

**TC. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-FLUOROURASİL MOLEKÜLÜNÜN SU KOMPLEKSLERİNİN  
TİTREŞİM FREKANSLARININ AB-INITO DFT YÖNTEMİ İLE  
HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çağlar ÇAĞLAYAN**

**1209151001**

**Anabilim Dalı: Fizik**

**Program: Fizik**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevim AKYÜZ**

**TEMMUZ 2015**

**TEMMUZ 2015**  
**TC. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-FLUOROURASİL MOLEKÜLÜNÜN SU KOMPLEKSLERİNİN**  
**TİTREŞİM FREKANSLARININ AB-INITO DFT YÖNTEMİ İLE**  
**HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çağlar ÇAĞLAYAN**

**1209151001**

**Anabilim Dalı: Fizik**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevim AKYÜZ**

**Jüri: Prof. Dr. Mehmet ÖZER**

**Prof. Dr. Ayşen Erbölükbaş ÖZEL**

**TEMMUZ 2015**

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince, bilgi ve deneyimlerini her zaman paylaşan, en iyi şekilde yol gösteren ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sevim Akyüz'e ilgilerinden dolayı içtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Öğrenimim süresince bilgi, beceri ve deneyimlerini benimle paylaşan Dr. Berna Atak'a çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca benden yardımlarını, manevi desteklerini esirgemeyen ve beni bugünlere getiren anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çağlar ÇAĞLAYAN

Temmuz, 2015

# İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	6
ŞEKİL LİSTESİ.....	7
SİMGE LİSTESİ.....	8
TÜRKÇE ÖZET .....	9
ABSTRACT.....	10
1. GİRİŞ .....	11
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	12
2.1. Spektroskopi Nedir? .....	12
2.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri. ....	14
2.2.1. Gamma-Işınları Bölgesi .....	14
2.2.2. X-Işınları Bölgesi.....	14
2.2.3. Mor-Ötesi (Ultra Viole) Bölge.....	15
2.2.4. Görünür Bölge.....	15
2.2.5. Kırmızı-altı Bölgesi (Infrared, IR).....	15
2.2.6. Mikrodalga Bölgesi .....	16
2.2.7. Radyo Dalgaları Bölgesi .....	16
2.3. Moleküler Spektroskopi.....	17
2.3.1. Moleküler Simetri ve Simetri Grupları.....	21
2.3.1.2. Simetri Elemanı ve İşlemler .....	21
2.3.1.3. Simetri Nokta Grupları .....	25
2.4. Molekülün Titreşim Kiplerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler.....	28

2.4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	29
2.4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri.....	31
2.4.2.1. Harmonik Titreşici.....	31
2.4.2.2. Harmonik Olmayan Titreşici.....	33
2.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi.....	36
2.6. Kırmızı–Altı (IR) Spektroskopisi .....	39
2.6.1. Kırmızı–Altı Bölgede Geçiş Kuralları.....	39
2.6.1.2. Çift Işınlı Kırmızı–Altı (IR) Spektrometre.....	41
2.6.1.3. Fourier Transform IR Spektrome (FTIR).....	42
2.7. Raman Spektroskopisi .....	43
2.7.1. Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Olarak Açıklanması....	43
2.7.2. Raman Olayının Klasik Mekaniksel Olarak Açıklanması.....	44
2.8. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri.....	46
2.8.1. Moleküler Mekanik Metodlar.....	46
2.8.2. Kuantum Mekanik Metodlar .....	46
2.8.2.1. <i>Ab-Initio</i> Metodu .....	46
2.8.2.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Metodu.....	46
2.8.2.3. DFT Yöntemi (Density Functional Theory- Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi) .....	48
2.8.3. Yarı-Ampririk (Semi-Empirik) Yöntemler .....	48
2.9. Gaussian 09 Programı .....	48
2.10. Moleküllerin Titreşim Frekanslarının Saptanması .....	49
2.10.1. Deneysel Yöntemler. ....	49
2.10.1.1. Grup Frekansları. ....	49
2.10.1.2. İzotopik Yer Değiştirme.....	49
2.10.2. Teorik Yöntemler.....	50

2.10.2.1. Normal Koordianat Analizi ve Normal	
Titreşimler .....	50
2.11. Hidrojen Bağı ve Titreşim Dalga Sayısı Etkisi.....	50
3. BULGULAR.....	52
3.1. 5-Fluorourasil Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun	
Belirlenmesi.. .....	52
3.2. 5-Fluorourasil Molekülünün İncelenen H <sub>2</sub> O Kompleksleri.....	54
4. SONUÇLAR. ....	62
KAYNAKLAR. ....	64

## TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Infrared Spektral Bölgeler .....	16
---	----

Tablo 2.2.	Elektromanyetik dalgalar, Dalga Boyları ve Frekans Aralıkları .....	17
Tablo 2.3.	Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri .....	22
Tablo 2.4.	Simetri Nokta Grubunun Bulunması .....	25
Tablo 2.5.	$C_{2v}$ nokta grubunun karakter tablosu .....	27
Tablo 2.6.	Kırmızı-Altı Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi .....	45
Tablo 3.1.	5-Fluorourasil Molekülünün Karakter Tablosu .....	52
Tablo 3.2.	5-Floro-Urasil Molekülünün Optimize Parametre değerleri.....	53
Tablo 3.3.	5-Fluorourasil Molekülünün $H_2O$ Kompleksleri'nde oluşan Hidrojen Bağları Uzunlukları .....	54
Tablo 3.4.	5-Floro-Urasil molekülünün ve $H_2O$ Komplekslerinin frekans değerleri.....	56
Tablo 3.5.	5-Floro-Urasil Molekülünün $H_2O$ Komplekslerinin Optimize Parametre değerleri.....	59

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga .....	13
-----------	-----------------------------	----

Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum bölgeleri .....	14
Şekil 2.3	Özdeşlik İşlemi .....	22
Şekil 2.4	$C_n - n$ katlı dönü eksenini .....	23
Şekil 2.5	$\sigma$ yansıma düzlemi .....	23
Şekil 2.6	$S_n$ n-katlı dönü – yansıma işlemi .....	24
Şekil 2.7	Simetri merkezi ve terslenme işlemi .....	24
Şekil 2.8	İki atomlu molekülde titreşim hareketi .....	31
Şekil 2.9	Harmonik Titreşici için Potansiyel enerji eğrisi ve titreşim enerjileri	33
Şekil 2.10	İki atomlu molekül için potansiyel enerji eğrisi harmonik ve anharmonik gerilme veya sıkışma .....	34
Şekil 2.11	Harmonik olmayan titreşim yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri	36
Şekil 2.12	Su molekülünün üç temel titreşimi .....	37
Şekil 2.13	$CO_2$ molekülünün temel titreşimlerinin şematik gösterimi .....	38
Şekil 2.14	Burulma .....	38
Şekil 2.15	Düzlem dışı açı bükülmesi .....	39
Şekil 2.16	Çift Işınlı IR spektrometresinin Şematik Gösterimi .....	41
Şekil 2.17	FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)'nin blok diyagramı .....	42
Şekil 2.18	Michelson İnterferometresi .....	43
Şekil 2.19	Raman Olayının Kuantum Mekaniksel görüşe göre şematik gösterimi .....	44
Şekil 2.20	5-Fluorourasil molekülün $H_2O$ kompleksi (I) .....	55
Şekil 2.21	5-Fluorourasil molekülün $H_2O$ kompleksi (II) .....	55
Şekil 2.22	5-Fluorourasil molekülünün IR Spektrumu.....	61

## SİMGE LİSTESİ



- $\lambda$  : Dalga boyu  
 $\nu$  : Frekans  
 $\bar{\nu}$  : Dalga sayısı  
 $c$  : Işıık hızı  
 $h$  : Planck sabiti  
 $v$  : Titreşim kuantum sayısı  
 $C_n$  : n-katlı dönü eksenı  
 $S_n$  : n-katlı dönü-yansıma eksenı  
 $i$  : Terslenme merkezi  
 $\sigma$  : Yansıma elemanı  
 $\psi$  : Dalga fonksiyonu

**Enstitü:** Fen Bilimleri Enstitüsü

**Anabilim Dalı:** Fizik

**Programı:** Fizik  
**Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Sevim Akyüz  
**Tez Türü ve Tarihi:** Yüksek Lisans – Temmuz 2015

## ÖZET

### 5-FLUOROURASİL MOLEKÜLÜNÜN SU KOMPLEKSLERİNİN TİTREŞİM FREKANSLARININ AB-INITO DFT YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI

ÇAĞLAR ÇAĞLAYAN

5-Fluorourasil ( $C_4H_3FN_2O_2$ ) (5-Fluoro-1*H*,3*H*-pyrimidine-2,4-dione), molekülü en eski kemoterapi ilaçlarından biridir, ilk kez 1957 yılında sentezlenmiştir ve o günden beri katı tümörlerin tedavisinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda urasil ve türevleri temel biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, kanser tedavisinde ilaç olarak kullanılan 5-fluorourasil molekülünün yapısı, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş, en düşük enerjili moleküler yapısı saptanmıştır. Daha sonra mümkün su kompleksleri oluşturularak en düşük enerjili konformasyonları saptanmıştır. 5-Fluorasil monomerinin ve iki düşük enerjili su komplekslerinin optimize geometrik parametreleri kullanılarak titreşim frekans ve kipleri hesaplanmış ve sonuçlar deneysel kırmızı altı spektroskopik sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çalışmanın amacı fizyolojik ortamda bu molekülün davranışlarını incelemek için molekülün su ile yaptığı etkileşimleri saptamaktır.

**Anahtar Kelimeler :** 5-Fluorourasil, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi , H<sub>2</sub>O-kompleksleri.

**Institute:** Graduate School of Natural and Applied Sciences  
**Department:** Physics

**Programme:** Physics  
**Supervisor:** Prof. Dr. Sevim Akyüz  
**Degree Awarded and Date:** M.Sc.– July 2015

## ABSTRACT

### THE CALCULATION OF THE VIBRATIONAL FREQUENCIES OF THE 5-Fluorourasil MOLECULE'S H<sub>2</sub>O COMPLEXES BY AB-INITIO AND DENSITY FUNCTIONAL METHODS

ÇAĞLAR ÇAĞLAYAN

5-Fluorourasil (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (5-Fluoro-1*H*,3*H*-pyrimidine-2,4-dione), is one of the oldest chemotherapy drugs, was first synthesized in 1957 and it is being used since then for the treatment of solid tumors. Also, uracil and derivatives play important role in basic biological processes.

In this study the molecular structure of the anticancer drug, 5-fluorouracil molecule, was optimized by using Density Functional theory, B3LYP functional and 6-311++G(d,p) basis set and the most stable geometry was determined . Afterwards, the possible water clusters of the molecule were formed and their energetically preferred conformations were investigated. The optimized structural parameters of the most stable monomer and two low energy water clusters were used in the vibrational wavenumber calculations. The vibrational wavenumbers and modes were calculated and compared with experimental IR spectra of solid 5-fluorouracil. The aim of this study is to investigate the interaction of 5-fluorouracil with water molecules in order to elucidate behaviors of the biological active molecule in physiological medium.

**Keywords :** 5-Fluorourasil, Density Functional Theory , H<sub>2</sub>O-clusters.

## 1. GİRİŞ

Bir molekülü oluşturan atomlar sürekli hareket halindedir ve titreşim hareketi yaparlar. Molekül içerisindeki atom grupları ise tekli bağ etrafında dönü hareketi yapabilirler. Molekülün bütün olarak ötelenme ve dönü hareketi de mevcuttur. Bu hareketlerin karakterleri doğrudan molekülün yapısına bağlıdır. Dolayısıyla molekül içi titreşim ve dönü hareketlerinin incelenmesi molekül yapısı hakkında çok önemli bilgiler vermektedir[2].

Spektroskopi bilimi, ışığın madde ile etkileşmesini inceler. Kırmızı-altı spektroskopisi, kırmızı-altı spektrumda, ışığın belli dalga boyu yada dalga sayılarına göre maddenin davranışı gözlenir. Bu çalışmada Fourier dönüşümlü kırmızı-altı spektrometresi kullanılmıştır. Kırmızı-altı spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Spektroskopide bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımaya ölçülür ve yorumlanır. Bu yöntemle herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olabiliriz ve yapısındaki değişiklikleri inceleyebiliriz. İncelenen örneğin alınan kırmızı-altı spektrumu ile yapısındaki bağların durumu, bağların yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgiler ediniriz. Kırmızı-altı spektrumunda  $1200-600\text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılırken,  $3600-1200\text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılır.

Bu çalışmada; 5-Fluorourasil molekülünün ve  $\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin en düşük enerjili geometrisi ve titreşim frekansları Gaussian 09 programı kullanılarak, “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)” yöntemi ile hesaplanmıştır. Ayrıca, bu hesaplama sırasında B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti seçilmiştir. Titreşim frekans hesaplamamızda negatif frekans bulmamamız, bulunan konformasyonun global konformasyon olduğunu göstermektedir.

## **2. MALZEME VE YÖNTEM**

## 2.1. SPEKTROSKOPİ NEDİR?

Spektroskopi ışın ve madde arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalıdır. Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeylerine geçişleri sırasında yayılan ya da soğurulan elektromanyetik ışınların ölçülmesidir. Atom, molekül veya iyonların elektromanyetik ışınla etkileşimi sonucu enerji seviyelerindeki değişimler spektroskopinin temelini oluşturur.

Elektromanyetik ışın hem dalga hem de tanecik özelliğine sahiptir.[1] Girişim ve kırınım olayları dalga özelliğiyle açıklanırken, fotoelektrik olay, ışın enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ya da yayılması olayları ise ışının tanecik özelliği ile (foton) açıklanır. Foton yollanarak madde atomlarından elektron koparma olaylarına genel olarak fotoelektrik olay denilmiştir. Dolayısıyla sadece metalde değil her tür madde de fotoelektrik olay gerçekleşir.[2]

Dalgalar enerjinin taşınmasını sağlar. Eğer dalganın hareketi; titreşim hareketine dikse “enine dalga”, titreşim hareketine paralelse; “boyuna dalga” olarak tanımlanır. Ortamın ihtiyacına göre dalgalar “mekanik dalga” ve “elektromanyetik dalga (emd)” olmak üzere ikiye ayrılır. Dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa “mekanik dalga” adını alır. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duymuyorsa “elektromanyetik dalga (emd)” adını alır. Herhangi bir elektromanyetik dalga bir elektrik alan bileşeni  $E$  ve bir manyetik alan bileşeni  $B$ ’den oluşur. Elektromanyetik dalganın  $x$  yönünde hareket ettiği kabul edilirse  $E_0$  ve  $B_0$  sırasıyla, elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin genlikleri olmak üzere,  $t$  zamandaki  $E$  ve  $B$  aşağıdaki denklemlerle;

$$E = E_0 \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) \quad (2.1)$$

$$B = B_0 \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) \quad (2.2)$$

ifade edilir.

Burada  $\lambda$  ve  $\nu$  sırasıyla ışınının; dalga boyu ve frekansıdır.

Elektromanyetik dalgaların, boşlukta yayılma hızı ışık hızı olarak bildiğimiz  $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ’ dir. Dalganın hızı, dalga boyu ile frekans çarpımına eşittir.

$$c = \lambda \nu \quad (2.3)$$

Spektroskopide analizler yapılırken, frekans yerine dalga sayısını kullanmak kolaylık sağlar. Dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ile gösterecek olursak,

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

ifadesi yazılabilir.

