

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIPERAZİNYUMBİS(4-HİDROKSİBENZENSÜLFONAT)
MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selda KALYONCU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

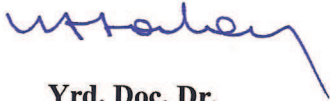
PIPERAZİNYUMBİS(4-HİDROKSİBENZENSÜLFONAT)
MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selda KALYONCU

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

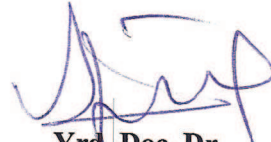
Bu tez 18/ 06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Mustafa ARSLAN
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Adil BAŞOĞLU
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmam sűresince bilgi ve tecrűbesiyle bana yol gűsteren, yardımlarını esirgemeyen saygı deęer hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teőekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca bugűne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek veren aileme teőekkűrűmű borç bilirim.

Selda KALYONCU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM1

GİRİŞ	1
1.1. Temel Bilgiler	2
1.1.1. Moleküler modelleme.....	2
1.1.1.1. Moleküler mekanik metotlar.....	2
1.1.1.2. Elektronik yapı metotları.....	4
1.2. Çok Elektronlu Atomlar	7
1.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	9
1.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli	11
1.3.2. Coulomb fonksiyoneli	11
1.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli	12
1.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli.....	12
1.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli	13
1.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli	13
1.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli.....	15
1.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli	16
1.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	17

BÖLÜM 2

MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	19
2.1.Infrared Spektroskopisi.....	19
2.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	19
2.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik.....	20
2.2.İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri.....	23
2.2.1. Harmonik titreşici modeli	23
2.2.2. Anharmonik titreşici modeli	26
2.3.Çok Atomlu Moleküllerin Yapabileceği Temel Titreşim Hareketleri.....	27
2.3.1. Gerilme titreşimleri: ν	28
2.3.1.1. Simetrik gerilme: ν_s	28
2.3.1.2. Asimetrik gerilme: ν_a	28
2.3.2. Açık bükülme titreşimleri: δ	28
2.3.2.1. Makaslanma: δ_s	29
2.3.2.2. Sallanma: ρ_r	29
2.3.2.3. Dalgalanma: ω	29
2.3.2.4. Kıvrırma : t	29
2.3.3. Burulma : τ	29
2.3.4. Düzlem dışı açı bükülmesi: γ	30
2.4.Grup Frekansları.....	31
2.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler	33
2.4.1.1. Molekül içi etkiler	33
2.4.1.2. Molekül dışı etkiler	34
2.5.Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi	35
2.6.Raman Spektrometresi	36

BÖLÜM.3

PIPERAZİNYUMBİS MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

3.1. Piperazinyumbis(4-Hidroksinbensensülfonat) Molekülünün En Uygun Geometrileri	38
3.2.Piperazinyumbis(4-Hidroksinbensensülfonat) Molekülünün Yapısal Parametrelerinin Teorik Olarak Hesaplanması	40
3.3. Piperazinyumbis(4-Hidroksinbensensülfonat) Molekülünün Infrared Spektrumları Ve Raman Spektrumları	43
3.4. Piperazinyumbis(4-Hidroksinbensensülfonat) Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi	45
BÖLÜM.4	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

E	: Molekülün toplam enerjisi
E_e	: Molekülün elektronik enerjisi
E_t	: Molekülün titreşim enerjisi
E_d	: Molekülün dönme enerjisi
h	: Planck sabiti
$\hbar = h/2\pi$: h bar
ν	: Titreşim frekansı
ω_e	: Titreşim kuantum sayısı
χ	: Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
e	: Elektron yükü
C_n	: Dönme eksen
σ	: Simetri düzlemi
i	: Yansıma noktası
S_n	: Dönme-Yansıma eksen
H	: Hamiltoniyen
ϵ	: Rayleigh oranı
ψ	: Dalga fonksiyonu
LCAO	: Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
S_{ij}	: Çakışma integrali
V	: Sistemin toplam potansiyel enerjisi
J	: Açısal momentum işlemcisi
$E_s(R)$: Molekülün bağ düzeyi için elektronik enerjisi
$Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$: Küresel harmonikler
R	: Çekirdekler arası koordinat
Θ, Φ	: R vektörünün kutupsal açıları

$E_{s,v,J} \equiv E_{s,v,r}$: Molekülün toplam enerjisi
ω_o	: Açısal frekans
V(R)	: Morse potansiyeli
$\phi_a(i)$: i elektronun spinorbitali
HF	: Hatree-Fock metodu
HF SCF	: Hatree-Fock metodunda öz-uyum alan metodu
J_u	: Coulomb operatörü
K_u	: Değiş-tokuş operatörü
f_i	: Fock operatörü
RHF	: Sınırlı Hartree-Fock metodu
UHF	: Sınırsız Hartree-Fock metodu
F	: Fock matrisi
S	: Örtüşme matrisi
P_{lm}	: Yoğunluk matris elemanları
STO	: Slater tipi orbitaller
ξ	: Orbital üsteli
GTO	: Gaussian tipi orbitaller
x_c, y_c, z_c	: \vec{r}_c 'deki Gaussian merkezinin kartezyen koordinatları
DZ	: Double-zeta temel set
TZ	: Triple-zeta temel set
SV	: Split-valans temel set
l	: Kuantum sayısı
DZP	: Double-zeta plus polarizasyon temel set
STO-NG	: N ilkel Gaussian biçiminde bir slater tipi orbitallerin genişlemesi
3-21G	: Temel set
6-31G(d)	: Temel set
1 Hartree	: 27,192 eV Hartree enerji birimi
CSF	: Konfigürasyon durum fonksiyonu
CI	: Konfigürasyon etkileşimi
SDCI	: Uyarılmış determinantların listelerinin Φ_o 'a sınırlanması

DCI	: İki kat uyarılmış determinantlar Φ_o 'a sınırlanması
SDTQCI	: Tekli, iki kat, üç kat ve dört kat uyarılmaları içeren konfigürasyon etkileşim hesaplaması
E_{DCI}	: CI hesaplamasında taban-durum enerjisi
E_{SCF}	: SCF hesaplamasında taban-durum enerjisi
MCSCF	: Çoklu konfigürasyon öz-uyumlu alan metodu
CASSCF	: Tam aktif-uzay öz-uyum alan metodu
MRCI	: Çoklu referans konfigürasyon etkileşimi
PT	: Pertürbasyon teorisi
MBPT	: Çok-parçacık pertürbasyon teorisi
MPPT	: Møller-Plesset pertürbasyon teorisi
E_{HF}	: HF enerjisi
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
$\rho(r)$: r uzayında toplam elektron yoğunluğu
$E[\rho]$: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
KS	: Kohn-Sham
V_{XC}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli
E_{XC}	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LDA-NL	: Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar
IR	: Infrared
μ	: Molekülün elektriksel dipol momenti
α	: Kutuplanabilirlik tensör
v	: Gerilme titreşimi (Stretching)
δ	: Açık Bükülme titreşimleri (Bending)
ρ_s	: Makaslama (scissoring)
ρ_r	: Sallama (Rocking)
ω	: Dalgalanma (wagging)
t	: Kıvrırma (twisting)
τ	: Burulma titreşimi (torsion)
γ	: Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)

FTIR	: Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi
I	: Son şiddet
I_0	: Başlangıç şiddeti
Å	: Angstrom
λ	: Dalga boyu
hkl	: Miller indisi
E_k	: Elektronun kinetik enerjisi
λ	: Gerilme titreşimi (Stretching)
hkl	: Açık Bükülme titreşimleri (Bending)
E_k	: Makaslama (scissoring)
c	: Işık hızı
R	: Rydberg sabiti = $109737,31 \text{ cm}^{-1}$
Z	: Atom numarası
$P_{21/C}$: Uzay grubu
$C_8H_{11}NO_4S$: Piperaziniumbis
f^γ	: Kuvvet sabiti
a_ϵ	: Koordinat sayısı
Gaussian 98	: Gaussian 98 bilgisayar paket programı
Gaussian-View	: Moleküler görüntüleme programı
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
H_3BO_3	: Borik asit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	İki atomlu bir molekül	23
Şekil 2.2.	Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri	25
Şekil 2.3.	Anharmonik titreşen iki atomlu molekülün enerji seviyeleri	27
Şekil 2.4.	Molekül titreşim türleri	30
Şekil 3.1a.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün şematik gösterimi	38
Şekil 3.1b.	Piperazinyumbis(4- Hidroksibenzensülfonat) molekülünün teorik olarak çalışılan bölümünün şematik gösterimi	39
Şekil 3.2a.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat)(HF/6-31++G(d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapısı	39
Şekil 3.2b.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat)(B3LYP/6-31++G (d,p) modeli ile elde edilen) moleküler yapısı	40
Şekil 3.3a.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün deneysel FT-IR.....	44
Şekil 3.3b.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün HF 6-31G++(d,p) ve B3LYP 6-31G++(d,p) teorik olarak FT-IR spektrumları	44

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	1
Tablo 1.2.	Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler	6
Tablo 2.1.	İnfrared spektral bölge	22
Tablo 2.2.	Bazı grup frekansları.....	32
Tablo 3.1.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün kristal yapısı	40
Tablo 3.2.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) atom numaralarına uygun olarak bağ uzunlukları.....	41
Tablo 3.3.	Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) atom numaralarına uygun olarak bağ açıları.....	42
Tablo 3.4.	Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel olarak işaretlenmesi	46

ÖZET

Temel halde bulunan Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat)'in titreşim frekansları ve geometrik yapısı Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu metodu (B3LYP) ile 6-31++G(d,p) temel set kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan titreşim frekansları ve geometrik parametreleri deneysel verilerle karşılaştırıldı. Piperazinyumbis(4-hidroksibenzensülfonat) molekülü HF ve B3LYP metodlarıyla hesaplanan titreşim spektrumları, uygun titreşim gerilmeleri ile titreşim dalga numaraları tekrar düzenlendi. Kullanılan molekül için, 4000-100 cm^{-1} bölgesinde teorik ve deneysel tüm sonuçlar elde edildi.

INVESTIGATION OF THE SPECTROSKOPIC PROPERTIES OF MOLECUL PIPERAZINIUMBIS(4-HYDROKSİBENZENE - SULPHONATE)

SUMMARY

The molecular geometry and vibrational frequencies of the Piperaziniumbis(4-Hydroxybenzenesulphonate) in the ground state have been calculated by using Hartree-Fock (HF) and Density functional method (B3LYP) with 6-31++G(d,p) basis set. The calculated vibrational spectra and geometric parameters of title compound were compared with experimental ones. The Vibrational spectra of piperaziniumbis(4-Hydroxybenzenesulphonate) which is calculated by HF and B3LYP methods, reproduces Vibrational wave number with an accuracy which allows reliable vibrational assignments. The title molecules have been studied in the 4000-100 cm^{-1} region where the theoretical evaluation and assignment of all observed bands were made.

