elde edilir. Bu diferansiyel denklemi çözmek için

$$a = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(y + \frac{d}{dy}\right) \quad (2.125)$$

$$a^+ = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(y - \frac{d}{dy}\right) \quad (2.126)$$

operatörlerini tanımlayalım. (2.125)'e yok etme operatörü, (2.126)'ya yaratma operatörü denir (Erbil, 1989). (2.125) ve (2.126) eşitliklerinden şu sonuçlar bulunabilir:

$$[a, a^+] = \hbar\omega$$

$$a^+ a = H^0 - \frac{1}{2} \hbar\omega$$

$$a a^+ = H^0 + \frac{1}{2} \hbar\omega$$

$$H^0 = \frac{1}{2} \hbar\omega (a^+ a + a a^+) \quad (2.127)$$

E_v , H^0 'ın özdeğeri olduğuna göre,

$$a a^+ |\psi_v\rangle = (E_v + \frac{1}{2} \hbar\omega) |\psi_v\rangle \quad (2.128)$$

$$a^+ a |\psi_v\rangle = (E_v - \frac{1}{2} \hbar\omega) |\psi_v\rangle \quad (2.129)$$

yazılabilir. (2.128) eşitliği a^+ ile, (2.129) eşitliği de a ile çarpılırsa;

$$a^+aa^+|\psi_v\rangle = (E_v + \frac{1}{2}\hbar\omega)a^+|\psi_v\rangle \quad (2.130)$$

$$aa^+a|\psi_v\rangle = (E_v - \frac{1}{2}\hbar\omega)a|\psi_v\rangle \quad (2.131)$$

elde edilir Burada

$$a^+|\psi_v\rangle = |\psi_{v+1}\rangle$$

$$a|\psi_v\rangle = |\psi_{v-1}\rangle$$

$$E_{v+1} = E_v + \hbar\omega$$

$$E_{v-1} = E_v - \hbar\omega \quad (2.132)$$

değerleri alınır, (2.130) ve (2.131)'den

$$a^+a|\psi_{v+1}\rangle = (E_{v+1} - \frac{1}{2}\hbar\omega)|\psi_{v+1}\rangle \quad (2.133)$$

$$aa^+|\psi_{v-1}\rangle = (E_{v-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega)|\psi_{v-1}\rangle \quad (2.134)$$

elde edilir. (2.133) ile (2.129) eşitlikleri karşılaştırılırsa

$$|\psi_{v+1}\rangle = a^+|\psi_v\rangle \quad (2.135)$$

olduğu görülür. Benzer şekilde, (2.134) ile (2.128) karşılaştırılırsa

$$|\psi_{v-1}\rangle = a|\psi_v\rangle \quad (2.136)$$

olduğu görülür. (2.136) eşitliğinde $v = 0$ taban halidir. Taban hale karşılık gelen enerji de,

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (2.137)$$

olarak bulunur. Taban halde (yani molekül mutlak sıcaklıkta) enerjinin sıfır olmadığı ve minimum bir enerjiyle titreşim yaptığı görülmektedir. Herhangi bir v titreşim kuantum değerinde

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.138)$$

enerji değerleri bulunur (Erbil, 1989). Bu sonuç, harmonik titreşimler yapan iki atomlu bir molekülün kesikli enerjilerde titreşim yaptığını göstermektedir. İki enerji seviyesi arasının

$$E_{v+1} - E_v = \Delta E_v = \hbar\omega \quad (2.139)$$

olduğu görülür. Harmonik titreşimlerde enerji geiş aralıkları eşit mesafededir.

$|\psi_v\rangle = |v\rangle$ olmak zere a ve a^+ operatrleri iin aşağıdaki eşitlikler geerlidir:

$$a^+|v\rangle = \sqrt{v+1}|v+1\rangle \quad (2.140)$$

$$a|v\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle, \quad (v \neq 0) \quad (2.141)$$

$$a|0\rangle = 0 \quad (2.142)$$

$$a^+a|v\rangle = v|v\rangle \quad (2.143)$$

$$(a^+)^+ = a$$

$$\langle v|v'\rangle = \delta_{vv'} = \begin{cases} v = v', & 1 \\ v \neq v', & 0 \end{cases} \quad (2.144)$$

(2.121) eşitliğinde harmonik olmayan terimlerin enerjiye katkısını hesaplamak için yaklaşım metotları kullanılabilir. Bu çalışmada pertürbasyon metotları kullanılmaktadır.

2.15. Pertürbasyon Metodu

Atomik veya moleküler problemlerin çoğunda sistemin Schrödinger denklemini tam olarak ozmek olanaksızdır. Bu çalışmada zamana bağlı olmayan pertürbasyon metodu kullanılmaktadır.

Bu problemde, sistemin Hamiltoniyeni iki kısımdan oluşur (Erbil, 1989; Greiner, 1993).

$$H = H^0 + \lambda U \quad (2.145)$$

Burada H^0 , çözümleri tam olarak bilinen Hamiltoniyen, λU ise (λ küçük bir parametre) pertürbasyon düzeltme terimidir. H^0 'ın özdeğerlerine E_v^0 , H 'nin özdeğerlerine E_v dersek,

$$(H^0 + \lambda U)|\psi_v\rangle = E_v|\psi_v\rangle \quad (2.146)$$

Özdeğer-özfonksiyon eşitliği (yani Schrödinger denklemi) yazılabilir. E_v ve $|\psi_v\rangle$ 'yi, λ parametresinin kuvvetlerine göre aşağıdaki gibi yazalım:

$$E_v = E_v^0 + \lambda E_v' + \lambda^2 E_v'' + \dots \quad (2.147)$$

$$|\psi_v\rangle = |\psi_v^0\rangle + \lambda |\psi_v'\rangle + \lambda^2 |\psi_v''\rangle + \dots \quad (2.148)$$

Burada E_v' , E_v'' , ... sırasıyla 1.mertebe ve 2.mertebe enerji düzeltmeleri ve $|\psi_v'\rangle$, $|\psi_v''\rangle$, ... ise 1. ve 2.mertebe düzeltme dalga fonksiyonlarıdır. (2.147) ve (2.148) değerleri (2.146)'da yerine konulursa ve aynı dereceden λ 'ların katsayıları eşitlenirse, aşağıdaki eşitlikler bulunur:

$$H^0|\psi_v^0\rangle - E_v^0|\psi_v^0\rangle = 0 \quad (2.149)$$

$$H^0|\psi_v'\rangle - E_v^0|\psi_v'\rangle = -U|\psi_v^0\rangle + E_v'|\psi_v^0\rangle \quad (2.150)$$

$$H^0|\psi_v''\rangle - E_v^0|\psi_v''\rangle = -U|\psi_v'\rangle + E_v'|\psi_v'\rangle + E_v''|\psi_v^0\rangle \quad (2.151)$$

λ 'ların diğer kuvvetleri için 3.mertebe ve daha yüksek terimler elde edilir. Burada sadece 2.mertebe kadar terimler göz önüne alınmaktadır.

(2.149) bilinen çözümleri vermektedir. (2.150) eşitliğinin her iki yanını soldan $\langle\psi_v^0|$ ile çarpılırsa, $\langle\psi_v^0|\psi_v^0\rangle = 1$ ve $\langle\psi_v^0|\psi_v^0\rangle = 1$ olduğundan,

$$E_v' = \langle\psi_v^0|U|\psi_v^0\rangle = \langle v|U|v\rangle \quad (2.152)$$

elde edilir. (2.152)'ye göre 1.mertebe enerji düzeltme değeri, U pertürbasyonunun ortalama değerine eşittir. Literatürde, 1.ve 2.mertebe enerji ve dalga fonksiyonlarının değerleri bulunabilir (Landau ve Lifchitz, 1997). Sonuçlar aşağıda verilmektedir.

$$|\psi_v'\rangle = |\psi_v^0\rangle + \sum_{k \neq v} \frac{\langle k|U|v\rangle}{E_v^0 - E_k^0} |\psi_k^0\rangle \quad (2.153)$$

$$E_v'' = \sum_{k \neq v} \frac{|\langle k|U|v \rangle|^2}{E_v^0 - E_k^0} \quad (2.154)$$

Burada (2.153) 1.mertebe düzeltilmiş dalga fonksiyonu ve (2.154) ise 2.mertebe düzeltilmiş enerji değeridir. Böylece $\lambda=1$ olarak enerjii 2.mertebe kadar aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$E_v = E_v^0 + \langle v|U|v \rangle + \sum_{k \neq v} \frac{|\langle k|U|v \rangle|^2}{E_v^0 - E_k^0} \quad (2.155)$$

(2.155) eşitliğinde 3.terim daima negatiftir ($E_v^0 < E_k^0$).

2.15.1. İki atomlu molekülün harmonik olmayan titreşimi

(2.121) eşitliği ile verilen Morse potansiyeli serisinde, harmonik olmayan terimlerden x_0^5 'e kadar olan kısmı alalım. Bu durumda (2.145) Hamiltoniyeni

$$H = (H^0 - D) + \lambda U \quad (2.156)$$

olur. Burada U,

$$U = - \left\{ \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{b}{r_0} x_0^3 - \frac{7}{24} m \omega^2 \frac{b^2}{r_0^2} x_0^4 + \frac{1}{8} m \omega^2 \frac{b^3}{r_0^3} x_0^5 \right\} \quad (2.157)$$

(2.125) ve (2.126) yok etme – yaratma operatörlerini kullanarak,

$$x_0 = r - r_0 = \frac{1}{2\alpha} (a + a^+) \quad (2.158)$$

yazabiliriz. Burada $\alpha = \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{1/2}$, dir.

