

**T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-Kloro-Urasil Molekülünün Montmorillonit Tarafından  
Soğurulması ve Kil Matrisi ile Etkileşmesinin Kırmızı-Altı  
Spektroskopisi ile İncelenmesi**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Roza Gül MİLLİ**

**ANA BİLİM DALI : FİZİK**

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

**EYLÜL 2012**

**T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-KLORO-URASİL MOLEKÜLÜNÜN MONTMORİLLONİT TARAFINDAN  
SOĞURULMASI VE KİL MATRİSİ İLE ETKİLEŞMESİNİN KIRMIZI-ALTI  
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Roza Gül MİLLİ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28 Haziran 2012**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 14 Eylül 2012**

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

**Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr.Mehmet ÖZER**

**Prof.Dr.Ayşen ÖZEL(İ.Ü)**

**EYLÜL 2012**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, bana en iyi şekilde yol gösteren, her türlü yardımını, bilgi ve desteğini esirgemeyen öğrencisi olmakla gurur duyduğum, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Sevim Akyüz'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak hep yanımda olan biricik anneme ve babama teşekkür ederim.

Roza Gül MİLLİ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISA ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	2
2.1 Elektromanyetik Dalgalar [5,8].....	2
2.1.1 Radyo Dalgaları.....	4
2.1.2 Mikrodalgalar.....	4
2.1.3 Kırmızı –altı (IR) Bölgesi.....	4
2.1.4 Görünür Işık Dalgaları.....	4
2.1.5 Morüstü (ultraviole,UV) Dalgalar.....	5
2.1.6 X-Işınları.....	5
2.1.7 Gama Işınları.....	5
2.2 Moleküler Spektroskopi [8].....	6
2.3 Moleküler Simetri.....	9
2.3.1 Molekülün Simetrisi ve Simetri Elemanları [8,10].....	9
2.3.2 Nokta Grupları [9,10].....	13
2.3.3 Karakter Tabloları [7].....	14
2.3.4 Molekülün Temel Titreşim Frekans ve Kiplerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Deneysel Yöntemler [8].....	16
2.3.5 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı [7,8,10].....	17
2.4 Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi.....	18
2.4.1 Moleküllerin Titreşimi [2,10].....	18
2.4.1.1 Işımalı Geçişler [2].....	18
2.4.1.2 İki Atomlu Moleküller [7,8,10].....	19
2.4.2 Dipol Momenti [5].....	20
2.4.2.1 Çok Atomlu Moleküller [5].....	22

2.4.3	Kırmızı-Altı Işınım ve Molekülün Titreşimi [7,8,10] .....	23
2.4.3.1	Kırmızı-Altı Spektral Bölge [7,8,10] .....	24
2.4.3.2	Raman Spektroskopisi [7] .....	24
2.4.4	Beer-Lambert Yasası [2] .....	26
<b>2.5</b>	<b>Fourier Dönüşümü Kırmızı-Altı Spektroskopisi (FT-IR).....</b>	<b>28</b>
2.5.1	Michelson İnterferometresi [2,11] .....	28
2.5.2	Jasco Model FT/IR-300 E Spektrometresi [2,11] .....	32
2.5.3	Disk Yapımı [2,12] .....	33
2.5.4	Killer [2].....	34
2.5.5	Montmorillonit kil Minerali [2] .....	34
<b>3.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>36</b>
3.1	5-Klorourasil Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun Belirlenmesi .....	36
3.2	5-Klorourasil ile Muamele Edilmiş Kilin Hazırlanması.....	38
3.3	Kırmızı-Altı Spektroskopik Çalışma.....	38
<b>4.</b>	<b>SONUÇ.....</b>	<b>46</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>47</b>

## TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Nokta Grubunun Tayini .....	14
Tablo 2.2 $C_{2v}$ Nokta Grubunun Karakter Tablosu .....	14
Tablo 2.3 Çok Atomlu Moleküller İçin Serbestlik Dereceleri.....	22
Tablo 2.4 Çeşitli Alkali Halojen Matris Elemanlarının Geçirgen Oldukları Bölgeler .....	33
Tablo 3.1 5-Klorourasil Molekülünün Karakter Tablosu .....	36
Tablo 3.2 Bu Çalışmada Kullanılan Montmorillonit Kimyasal Analiz Sonuçları [14] .....	38
Tablo 3.3 Katı fazda ve montmorillonit tarafından soğrulmuş 5-CIU için titreşim frekans ve kipleri.....	40

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	3
Şekil 2.2 BF <sub>3</sub> molekülünün 360° dönüşü.....	10
Şekil 2.3 BF <sub>3</sub> molekülünün dönü eksenleri .....	11
Şekil 2.4 H <sub>2</sub> O (Su) molekülünün yansıma düzlemleri .....	12
Şekil 2.5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> molekülünün terslenme merkezi .....	12
Şekil 2.6 Dipol Momentin Oluşumu .....	21
Şekil 2.7 Michelson İnterferometresi [2,11] .....	28
Şekil 2.8 (i)tek renkli ışınım (ii)beyaz ışık için interferogramlar [2].....	29
Şekil 2.9 λ Dalgaboyundaki tek renkli bir kaynaktan elde edilen spektrum [2] .....	30
Şekil 2.10 Beyaz ışık kaynağından elde edilen spektrum[2] .....	31
Şekil 2.11 Jasco Model FT/IR - 300E spektrometresinin çalışma prensibi [2,11] ....	32
Şekil 2.12 Montmorillonit yapısı [13].....	35
Şekil 3.1 Serbest 5 - ClU molekülü.....	39
Şekil 3.2 Montmorillonit FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.3 5-Klorourasil (a), 5-Klorourasil + montmorillonit (b) kompleksinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.4 5-Klorourasil + montmorillonit kompleksinin 1900-1400cm <sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu.....	42
Şekil 3.5 Katı fazda 5-Klorourasil molekülünün 1900-1400cm <sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu.....	43
Şekil 3.6 5-Klorourasil (a), 5-Klorourasil+montmorillonit (b) kompleksinin 1900-1300cm <sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu .....	44
Şekil 3.7 5-Klorourasil (a) ve 5-Klorourasil + montmorillonit (b) kompleksinin 1350-400cm <sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu .....	45

## SİMGE LİSTESİ

$c$	: Işıık Hızı
$\lambda$	: Dalgaboyu
$\nu$	: Frekans
$\nu$	: Titreşim Kuantum Sayısı
$\psi$	: Dalga Fonksiyonu
$E$	: Özdeşlik Elemanı
$\sigma$	: Yansıma Düzlemi
$C_n$	: $n$ -katlı dönü eksenı
$S_n$	: $n$ -katlı dönü-yansıma eksenı
$i$	: Terslenme Merkezi
$h$	: Planck Sabiti



## KISA ÖZET

5-Klorourasil ( $C_4H_3ClN_2O_2$ ) (5-Chloropyrimidine-2,4-dione; 5-Chloro-2,4-pyrimidinedione), önemli biyolojik aktivitesi olan bir moleküldür. Antibiyotik, antiviral ve antitümör etkileri dolayısıyla ilaç olarak kullanılmaktadır. RNA bileşenlerinden urasilin bir türevidir. Yapısal olarak da “thymine” molekülüne benzer, bu moleküldeki metil grubu yerine klor atomu girmiştir [1].

Diğer yandan montmorillonit kili, smektit türü şişebilen killerdendir. Birim hücresi dıştaki iki tetrahedral ve ortadaki oktahedral katmandan meydana gelir. Tabakalar net, negatif yüke sahiptir ve bu net negatif yük tabakalar arasında yer alan sulu yer değiştirebilir katyonlar tarafından dengelenir. Smektit türü killerin tabakaları arasına, polar ve polar olmayan pek çok molekülün girebildiği, bunların arasında ilaç özelliği bulunan moleküllerinde olduğu ve bu nedenle killerin ilaç taşıyıcısı olarak kullanılabildiği bilinmektedir [2,3,4].

Bu çalışmada 5-Klorourasil (5-ClU) molekülünün montmorillonit kili tarafından soğurulması ve etkileşmesi incelenmiştir. Çalışmanın amacı, biyolojik aktif 5-ClU molekülü ile kil matrisinin etkileşmesini incelemektir. Doğal montmorillonitin ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş montmorillonitin X-ışınları difraksiyon spektrumları kaydedilerek kilin tabakaları arası mesafe ölçülmüştür. Bu mesafe doğal montmorillonit kilinde 12.0 Å ve 5-ClU ile muamele edilmiş kilde 14.7 Å bulunmuştur. Tabakalar arası mesafenin artması 5-Klorourasil molekülünün kilin tabakaları arasına, tek tabakalı düzenleme ile girdiğini gösterir. Çalışmada katı fazda 5-ClU mikrokristalinin IR spektrumu ile 5-ClU ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin ve doğal montmorillonitin IR spektrumları karşılaştırılarak 5-ClU ile kil matrisi arasındaki etkileşme incelenmiştir. IR spektroskopik inceleme 5-ClU moleküllerinin oksijen uçlarında Lewis asit merkezlerine, doğrudan veya su köprüleri üzerinden bağlandığını göstermiştir[3,4].

## ABSTRACT

5-Chlorouracil ( $C_4H_3ClN_2O_2$ ) (5-Chloropyrimidine-2,4-dione; 5-Chloro-2,4-pyrimidinedione), exhibits significant biological activity. It is used as a drug due to its antibacterial, antiviral and antitumor activities. It is an uracil derivative and structural analogous of thymine, by substituting chlorine atom to methyl group [1].

On the other hand montmorillonite belongs to smectite group of clays. It has layered structure which are composed of two tetrahedral sheets sandwiching a central octahedral sheet. Each layer has a small net negative charge due to isomorphous substitution of ions in the framework. The charge is compensated by interlayer hydrated cations, which are known as exchangeable cations. It is well known that wide variety of organic molecules can intercalate between the interlayer regions of expandable clays. Clay-organic composites have been recognized as one of the most promising material as drug delivering systems [3,4].

In this study the adsorption of 5-chlorouracil by natural montmorillonite from Anatolia has been investigated using FT-IR spectrometry. The aim of this study is to investigate the interaction of biological active 5-chlorouracil molecule with the clay framework. Treatment of natural montmorillonite with 5-chlorouracil resulted in an increase in the basal spacing indicating formation of intercalate. The basal spacing of 5-chlorouracil treated montmorillonite is 14,7 Å. The result, compared with the value of 12,0 Å for the basal spacing of untreated air-dried clay, indicates that 5-chlorouracil molecules intercalate into the interlayers of montmorillonite with a monolayer arrangement. IR spectroscopic investigation showed that adsorbed 5-CIU molecules coordinate to Lewis acidic centers through oxygen centers, directly or indirectly through water molecules [3,4].

## 1. GİRİŞ

Bir molekülü oluşturan atom grupları hareketsiz olmayıp, sürekli olarak titreşim halindedirler. Bu titreşimler atomların birbirlerine göre periyodik yer değiştirmesine yol açarak atomlar arası mesafelerde eşzamanlı bir değişikliğe neden olurlar. Titreşim frekansları kırmızı-altı ışınımın frekanslarına karşılık gelen  $10^{13} - 10^{14} \text{ sn}^{-1}$  aralığındadır. Beraberlerinde bir dipol momentini değişikliği getiren titreşimler elektromanyetik spektrumun kırmızı-altı bölgesindeki ışınımın soğurulmasına yol açarlar. Belirli bir atomik grup için her biri karakteristik bir frekansta ve diğer kiplerden bağımsız çeşitli titreşim kipleri olabilir. Soğurma çalışmalarında kullanılan kırmızı-altı ışınım, genellikle, dalga sayısı olarak  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ve dalga boyu olarak  $2.5 - 25 \mu\text{m}$  aralığındadır [5].

Spektroskopi bilimi, ışığın madde ile etkileşmesini inceler. Buna göre, kırmızı-altı spektroskopisi, kırmızı-altı spektrumda, ışığın belli dalga boylarına (ya da dalga sayılarına) göre maddenin davranışı gözlenir. Kırmızı altı spektrumunu alan cihaza, kırmızı-altı spektrometresi denir. Bu çalışmada Fourier dönüşümlü kırmızı-altı spektrometresi kullanılmıştır.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. IR spektrumunda  $3600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi,  $1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$  arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Örnekten alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla karşılaştırılır ve molekül içersindeki atomik gruplar hakkında bilgilere ulaşırız [6]. Bu çalışmanın amacı, 5-klorourasil molekülünün kil matrisi ile etkileşiminin incelenmesidir. 5-CIU halen kullanılan bir ilaçtır ve montmorillonit ise smektit türü şişebilen killerdendir. Montmorillonitin 5-

CIU ilacını taşıyıcı olarak kullanılmasını araştırabilmemiz için önce kil-organik molekül arasındaki etkileşmeyi saptamamız gereklidir. Smektit türü killerin tabakaları arasına, polar ve polar olmayan pek çok molekülün girebildiği, bunların arasında ilaç özelliği bulunan moleküllerinde olduğu bilinmektedir [7].

Bu çalışmada 5-CIU molekülünün doğal montmorillonit ile etkileşimi FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Elektromanyetik Dalgalar [5,8]

Dalga; bir yerden bir yere enerjinin nakledilmesidir. Dalganın hareketi; titreşim hareketine dikse “enine dalga”, titreşim hareketine paralelse “boyuna dalga” olarak adlandırılır. Ortam ihtiyacına göre dalgalar “mekanik dalga” ve “elektromanyetik dalga” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa “mekanik dalga” adını alır. Ses dalgaları, yayın hareketi, su dalgaları mekanik dalgalara örnek gösterilebilir. Eğer dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duymuyorsa “elektromanyetik dalga (emd)” adını alır.

1855 yılında ilk defa Maxwell görünür ışığın elektromanyetik dalgaların yalnızca bir kısmı olduğunu, ve spektrumun tamamının mikrodalga, kırmızı-altı, x-ışınları ve  $\gamma$ -ışınlarını da içerdiğini de belirtti. 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,  $t$  zamanındaki  $E$  ve  $B$  şu şekilde gösterilebilir.