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ile madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır.

Elektromanyetik spektrum bölgesi aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgalar	300 m-3 m	NMR
Mikro Dalgalar	30 m-0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	30 μ m-1 μ m	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	1 μ m -30 nm	Elektronik geçişler (Dış e^-)
X-Işınları	10 nm-30 pm	Elektronik geçişler (İç e^-)
Gama (γ) Işınları	30 pm-0,3 pm	Nükleer Geçişler

Bu çalışma, kızıl-ötesi bölgede teorik olarak yapılan bir çalışmadır. Moleküller kızıl-ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak molekülün titreşim modları hakkında bilgiye sahip oluruz.

1.1. Temel Bilgiler

1.1.1. Moleküler modelleme

İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermekte ve teknolojiyi kullanmaktadır. Teknolojik ürünlerde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Amaca yönelik materyal seçimi deneme yanılma yöntemidir. Deneme yanılma ile materyal üretiminde olumlu gelişmeler sağlamak mümkün olmakla beraber pahalı bir yöntemdir. Diğer bir yöntem malzeme tasarımı için modelleme yöntemini kullanmaktır.

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fiziksel yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi [1].

Moleküler modellemede kullanılan metotlar iki temel gruba ayrılabilir. Bunlar moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotlarıdır. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır.

1.1.1.1. Moleküler mekanik metotlar

Moleküler mekanik metodu (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Method); bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metodudur. Bu metotta; molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz.

Moleküler mekanik modellerde molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir [1].

Atomlar arasındaki etkileşmeler iki kısma ayrılır:

1-Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

a- Bağ Gerilmesi

b- Açık Bükümü

c- Burulma

d- Düzlem dışı açı bükülmesi

2-Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

a- Van der Waals etkileşmeleri

b- Elektrostatik etkileşmeler olarak sınıflandırılabilir [2].

Bu etkileşmelerin dışında moleküldeki bağlar ve açılar birbirinden bağımsız olmadıklarından molekülde meydana gelen bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağlara ve bağ açlarına da bağlıdır. Bu tür çifttenim ile oluşan etkileşmelerin enerjisi genelde saf etkileşme enerjilerinden daha küçüktür. Bu etkileşmeler burulma-bükülme, gerilme-bükülme, bükülme-bükülme gibi bağımlı etkileşmelerdir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik metotta moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (1.1)$$

İle verilir.

Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_e : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı Amber ve Charmm gibi paket programlar vardır. Bu programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik fizik kuralları ile tanımlar. Bu programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisinin tam olarak hesaplayabilirler. Bununla birlikte bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yâda elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yâda parçalanması içeren işlemler yapılamaz [1,3].

1.1.1.2. Elektronik yapı metotları

Elektronik yapı metotları klasik fizik yasaları yerine kuantum fiziksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılmaktadır. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekmektedir. Bu yaklaşım metotlarından birisi elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar ab initio ve yarı deneysel metotlar olmak üzere iki ana sınıfta toplanmıştır.

Ab initio moleküler orbital yöntemleri; kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemlerle moleküler yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir.

Ab initio metotlar moleküler metotlar ve yarı deneysel metotların aksine ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmaz [3]. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Hesaplama süresi, elektron sayısına bağlıdır. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanması, P. Pulay'ın 1969 yılındaki klasik çalışmasına

dayanır. Bu çalışmada; “kuvvet metodu” yâda “gradyent metodu” denilen metot önerilmiştir. Bu metot çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşımdır. Pulay bu çalışmasında enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyelin gradyentinin) ab initio metotları ile analitik olarak elde edilebileceğini göstermiştir.

Ab initio metotlarından Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için 1970-1980’li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [4,5]. Birinci türevlerin hesaplanması ile geometri optimizasyonu yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekansını verir. IR şiddetlerinin hesaplanması için dip ol momentlerin türevlerinden yararlanır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

Tablo1.2. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler.[5]

Türev	Hesaplanabilen Parametreler
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekülerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, Infrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda Infrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Burada E_e toplam elektronik enerji, R atomik koordinat, ϵ elektrik alan bileşeni terimlerine karşılık gelir.

Yarı deneysel metotlar, moleküler mekanik metotlar ve ab initio metotları arasında bir durumda yer alır. Ab initio metotlar gibi yarı deneysel metotlar da kuantum mekaniksel esaslara dayanır.

Bu metotta moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcuttur. Etkileşim entegralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab initio yöntemlerin hesaplama süresi ile

karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilceği gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. Bu metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 'tür.

Ab initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Dalga fonksiyonlarında Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılır. Bir sistemin değişim (variation) yöntemi ile incelenmesi yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir:

- Sistem için bir hamiltoniyen (H) yazılır,
- Değişken parametreler içeren bir dalga fonksiyonu (Ψ) seçilir,
- Enerji minimumlaştırılır.

Değişik yaklaşımları anlayabilmek için öz uyumlu alan (SCF, Self Consistent Field) Yönteminin açıklanması gerekir. Moleküler orbitaller (Ψ), atomik orbitallerin (Φ) Doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO yaklaşımı) ve

$$\psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (1.2)$$

İle

$$\hat{H} \psi = \hat{E} \psi \quad (1.3)$$

Schrödinger denklemi çözülür.

1.2. Çok Elektronlu Atomlar

Schrödinger denklemi iki elektronlu atomlar için tam çözüm veremediği için yaklaşık metotlar kullanılır. Çok elektronlu atomlar üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası iki elektronlu atomlar için ele alınan merkezci alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşıklıkta temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer tüm

elektronların oluşturdukları etkin, küresel olarak simetrik $V(r)$ potansiyelinde hareket etmeleridir. Bu yaklaşıklık, her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer $(N-1)$ elektron arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir etkin potansiyelde hareket ettiği düşünülen bağımsız parçacık modelini temel alır.

Bundan başka, $(N-1)$ elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki merkezci Coulomb çekimini perdelemek $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ olduğundan elektronlar arasındaki

İtme terimini $S(r_i)$ olarak yazacağımız, büyük küresel simetrik bileşeni ihtiva ettiği görülmektedir. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (1.4)$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük uzaklıklarda $V(r)$ 'nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Gerçekten, önce diğer $(N-1)$ elektrona ait j uzaklığına kıyasla çekirdekten r_i uzaklığı büyük

olan bir i elektronunu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \approx r_i$ ve $\frac{1}{r_{ij}} \approx \frac{1}{r_i}$

Buna göre i elektronu yaklaşık olarak,

$$\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - N + 1}{r_i} \quad (1.5)$$

İle verilen bir potansiyelinde hareket eder ve bu potansiyel diğer $(N-1)$ elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir.

1.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

DFT' nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisiyi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniğinin dalga Fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir.

Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (1.6)$$

ile verilir. Burada \hat{H} moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin Hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır.

Çekirdeğin kütlesi elektronun kütesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı incelenebilir. Bu Yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bir molekülün elektronik enerjisi

Kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J = E^{XC} \quad (1.7)$$

yazılabilir.

Burada E^t elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^v çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir, E^j elektron-elektron

itme terimi (elektron yoğunlunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır) $E^{XC} = E^X + E^C$ ise deşis tokuş (E^x) ve korelasyon (E^c) terimidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; deşis Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir.

Kuantum Mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu Enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:

$E_e = -129,4$, $E^T = 129$, $E^V = -132$, $E^I = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0,4$, atomik birim (hartree)dir. (1 hartree (H) = 27,192 eV dur) [5]

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli ilgileşim yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağılı ise bu yoğunluk Fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımını başlangıçta vermekte yarar var;

(1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(r)$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.

(2) Tekdüze elektron gazı modeli: bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu Varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji İfadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve Elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği sistemde n , V olduğu varsayımı yapılmıştır yani r sabit kabul edilmiştir.

(3) Fonksiyonel : bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve F (x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f (x) 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel

Denilir ve $F[f]$ ile gösterilir [6,9]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb Fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. $E_e = E^T + E^V + E^J = E^{XC}$ ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim.

1.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

Z_a nükleer yüküne sahip R_a 'da sabitlenmiş bir a. çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E^V = - \sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(r^v)}{|r - R_a^v|} d r^v \quad (1.8)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır. Bu ifade tam olduğu için bütün SCF metotları bu ifadeyi kullanır.

1.3.2. Coulomb fonksiyoneli

Atomdaki elektronları birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} + \iint \rho(r^v) \frac{1}{|r^v - r^v|} \rho(r^v) d r^v d r^v \quad (1.9)$$

ifadesi ile verilir.

1.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki i . elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak Ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermiştir.

$$E_{H28}^T = \frac{1}{2} \sum_i^n \int \Psi_i^v(r) \nabla^2 \Psi_i^v(r) d^v r \quad (1.10)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle

$E_{H28}^T < E^T$ dir. Buna rağmen H28 iyi bir yaklaşıktır.

1.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli

1930'da Fock dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama İlkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile Ortadan kaldırılabilceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden Kaçınmaktadır. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuş denilmektedir. Fock bu Düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini göstermiştir.

$$E_{F30}^X = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_i^n \iint \frac{\Psi_i^v(r) \Psi_i^v(r') \Psi_i^v(r) \Psi_i^v(r')}{|r^v - r'^v|} d^v r d^v r' \quad (1.11)$$

Burada Ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur.

1.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli

1927 yılında Thomas ve Fermi tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{1}{2} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr^v \quad (1.12)$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğusu olarak kabul edilir.

1.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların yoğunluğu ρ ile tekdüze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{d30}^X = E_{LDA}^X - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3 r \quad (1.13)$$

ile verilebileceğini göstermiştir. E_{TF27}^T ve E_{D30}^X ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonu denir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT'nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi Tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını göstermişlerdir. Fakat bu teorem Fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [6,7]. DFT' de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^t[\rho] + E^v[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (1.14)$$

Hohenberg ve Kohn gösterdi ki E^{XC} tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebilir. Pratikte, E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int [\rho_a^v(r), \rho\beta^v(r), \nabla\rho_a^v(r), \nabla\rho\beta^v(r)] d^3 r \quad (1.15)$$

Burada ρ_α, α spin yoğunluğunu, ρ_β, β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu $\rho_\alpha + \rho_\beta$ göstermektedir. E^{XC} ise aynı spin etkileşimlerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşimlerine karşılık gelen korelasyon enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}[\rho] = E_a^x[\rho_a] + E^c[\rho] \quad (1.16)$$

$$E^{XC}[\rho] = E_a^x[\rho_a] + E_\beta^x[\rho_\beta]$$

$$E^c[\rho] = E_{aa}^c[\rho_a] + E_{\beta\beta}^c[\rho_\beta] + E_{a\beta}^c[\rho_a, \rho_\beta]$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Eşitliğin sağındaki ilk terim değiş tokuş fonksiyoneli, ikinci terim ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılır: yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı, gradyent düzeltmeli fonksiyoneller ise hem ρ 'ya hem de gradyenti $\nabla^v \rho$ 'ya bağımlıdır. Yerel değiş tokuş fonksiyoneli,

$$E_{LDA}^x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3 r \quad (1.17)$$

ile verilmektedir.

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş Fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent düzeltmeli değiş tokuş fonksiyoneli aşağıdaki şekilde formüle etmiştir,

$$E_{Becke88}^x = E_{LDA}^x - \gamma \int \frac{\rho^{4/3}}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 r \quad (1.18)$$

burada $x = \rho^{-4/3} \left| \nabla \rho \right|$, γ ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyoneline bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonelinin eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir [8].

1.3.7. Vosko Wilk Nusair fonksiyoneli

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalımsalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştırdığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir. Tekdüze elektron gazı için parçacık basına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\epsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{\sigma} \tan^{-1} \frac{\sigma}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{\sigma} \tan^{-1} \frac{\sigma}{2x+b} \right] \right\} \quad (1.19)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r}, x = r_s^{1/2}, X(x) = x^2 + bx + c, \sigma = (4c - b^2)$$

ifadeleri ile verilmektedir.

Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise $A=0,0621814$, $X_0=-0,409286$, $b=13,0720$, $c=42,7198$ olarak verilmektedir. Tüm sistemin VNW korelasyon enerjisi

$$E_{VWN}^C = \int \rho(r) \epsilon_{VWN}^C d^3 r \quad (1.20)$$

ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [9-10].

1.3.8. Lee Yang Parr korelasyon fonksiyoneli

Lee Yang Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehlich formu,

$$E_C^{LYP} = a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho\alpha\rho\beta}{\rho} \quad (1.21)$$

$$-ab \int w - \frac{2}{3}\rho^2 |\nabla\rho|^2 + \left(\frac{2}{3}\rho^2 - \rho_\beta^2\right) |\nabla\rho\alpha|^2 \left\{ \rho_\alpha\rho_\beta \left[\begin{array}{l} 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18}\delta\right) |\nabla\rho|^2 \\ - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18}\delta\right) (|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\nabla\rho_\beta|^2) - \frac{\delta-11}{9} \\ \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla\rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla\rho_\beta|^2\right) \end{array} \right] \right\}$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1 + g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1 + g\rho_r^{-1/3}}, C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a=0,04918, b=0,132, c=0,2533, g=0,349$$

ile verilmektedir.

LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini 17 LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [11,12].

1.3.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve ilişim enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının birçoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27 , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonları: F30, D30, B88 , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonları : LYP , VWN,

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (1.22)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerji ifadesi aşağıdaki gibidir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \nabla E_{B88}^C + E_{VWN3}^C + C_2(E_{VWN3}^C - E_{VWN3}^C) \quad (1.23)$$

Değiş tokuş ve korelasyon enerji ifadesindeki sabitlerin değerleri sırası ile 0,2, 0,7, 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + C_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (1.24)$$

olarak elde edilir [13].

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili İfadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde Atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Infrared Spektroskopisi [14, 15]

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Bir sistem yayınladığı frekansa eşdeğerde, başka bir frekansı soğurabilir (absorplayabilir). N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spektrumunu verirler. Homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorplayamazlar; çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. Infrared ışınlarını absorplayan maddelere “Infrared Aktif Maddeler” denir.

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentinin bileşiklerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Bu titreşim spektrumunda infrared bölgede gözlenebilir. Titreşimle ilgili olan bu soğurma klasik teori ve kuantum mekaniksel teori olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

2.1.1. Klasik kurama göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [16]

Klasik teoriye göre; bir molekül, ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini $\vec{\mu}$ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşir. Bu titreşim elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde gözlenir. Molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde (μ_x, μ_y, μ_z) üç bileşenli bir vektördür.

Basit harmonik yaklaşıma göre moleküler dipol momentinin titreşim genliği bütün ϕ titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Molekülün denge konumu

yakınında $\bar{\mu}$ dipol momentinin Taylor serisine açılımı;

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \phi_k \right] + \frac{1}{2} \sum_k \left[\frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial \phi^2} \phi_k^2 \right] + \dots \text{ daha yüksek mertebeden terimler biçiminde}$$

ifade edilir. (2.1)

Bu denklemden k ; bütün titreşim koordinatları üzerinden toplamı göstermektedir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşıklıkla ϕ_k 'nın birinci dereceden terimi alınıp daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilebilir. Bu durumda $\bar{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \sum_k \left[\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right]_0 \phi_k \quad (2.2)$$

Klasik teoriye göre bir titreşimin Infrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial \phi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.3)$$

2.1.2. Kuantum mekanik teoriye göre infrared soğurma ve infrared aktiflik [17,18]

Kuantum mekaniğine göre, $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile karakterize edilen taban ve uyarılmış titreşim enerji düzeyleri arasında geçiş dipol momenti

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır.

Burada μ_{nm} ; n . ile m . titreşim enerji düzeyleri arasındaki ışınımın soğurma şiddetini gösteren geçiş dipol momentidir (elektriksel dipol moment operatörü) ve üç bileşene sahiptir. $\psi^{(n)}$; üst enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\psi^{(m)}$; taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\bar{\mu}$; elektriksel dipol moment vektörü (operatörü), $\partial\tau$; ise hacim elemanıdır. Eşitlik (2.2)'deki μ değeri eşitlik (2.4)'de yerine konursa;

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \phi_k} \right)_0 \int \psi^{(n)} \phi_k \psi^{(m)} \partial\tau \right] \quad (2.5)$$

elde edilir. $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ortogonal olduğundan ($n \neq m$) eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sıfırdır. Bu durumda elektriksel dipol momentteki değişimin ve (2.5) denkleminin sağ tarafında yer alan ikinci terimindeki integral ifadesinin sıfırdan farklı olması gerekir. Çünkü m . düzeyinden n . düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılı olduğundan dolayı elektriksel dipol momentindeki değişim sıfırdan farklı olduğunda molekülün bir titreşimi gözlenebilir.

Genel olarak m . ve n . düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(\phi_1) \psi_2^{(n)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(n)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.6)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(\phi_1) \psi_2^{(m)}(\phi_2) \dots \psi_k^{(m)}(\phi_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.7)$$

(2.6) ve (2.7), (2.5) deki integral ifadesinde kullanılırsa;

$$\int \left(\prod_k \psi_k^{(n)} \right) \phi \left(\prod_k \psi_k^{(m)} \right) \partial\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} \partial\phi_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} \partial\phi_2 \dots \dots \dots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} \partial\phi_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} \partial\phi_{k+1} \quad (2.8)$$

şeklinde olacaktır. (2.8) eşitliği harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonal olabilmesi için k 'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m . düzeyinden n . düzeyine geçiş durumu ancak $n - m = 1$ ($n = \text{tek}$, $m = \text{çift}$) olması durumunda mümkündür. Yani ν_k frekanslı bir ışınım soğurduğunda, sadece k modunun titreşim sayısı bir birim kadar değişmeli, diğerlerinin kuantum sayısı değişmemelidir.

Normal modların titreşim dalga fonksiyonları ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez gösterimine temel oluştururlar. Bu sebeple integralin değerini bulmak için, dalga fonksiyonları yerine simetrisinden yararlanılabilir. İntegral ifadesine, herhangi bir simetri işlemi uygulandığında değişmemesi gerekir. Taban titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu $\psi^{(m)}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tüm simetriktir. Üst uyarılmış titreşim enerji düzeyini tanımlayan dalga fonksiyonu $\psi^{(n)}$ ise; ϕ_k ile aynı simetri türünde olduğunda infrared aktiflik söz konusu olur. Sonuç olarak;

$$\bar{\mu}_{nm} = (\delta\bar{\mu}/\delta\phi_k)_0 \int \psi^{(n)} \phi \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.9)$$

elde edilir. Eşitlik (2.9)'da $\bar{\mu}_{nm} \neq 0$ olması durumunda geçiş vardır. Görülüyor ki; infrared de bir ışınımın soğurulabilmesi için molekülün titreşim hareketi esnasında Infrared spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. İnfrared spektral bölge.

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

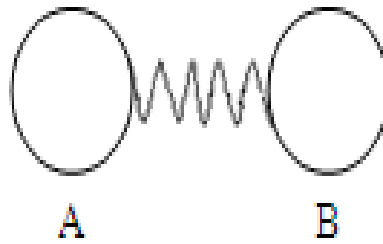
Yakın İnfared Bölge (Near Infrared): 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Molekülün titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Orta İnfared Bölge (Infrared): 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Uzak İnfared Bölge (Far Infrared): 200 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin iskeletlerini oluşturan ağır atomların titreşimleri ile çoğunlukla da örgü titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir.

2.2. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Enerji Seviyeleri

İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yayla bağlı olduğu varsayılır.



Şekil 2.1. İki Atomlu Bir Molekülün Şekli.

2.2.1. Harmonik titreşici modeli [19]

Harmonik titreşici modeline göre bu yay esnek olarak hareket eder. Atomlar denge noktasından (R_c) uzaklaştığında iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar. Denge noktası civarındaki $x = R - R_c$ küçük yer değiştirmeler için potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz.

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 + \dots \quad (2.10)$$

Buradaki 0 alt indisi $x=0$ denge noktasındaki türevleri göstermektedir, $V(0)=0$ alınabilir. Denge noktasında birinci türev de sıfırdır çünkü burada moleküler potansiyel eğrisi minimuma gitmektedir. Denge noktası civarında yalnızca x^2 'ye bağlı terim kalmıştır. Böylece potansiyel enerjiyi aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.11)$$

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 \quad (2.12)$$

k sabitinin değerini böyle gösterebiliriz. m_1 ve m_2 kütleli iki atomlu molekülün hamiltoniyenini aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.13)$$

Buradaki hamiltoniyeni bir toplam şeklinde yazabiliriz. İlk terim kütle merkezi sisteminin hareketini ikinci terim de bağıl hareketi gösterir. Böylece μ etkin kütle olmak üzere hamiltoniyeni aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.15)$$

2.2.2. Anharmonik titreşici modeli

Moleküler potansiyel enerjiyi Taylor serisine açtığımızda kuadratik terimleri ihmal etmiştik, bu yalnızca bir yaklaşımdır. Aslında gerçek molekülde ihmal edilen terimler özellikle denge noktasından olan büyük uzaklıklarda önemlidir ve bu sebepten dolayı harmonik yaklaşıklık gerçek molekülün enerji seviyelerini bize vermez. Anharmonik yaklaşıklık bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. Anharmonik yaklaşıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanılır.

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \left(\frac{k}{2hcD_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a moleküle bağlı bir sabittir.

Hamilton işlemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titreşim enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \hbar \omega \chi_e \quad (2.19)$$

$$\omega \chi_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu} \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

Burada χ_e anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ($n = 0, 1, \dots, n_{\max}$) (Şekil 2.3).

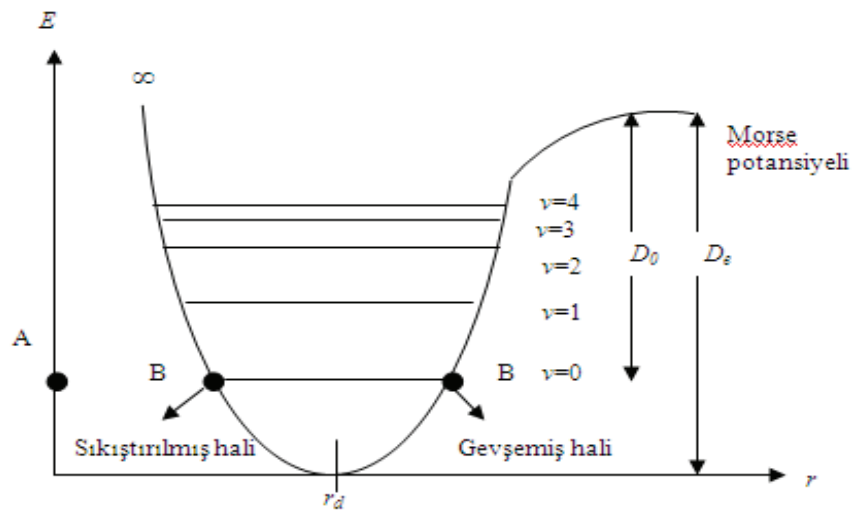
$$n_{\max} < \frac{hcD_e}{\hbar\omega/2} - \frac{1}{2} \quad (2.21)$$

Sıfır noktası enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e \right) \quad (2.22)$$

elde edilir. Dissociation enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$D_0 = D_e - E_0 / hc \quad (2.23)$$



Şekil 2.3. Anharmonik Titreşen İki Atomlu Molekülün Enerji Seviyeleri.

2.3. Çok atomlu moleküllerin yapabileceği temel titreşim hareketleri

N atomlu bir molekülün her atomunun uzaysal konumu x, y, z yer değiştirme koordinatları ile belirlenir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi karışık olmakla beraber hesaplanabilmektedir.

Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketleridir. Fakat genlikler (kütlelerle ters orantılı) farklıdır. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için eksen boyunca öteleme ve 3 eksen etrafında

titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [20]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşim hareketi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi şeklinde açıklanabilir. Çok atomlu moleküllerin titreşimini dört grupta inceleyebiliriz [21].

2.3.1. Gerilme titreşimleri: ν

Bağın kendi eksenini doğrultusunda, periyodik uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Bağ simgesi “ ν ” ile gösterilir. Simetrik ve asimmetrik (anti-simetrik) gerilme olarak ikiye ayrılır.

2.3.1.1. Simetrik gerilme: ν_s

Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzaması ve kısalması hareketidir (Şekil 2.4a). “ ν_s ” ile gösterilir.

2.3.1.2. Asimetrik gerilme: ν_a

Moleküldeki bağların biri veya birkaçı uzarken diğeri kısalır (Şekil 2.4b) “ ν_a ” ile gösterilir. Asimetrik gerilmenin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden daha yüksektir.

2.3.2. Açı bükülme titreşimleri: δ

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek doformasyona uğraması hareketidir.

Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. “ δ ” ile gösterilir (şekil 2.4c). Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şekilleri aşağıdaki gibidir.

2.3.2.1. Makaslanma: δ_s

Yer değiştirme vektörlerinin bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğru olduğu titreşim hareketidir (şekil 2.4d). ” δ_s ” ile gösterilir.

2.3.2.2. Sallanma: ρ_r

Bir grup atomla (atomlar arasındaki açı yer değiştirmeden) bir bağ yada iki bağ arasındaki açının bükülmesidir (şekil 2.4e). “ ρ_r ” ile gösterilir.

2.3.2.3. Dalgalanma: ω

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir (şekil 2.4f). Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomu bu düzleme dik hareket etmesidir. “ ω ” ile gösterilir.

2.3.2.4. Kıvrırma: t

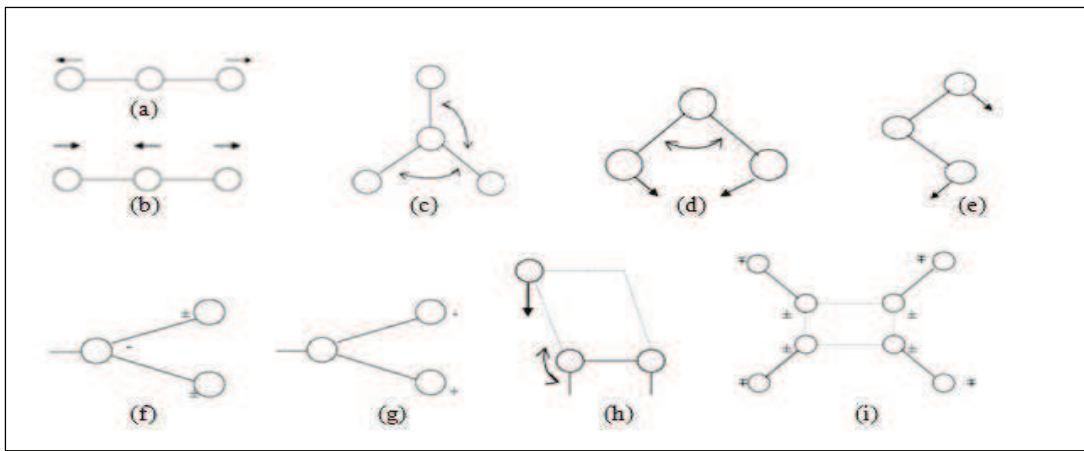
Bir bağ ile bağ düzlemi arasındaki açı değişimidir. “ t ” ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir (şekil 2.4g).

2.3.3. Burulma: τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açyı bozarak (deforme ederek) periyodik olarak değişim hareketidir (şekil 2.4h). “ τ ” ile gösterilir.

2.3.4. Düzlem dışı açı bükülmesi: γ

Bir düzleme (en yüksek simetriye sahip düzlem) dik doğrultudaki açı değişimidir. Atomların hareketi ile bir düzlem yok edilmiş olur. Bu titreşim hareketi “ γ ” ile gösterilir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı “şemsiye” (umbrella) titreşimi olarak bilinir. Şekil 'deki (+) ve (-), sırasıyla kağıt düzlemin üstüne ve altına olan hareketleri göstermektedir (Şekil 2.4i).



Şekil 2.4. Molekül titreşim türleri [26] (a) Simetrik gerilme, (b) Asimetrik gerilme, (c) Açı bükülmesi, (d) Makaslama, (e) Sallanma, (f) Dalgalanma, (g) Kıvrırma, (h) Burulma, (i) Düzlem dışı açı bükülmesi.

Boltzman olasılık dağılımına göre moleküllerin oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda şiddetli bandları birinci titreşim düzeylerinden kaynaklanan ($\nu = 0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansı denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları da bulunur. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre zayıftır. Bu titreşimlerin gözlenebilir olması daha önce ifade ettiğimiz infrared gözlenebilirlik şartı ile mümkündür. Rezonans şartı ise, aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın olduğu durumlardaki

etkileşmeler için olasıdır. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış farklı iki şiddetli band gözlenir. Bu olay Fermi rezonansı olarak adlandırılır. Moleküllerin spektrumu çekildiğinde titreşim, frekans ve kip tayininde en çok yararlanan grup frekanslarıdır. İzotopik yer değiştirmeden de yararlanılmaktadır.

2.4. Grup Frekansları

Moleküllerin titreşimsel spektrumlarını yorumlayabilmek için grup frekanslarının önemli bir yeri vardır. Infrared ve Raman spektrumları incelenirken aynı grubun bulunduğu değişik moleküllerde grubun karakteristik infrared bandının, moleküle ait geri kalan kısmı ne olursa olsun, yaklaşık olarak aynı frekansta soğurma verdikleri gözlenmiştir.

Moleküllerin temel titreşimleri aynı, genlikleri farklı ise; bu fark bazı grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmesine sebep olur [22]. Bu gruplar molekülün diğer atomuna kıyasla hafif atomlar ($-CH_3$, $C=O$) veya ağır atomlar ($\equiv C-Br$, $\equiv C-F$) içeren gruplardır.

Bağ kuvveti sabitlerinin molekülden moleküle değişmemesi sonucu grup frekansı sabit kalmaktadır. Karışık bir molekülün karakteristik grup frekanslarından oluşan infrared spektrumunun incelenmesi, infrared spektroskopisinin yapı analizinde önemli bir yöntem olduğunu ortaya koyar. Gerilme (stretching) ve bükülme (bending) hareket şekillerinde, bükülme kuvvet sabiti gerilme kuvvet sabitinden daha küçüktür. Bu nedenle gerilme titreşiminin neden olduğu frekans bölgesi bükülme titreşiminin neden olduğundan daha yüksek bölgededir.

Aynı atoma bağlı bağların aynı anda gerildiği ve büküldüğü titreşim kipleri de mümkündür. Aynı grubun bulunduğu çeşitli moleküllerde çevre düzeni farklı olduğundan dolayı grup frekanslarında da küçük değişimler söz konusudur. Tablo 2.2'de bazı grupların grup frekansları verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı grup frekansları [23].

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı	
		Aralığı (cm ⁻¹)	
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600	
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380	
-C-H gerilme (aromatik)	ν (CH)	3100-3000	
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900	
-CH ₃ gerilme	ν (CH ₃)	2962±10 ve 2872±5	
-CH ₂ gerilme	ν (CH ₂)	2926±10 ve 2853±10	
-C≡C gerilme	ν (CC)	2260-2100	
-C≡N gerilme	ν (CN)	2200-2000	
-C≡O gerilme	ν (CO)	1800-1600	
-NH ₂ bükülme	δ (NH ₂)	1600-1540	
-CH ₂ bükülme	δ (CH ₂)	1465-1450	
-CH ₃ bükülme	δ (CH ₃)	1450-1375	
C-CH ₃ bükülme	ρ_r (CH ₃)	1150-850	
-S=O gerilme	ν (SO)	1080-1000	
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050	
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	γ (CH)	650-800	

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. İskelet titreşimleri genellikle 1400-700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlenir. Grup titreşim frekansları iskelet titreşim frekanslarından daha yüksek veya daha düşük frekanslardır.

2.4.1. Grup frekanslarına etkiyen faktörler

Grup Frekanslarına etkiyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere iki kısımda incelenir [24].

2.4.1.1. Molekül içi etkiler

Titreşimsel çiftlenim (coupling), komşu bağ etkisi ve elektronik etki olmak üzere üç kısma ayrılır.

Titreşimsel Çiftlenim (Coupling): Bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim veya bir atoma bağlı iki titreşim arasında görülür. Buna örnek olarak iki atomlu C=O molekülü verilebilir. Bu molekülde gerilme titreşimi teorik olarak 1871 cm^{-1} 'de gözlenmesi gerekirken (Bu hesap CO_2 'den elde edilen kuvvet sabiti kullanılarak yapılmıştır), CO_2 molekülünün infrared spektrumuna baktığımızda 1871 cm^{-1} 'de bir pik gözlenmeyip 1340 cm^{-1} ve 2350 cm^{-1} olmak üzere iki gerilme titreşim gözlenmektedir. Bunun nedeni, CO_2 molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemeleri ve iki C=O bağı olmasıdır. Bu olaya titreşimsel çiftlenim denir.

Komşu Bağ Etkisi: Bu etkide önemli olan bağlar arasındaki kuvvet sabitidir. Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin küçülmesi, o bağın kuvvet sabitinin de küçülmesine sebep olduğundan, bağın titreşim frekansı da düşer. Buna komşu bağ etkisi denir. Bunun tersi de doğrudur. Örneğin, nitril ($\text{R}-\text{C}=\text{N}$, R: alkali radikal) bileşiklerinde R yerine halojenler geldiği zaman titreşim frekansının düştüğü görülmektedir.

Elektronik Etki: Bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkilerdir. Bunlar indüktif ve rezonans etkisi olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İndüktif etki bağın elektron yoğunluğunu artıran pozitif ve azaltan negatif etkiden oluşur. Bu etki, diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin, bir gruba olan etkisi olarak tanımlanabilir. Rezonans etkisi ise, sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilir. Bu yapılarda yalnız elektronlar hareket etmekte, çekirdek sabit kalmaktadır [25].

2.4.1.2. Molekül dışı etkiler

Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında iken alınır. Bunun nedeni madde gaz halinde iken moleküller arası uzaklık fazla olduğundan, molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekül yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki çeşittir.

Dipolar (çift kutupsal) etkilenme: Polar bir molekülün pozitif ucuyla diğer bir molekülün negatif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşmedir. Örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738 cm⁻¹, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715 cm⁻¹'de gözlenmiştir [26]. Bunun nedeni sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu halde meydana gelen kaymalar 25 cm⁻¹ civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşim olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bantlar oluşabilmektedir [26].

Hidrojen bağı ile etkilenme: Hidrojen bağından ileri gelen kaymalar, dipolar etkilerden ileri gelen kaymalardan daha büyüktür.

Bir molekülün A-H molekülü ile diğer molekülün donörü olan ve üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunan B atomu arasındaki etkileşme olarak tanımlanır. (A-H...B). A; hidrojenden daha elektronegatif bir atom ihtiva eder. Burada H...B bağı, normal kovalent bağa göre çok zayıf olduğundan infrared bölgede 300 cm⁻¹'in altında gözlenir. Buna örnek olarak karboksilli asitler verilebilir. Bunlar polar olmayan çözücüler ile derişik çözeltilerinde assosiye (dimer) moleküllerden oluşurlar. Bu dimerleşmenin nedeni iki molekül arasında iki hidrojen bağının meydana gelmesidir.

Bu tür hidrojen bağları O-H bağının titreşim dalga sayısını, 3560-3500 cm⁻¹'den 3000-2500 cm⁻¹'e yaklaşık 1000 cm⁻¹ kadar düşürür.

Hidrojen bağı sonucu aynı zamanda O–H bağının soğurma bandında da genişleme gözlemlenebilir. Hidrojen atomu etrafındaki kuvvet alanı A–H...B bağının oluşumu sonucunda değiştiğinden, A–H titreşim bantları da değişebilir. Hidrojen bağı A–H bağını da zayıflattığı için gerilme titreşim frekansı da düşer. Buna karşılık H...B bağı nedeniyle bükülme frekansı yükselir. Örneğin primer amidlerde (R–NH₂C=O) C=O gerilme titreşimleri ve NH bükülme titreşimlerinin frekansları hidrojen bağına imkan sağlayan bir ortamda çalışıldığı zaman yaklaşık 40 cm⁻¹ düşer. C=O gerilme titreşimleri çok seyreltik çözeltilerde 1690 cm⁻¹'de, parafin KBr içinde ise 1650 cm⁻¹ gözlenmektedir. Çünkü bu ortamda amid molekülleri arasında hidrojen bağı meydana gelir. Buna karşılık seyreltik çözeltilerde 1620–1590 cm⁻¹'de gözlenen N–H gerilme titreşimleri 1650–1620 cm⁻¹'e yükselebilmektedir [24].

2.5. Fourier Dönüştümlü IR Spektrometresi

Farklı periyotlu iki veya daha fazla sinüzoidal dalganın toplanmasından oluşan desene Fourier toplamı veya Fourier sentezi adı verilir. Bu işlemin terside mümkündür. Yani karmaşık bir dalga farklı periyotlu ve genlikli sinüzoidal dalgalara ayrılabilir.

FTIR spektrometrelerinde, bir dalga şekli dedektöre gelir. Dedektörün çıkışında bilgisayar, hafızasında bu spektrumları ≈ 2 sn. gibi bir süre toplar. Daha sonra bilgisayar toplanan bu bilgileri Fourier dönüşümünü uygulayarak bileşenlerine ayırır. Zaman ölçeğinden frekans ölçeğine geçirerek şiddet – frekans grafiğini çizdirir.

Fourier dönüştümlü spektrometrelerde, Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır. Işık kaynağından çıkan ışın demeti, ışın bölücü yardımı ile şiddetleri birbirine eşit ve iki demete ayrılır. Bu ışınlardan birisi sabit aynaya gider ve buradan yansır, örneğe ulaşır. Diğer ışık demeti belli bir frekans ile titreşen ve konumunu periyodik olarak birkaç mm. kadar değiştiren hareketli aynadan yansır, örnek ile etkileşir. Sonuçta örneğe ulaşmadan önce, sabit aynadan yansıyan demet sabit bir yol, hareketli aynadan yansıyan demet ise değişken bir yol almış olur.

Her iki aynadan yansıyarak örneğe ulaşan iki ışık demetinin aldıkları yollar bir birine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim oluşur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı $\lambda/2$ ise aralarında yıkıcı girişim oluşur ve dalga tamamen söner. İki ışının yol farkı λ kadar ise bu durumda yapıcı bir girişim ortaya çıkar ve dalga kuvvetlenir. Michelson interferometresinin, ışığı $2v\bar{\nu}$ frekansı ile bölen bir ışın bölücü gibi davrandığını düşünülebilir. Burada v hareketli aynanın hızı, $\bar{\nu}$ ise dalga sayısıdır. Hareketli aynanın her bir konumu için belli bir dalga sayısına sahip IR ışın, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı girişim oluşturarak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa o dalga sayılarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiri ile örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Fakat ters Fourier dönüşümü işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani soğurma spektrumu ortaya çıkar.

IR radyasyon demeti interferometreye gelir ve buraya gelen radyasyon demeti karmaşık bir girişim deseni (interferogram) oluşur. İnterferometreden çıkan ışınlar örnekte belirli dalga boylarında soğurmaya uğrayarak geçer. Sonuç interferogram elektriksel sinyal olarak dedektöre gelir ve analog – sayısal dönüştürücü tarafından sayısal bilgilerden örneğin IR spektrumu elde edilir. IR spektrumu ekranda görülebilir veya yazıcıdan alınabilir.

2.6. Raman Spektrometresi

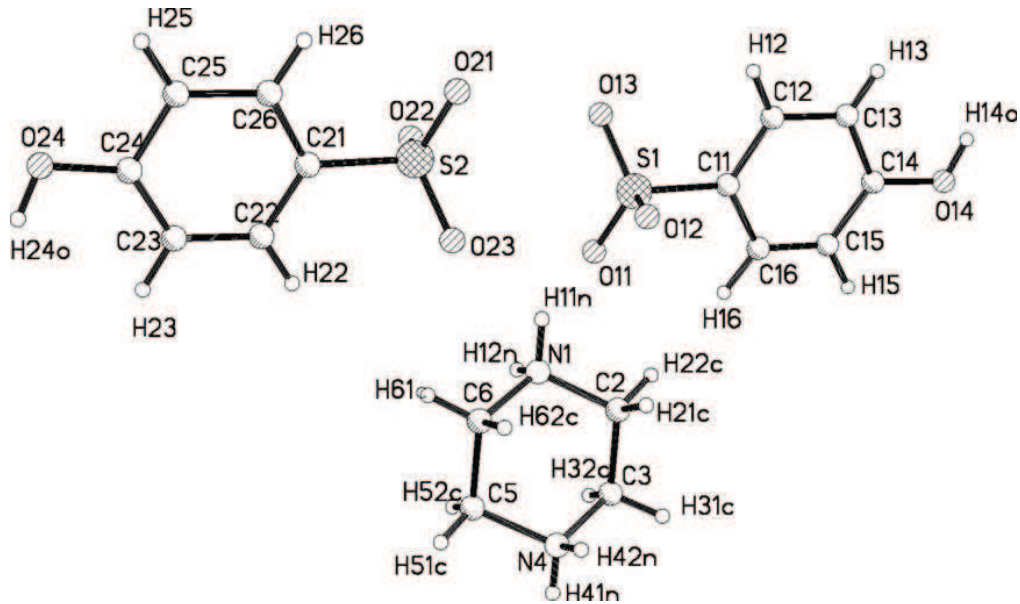
Bir numunenin GB veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 104 – 105 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez.

Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır.

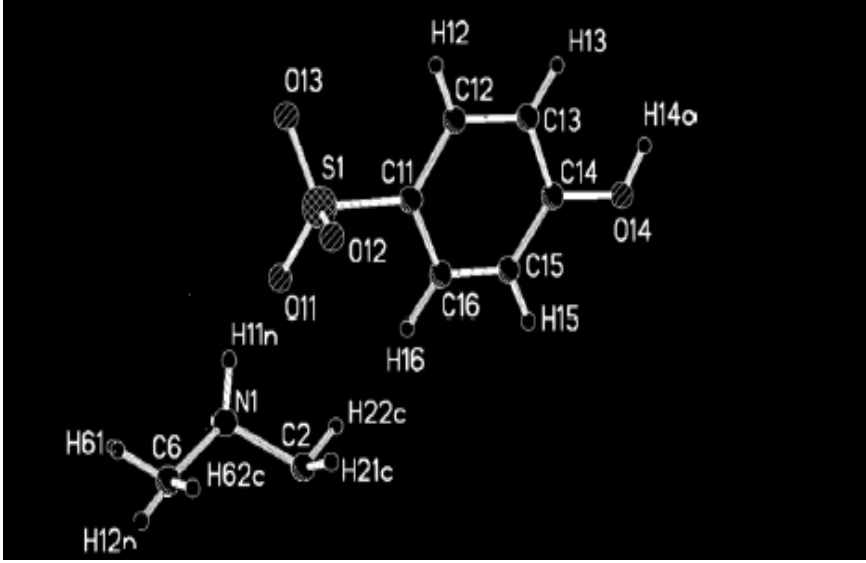
BÖLÜM 3. PİPERAZİNYUMBİS MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

3.1. Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün En Uygun Geometrileri

Bu çalışmada ele alınan Piperazinyumbis molekülü K.Marchewka ve A.Pietraszko tarafından sentezlenmiştir[36]. Bu moleküllerin sistematik olarak şekilleri Şekil 3.1a.'da verilmiştir.

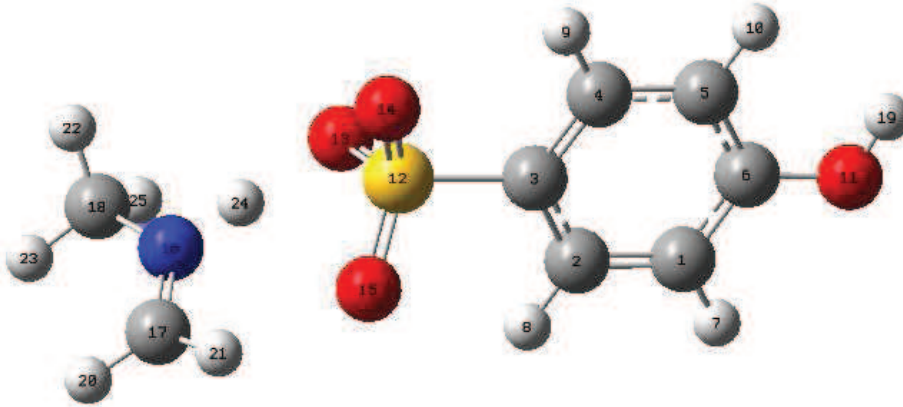


Şekil 3.1a Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün Şematik Gösterimi

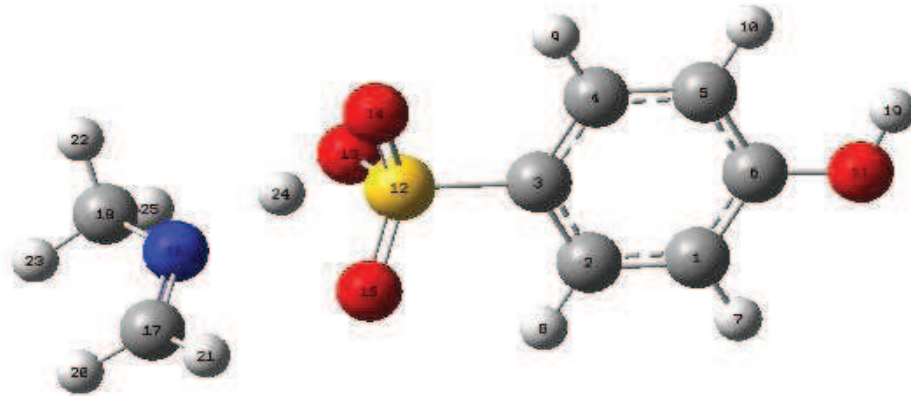


Şekil 3.1b. Piperazinyumbis (4- Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün Teorik Olarak Çalışılan Bölümünün Şematik Gösterimi

Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan bu moleküller temel alınarak, taban durumunda, HF ve B3LYP metotları ile 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak moleküllerin kararlı yapıları bulundu. Teorik olarak en uygun geometrik şekilleri Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2a. Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensülfonat) (HF/6-31++G(d,p) Modeli ile Elde Edilen Moleküler Yapısı



Şekil 3.2b. Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensulfonat) (B3LYP/6-31++G(d,p) Modeli ile Elde Edilen Moleküler Yapısı

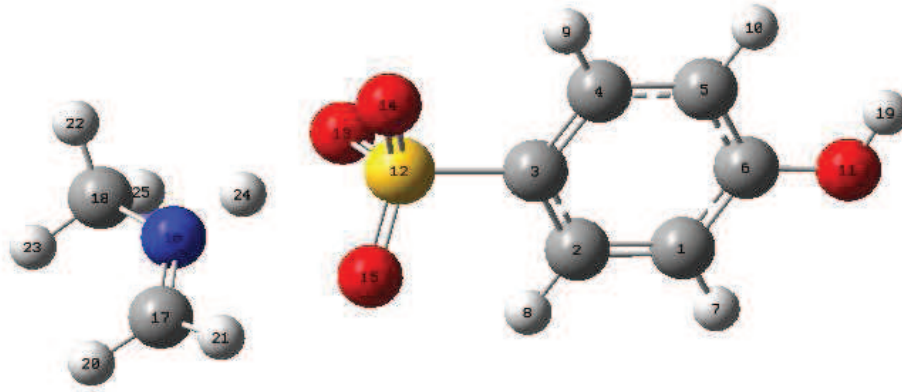
3.2.Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensulfonat) Molekülünün Yapısal Parametrelerinin Teorik Olarak Hesaplanması

Tablo 3.1. Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensulfonat)molekülünün kristal yapısı [27]

Moleküler Formül	$C_8H_{11}NO_4S$
Moleküler Ağırlık (g/mol)	217.24
Kristal Sistemi	Monoclinic
Uzay Grubu	$P2_1/c$
Hücre Parametreleri	
a(Å)	6.2534
b(Å)	6.8951
c(Å)	22.259
Hacim(Å) ³	957.8
Z	4
Dalga Boyu (Å)	0.71073

Molekülün hiç bir kısıtlama yapılmaksızın HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31++G(d,p) temel seti kullanılarak optimumlaştırılmış olan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Tablo 3.2’de listelenmiştir ve deneysel kristal geometrileri ile karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HF modelindekinden 0,015 Å kadar daha büyük olduğu görüldü.

Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar (merkez karbon atomları (C2-C3) arası bağ uzunluğu hariç). C2-C3 bağ uzunlukları B3LYP’de 0,005 Å kadar daha küçüktür. B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halkalar üzerinde bulunan π -elektronları etkileşimi nedeni ile C2-C3 merkez karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa hesaplar [28]. Tablodaki değerlere bakıldığında genel olarak B3LYP metodu ile



Tablo 3.2. Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensulfonat)atom numaralarına uygun olarak bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	DENEYSEL[27]	B3LYP	HF
S(12)-O(15)	1,4415	1,4749	1,4858
S(12)-O(13)	1,4539	1,6031	1,4599
S(12)-O(13)	1,4553	1,4645	1,4384
S(12)-C(3)	1,7591	1,7855	1,7707
C(3)-C(4)	1,3861	1,3951	1,3826
C(3)-C(2)	1,3891	1,3988	1,3897
O(11)-C(6)	1,3561	1,3659	1,3501
O(11)-H(19)	0,9431	0,9665	0,87
C(4)-C(5)	1,3807	1,3943	1,3826
C(4)-H(9)	0,936	1,0843	1,0734
C(6)-C(5)	1,3901	1,4003	1,3861
C(2)-H(8)	1	1,0845	1,0739
C(1)-C(6)	1,3823	1,4014	1,3905
C(5)-H(10)	1	1,0874	1,077

Tablo 3.2. (Devam) Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensülfonat)atom numaralarına uygun olarak bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları (Å)	DENEYSEL[27]	B3LYP	HF
N(16)-C(17)	1,4818	1,2715	1,2567
N(16)-C(18)	1,4923	1,4563	1,4547
C(17)-H(21)	0,937	1,0893	1,0779
C(17)-H(20)	0,942	1,0966	1,0774
C(18)-H(22)	0,953	1,098	1,0814
C(18)-H(23)	0,96	1,0946	1,0812
C(18)-H(25)	0,960	1,0946	1,0813

Tablo 3.3. Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensülfonat) atom numaralarına uygun olarak bağ açıları.

Bağ Açılı(°)	DENEYSEL[27]	B3LYP	HF
O(15)-S(12)-O(13)	108,72	108,05	112,89
O(15)-S(12)-O(14)	115,62	119,25	114,46
O(13)-S(12)-O(14)	112,61	109,61	109,92
O(15)-S(12)-C(3)	106,71	109	106,15
O(13)-S(12)-C(3)	105,66	101,17	106,74
O(14)-S(12)-C(3)	106,84	108,22	106,09
C(4)-C(3)-C(2)	119,81	120,89	119,67
C(4)-C(3)-S(12)	119,74	119,32	119,93
C(2)-C(3)-S(12)	120,43	119,77	120,15
C(1)-C(2)-C(3)	120,42	119,69	120,55
C(1)-C(2)-H(8)	119,89	120,4	120
C(3)-C(2)-H(8)	119,66	119,89	119,4
C(2)-C(1)-C(6)	119,54	119,67	119,83
C(2)-C(1)-H(7)	121,29	121,21	121
C(6)-C(1)-H(7)	119,15	119,1	119,2
C(6)-O(11)-H(19)	11,37	110,26	110,3
C(5)-C(4)-C(3)	120,14	119,46	119,7
C(5)-C(4)-H(9)	120,3	120,72	121,9
C(3)-C(4)-H(9)	119,54	119,8	118,4

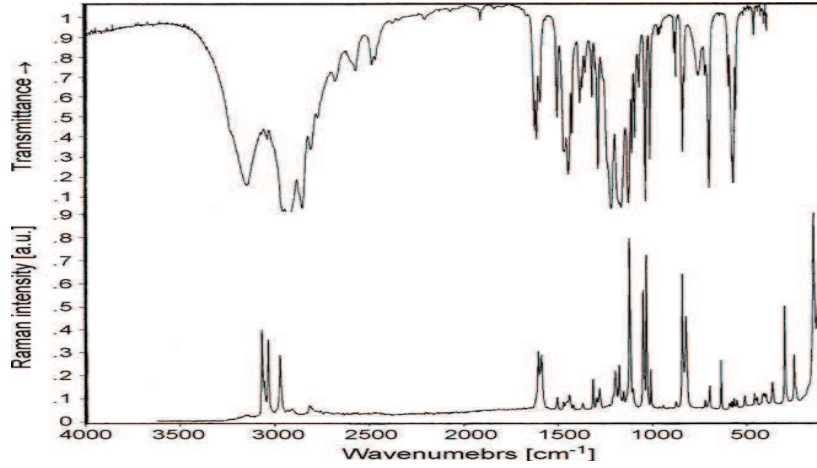
Tablo 3.3. (Devam) Piperazinyumbis (4-hidroksibenzensülfonat) atom numaralarına uygun olarak bağ açıları.

Bağ Açıları(°)	DENEYSEL[27]	B3LYP	HF
O(11)-C(6)-C(1)	117,33	117,04	122,6
O(11)-C(6)-C(5)	122,36	122,52	117,67
C(1)-C(6)-C(5)	120,29	120,43	119,73
C(4)-C(5)-C(6)	119,75	119,84	120,51
C(4)-C(5)-H(10)	119,94	119,94	121,3
C(6)-C(5)-H(10)	120,29	120,21	118,1
O(15)-S(12)-C(3)-C(4)	-146,14	-151,25	-145,93
O(13)-S(12)-C(3)-C(4)	98,24	95,03	91,92
O(14)-S(12)-C(3)-C(4)	-21,89	-20,13	-25,28
O(15)-S(12)-C(3)-C(2)	35,22	29,02	39,84
O(13)-S(12)-C(3)-C(2)	-80,38	-84,68	-82,31
O(14)-S(12)-C(3)-C(2)	159,47	160,14	160,5
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-0,35	-0,22	-1,17
S(12)-C(3)-C(2)-C(1)	178,28	179,49	173,08
C(3)-C(2)-C(1)-C(6)	0,95	0,94	0,94
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0,35	0,31	0,5

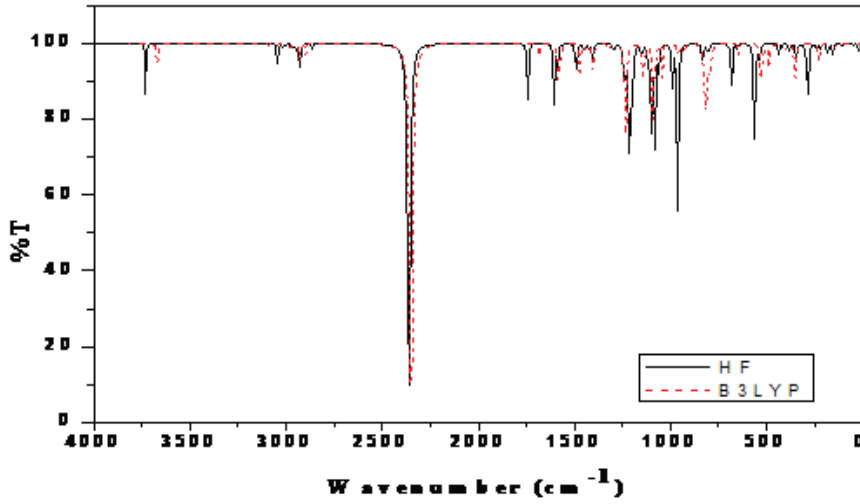
3.3. Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün Infrared Spektrumları ve Raman Spektrumları

Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün titreşim spektrumları daha önce deneysel olarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ orta IR ve Ramanda araştırılmıştır. Bununla beraber bu moleküller için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel sonuçlar ile karşılaştırma yapmak için, teorik olarak aynı bölgede HF ve B3LYP metotları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir. Moleküllerin titreşim frekans ve kiplerinin hesaplanması için kuantum mekaniksel hesaplamaları kullandık; çünkü kuantum mekanik hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar kullanılarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Şekil 3.3. Piperazinyumbis

(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün teorik (HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) modellerinde) ve deneysel (FT-IR), (FT-Raman) [27] IR ve Raman spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.3a. Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün Deneysel FT-IR[27], Spektrumları



Şekil 3.3b. Piperazinyumbis (4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün HF 6-31G++(d,p) ve B3LYP 6-31 G++(d,p) Teorik Olarak FT-IR Spektrumları

3.4. Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

Serbest haldeki Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülü 25 atomludur ve koordinat eksenleri boyunca öteleme ve dönme hareketleri çıkarıldığında $3N-6$ yani 69 tane temel titreşim elde edilecektir. X-ışınları ve grup teorisi yardımıyla bu titreşimlerin hangi simetri türlerinde olduğu ve hangilerinin IR spektrometresinde hangilerinin Raman spektrometresinde gözleneceği bulunabilir.

Bu çalışmada, isimleri ve formülleri Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerin frekansları işaretlendi ve işaretlenen bantlar [27] numaralı referans dikkate alınarak hassas bir şekilde incelenerek tablo haline getirildi (Tablo 4.3). Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü $6-31++G(d,p)$ seti için HF metodunda 0.8926, B3LYP metodunda 0.96 uyum faktörleri ile ölçeklendirildi [29]. Deneysel yolla elde edilen sonuçlar ile teorik olarak ($6-31++G(d,p)$ setinde HF ve B3LYP yöntemlerinde) elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. Bu konularda literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür.

Elde edilen sonuçlar (teorik ve deneysel) karşılaştırıldığında literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi [27]. Deneysel yolla bulunan sonuçlar ile teorik olarak elde edilen sonuçlar arasında çok küçük $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) farkları olduğu görüldü. Bununla birlikte sebebi şöyle açıklanabilir: moleküllerin deneysel olarak elde edilen IR spektrumları, numune sıvı halde iken spektrometrenin görebildiği tüm IR etkileşmelerinin spektrumudur; fakat teorik dalga sayıları ise tamamen kuantum mekaniksel yaklaşımla yapılan temel setler kullanılarak elde edildi. Bu setlerin getirdiği kısıtlamalardan dolayı deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasında kaymalar gerçekleşti.

Hesaplanan düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere birçok moda karşılık gelen hareketlerin işaretlenmesi Gauss-View moleküler görüntüleme programı [30] kullanılarak yapılmıştır. B3LYP/ $6-31++G(d,p)$ metoduyla hesaplanan C-C gerilme modunun $1622-1600 \text{ cm}^{-1}$ değerleri deneysel olarak gözlenen $1638-1624 \text{ cm}^{-1}$

değerlerine oldukça yakındır. Sonuç olarak, Tablo 4,3'den kolayca görülebildiği gibi, B3LYP metoduyla hesaplanan değerler HF metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. HF ve B3LYP ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Tablo 3.4. Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzen-sülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm ⁻¹)	FT-Raman(cm ⁻¹)	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
3741	3670	–	–	O-H gerilme
–	-	3232	–	N-H...O gerilme
–	-	3145	3146	N-H...O gerilme
–	3096	–	–	C-H gerilme
–	3095	–	–	C-H gerilme
–	3083	–	–	C-H gerilme
–	–	3066	3067	C-H gerilme
3051	–	–	–	CH ₂ asimetric gerilme
3030	3049	3042	3054	C-H gerilme
–	–	3038	3032	C-H gerilme
3026	–	–	–	C-H gerilme
3009	–	–	–	C-H gerilme
–	2991	3002	2992	CH ₂ gerilme
–	2980	2982	2971	CH ₂ gerilme
2977	–	–	–	C-H gerilme
2959	–	–	–	CH ₂ asimetric gerilme
2955	–	–	–	C-H gerilme
2939	2932	–	–	CH ₂ gerilme
2875	2898	–	–	CH ₃ gerilme

Tablo 3.4. (Devamı) Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm ⁻¹)	FT-Raman(cm ⁻¹)	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
2875	2898	–	–	CH ₃ gerilme
–	–	2770	–	N-H...O gerilme
2369	2350	–	–	N-H gerilme
–	–	2199	–	Benzene finger
–	–	2061	–	Benzene finger
–	–	1903	–	Benzene finger
1750	–	–	–	N-H sallanma
–	1679	–	–	N-C gerilme
–	–	1658	–	NH ₂ def
–	–	1618	–	NH ₂ def
1607	–	1607	1602	C-C gerilme
1590	1584	1593	–	C-C gerilme
–	1571	–	–	C-C gerilme
1560	–	–	–	N-H sallanma
1494	1473	–	–	C-H sallanma
–	–	–	1469	CH ₂ makaslama
–	–	–	1460	CH ₂ makaslama
1451	1450	–	1450	CH ₂ makaslama
–	–	1440	1439	Halka gerilmesi
1431	1423	–	–	CH ₂ makaslama
–	1422	–	–	CH ₂ makaslama
–	–	1420	1418	Halka gerilmesi
1415	–	–	–	CH ₂ makaslama

Tablo 3.4. (Devamı) Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm ⁻¹)	FT-Raman(cm ⁻¹)	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
1412	–	–	–	CH ₃ makaslama
1409	–	–	–	Halka gerilmesi
–	1405	1404	–	CH ₂ kıvrırma
–	1402	–	–	N-H sallanma
–	1386	–	–	CH ₃ makaslama
–	–	1365	1367	CH ₃ kıvrırma
–	–	1349	–	CNH bend
–	1321	1321	–	Benzen halka gerilmesi
–	–	1313	1312	NCH def
1299	–	–	–	C-H sallanma
–	–	1296	1293	Benzen halka gerilmesi
–	1278	1282	1278	CH deformasyon
1246	1243	–	–	C-H sallanma
1237	1230	1234	–	CCH bend
1221	–	–	–	N-H sallanma
–	1220	–	–	SO ₃ asimetrik gerilme
1214	–	1214	–	SO ₃ asimetrik gerilme
1202	–	–	–	O-H gerilme
–	–	1172	1174	SO ₃ asimetrik gerilme
–	–	1162	–	N-H...O in plane bend
1153	–	–	–	CH ₂ dalgalanma
1149	1148	–	–	C-H sallanma
–	1141	–	–	C-H sallanma

Tablo 3.4. (Devamı) Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm ⁻¹)	FT-Raman(cm ⁻¹)	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
1120	–	–	–	CH ₂ dalgalanma
1118	–	1119	1117	SO ₃ asimetrik gerilme
1100	–	1103	1101	NH ₂ sallanma,CH ₂ dalgalanma
–	1102	–	–	O-H sallanma
–	1092	–	–	CH ₂ dalgalanma
1081	1081	1087	–	CH ₂ dalgalanma
–	1079	–	–	C-H sallanma
1065	–	–	–	CH ₂ dalgalanma
1061	1051	–	–	C-H sallanma
–	–	–	1046	SO ₃ asimetrik gerilme
–	–	–	–	CH ₂ dalgalanma
–	–	1033	1029	SO ₃ asimetrik gerilme
–	–	1007	1007	CH ₂ dalgalanma
991	–	–	–	C-H sallanma
986	984	–	–	C-H sallanma
965	–	–	–	N-H...O bend
963	–	962	962	N-H...O bend
–	961	–	–	Halka deformasyon
–	–	953	–	N-H...O bend
–	941	943	942	N-H...O bend
–	932	–	–	C-H sallanma
918	920	–	–	N-C gerilme

Tablo 3.4. (Devamı) Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzen-sülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm ⁻¹)	FT-Raman(cm ⁻¹)	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
835	–	835	839	Halka deformasyon
–	–	825	820	C-N gerilme
816	820	–	–	C-H sallanma
807	809	–	–	Halka deformasyon
–	796	–	–	C-H sallanma
–	786	–	–	Halka deformasyon
–	–	716	719	C-S gerilme
–	–	–	–	Halka deformasyon
–	–	695	696	CCO deformasyon
–	–	591	590	SO ₃ asimetric deformasyon
685	–	–	–	Halka deformasyon
–	681	–	–	C-H sallanma
651	677	–	–	C-H sallanma
	641	–	–	CH ₂ dalgalanma
622	620	–	–	Halka deformasyon
–	–	575	579	Halka bend
–	–	567	567	SO ₃ asimetric deformasyon
560	–	–	–	Halka deformasyon
538	533	–	–	Halka deformasyon
–	519	–	509	SO ₃ asimetric deformasyon
495	–	–	–	SO ₃ asimetric deformasyon
–	489	–	–	C-H sallanma

Tablo 3.4. (Devamı) Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) moleküllerinin frekanslarının teorik ve deneysel [27] olarak işaretlenmesi

HF	B3LYP	FT-IR (cm^{-1})	FT-Raman(cm^{-1})	Titreşim Modlarının Belirlenmesi
–	476	–	–	N-C sallanma
–	458	455	458	SO ₃ asimetrik deformasyon
–	–	–	452	SO ₃ asimetrik deformasyon
439	–	–	444	SO ₃ asimetrik deformasyon
421	–	–	–	N-C sallanma
410	405	399	396	SO ₃ sallanma

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün en olası şekli, GaussWiew yardımı ile üç boyutlu olarak çizildi [30].Çizilen bu yapıların geometrik parametreleri Gaussian 03W [31] paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak girildi. Daha sonra bu parametreler 6-31G++(d,p) baz setinde; HF ve bir DFT metodu olan HF (Becke Three Parameter melez fonksiyoneli ile bölgesel ve bölgesel olmayan terimler ihtiva eden Lee, Yang, ve Parr korelasyon fonksiyoneli) yöntemleri kullanılarak optimize edildi. Optimize edilmiş geometrik yapısına ait bağ uzunlukları ve bağ açıları için deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasında genel olarak uyumlu sonuç elde edilmiştir. En uyumlu teorik sonucu bağ uzunlukları ve bağ açıları bakımından HF metodu ile elde edilmiştir. Teorik hesaplamada molekül gaz fazında ve tek başına izole edilmiş olarak ele alınmaktadır; fakat kristal yapıda moleküller üç boyutla düzenli olarak dizilmiş olduklarından birbirleriyle etkileşebilmekte; molekül içi ve moleküller arası kontaklar söz konusu olabilmektedir. Optimize edilen molekülün yapısı titreşim frekansları deneysel değerler ile uyumlu hale getirilebilmek için ölçekleme faktörleriyle çarpılıp düzeltildi ve böylece uygun IR spektrumu elde edildi. Elde edilen bu spektrumlar yardımıyla deneysel sonuçlarla karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda HF ve B3LYP metotları ile yapılan frekans hesaplamalarının deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir; ancak DFT teorisi ile elde edilen sonuçların (Tablo 3.3'e bakınız.), HF teorisiyle elde edilen sonuçlara (Tablo 3.3'e bakınız) göre deneysel değerlerden olan sapma miktarının daha az olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi; Hartree ve Fock tarafından verilen SCF metodunun anlık elektron-elektron etkileşmelerini gözardı etmesidir. Bu sebeple Hartree-Fock SCF teorisi anlık elektron-elektron etkileşmelerinin çok önemli olduğu durumlarda yetersiz kalmaktadır. DFT metotları daha etkilidir çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir.DFT metotlarının sonuçları deneysel sonuçlara Hartree-Fock sonuçlarından daha yakındır; ancak yaptığımız çalışmalarda gördük ki; DFT teori düzeyi ya da HF

teori düzeyi ile hesaplanan teorik frekanslar, deneysel değerlerden büyüktür. Bu durum moleküllerin yapılarına ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişebilir. Sonuçların bu şekilde çıkmasının nedeni, kullanılan programların molekülün harmonik titreştiğini varsaymasıdır ki aslında moleküller anharmonik olarak titreşmektedir. Anharmonikliğin ihmali ve bazı setlerin yetersizliği, hesaplanan dalga sayılarının deneysel değerlerden daha yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak Piperazinyumbis(4-Hidroksibenzensülfonat) molekülünün geometrik parametreleri, titreşim frekansları belirlendi. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Tabloların incelenmesiyle teorik ve deneysel sonuçların hata sınırları içinde uyumlu oldukları görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] HOLTJE, H. D. , SIPPLE, W. , ROGNAN, D. , FOLKERS, G. ,
“Molecular Modelling”, 2nd ed. , *Wiley*, 18-78 (2003).
- [2] BAHAT, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
- [3] JENSEN, F. , “Introduction to computational chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd.*, 26-38 (1999).
- [4] POPLE, J. A. , KRISHMAN, R. , SCHLEGEL, H. B. , BINKLEY, J. S. ,
“Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories” , *Int. J. Quantum Chem. Symp.* ,13, 225-233 (1979).
- [5] PULAY, P. , “Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry-II”, Ed. By K. P. Lawley, *John Wiley & Sons Ltd.* , New York, 43-78 (1987).
- [6] HOHENBERG, P. , KOHN, W. , “Inhomogeneous electron gas”,
Phys. Rev. ,136(3B), 864-875 (1964).
- [7] KOHN, W. , SHAM, L. J. , “Self consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev. A*, 140, 1133-1138 (1965).
- [8] BECKE, A. D. , “Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour”, *Physical Rev. A*, 38, 3098-3112(1988).
- [9] HEHRE, W. J. , RADOM L. , SCHLEYER P. V., POPLE J. A., “Ab initio molecular orbital theory”, *John Wiley & Sons, Ltd.* , New York, 52 (1986).
- [10] VOSKO, S. H. , WILK, L. , NUSAIR, M. , “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations, a critical analysis”, *Can. J. Phys.* , 58, 1200-1211 (1980).
- [11] LEE, C. , YANG, W. , PARR, R. G. , “Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density”,
Physical Rev. B. , 37,785-794 (1988).

- [12] MIEHLICH, B. , SAVIN, A. , STOLL, H., PRESUSS, H. , “Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr”, *Chem. Phys.Lett.* , 157(3), 200-2007 (1989).
- [13] BECKE, A. D. , “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.* , 98, 5648-5660 (1993).
- [14] GÜNDÜZ, T. “İnstrümental Analiz”, Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti., 749-769, (2002).
- [15] GANS, P., “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, 18-59, (1971).
- [16] BRANSDEN, B., H., JOACHEIN, C., J., “Physics of Atoms Molecules”, Longman, 505, 386-387, (1983).
- [17] BANWELL, C., N., “Fundamentals of Molecular Spektroskopy”, Mc Graw-Hill Berkshire, 16,11, 72, 124-128 (1983).
- [18] COTTON, F. A. , “Chemical Applications of Group Theory”, Wiley-Interscience, 18, 297-332 (1970).
- [19] ATKINS, P. W., FRIEDMAN, R., S., 1997, “Molecular Quantum Mechanics”, Third Edition, Oxford University Press, 335, (1997).
- [20] MOREHOUSE, R. L. , AYTAÇ, K., ÜLKÜ, D., “Unit Cell Dimensions of Hoffman Pridine Complexes”, *Zeit. Kristallagr.*, 11(2), 145-157, (1977).
- [21] GANS, P., “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, 18-59, (1971).
- [22] HERZBERG, G ., “Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”, VRN Company, 35, 190-241, (1945).
- [23] RAO, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, Academic Press Inc., 50-85, (1963).
- [24] COLTHUP, N ., B. , DALY L. , H. , WIBERLEY S., E., “Introduction to Infrared and Raman”, Academic Press Inc., (1964).
- [25] DAVIES, M., “Infrared Spectroscopy and Molecular Structure”, Elsevier, (1963).
- [26] ALBERT, N. , L. , KEISER W., E. and SZAYMANSKI H. A., “IR theory and practica of infrared spectroscopy”, Second edition, Plenum press, (1970).
- [27] MARCHEWKA, M.K., PIETRASKO, A., “Crystal structure and vibrational spectra of piperaziniumbis(4-hydroxybenzenesulphonete) molecular-ionic crystal” , *Spectrochimica Acta Part A*, 312-318, (2008).

- [28] LEE, S.Y., "Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the lowest Triplet States. Density Functional Theory Study", Bull. Korean chem. Soc., 19(1), 93-98, (1998).
- [29] DİNÇER, M. , AVCID, D. , ŞEKERCİ, M ., and Atalay, Y., "Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 5-(2-Hydroxyphenyl)-4-(p-tolyl)-2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thione by DFT and ab initio HF calculations", J. Mol. Model., 14, 823–832, (2008).
- [30] FORESHMAN, B., J., "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Second Edition, Gaussian Inc., 261, (1996).
- [31] FRISCH, M., J., TRUCKS, G., W., SCHLEGEL, H., B., SCUSERIA, G. E. , ROBB, M.A ., CHESEEMAN, J. R. , MONTGOMERY, J. A. , JR VREVEN, T., KUDIN, K.N. , BURANT, J. , MILLIAM, J., M., IYENGAR, S. , TOMASI, J., BARONE, V. , MENNUCCI, B. , COSSI, M. , SCALMANI, G. , REGA, N., PETERSSON, G. , NAKATSUJI, H. , HADA, M. , EHARA M. , TOTOTA, K., At All., "Gaussian 03W" (Revision B.04), Gaussian Inc., (2003).

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Düzce'de doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Düzce'de tamamladı.2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı.2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl içinde SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğretimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğretimini sürdürmektedir.