(2.158) eşitliğini (2.156)'da kullanılırsak,

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (a^+ a + a a^+) - D + [A + B(a + a^+) + C(a + a^+)^2](a + a^+)^3 \quad (2.159)$$

elde edilir. Burada,

$$A = -\frac{1}{16} \frac{m\omega^2 b}{\alpha^3 r_0}, \quad B = \frac{7}{384} \frac{m\omega^2 b^2}{\alpha^4 r_0^2}, \quad C = -\frac{1}{256} \frac{m\omega^2 b^3}{\alpha^5 r_0^3} \quad \text{ve } \lambda=1 \quad (2.160)$$

(2.159)'da ilk terim harmonik terimdir ve çözümü bilinmektedir.

$$E_v^0 = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - D$$

Son terim harmonik olmayan terimdir. (2.140) ve (2.141) ile verilen özelliklerden yararlanarak enerjiye 1.mertebe düzeltme kolayca hesaplanabilir. (2.152) ile

$$E'_v = \langle v|U|v\rangle = \frac{21}{384} \frac{m\omega^2 b^2}{\alpha^4 r_0^2} (2v^2 + 2v + 1) \quad (2.161)$$

$$E'_v = \langle v|U|v\rangle = \frac{21 b^2 \hbar^2}{96 m r_0^2} (2v^2 + 2v + 1)$$

Böylece enerji

$$E_v = E_v^0 + E'_v \quad (2.162)$$

olarak bulunur. 2.mertebe düzeltme terimi hesabı biraz daha zordur. Sonraki kısımda bu problem üzerinde durulacaktır.

2.15.2. Zayıf dış elektrik alan etkisinde iki atomlu molekül titreşimi

İki atomlu molekülün, şiddeti E olan zayıf bir dış elektrik alana maruz kaldığı durumu inceleyelim. Alan içinde elektrik potansiyel enerji $-eEx$ kadar olur. Bu durumda sistemin Hamiltoniyeni bir boyutta

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 - eEx \quad (2.163)$$

Molekülün düşük sıcaklıklarda harmonik titreşim yaptığı kabul ediliyor. (2.125) ve (2.126) eşitliklerini kullanarak (2.163) şöyle yazılabilir:

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^+ + a^+a) - \frac{eE}{2\alpha} (a + a^+) \quad (2.164)$$

Burada $\alpha = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}$ ve e, elektronun yüküdür.

(2.164) eşitliğinde 1.terim harmonik, 2.terim ise pertürbasyon terimidir. Böylece,

$$H = H^0 + \lambda U \quad (2.165)$$

yazılabilir. Burada $\lambda = -\frac{eE}{2\alpha}$, $U = a + a^+$ 'dir. (2.152)'den

$$E'_v = \langle v|U|v \rangle = \langle v|a + a^+|v \rangle$$

$$E'_v = \sqrt{v}\delta_{v,v-1} + \sqrt{v+1}\delta_{v,v+1} \quad (2.166)$$

$$(2.166)'da \delta_{k,n} = \begin{cases} k = n, 1 \\ k \neq n, 0 \end{cases} \quad (2.167)$$

Kronecker deltasıdır. Buna göre,

$$E'_v = 0 \quad (2.168)$$

bulunur. 1.mertebe düzeltme enerjisi sıfır çıkmaktadır. 2.mertebe için (2.154) eşitliğinden,

$$E''_v = \sum_{k \neq v} \frac{|\langle k|a+a^+|v \rangle|^2}{E_v^0 - E_k^0} \quad (2.169)$$

$$E_v^0 - E_k^0 = \hbar\omega(v - k) \text{ olduğundan,}$$

$$E''_v = \sum_{k \neq v} \frac{|\sqrt{v}\delta_{k,v-1} + \sqrt{v+1}\delta_{k,v+1}|^2}{\hbar\omega(v-k)}, \quad (2.167)$$

özelliğini kullanarak, buradaki toplam

$$E''_v = \frac{v}{\hbar\omega} + \frac{v+1}{-\hbar\omega} = -\frac{1}{\hbar\omega} \quad (2.170)$$

bulunur. Böylece sistemin enerjisi,

$$E_v = E_v^0 + \lambda E'_v + \lambda^2 E''_v$$

$$E_v = \frac{\hbar\omega}{2}(2v + 1) + \left(\frac{eE}{2\alpha}\right)^2 \left(-\frac{1}{\hbar\omega}\right) \quad (2.171)$$

bulunur. Zayıf dış elektrik alanın varlığı, molekülün enerji düzeylerinin

$$\left(\frac{eE}{2\alpha}\right)^2 \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right) = \frac{e^2 E^2}{2m\omega^2} \quad (2.172)$$

sabit terimi kadar azalmasına yol açar. Bununla birlikte, molekülün enerji aralıkları

$$E_{v+1} - E_v = \Delta E_v = \hbar\omega \quad (2.173)$$

olur, yani değişmez.

2.16. Dalgarno-Lewis Pertürbasyon Metodu

Çoğu problem için, ikinci ve daha yüksek düzeltme enerjilerini hesaplamak zordur. Böyle durumlarda, Dalgarno-Lewis metodu problemin çözümünde kolaylık sağlar. Öncelikle metodu kısaca özetleyerek, (2.116) kısmında anlatılan zayıf elektrik alan problemini çözelim.

Dalgarno-Lewis, (2.154) ile verilen ikinci enerji merteye düzeltmesindeki toplamın

$$E_v'' = \langle v|UF|v\rangle - \langle v|U|v\rangle\langle v|F|v\rangle \quad (2.174)$$

olarak yazılabileceğini gösterdiler (Dalgarno ve Lewis, 1956). Burada F,

$$U = [F, H^0] \quad (2.175)$$

eşitliğini sağlayan bir operatördür. F operatörü bulunur ve (2.174) eşitliğinde yazılırsa, ikinci merteye düzeltme hesaplanabilir. Kısım (2.116)'daki problemi göz önüne alalım. $U = a + a^+$ olduğundan A ve B sabit katsayı olmak üzere,

$$F = Aa + Ba^+ \quad (2.176)$$

olarak yazılabileceğini varsayalım. (2.176)'yı (2.175)'te yazarsak, a ve a^+ 'nın katsayılarını eşitlersek,

$$A = \frac{1}{\hbar\omega}, \quad B = \frac{-1}{\hbar\omega} \quad (2.177)$$

bulunur. Böylece,

$$F = \frac{1}{\hbar\omega}(a - a^+) \quad (2.178)$$

elde edilir. (2.178)'i (2.174)'te yazarsak

$$E_v'' = \frac{1}{\hbar\omega} \{ \langle v|(a + a^+)(a - a^+)|v\rangle - \langle v|a + a^+|v\rangle\langle v|a - a^+|v\rangle \}$$

$$E_v'' = \frac{1}{\hbar\omega}(-n - 1 + n) = \frac{-1}{\hbar\omega} \quad (2.179)$$

bulunur. Böylece,

$$E_v = E_v^0 + \lambda E_v' + \lambda^2 E_v''$$

$$E_v = \frac{\hbar\omega}{2} (2v + 1) - \frac{e^2 E^2}{2m\omega^2} \quad (2.180)$$

elde edilir. Bu sonuç, (2.171) ile aynıdır.

Dalgarno-Lewis metodu, pertürbasyon teriminin 3. ve daha yüksek dereceden olduğu durumlarda daha faydalıdır. Zira bu durumda (2.154)'teki toplamı hesaplamak oldukça zordur. Onun yerine (2.174) eşitliğini kullanmak daha kolay olacaktır.

Dalgarno-Lewis metodu, son yıllarda, simetrisi de kullanarak geliştirilmektedir (Balantekin ve Malkus, 2010).

2.17. Azo Boyarmaddeleri ve Önemi

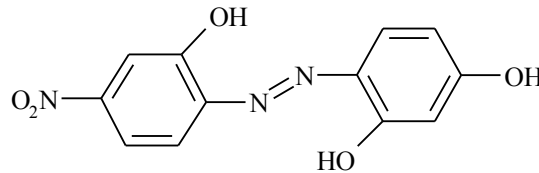
Azo renklendiricilerinin üretimi 1870 yılında başlamış ve bu tarihten sonra krisoidin (2,4-diaminoazobenzen), parared (4-nitrofenilazo-2-naftol) gibi çok sayıda boyarmadde üretilmiştir. 1912 yılında salisilik asit içeren azo boyarmaddelerinin metal komplekslerinin elde edilmesi ile metal kompleksli boyarmaddeler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bunu izleyen yıllarda o,o'-dihidroksiazo boyarmaddelerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Çok hızlı gelişme gösteren boyarmadde endüstrisi, günümüze kadar çok değişik türde renklendiricilerin yapılmasına yol açmıştır. Azo bileşikleri boyarmadde sınıfının en önemlilerini oluşturmakla birlikte, bunlardan o,o'-dihidroksiazo renklendiricileri ve metal kompleksleri en önemlilerindedir (Venkataraman, 1970; Özkınalı, 2002).

Organik boyarmaddeler geleneksel olarak; tekstil, kağıt, plastik, deri, kozmetik, mürekkep ve besin endüstrisi gibi değişik alanlarda çeşitli maddelerin çekiciliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde ise elektronik ve özellikle reprografi gibi ileri teknoloji endüstrilerinde de büyük önem kazanmışlardır (Kocaokutgen, 1995).

Rezorsinol türevli boyarmaddelerin analitik kimyada indikatör olarak ve metal katyonlarının tayininde analitik reaktif olarak, optik ve fotoelektrik özelliklere sahip metaryaller olarak kullanımları yer almaktadır (Karipcin ve ark., 2009; Leopold ve ark., 2009). Kaynaklarda rezorsinol türevli heterosiklik azo boyarmaddeleri yer

almaktadır (Srijaranai ve ark., 2006; Gaber ve ark., 2008). Ancak rezorsinolden meydana gelen o,o'-dihidroksi azo boyarmaddeleri ve bunların spektroskopik özellikleri ile ilgili çalışmalara az rastlanılmaktadır. Yapılacak olan çalışmanın amacı da yeni rezorsinol türevli o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerinin ve metal komplekslerinin eldesi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasıdır.