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

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

Burada,  $\lambda$  ve  $\nu$  sırasıyla ışınının dalga boyu ve frekansdır.

Elektromanyetik dalgaların boşlukta yayılma hızı spektrumun bütün bölgeleri için sabittir ve ışık hızı olarak bilinen  $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  değerine sahiptir. Kırılma indisi " $n$ " olan herhangi bir homojen ortamda, dalganın hızı dalgaboyu ile frekans çarpımına eşittir.

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

Dalga farklı ortamlardan geçerken dalganın frekansı değişmediğinden bir ışık dalgasının frekansı dalgaboyundan daha büyük fiziksel öneme sahiptir. Bu nedenle analizlerde, dalgaboyu ölçümlerinin frekans birimlerine çevrilmesi gerekmektedir. Spektroskopide kolaylık bakımından frekans yerine dalgasayılarını kullanmak tercih edilir. Dalgasayısı,  $\bar{\nu}$ , şu şekilde tanımlanır:

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

Elektromanyetik dalgalar, frekans ve dalga boylarına göre sınıflandırılarak 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 ışınları şeklinde olacaktır. Şekil 2.1 ' de elektromanyetik spektrum bölgeleri verilmiştir.

Radyo Dalgası		Mikrodalga	Uzak Kırmızı-altı	Kırmızı-altı	Görünür	Morötesi	X-ışınları			
nükleer spin	elektron spin	Moleküler Dönü	Moleküler Titreşimler		Değerlik elektron yörünge hareketleri		İç-kabuk e <sup>-</sup> Enerjisi			
$\lambda$	$10^2$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	cm

Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

### 2.1.1 Radyo Dalgaları

Dalga boyları birkaç kilometre  $0,3m$ 'ye kadarken, frekansları ise birkaç  $Hz$ 'ten  $10^9 Hz$ 'e kadardır. Bu çeşit dalgalar, TV ve radyo yayın sistemlerinde kullanılmaktadır ve titreşen devrelerin bulunduğu elektronik aygıtlar tarafından üretilirler. Elektromanyetik spektrumda; radyo dalgaları bölgesi, çekirdek-spin geçişlerini uyarmaktadır.

### 2.1.2 Mikrodalgalar

Dalga boyları  $0,3m$ 'den  $10^{-3} m$ 'ye kadar, frekansları ise  $10^9 Hz$ 'ten  $3 \times 10^{11} Hz$ 'e kadardır. Bu dalgalar, atomik ve moleküler yapının ayrıntılarının çözülmesinde olduğu kadar, radarlar ve diğer iletişim sistemlerinde de kullanılırlar. Ayrıca, maddeleri oluşturan atom ve moleküllerle etkileşerek onların hareketlerinde meydana getirdikleri sürtünme nedeniyle ortaya ısı enerjisinin çıkmasına neden olmaktadır. Elektromanyetik spektrumda; mikrodalga bölgesi molekülün dönmesi ile ilgilidir.

### 2.1.3 Kırmızı –altı (IR) Bölgesi

Dalga boyları  $10^{-3} m$ 'den  $7,8 \times 10^{-7} m$ 'ye kadarken, frekansları ise  $3 \times 10^{11} Hz$ 'ten  $4 \times 10^{14} Hz$ 'e kadardır. Bu dalgalar, moleküller ve sıcak cisimler tarafından üretilir. Elektromanyetik spektrumda; IR bölgesi, molekülün titreşim hareketlerine bağlıdır.

### 2.1.4 Görünür Işık Dalgaları

Elektromanyetik dalganın sadece çıplak gözle görülebilen kısmına karşılık gelen bu dalgalar,  $7,8 \times 10^{-7} m$ 'den  $3,8 \times 10^{-7} m$ 'ye kadar olan dalga boylarına ve  $4 \times 10^{14} Hz$ 'ten  $8 \times 10^{14} Hz$ 'e kadar olan frekans değerlerine sahiptirler.

### 2.1.5 Morüstü (ultraviöle,UV) Dalgalar

$3,8 \times 10^{-7}$  m'den  $6 \times 10^{-10}$  m'ye kadar olan dalga boylarına ve  $8 \times 10^{14}$  Hz'ten  $3,8 \times 10^{17}$  Hz'e kadar olan frekans değerlerine sahiptirler. Bu dalgalar, atomların dış elektron ve moleküllerin elektron geçişleri sırasında ortaya çıkar.

### 2.1.6 X-Işınları

$10^{-9}$  m'den  $6 \times 10^{-12}$  m'ye kadar olan dalga boylarına ve  $3 \times 10^{17}$  Hz'ten  $5 \times 10^{19}$  Hz'e kadar olan frekans değerlerine sahiptirler. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesi 1985'te W.Roentgen tarafından, katot işınları incelenirken keşfedilmiştir. Ayrıca elektromanyetik spektrumun bu bölgesinde, atomların iç elektron geçişleri incelenmektedir.

Bir X-işınları demeti saydam olmayan bir cisimden gezerken, yavaş yavaş enerjisini bırakır. Soğrulan enerji geçilen kalınlıkla artar; enerji kaybı, işınların dalga uzunluğunun ve geçilen elemanın atom numarasının küpü ile doğru orantılıdır. Eğer söz konusu elementin soğurma tayfı incelenirse, dalga boyunun bazı değerleri için ani değişimlere uğradığı görülür. Bu özel değerler, atom çekirdeğini çevreleyen farklı elektronların enerji seviyeleri ile ilgilidir. Bu sebeple X-işınları tayfları incelenerek atomların yapısı kesinlikle tespit edilebilmektedir.

Bir atomun molekülün çekirdeğine yakın (iç orbitallerdeki) elektronların yer değiştirmesi X-işınları bölgesinde spektrumları vermektedir.

### 2.1.7 Gama Işınları

$10^{-10}$  m'den  $10^{-14}$  m'ye kadar olan dalga boylarına ve  $3,8 \times 10^{18}$  Hz'ten  $3 \times 10^{22}$  Hz'e kadar olan frekans değerlerine sahiptirler. Elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalga boyuna sahip olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Bu

ışınlar, çekirdek enerji geçişlerinden elde edilir, çekirdeği uyarır ve büyük enerjilidirler.

## 2.2 Moleküler Spektroskopi [8]

Moleküler spektroskopi, elektromanyetik ışınım ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyerek moleküllerin geometrik ve elektronik yapılarını, enerjilerini, moleküller arasındaki kuvvetleri ve birçok bilgiyi elde etmemizi sağlayan bir bilim dalıdır.

Madde üzerine elektromanyetik bir dalga gönderildiğinde gönderilen elektromanyetik dalga frekansları, molekülün öz dalga frekanslarına uygun ise molekül o dalga frekansındaki fotonu ( $h\nu$ ) başka bir enerji düzeyine çıkar ve bir süre sonra (izinli düzeyler için  $10^{-9} - 10^{-8}$  saniye sonra) soğurduğu enerjiyi foton olarak tekrar taban haline döner. Bir başka deyişle, molekülün sahip olduğu enerji elektromanyetik dalgayı soğurması veya salması ile değişir, bu da hareketin değişmesi anlamına gelir. Sonuçta ışınımın molekülle karşılıklı etkileşmelerini incelemekle molekülün yapısını anlamının olası olduğu görülmektedir.

Serbest bir molekülde hem elektron enerji geçişleri hem de titreşim ve dönü hareketleriyle ilgili enerji geçişleri mümkün olduğundan, yayınlama ve soğurma spektrumları, bunların hepsini içeren karmaşık bir yapıya sahip olacaktır. Genel olarak moleküllerin saf dönü geçişleri mikrodalga bölgesinde yer alırken, titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler kırmızı-altı bölgesinde yer alır.

Elektronik enerji düzeyleri geçişleri ise titreşim ve dönüye göre oldukça büyüktür ve görünür bölgeyle mor ötesi bölge sınırları arasında yer alırlar.

Deneyssel olarak bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılan yöntemler şunlardır:



#### A) Moleküler Spektroskopik Yöntemler

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

#### B) Difraksiyon (Kırınım) Metodları

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

#### C) Rezonans Metodları

- a) NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Spektroskopik Yöntemi
- b) ESR (Elektron Spin Rezonans) Spektroskopik Yöntemi

Ayrıca bunlarda kendi aralarında alt bölümlere ayrılırlar.

#### **A) Moleküler Spektroskopik Yöntemler**

Spektroskopi çalışmaları sonucunda elde edilen spektrum; atomlarda çizgiselken, moleküllerde bant şeklindedir. Spektrumdaki piklerin hangi dalga boyuna karşı geldikleri tespit edilerek örnek içinde hangi türden atom ve moleküllerin olduğuna ulaşılabilmektedir. Piklerin şiddetlerine bakılarak ise; incelenen molekülün madde içerisindeki konsantrasyonu hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Molekülün üç boyutlu geometrik yapısına, moleküllerin simetrilerine, bağ uzunluklarına, elektronik özelliklerine, kimyasal reaksiyonlara, kimyasal bağlara ait kuvvet sabitlerine ve moleküler enerjilere (elektronik, titreşim, dönü enerjileri...) spektrumun incelenmesiyle ulaşılabılır.

Bu özelliklere ise; spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopik çalışmalar sonucu ulaşılır. X-ışınları bölgesinde, atomun iç elektron geçişleri; morüstü bölgesinde, atomun dış elektron ve elektronik enerji geçişleri; kırmızı-altı bölgesinde, molekülün titreşim enerji geçişleri; mikrodalga bölgesinde, molekülün

dönü enerji geçişleri ve elektron spin enerji geçişleri incelenirken; radyofrekans bölgesinde ise çekirdek spin geçişleri (NMR) ve quadrupol geçişleri (NQR) gözlemlenir.

### **B) Difraksiyon Metodları**

Difraksiyon yöntemleri ile kristalin yapısı, örgü sabitleri ve kristal doğrultuları belirlenebilmektedir. Ayrıca tek kristallerde moleküler yapıların atom düzeyindeki ayrıntılarını da çözmek için difraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır.

X-ışınları difraksiyon yönteminde kristalle etkileşen X-ışını iken, elektron difraksiyonunda elektrondur. Nötron difraksiyonunda nötron çekirdekler üzerinden saçılmaktadır. X-ışınları difraksiyon yönteminde ağır atomlar incelenirken, hafif atomlar nötron difraksiyonu ile daha ayrıntılı olarak incelenebilmektedir.

Nötron difraksiyonunda, farklı izotopların belirlenmesi mümkünken, X-ışınları difraksiyonunda izotopların birbirinden ayrılması mümkün değildir. Nötron difraksiyonu ile malzemenin manyetik özellikleri üzerine bilgi edinilebilirken, X-ışınları difraksiyonunda bu mümkün değildir. Elektron difraksiyon yöntemi ise; X-ışınları difraksiyonu metodunun az kullanıldığı durumlarda genellikle ince film şeklindeki katı cisim yüzeylerinin incelenmesinde, çok ince kristallerin yapısı ve gaz fazdaki moleküler yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılır.

### **C) Rezonans Metodları**

**NMR;** 60 MHz 'lik ışına yayan radyo frekansı 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 yapısı ve atom çekirdeğinin fiziksel özellikleri, gerilim, bağ ve açı değerleri, molekül içi dinamik dengeler gibi konularda da önemli bilgiler vermektedir.

ESR; Eşleşmemiş spinleri olan elektronların manyetik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere yol açan elektromanyetik radyasyonla (genelde mikrodalga frekansı) ilgili bir spektroskopik yöntemdir.

## 2.3 Moleküler Simetri

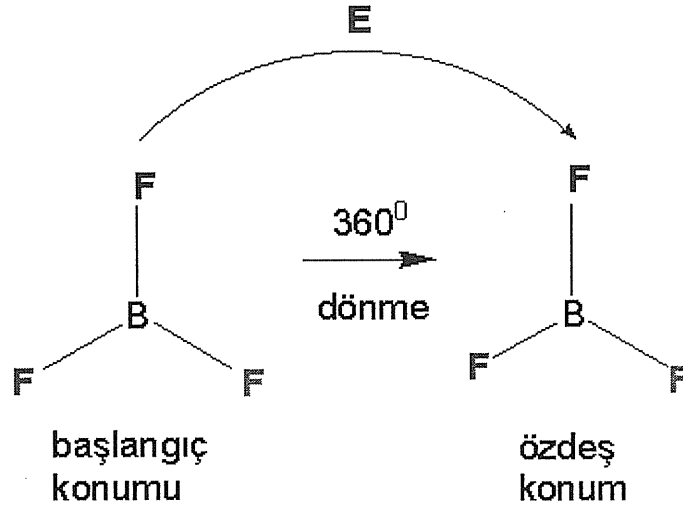
### 2.3.1 Molekülün Simetrisi ve Simetri Elemanları [8,10]

Nokta, düzlem, doğru gibi geometrik nicelikler; bir molekülün sahip olduğu simetri elemanlarıdır. Bir simetri elemanına, simetri işlemi dediğimiz terslenme, yansıma, dönü işlemleri uygulandığında, molekülün kütle merkezi hareket etmez ve ilk durumla aynı olan bir duruma gider. (Yani; molekülün görünüşünde bir değişim olmaz.) Simetri işlemi ve elemanı farklı iki terimdir. İşlem bir hareketi belirtir, ama bu hareket ancak simetri elemanına uygulanırsa, molekül ilk duruma özdeş duruma gelir.

Simetri işlemi bir ötelenme hareketi değildir. Titreşen bir molekülde, bu tür simetri işlemleri gerçekleştirildiğinde titreşim kipleri simetri işlemine göre “simetrik” ya da “antisimetrik” olmalıdır. Molekülün titreşimi ise; simetrisine uygundur.