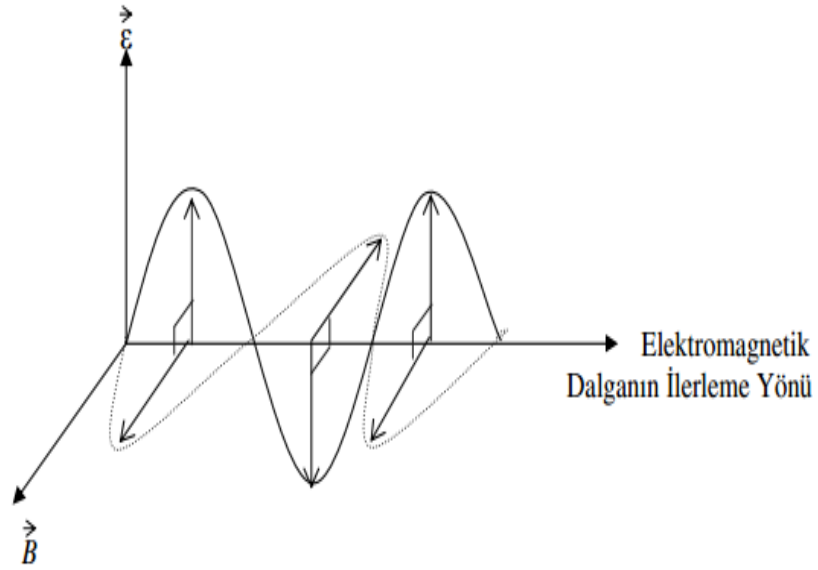
Elektromanyetik ışının tanecik özelliğini kullanarak enerji taşıyan fotonların enerjisi; denklem (2.3) kullanılarak;

$$E = h\nu, E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada  $h$  Planck sabitini göstermektedir.

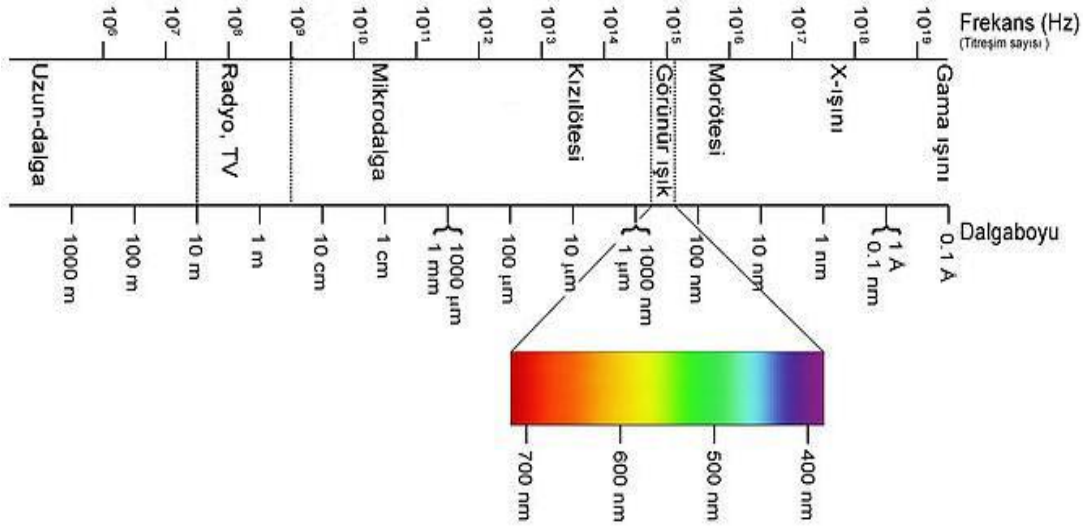
$$h \approx 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \approx 4,13567 \mu\text{eV} / \text{GHz}$$



**Şekil 2.1** Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik dalganın frekansına ve dalga boyuna göre sınıflandırılmasıyla elektromanyetik spektrum elde edilir. Bir elektromanyetik spektrumdaki dalgalar en uzun dalga boyundan en kısa dalga boyuna göre sıralanırsa; radyo dalgaları,

mikrodalga, kırmızı-altı, görünür bölge, morötesi, x-ışınları ve gamma ışınlarıdır. Elektromanyetik spektrum bölgeleri aşağıdaki şekilde gibidir.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

## 2.2. ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM BÖLGELERİ

### 2.2.1. Gamma-Işınları Bölgesi

Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişlerde çekirdek, çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir.

### 2.2.2. X-Işınları Bölgesi

Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları, atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır.

### 2.2.3. Mor-Ötesi (UltraViolet) Bölge

Bu bölgede, atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü elektron spektroskopisi adını

alır. Bu spektroskopî dalı, molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasında olan geçişlere dayanır.

#### 2.2.4. Görünür Bölge

Gözümüzün retinasının duyarlı olduğu dalga boylarıyla sınırlanan bölgedir. Elektromanyetik dalganın sadece çıplak gözle görülebilen kısmına karşılık gelen bu dalgalar  $7,8 \cdot 10^{-7}$  metreden,  $3,8 \cdot 10^{-7}$  metreye kadar dalga boylarına ve  $4 \cdot 10^{14}$  Hertz'den  $8 \cdot 10^{14}$  Hertz'e kadar frekanslara sahiptirler. Yağmurlu havalarda güneş çıktığında gördüğümüz gökkuşağı, beyaz ışığın yağmur damllarına çarpması ile renk spektrumlarına ayrılması sonucu oluşur. Gerçekte beyaz ışık geniş bir dalga boyu aralığında mordan kırmızıya giden farklı renklerdeki ışınların karışımıdır. Bu olayda bize elektromanyetik ışımının madde ile olan etkileşimini göstermektedir.[5]

#### 2.2.5. Kırmızı-altı Bölgesi (Infrared, IR)

Infrared spektroskopisi; uygun frekans aralığında soğurma ile molekül bağlarının ve atom gruplarının dipol momentlerinde değışmeye neden olan titreşimlerin incelenmesi mantığıyla çalışır. Moleküllerin Infrared ışığını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerjisi seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Infrared Spektroskopisi dalga boyuna, frekansa ve dalga sayılarına göre yakın, orta, uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır.

Bu bölgeler;

**Yakın Infrared Bölge (Near Infrared):**  $12800 \text{cm}^{-1}$  ile  $4000 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Üst tonlar incelenir.

**Orta Infrared Bölge (Middle Infrared):**  $4000 \text{cm}^{-1}$  ile  $200 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir.

**Uzak Infrared Bölge (Far Infrared):**  $200 \text{cm}^{-1}$  ile  $10 \text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin dönü hareketleri incelenir ve örgü titreşimleri gözlemlenir.

**Tablo 2.1** Infrared Spektral Bölgeler

Bölge	$\lambda (\mu\text{m})$	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\nu (\text{Hz})$
-------	-------------------------	------------------------------	-------------------



Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

### 2.2.6. Mikrodalga Bölgesi

Moleküllerin dönü enerji geçişlerinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Ayrıca bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler de bu bölgede incelenir.

### 2.2.7. Radyo Dalgaları Bölgesi

Radyo ve televizyon yayın sistemlerinde kullanılırlar. Çekirdek spin geçişleri sırasında meydana gelirler. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede gerçekleşir.

**Tablo 2.2** Elektromanyetik dalgalar, Dalga Boyları ve Frekans Aralıkları

Bant	Kısaltma	Frekans Aralığı	Dalga Boyu Aralığı
Radyo	RF	10 kHz – 300	30000 m – 0,1 cm

Frekans		MHz	
Mikrodalga Frekansı	MW	300000 - 10 <sup>6</sup> MHz	0,1 cm – 0,03 cm
Infrared	IR	10 <sup>6</sup> - 3,9×10 <sup>8</sup> MHz	0,03 - 7,6×10 <sup>-5</sup> cm
Görünür Bölge	VİS	3,9×10 <sup>8</sup> - 7,9×10 <sup>8</sup> MHz	7,6×10 <sup>-5</sup> - 3,8×10 <sup>-5</sup> cm
Ultraviyole	UV	7,9×10 <sup>8</sup> - 2,3×10 <sup>10</sup> MHz	3,8×10 <sup>-5</sup> - 1,3×10 <sup>-6</sup> cm
X-Işınları	X-Ray	2,0×10 <sup>9</sup> - 3,0×10 <sup>13</sup> MHz	1,5×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-9</sup> cm
Gama Işınları	Gamma-Ray	2,3×10 <sup>12</sup> - 3,0×10 <sup>14</sup> MHz	1,3×10 <sup>-8</sup> – 1,0×10 <sup>-10</sup> cm

### 2.3. MOLEKÜLER SPKETROSKOPİ

Moleküler spektroskopide molekül üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek molekülle elektromanyetik dalga arasındaki etkileşme incelenir. Bu etkileşme ile moleküllerin bağ uzunlukları, molekülün simetrisi, yapısı gibi birçok bilgiye ulaşırız. Spektroskopide bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımaya ölçülür ve yorumlanır. Bu nedenle spektroskopik çalışmalar temelde soğurulma ve yayılma spektroskopisi olarak adlandırılır.

Bu geçişler sırasında molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğer enerjilerin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir[6]. Geriye kalan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin ise birbirinden farklı olduklarını Born-Oppenheimer yaklaşımı vermektedir. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu

durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönü enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi;

$$\Delta E_T = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (2.7)$$

ifadesi ile belirlenir.[7]

İncelenecek olan madde üzerine gelen elektromanyetik dalganın türüne göre, spektroskopi çeşitleri de değişir. Örnek verecek olursak; maddenin kırmızı-altı ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı “Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi” , maddenin X-ışınları ile etkileşmesini inceleyen spektroskopi dalı “X-ışınları Spektroskopisi” olarak adlandırılır. Genel olarak moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga bölgesinde yer alırken, titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler kırmızı-altı bölgesinde yer alır. Elektronik enerji düzeyleri görünür bölge ile mor ötesi bölge sınırları içinde yer almaktadır.

Deneysel olarak bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir;

- 1) Moleküler Spektroskopik Yöntemler
- 2) Difraksiyon (kırınım) Metotları
- 3) Rezonans Metotları

Bu 3 başlıkta kendi aralarında gruplara ayrılmaktadırlar.

### **1)Moleküler Spektroskopik Yöntemler**

Spektroskopi çalışmaları sonucunda elde edilen spektrumlar moleküllerde band şeklindedir. Spektrumdaki piklerin hangi dalga boyuna karşı geldikleri tespit edilerek örnek içinde hangi türden atom ve moleküllerin olduğuna ulaşabiliriz. Piklerin yüksekliklerine bakılarak ise incelenen atom grupları veya molekülün miktarı hakkında da yaklaşık olarak bilgi sahibi olabiliriz.

Birçok önemli bilgilere spektrumun incelenmesiyle ulaşılır. Bunlardan bazıları; molekülün üç boyutlu geometrik yapısı, moleküllerin simetrisi, bağ uzunlukları, elektronik özellikleri, kimyasal reaksiyonları, kimyasal bağlarına ait kuvvet sabitleri, moleküler enerjileri (elektronik, titreşim ve dönme enerjileri) gibidir.[8,9]

Bu özelliklere ise spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopik çalışmalar sonucu ulaşılır. Mor-ötesi bölgesinde, moleküler bağ yapıları ve şekilleri, görünür bölgede; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumu, kızıl-ötesi ve uzak-kızılötesi bölgelerinde; moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgiler alırız.

Buna bağlı olarak moleküler spektroskopi su alt bilimlere ayrılır:

- a) Optik ( Görünür bölge ) Spektroskopi
- b) Kırmızı-altı ( IR ) Spektroskopisi
- c) Raman Spektroskopisi
- d) Mikrodalga Spektroskopisi

Bu alt bilimlerin birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Kırmızı-altı spektroskopisinde gözlenemeyen zayıf titreşimler Raman spektroskopisinde gözlenir. Dipol moment değişimine yol açan polar bağlar ve asimetrik titreşimler Kırmızı-altı Spektroskopisi'nde kuvvetli sinyal verirken Raman Spektroskopisi'nde çoğu kez zayıf sinyal verirler. Buna karşın apolar bağlar ve simetrik titreşimler ise Raman Spektroskopisi'nde kuvvetli sinyal verirken Kırmızı-altı Spektroskopisi'nde zayıf sinyal verir.

### **Difraksiyon (Kırınım) Metotları**

- a ) X –ışınları Difraksiyon Yöntemi
- b ) Elektron Difraksiyon Yöntemi
- c ) Nötron Difraksiyon Yöntemi

Difraksiyon yöntemleri ile kristalin; yapısı, mükemmelliği veya fazın saflığı, örgü sabitleri, kristal doğrultuları, gibi özellikler belirlenebilir. Ayrıca kristalleştirilmiş moleküllerin atom düzeyindeki ayrıntılarını da çözmek için de difraksiyon yöntemleri kullanılır.

X-ışınları difraksiyon yönteminde kristalle etkileşen X-ışını iken, elektron difraksiyonunda elektron, nötron difraksiyonunda ise nötrondur. X-ışınları difraksiyonu yönteminde ağır atomlar incelenirken, hafif atomlar nötron difraksiyonu ile daha ayrıntılı olarak incelenir.

Nötron difraksiyonunda farklı izotopların belirlenmesi mümkünken, x-ışınları difraksiyonunda izotopların birbirinden ayrılması mümkün değildir. Nötron difraksiyonunda ile malzemenin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir ama x-ışınları difraksiyonunda bilgi edinilemez. Elektron difraksiyon yöntemi ise genellikle ince film şeklindeki katı cisim yüzeylerinin incelenmesinde, çok ince kristallerin yapısı ve gaz fazdaki moleküler yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılmaktadır.

### **Rezonans Metotları**

**a ) NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopik Yöntemi**

**b ) ESR (Elektron Spin Rezonans) veya EPR (Elektron Paramagnetik Rezonans) Spektroskopik Yöntemi**

NMR; Çekirdeklerin radyo frekansı aralığında ki (50 kHz-50 MHz ) elektromanyetik ışınların soğurulması ile dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. 60 MHz'lik ışınla yayan radyo frekans kaynağının kullanıldığı, maddelerin genellikle çözelti içinde incelendiği (maddenin çözücü içinde yaklaşık %10 'u kadar çözünebildiği) NMR yöntemi, moleküllerin yapısı ve atom çekirdeğinin sahip olduğu çekirdek spini hakkında bilgi verir; yanı sıra moleküllerin fiziksel özellikleri, gerilim, bağ ve açı değerleri, molekül içi dinamik dengeler gibi konularda da bilgi verir.

ESR-EPR; Eşleşmemiş elektron spinleri olan molekül veya paramanyetik merkezlerin elektron spin enerji seviyeleri arasındaki geçişlere yol açan elektromanyetik radyasyonla (mikrodalga frekansı ) ilgili bir spektroskopik yöntemdir.

### **2.3.1. MOLEKÜLER SİMETRİ**

#### **2.3.1.1. Moleküler Simetri ve Simetri Grupları[12]**

Hidrojenden başka moleküllerin Schrödinger denklemi tam olarak çözülememiştir. Çünkü Hamiltonyen yazılmasında bazı yaklaşıklıklar yapılır. Molekülün simetrisi biliniyorsa, Schrödinger denklemi çözülmeyen, molekülün dalga fonksiyonları hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Hangi titreşimlerin kırmızı-altı (IR) ve Raman spektroskopisinde gözlenecekleri bulunabilir. Bir molekülün sahip olduğu simetri işlemleri grup oluşturur ve çok sayıdaki molekül az sayıda gruplara bölünerek belli özellikleri incelenebilir. Bu gruplara ise "Nokta Grupları" denir.