M. Dakiky,; K. Kanan,; M. Khamis,; (1999) yılında 2-hidroksi-4-nitrofenil azo rezorsinol boyarmaddesini (Şekil 2.19) elde ederek, 10^{-4} - 10^{-5} mol.L⁻¹ derişimlerinde DMF ve DMSO içerisinde UV-VIS spektroskopisi ile tautomerik ve toplanabilirlik (agregasyon) davranışlarını incelemişlerdir. 1×10^{-5} mol.L⁻¹ gibi düşük derişimlerde 404 nm'de monoazo tautomerik şeklin, 6×10^{-5} mol.L⁻¹ de iki band halinde olmak üzere 420 nm'de dimerik şeklin ve 520 nm'de hidrazo monomerik şeklin varlığını tespit etmişlerdir. UV-VIS ölçümleri 22°C'de 36 gün (868 saat) sürmüştür ve her iki türün (hidrazo-azo) çözelti içerisinde dengeye gelmesi 450 saat karıştırıldıktan sonra gerçekleşmiştir. Toplanabilirlik davranışlarının ise sıcaklığa, kullanılan çözücüye, boyarmadde konsantrasyonuna ve en önemlisi zamana bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Dakiky ve ark., 1999).

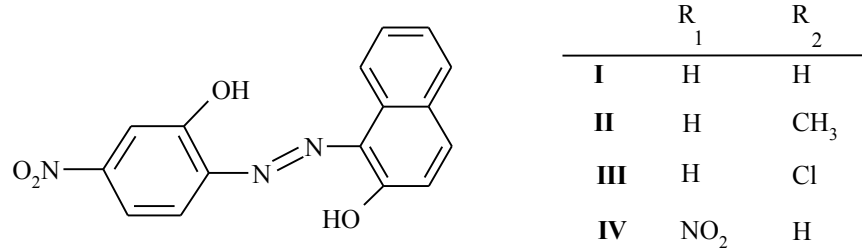


Şekil 2.19. 2-hidroksi-4-nitrofenilazorezorsinol boyarmaddesi

H. Kocaokutgen, S. Özkınalı,; 2004 yılında yapılan çalışmada o,o'-dihidroksi azo boyarmaddeleri (Şekil 2.20) ve bunların krom kompleksleri elde edilerek spektroskopik özellikleri incelenmiş, naylon ve yün türü kumaşlar boyanarak ışık, sürtünme (kuru ve yaş ortamda) ve yıkama haslık analizleri gerçekleştirilmiştir.

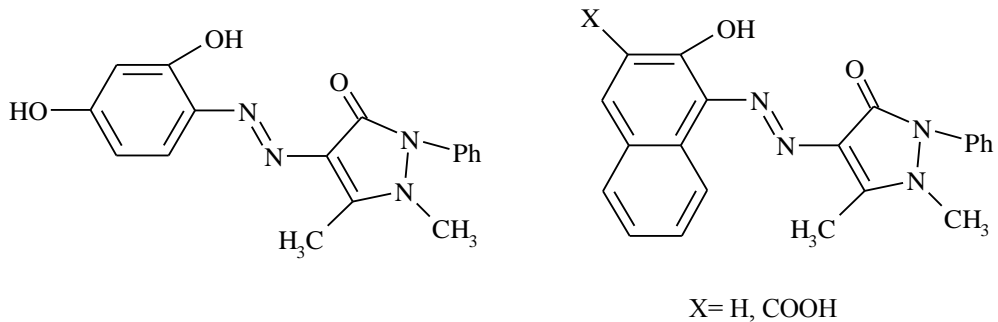
Boyarmaddelerin aseton içerisinde çekilen UV-VIS spektrumlarında 420-435 nm arasında azo ve 482-495 nm arasında ise hidrazon tautomerik şekillerinin varlığı tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin krom komplekslerinin ise UV-VIS spektrumlarında maksimum absorpsiyonlarının 54-110 nm arasında batokromik kaymaya uğradığı belirlenmiştir. Yapılan haslık analizleri çalışmasında ise

komplekslerin boyarmaddelere göre daha yüksek haslık özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir (Kocaokutgen ve Özkınalı, 2004a ve 2004b).



Şekil 2.20. o,o'-dihidroksiazo boyarmaddesi

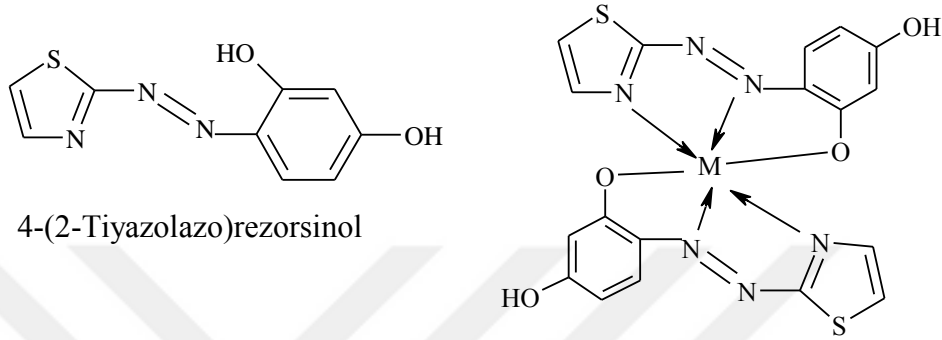
M. Gaber,; A.M. Hassanein,; A.A. Lotfalla,; 2008 yılında 4-Aminoantipirinin diazonyum tuzunu elde ederek rezorsinol, β -naftol ve 2-hidroksi-3-naftoikasite (Şekil 2.21) kenetlenmesini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen boyarmaddelerin Ni (II), Co (II) ve Cu(II) komplekslerini elde ederek bunların çözelti ortamında spektrofotometrik çalışmalarını gerçekleştirmişler ve komplekslerin oluşumu için optimum şartları, stokiyometrilerini ve kararlılık sabitlerini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar boyarmaddelerin Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının spektrofotometrik tayinlerinde indikatör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Gaber ve ark., 2008).



Şekil 2.21. 4-Aminoantipirinin diazonyum tuzunun rezorsinol, β -naftol ve 2-hidroksi-3-naftoikasite kenetlenmesi

F. Karıpcin, vd. (2009) 4-(2-pyridilazo)rezorsinol boyarmaddesini ve bunun Zn(II), Cu(II), Fe(II) ve Cd(II) komplekslerini (Şekil 2.22) elde ederek, bu bileşiklerin optik özellikleri ve yapı tayinleri çeşitli analitik ve fizikokimyasal yöntemlerle (elementel, termik analiz, AAS, elektrolitik iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile), UV-

VIS ve IR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bütün komplekslerin oktahedral yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Çeşitli pH ve çözücü ortamında ligand ve komplekslerinin absorpsiyon davranışları incelenmiştir (Karipcin ve ark., 2009).



Şekil 2.22. 4-(2-pridilazo)rezorsinol boyarmaddesini ve bunun Zn(II), Cu(II), Fe(II) ve Cd(II) kompleksleri

2.18. Azo Boyarmaddelerinin Kullanım Alanları

Azo bileşikleri; tekstil, ilaç, kağıt, plastik, boya ve kozmetik endüstrisinde kullanılır. Ayrıca; kimyasal analizlerde (indikatör olarak), matbaacılıkta (mürekkep olarak), biyolojik araştırmalarda (hücre boyanmasında) ve gıdalarda (renkleştirici olarak) kullanılan bileşiklerdir.

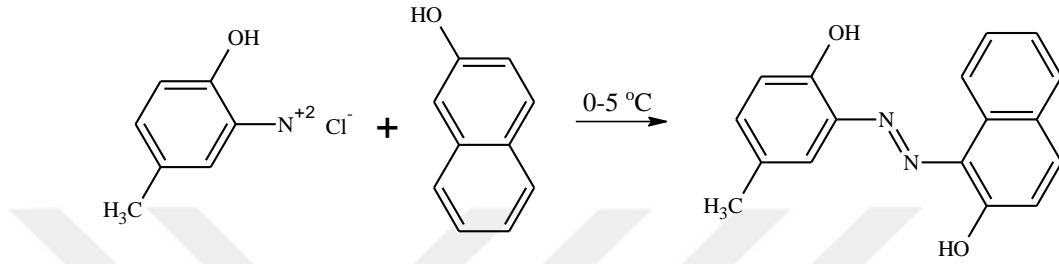
Kompleksleri, inorganik ve koordinasyon kimyası açısından önemlidir. Ligand olarak geçiş metalleri ile koordinasyon sayısı farklı sağlam kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşturma özelliklerinden yararlanılarak eser metal analizlerinde de kullanılabilirler (Florence ve ark., 1974; Çanakçı, 2012).

2.19. o,o'-Dihidroksiazo Boyarmaddelerinin Sentezi

Azo boyarmaddelerinin sentezi için çok sayıda yöntem bulunmakla birlikte, bunlardan en büyük öneme sahip olanı, aromatik diazo bileşiği ile kenetlenme bileşeni arasındaki tepkimedir.

2.20. o-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması ve Kenetlenmesi

o-Hidroksianilin türevleri diazolanıp tamponlanır ve aynı ortam içerisinde kenetlenme bileşeni ile reaksiyona sokularak, karşılık gelen ürün elde edilir. Örnek olarak 2-hidroksi-5-metilanilin diazolanırılıp 2-naftolle kenetlenme tepkimesi verilebilir.



Şekil 2.23. o-Hidroksianilin Türevlerinin Diazolanması

2.21. o-Hidroksianilin Türevlerinin Diazonyum Tuzu Şeklinde Katı Halde İzole Edilmesi ve Organik Çözücüler İçerisinde Kenetlenmesi

Nitro grubu gibi bazı süstitüe gruplar bulunması durumunda diazolan ürünler sulu ortamda kendiliğinden katı olarak ayrılırken; klor, metil gibi bazı gruplar durumunda ise diazolama ürünü, sulu derişik amonyum hekzaflorofosfat çözeltisi ile hekzaflorofosfat tuzu şeklinde çöktürülerek ayrılır.