Bir molekülün simetrisini tanımlamada, 5 tip simetri elemanı yeterlidir. Bunlar: özdeşlik elemanı, dönü eksenleri, simetri düzlemi, simetri merkezi (terslenme merkezi) ve dönü-yansıma (birleşik işlem sağlayan eleman) eksenidir.

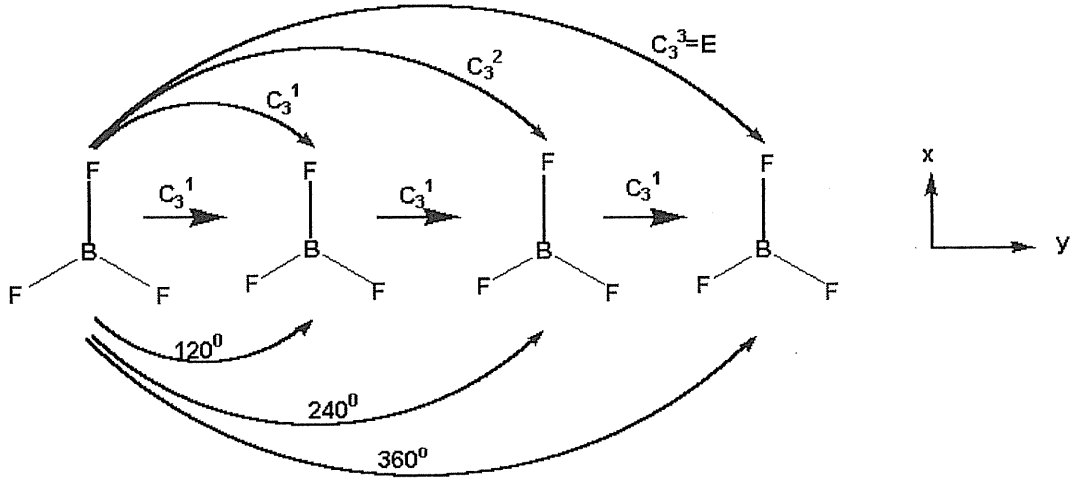
**Özdeşlik Elemanı ( E ) :** İşlemcisi molekülün kütle merkezi etrafında 360° dönüşünü tanımlayan, birim elemanıdır.



Şekil 2.2  $\text{BF}_3$  molekülünün  $360^\circ$  dönüşü

**Dönü Eksenleri ( $C_n$ ) :**  $C_n$  işlemcisi;  $2\pi/n$  (radyan) açısıyla dönüyü tanımlayan eksenlerdir. Molekül yine kendi üzerine taşınır, yani ilk konumuyla aynı olan duruma gider.

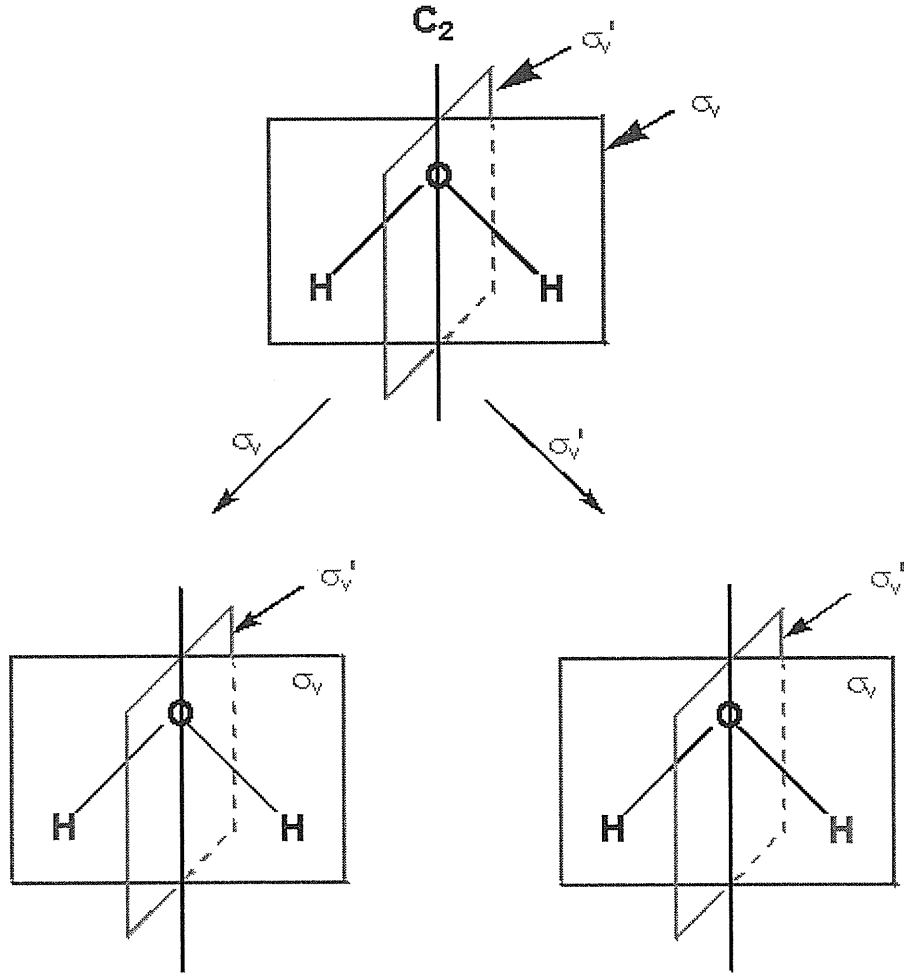
Örneğim;  $\text{BF}_3$  molekülünde bir tane  $C_3$  ve bu eksene dik 3 tane  $C_2$  ekseni bulunur. ( $C_3 \perp 3C_2$ ).  $\text{BF}_3$  molekülünde,  $C_3$  baş dönme ekseni B atomundan geçer ve molekül düzlemine diktir.  $\text{BF}_3$  molekülünde, B-F bağları aynı zamanda  $C_2$  eksenleridir ve  $C_3$  baş dönme eksenine diktirler.



Şekil 2.3 BF<sub>3</sub> molekülünün dönü eksenleri

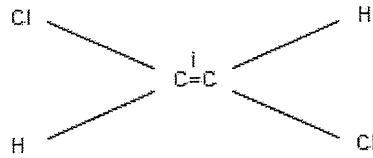
**Simetri Düzlemi ( Yansıma Düzlemi :  $\sigma$  )** : Bir molekülü kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıttığımızda, molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir ve bu düzleme de yansıma düzlemi denir. Moleküler eksene dik olan düzlem  $\sigma_h$  'tır ve her zaman bir tanedir.  $\sigma_v$  ise moleküler ekseni içeren tüm düzlemlerdir. Açığırtayı ortalayan durumlarda da  $\sigma_d$  düzlemi vardır. Burada; “vertical (dik)” kelimesinden gelen ‘v’ en yüksek katlı dönü ekseninin bu düzlemde yer aldığını gösterir. ‘h’ alt simgesi ise; “horizontal (yatay)” kelimesinden gelir ve düzlemin, molekülün en yüksek katlı dönü eksenine dik olduğunu gösterir.

Örneğin; H<sub>2</sub>O molekülünde birbirine dik 2 tane yansıma düzlemi bulunur.  $\sigma_v$  düzlemi, aynı zamanda molekül düzlemidir ve üzerindeki atomlar yer değişmez.  $\sigma_v'$  düzlemi  $\sigma_v$  düzlemine diktir ve atomları birbirine yansıtır. molekülünde birbirine dik 2 tane yansıma düzlemi bulunur.  $\sigma_v$  düzlemi, aynı zamanda molekül düzlemidir ve üzerindeki atomlar yer değişmez.  $\sigma_v'$  düzlemi  $\sigma_v$  düzlemine diktir ve atomları birbirine yansıtır.



Şekil 2.4 H<sub>2</sub>O (Su) molekülünün yansıma düzlemleri

**Simetri Merkezi (Terslenme: i) :** Moleküldeki her atomun (x, y, z) koordinatları, (-x, -y, -z) şekline dönüştürüldüğünde, molekül ilk haliyle aynıysa (0, 0, 0) noktasında bir simetri merkezi vardır. Molekülün kütle merkezi, aynı zamanda terslenme merkezidir.



Şekil 2.5 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molekülünün terslenme merkezi

**Dönü – Yansıma Eksenini (  $S_n$  ) :** S eksenini etrafında;  $2\pi/n$  (radyan) açısıyla dönü ve ardından bu eksene dik bir düzlemden yansıma işleminin gerçekleştirildiği bir eksendir.

### 2.3.2 Nokta Grupları [9,10]

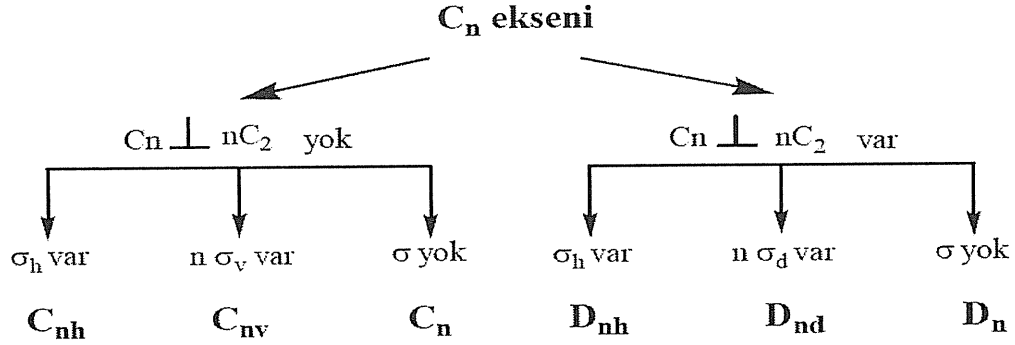
Aynı simetri elemanlarına sahip olan molekülleri sınıflandırmak ve bir grup altında toplamak mümkündür. Bu sınıflara nokta grupları adı verilir. Nokta grupları aynı olan moleküllerin simetri elemanları ve işlemleri de aynıdır. Örneğin, Bütün V şeklindeki moleküller kimyasal formülleri ne olursa olsun  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $S_2O$ ,  $OF_2$  gibi  $C_{2v}$  nokta grubundadırlar.

Nokta grubunun belirlenmesi bazı kurallara bağlıdır. Molekülün özel bir nokta grubuna (çizgisel, tetrahedral, oktahedral) ait olup olmadığı incelenir. Molekül eğer çizgisel; terslenme merkezine sahip olup olmamasına göre sırasıyla  $D_{\infty h}$ ,  $C_{\infty v}$  nokta grubuna girer.

Molekül, eğer düzgün dört yüzlü dediğimiz yapıya sahipse tetragonal; eğer düzgün sekiz yüzlü dediğimiz yapıya sahipse oktahedral grubuna girer.

Bu özel gruplara girmiyorsa ve hiçbir dönü eksenini yoksa, ancak  $\sigma$ ,  $i$  ve  $S$  simetri işlemlerine sahiptir ve sırasıyla  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $S_n$  nokta grubuna girer. Bunlardan hiçbiri yoksa,  $C_1$  nokta grubuna aittir ve böyle moleküllerin yalnızca  $E$  özdeşlik elemanı vardır. Molekülün dönü eksenini varsa, tablo 2.1' de verilen kurallardan yararlanarak, nokta grubu tespit edilir.

Tablo 2.1 Nokta Grubunun Tayini



### 2.3.3 Karakter Tabloları [7]

Tablo 2.2  $C_{2v}$  Nokta Grubunun Karakter Tablosu

$C_2$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	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	$y, R_x$	$yz$
2.bölge	1.bölge			3.bölge		4.bölge

1. bölgede indirgenemeyen gösterimlerin karakterleri verilir. Karakterler  $\pm 1$  ise gösterim bir boyutlu gösterimdir. Dejenere değildir. Bir boyutlu gösterim, o simetri işlemine göre simetrik ise karakteri +1, antisimetrik ise karakteri -1 dir. İki boyutlu gösterimin özdeşlik işleminin karakteri 2 dir ve bu gösterime karşılık gelen simetri türü ( $E$ ), ikili dejenere dir.

2. bölgede gösterim sembolleri, Mulliken sembolleri olarak bulunur. Mulliken sembollerinde  $A$  ve  $B$  tek boyutlu gösterimleri,  $E$ ,  $T$ (veya  $F$ ) iki veya üç boyutlu



(sırasıyla) gösterimleri belirtir. Bunlara spektroskopi dilinde simetri türü denir. (symmetry species)

*A-B*: *A* sembolü, özdeşlik işleminin karakteri 1 olan, yani bir boyutlu gösterimlerden, en yüksek katlı dönü eksenine göre simetrik olanlar ( $C_n$  in karakteri +1) için kullanılır. *B* ise gene bir boyutlu gösterimlerden en yüksek katlı dönü eksenine göre antisimetrik olanlar için kullanılır.

*1,2*: Simetri türlerinin altındaki *1* ve *2* indisleri ( $A_1, B_1, E_1, \dots; A_2, B_2, E_2, \dots$ ), sırasıyla ana eksene (en yüksek katlı dönü eksenine) dik  $C_2$  dönü eksenine göre simetrik ve antisimetrik gösterimler için kullanılır. Eğer ana eksene dik  $C_2$  eksen yoksa ana eksene içeren düzleme (düşey düzlem) göre simetrik veya antisimetrik gösterimler için kullanılır.

*g-u*: Simetri türleri sembollerinin altına konulan *g* ve *u* indisleri ( $A_g, B_g, E_g, \dots; A_u, B_u, E_u, \dots$ ), o simetri türünün  $i$  terslenme merkezine göre simetrik veya antisimetrik olmasını belirtir. Örneğin  $A_g$  simetri türünün  $i$  terslenme merkezine karşılık gelen karakteri +1,  $A_u$  simetri türünün ise -1' dir.