### 2.3.1.2. Simetri Elemanı ve İşlemler

**Simetri elemanı:** Bir geometrik niceliktir. Nokta, doğru veya düzlem olabilir.

**Simetri işlemi:** Bir işlemdir ve bir hareketi tanımlar.

Bir simetri elemanına, simetri işlemi dediğimiz terslenme, yansıma, dönü işlemleri uygulandığında, molekülün kütle merkezi hareket etmez ve molekülün görünüşünde bir değişiklik olmaz. Simetri elemanı ve simetri işlemi farklı iki terimdir. İşlem bir hareketi belirtir ama bu hareket ancak simetri elemanına uygulanırsa, molekül ilk duruma özdeş duruma gelir. Yani simetri elemanına simetri işlemi uygulandığında molekülün simetrisi değişmiyorsa, molekül o simetri elemanına sahiptir denir.[10,12]

**Tablo 2.3** Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri

Simetri Elemanları	Simetri İşlemleri
i) $E$ özdeşlik elemanı	i) $E$ özdeşlik işlemi
ii) $n$ katlı dönme eksen	ii) Bu eksen etrafında dönü ( $C_n$ ),

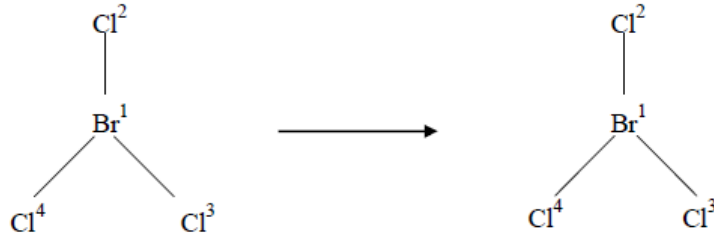
	$C_n$ : uygun dönme
<b>iii)</b> Yansıma düzlemi ( $\sigma$ )	<b>iii)</b> Yansıma ( $\sigma$ )
<b>iv)</b> Simetri merkezi ( $i$ ) terslenme merkezi	<b>iv)</b> Terslenme ( $i$ )
<b>v)</b> Yansımali sönme ( $S_n$ )	<b>v)</b> Bu eksen etrafında dönme + eksene dik düzlemden yansıma işlemi

**Simetri Elemanları;**  $E$  (Özdeşlik Elemanı),  $C_n$  (n-katlı dönü eksenini),  $\sigma$  (Yansıma Düzlemi),  $i$  (Terslenme Elemanı),  $S_n$  (n-katlı dönü eksenini + yansıma düzlemi).

**Simetri İşlemleri;**  $E$  :Özdeşlik İşlemi ( $360^\circ$  dönü),  $C_n$  : n-katlı dönü eksenini ( $2\pi/n$  radyan dönü işlemi),  $\sigma$  (Yansıma),  $i$  (Terslenme İşlemi),  $S_n$  : (eksen etrafında  $2\pi/n$  radyan dönü + eksene dik düzlemden yansıma).

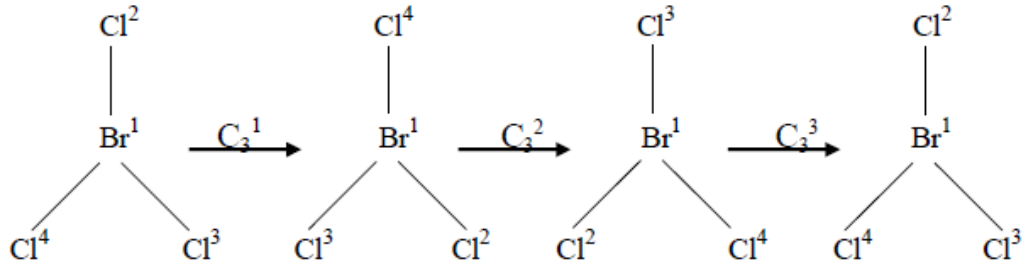
Moleküler simetri incelenirken bu eleman ve işlemler kullanılır.

**Özdeşlik:** Molekülde hiçbir değişme yaratmaz. Molekölü, kütle merkezinden  $360^\circ$  döndürdüğümüzde molekülde herhangi bir değişiklik olmaz ve bu işlem sonucunda yine molekülün kendisini elde ederiz.



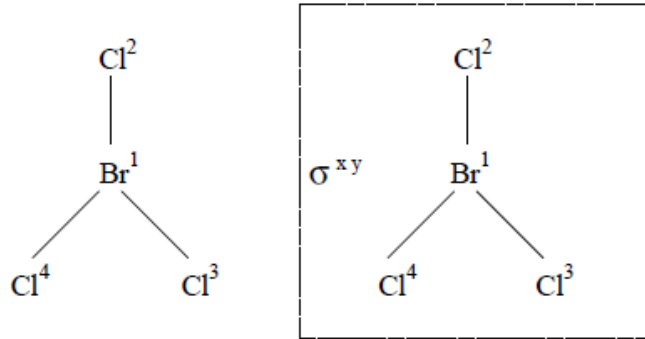
**Şekil 2.3** Özdeşlik İşlemi

**Dönme eksenini ( $C_n$ ):** Molekül bir  $n$  dönme eksenine sahipse ve bu eksen etrafında molekül  $2\pi/n$  radyan döndürüldüğünde molekül değişmeden kalıyorsa, bu bir dönme eksenidir. Yani molekül  $n$  katlıdır.  $C_n$  simetri işlemi molekül üzerine  $n-1$  kere uygulanır,  $n$  kere uygulanırsa molekülde bir değişiklik olmaz.  $C_n^n = E$



Şekil 2.4  $C_n - n$  katlı dönü eksenini

**Yansıma düzlemi ( $\sigma$ )** : Bütün düzlemsel moleküller en az bir simetri düzlemine sahiptirler ve bu molekülün içinde bulunduğu düzlemdir. Molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir.  $\sigma_h$  : en yüksek katlı dönü eksenine dik düzlemdir (ana eksene dik) .  $\sigma_v$  : en yüksek katlı dönü eksenini içeren düzlemdir ( ara kesit düzlemi gibidir) .  $\sigma_d$  : kenarortaylardan geçen simetri düzlemdir.



Şekil 2.5  $\sigma$  yansıma düzlemi

Yansıma işleminde x, y, z vektörlerinin dönüşümleri;

$$\sigma(xy) : (x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$$

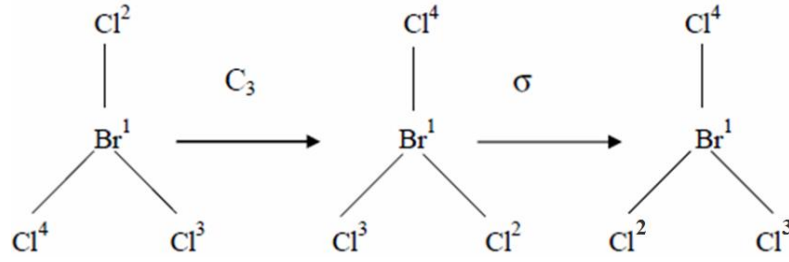
$$\sigma(xz) : (x, y, z) \rightarrow (x, -y, z)$$

$$\sigma(yz) : (x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$$



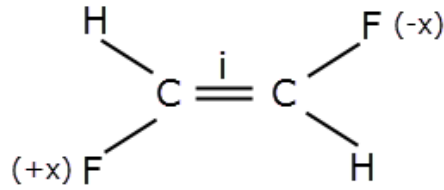
şeklindedir.

$S_n$  (**n-katlı dönü eksenini + yansıma düzlemi**): Molekölünü n-katlı dönü eksenini etrafında önce  $2\pi/n$  döndürüp sonra bu eksene dik bir düzlemden yansıttığımızda moleköl şeklini değiştirmiyorsa moleköl  $S_n$  simetri elemanına sahiptir. n tek bir sayı ise  $S_n$  işlemini 2n kere uygulandığında, n çift bir sayı ise n kez uygulandığında moleköl ilk haline özdeş duruma gelir.



**Şekil 2.6**  $S_n$  n-katlı dönü – yansıma işlemini

**Simetri merkezi (i)** : Eğer moleköldeki bütün atomların (x, y, z) koordinatları, (-x, -y, -z) koordinatlarına dönüştürülüyor ve moleköl değişmeden kalıyorsa, bu seçilen koordinatların orijini terslenme merkezidir. Simetri işlemini için  $i^2 = E$  'dır.



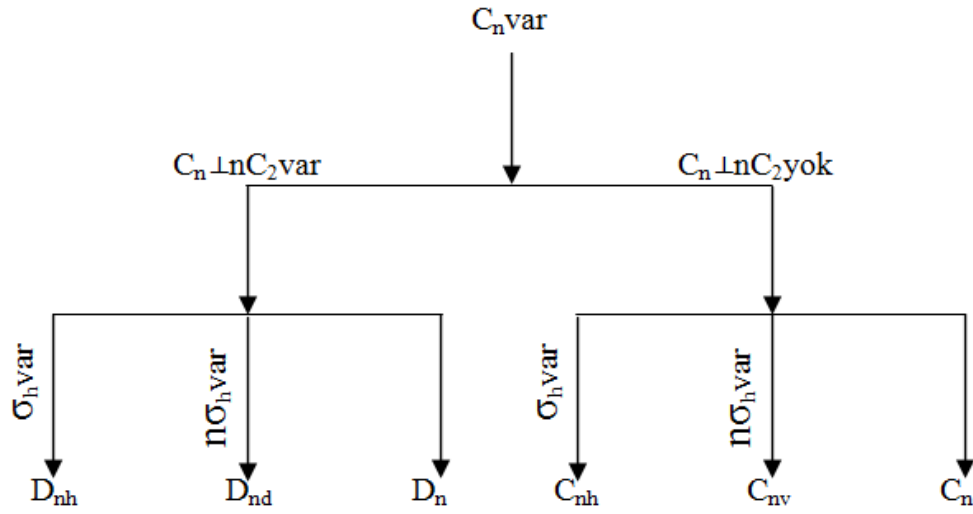
**Şekil 2.7** Simetri merkezi ve terslenme işlemini

### 2.3.1.3. Simetri Nokta Grupları

Moleköl noktaları gruplarının sınıflandırılması için harflerle gösterim sistemi Schönflies tarafından ortaya atılmıştır. (Diğer bir gösterim ise Hermann-Mouguin tarafından yapılmıştır) [8].

Aynı simetri elemanlarına sahip molekülleri, nokta grupları adını verdiğimiz gruplar altında sınıflandırabiliriz. Nokta grupları aynı olan moleküllerin simetri elemanları da, simetri işlemleri de aynı olur. Bir molekülün simetri ve nokta grubunun belirlenmesi için molekülün sahip olduğu tüm simetri işlemlerinin bilinmesi gerekmektedir. Molekülün simetri nokta grubunun belirlenmesi için aşağıdaki tablodan yararlanılır.

**Tablo 2.4** Simetri Nokta Grubunun Bulunması



Simetri nokta grupları ve özellikleri[8,10];

$C_n$  : Dönü eksenine sahip olmayan moleküllerin simetri nokta gruplarıdır.

$C_1$  : Bu nokta grubu  $E$  özdeşlik elemanı dışında hiçbir simetri elemanına sahip değildir.

$C_s$  :  $E$  özdeşlik elemanı dışında sahip olduğu tek simetri elemanı  $\sigma$  yansıma elemanıdır.

$C_i$  :  $E$  özdeşlik elemanı dışında sahip olduğu tek simetri elemanı  $i$  terslenme merkezidir.

**Diğer bütün simetri nokta grupları  $C_n$  dönü eksenine sahiptir.**

$C_n$  :  $E$  özdeşlik elemanı ile birlikte  $n$ -*kath* dönü eksenine sahiptir ( $n \neq 1$ ).  $i$  terslenme merkezine sahip olmayan lineer moleküller  $C_{\infty}$ ,  $i$  terslenme merkezine sahip olanlar ise  $C_{\infty v}$  nokta grubundadır.

$S_n$  :  $E$  özdeşlik elemanı ve  $n$  çift sayı olmak üzere  $n$ -*kath* dönü-yansıma elemanına sahiptir.  $S_2$  nokta grubu sadece  $E$  özdeşlik elemanı ile  $i$  terslenme merkezine sahip ise  $S_2 \equiv C_i$  olur.

$C_{nh}$  :  $C_n$  nokta grubunun sahip olduğu simetri elemanlarına ek olarak  $\sigma_h$  (yatay) düzlemini içerir.

$C_{nv}$  :  $C_n$  nokta grubunun sahip olduğu simetri elemanlarına ek olarak  $\sigma_v$  (dikey) düzlemini içerir.

$D_n$  :  $E$  özdeşlik elemanı ile birlikte  $n$ -*kath* dönü eksenine dik bir 2-katlı dönme eksenine sahiptir.

$D_{nh}$  :  $D_n$  nokta grubunun sahip olduğu simetri elemanlarına ek olarak  $\sigma_h$  (yatay) düzlemini içerir. Bunlardan terslenme merkezine sahip olanlar  $D_{n\infty}$  nokta grubudur.

$D_{nd}$  : Bu gruplar  $D_n$  nokta grubunun sahip olduğu simetri elemanına ek olarak  $n$ -*dihedral* dikey yansıma düzlemini içerir.

#### 2.3.1.4. Karakter Tabloları[12]

$C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosu incelenirse;

**Tablo 2.5**  $C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosu

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$C_v^{xz}$	$C_v^{yz}$	IR Aktiflik	Ra Aktiflik
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2,$ $z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$
II			I		III	IV

**I. sütun:** Bu kolonda indirgenemeyen gösterimlerin karakterleri vardır. Bu kolonda 1 veya 2'li veya daha yüksek rakamlar bulunur. 1'li simetri türleri ( $E=1$ ) tekli düzeylerdir. ( $E=2$ ) olan düzeyler ikili çakışık düzeylerdir. (+)'lar o simetri işlemine göre simetriyi, (-)'ler ise o simetri işlemine göre antisimetriyi gösterir.

**II. sütun:** Bu sütunda  $i$ .(inci) gösterim veya onun karakterleri verilir. Bunlar Mulliken sembolleri ile; A, B, E, F, ... harfleri ile gösterilir. Bunların her birinin farklı anlamı vardır.

a.) Bütün bir boyutlu gösterimler (veya tekli düzeyler) A veya B harfleri ile gösterilir. İki boyutlu gösterimler  $E$ ; üç boyutlu gösterimler  $T$  veya bazen  $F$  harfi ile gösterilir.

b.)  $A \rightarrow$  en yüksek katlı dönü eksenine göre (ana eksenden dönüye göre) simetrikse kullanılır. Bunun anlamı  $\chi(C_n)=1$  demektir. Burada  $C_n$  ana eksendir.

$B \rightarrow$  en yüksek katlı dönü eksenine antisimetrik simetri türleri için kullanılır. Yani  $\chi(C_n)=-1$  'dir.

$A_1$  ve  $A_2 \rightarrow$  gösterimlerinde indis 1 ise, ana eksene dik  $C_2$  'ye göre simetrikse; indis 2 ise, antisimetrikse kullanılır. Eğer ana eksene dik  $C_2$  yoksa, ana ekseni içeren  $\sigma_v$  'lere göre simetriye bakılır.

$A'$  ve  $A'' \rightarrow$  gösterimlerinde (') tek üs,  $\sigma_h$  simetri düzlemine göre simetriyi; (') çift üs ise  $\sigma_h$  'a göre antisimetriyi gösterir.

$A_g, B_u \rightarrow$  daki  $g, i$  simetri işlemine göre simetrik ise;  $u, i$  simetri işlemine göre antisimetrik ise kullanılır.

**III. sütun:** Bu sütun kırmızı-altı aktifliği verir. Bu sütunda  $x, y, z$  (bazen  $T_x, T_y, T_z$  olarak verilir) veya  $R_x, R_y, R_z$  harfleri vardır. Sütunda  $x, y, z$  olması, bu doğrultuda öteleme hareketleri gösterir.