Elde edilen diazonyum tuzları, dimetil formamit gibi organik çözücüler içerisinde çözümlenerek sodyum asetat gibi bir tampon ile uygun bir pH aralığında kenetlenme bileşenleri ile reaksiyona sokulup karşılık gelen ürünler elde edilir. Meydana gelen reaksiyonlar şekilde özetlenmiştir.

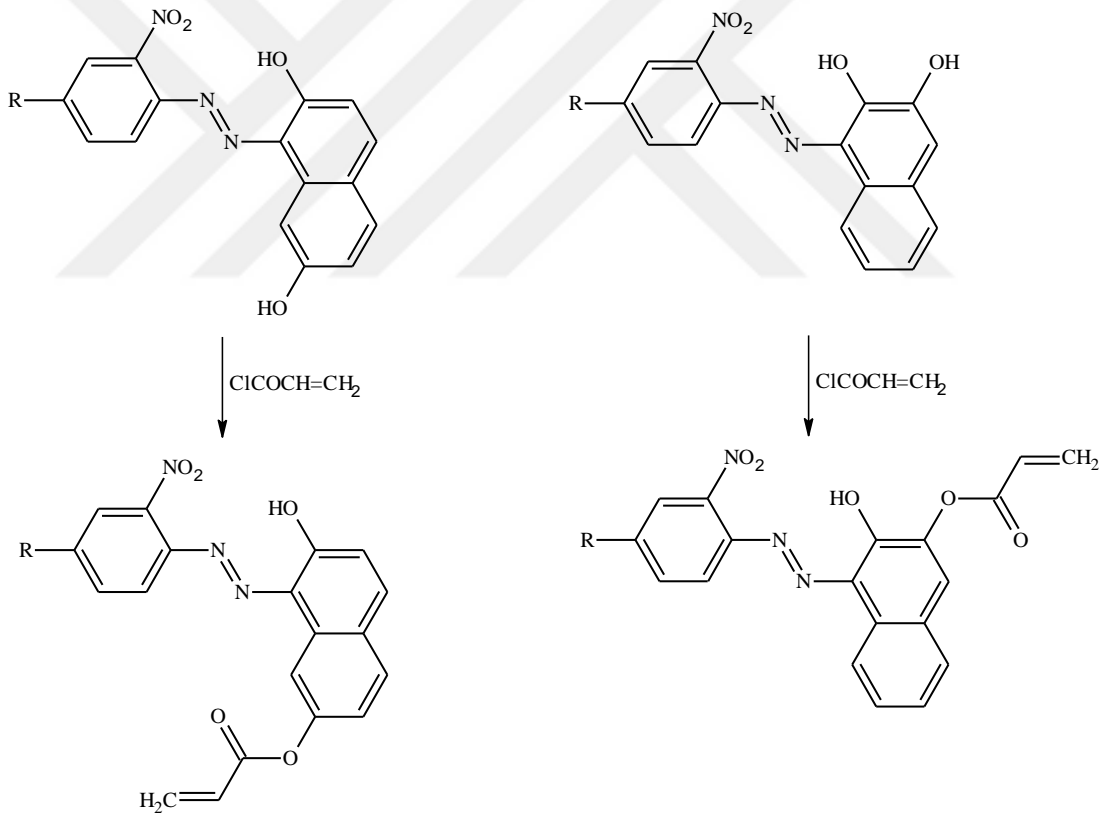
2.22. Diğer Sentez Yöntemleri

Nükleofilik bir bileşenin, sülfonilazidlerle etkileştirilmesi ile alkil veya aril sülfonamidlerin ayrılması sonucunda simetrik bir azo bileşiği elde edilmektedir. Kenetlenme bileşiği olarak α - veya β -naftol, aktif metil veya metilen gruplu heterosiklik bileşikler uygundur.

2.23. Azo Boyarmaddelerin Akriloil Türevlerinin Sentezi

Boyarmaddelerin akriloil türevlerinin sentezi, akriloil klorür ile Schotten-Bauman esterleşme tepkimesine göre faz-transfer reaksiyonu şeklinde gerçekleştirilir. Örnek olarak şekilde numaralı boyarmaddelerin akriloil klorür ile vermiş oldukları tepkime verilebilir. Tepkimede, esterleşebilecek iki hidroksil grubu olmasına rağmen, sadece 3- ve 8- pozisyonlarındaki hidroksil grupları esterleşebilir.

2- pozisyonundaki hidroksil grubu azo grubunun azotu ile molekül içi hidrojen bağı yaptığı için esterleşme reaksiyonu meydana getirmez. Hidroksil grubunun molekül içi hidrojen bağı yaptığı ise $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile 10,5-16,5 ppm'de vermiş olduğu pik ile belirlenir.



Şekil 2.24. Azo boyarmaddelerinin akriloil türevlerinin sentezi

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

o,o'-dihidroksiazo boyarmaddelerin sentezinde; 2-amino-5-nitrofenol (Aldrich, \geq % 96), rezorsinol (BDH-Analar, \geq % 99,5), sodyum nitrit (Merck, extrapure, \geq % 99) ve çözücü olarak hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %37) ve DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) kullanılmıştır.

o,o'-dihidroksiazo boyarmaddelerin akriloil türevlerinin sentezinde; akriloil klorür (Merck, \geq % 96), metalik sodyum (Merck, \geq % 99) ve çözücü olarak da THF (Merck, \geq % 99) kullanılmıştır.

Saflaştırma işlemlerinde, etilalkol (Merck, extrapure, % 100), kloroform (Merck, % 99-% 99,4), THF (Merck, extrapure, \geq % 99), DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) ve saf su kullanılmıştır.

Spektroskopik çalışmalarda; etilalkol (Merck, extrapure, %100), kloroform (Merck, % 99-99,4), DMF (BDH-Analar, \geq % 99,5) ve asitlik, bazlık ayarlaması için hidroklorik asit (Sigma Aldrich, %37) ve sodyum hidroksit (Sigma Aldrich, % 99-100) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan cihazlar

Erime noktasını belirlemek amacıyla Stuart Melting Point 30, dijital göstergeli erime noktası cihazı kullanılmıştır.

Schiff bazların ve akriloil türevlerinin IR spektrumları ThermoScientific Class1 Laser Product markalı spektrofotometresiyle alınmıştır.

Azo Boyarmaddesi ve akriloil türevinin UV-VIS spektrumları Thermo Scientific Genesys 10S markalı spektrofotometresiyle alınmıştır.

Azo Boyarmaddesi ve ester türevlerinin elementel analizleri (C, H ve N) Thermo Scientific marka Flash 2000 model cihaz ile yapılmıştır.

Azo Boyarmaddesi ve akriloil türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı ve İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapılmıştır.

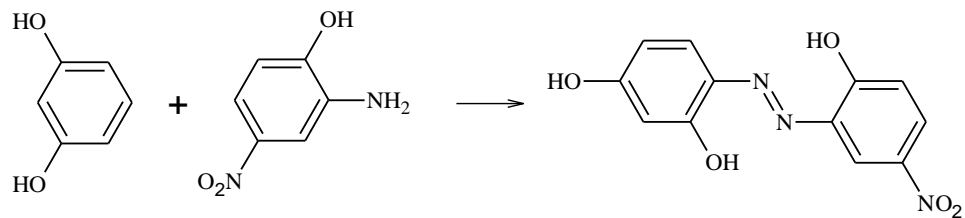
Sentezlenen maddelerin içerisindeki su uzaklaştırılması işlemi Stuart Digital Water Bath RE 3000DB marka evaparatör cihaz ile yapılmıştır.

Tüm elektrokimyasal ölçümler Ivium marka Compactstat model potansiyostat/galvanostat cihazında (Eindhoven, Hollanda) iki tarama olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Yöntem

3.3.1.4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi (I)

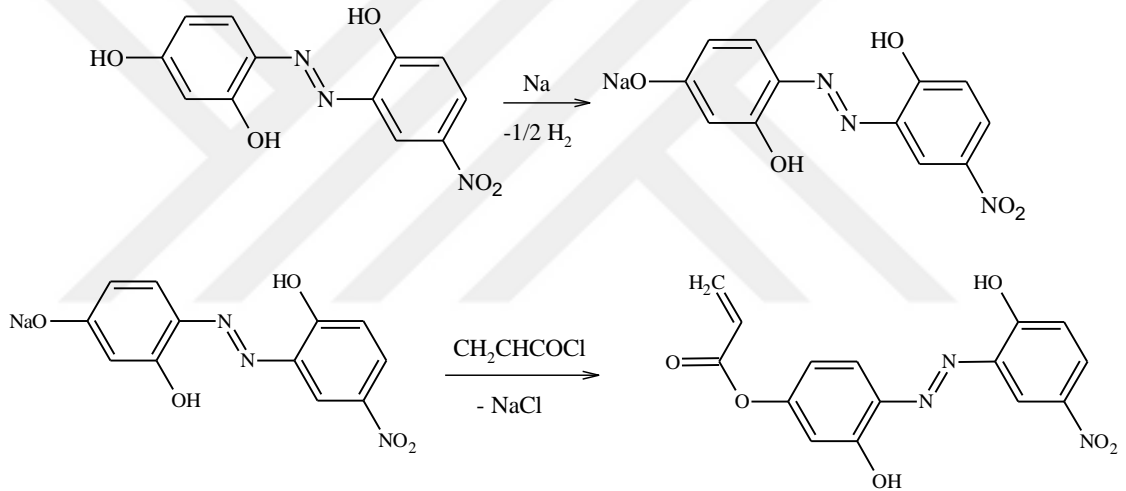
2-Hidroksi-5-nitroanilin (1,0 g; 6,49 mmol) 40 mL saf su ve derişik hidroklorik asit (2,575 mL; 0,291 mmol) çözeltisinde çözülerek 0-5 °C'a kadar soğutuldu. NaNO_2 (0,445 g; 6,49 mmol) 4 mL saf suda çözülerek 0-5 °C'a kadar soğutulduktan sonra 2-hidroksi-5-nitrobenzendiazonyum klorür çözeltisine karıştırılarak damla damla soğuk ortamda ilave edildi. Diazolama işlemi 30 dk daha karıştırılarak tamamlandı. (0,715 g; 6,49 mmol) Rezorsinol 25 mL DMF'de çözülerek 0-5 °C'a soğutuldu. (7,5 g; 108,6 mmol) sodyum asetat ilave edilerek 3 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile çöktürülen ürün saf su ile yıkanarak kurutuldu. Elde edilen boyarmadde etanol/su karışımında saflaştırıldı. E.N: 278-279^b °C