3. bölge IR aktifliği belirtir. Bu bölgede ötelenme ve dönü işlemlerinin hangi simetri türlerinde olduğu belirtilmiştir. Bir molekülün toplam serbestlik derecesinden 3 ötelenme ve 3 dönü (lineer moleküllerde 2 dönü) çıkarsa  $3N - 6$  (veya lineer ise  $3N - 5$ ) serbestlik derecesi titreşim hareketi için kalır. Titreşim kiplerinin simetri türleri saptandıktan sonra *x*, *y* ve *z* ötelenme vektörleri ile aynı simetri türünde olan titreşimler bu 3. bölge yardımıyla saptanır. Bu terimler kırmızı-altı spektrumda gözlenebilir.

### 2.3.4 Molekölün Temel Titreşim Frekans ve Kiplerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Deneysel Yöntemler [8]

Bir molekülün temel titreşim frekans ve kiplerinin deneysel olarak elde edilmesinde IR ve Raman spektroskopik yöntemler kullanılırken, temel titreşim frekans ve kiplerine karşılık gelen titreşim kiplerinin belirlenmesinde ise; grup frekansları ve izotropik yer değiştirme yöntemleri kullanılır.

N atom sayısına sahip serbest bir molekülün her bir atomu uzaydaki x, y, z koordinatlarıyla belirtildiğinde toplam 3N serbestlik derecesi vardır. Bunların 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönü, geri kalan 3N-6 tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelmektedir. Molekülün lineer (doğrusal) olması durumunda bağ etrafındaki dönü ihmal edildiği için, lineer moleküller 2 dönü serbestliğine ve 3N-5 titreşim serbestliğine sahip olurlar. Molekülün titreşim hareketi karmaşık bir harekettir. Titreşim spektroskopisi; maddenin infrared ışınlarını salması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Infrared (kırmızı-altı) ve Raman spektrometreleri titreşim spektrometreleri olup; IR spektrometreleri absorpsiyon (soğurma) spektrumu verirken, Raman spektrumu emisyon (saçılma) verir.

Kombinasyon ve üst ton bandlarının ya da Fermi rezonansının ortaya çıkması, veya örnek madde içinde değişik konfigürasyonlu moleküllerin varlığı titreşim spektrumlarının beklenenden fazla pik vermesine neden olur. Eş enerjili (dejenere) titreşimlerin varlığı, molekülün farklı kısımlarında benzer grupların aynı titreşimi göstermesi, rastlantıyla eş titreşimlerin oluşumu, titreşimlerin IR ve Raman inaktif olmaları, enstrümental koşullara bağlı nedenlerden de spektrumda beklenenden daha az pik gözlenebilir.

Titreşim spektrumu, moleküldeki bağ türleri ve fonksiyonel gruplar hakkında önemli bilgiler ve ipuçları verir. Bir bileşiğin titreşim spektrumu, o bileşik için belirleyicidir.

### 2.3.5 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı [7,8,10]

Serbest bir molekül, dört tip hareket (elektron hareketi, dönme hareketi, ötelenme hareketi ve titreşim hareketi) ile karakterize edilmektedir. Ötelenme hareketi kuantumlu olmadığından ihmal edilir. Bununla birlikte spektrumda Doppler genişlemesine neden olur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek; elektron hareketi göz önüne alındığında nispeten hareketsizdir. Bir başka deyişle, elektronik enerji, çekirdek enerjisine göre çok büyüktür ve bu nedenle ikisi arasındaki etkileşme ihmal edilebilir. Molekülün toplam iç enerjisi ise; elektron hareketi, dönme hareketi ve titreşim hareketine karşılık gelen enerjilerin toplamı ile ifade edilebilir.

Sonuç olarak Born-Oppenheimer yaklaşımına göre; serbest molekülün toplam enerjisi şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{toplam} = E_{çekirdek} + E_{elektron} \quad (2.5)$$

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

$$E_{çekirdek} = E_{titreşim} + E_{dönü} \quad (2.6)$$

Molekülün toplam enerjisi; Born-Oppenheimer yaklaşımında (2.7) denklemindeki gibidir.

$$E_{toplam} = E_{elektron} + E_{titreşim} + E_{dönü} \quad (2.7)$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha}^{\text{tüm çekirdek}} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{tüm çekirdek}} \nabla_i^2 + \sum_{\beta} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

(2.8)

$\alpha$  ve  $\beta$  çekirdekleri,  $i$  ve  $j$  ise elektronları temsil etmektedir. (2.8)'de ki 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 Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi

### 2.4.1 Moleküllerin Titreşimi [2,10]

#### 2.4.1.1 Işımalı Geçişler [2]

Bir molekül bir elektromanyetik alan içine yerleştirildiği zaman elektromanyetik alandan molekülü enerji transferi yalnızca Bohr'un rezonans koşulu sağlandığı zaman gerçekleşecektir:

$$\Delta E = h\nu \tag{2.9}$$

$\Delta E$ , kuantize olmuş iki durum arasındaki enerji farkındır,  $h$  ise Planck sabitidir. ( $h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$E_2, E_1$  'den daha yüksek enerjiye sahip bir kuantize durum olmak üzere

$$\Delta E = E_2 - E_1 \tag{2.10}$$

ise molekül  $E_1$ 'den  $E_2$ 'ye uyarıldığı zaman ışınım soğurur,  $E_2$ 'den  $E_1$ 'e geçtiği zaman ise aynı frekansta ışınım salar.

Bir moleküler spektrumda (2.9) eşitliği ile öngörülenden çok daha az sayıda band vardır. Spektrumdaki bantların sayısını sınırlayan iki faktörden birincisi moleküllerin enerji düzeyleri arasında Boltzmann yasasına uygun dağılımıdır.  $E_1$  düzeyindeki moleküllerin sayısı  $N_1$  ve  $E_2$  düzeyindeki moleküllerin sayısı  $N_2$  olmak üzere, Boltzmann yasası iki düzeydeki molekül sayılarının oranını verir:

$$\frac{N_2}{N_1} = g e^{-(\Delta E / kT)} \quad (2.11)$$

Burada,  $k$ , Boltzmann sabiti ve  $T$ , mutlak sıcaklıktır,  $g$  ise dejenere düzey sayısıdır, dejenere düzey olmaması durumunda  $g = 1$ . Moleküler spektrumdaki bant sayısını sınırlayan ikinci faktör ise izinli geçişlerin sayısını önemli ölçüde azaltan seçme kurallarının var olmasıdır.

#### 2.4.1.2 İki Atomlu Moleküller [7,8,10]

İki atomlu bir molekülün basit harmonik titreşici gibi davrandığı kabul edilebilir. Buna göre,  $m_1$  ve  $m_2$  gibi iki kütle, bu iki kütleli bir denge mesafesinde tutan bir yay gibi davrandığı kabul edilen bir bağla birbirine bağlanır. Yayın sertliği, kuvvet sabiti  $k$  ile karakterize edilir. Hooke Yasası'na göre, yay küçük bir  $x$  mesafesi kadar yer değiştirdiğinde, yer değiştirmenin büyüklüğüyle orantılı, karşı koyan bir geri çağırıcı kuvvet,  $F$ , olacaktır:

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

$V$  potansiyel enerjisi ise:

$$V = -\int F dx = 1/2 kx^2 \quad (2.13)$$

şeklindedir.

Harmonik titreşici için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği

$$\frac{d^2\psi_{iii.}}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_{iii.} - 1/2 kx^2)\psi_{iii.} = 0 \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikte,  $\hbar = h/2\pi$  ve  $\mu$  indirgenmiş kütle. İndirgenmiş kütle şu şekilde ifade edilebilir,

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

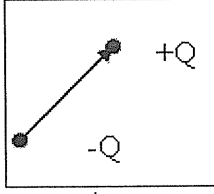
$m_1$  ve  $m_2$  bağın uçlarındaki atomların kütleleridir. (2.14) eşitliğinin çözümü

$$E_{iii.} = (v + 1/2)h\nu \quad (2.16)$$

şeklindedir, burada  $v = 0,1,\dots$  olmak üzere titreşimsel kuantum sayısıdır.

#### 2.4.2 Dipol Momenti [5]

Elektronegatiflikleri farklı iki atom arasında bir bağ olduğu zaman, daha elektropozitif atom üzerinde bir pozitif yük bırakarak, daha elektronegatif atom üzerinde bir negatif yük toplanması olur. Daha sonra bağ bir elektrik dipol meydana getirir. Elektrik dipol, birbirlerinden bir  $r$  mesafesiyle eşit pozitif ve negatif yük,  $\pm Q$ , olarak tanımlanır. Şekildeki gibi bir dipol,  $Qr$  şiddetinde ve negatif yükü pozitif yüke bağlayan çizgi yönündeki bir vektör olan dipol momentini  $\mu$  ile karakterize edilir.



**Şekil 2.6 Dipol Momentin Oluşumu**

Bir elektromanyetik dalga molekül üzerinden geçerken titreşen elektromanyetik alandaki kuvvetler pozitif yükleri bir yöne, negatif yükleri de aksi yöne itme eğilimindedir, alan ters döndüğü zaman d abu yönler ters döner. Elektromanyetik dalgalar molekülün dipol momentini yükleri hareket ettirerek değiştirme eğiliminde olduklarından elektromanyetik dalga dipol momentini değişikliğiyle rezonansta olduğu zaman dipol momentte bir değişikliğe karşılık gelen titreşimsel hareketler uyarılır. İki atomlu bir molekül için,  $\psi_n$  ve  $\psi_m$  titreşimsel dalga fonksiyonlarıyla gösterilen yukarı n ve aşağı ö düzeyleri arasındaki geçiş ele alındığında, geçiş elektrik dipol momentini integrali  $\mu_{nm}$

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (2.17)$$

olarak verilir. Burada, integral tüm uzay boyunca alınır ve  $d\tau$  hacim elemanıdır. Saf dönü hareketi için  $\mu$  bir sabittir. Titreşimsel hareket için, başlangıçta molekül sürekli dipol momentine sahipse,  $\mu$  bağ uzunluğundaki değişikliğin sonucu olarak değişecektir. Bu nedenle titreşen bir molekülün dipol momentini

$$\mu(r) = \mu_0 + (d\mu / dr)_0 q + \frac{1}{2} (d^2 \mu / dr^2)_0 q^2 + \dots \quad (2.18)$$

Şeklinde gösterilebilir, burada,  $\mu_0$  molekülün denge konumundaki dipol momentini,  $r$  çekirdekler arası mesafe (bağ uzunluğu) ve  $r_d$  denge bağ mesafesi olmak üzere  $q = r - r_d$  'dir. (2.18) eşitliğindeki ilk iki terim alınıp, diğerleri ihmal edilerek (2.17) eşitliğine yerleştirildiğinde

$$\begin{aligned}\mu_{nm} &= \int \psi_n^* [\mu_0 + (d\mu/dr)_0 q] \psi_m d\tau \\ &= \int \psi_n^* (d\mu/dr)_0 q \psi_m d\tau\end{aligned}\quad (2.19)$$

elde edilir. Açıkça görüldüğü gibi, titreşim sırasında molekülün dipol momentinde bir değişiklik olmazsa hiçbir geçiş gerçekleşmeyecektir. Bu şart bütün aynı atomlu molekülleri kırmızı-altı çalışmalarının dışında tutar. Bir basit harmonik titreşici için seçme kuralı  $\Delta v = \pm 1$  'dir.

(2.18) eşitliğindeki yüksek terimlerin ihmal edilmemesi durumunda  $(d^2\mu/dr^2)_0 \int \psi_n^* q^2 \psi_m d\tau$  gibi integrallerin dikkate alınması gerekir. Bu yüksek terimlerin dahil olması  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$  gibi seçme kurallarına yol açar.

#### 2.4.2.1 Çok Atomlu Moleküller [5]

N atomlu bir molekül için; her bir atomun uzaydaki konumu  $x, y, z$  ile belirtildiğinde toplam  $3N$  koordinat olacaktır. Molekül ötelenme, dönü, ve titreşimsel harekete sahip olacağından, bu  $3N$  koordinat hareketlerin her birine Tablo 2.3' de görüldüğü şekilde dağılacaktır.

**Tablo 2.3 Çok Atomlu Moleküller İçin Serbestlik Dereceleri**

Hareket türü	Hareketi tarif etmek için gereken serbestlik dereceleri
Ötelenme	3
Dönü	2 (lineer moleküller)
	3 (lineer olmayan moleküller)
Titreşim	3N-5 (lineer moleküller)
	3N-6 (lineer olmayan moleküller)



Çok atomlu moleküller de kütleler ve yaylardan oluşan bir sistem olarak kabul edilebilir. Böyle bir sistem yalnızca temel titreşim kiplerinde titreşebilir. Bu temel titreşim kiplerinden her biri, bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta fakat farklı genliklerde ve farklı yönlerde hareket ettikleri atomların iç hareketlerini içerir. Titreşim kiplerinin frekansını açıklamada kullanılan iki kavram; kuvvet sabitiyle gösterilen bağ kuvveti ve bağın her bir ucundaki atomların kütleleridir:

$$v = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2} \quad (2.19)$$

Bir molekül yalnızca gelen kırmızı-altı ışınım molekülün temel titreşim kiplerinden biriyle aynı frekansta olduğu zaman ışınım soğurabilir. Bunu anlamı molekülün küçük bir kısmının titreşimsel hareketi artarken molekülün geri kalan kısmının değişmeden kalmasıdır. (2.19) eşitliği, bağın titreşim frekansları yerine doğrudan dalgasayısı değerleri kullanılabilir şekilde değiştirildiğinde,

$$\bar{\nu} = (1/2\pi c) (k/\mu)^{1/2} \quad (2.20)$$

elde edilir.