$C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosunda III. Sütunda  $z$  gözlendiği için bu öteleme hareketi  $z$  ekseninde  $A_1$  simetri türüne aittir.  $X$  gözlenmesi, bu öteleme hareketinin  $B_2$  simetri türüne ait olduğunu gösterir.

Bu sütundaki  $R_x, R_y, R_z$  : dönme hareketlerini tanımlar.  $R_x$ ,  $x$  eksenini etrafında dönüyü gösterir.

III. kolonda  $x, y, z$ 'den biri gözlendiğinde, bu hizadaki gösterim kırmızı-altında aktiftir. Yani o titreşim kipi kırmızı-altında gözlenebilir. Hiçbiri yoksa, o titreşim kipi kırmızı-altında inaktiftir (gözlenmez).

**IV. sütun:** bu kolon Raman aktifliği gösterir. Bir molekülün simetri türleri saptanırsa, molekülün kırmızı-altı ve Raman aktifliği hakkında yorum yapılabilir.

#### **2.4. Molekülün Titreşim Kiplerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler**

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri karmaşıktır. Çok atomlu moleküllerin her temel titreşimi bir normal mod olarak bilinir. Bir normal mod moleküldeki bütün atomların aynı fazda ve frekansta titreşmesidir[13].  $N$  atom sayısına sahip serbest bir molekülün her bir atomu uzaydaki  $x, y, z$  koordinatlarıyla belirtilince toplam  $3N$  serbestlik derecesi olur. Bunlardan 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönü, geri kalan  $3N-6$  tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelir. Eğer molekül doğrusal (lineer) ise bağ etrafındaki dönü ihmal edildiği için lineer moleküller 2 dönü serbestliğine ve  $3N-5$  titreşim serbestliğine sahiptirler. Molekülün normal titreşimleri teorik olarak bilgisayar yardımı ile Normal Koordinat Analizi Yöntemi ile hesaplanabilir. Molekülün normal titreşim frekans ve kipleri; deneysel Kırmızı-altı ve Raman spektrumlarının analizinden, grup frekansları ve izotopik yer değiştirme yöntemleri kullanılarak hesaplanabilir. Kırmızı-altı spektroskopisiyle elde edilen spektrumların yorumlanmasında grup frekansı ve izotopik yer değiştirme yöntemleri

kullanılmaktadır. Bu yöntemler çok atomlu bir molekülün temel titreşim bantlarına karşılık gelen titreşim kiplerinin belirlenmesini sağlamaktadır.

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler  $3750-2700\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip hidrojenik bağ gerilme bölgesi,  $2500-200\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip üçlü bağ gerilme bölgesi,  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip ikili bağ gerilme bölgesi ve  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip parmak izi bölgesi olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

#### **2.4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı[10, 13, 14]**

En basit moleküllerde bile Schrödinger denklemini analitik olarak çözememekteyiz. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşıma göre; çekirdek, elektron hareketi göz önüne alındığında nispeten hareketsizdir. Yani elektronik enerji, çekirdek enerjisine göre çok büyüktür ve bu nedenle ikisi arasındaki etkileşme ihmal edilebilir. Bundan dolayı bütün parçacıklar için Schrödinger denklemini çözmeyi denemek yerine; çekirdeğin konumuna sabitlenmiş gibi olduğunu varsayarak ve özel konumda bulunan çekirdekten doğan durgun elektrik potansiyelinde elektronlar için Schrödinger denklemini çözmek mümkündür. Çekirdek farklı konumda bulunuyor ise o zaman ayarlanmalı ve hesap tekrarlanmalıdır. Bir filin sırtında uçuşan bir sivrisineğin hareketi, bu duruma verilebilecek uygun bir örnektir. Fil, hareket ediyor olabilir, ancak sivrisinek açısından bakıldığında fil yerinde sabit duruyordur. Elektronlar bu örnekteki sivrisineklere, fil ise çekirdeğe karşılık gelir.

Molekülün toplam iç enerjisi; elektron hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketine karşılık gelen enerjilerin toplamı ile ifade edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşıklığına göre; serbest molekülün toplam enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{çekirdek}} + E_{\text{elektron}} \quad (2.8)$$

Bir molekülün enerji seviyeleri incelendiğinde, dönü enerji seviyelerinin aralığının, titreşim enerji seviyelerinin aralığının  $1/100$ 'ü kadar olduğu görülmektedir. Bu nedenle titreşim-dönü etkileşimleri ihmal edilebilir. Dolayısıyla, çekirdeğin enerjisi de bağımsız ve aşağıdaki gibi yazılırsa:

$$E_{\text{çekirdek}} = E_{\text{titreşit}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.9)$$

Molekülün toplam enerjisi; Born-Oppenheimer yaklaşıklığında (2.10) denklemindeki gibidir.

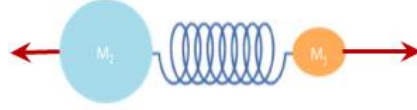
$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{elektron}} + E_{\text{titreşit}} + E_{\text{dönü}} \quad (2.10)$$

Çekirdek ve elektronların nokta kütlelerini göz önüne alıp, spin-orbital etkileşmesini ve diğer rölativistik etkileşmeleri ihmal edersek moleküler hamiltonyen aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^{\text{tümçekirdek}} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{tümçekirdek}} \nabla_i^2 + \sum_{\beta} \sum_{\beta(\alpha)} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i(j)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.11)$$

$\alpha$  ve  $\beta$  çekirdekleri,  $i$  ve  $j$  ise elektronları temsil etmektedir. (2.11)'deki 1. terim çekirdeklerin kinetik enerji operatörünü, 2. terim elektronların kinetik enerji operatörünü, 3. terim çekirdekler arası potansiyel itme enerjisini, 4. terim çekirdek ile elektronlar arasındaki potansiyel itme enerjisini vermektedir.  $r_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha$  ile  $\beta$  çekirdekleri;  $r_{i\alpha}$ ,  $i$ . elektron ile  $\alpha$  çekirdeği ve  $r_{ij}$ ,  $i$ . elektron ile  $j$ . elektron arasındaki mesafedir.  $Z_{\alpha}$  ve  $Z_{\beta}$  ise;  $\alpha$  ile  $\beta$  çekirdeklerinin atom numaralarıdır.

#### 2.4.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri



**Şekil 2.8** İki atomlu molekülde titreşim hareketi

İki atomlu moleküller esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. Tek bir titreşim kipi vardır.

#### 2.4.2.1. Harmonik Titreşici

Bir molekül bağının sıkıştırılma veya gerilme hareketi bir yay hareketine benzetilebilir. Yani herhangi bir molekülün bir bağı için; kütle-yay sistemi olarak bilinen ve Hooke kanununa uyan bir modelleme önerilebilir. Bu model, temel olarak kimyasal bağ boyunca atomların titreşim hareketinin tanımlanmasında kullanılır. Kütle-yay sisteminde yay kuvveti; aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$F = -kx \quad (2.12)$$

Burada;

$k$  : Kuvvet sabiti,

$x$  : Denge konumundan uzaklıktır.

Bu sistemin potansiyel enerjisi;

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \text{ olarak yazılabilir.} \quad (2.13)$$

Kuvvet sabiti;

$$k = \frac{d^2V}{dx^2}, \quad (2.14)$$

Titreşim frekansı;

$$V_{it} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ Hz,} \quad (2.15)$$



Basit Harmonik Titreşicinin titreşim enerjileri ise Schrödinger Dalga Denkleminin çözümünden;

Burada; indirgenmiş kütle;

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ alınarak,} \quad (2.16)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.17)$$

$v=0,1,2,3,\dots$  titreşim kuantum sayıları olmak üzere enerji,

$$E_{vii} = (v + \frac{1}{2}) h\nu \text{ denklemi elde edilir.} \quad (2.18)$$

$\nu$  : titreşim modunun frekansı

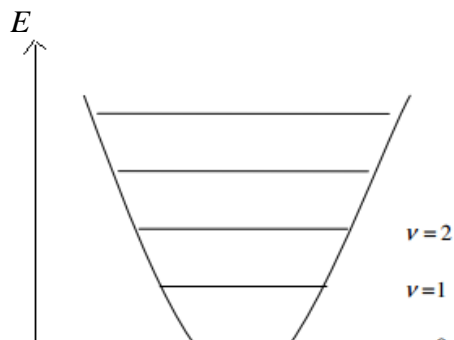
$v$ : titreşim kuantum sayısı

$$\bar{E} = \bar{\nu}(v + \frac{1}{2}) \text{ cm}^{-1} \quad (2.19)$$

$$\bar{\nu} = \frac{h\nu}{hc}, \quad (2.20)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm,} \quad (2.21)$$

Burada;  $v$  titreşim kuantum sayısı olup 0'dan itibaren tam sayıları alabilir. Geçiş kuralı  $\Delta v = \pm 1$ 'dir.

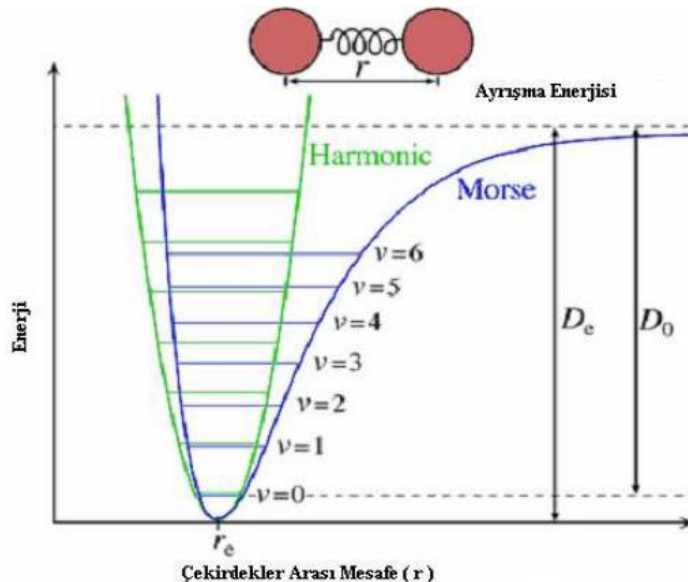


**Şekil 2.9** Harmonik Titreşici için Potansiyel enerji eğrisi ve titreşim enerjileri

$\nu=0$  durumunda  $E_{\text{tit}} = \frac{1}{2} h\nu$  olup bu taban durum enerjisi (sıfır nokta enerjisi)'dir. Dönme enerjisinin en küçük değeri sıfırdır. Fakat en küçük titreşim enerjisi  $E_{\text{tit}} = \frac{1}{2} h\nu$  olup, mutlak sıfır sıcaklığına yaklaşıp bile sıfır değildir. Bunun sebebi, atomlar birbirine bağlı oldukları için tamamen durgun olamamalarıdır. Bu Heisenberg Belirsizlik İlkesi'ne de uygundur. Molekül tam olarak durdurulup  $\Delta p$ 'si ve  $\Delta x$ 'i aynı anda belirlenemez.

#### 2.4.4.2. Harmonik Olmayan Titreşici

Gerçek bir molekülün hareketi tamamen basit harmonik hareket kurallarıyla tanımlanamaz. Çünkü gerçek molekül bağları Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildir. Gerçek bir molekülün, yüksek enerji değerlerinde, titreşim seviyelerinde süreklilik ortaya çıkmaktadır. Küçük titreşimler için basit harmonik titreşici modeli kullanılabilir. Ancak büyük sıkışma ve gerilmeler için hareket ifadeleri çok karışıktır. Bu durum da gerçek bir sistem Morse potansiyeli ile açıklanır.



**Şekil 2.10** İki atomlu molekül için potansiyel enerji eğrisi harmonik ve anharmonik gerilme veya sıkışma

Morse potansiyeli;

$$V(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (2.22)$$

Burada;

$a$ : Özel bir elektronik durumda, verilen molekül için bir sabittir.

$D_e$ : Spektroskopik ayrışma enerjisidir.

$D_0$ : Kimyasal ayrışma enerjisidir.

$D_e$  ile  $D_0$  arasındaki fark sıfır nokta enerjisidir. (2.22) denkleminde ;

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty & \quad V_\infty = D_e \\ r = r_e & \quad V(r_e) = 0 \end{aligned}$$

olur. Dönü enerji seviyeleri arasındaki aralık, titreşimsel seviyeler arasındakinden daha da küçüldükçe, saf dönü spektrumunu almak mümkündür. Fakat gerçekte saf dönü spektrumunu almak mümkün değildir. Herhangi iki titreşimsel seviye arasında, dönü seviyeleri de anında değişebileceğinden, titreşim spektrumunun üstüne binmiş dönü yapısı gözlenir. Yani dönü ve titreşim bağımsız hareketlermiş gibi düşünülemez.

Harmonik olmayan titreşici için enerji;

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e h\nu \quad (\text{erg}) \quad (2.23)$$

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e \bar{\nu} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2.24)$$

denklemleri ile verilir. Burada;

$\chi_e$ : Harmonik olmayan (anharmoniklik) titreşim sabiti(birimsiz)

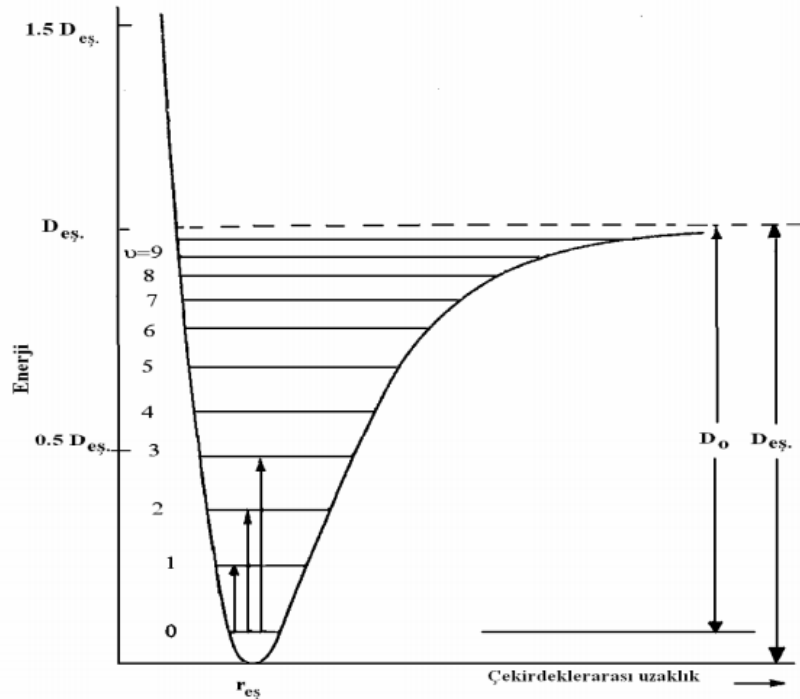
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ dalga sayısıdır.} \quad (2.25)$$

Geçiş kuralları;

$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  ile verilir.

$\Delta v = \pm 1$ , yani  $v=0 \rightarrow 2$ ,  $0 \rightarrow 3$  geçişlerinde bandlar üst harmonikler olarak adlandırılırlar. Harmonik olmayan osilasyon titreşicide üst harmonikler gerçek moleküllerde gözlenen bandlardır. Temel band en şiddetli banddır. Bir de sıcak bandlar vardır. Çoğu molekül oda sıcaklığında  $v=0$  enerji seviyesindedir. Bu nedenle  $v=0 \rightarrow 1$  geçişi en şiddetli geçiş ve temel bandır. Çünkü Boltzman dağılım fonksiyonuna göre, bütün atom ve moleküller enerjilerinin en küçük olduğu taban durumunda bulunmayı tercih ederler. Uyarılmış titreşim seviyelerinden başlayan geçişler ise;

$\left. \begin{array}{l} v=1 \rightarrow 2 \\ v=2 \rightarrow 3 \end{array} \right\}$  Sıcak band olarak bilinir. Sıcaklığı arttıkça uyarılmış enerji seviyeleri artar.