Şekil 3.1. Elde edilen boyarmadde

3.3.2. 3-hidroksi-4-[(E)-(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]fenil prop-2-enoat sentezi

(0,955 g; 3,473 mmol) nitro türevli boyarmadde THF içerisinde çözülerek üzerine 79,8 mg; 3,473 mmol) metalik sodyum ilave edildi. N₂ atmosferinde bir gece karıştırıldıktan sonra üzerine akriloil klorür (0,292 mL; 3,473 mmol) ilave edilerek 4 saat daha N₂ atmosferinde karıştırıldı. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Elde edilen madde saf su ile çöktürüldü. Klor türevinde yağimsı bir madde elde edildi (Şekil 3.2). Elde edilen bileşiklerin IR ve UV-Vis çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen bileşikler asetonan saflaştırıldı. NMR spektrumları henüz tamamlanmamıştır. Bundan sonraki safhada elementel analize gönderileceklerdir.



Şekil 3.2. 4-[(2-hidroksi-5-nitrofenil)diazenil]benzen-1,3-diol sentezi

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

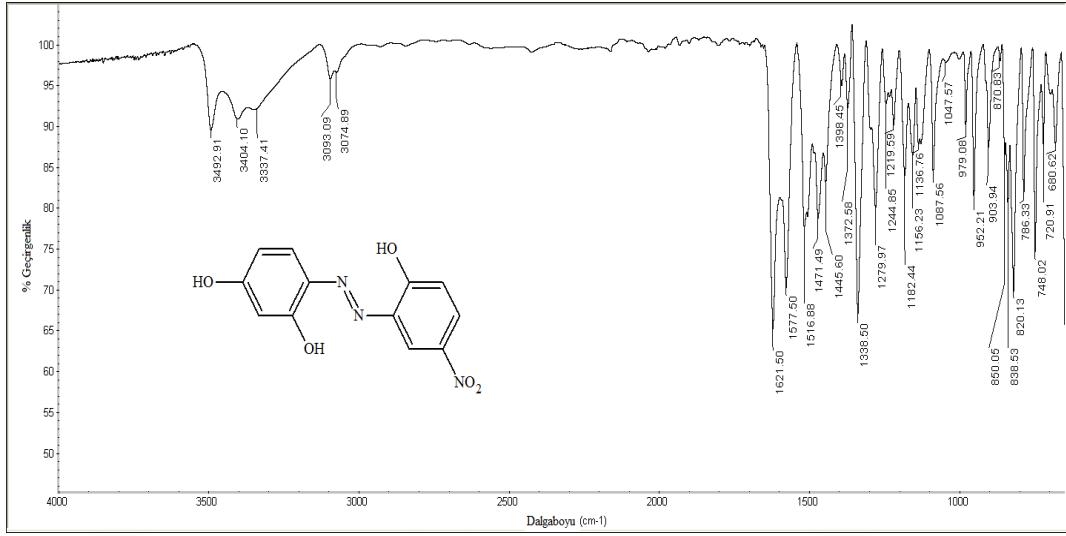
4.1. Spektroskopik Çalışmalar

4.1.1. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

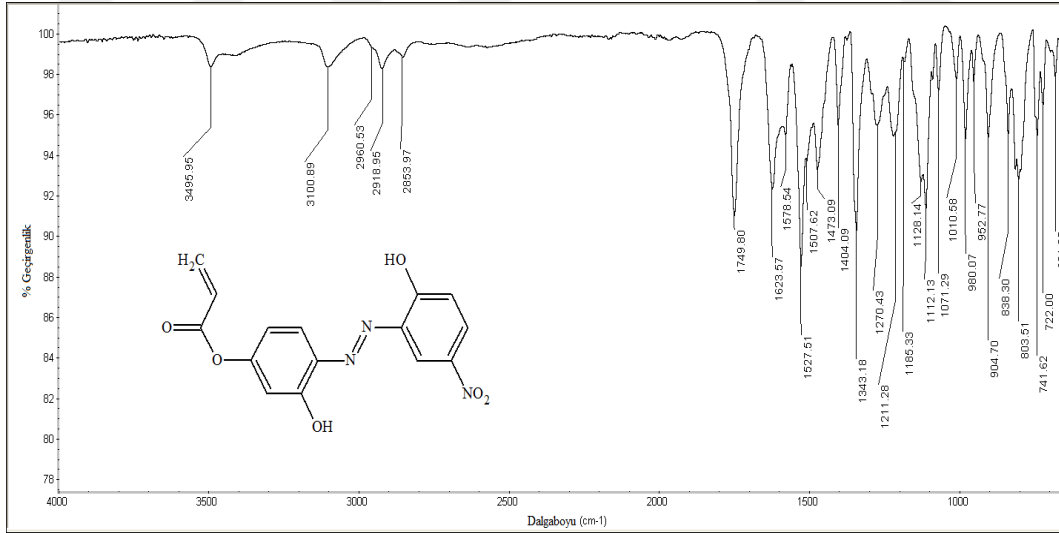
Dakiky ve ark. tarafından yapılan çalışmada elde edilen azo boyarmaddelerinin infrared spektrumunda -C=O ve -C=N grupları 1655 ve 1500 cm^{-1} görülmüştür. 1420 cm^{-1} boyunca -N=N bağlarına karşılık gelen titreşim bandları tespit edilmiştir.

Başlangıç maddesi rezorsinolün IR spektrumu incelendiğinde 3180 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak OH grubuna ait gerilme piki görülmektedir. 1605 cm^{-1} 'de ise iskelet yapısına ait- C=C- gerilme piki, 1487 cm^{-1} 'de ve 1374 cm^{-1} 'de ise aromatik C-H eğilme pikleri tespit edilmiştir. Bu pikler anilin türevlerinin diazolandırılarak rezorsinole kenetlenmesinden beklenildiği üzere ortadan kalkmıştır.

Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, bileşikte 3337–3404 cm^{-1} arasında -OH grubuna ait yayvan bir pik görülmektedir. Bu yayvan pik hidrojen bağlı hidroksil grubunun varlığını göstermektedir. Alifatik C-H gerilmesine ait pikler 2978 cm^{-1} ve 2940 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. C-N piki 1244 cm^{-1} 'de, C=C aromatik ikili bağına ait gerilme piki 1621 cm^{-1} , -NO₂ gerilmesi 1338 cm^{-1} , =C-H gerilme piki 3337 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Boyarmaddelerin IR spektrumunda -N=N- grubunun ve absorpsiyonunun değişken olması ve bazen aromatik grup titreşimleri çakışması, bu teknikte azo grubunun belirlenmesini güçleştirmektedir (Özkınalı, 2002). I ve II numaralı bileşiklerde ise -NO₂ grubuna ait gerilme titreşimi orta şiddette pikler olarak 1516 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} ve 1527 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} 'de kaynaklara uygun olarak tespit edilmiştir. Boyarmaddelerin akriloillenmesi sonucu elde edilen II numaralı bileşiklerde 1749 cm^{-1} 'de akriloil grubundan kaynaklanan -C=O gerilmesine ait keskin pik görülmektedir.



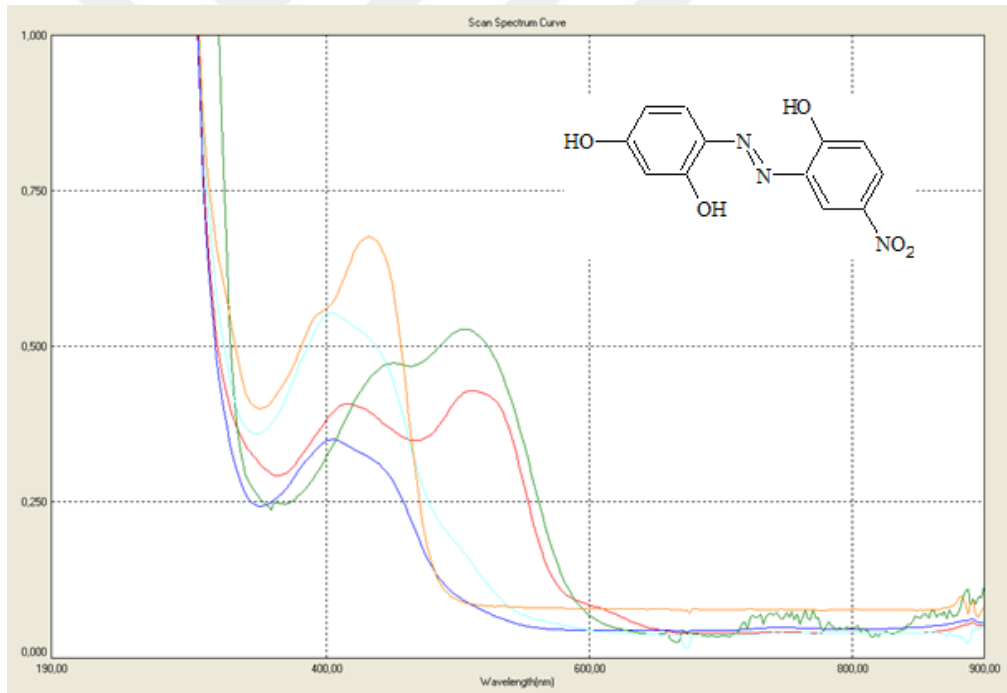
Şekil 4.1. I numaralı bileşiğin IR spektrumu