#### 2.4.3 Kırmızı-altı Işınım ve Molekülün Titreşimi [7,8.10]

Birbirini izleyen frekanslardaki kırmızı-altı ışınım bir molekül üzerine geldiğinde, molekülün karakteristik frekans değerlerine karşılık gelen doğal rezonans şartlarında, dipol momentte de bir değişiklik olması koşuluyla molekül titreşir. Enerji gelen kırmızı-altı ışınımdan moleküle aktarılmış olur ve ışınım zayıflar ya da soğrulur. Bu moleküller titreşim enerjisi bir komşu moleküle çarpışma yoluyla yer değiştirme enerjisine aktarılır ve molekül diğer bir ışınım soğurması için ilk durumuna geri döner. Yer değiştirme enerjisi, numunenin sıcaklık artışı olarak ortaya çıkar bu da kırmızı-altı ışınımının esasıdır.

### 2.4.3.1 Kırmızı-altı Spektral Bölge [7,8,10]

Kırmızı-altı bölge; moleküllerin titreşim ve titreşim-dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin incelenerek molekülün yapısı hakkında önemli bilgilerin elde edilebildiği özel bir spektral bölgedir.  $0,75\mu\text{m}$  ve  $500\mu\text{m}$  arasındaki dalga boyuna, yani  $10\text{cm}^{-1}$  ile  $10000\text{cm}^{-1}$  arasında dalga sayısına sahip olan fotonların oluşturduğu ışınımları içeren spektral bir bölgedir. Görünür bölge ile mikrodalga bölge arasında yer alıp, bölge kendi arasında üç gruba ayrılmaktadır.

a) Yakın Kırmızı-Altı Spektral Bölge :  $4000\text{cm}^{-1}$  ile  $10000\text{cm}^{-1}$  arasında dalga boyuna dalgaboyu  $0,75\mu\text{m}$  ve  $2,5\mu\text{m}$  arasında olan fotonlardan oluşan ışınımları kapsamaktadır.

b) Orta Kırmızı-Altı Spektral Bölge :  $400\text{cm}^{-1}$  ile  $4000\text{cm}^{-1}$  arasında dalga sayısına sahip dalgaboyu  $2,5\mu\text{m}$  ve  $25\mu\text{m}$  arasında olan fotonlardan oluşan ışınımları kapsar ve “temel kırmızı-altı bölge” olarak da adlandırılır, çünkü çoğu molekülün titreşimi bu bölgeye düşmektedir. (Moleküler yapı analizi için, genellikle bu bölge kullanılmaktadır.)

c) Uzak Kırmızı-Altı Spektral Bölge :  $10\text{cm}^{-1}$  ile  $400\text{cm}^{-1}$  arasında dalga sayısına sahip dalga boyu  $25\mu\text{m}$  ve  $500\mu\text{m}$  arasında olan fotonlardan oluşan ışınımları kapsar. Bu bölgede, ağır atom titreşimleri ve çoğunlukla örgü titreşimleri gözlemlenmektedir.

### 2.4.3.2 Raman Spektroskopisi [7]

Molekülün titreşim geçişleri, kırmızı-altı spektroskopisi tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile de incelenebilir. İlk olarak Hintli bilgin Raman tarafından saptanmıştır. Raman Spektroskopisinde, görünür veya mor-üstü bölgede,

maddenin soğurmadığı bir frekansta, tek frekanslı elektromanyetik dalganın molekül ile etkileşimi sonucunda saçılan elektromanyetik dalga incelenir. Raman olayını iki görüş altında incelenebilir.

Kuantum teorisine göre Raman olayı:  $\nu_0$  frekanslı monokromatik ışınım madde üzerine yollanınca, madde üzerine  $h\nu_0$  enerjiye sahip foton akımı yollanmış olarak görülebilir. Madde üzerine yollanan fotonlar ile moleküller esnek ve esnek olmayan çarpışmalar yapabilir. Rayleigh saçılmasında gelen fotonlar molekül ile çarpışır ve frekans değişimi olmadan saçılır (elastik saçılma). Raman saçılmasında ise, foton ile molekülün çarpışması sonucu molekülün enerji değişimi nedeniyle saçılan foton gelen fotondan farklı frekansa sahip olur (inelastik saçılma). Foton ile molekülün çarpışma süresi  $10^{-14}$  sn civarındadır. Bu süre içerisinde molekülün taban enerji düzeyinden bir sanal enerji düzeyine geçiş yaptığı varsayılabilir. Eğer molekül fotondan enerji almışsa saçılan foton enerjisinde molekülün bir enerji farkı ( $h\nu_{mol}$ ) kadar bir azalma olacaktır. Saçılan fotonun enerjisi  $h(\nu_0 - \nu_{mol})$  olarak belirlenir. Bu saçılan fotonlara Stokes saçılması denilir. Diğer yandan molekül eğer uyarılmış titreşim ya da dönü enerji düzeyinde ise, foton ile molekül çarpışması sonucu molekül fotona enerji verebilir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi gelen fotonun enerjisinden yüksektir. Bu saçılan fotonlara Anti-stokes saçılması denilir:  $h(\nu_0 + \nu_{mol})$ .

Klasik görüşe göre Raman olayı: Dipol momente sahip olmayan moleküllerde (+) ve (-) yük merkezleri üs üstedir. Bu moleküller üzerine  $\nu$  frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiği zaman, molekül  $\nu$  frekanslı titreşen bir elektrik alanı altında kalır. Elektromanyetik dalganın elektrik alanı nedeniyle (+) ve (-) yüklere zıt yönlü kuvvetler etki eder, bunun sonucu olarak (+) ve (-) yükler birbirinden ayrılır, böylece molekülün elektriksel dipol momenti oluşur. Diğer taraftan eğer molekülün başlangıçta bir dipol momenti varsa, elektromanyetik dalganın elektrik alanı nedeniyle bu dipol değişir.

Molekülün oluşan veya değişen elektriksel dipol momenti (indüklenen dipol moment)  $\mu$ , uygulanan elektrik alan ile orantılıdır.

$$\mu = \alpha E \quad (2.21)$$

Burada  $\alpha$  molekülün polarizebilitesi (kutuplanma yatkınlığı) denir. Molekül üzerine  $\nu_0$  frekanslı monokromatik elektromanyetik dalga yollanırsa, bu dalganın titreşen elektrik alanının etkisiyle  $\mu$  titreşir. Bu ifade aşağıdaki şekilde formalize edilebilir.

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu_0 t \quad (2.22)$$

klasik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta dalga yayar. Buna Rayleigh saçılması denir. Molekül titreşimi sırasında kutuplanabilme yatkınlığı da değiştiği zaman  $\mu$ , hem elektriksel alanın hem de  $\alpha$  'nın değişimi nedeniyle  $(\nu_0 \pm \nu)$  frekansı ile titreşecektir. Burada  $\nu_0$  moleküle gönderilen dalganın frekansı,  $\nu$  ise molekülün titreşim frekansıdır.  $(\nu_0 \pm \nu)$  frekansındaki saçılmalar Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları olan Raman saçılmalarıdır.

Bir titreşimin Raman spektroskopisinde gözlenebilmesi için;

$$\alpha_{nm} = \int \psi_n^* \alpha \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.23)$$

Olması gerekir. Yani Raman spektroskopisinde molekülün titreşimi sırasında molekülün kutuplanma yatkınlığının değişmesi gerekir.

#### 2.4.4 Beer-Lambert Yasası [2]

Bir ışınım demeti bir ortamın içinden geçtiği zaman, belirli bir miktarı soğurulur, belirli bir miktarı geçirilir ve belirli bir miktarı saçılır. Gelen ışınımın ne kadarının soğurulduğu içinden geçtiği ortamın kalınlığına bağlıdır. Soğurma yasası ilk defa 1729 yılında P. Bouger tarafından bir bildiriye belirtilmiş, daha sonra da Lambert tarafından yeniden keşfedilmiştir. Buna göre ;

$$-dI/I = bdl \quad (2.24)$$

yazılabilir. Burada  $I$ , ışınının ortama girdiği yerden  $l$  mesafesindeki şiddetidir. Ve  $b$ , soğurma katsayısı olarak adlandırılır.  $l=0$  ' da  $I = I_0$  sınır şartıyla integral alındığında;

$$\ln(I/I_0) = -bl \quad (2.25)$$

elde edilir. Çalışmalarda on ' lu logaritma tercih edildiğinden (2.25) eşitliği

$$\log_{10}(I/I_0) = -al \quad (2.26)$$

şeklinde yeniden yazılabilir, burada,  $a$ , çizgisel soğurma katsayısıdır.

1852 yılında yasa, Beer tarafından çözeltilere de uygulanabilecek şekilde genişletildi. Buna göre ;

$$\log_{10}(I/I_0) = -\epsilon cl \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir, burada,  $c$ , molar konsantrasyondur ve  $\epsilon$ , molar soğurma katsayısı olarak adlandırılır.  $\epsilon$  ' nun birimi  $m^2 mol^{-1}$  ' dir. Çözeltinin soğurma miktarı  $A$  ile gösterilir:

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = -\epsilon cl \quad (2.28)$$

Çözeltinin soğurduğu ışınım miktarının ölçüsü geçirgenlik yüzdesidir ( $\%T$ ).

Geçirgenlik,

$$T = (I/I_0) \quad (2.29)$$

olarak tanımlanır.

$$\%T = 100 \times T \quad (2.30)$$

olduğundan, soğurma miktarı ile geçirgenlik yüzdesi arasındaki bağıntı,

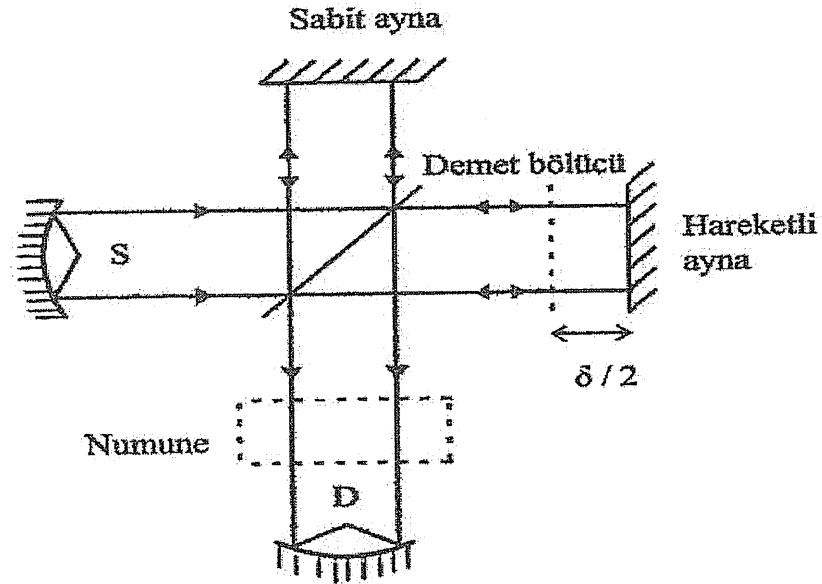
$$A = -\log_{10}(\%T) = -\epsilon cl \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir.

## 2.5 Fourier Dönüşümü Kırmızı-Altı Spektroskopisi (FT-IR)

### 2.5.1 Michelson İnterferometresi [2,11]

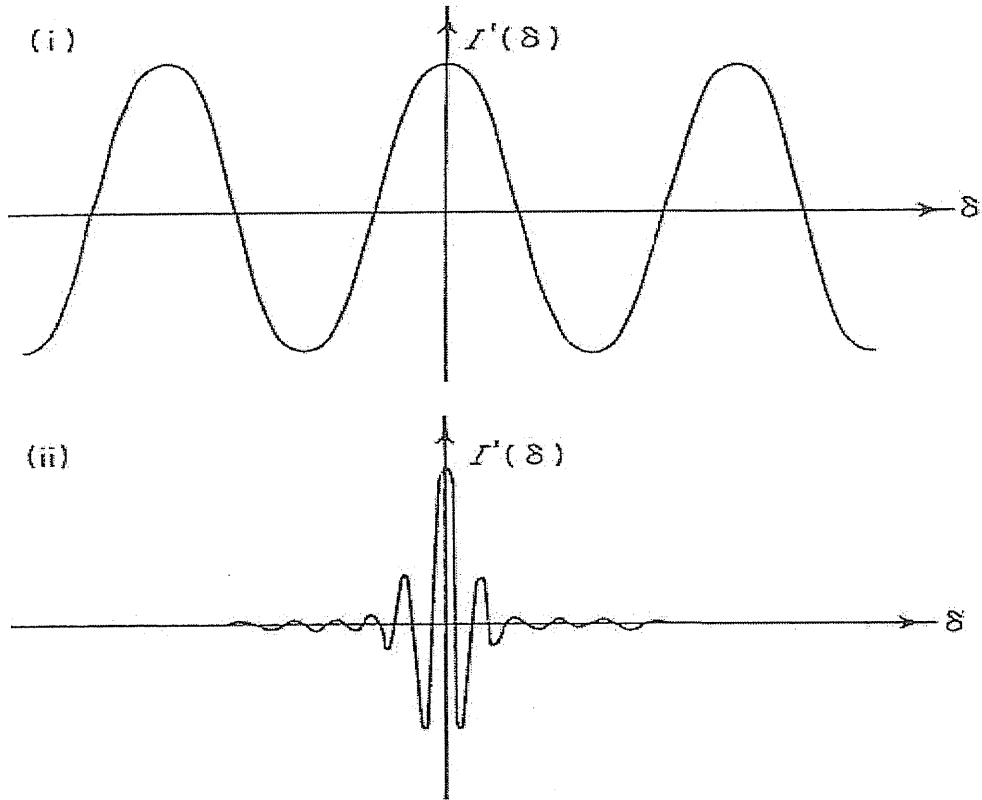
Geniş dalgasayısı aralığında spektrum elde etmede etkili bir yöntem olan FT-IR spektroskopisinin temelini Michelson interferometresi oluşturur. Michelson interferometresinin optik düzeni Şekil 2.7 'de verilmiştir.