**Şekil 2.11** Harmonik olmayan titreşim yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri

## 2.5. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi

N atomlu sayısı olmak üzere, lineer olmayan molekülde  $3N-6$  serbestlik derecesi vardır. Lineer (doğrusal) molekülde ise bu sayı  $3N-5$ 'tir. Kapalı bir halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün (N-1) tane bağ gerilme,

$$\left. \begin{array}{l} 2N - 5 \\ 2N - 4(\text{lineer, ise}) \end{array} \right\} \text{ tane açı bükülme titreşimi vardır.}$$

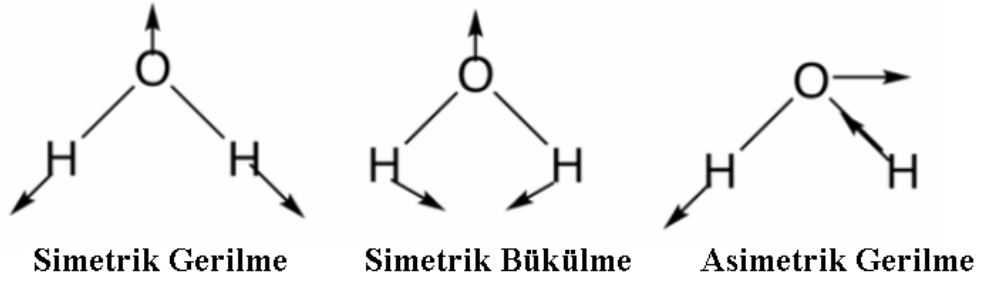
İki atomlu molekülde  $3N-5$  serbestlik derecesi olduğundan 1 tane bağ gerilme titreşimi vardır. [12]

**Molekülün Temel Titreşimi (normal titreşimi) ;** Molekülün bütün atomlarının aynı fazda ve aynı frekansta titreştikleri bir titreşim hareketidir. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, bu temel titreşimlerin, üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir.

**Gerilme Titreşimi (Stretching) ;** Bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak uzama kısalma hareketidir. Yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün tüm bağlarının uzaması veya kısalması hareketi simetrik gerilme titreşimi adını alır. Molekülde bağların biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalması hareketine asimetric gerilme hareketi denir.

**a) Simetrik Bağ Gerilmesi;** Simetrik bağ gerilmesi  $\nu_s$  ile gösterilir. İki bağın simetrik olarak açılması ya da büzülmesidir. Dipol değişimi moleküler eksen doğrultusunda olduğundan paralel titreşimdir.

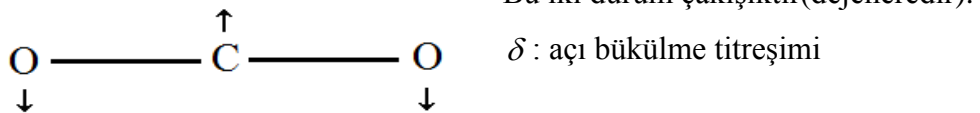
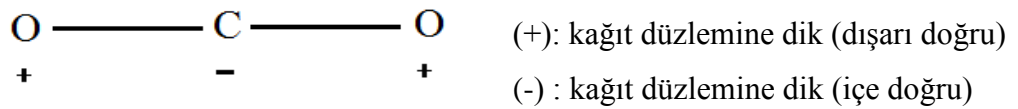
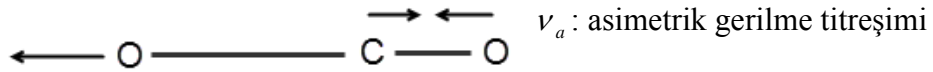
**b) Asimetrik Bağ Gerilmesi;** Asimetrik bağ gerilmesi  $\nu_a$  ile gösterilir. Dipol değişimi moleküler eksene dik olduğundan, dik titreşimdir.



**Şekil 2.12** Su molekülünün üç temel titreşimi

**Açı bükülme titreşimi (bending);** Açı bükülme titreşimi  $\delta$  olarak gösterilir. Açı bükülme titreşimi de paralel bir titreşimdir. İki bağ arasında ki açının periyodik olarak değişim hareketidir.

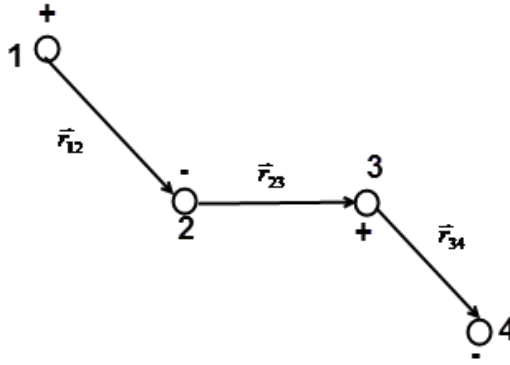
Moleküllerin titreşimleri, dipol momentin, molekülün ana eksenine paralel veya dik olarak değişmesine göre ( // ) veya (  $\perp$  ) titreşim olarak adlandırılır.



Bu iki durum çakışıktır(dejeneredir).

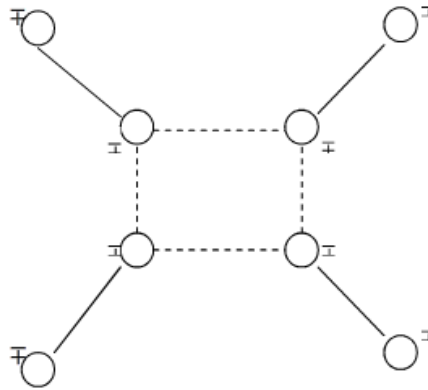
Şekil 2.13  $CO_2$  molekülünün temel titreşimlerinin şematik gösterimi

**Burulma (Torsiyon);** En az 4 atomlu bir molekülde gözlenir. Şekil 3.7 de gösterilen 1-2-3 atomlarının oluşturduğu düzlem ile 2-3-4 atomlarının oluşturduğu düzlem arasındaki açıdır. 1 ve 3 atomları düzlemin önüne, 2 ve 4 atomları düzlemin arkasına doğru hareket ettiklerinde bu burulma (torsiyon) açısı ortaya çıkar “ $\tau$ ” ile gösterilir.



Şekil 2.14 Burulma

**Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane bending);** Atomların içinde bulunduğu düzlemin dışına doğru hareketleri ile yaptıkları açı bükülme hareketleridir “ $\gamma$ ” ile gösterilir.



Şekil 2.15 Düzlem dışı açı bükülmesi

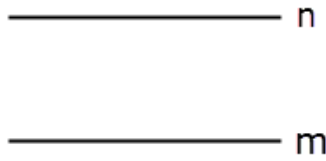
## 2.6. Kırmızı –Altı(IR) Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopisi maddenin infrared ışınlarının soğurulması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Molekül  $\nu$  frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün  $\vec{\mu}$  elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlemlenebilir. Kırmızı-altı spektroskopisinde soğurulan veya geçen ışık gözlemlenir. [12]

### 2.6.1. Kırmızı-Altı Bölgede Geçiş Kuralları [12]

Infrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim ve dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

m molekülün taban titreşim enerji düzeyini, n ise uyarılmış titreşim enerji seviyesini göstermek üzere,



m, n : molekülün iki titreşim enerjisi seviyesi.  
Geçiş dipol momentini;

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.26)$$

denklemleri ile verilir. Bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçiş olasılığı

$\mu_{nm}$ 'in karesi ile orantılıdır ( $\mu_{nm}^2$ ).

$\mu_{nm} = 0$  ise geçiş yasaklanmıştır. Geçiş olabilmesi için  $\mu_{nm} \neq 0$  olmalıdır.

Burada;

$\psi_m$  : taban titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu

$\psi_n^*$  : uyarılmış titreşim enerji düzeyine ait dalga fonksiyonu

$\mu$  : elektrik dipol momentini

Titreşimsel harekette, eğer molekülün daimi dipol momentini varsa,  $\mu$  bağ uzunluğu ile değişir. Yani:



$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2.27)$$

Burada  $\mu_0$  : daimi elektrik dipol momentini

$q \equiv r - r_e$  : titreşim koordinatı

$r_e$  : denge halindeki bağ uzunluğudur.

$\left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$  : dipol değişimini içerir. Bu dipol moment ifadesi (2.26)'da yerine konulursa

ve ilk iki terim alınır,

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \left[ \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \right] \psi_m d\tau = \int \psi_n^* \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 q \psi_m d\tau \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada ilk terim sıfırdır. İkinci terimde  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0$  sabit olduğundan integral

dışına alınabilir. Eğer molekülün titreşimi sırasında dipol moment değişimi yoksa geçiş olmayacaktır. Kırmızı-Altı spektroskopisinde, bir titreşim kipinin gözlenebilmesi için (aktif olabilmesi için), molekülün bu titreşimi sırasında değişen bir dipol momentini olması gereklidir. Eğer geçiş dipol momentini integralinde  $\mu$ 'nün daha yüksek dereceden terimleri ihmal edilmezse, integrale aşağıdaki ilave terimler getirilecektir.

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 \int \psi_n^* q^2 \psi_m d\tau \dots \quad (2.28)$$

Bu ise seçim kuralının  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  olması demektir. Fakat,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 \gg \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 \gg \left( \frac{\partial^3 \mu}{\partial r^3} \right)_0 \quad (2.29)$$

$0 \rightarrow 1$  1. üstton

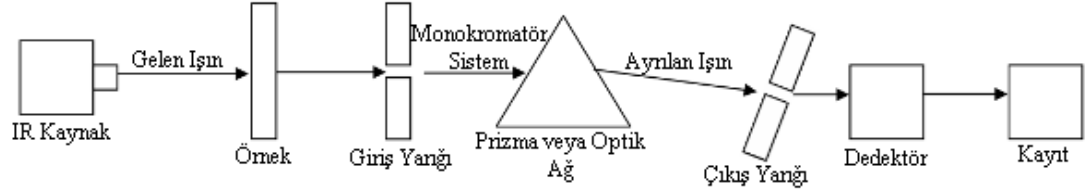
dır.  $\frac{\partial \mu}{\partial r}$  terimi temel bandla ilgili geçiştir, bu nedenle temel band en şiddetli band

olarak gözlenir.  $\mu$ 'nün anharmonikliği ihmal edilirse ve molekülün titreşime ilave dönü hareketi yaptığı kabul edilirse aşağıdaki seçim kuralları yazılır:

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$$

### 2.6.1.2. Çift Işınlı Kırmızı-Altı(IR)Spektrometre [12]

Çift ışınlı Kırmızı-altı spektrometresinin şematik görünümü şekil 2.16'da verilmiştir



Şekil 2.16 Çift Işınlı IR spektrometresinin Şematik Görünümü

Kırmızı-altı spektroskopisinde, incelenecek örnek bu bölgedeki bütün dalga boylarını içeren bir kaynak ile ışınlanır. Onun için beyaz kaynak kullanılır. Örnekten geçen veya soğurulan ışık incelenir. Bu nedenle analizöre gerek vardır. Analizör optik ağ veya prizma olabilir. Prizma olarak NaCl, KBr, CsI gibi alkali halojenler kullanılır. Kırmızı-altında kaynak olarak kullanılan maddeler şunlardır:

**1. Nernst Glower:** Nadir toprak element oksitlerinden yapılmış olup  $1800^{\circ}\text{C}$  kadar ısıtıldığında akkor hale gelir ve Planck'ın siyah cisim ışımaya uygun dalga yayar. Kaynak, %90 zirkonyum oksit, %7 yitrium oksit, %3 erbium oksit içerir.

**2. Globar:**  $\text{SiC}_2$  'den oluşmuştur.  $1200-1800^{\circ}\text{C}$  arasında ısıtıldığında akkor haline gelip, kırmızı-altı bölgede maxwell dağılımına uygun olarak bir elektromanyetik dalga yayar. Örneğin bombalanması bütün kırmızı-altı spektroskopisini içeren dalga boylarında olur.

Spektrometrede bulunan diğer parçalar ve işlevleri aşağıda verilmiştir.

**Modülatör:** Örnekten çıkan ışınları, saniyede belli kareler keserek, dedektörde alternatif sinyal oluşturur. Bir mekanik veya elektriksel devre kesicidir. 10 ile 1000 Hz arasında değişen belir bir frekansta çalışır.

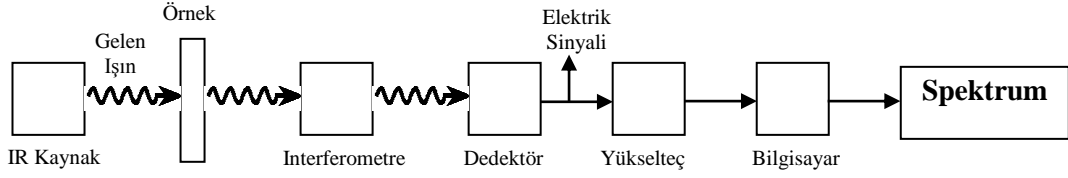
**Analizör:** Örnekten çıkan dalga analizöre gönderilir. İstenilen dalga boyu ayarlanması, dönen bir tabla üzerinde bulunan prizma veya optik ağ ile yapılır. Prizmanın tek bir konumunda, tek bir frekans değerinin dedektöre gelmesi sağlanır.

**Dedektör:** Dedektör olarak termoçiftler kullanılır.

### 2.6.1.3. Fourier Transform IR Spektrometre (FTIR) [8,12]

Kırmızı-altı spektral bölgede çalışılan fourier dönüşüm spektrometrelerine FT-IR

Spektrometre denir. Bu spektrometreler, matematiksel fourier dönüşümü metodu ile bir dizi frekanslardan oluşan kırmızı ötesi (IR) sinyalinin frekanslarına ayırıp ve her birini şiddeti ile gösteren spektrumunu verirler.

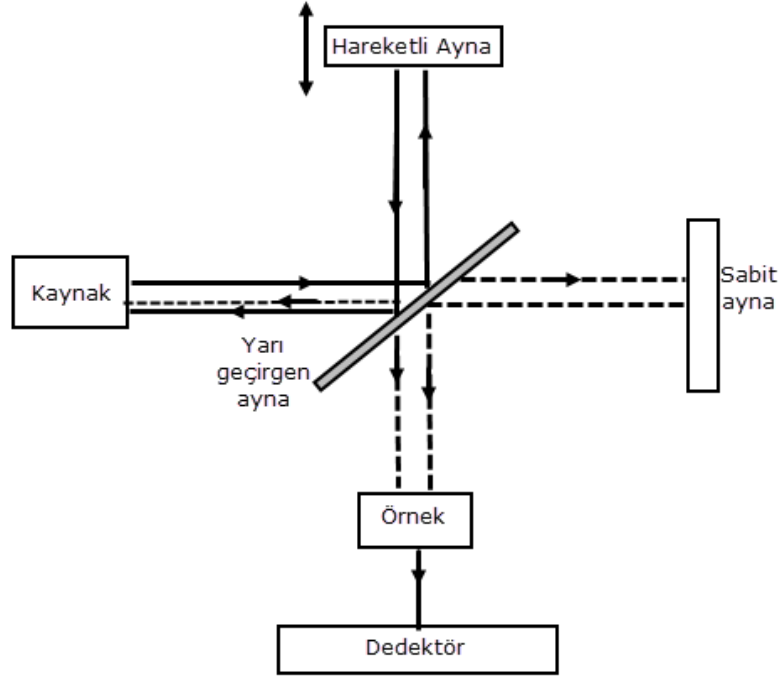


**Şekil 2.17** FT-IR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektrometre)'nin blok diyagramı

Bu tür spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bu spektrometre, Michelson İnterferometre esasına dayanır.