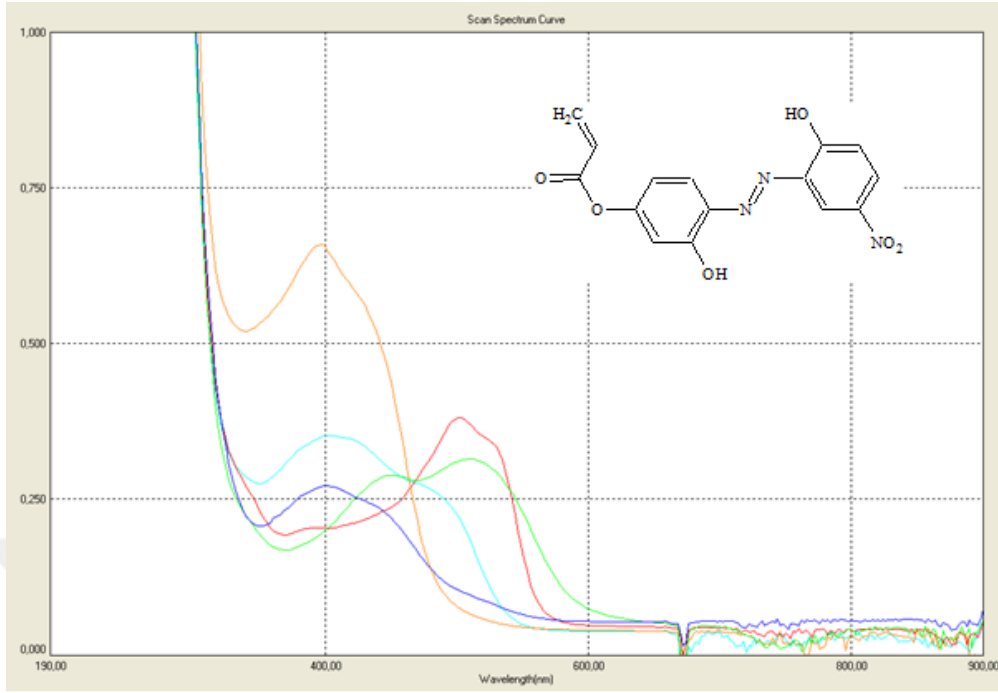
Şekil 4.2. II numaralı bileşiğin IR spektrumu

4.1.2. UV-Vis Çalışmaları

Elde edilen bileşiklerin UV-VIS spektrumları bileşiklerin çözünürlüklerine bağlı olarak kloroform (_____), etil alkol (_____), DMF (_____) içerisinde, ayrıca pH 2 (_____) ve pH 12' de (_____) DMF çözeltisinde, kaydedilerek soğurma dalga boyları ve molar soğurma katsayıları belirlendi. *o,o'*-dihidroksiazo boyarmaddesi ve akriloil türevi 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 5×10^{-5} ve $2,5 \times 10^{-5}$ M derişimlerinde kaydedilmiştir. Sentezlenen boyarmaddelerin molar absorbans değerleri **Çizelge 4.2**'de görüldüğü üzere azo-hidrazon tautomerlerine uygun olarak belirlendi. Boyarmaddelerin akriloil türevlerinde absorpsiyon dalga boylarında genel olarak hipsokromik kaymaların olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.3. I numaralı bileşiğin UV-Vis Spektrumu



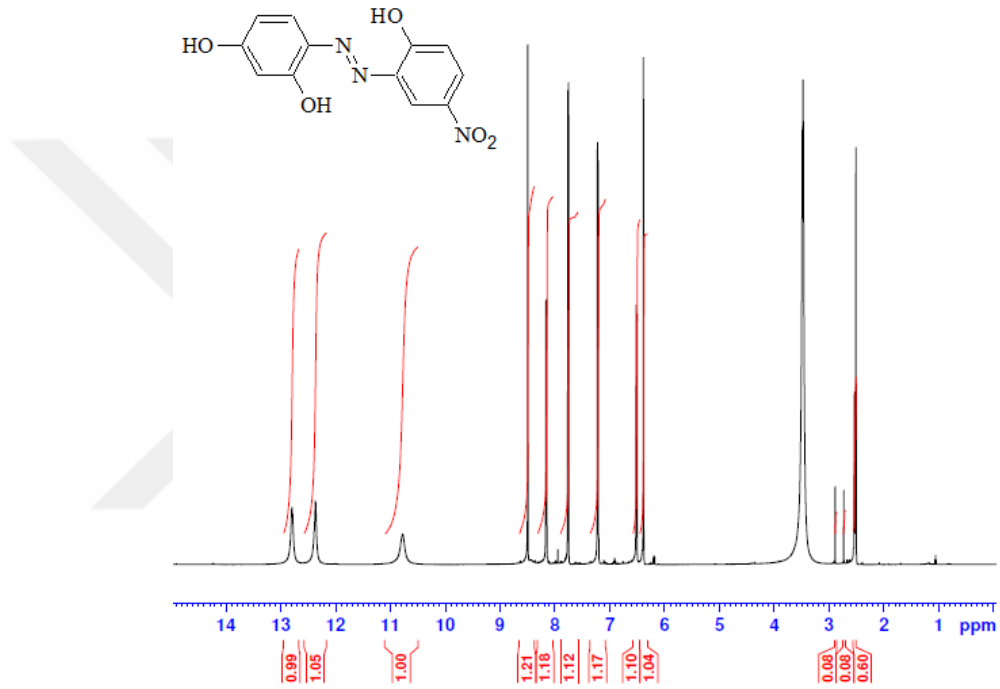
Şekil 4.4. II numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu

4.1.3. ¹H-NMR Çalışmaları

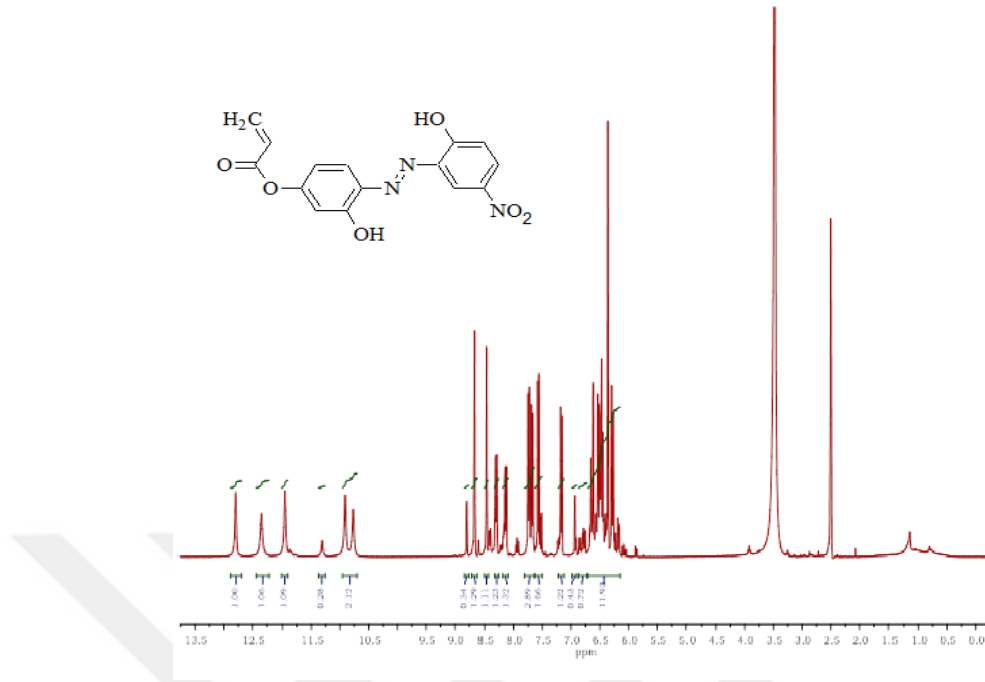
Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde çekilmiştir. I numaralı bileşik için aromatik C=C pikleri 8.49-6.38 (m) arasında; OH gruplarına ait pikler ise sırasıyla 12.36 (s); 10.77 (s); 12.79 (s) de tespit edilmiştir (Şekil 4.5).

Bileşik	λ		λ		λ		λ		λ	
	CHCl ₃	Log ε	EtOH	Log ε	DMF	Log ε	DMF (pH=1-2)	Log ε	DMF (pH=12)	Log ε
I	401	4,75	402	4,74	415	4,61	404	4,54	450	4,68
	431	4,83	413	4,73	510	4,63			504	4,72
II	396	4,82	402	4,55	392	4,31	399	4,43	449	4,46
			420	4,54	502	4,58	441	4,37	510	4,50
			469	4,44	529	4,53				

II numaralı akriloil türevi bileşiğin ise aromatik $>C=C<$ pikleri ve alkenil grubundan kaynaklanan $CH_2=CH$ pikleri ile birlikte çakışık olarak 8.80-6.20 (m)'de tespit edilmiştir. OH gruplarından kaynaklanan pikler ise 11.95(s) ve 10,90 (s)'de görülmektedir (Şekil 4.6).