Şekil 2.7 Michelson İnterferometresi [2,11]

S kaynağından gelen ışınım demeti bir demet bölücü üzerine odaklanır. Demet bölücü üzerine odaklanır. Demet bölücü demetin yarısı kadarını hareketli aynaya geçirebilecek bir malzemeden yapılmıştır. Hareketli ayna da demeti demet bölücüye

geri yansıtır, demet bölücü bu demetin bir kısmını numune üzerinden, D dedektörünü yansıtır. Kaynaktan gelen demetin diğer yarısı demet bölücüden sabit aynaya yansıtılır, sabit aynada demeti numune üzerinden demet bölücüden, D dedektörüne yansıtır. Orta kırmızı-altı bölgede demet bölmek için gerekli optik özelliklere sahip uygun bir malzeme germanyum ile kaplı KBr 'dür. Hareketli aynanın konumu eşit mesafeler katederek D dedektörü üzerine düşen iki demete yol açtığı zaman, dedektörden kuvvetli bir sinyal elde edilmesi gerekir. Bir interferogram iki demet arasındaki yol uzunluğunun değişiminin fonksiyonu olan bir sinyaldir. Hareketli ayna mesafesine karşılık gelen ışık şiddetindeki değişiklikler girişim desenleri biçiminde ifade edilirler. İnterferogram, yatay eksenle hareketli aynayla sabit ayna arasındaki ışık yolu uzunluğu farkını düşey eksenle de ışık şiddetini gösteren, bu girişim desenlerinin bir haritasıdır. Hareketli ayna  $\delta/2$ ' lik bir mesafeyi taradığı zaman meydana gelen toplam yol uzunluğu farkı  $\delta$  olur. S kaynağının (i) tek renkli ışık (ii) beyaz ışık kaynağı olması durumunda ortaya çıkan interferogramlar Şekil 2.8 'te görülmektedir.



Şekil 2.8 (i)tek renkli ışınım (ii)beyaz ışık için interferogramlar [2]

Şekildeki interferogramlardan birincisi basit bir kosinüs fonksiyonudur, ikincisi ise dedektöre düşen ışınım ile ilgili bütün spektral bilgiyi içerdiğinden daha karmaşık bir şekle sahiptir.

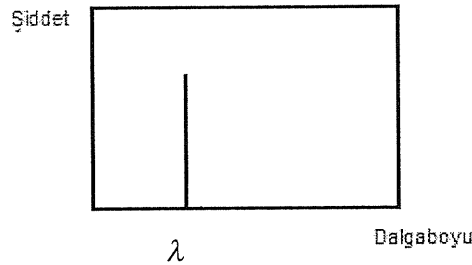
Dedektöre düşen  $I(\delta)$  şiddetini, belirli bir dalga sayısı,  $\bar{\nu}$  'daki  $B(\bar{\nu})$  ile verilen spektral güç yoğunluğuna bağlayan temel eşitlikler şu şekildedir:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta .d\bar{\nu} \quad (2.32)$$

(2.32) eşitliği bir kosinüs Fourier dönüşümü çiftinin yarısıdır, öteki yarısı ise şöyledir:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta .d\delta \quad (2.33)$$

Fourier Dönüşüm çifti olarak bilinen bu iki eşitlik birbirine dönüştürebilir. (2.32) eşitliğindeki güç yoğunluğundaki değişimi yol uzunluğundaki farkın bir fonksiyonu olarak gösteren bir interferogramdır. (2.33) eşitliği şiddetteki değişimi dalgasıyısının bir fonksiyonu olarak gösterir. Bu ise bir spektrumdur. Şekil 2.8 (i) 'deki interferograma Fourier dönüşümü uygulandıktan sonra Şekil 2.9 'da gösterildiği gibi  $\lambda$  dalgaboyundaki şiddet elde edilebilir.

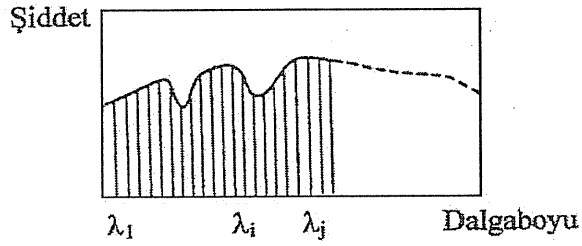


**Şekil 2.9  $\lambda$  Dalgaboyundaki tek renkli bir kaynaktan elde edilen spektrum [2]**

Şekil 2.8 (ii) 'deki gibi bir beyaz ışık kaynağının interferogramından spektrum elde etmek ise daha karmaşıktır. Teoride, sıfırdan sonsuza kadar ışık yolu mesafesi farkı için Fourier dönüşümünün integral alanı sınırsızdır. Ancak, gerçek ölçümde, mesafe



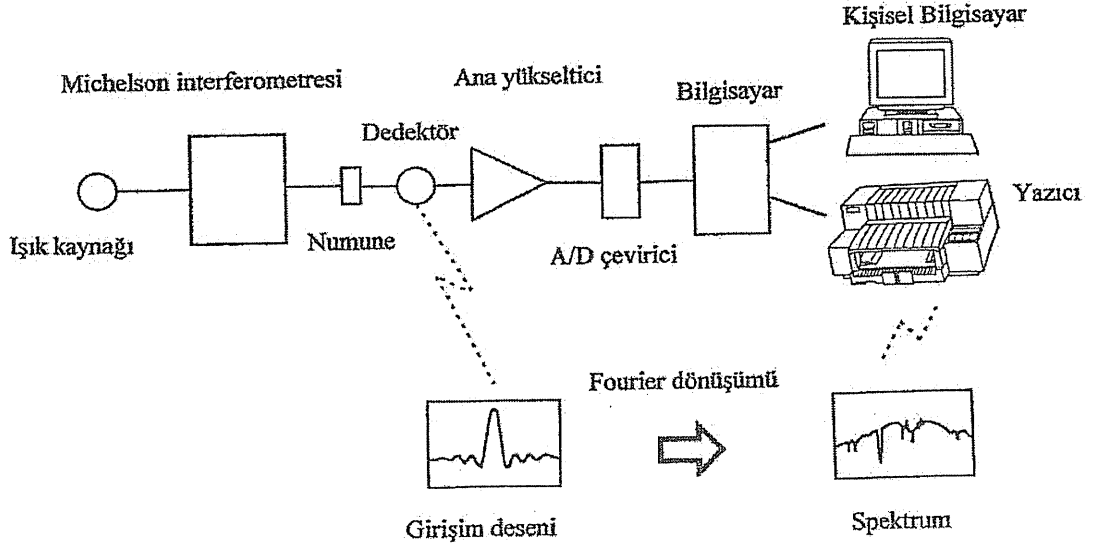
çok büyüdükçe ışık yolundaki farkı ölçmek imkansızlaşır. Sonlu bir integral alanı içinde Fourier dönüşümünü uygulamak için hareketli ayna belirli bir bölge içinde hareket ettirilir. Bu da bazı dalgalanmaları olan bir spektrum elde edilmesine yol açar. Böyle dalgalanmaları düzeltmek için, Fourier dönüşümünden önce interferogram ışık yolu uzunluğu farkı arttıkça azalan bir etkiye sahip olan bir apodization fonksiyonu ile çarpılır. Düzeltilmiş bu interferograma Fourier dönüşümü uygulanarak Şekil 2.10 ' da görüldüğü gibi sürekli dalgalaboylarındaki sinyal şiddetini gösteren bir spektrum elde edilir.



Şekil 2.10 Beyaz ışık kaynağından elde edilen spektrum[2]

## 2.5.2 Jasco Model FT/IR-300 E Spektrometresi [2,11]

Jasco Model FT/IR – 300E spektrometresinin çalışma prensibi Şekil 2.7’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.11 Jasco Model FT/IR - 300E spektrometresinin çalışma prensibi [2,11]

Bir kırmızı-altı kaynaktan gelen ışık değişik dalga boylarının karışımından oluşur. Kolimatörden’ den geçtikten sonra, demetler paralel hale gelir ve daha sonra bir demet büyütücü, bir sabit ayna ve bir hareketli aynadan oluşan Michelson interferometresine girerler. İnterferometrenin en önemli parçası hareketli aynadır. Sürekli kaynak demetine ilave edilen bir tek renkli lazer kaynağı standart saçaklar üreterek hareketli aynanın hareketini belirler ve kontrol eder. Bu amaçla spektrometrede He-Ne lazeri kullanılmaktadır. İnterferometreyi terk ettikten sonra, demetler önce numuneye odaklanırlar, yakınsak aynadan yansıdıktan sonra da dedektör üzerine düşerler. Dedektördeki interferogram bir analog sinyaldir. Girişim desenleri dedektör tarafından elektriksel sinyallere dönüştürüldükten sonra ana

yükseltici tarafından yükseltilirler. Spektrum elde etmek üzere Fourier dönüşümünün uygulanabilmesi için sinyalin dijital hale getirilmesi gerekir. Spektrometredeki apodizasyon fonksiyonu ile kosinüs olarak ayarlanmıştır. Daha sonra verilere Fourier dönüşümü uygulanır. Son olarak da elde edilen kırmızı-altı spektrumunun çıktısı alınır.

Fourier dönüşümüyle elde edilen spektrum bir tek demet spektrumudur. Bu nedenle ortam (background) ölçümü yapmak gereklidir. Cihaz otomatik olarak numune verilerini ortam verilerine böler ve sonucu bir geçirgenlik spektrumu (%T) olarak gösterir.

### 2.5.3 Disk Yapımı [2,12]

Katıların kırmızı-altı spektrumlarını elde etmede kullanılan en önemli tekniklerden biri alkali halojen disk tekniğidir. Bu yöntemde katı numune uygun bir alkali halojen matris malzemesiyle çok iyi şekilde karıştırıldıktan sonra yüksek basınç altında disk haline getirilir. En ucuz alkali halojen sodyum klorür olmakla birlikte en kullanışlı olanı potasyum bromürdür. Tablo 2.5’de gösterilen alkali halojenler belirtilen bölgeler içinde kırmızı-altı ışınımı geçirdikleri için spektroskopik çalışmalarda yaygın olarak kullanılırlar.

**Tablo 2.4 Çeşitli Alkali Halojen Matris Elemanlarının Geçirgen Oldukları Bölgeler**

Matris malzemesi	Geçirgen olduğu bölge (cm <sup>-1</sup> ) (yaklaşık olarak)
KBr	4000 - 310
NaCl	4000 - 500
BaF <sub>2</sub>	4000 - 770
CaF <sub>2</sub>	4000 - 1000
CsI	4000 - 170

Bu çalışmada kullanılan (Jasco Model FT/IR-300E) spektrometrenin tarama aralığı olan  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tamamen geçirgen olması nedeniyle disk yapımında KBr kullanılmıştır. Kullanılan KBr Sigma firmasından elde edilmiştir.

Diskler hazırlanırken 2 mg civarında numune (CU) yaklaşık 200 mg KBr ile karıştırılır ve bir havanda öğütülür. Normal kristaller kullanılan en kısa dalga boyundan ( $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) daha büyük oldukları için kırmızı-altı ışınımı saçarlar. Bu nedende öğütme sırasında kristal büyüklüğü  $2,5 \mu\text{m}$  'nin altına düşürülür. Öğütülen karışıma  $10 \text{ ton/cm}^2$  'lik basınç uygulanır. Bu şekilde karışım katı hale gelir ve açık, saydam bir disk elde edilir.

#### 2.5.4 Killer [2]

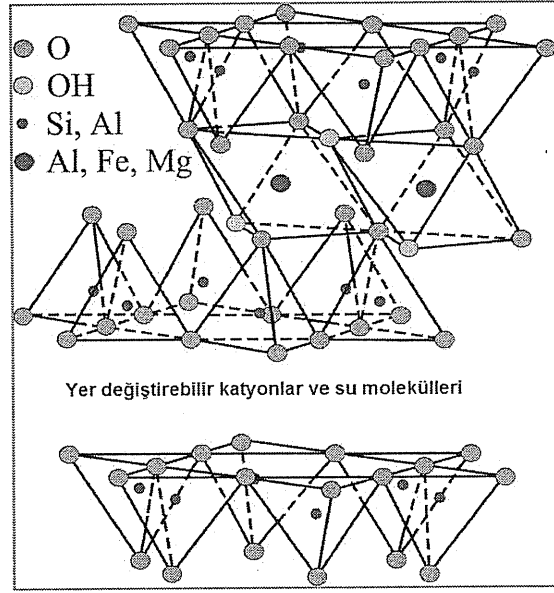
Genel anlamda kil, belirli bir miktar suyla karıştığı zaman plastikleşme gösteren doğal, toprağa benzer ve ince taneli bir maddedir. Plastikleşme, uygulanan basınç altında ıslanmış maddenin biçim değiştirmesi ve söz konusu biçim değişikliğine neden olan basınç ortadan kalktığında da bunun korunması özelliğidir.

Killer; ağırlıklı olarak, kil mineralleri olarak adlandırılan kristal yapıya sahip bir grup maddeden meydana gelir. Kristal yapıdaki kil minerallerini tabaka yapısına sahip olanlar ve zincir yapıdaki (lifli yapıya sahip) mineraller olarak iki farklı türde sınıflandırmak mümkündür. Biz bu çalışmada tabaka yapısındaki montmorillonit killerden faydalandık.

#### 2.5.5 Montmorillonit Kil Minerali [2]

Montmorillonit Fransa'da Montmorillon yakınlarında 1874 yılında bulunan kil mineraline verilen isimdir. Montmorillonit, başkalaşmaya uğramış volkanik kül olan bentonitteki en önemli kil mineralidir. Bentonit suya yerleştirildiği zaman ilk hacminin birkaç katı genişlemesi gibi müstesna bir özelliğe sahiptir.

Montmorillonit birim hücresi dıştaki iki silikon-oksijen tetrahedral katman ve ortadaki bir alüminyum-oksijen oktahedral katmandan meydana gelir. Bu yapı Şekil 2.8'de görüldüğü gibidir. Her bir birim hücrenin kenarlarında O atomu katmanları vardır. Bu nedenle bitişik birim hücreler van der Waals bağının özel bir türüyle bir arada tutulurlar, polar moleküller, kafesin c yönünde önemli ölçüde şişmesine neden olurlar.



Şekil 2.12 Montmorillonit yapısı [13]

Montmorillonitlerdeki katmanlar tarafından soğrulan alkali veya toprak alkali kationlar komşu birimlerin birleşmesinde büyük paya sahiptirler. Böyle iyonlar katmanlar arasına sızarlar ve, sıkı tutulmamalarına rağmen, iki negatif yüklü birim arasında bir köprü oluşturabilirler.

Montmorillonitler  $150^{\circ}\text{C}$  civarındaki sıcaklıklarda tamamen kurutuldukları zaman, tabakalar arası mesafe (basal spacing), ya da bir birim hücrenin alt tabakasıyla, bir üst hücrenin eşdeğer tabakası arasındaki mesafe, yaklaşık olarak  $10 \text{ \AA}$  dür ve yüzeysel olarak soğrulan kationun büyüklüğüne göre değişir. Su ilave edildiği zaman, bu mesafe  $14 \text{ \AA}$  civarına çıkar, bu da katmanlar arasına su sızdığını gösterir. İçeri giren su miktarı arttıkça bu mesafe  $20 \text{ \AA}$  veya daha fazlaya çıkar.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 5-Klorourasil Molekülünün Simetri ve Nokta Grubunun Belirlenmesi

5-CIU molekülü “E” özdeşlik elemanına ve yansıma düzlemine sahiptir. Hiçbir dönü eksenine olmayan 5-Klorourasil molekülünün ( $S_n$ ) n-katlı dönü eksenine de yoktur bu nedenle;  $C_s$  nokta grubundadır.  $C_s$  nokta grubuna bakılarak, toplam serbestlik derecesini ve kaç titreşimi olduğu belirlenebilir.

Tablo 3.1 5-Klorourasil Molekülünün Karakter Tablosu

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

$\Gamma$  : Kartezyen koordinat indirgenebilir gösterimi

h : Sınıf sayısı

5-Klorourasil molekülü 12 atomlu bir moleküldür. 5-Klorourasil molekülü  $A_1$  ve  $A_2$  simetrisi göstermekte ve h (sınıf sayısı) = 2'dir. Denklem (3.3)'de görüldüğü üzere toplam  $3N = 36$  serbestlik derecesine sahiptir.

$$= \frac{1}{2} [36 \times 1 + 12 \times 1] A_1 = 24 A_1 \quad (3.1)$$

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

$$\Gamma_{\text{Toplam}} = 24 A_1 + 12 A_2 \quad (3.3)$$

Bu simetri türünde; 3 öteleme (x, y, z) ve 3 dönü ( $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ) yer almaktadır. Toplam serbestlik kipinden; dönü ve ötelemeler çıkartılarak, denklem 3.6'daki gibi molekülün titreşim serbestlik derecesi bulunur.

$$\Gamma_{\text{Tit}} = 3N - 6 \quad (3.4)$$

$$\Gamma_{\text{Tit}} = 30 \quad (3.5)$$

$$\Gamma_{\text{Tit}} = 21 A_1 + 9 A_2 \quad (3.6)$$

### 3.2 5-Klorourasil ile Muamele Edilmiş Kilin Hazırlanması

Bu çalışmada Çankırı yöresinden temin edilmiş montmorillonit kili kullanılmıştır. Bu kilin kimyasal içeriği kaynak [14] den alınmış, Tablo 3.2 'de verilmiştir.

**Tablo 3.2 Bu Çalışmada  
Kullanılan Montmorillonit  
Kimyasal Analiz Sonuçları [14]**

	Montmorillonit %
SiO <sub>2</sub>	58.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0
CaO	3.5
MgO	2.5
K <sub>2</sub> O	1.1
TiO <sub>2</sub>	0.6
Na <sub>2</sub> O	2.1
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
Σ(FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.0
Ateş ziyatı	13.1

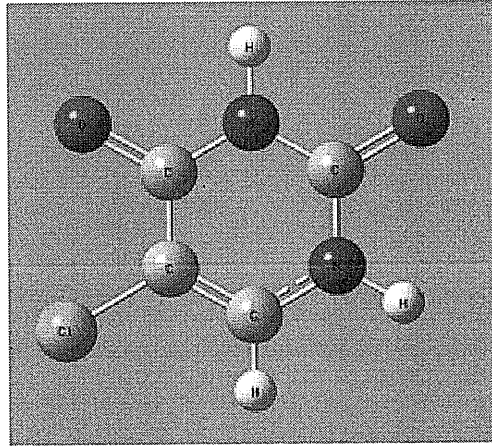
Kil+5-CIU kompleksi, suda çözülmüş 5-CIU içersine uygun miktarda kil ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp birkaç gün bekletilmesi ile elde edilmiştir. Daha sonra karşım süzülerek desikatörde kurutulmuş ve spektrumu kaydedilmiştir.

### 3.3 Kırmızı-altı Spektroskopik Çalışma

Serbest 5-Klorourasil molekülünün moleküler modeli Şekil 3.1' de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan saf montmorillonit kili, katı 5-Klorourasil ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş montmorillonit kili KBr tekniği kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları, aşağıda, sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3' de verilmiştir.



Bu çalışmada 5-Klorourasil ile muamele edilmiş montmorillonit spektrumunda(Şekil 3.5) kilin spektrumunun içerisinde 5-Klorourasil'in piklerini gözlemlemiş olmamız molekülün kil tarafından soğrulduğunun göstergesidir. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5' te C=O piklerinin birinde kayma gözlemlenmektedir. Bu durum fiziksel değil kimyasal bir soğurulma olduğunu ve 5-Klorourasil molekülünün kil yapısı ile etkileştiğini gösterir. C=O bandında düşük frekans tarafına kayma 5-Klorourasil molekülünün oksijen ucundan H bağına iştirak ettiğini göstermektedir. 5-Klorourasil molekülleri, kilin Lewis asit merkezlerine H-bağı ile veya yapı içerisindeki su moleküllerine bağlanmış olabilir. 5-CIU molekülünün yapı içerisinde tabakalar arasına girip girmediğini anlamak için X-ışınları difraksiyonu ile doğal montmorillonitin ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş montmorillonitin tabakaları arası mesafe ölçülmüştür. (001) saçılması bize tabakalar arası d mesafesini verir. Bu mesafe doğal montmorillonit kili için 12.0 Å ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş kil için 14.7 Å bulunmuştur. Tabakalar arası mesafenin artması 5-Klorourasil molekülünün tabakalar arasına girdiğini gösterir.

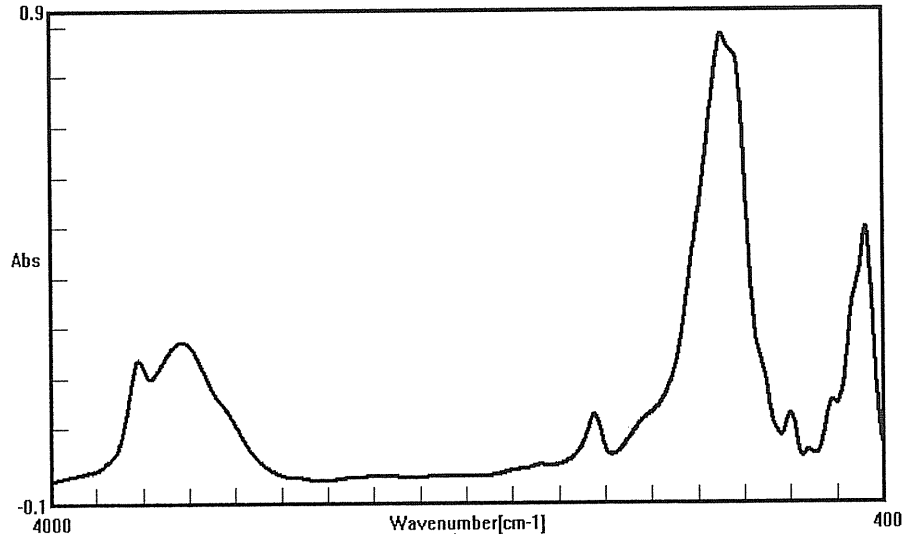


**Şekil 3.1 Serbest 5 - CIU molekülü**

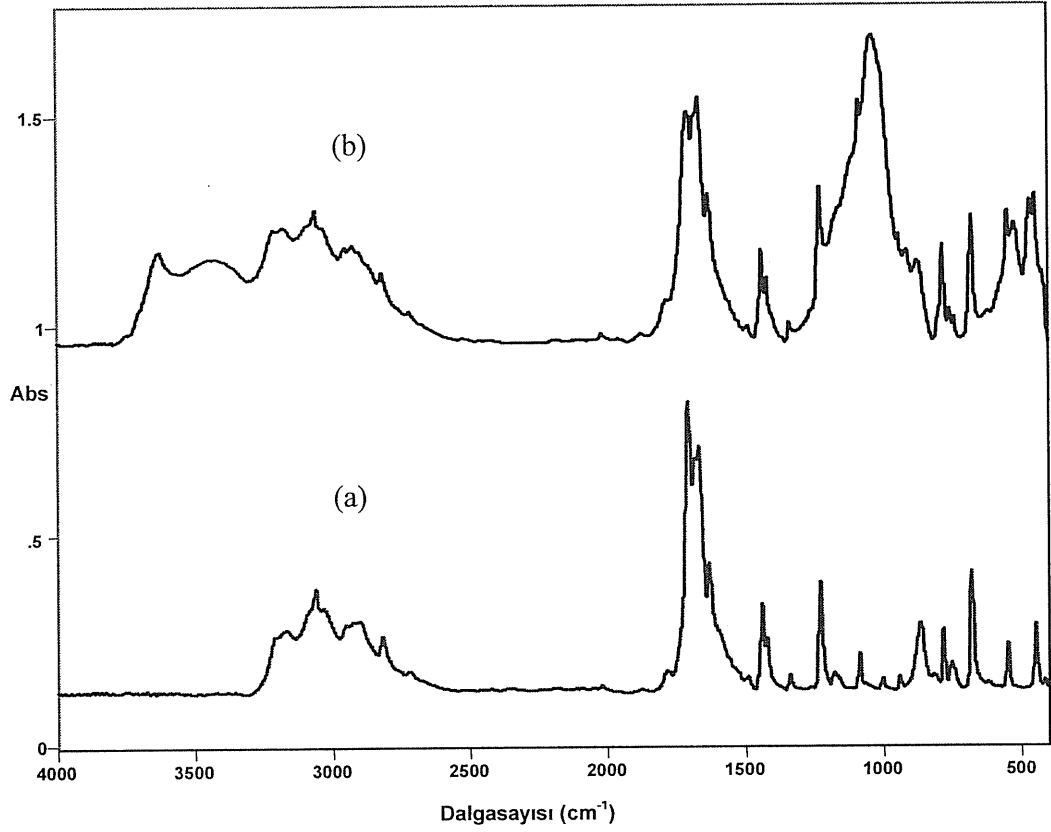
Tablo 3.3 de ise katı fazdaki 5-Klorourasil spektrumundan elde edilen titreşim dalga sayıları, kil tarafından soğurulmuş 5-Klorourasilin titreşim dalga sayıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Tablo 3.3 Katı fazda ve montmorillonit tarafından soğrulmuş 5-CIU için titreşim frekans ve kipleri**

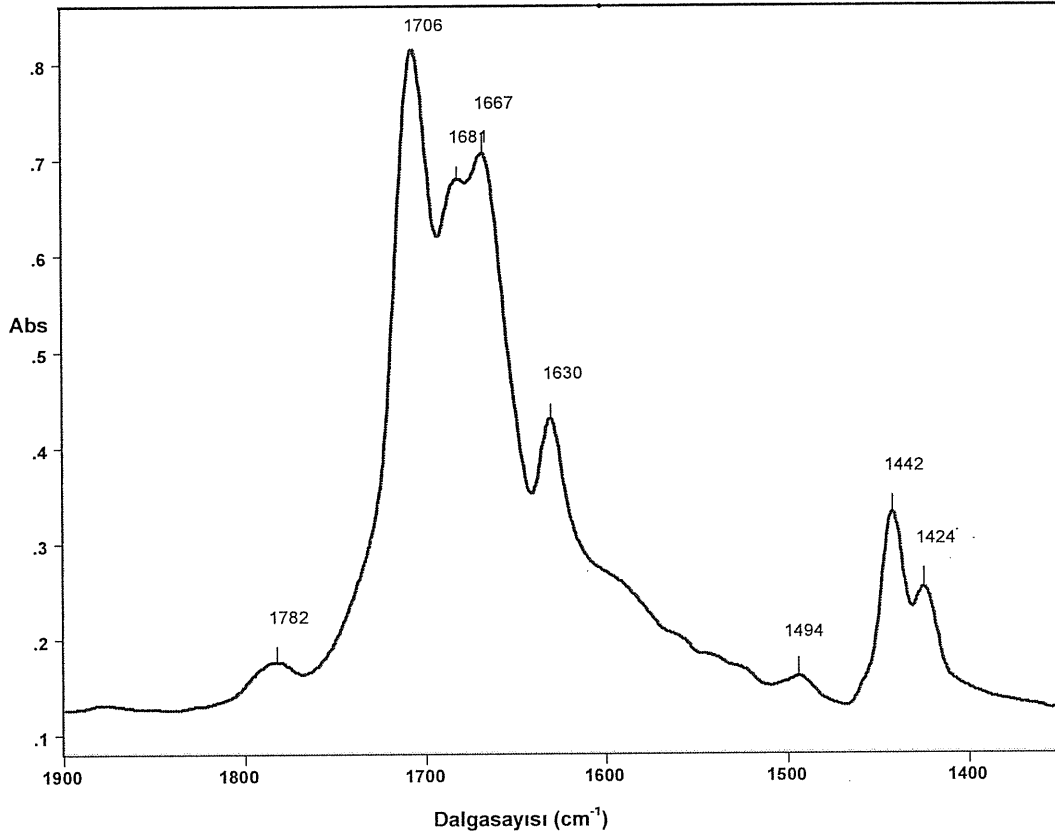
Titreşim Kipleri	5-CIU [15]	5-CIU Bu çalışma	Montmorillonit + 5CIU
$\nu$ (C=O)	1732(s)	1679	1681
$\nu$ (C=O)	1705(vs)	1712	1706
$\nu$ (C=C) ring	1655(vs)	1667	1667
$\beta$ (NH)	1505(w)	1492	1494
$\nu$ ( ring)	1450(vs)	1442	1442
$\beta$ (NH)	1410(s)	1422	1424
$\nu$ (C-Cl)	1090(s)	1095	1095
$\nu$ ( ring)	1335(m)	1340	1339
$\nu$ ( ring)	1220(vs)	1225	1223
$\beta$ (CH)	1185(s)	1192	1090