FT-IR Spektrometrelerinin üretimiyle dispersif spektrometredeki yetersizliklerin tümü ortadan kaldırılmıştır. Dispersif spektrometrelere oranla spektrumun çok daha hızlı ve iyi çözünürlükte elde edilmesini, hassas ve doğru analiz yapılmasını sağlamaktadır. FT-IR ile dispersif spektrometreleri karşılaştıracak olursak; FT-IR'da tüm dalga boyları aynı anda taranırken, dispersif spektrometrelerde her biri için ayrı ayrı ölçüm alınır.

FT-IR'da spektrometrenin kalitesi interferometreye bağlıyken, dispersif spektrometrelerde yarı genişliğine, prizma veya kırınım ağının ayırma gücüne ve dalga boyuna bağlıdır. FT-IR'da interferometreden spektrum elde edilirken, dispersif spektrometrelerde doğrudan spektrum elde edilir. FT-IR'da kısa sürede tarama söz konusuysa, dispersif spektrometreler göreceli olarak daha hızlıdır. FT-IR spektrometrenin en önemli bileşeni; birbirine dik, birisi sabit diğeri hareketli olan iki aynadan ve yarı geçirgen bir ısıyı ayırıcıdan oluşan, analizör olarak kullanılan Michelson İnterferometresidir.



Şekil 2.18 Michelson İnterferometresi

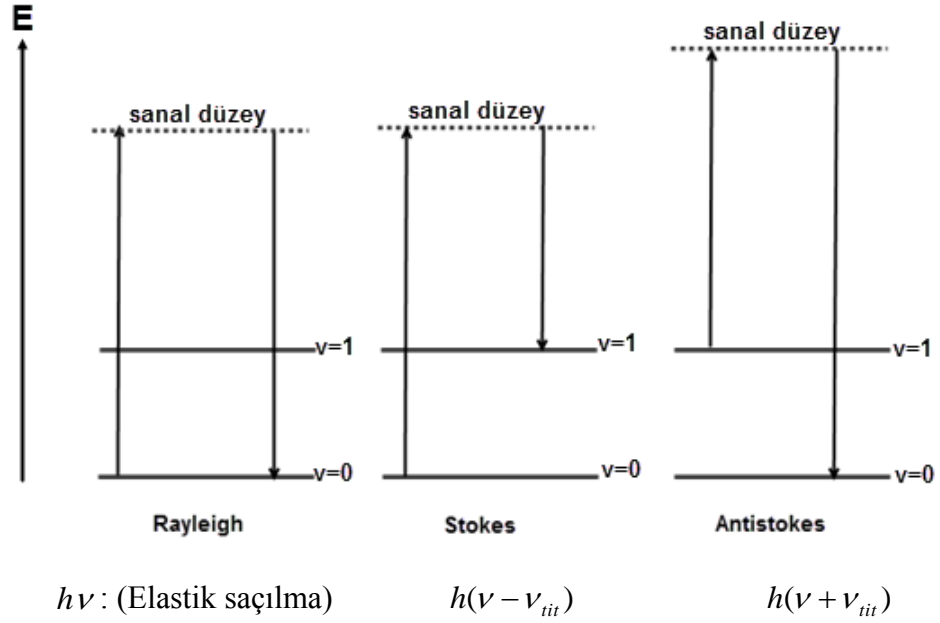
## 2.7. Raman Spektroskopisi

Kırmızı-altı spektroskopi tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde, örnek moleküller üzerine görünür bölgedeki tek frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir. Frekanstaki bu değişim titreşim frekansına eşittir[12].

### 2.7.1 Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Olarak Açıklanması

Raman olayı kuantum mekaniksel görüşe göre; Moleküller,  $\nu$  frekansında elektromanyetik ışınım ile etkileşince, bu  $h\nu$  enerjili fotonlarla esnek veya esnek olmayan çarpışmalar yapabilirler. Esnek çarpışmada saçılan fotonun enerjisi, gönderilen fotonunkine eşittir. Bu **Rayleigh saçılması** adını alır. Eğer örnek moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa kuantum şartlarına uygun olarak enerji seviyelerini (titreşim veya dönme) değiştirirler. Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül  $h\nu$  enerjisini soğurarak üst enerji seviyesine uyarılır.  $h(\nu - \nu_{iii})$  enerjili foton yayımlayarak bu üst enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar.  $(\nu - \nu_{iii})$  frekanslı saçılmaya **Stokes saçılması** denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküllerde  $h\nu$  enerjisi alarak daha

üst kararsız enerji seviyesine geçerler.  $h(\nu + \nu_{it})$  enerjili foton yayınlamaya taban enerji düzeyine geçecektir.  $(\nu + \nu_{it})$  frekanslı bu saçılma ise **Antistokes saçılması** adını alır.[12]



**Şekil 2.19** Raman Olayının Kuantum Mekaniksel görüşüne göre şematik gösterimi.

### 2.7.2 Raman Olayının Klasik Olarak Açıklanması

Raman saçılması olayı klasik görüşüne göre şu şekilde açıklanmaktadır. Örnek moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderildiği zaman, moleküller elektrik alan içerisinde elektron ve çekirdeklerine etkiyen kuvvet sebebiyle değişime uğrar. Bu sebeple eğer molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momentine yoksa dipol moment oluşur. Eğer başlangıçta dipol moment varsa, bu dipol momente ilave olarak dipol moment yüklenir ve değişir. Bu oluşan veya değişime uğrayan dipol moment elektromanyetik dalganın, elektrik alanı ile orantılıdır. Böylece;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.30)$$

eşitliği yazılır. Burada;

$\alpha$  : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarize olma).

$\vec{\mu}$  : İndüklenmiş dipol moment

$\vec{E}$  : Uygulanan elektrik alan vektörü

$\vec{\mu}$ , elektromanyetik ışınının titreşen elektrik alanının etkisi ile titreşir ve klasik görüşe göre, gönderilen ışınım ile aynı frekansta dalga yayar. Bu **RAYLEIGH** saçılmasının klasik açıklamasıdır.

**Tablo 2.6** Kırmızı-Altı Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi

<b>Kırmızı – Altı Spektroskopisi</b>	<b>Raman Spektroskopisi</b>
a) Soğurulan veya geçen ışık incelenir.	a) Saçılan ışık incelenir.
b) Kaynak olarak IR bölgede tüm frekansları içeren kaynak kullanılır (beyaz).	b) Kaynak olarak görünür ve mor üstü bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga kullanılır.
c) Eşit iki atomlu moleküllerin IR spektrumu gözlenmez.	c) Eşit iki atomlu moleküller Raman’da gözlenir.
d) Molekülün titreşimi sırasında dipol değişimi veren titreşimleri IR’de gözlenir.	d) Molekülün titreşimi sırasında kutuplanabilirliği değişen titreşimleri Raman’da gözlenir.

## 2.8. Moleküler Enerji Hesaplama Yöntemleri

Moleküler enerji hesaplama yöntemleri;

- 1) Moleküler Mekanik Metotlar
- 2) Kuantum Mekanik Metotlar

olmak üzere iki gruba ayrılır.

### 2.8.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik programlarından bazıları AMBER, CHARM ve HYPERCHEM'dir. Bu programlar bir sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlarlar. Bu yöntemle hesaplamalarda sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Sistemdeki çekirdek etkileşimleri esas alınır. Temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Moleküler mekanik, genelde proteinler ya da polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemleri modellemek için kullanılır.

### **2.8.1.2. Kuantum Mekanik Metotlar**

Hidrojenden başka moleküllerin Schrödinger denklemi tam olarak çözülememiştir. Schrödinger denkleminin çözülmesinde bazı matematiksel yaklaşımlar yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar pertürbasyon ve varyasyon yaklaşımlarıdır.

#### **2.8.1.2.1 *Ab-Initio* Metodu**

*Ab-Initio* yöntemi; GAUSSIAN, GAMESS HYPERCHEM, CACHE gibi paket programların da kullanılmaktadır. Mekanik yöntemlere göre hesaplanma süresi çok uzun sürmektedir. Bilgisayarlarda çok fazla alan kaplar. Burada kullanılan molekül küçüldükçe doğruluk oranı artar. *Ab-Initio* hesaplamalarında; Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF=Öz Uyumlu Alan) ve Density Functional Theory (DFT) matematiksel yaklaşımları kullanılmaktadır. DFT yaklaşımında, elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır. HF yaklaşımında ise molekül frekanslarının hesaplanmasında ve molekülün geometrisinin incelenmesinde yararlanır.

#### **2.8.1.2.2. Hartree-Fock Self Consistent Field Metodu (SCF)[8,18]**

Bu teori çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Bu yöntemde molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içerisinde hareket edeceği kabul edilir.

Molekülün dalga fonksiyonu baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir. En uygun enerji özdeğerleri ve frekansları hesaplanır.

Schrödinger denklemi atom içindeki bir elektron için çözülür ve ortak potansiyel enerji bulunur. Bu işlem atomdaki elektronlar için tekrarlanır ve geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir setine sahip olunur. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da ortalama potansiyel hesabı için kullanılır ve hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, minimum enerji verene kadar devam eder.

### **Çok elektronlu atomlar için açıklanırsa;**

Tek elektronların birbiri ile etkileşmediği kabul edilip bunların hal fonksiyonlarından çok elektronlu atomların dalga fonksiyonları oluşturulur. Oluşturulan bu fonksiyonların yardımı ile her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. Bulunan bu potansiyel bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Bulunan bu dalga fonksiyonlarının yardımıyla düzeltilmiş yeni potansiyel bulunur. Bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bunlara karşılık gelen yeni dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler ard arda devam ettirilir. Hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır. Hal fonksiyonları arasındaki fark ihmal edilebilecek kadar küçük olana kadar devam ettirilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel enerjisi birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulur. Döngü içinde molekülün temel seviye elektronik enerjisinin alacağı değer Hartree-Fock limit değerine ulaştığında döngü sonlandırılır. Döngünün her basamağında ortalama potansiyel alan ve dalga fonksiyonları birbirini düzenlediği için “öz uyumlu sözcüğü” de buradan gelmektedir.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı anlık elektron-elektron etkileşmesini göz ardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. Bu eksiklik çeşitli *Ab-Initio* metotlarda “Elektron Korelasyon Etkisi” biçiminde, anlık elektron-elektron etkileşmelerinin SCF hesaplarına dahil edilmesi ile çözülmeye çalışılmıştır.

### **2.8.2.3. DFT Yöntemi (Density Functional Theory –Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)**

DFT metodunun sonuçları deneysel sonuçlara göre, HF sonuçlarından daha yakın çıkmaktadır. Bu yüzden HF metoduna göre DFT metodu daha çok kullanılmaktadır. DFT metotlarının dayandığı temel fikir, bir elektron sisteminin enerjisinin ve dalga fonksiyonunun elektron olasılık yoğunluğu terimleri içinde yazılabileceği kabulüdür. DFT yöntemleri elektron-korelasyon etkileşimi, hesaplama işlemine değiş-tokuş ve



korelasyon potansiyel enerji terimleri biçiminde dahil ederler. Yani DFT yöntemleri, bir korelasyon fonksiyonu ve bir exchange fonksiyonlarının birleşmesiyle oluşmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel enerji terimini tanımlama biçimleriyle ilişkili olarak DFT metotları çeşitlenir[8]. DFT metotları çeşitleri, BLYP, B3LYP, B3PW91, SVWN5'dir.

### **2.8.1.3. Yarı-Ampirik ( Semi-Empirik) Yöntemler**

Yarı ampirik yöntemler kuantum mekaniğini kullanılır. Ab initio yöntemlerinden daha kısa sürmektedir. Bu yöntemde Schrödinger dalga denklemindeki elektron-elektron etkileşmesine ait olan iki elektron integrali çözüm sırasında hesaplanmaz. Bu integral ifadeleri için, inceleme yapılan moleküle benzer elektronik yapıya sahip moleküllerin deneysel olarak elde edilen bilgilerinden oluşturulmuş parametreler kullanılır. Bununla birlikte kuantum fiziğini de kullanarak birçok yaklaşıklık yapılır.

### **2.9. Gaussian 09 Programı**

Gaussian 09 paket programı bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, titreşimsel spektrumları, IR ve Raman şiddetleri gibi değerleri hesaplamaya yarayan bir paket programıdır. Programda, *Ab-Initio* metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar vardır. Bu metotlar kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Gaussian 09 programı ile Gaussian View programını da kullanırız. Bu program bize incelenen molekülü 3 boyutlu olarak görmemizi sağlar. Gaussian View Programı, Gaussian programında çalışılmış molekül için hesaplanmış olan sonuçları görselleştirir. Bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan verir. Ayrıca hesaplama sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerin görselleşmesinde de yararlanırız. Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Gaussian 09 programında pek çok teori düzeyi bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları;

HF (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi), B3LYP (Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi), MP2 (2. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), MP4 (4. derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi), QCISD(T) (2.derece Konfigürasyon Etkileşmesi)'dir.

### **2.10. Moleküllerin Titreşim Frekanslarının Saptanması**

### 2.10.1. Deneysel Yöntemler

Molekölün normal titreşimleri teorik olarak Normal Koordinat Analizi yöntemi ile hesaplanabilir. Bu hesaplamalar bilgisayar ile yapılır ve hesaplama için molekülün kuvvet alanı oluşturulmalıdır. Molekülün normal titreşim frekans ve kipleri, deneysel IR ve Raman spektrumlarının analizinden, grup frekanslarından ve izotopik yer değiştirme yöntemleri kullanılarak hesaplanabilir[13].

#### 2.10.1.1. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Bu frekanslara “grup frekansları” denir. Bunlar molekülün normal titreşimlerini oluştururlar. Bu özel atom grupları molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini kapsadıkları gözlenmiştir.

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler  $3750-2700\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip hidrojenik bağ gerilme bölgesi,  $2500-200\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip üçlü bağ gerilme bölgesi,  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip ikili bağ gerilme bölgesi ve  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip parmak izi bölgesi olmak üzere dört grupta incelenmektedir.

#### 2.10.1.2. İzotopik Yer Değiştirme

Molekül içindeki bir ya da daha çok atomun izotopu ile yer değiştirmesi yöntemine dayanır. Molekülde izotopu ile yer değişimi yapan atom ya da atomların izotopik yer değiştirme sonucunda titreşim frekanslarında kayma beklenir. Molekül içindeki atomun izotopu ile yer değiştirmesi sırasında molekülün potansiyel enerjisindeki değişim ise ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu varsayılarak titreşim frekansının, molekülün indirgenmiş kütledeki bir değişiklikten etkilendiği kabul edilir.  $\nu$  titreşim kuantum sayısı,  $h$  planck sabiti,  $\nu$  titreşim frekansı,  $k$  kuvvet sabiti,  $\mu$  indirgenmiş kütle,  $i$  ise izotopu temsil etmek üzere iki atomlu bir molekül için izotopik yer değiştirmenin frekansa etkisi aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.31)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ ve} \quad (2.32)$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi olmak üzere,} \quad (2.33)$$

$$\nu^i = \nu \left( \frac{\mu}{\mu^i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

denkleminde bulunur.

## 2.10.2. Teorik Yöntemler

### 2.10.2.1. Normal Koordinat Analizi ve Normal Titreşimler

İki atomlu moleküllerde çekirdeklerin titreşimi sadece iki çekirdeği birleştiren çizgi üzerinde meydana gelirken, çok atomlu moleküllerde bütün çekirdekler kendilerinin sahip olduğu harmonik osilasyonla titreşirler[13].

Normal koordinat analizi hesabı, frekansları ve sistemin titreşim tipine bağlı olan hareketleri verir. Bu frekanslar moleküler yapı ve dinamiğin ayrıntılı spektrumlarının araştırılmasında ve ısı kapasitelerinin ve diğer termodinamik özelliklerinin yaklaşık olarak hesaplanmasında kullanılabilir, titreşim modlarına karşılık gelen sistemin doğal hareketinin aydınlanmasına yardımcı olur. Molekülün karmaşık olan titreşimlerini normal titreşimlerinin süperpozisyonu olarak tarif edebilir[8,28].

## 2.11. Hidrojen Bağı ve Titreşim Dalga Sayısına Etkisi

Araştırmalar sonucu belirtilmiştir ki, içine F, O, N, Cl, S, atomları giren moleküler diğer komşu moleküllerin O-H, N-H, F-H, Cl-H grupları ile özel bir bağ yaparlar. Bu bağ, sözünü ettiğimiz gruplara giren hidrojen atomu ile F, O, N, Cl, ve S atomları arasında oluşur. Bu gruplar arasında oluşan bağın atomlarından biri mutlaka hidrojen atomu olduğundan bu tür bağ hidrojen bağı olarak adlandırılır.

Hidrojen atomu, elektronegatifliği yüksek atomlara bağlandığı zaman sahip olduğu tek elektron, elektronegativitesi yüksek olan atom tarafından çekilir. Bunun

sonucunda hidrojen atomu artı yüklü iyon gibi davranır ve eksi yüklü iyonlarla veya polar moleküllerin eksi yük merkezleri ile hidrojen bağı adı verilen ikincil bir bağ oluşturur.

Hidrojen bağının enerjisi, moleküller arası Van der Waals bağı enerjisinden yeterince büyük olmakla beraber, molekül içi kimyasal bağ enerjisinden küçüktür. Deneysel veriler hidrojen bağı enerjisinin 10 kcal/mol mertebesinde olduğunu göstermiştir.

Hidrojen bağı etkisi; serbest haldeki bir molekülün elektron dağılımının belirgin bir biçimde değişmesine neden olur. Elektron bulutunda meydana gelen değişim molekülün kimyasal bağları üzerinde değişim yaratır. Kimyasal bağlardaki değişim molekülün iç koordinatlarının sertliklerinin ve kararlılıklarının bir ölçüsü olan kuvvet sabitlerinin değişimine neden olur.

X-H gerilme titreşiminin kuvvet sabitini zayıflatır. X-H gerilme titreşim frekansları daha düşük frekanslara kayar. Frekanstaki bu değişimler  $30 \text{ cm}^{-1}$  ile birkaç yüz  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olabilmektedir. Yani hidrojen bağı oluşumu X-H titreşim bandının  $30 \text{ cm}^{-1}$  ile  $100 \text{ cm}^{-1}$  aralığında genişlemesine ve band şiddetinin 10 veya daha fazla kat artmasına sebep olmaktadır. Hidrojen bağlanması X-H bükülme titreşimini zorlaştırarak bükülme titreşim kuvvet sabitlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu artış sonucunda X-H bükülme titreşim frekansları daha yüksek frekanslara kayar. Fakat band genişliğinde ve şiddetinde herhangi bir artış olmaz. Hidrojen bağı oluşumu sonucunda X-H bağ gerilme ve açılı bükülme titreşim frekansları sırasıyla daha düşük ve daha yüksek frekanslara kaymaktadır[8,29].

### **3. BULGULAR**

#### **3.1. 5-Fluorourasil Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun Belirlenmesi**

5-FU molekülü “E” özdeşlik elemanına ve yansıma düzlemine sahiptir. Dönü eksen olmayan 5-FU molekülünün ( $S_n$ )  $n$ -kath dönü eksen de yoktur. Bu nedenle;  $C_s$  nokta grubundadır.  $C_s$  nokta grubuna bakarsak,

**Tablo 3.1** 5-Fluorourasil Molekülünün Karakter Tablosu

$C_s$	E	$\sigma$		
$A_1$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A_2$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$
$\Gamma_{toplam}$	36	12		

$\Gamma$  : Kartezyan koordinat indirgenebilir gösterimi

$h$  : Sınıf sayısı

$n$  : sınıftaki eleman sayısı

$a_i$  : molekülün  $i$  simetri sayısını gösterir.

$\chi(R)$  : R. İşlemin indirgenebilir karakteri

$\chi_i(R)$  : R. İşlemin indirgenemez karakteri

$$a_i = \frac{1}{h} \sum n \chi(R) \chi_i(R) \quad (3.1)$$

5-Fluorourasil molekülü 12 atomlu bir moleküldür. 5-FU molekülü  $A_1$  ve  $A_2$  simetrisi göstermektedir. Sınıf sayısı ( $h$ ) ikidir.  $3N = 3 \cdot 12 = 36$  serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönü, geri kalan  $3N - 6$  tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelir. Yani  $3N - 6 = 3 \cdot 12 - 6 = 30$  titreşim serbestliği vardır.

$$a_1 = \frac{1}{2} [36 \times 1 + 12 \times 1] A_1 = 24A_1$$

$$a_2 = \frac{1}{2} [36 \times 1 + 12 \times (-1)] A_2 = 12A_2 \quad (3.2)$$

$$\Gamma_{Toplam} = 24A_1 + 12A_2$$

Bu simetri türünde 3 öteleme ( $x, y, z$ ) ve 3 dönü ( $R_x, R_y, R_z$ ) çıkartılırsa;

$$\Gamma_{it} = 21A_1 + 9A_2$$

(3.3)

5-Fluorourasil molekülünün DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesapladığımız en düşük enerjili geometrik parametre değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2** 5-Floro-Urasil Molekülünün  
Optimize Parametre değerleri

Bağ(R), Açı(A), Dihedral (D)	Tanımı	Değeri (Å/°)
R1	R(1,8)	1.3891
R2	R(1,9)	1.3893
R3	R(1,10)	1.2113
R4	R(2,3)	1.3428
R5	R(2,7)	1.0816
R6	R(2,9)	1.3791
R7	R(3,4)	1.4632
R8	R(3,12)	1.34
R9	R(4,8)	1.4073
R10	R(4,11)	1.2106
R11	R(5,8)	1.0129
R12	R(6,9)	1.0088
A1	A(8,1,9)	112.8985
A2	A(8,1,10)	123.907
A3	A(9,1,10)	123.1946
A4	A(3,2,7)	122.133
A5	A(3,2,9)	120.7107
A6	A(7,2,9)	117.1563
A7	A(2,3,4)	121.7246
A8	A(2,3,12)	121.0376
A9	A(4,3,12)	117.2378
A10	A(3,4,8)	112.0124
A11	A(3,4,11)	126.0974
A12	A(8,4,11)	121.8902
A13	A(1,8,4)	128.7843
A14	A(1,8,5)	115.3956

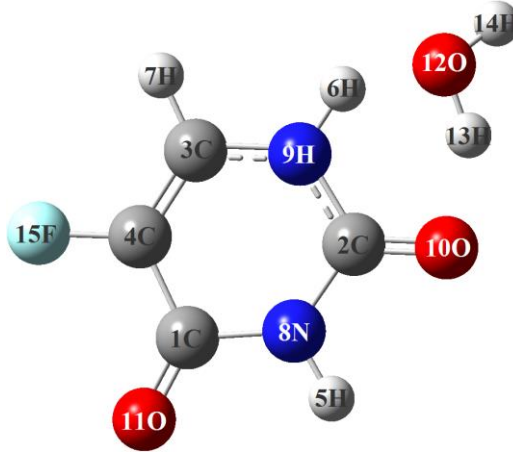
A15	A(4,8,5)	115.8201
A16	A(1,9,2)	123.8695
A17	A(1,9,6)	115.4557
A18	A(2,9,6)	120.6747
D1	D(9,1,8,4)	-0.0093
D2	D(9,1,8,5)	-180.0077
D3	D(10,1,8,4)	-179.9863
D4	D(10,1,8,5)	0.0152
D5	D(8,1,9,2)	0.0074
D6	D(8,1,9,6)	-179.9887
D7	D(10,1,9,2)	179.9846
D8	D(10,1,9,6)	-0.0114
D9	D(7,2,3,4)	-180.0034
D10	D(7,2,3,12)	-0.0004
D11	D(9,2,3,4)	-0.0016
D12	D(9,2,3,12)	180.0014
D13	D(3,2,9,1)	-0.0026
D14	D(3,2,9,6)	179.9932
D15	D(7,2,9,1)	-180.0009
D16	D(7,2,9,6)	-0.0051
D17	D(2,3,4,8)	0.0003
D18	D(2,3,4,11)	180.001
D19	D(12,3,4,8)	179.9974
D20	D(12,3,4,11)	-0.0018
D21	D(3,4,8,1)	0.0056
D22	D(3,4,8,5)	180.0041

### 3.2. 5-Fluorourasil Molekülünün İncelenen H<sub>2</sub>O Kompleksleri

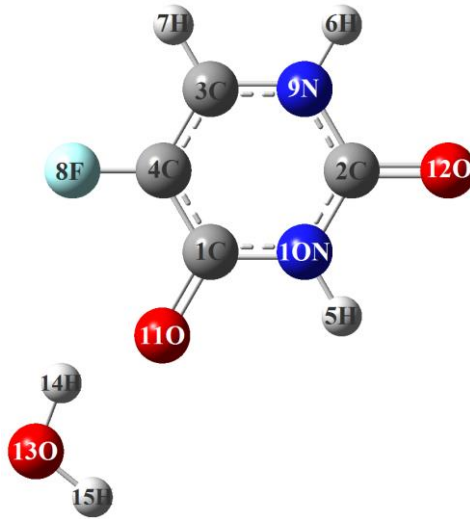
**Tablo 3.3** 5-Fluorourasil Molekülünün H<sub>2</sub>O Kompleksleri'nde oluşan Hidrojen Bağları Uzunlukları

	Bağ Uzunluğu (Giriş) (Å)	Bağ Uzunluğu (Çıkış) (Å)
Kompleks I (O10-H13)	1.678	1.982
Kompleks II (O11-H14)	1.654	2.003

Giriş dosyasında oluşturduğum geometrideki bağ uzunlukları ile çıkış dosyalarındaki bağ uzunluklarını karşılaştırdığımda, çıkış dosyalarındaki bağ uzunlukları arttığı için H-bağı kuvvetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.20 5-Fluorourasil molekülün H<sub>2</sub>O kompleksi (I)



Şekil 2.21 5-Fluorourasil molekülün H<sub>2</sub>O kompleksi (II)



**Tablo 3.4** 5-Floro-Urasil Molekülünün H<sub>2</sub>O Komplekslerinin Optimize Parametre Değerleri

		Kompleks I	Kompleks II
Bağ(R), Açık(A), Dihedral (D)	Tanımı	Değeri (Å,°)	Değeri (Å,°)
<b>R1</b>	<b>R(1,4)</b>	<b>1.4602</b>	<b>1.4588</b>
<b>R2</b>	<b>R(1,8)</b>	<b>1.4097</b>	<b>1.3995</b>
R3	R(1,11)	1.2108	1.2165
R4	R(2,8)	1.3832	1.3891
<b>R5</b>	<b>R(2,9)</b>	<b>1.3795</b>	<b>1.3917</b>
<b>R6</b>	<b>R(2,10)</b>	<b>1.2233</b>	<b>1.21</b>
R7	R(3,4)	1.3445	1.3439
R8	R(3,7)	1.0817	1.0816
R9	R(3,9)	1.3758	1.3774
<b>R10</b>	<b>R(4,15)</b>	<b>1.3406</b>	<b>1.3376</b>
R11	R(5,8)	1.013	1.0132
R12	R(6,9)	1.0221	1.0092
<b>R13</b>	<b>R(10,13)</b>	<b>1.9823</b>	<b>2.0032</b>
<b>R14</b>	<b>R(12,13)</b>	<b>0.974</b>	<b>0.9684</b>
R15	R(12,14)	0.9612	0.9613
<b>A1</b>	<b>A(4,1,8)</b>	<b>111.8076</b>	<b>112.552</b>
<b>A2</b>	<b>A(4,1,11)</b>	<b>126.499</b>	<b>125.9777</b>
A3	A(8,1,11)	121.6935	121.4703
<b>A4</b>	<b>A(8,2,9)</b>	<b>113.8802</b>	<b>112.824</b>
<b>A5</b>	<b>A(8,2,10)</b>	<b>122.7947</b>	<b>123.4241</b>
A6	A(9,2,10)	123.3251	123.7518
A7	A(4,3,7)	122.0299	122.0814

<b>A8</b>	<b>A(4,3,9)</b>	<b>121.0685</b>	<b>120.6742</b>
<b>A9</b>	<b>A(7,3,9)</b>	<b>116.9017</b>	<b>117.2443</b>
A10	A(1,4,3)	121.6629	121.4779
A11	A(1,4,15)	117.2672	117.2197
A12	A(3,4,15)	121.0699	121.3025
<b>A13</b>	<b>A(1,8,2)</b>	<b>128.4033</b>	<b>123.9181</b>
A14	A(1,8,5)	115.889	115.4383
<b>A15</b>	<b>A(2,8,5)</b>	<b>115.7069</b>	<b>120.6435</b>
<b>A16</b>	<b>A(2,9,3)</b>	<b>123.1766</b>	<b>128.5537</b>
<b>A17</b>	<b>A(2,9,6)</b>	<b>115.1736</b>	<b>116.0622</b>
<b>A18</b>	<b>A(3,9,6)</b>	<b>121.6492</b>	<b>115.3841</b>
<b>A19</b>	<b>A(2,10,13)</b>	<b>109.3317</b>	<b>135.0312</b>
<b>A20</b>	<b>A(13,12,14)</b>	<b>107.2885</b>	<b>104.4733</b>
<b>A21</b>	<b>A(10,13,12)</b>	<b>139.6635</b>	<b>170.3084</b>
D1	D(8,1,4,3)	0.0302	0.0191
D2	D(8,1,4,15)	-179.9109	-179.9796
D3	D(11,1,4,3)	-179.9798	-180.0162
D4	D(11,1,4,15)	0.0791	-0.0149
D5	D(4,1,8,2)	0.0671	-0.0219
<b>D6</b>	<b>D(4,1,8,5)</b>	<b>179.7334</b>	<b>-180.01</b>
<b>D7</b>	<b>D(11,1,8,2)</b>	<b>-179.9235</b>	<b>180.0116</b>
D8	D(11,1,8,5)	-0.2572	0.0235
D9	D(9,2,8,1)	-0.2659	-0.0111
D10	D(9,2,8,5)	-179.9327	179.9507
<b>D11</b>	<b>D(10,2,8,1)</b>	<b>179.7765</b>	<b>-180.0019</b>
D12	D(10,2,8,5)	0.1097	-0.0088

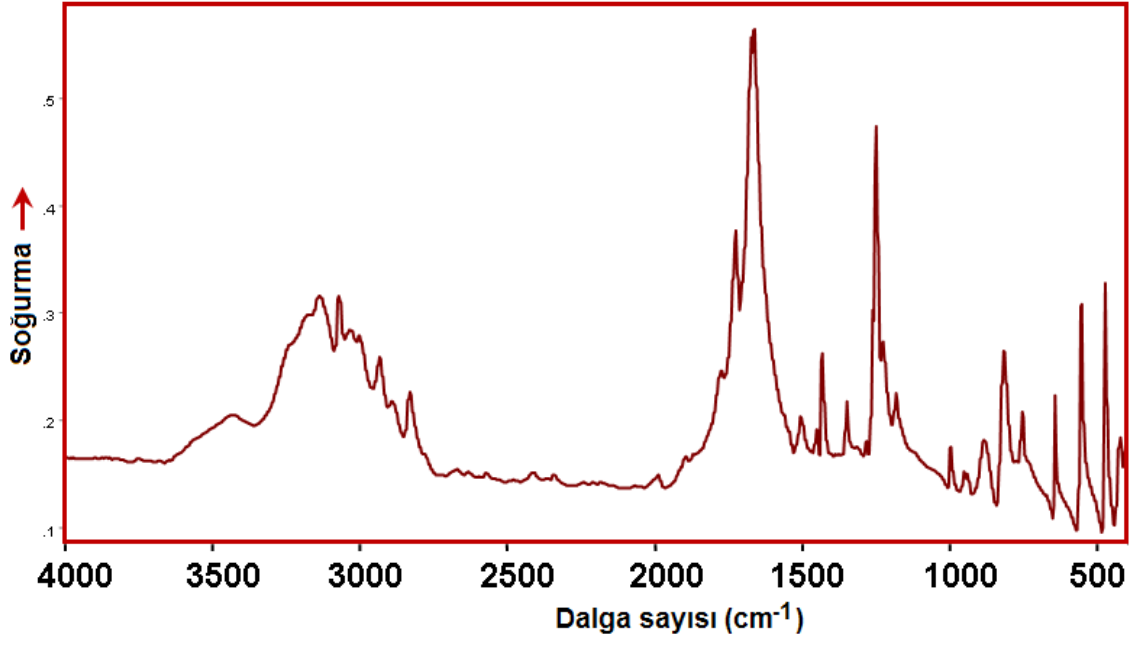
D13	D(8,2,9,3)	0.386	0.0086
<b>D14</b>	<b>D(8,2,9,6)</b>	<b>-179.8899</b>	<b>180.0017</b>
<b>D15</b>	<b>D(10,2,9,3)</b>	<b>-179.6567</b>	<b>180.0052</b>
D16	D(10,2,9,6)	0.0675	0.0171
<b>D17</b>	<b>D(8,2,10,13)</b>	<b>-178.2747</b>	<b>-179.9934</b>
<b>D18</b>	<b>D(9,2,10,13)</b>	<b>1.7717</b>	<b>-0.0053</b>
D19	D(7,3,4,1)	-179.9083	179.9949
D20	D(7,3,4,15)	0.0306	-0.0064
D21	D(9,3,4,1)	0.0928	-0.0138
<b>D22</b>	<b>D(9,3,4,15)</b>	<b>-179.9683</b>	<b>-180.0152</b>
D23	D(4,3,9,2)	-0.3231	0.0084
<b>D24</b>	<b>D(4,3,9,6)</b>	<b>179.9702</b>	<b>180.0012</b>
<b>D25</b>	<b>D(7,3,9,2)</b>	<b>179.6779</b>	<b>-180.0</b>
D26	D(7,3,9,6)	-0.0288	-0.0072
<b>D27</b>	<b>D(2,10,13,12)</b>	<b>1.7883</b>	<b>0.0511</b>
<b>D28</b>	<b>D(14,12,13,10)</b>	<b>-147.0394</b>	<b>179.9659</b>

Değişen parametre değerleri işaretlenmiştir.

**Tablo 3.5** 5-Floro-Urasil molekülünün ve H<sub>2</sub>O Komplekslerinin frekans değerleri

		DFT/6-311++G(d,p)						
		5-FU		H <sub>2</sub> O Kompleksleri				
Deneysel				I		II		
IR <sup>[30]</sup>	Ra <sup>[30]</sup>	$\nu_{\text{teo.}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{teo.*}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{teo.}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{teo.*}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{teo.}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{teo.*}}(\text{cm}^{-1})$	TED% <sup>[30]</sup>
3143	3141	3641	<b>3513</b>	3648	<b>3520</b>	3636	3509	$\nu$ NH(100)
3002	3001	3594	<b>3468</b>	3593	3468	3591	<b>3537</b>	$\nu$ NH(100)
3067	3069	3220	<b>3107</b>	3220	<b>3172</b>	3222	<b>3174</b>	$\nu$ CH(99)
1715	1722	1807	<b>1779</b>	1787	<b>1760</b>	1811	<b>1784</b>	$\nu$ CO(76) + $\nu$ halka(7)
1670	1671	1780	<b>1753</b>	1772	<b>1746</b>	1761	<b>1735</b>	$\nu$ CO(78) + $\nu$ halka(5)
1658	1662	1711	1685	1708	1682	1709	1684	$\nu$ halka(67) + $\delta$ CH(12)+ $\nu$ CF(7)
1504	1502	1499	<b>1476</b>	1534	<b>1511</b>	1504	<b>1482</b>	$\nu$ halka(39) + $\delta$ NH(34)+ $\nu$ CO(9)
1424	1430	1423	<b>1402</b>	1445	<b>1424</b>	1427	1405	$\nu$ halka(32) + $\delta$ NH(28)+ $\nu$ CO(11)+ $\delta$ CO(7)
1349	1349	1407	1386	1410	1388	1411	1390	$\delta$ NH(68)+ $\nu$ halka(12)+ $\delta$ CO(8)+ $\nu$ CO(7)
1311	1312	1346	<b>1326</b>	1354	<b>1334</b>	1345	1325	$\delta$ CH(46)+ $\nu$ halka(32)+ $\delta$ NH(5)
1224	1225	1252	<b>1234</b>	1260	<b>1241</b>	1257	1238	$\nu$ CF(44)+ $\nu$ halka(38)
1187	1181	1179	<b>1162</b>	1206	<b>1188</b>	1186	<b>1168</b>	$\nu$ halka(54)+ $\delta$ CH(24)+ $\delta$ NH(11)
1119	1158	1151	<b>1134</b>	1159	<b>1141</b>	1161	1144	$\nu$ halka(48)+ $\delta$ NH(18)+ $\nu$ halka(9)+ $\delta$ CH(7)
949	949	968	<b>953</b>	980	<b>965</b>	969	955	$\nu$ halka(47)+ $\delta$ halka(13)+

								$\delta$ NH(11)+ $\delta$ CH(7)
895	880	894	<b>881</b>	907	<b>893</b>	898	885	$\gamma$ CH(90)
809	813	814	802	816	804	815	803	$\delta$ halka(36)+ $\nu$ CF(17)+ $\nu$ halka(8)+ $\delta$ CO(7)
768	771	760	<b>749</b>	787	<b>776</b>	758	747	$\gamma$ CO(61)+ $\tau$ halka(22)
	751	745	<b>734</b>	753	<b>742</b>	746	735	$\nu$ halka(75)+ $\nu$ CF(9)
735	730	739	<b>728</b>	745	<b>734</b>	745	<b>734</b>	$\gamma$ CO(59)+ $\tau$ halka(39)
638	643	659	649	664	654	664	654	$\gamma$ NH(90)
638	635	631	<b>621</b>	639	<b>629</b>	632	623	$\delta$ CO(52)+ $\delta$ CF(24)+ $\nu$ halka(11)
633	551	537	<b>529</b>	598	<b>589</b>	543	<b>535</b>	$\gamma$ NH(95)
545	517	531	<b>523</b>	547	<b>538</b>	540	<b>532</b>	$\delta$ halka(40)+ $\nu$ halka(20)+ $\delta$ CO(18)
470	469	456	<b>449</b>	460	453	499	<b>491</b>	$\delta$ halka(51)+ $\delta$ CO(14)+ $\delta$ CF(7)+ $\nu$ CF(7)
464	419	390	<b>384</b>	394	388	397	<b>391</b>	$\delta$ CO(59)+ $\nu$ halka(21)+ $\delta$ CF(6)
		370	<b>365</b>	389	<b>383</b>	379	<b>374</b>	$\tau$ halka(36)+ $\delta$ CH(21)+ $\gamma$ CO(18)+ $\gamma$ CF(7)
		339	<b>334</b>	352	<b>347</b>	342	337	$\gamma$ CF(64)+ $\tau$ halka(13)+ $\gamma$ CH(9)+ $\gamma$ CO(6)
		304	<b>300</b>	305	300	320	<b>315</b>	$\delta$ CF(57)+ $\delta$ CO(26)+ $\nu$ halka(6)
		146	<b>143</b>	126	<b>124</b>	122	<b>120</b>	$\gamma$ CO(61)+ $\tau$ halka(31)
		112	111	118	116	114	112	$\gamma$ CO(29)+ $\tau$ halka(28)+ $\gamma$ CF(18)+ $\gamma$ CH (11)



Şekil 2.22 5-Fluorourasil molekülünün IR Spektrumu

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada; 5-Fluorourasil molekülünün ve H<sub>2</sub>O komplekslerinin en düşük enerjili geometrisi ve titreşim frekansları Gaussian 09 programı kullanılarak, “Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)” yöntemi ile hesaplanmıştır. Ayrıca, bu hesaplama sırasında B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti seçilmiştir. Titreşim frekans hesaplamamızda negatif frekans bulmamamız, bulunan konformasyonun global konformasyon olduğunu göstermektedir.

Kullanılan programın molekülün harmonik olarak titreştiğini varsayması, anharmonikliğin dikkate alınmaması teorik frekans değerleri ile deneysel frekans değerleri arasında farklılıklar olması sonucunu doğurmuştur.

Serbest haldeki 5-Fluorourasil molekülünün olası 2 su kompleksi ve su molekülüyle yaptığı hidrojen bağları belirlenmiştir. Bu hidrojen bağlarının uzunluklarındaki değişimler Tablo 3.3’te gösterilmektedir. Bu tabloda da görüldüğü gibi I. Su kompleksindeki bağ uzunluğu değişimi 0.304 Å iken, bu değer II. Su kompleksinde 0.349 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca bu uzunlukların 1.982 – 2.003 Å arasında değişmesi, bu durumlarda oluşan H-bağlarının kuvvetli olduğunu göstermektedir. 5-Fluorourasil molekülünün H<sub>2</sub>O kompleksi analizi molekülün su içerisinde çözülebilir olduğunu göstermektedir. 5-Fluorourasil-H<sub>2</sub>O kompleks-I’de (Şekil 2.20) 5-Fluorourasil molekülünün hidrojen atomuyla, eklenen H<sub>2</sub>O molekülünün oksijen atomu arasında H-bağı oluşmuştur. H-bağı etkisiyle en fazla kaymanın C<sub>3</sub>-H<sub>7</sub> bağ gerilmesi hareketinde olduğu gözlemlenmiştir. 5-Fluorourasil-H<sub>2</sub>O kompleks-II’de (Şekil 2.21) ise 5-Fluorourasil molekülünün oksijen atomuyla, eklenen H<sub>2</sub>O molekülünün hidrojen atomu arasında H-bağı oluşmuştur. 5-Fluorourasil-H<sub>2</sub>O kompleks-II ’de H-bağı etkisiyle en fazla kaymanın N<sub>10</sub>-H<sub>5</sub> bağ gerilmesi hareketinde olduğu gözlemlenmiştir. H-bağı etkisiyle değişen dalga sayısı değerleri Tablo 3.5’te gösterilmektedir. 5-Fluorourasil-H<sub>2</sub>O komplekslerinin optimize geometri parametreleri Tablo 3.4’te verilmiş ve farklılaşan değerler işaretlenmiştir.

5-Fluorourasil molekülünün serbest haldeki enerjisi -514.20062517 a.u. olarak bulunmuştur. Olası su komplekslerinin enerji değerleri ise sırasıyla -

590.67625679 a.u. ve -590.66680979 a.u. olarak elde edilmiştir. 5-Fluorourasil molekülünün su komplekslerinin enerjilerinin serbest haldeki 5-Fluorourasil molekülünden daha düşük değerler alması su komplekslerinin serbest hale göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] Woodward, L. A., "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford University Pres, New York, 1-55 (1972).
- [2] Prof. Dr. Sevim Akyüz Ders notları 2009-2013
- [3] Prof. Dr. Mehmet Yaman Ders notları
- [4] Ender Erdik, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. 531s. Gazi Büro Kitapevi yayını, Ankara 1998.
- [5] Prof.Dr.Arzu Ersöz, Aletli Analiz Kitabı, KIM202U Anadolu Üniversitesi, <http://ue.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>
- [6] Whiffen, D.H., "Spectroscopy", 2nd ed. , Longman, London, 550-60 (1971). Moleküler spektroskopi
- [7] Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", Longman,London, 1-100 , 453-600 (1983).Moleküler spektroskopi
- [8] Yeliz Gören, "Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi ve Ab-İnitio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi" Mayıs 2009 Yüksek Lisans Tezi
- [9] Kubilay Balcı, "Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki titreşim Frekanslarının Hesaplanması" 2003 Doktora Tezi
- [10] Chang, R, "Basic Principle of Spectroscopy", McGraw Hill,Japan 1971
- [11] Atkins, P.W., Friedman, R.S., "Molecular Quantum MEchanics, Third Edition, Oxford University, 1997
- [12] Prof. Dr. Şenay Yurdakul, "Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri" Ders Kitabı
- [13] Sefa Çelik, " Serbest Yapıdaki 3-,5-,6-,8- Aminokilonin ve moleküllerin titreşim frekansı ve kiplerinin kuantum kimyasal yöntem ve kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmesi" Haziran 2007
- [14] <http://www.acikders.org.tr/file.php/8/LectureNotes/B28-29.pdf>, 01.11.2014
- [15] [https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/chem2401/l7\\_4.pdf](https://scilearn.sydney.edu.au/fychemistry/chem2401/l7_4.pdf) 13.10.2014
- [16] ([https://archive.org/details/nasa\\_techdoc\\_19770003934](https://archive.org/details/nasa_techdoc_19770003934)) Vibration-translation energy transfer in vibrationally excited diatomic molecules (October 1, 1976) 05/10/2014
- [17] John D. Simon, "Physicanl Chmestry a molecular approach donald a.

McQuarrie”

- [18] <https://prezi.com/p0nphz4w5djj/titresim-spektroskopisi-ve-kuantum-kimyasal-hesaplamalar/> 14/10/2014 14:44
- [19] [https://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/jcuevas/Talks/JC-Cuevas-DFT.pdf](https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/jcuevas/Talks/JC-Cuevas-DFT.pdf) density function theory 16/10/2014 14:01
- [20] [https://www.ifwdresden.de/userfiles/groups/itf\\_folder/Helmut\\_Eschrig/dft.pdf](https://www.ifwdresden.de/userfiles/groups/itf_folder/Helmut_Eschrig/dft.pdf) DFT 16/10/2014 15:00
- [21] <http://www.pnas.org/content/76/6/2522.full.pdf> Dft 16.10.2014
- [22] Robert G. Parr Veitao Yang, “Density Functional Theory of atoms and molecules Rpbert g. Parry”.
- [23] [http://www.gaussian.com/g\\_prod/gv5b.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/gv5b.htm) 17.10.2014
- [24] <http://www.youtube.com/watch?v=lhBTeYbSgmw> how to use gaussian programe 17.10.14
- [25] [w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/ir/irspk1.ppt](http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/ir/irspk1.ppt) moleküllerin titreşim frekanslarının saptanması 16.10.2014
- [26] [http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR\\_1.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_1.pdf) 16.10.2014
- [27] Prof. Dr. C.J.Joachain, Atom ve Molekül Fiziği, Prf Dr B.H.Bransden, Çevirenler: Prof. Dr. F. Köksal, Prof. Dr. H.Gümüş, On dokuz Mayıs Üniv.
- [28] King, G.W., 1964, Spectroscopy and Molecular Structure, Holt Rinehart and Winston Inc., USA
- [29] [http://media.iupac.org/reports/provisional/abstract11/arunan\\_tr.pdf](http://media.iupac.org/reports/provisional/abstract11/arunan_tr.pdf) 18.11.2014 hidrojen bagları
- [30] Sevim Akyüz, Tanıl Akyüz, Elif Akalın, Adsorption and interaction of 5-fluorouracil with montmorillonite and saponite by FT-IR spectroscopy, Journal of Molecular Structure, **834-836** (2007) 477-481..