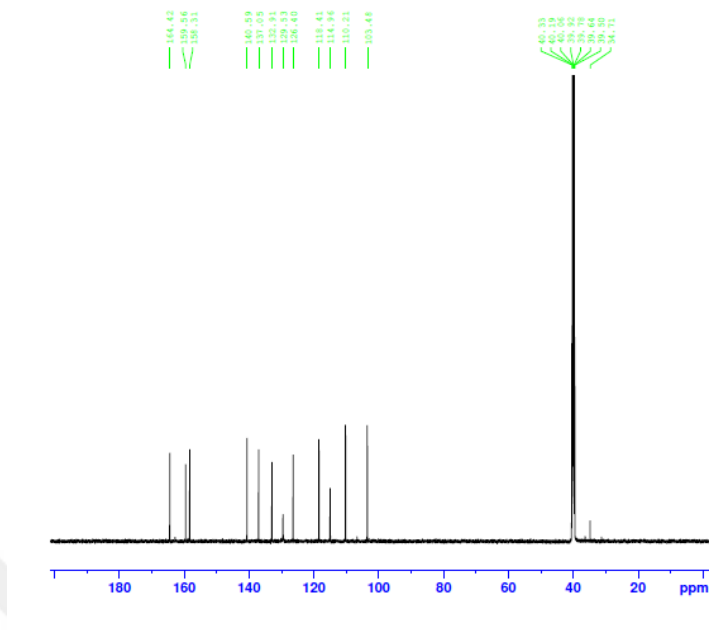
Şekil 4.5. I numaralı bileşiğin ¹H-NMRspektrumu



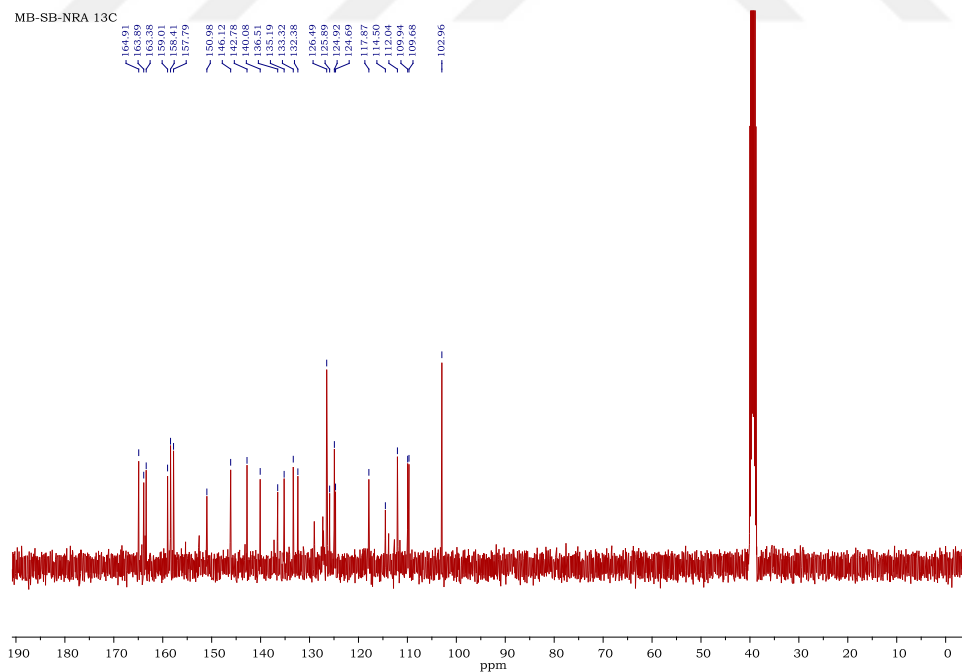
Şekil 4.6. II numaralı bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

4.1.4. ¹³C-NMR Çalışmaları

I-II numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ kullanılarak çekilmiştir. Boyarmaddede bulunan farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomlarının türleri, kimyasal kayma değerleri ve azo-hidrazon tautomer yapılarıyla ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆'ya ait karbon atomlarının pikleri literatür verilerine uygun şekilde 40 ppm'de tespit edilmiştir (Gündüz, 2002). I numaralı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde 103.4-164.4 ppm'de aromatik yapıya ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. Aynı bileşik akrilloillendikten sonra 102,9-163,9 ppm arasındaki bölgede pik sayısında artış tespit edilmiştir. 164.91 ppm'de ise yapıda bulunan C=O grubuna ait pik görülmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).



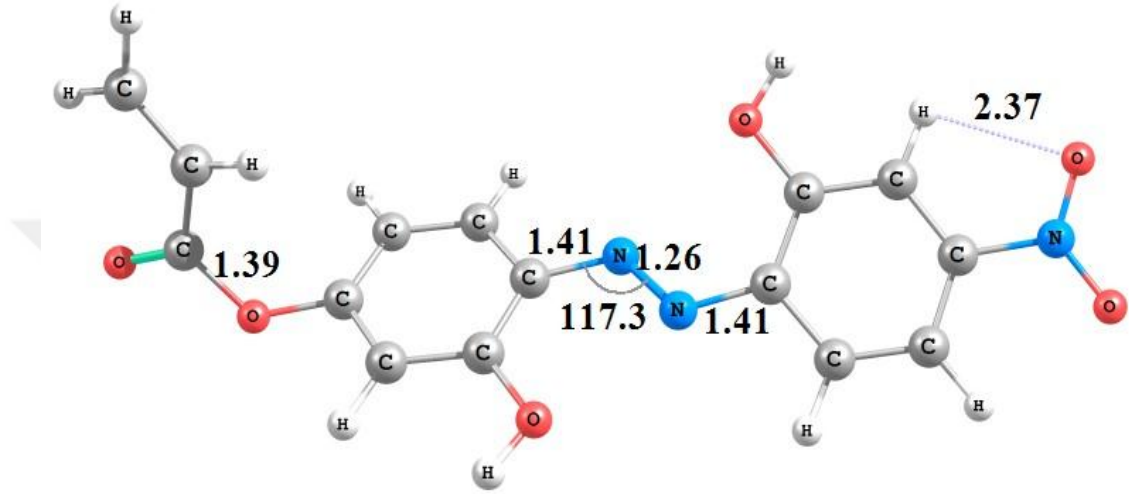
Şekil 4.7. I numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.8. II numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

4.1.5. Optimizasyon Çalışmaları

Molekülün geometri optimizasyonu ve frekans hesabı (Density Functional Theory) DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yönteminde gaz fazında yapılmıştır. Bütün frekanslar beklenildiği üzere pozitif çıkmıştır. Optimize olmuş yapının 3 boyutlu şekli aşağıda görülmektedir.



4.1.6. Pertürbasyon Hesaplamaları

Bölüm 2’de pertürbasyon metoduyla elde edilen

$$E'_v = \langle v|U|v \rangle = \frac{21}{384} \frac{m\omega^2 b^2}{\alpha^4 r_0^2} (2v^2 + 2v + 1) \quad (2.161)$$

$$E'_v = \langle v|U|v \rangle = \frac{21}{96} \frac{b^2 \hbar^2}{mr_0^2} (2v^2 + 2v + 1)$$

Birinci merteye enerji düzeltme terimi ile iki-atomlu molekülün enerjisi

$$E_v = E_v^0 + E'_v \quad (2.162)$$

olarak bulunur.

(2.162) eşitliği yardımıyla, bazı iki-atomlu moleküller için enerji düzeyleri hesaplanabilir.

Çizelge2.5 ile (2.116) ve (2.118) eşitliklerinden aşağıdaki sonuçlar hesaplanır:

Çizelge 4.1. Atomik kütleler (Flügge, 1974)

m_{Cl}	m_H	m_I
$5,885 \cdot 10^{-26}$ kg	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$2,107 \cdot 10^{-25}$ kg

Çizelge 4.2. H_2 , HCl ve I_2 'ün kütleleri ($1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ j}$)

	$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (kg)	$\omega = \frac{2Db}{\gamma \hbar}$ (s^{-1})	$mr_0^2 = \frac{2Db^2}{\omega^2}$ (kgm^2)	r_0 (m)
H_2	$8,365 \cdot 10^{-28}$	$8,314 \cdot 10^{14}$	$4,563 \cdot 10^{-48}$	$7,386 \cdot 10^{-11}$
HCl	$1,627 \cdot 10^{-27}$	$5,655 \cdot 10^{14}$	$2,62 \cdot 10^{-47}$	$1,269 \cdot 10^{-10}$
I_2	$1,054 \cdot 10^{-25}$	$4,058 \cdot 10^{13}$	$7,429 \cdot 10^{-45}$	$2,655 \cdot 10^{-10}$

Çizelge 4.3. H₂'in enerjileri (cm⁻¹ biriminde)

v	E_v (tam sonuç) (2.115) eşitliği	E_v (bu çalışma) (2.162) eşitliği
0	-36125,7	-36039
1	-31982	-31422,7
2	-28090,1	-26585,6
3	-24450,2	-21527,8
4	-21062,2	-16249,3
5	-17926,1	-10750,1
15	-	-
20	-	-
30	-	-

Çizelge 4.4. HCl'in enerjileri (cm^{-1} biriminde)

v	E_v (tam sonuç) (2.115) eşitliği	E_v (bu çalışma) (2.162) eşitliği
0	-35764,1	-35722,8
1	-32894,4	-32628
2	-30144,7	--29428,2
3	-27515,1	26123,3
4	-25005,6	-22713,5
5	-22616,2	-19198,6
15	-	-
20	-	-
30	-	-

Çizelge 4.5. I₂'ün enerjileri (cm⁻¹ biriminde)

ν	E_ν (tam sonuç) (2.115) eşitliği	E_ν (bu çalışma) (2.162) eşitliği
0	-12443	-12442,3
1	-12230,2	-12226,2
2	-12019,4	-12008,4
3	-11810,3	-11789,1
4	-11603,1	-11568,1
5	-11397,7	-11345,5
15	-9444,8	-9031,6
20	-8537,1	-7814,4
30	-6859,2	-5259,8