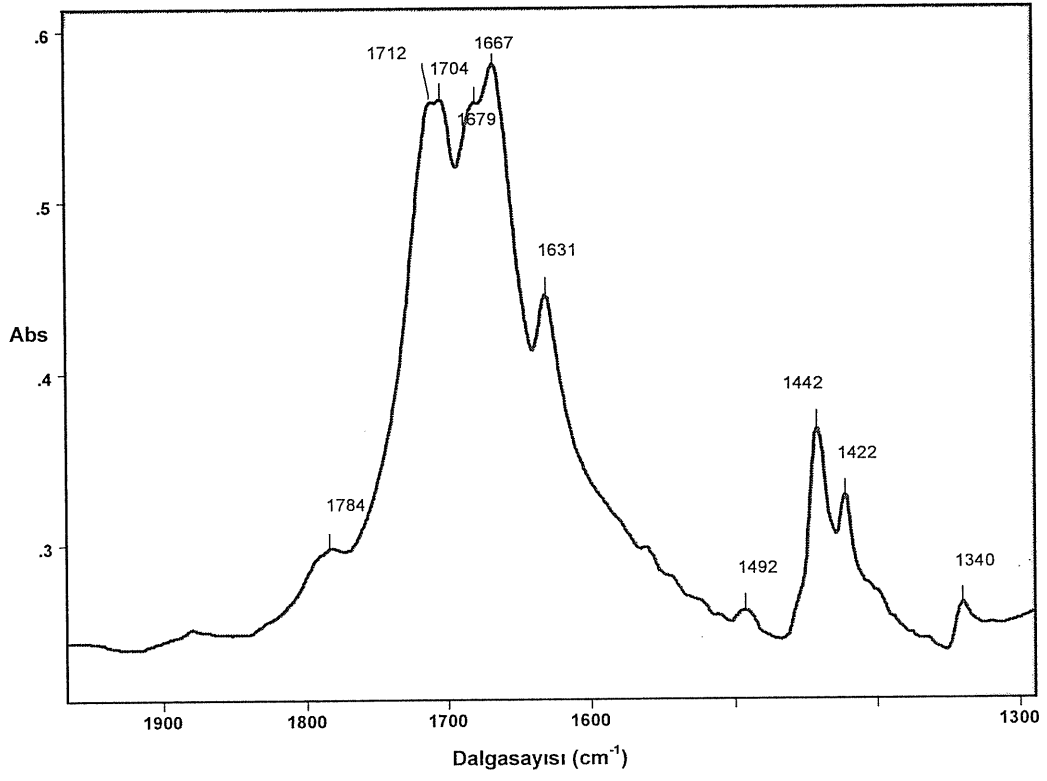
Şekil 3.2 Montmorillonit FT-IR spektrumu



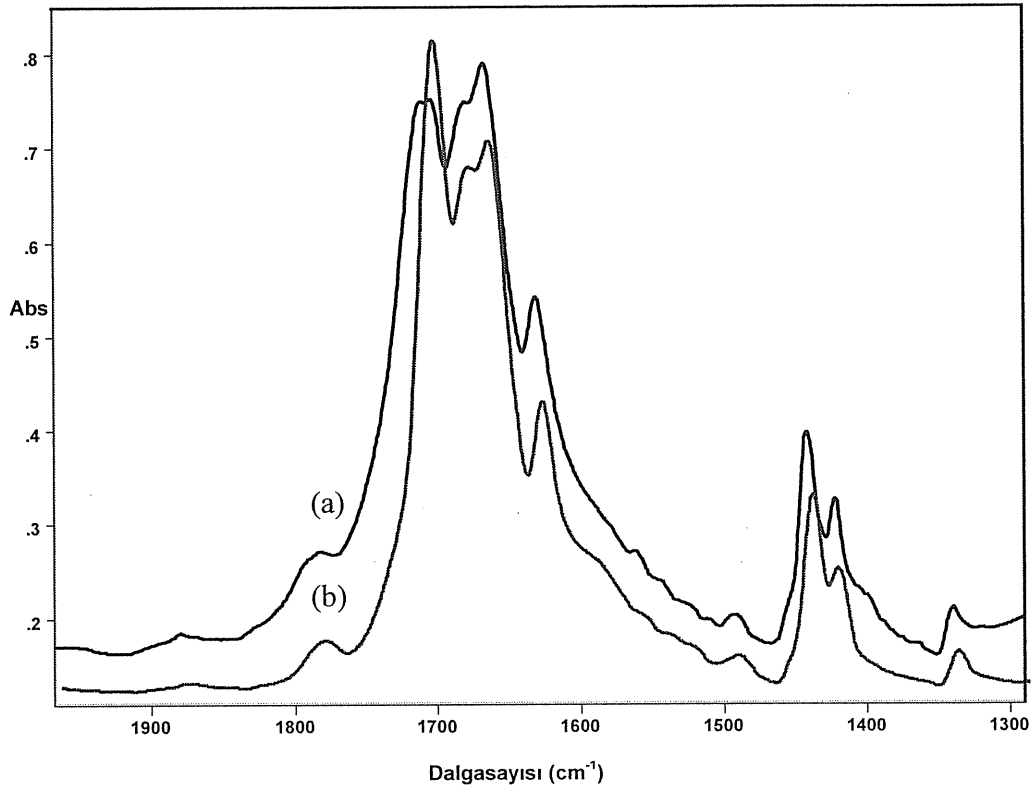
Şekil 3.3 5-Klorourasil (a), 5-Klorourasil + montmorillonit (b) kompleksinin FT-IR spektrumu



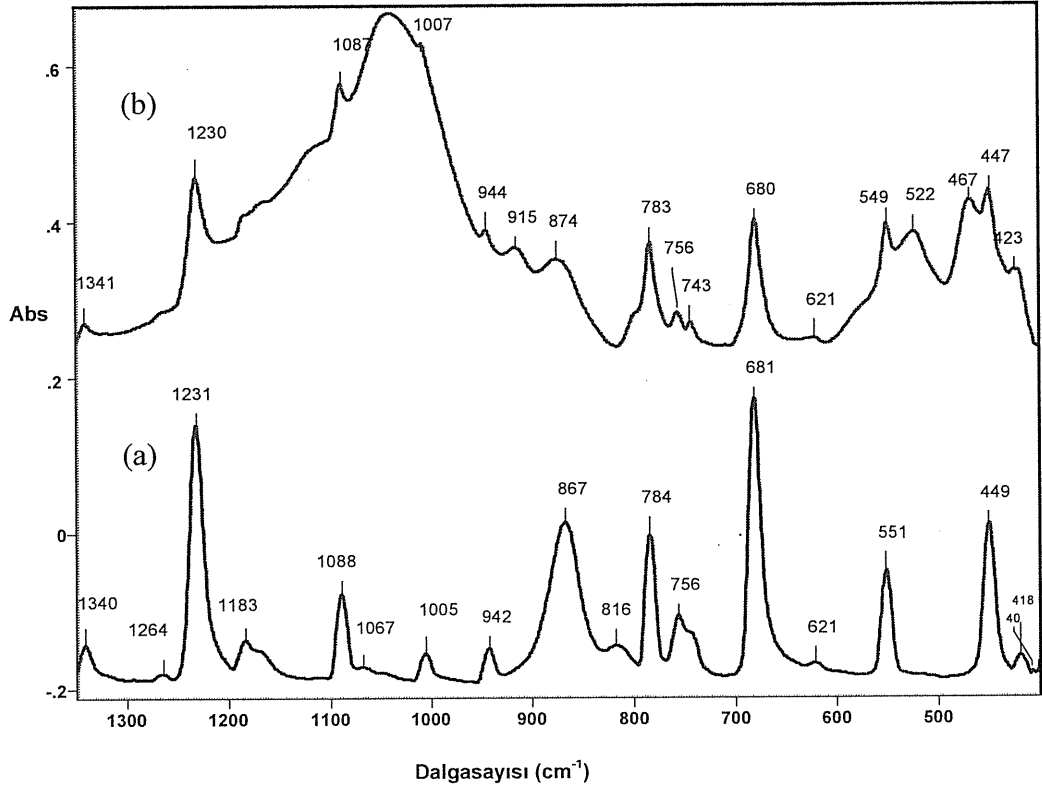
Şekil 3.4 5-Klorourasil + montmorillonit kompleksinin 1900-1400cm<sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu



Şekil 3.5 Katı fazda 5-Klorourasil molekülünün 1900-1400cm<sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu



Şekil 3.6 5-Klorourasil (a), 5-Klorourasil+montmorillonit (b) kompleksinin 1900-1300cm<sup>-1</sup> bölgesindeki IR spektrumu



Şekil 3.7 5-Klorourasil (a) ve 5-Klorourasil + montmorillonit (b) kompleksinin  $1350\text{-}400\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki IR spektrumu

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada 5-Klorourasil (5-CIU) molekülünün deneysel IR spektrumundan elde edilen deneysel sonuçları ile montmorillonit kili ile muamele edilip elde edilen IR spektrumunun deneysel sonuçları ile karşılaştırılarak 5-CIU ile kil matrisi arasındaki etkileşme incelenmiştir. Alınan spektrumlar karşılaştırıldığında C=O piklerinde kayma gözlemlenmektedir. Bu durum fiziksel değil kimyasal bir soğurulma olduğunu ve 5-Klorourasil molekülünün kil yapısı ile etkileştiğini gösterir. C=O bandında düşük frekans tarafına kayma 5-Klorourasil molekülünün oksijen ucundan H bağına iştirak ettiğini göstermektedir. 5-Klorourasil molekülleri, kilin Lewis asit merkezlerine H-bağı ile veya yapı içerisindeki su moleküllerine bağlanmış olabileceğini göstermektedir.

X-ışınları difraksiyonu ile doğal montmorillonitin ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş montmorillonitin tabakaları arası mesafe ölçülmüştür. (001) saçılması bize tabakalar arası  $d$  mesafesini verir. Bu mesafe doğal montmorillonite 12.0 Å ve 5-Klorourasil ile muamele edilmiş kilde 14.7 Å bulunmuştur. Tabakalar arası mesafenin artması 5-Klorourasil molekülünün tabakalar arasına girdiğini gösterir[3,4].



## 5. KAYNAKÇA

- [1] [http://www.surechem.org/index.php?Action=document&docId=1353761&db=EPA&tab=desc&lang=EN&db\\_query=4%3A2%3A0%3A%3A4%3A2%3A0%3A%3A4%3A2%3A0%3A&markupType=all](http://www.surechem.org/index.php?Action=document&docId=1353761&db=EPA&tab=desc&lang=EN&db_query=4%3A2%3A0%3A%3A4%3A2%3A0%3A%3A4%3A2%3A0%3A&markupType=all)
- [2] Yakar, A.E., Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 1999.
- [3] Akyuz, S., Akyuz, T.,” Investigation of Adsorption of 5-Bromouracil from Aqueous Solutions to Montmorillonite and Its Interaction with Clay Framework: A FT-IR Spectroscopic Study”, March 2011.
- [4] Akyuz, S., Akyuz T., Akalın, E., “5-Fluorouracil Moleküllerinin Kil Matrisi Tarafından Soğurulması ve Etkileşmesinin Deneysel ve Teorik Titreşim Spektroskopisi ile İncelenmesi”, 2008.
- [5] Yakar, A.E., Sepyolit ve Bentonitik Killerin Bazı Molekülleri Yüzeysel Soğurmasının Kırmızı-Altı Spektroskopisi ile İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mayıs 1999.
- [6] <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CF8DF7C92FCA5B4D050AB7E315EC9063C7>.
- [7] Akyüz, S., Atom ve Molekül Fiziği Ders Notları.
- [8] Atak, B., Amrinone Molekülünün Titreşim Frekans ve Kiplerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) Yöntemi ile Hesaplanması, T.C. İSTANBUL KÜLTÜR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2010.
- [9] <http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/simetri.pdf>
- [10] Chang, R., “ Basic Principles of Spectroscopy”, McGraw Hill, Japan 1971
- [11] JASCO Corp. , Model FT/IR – 300 E Fourier Transform Infrared Spectrometer Hardware Manuel, 1994 , Tokyo
- [12] Wiberley, S.E., (Editör: Clark, G.L.), 1960, “ Solids in Potassium Bromide ”, The Encyclopedia of Spectroscopy, 569-574, Reinhold Publishing Co., New York
- [13] [http://serc.carleton.edu/images/NAGTWorkshops/mineralogy/montmorillonite\\_structure.jpg](http://serc.carleton.edu/images/NAGTWorkshops/mineralogy/montmorillonite_structure.jpg)

- [14] Akyüz S., Akyüz T., FT-IR spectroscopic investigations of adsorption of 2-, 3- and 4-pyridinecarboxamide on montmorillonite and saponite from Anatolia, *Vibrational Spectroscopy* 42 (2006) 387–391.
- [15] FTIR and Raman spectra and fundamental frequencies of 5-halosubstitute uracils : 5-X-uracil (X=F,Cl, Br and I), Department of Physics, Anand Engineering College, keetham, agra 282007, India