Yukarıdaki sonuçlardan da görüleceği üzere, birinci mertbe enerji düzeltmesi, molekül taban duruma yakınken, yeterince iyi sonuç vermektedir. Titreşim seviyesi arttıkça (daha büyük ν değerlerinde) elde edilen sonuçlar tam değerlerden uzaklaşmaktadır. Bu durumda, 2. mertbe enerji düzeltmelerinin hesaba katılması gerekmektedir. Çizelge 4.5'te I₂ için elde edilen sonuçlar, H₂ ve HCl için elde edilen sonuçlara kıyasla tam değerlere daha yakın çıktığı görülmektedir. Bu durum, molekül kütlesi arttıkça, birinci mertbe enerji düzeltmesinin yeterli olduğu şeklinde değerlendirilebilir. Nispeten hafif moleküller için 2. ve daha yüksek mertbeden pertürbasyon hesaplamalarının yapılması gerekmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, pertürbasyon yöntemiyle moleküllerin titreşim enerjileri hesaplandı. Öncelikle, pertürbasyon enerjisi ifadesi formüle edildi ve bu şekilde yapılan hesaplamalar ile deneysel ve diğer teorik sonuçlar karşılaştırıldı. Yöntem, başlangıç olarak iki atomlu moleküllere uygulandı. Daha sonra amaç, geliştirilecek metodu üç ve daha çok atomlu moleküllere uygulamaktır. Burada kullanılacak yöntem daha çok teorik Fizikçilerin ve teorik Kimyacıların aşına olduğu Pertürbasyon yöntemidir. İncelenecek örnekler ise hem Fizik hem de Kimya açısından önemli olan bazı organik moleküllerdir. Fizik ve Kimya'nın ortak alanı olan moleküller üzerinde yapılan bu çalışma hem teori hem de deneysel alanda çalışanlar açısından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Amore, P., Fernandez, F.M., 2006. Comment on an application of the asymptotic iteration method to a perturbed Coulomb model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39, 10491–10497.
- Baker, G.A., 1975. *Essentials of Pade Approximants*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 5-9s.
- Balantekin, A.B., Malkus, A., 2010. Dalgarno-Lewis Method Revisited. Department of Physics, University of Wisconsin, Madison, 03, 65.
- Beiser, A., 2003. *Concepts of Modern Physics*. McGraw Hill, New York, 266-295s.
- Biswas, S.N., Data, K., Saxena, R.P., Srivastava, P.K., Varma, V.S., 1971. The hill determinant: an application to the anharmonic oscillator. *Physical Review D*, 3(12), 3617–3619.
- Bransden, B.H., Joachin, C.J., 1999. *Atom ve Molekül Fiziği*. Bilim Yayıncılık, Ankara, 116-122s.
- Buhur, Z., 2008. Asimptotik İterasyon Metodu ile Pertürbasyon Hesaplamaları. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chaudhuri, R.N., Mondal, M., 1995. Eigenvalues of anharmonic oscillators and the perturbed Coulomb problem in N-dimensional space. *Physical Review A*, 52(3), 1850–1854.
- Ciftci, H., Fernandez, F.M., 2003. Alternative perturbation expansions for partially solvable quantum-mechanical models. *Physics Letters A*, 36, 11807–11809.
- Ciftci, H., Hall, R.L., Saad, N., 2003. Asymptotic iteration method for eigenvalue problems. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 36, 11807–11809.
- Ciftci, H., Hall, R.L., Saad, N., 2005a. Perturbation theory in a framework of iteration methods. *Physics Letters A*, 340, 388–396.
- Ciftci, H., Hall, R.L., Saad, N., 2005b. Construction of exact solutions to eigenvalue problems by the asymptotic iteration method. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38, 1147–1155.
- Ciftci, H., Hall, R.L., Saad, N., 2005c. Iterative solutions to the dirac equation. *Physical Review A*, 72(022101), 1-3.
- Ciftci, H., Ateser, E., 2007. Study of a bounded oscillator problem in one dimension. *Physica Scripta*, 76, 517– 520.

- Dakiky, M., Kanan, K., Khamis, M., 1999. Aggregation of o,o'-dihydroxyazo dyes II. Interaction of 2-hydroxy-4-nitrophenylazoresorcinol in DMSO and DMF. *Dyes and Pigments*, 41, 199-209.
- Dalgarno, A., Lewis, J.T., 1956. *Proceedings of the Royal Society A*, 233, 70.
- Drozdov, A.N., 1994. On the improvement of convergence of Hill determinants. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 245, 445-457.
- Erbil, H., 1989. *Kuantum Fiziği cilt 1,2*. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 297-334s.
- Fernandez, F.M., 1989. Eigenvalues of the Schrödinger equation via the Riccati-Pade method. *Physical Review A*, 40(11), 6149-6151.
- Fernandez, F.M., Ma, Q., Tipping, R. H., 1989. Tight upper and lower bounds for energy eigenvalues of the Schrödinger equation. *Physical Review A*, 39(4), 1605-1609.
- Fernandez, F.M., Frydman, G.I., Castro, E.A., 1989. Tight bounds to the Schrödinger equation eigenvalues. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 22, 641-645.
- Fernandez, F.M., Guardiola, R., 1997. The Riccati-Pade method for coupled-channel equations. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 30, 5825-5833, 52.
- Flügge, S., 1974. *Practical Quantum Mechanics*. Springer, New York, 182-188s.
- Gaber, M., Hassanein, A.M., Lotfalla, A.A., 2008. Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving hydroxy antipyrine azodyes. *Journal of Molecular Structure*, 875, 322-328.
- Greiner, W., 1993. *Quantum Mechanics*. Springer, New York, 273-327s.
- Gottfried, K., Yan, T.M., 2004. *Quantum Mechanics: Fundamental Second Edition*. Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 216-218s.
- Güler, S., 2005. Bazı Moleküllerin Fizikokimyasal Özellikleri İle Biyolojik Aktivitesi Arasındaki İlişkinin QSAR Yöntemi İle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Gündüz, T., 2002. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 533s.
- Hautot, A., 1985. On the Hill-determinant method. *Physical Review D*, 33(2), 437-443.
- Hecht, E., 1998. *Optics*. Akademi Yayıncılık, İzmir, 74-75s.

- Imbo, T., Papnamenta, A., Sukhatme, U., 1983. Energy eigenstates of spherically symmetric potentials using the shifted $1/N$ expansion. *Physical Review D*, 29(8), 1669-1672.
- Karipcin, F., Kabalcilar, E., Ilican, S., Cağlar, Y., Cağlar, M., 2009. Synthesis some 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol complexes: Characterization, thermal and optical properties. *Spectrochimica Acta Part A*, 1-26s.
- Kocaokutgen, H., 1995. Sterik etkili grup içeren bazı azo boyarmaddelerinin sentezi ve boyama özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kocaokutgen, H., Özkınalı, S., 2004a. Characterisation and application of some o,o'-dihydroxyazo dyes containing a 7-hydroxy group and their chromium complexes on nylon and wool. *Dyes and Pigments*, 63, 83-88.
- Kocaokutgen, H., Özkınalı, S., 2004b. Application of some o,o'-dihydroxyazo dyes containing an Acryloyloxy group and their chromium complexes on nylon and wool. *Textile Research Journal*, 74(1), 78-82.
- Krieger, J.B., Lewis, M.L., Rosenzweig, C., 1967. Use of the WKB method for obtaining energy eigenvalues. *The Journal of Chemical Physics*, 47(8), 2942-2944.
- Kubinyi, H., 1993. QSAR, Hansch Analysis and Reletad Approaches, Methods and Principles in Medicinal Chemistry. VCH Publishers, New York, 57-85s.
- Landau, L.D., Lifchitz, E., 1997. Quantum Mechanics. Pergamon Yayınları, Oxford, 129-394s.
- Leopold, N., Szabó, L., Pîrnău, A., Aluaş, M., Leopold, L.F., Chiş, V., 2009. Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its complexes with zinc (II) and copper (II). *Journal of Molecular Structure*, 919, 94-99.
- Özkınalı, S., 2002. Bazı o,o'-dihidroksiazo Bileşikleri ve Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Roychoudhury, R., Varshini, T.P., 1988. Rotating oscillator-shifted $1/N$ expansion and supersymmetric considerations. *Physical Review A*, 37(7), 2309-2313.
- Skoog, D.A., West, D.M., 1981. Principles of instrumental analysis. Holt-saunders international editions, Tokyo, Japan, 380-428s.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace, 381s.
- Srijaranai, S., Chanpaka, S., Kukusamuda, C., Grudpan, K., 2006. Flow-injection in-line complexation for ion-pair reversed phase high performance liquid

- chromatography of some metal-4-(2-pyridylazo)resorcinol chelates. *Talanta*, 68, 1720-1725.
- Tang, A.Z., Chan, F.T., 1986. Shifted $1/N$ expansion for the Hulthen Potential. *Physical Review A*, 35(2), 911-914.
- Venkataraman, K., 1970. *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press New-York&London, 485 p.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 177s.
- Yılmaz, İ., 2003. ABA (mg) Molekülünün Titreşim Frekanslarının Teorik Olarak Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Zhdanov, R.Z., 1997. On quasi-exactly solvable matrix models. *Physics Letters B*, 405(3/4), 253-256.
- Znojil, M., 1992. Asymmetric anharmonic oscillators in the Hill-determinant picture. *Journal of Mathematical Physics*, 33, 213.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KUMSAR, Fatma

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 14.12.1986 - Kayseri

Medeni hali : Evli

Telefon : 0 (535) 511 78 94

e-mail : -

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Pedagojik Formasyon	Erciyes Üniversitesi (Eğitim Fakültesi Kimya)	2015
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2012
Lise	Kayseri Kocasinan Atatürk Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Gökçebel İlkokulu	Ücretli Öğretmen
2013-2014	Simfer Fabrikası	İşçi
2014-2015	Yeşilhisar A.İ.H.L.	Ücretli Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce