

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MELAMİN PHTHALATE MOLEKÜLÜNÜN OPTİK,
GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgü ALTINDAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. YUSUF ATALAY

Haziran 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


MELAMİN PHTHALATE MOLEKÜLÜNÜN OPTİK,
GEOMETRİK, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜ ALTINDAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 09 / 06 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı


Yrd.Doç.Dr.Erdoğan TARCAN
Üye


Yrd.Doç.Dr. Leyla ÖZDEMİR
Üye

TEŞEKKÜR

Lisans üstü eğitimimde danışmanlığımı üstlenen, tez konusunun belirlenmesinden tamamlanmasına kadar geçen sürede ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY 'a teşekkürü borç bilirim.

Lisans üstü ders dönemi süresince engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim fizik bölümünün tüm öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bugüne kadar maddi ve manevi her konuda bana destek veren ve dayanağım olan çok değerli aileme ve eşime çok teşekkür ederim.

Özğü ALTINDAĞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Temel Bilgiler.....	2
1.2. Kırılma İndisi.....	5
1.3. Sönüm Sabiti.....	6
1.4. Maddelerin Işığı Soğurması.....	9
1.4. Yansıma.....	10
1.5. Hagen – Ruben İlişkisi.....	12
1.6. Atomların Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi.....	13
1.7. Sönümsüz Serbest Elektronlar.....	15
1.8. Söndürmeli Serbest Elektronlar.....	18
1.9. Drude Denkleminin Tartışılması.....	21
1.9.1. Soğurma.....	21
1.9.2. Polarizasyon.....	22

BÖLÜM 2.

MOLEKÜLLER HAKKINDA TEMEL BİLGİ.....	23
2.1. Moleküler Teori.....	23
2.2. Born – Oppenheimer Yaklaşımı.....	23
2.3. Varyasyon İlkesi.....	27
2.4. Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu.....	27
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı.....	29

BÖLÜM 3.

MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEMEL HESAPLAMALAR.....	31
3.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi.....	31
3.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	32
3.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	33
3.4. Temel Setler ve 6.31 G* Temel Seti.....	35
3.5. Geometrik Optimumlaştırma.....	39

BÖLÜM 4

KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİ İLE MOLEKÜLLERİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ.....	43
4.1. Klasik Teori.....	44
4.2. Kuantum Mekaniksel Enerji.....	45
4.3. Moleküler Simetrisi, IR ve Raman Aktiflik.....	45
4.4. Katıların Titreşim Spektrumu.....	47
4.5. Titreşim Uyarılması.....	48
4.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi.....	51
4.6.1. Gerilme titreşimi.....	51
4.6.2. Açık bükülme titreşimleri.....	51
4.6.2.1. Makaslama.....	52
4.6.2.2. Sallama.....	52

4.6.2.3. Dalgalanma.....	52	
4.6.2.4. Kıvrırma.....	52	
4.6.3. Burulma titreşimi.....	52	
4.6.4. Düzlem dışı açı bükülmesi.....	52	
BÖLÜM 5.		
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....		53
5.1. Melamin Pthalate Molekülünün Optik İncelenmesi.....	53	
5.1.1. Filmin titreşim analizi.....	53	
5.1.2. İnce filmin optik sabitleri.....	53	
5.2. Melamin Pthalate Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi.....	56	
5.3. Melamin Pthalate Molekülünün Geometrik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi.....	57	
KAYNAKLAR.....	73	
ÖZGEÇMİŞ.....	76	

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
$\eta = h/2\pi$: Planck sabitinin π sayısının 2 katına oranı
ν	: Titreşim frekansı
ω_e	: Titreşim kuantum sayısı
μ	: İndirgenmiş kütle
$\bar{\nu}$: Dalga sayısı
e	: Elektron yükü
T_N	: Çekirdekler için kinetik enerji işlemcisi
T_E	: Elektronların kinetik enerji işlemcisi
n	: Kırılma indisi
c	: Işığın boşluktaki hızı
H	: Hamiltoniyen
ε	: Elektrik sabiti
ψ	: Dalga fonksiyonu
σ	: Öziletkenlik sabiti
λ	: Dalga boyu
J	: Açısal momentum işlemcisi
M_A ve M_B	: A ve B çekirdeklerinin kütleleri
$Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$: Küresel harmonikler
q	: Elektrik yükü
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
P	:	Polarizasyon
\vec{x}_i	:	i elektronun spin koordinatları ve uzay grubu
HF	:	Hartree-Fock metodu
ω	:	Açısal frekans
ω_p	:	Plazma sabiti
w	:	İçe girme derinliği
N_f	:	Serbest elektronların dipol momentlerinin toplamı
K	:	Kayma sabiti
$\epsilon\epsilon$:	Sürtünme kuvveti
V_1	:	Plazma frekansı
δ	:	Yoğunluk
γ	:	Söndürme frekansı
j	:	Akım yoğunluğu
ξ	:	Orbital üsteli
N	:	Toplam taşıyıcı
x_c, y_c, z_c	:	\vec{r}_c 'deki Gaussian merkezinin kartezyen koordinatları
k	:	Sönüm sabiti
R	:	Yansıma sabiti
m^*	:	Etkili toplam yük
$\epsilon \quad \epsilon_s$:	Yükse durgun dielektrik sabitleri
LCAO	:	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
B3LYP	:	LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
6-31G(d)	:	Temel set
1 Hartree	:	Hartree enerji birimi = 27,192 eV
Gaussian 98	:	Gaussian 98 paket programı
DFT	:	Yoğunluk fonksiyon teorisi
π	:	Pi sayısı

N_0	:	Avagadro sayısı
F_{ij}^{teo}	:	Teorik olarak hesaplanmış kuvvet sabiti
V_{XC}	:	Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli
E_{XC}	:	Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
E_{karma}^{XC}	:	Karma değiş tokuş korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	:	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	:	B3LYP enerjisi
$\langle g $:	Gradyent vektörü
$E_s(R)$:	Molekülün bağ düzeyi için elektronik enerjisi
τ	:	Burulma titreşimi (torsion)
γ	:	Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)
IR	:	Infrared
μ	:	Molekülün elektriksel dipol momenti
α	:	Kutuplanabilirlik tensörü
ν	:	Gerilme titreşimi (stretching)
δ	:	Açı Bükülme titreşimleri (bending)
δ_s	:	Makaslama (scissoring)
ρ_r	:	Sallama (rocking)
ω	:	Dalgalanma (wagging)
t	:	Kıvrırma (twisting)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	3
Şekil 1.2.	Metallerin yansımaya bağlı frekans grafiği.....	14
Şekil 2.1.	İki atomlu moleküllerin koordinat sistemi.....	24
Şekil 3.1.	İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	40
Şekil 3.2.	İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri.....	41
Şekil 5.1.	Melaminyum pthalate molekülünün teorik olarak geometrik yapısı.....	63
Şekil 5.2.	Melaminyum pthalate molekülünün deneysel geometrik yapısı.....	63
Şekil 5.3.	Molekülün bağ uzunluğunun HF metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği.....	64
Şekil 5.4.	Molekülün bağ uzunluğunun B3LYP metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği.....	64
Şekil 5.5.	Molekülün bağ açılarının HF metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği.....	65
Şekil 5.6.	Molekülün bağ açılarının B3LYP metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği.....	65
Şekil 5.7.	Teorik olarak elde edilen geçirgenliğe karşı dalga sayısı değişim grafiği.....	66
Şekil 5.8.	Teorik olarak elde edilen yansımaya karşı dalga sayısı değişim grafiği.....	67
Şekil 5.9.	Teorik olarak elde edilen kırılma indisine karşı dalga sayısı grafiği.....	68
Şekil 5.10.	Teorik olarak elde edilen sönüm katsayısına karşı dalga sayısı grafiği.....	69

Şekil 5.11a.	Teorik olarak elde ettiğimiz dielektrik sabitinin reel bölümüne karşı dalga sayısı grafiği.....	70
Şekil 5.11b.	Teorik olarak elde edilen dielektrik sabitinin imajineri bölümüne karşı dalga sayısı grafiği.....	71
Şekil 5.12.	Teorik olarak elde ettiğimiz dielektrik kayıp faktörüne karşı dalga sayısı grafiği.....	72

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri	1
Tablo1.2.	Bazı matelyaller için sönüm sabiti (k) ve karakteristik soğurma sabiti.....	8
Tablo 1.3.	Bazı metallerin optik sabitleri.....	10
Tablo 1.4.	Bazı metaller için dayanıklılık, iletkenlik ve sönüm frekansları	21
Tablo 3.1.	Hidrojen, karbon ve azot atomları için 6-31 G* temel fonksiyonunun sabitleri.....	38
Tablo 5.1.	Melaminyum pthalate molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	60
Tablo 5.2	Melaminyum pthalate molekülünün deneysel ve teorik titreşim spektrumlarının karşılaştırılması.....	61

ÖZET

Anahtar kelimeler: Melaminyum phthalate, IR apektrumu, HF;DFT hesaplamaları, kristal yapı, titreşimsel ayrılmalar

Moleküler geometri, normal durum frekansları ve temel durumda melaminyum phthalate'nin ($C_3H_7N_6^+.C_8H_5O_4^-$) uygun titreşim tanımlamaları ve normal mod frekansları, 6-31G(d) temel seti kullanılarak HF ve B3LYP metotlarıyla hesaplandı. Seçilen bazı band uzunlukları ve band açıları deneysel X-ray verileriyle karşılaştırıldı. Melamin phthalate'ın HF ve B3LYP metotlarıyla hesaplanan titreşim spektrumları, uygun titreşim gerilmeleri ile titreşim dalga numaraları tekrar düzenlendi. Kullanılan bileşik ($C_3H_7N_6^+.C_8H_5O_4^-$) için, 4000-100 cm^{-1} bölgesinde teorik ve deneysel tüm sonuçlar elde edildi.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE SPECTROSKOPIC, OPTIC AND GEOMETRIC PROPERTIES OF MELAMINE PTHALATE MOLECUL

SUMMARY

Keywords: Melaminium phthalate; IR spectra; HF; DFT calculations; Crystal structure; Vibrational assignment

The molecular geometry, the normal mode frequencies and corresponding vibrational assignment of melaminium phthalate ($C_3H_7N_6^+.C_8H_5O_4^-$) in the ground state were performed by HF and B3LYP methods using the 6-31G(d) basis set. The optimized bond length numbers and bond angles are in good agreement with the X-ray data. The vibrational spectra of melaminium phthalate which is calculated by HF and B3LYP methods, reproduces vibrational wave numbers with an accuracy which allows reliable vibrational assignments. The title compound has been studied in the $4000-100\text{ cm}^{-1}$ 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 iç yapısının çözümlenmesinde kullanılır.

Elektromanyetik spektrum bölgesi Tablo 1.1'de 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 - 1	Moleküler Dönme Titreşim
Görünür – Mor ötesi	1 – 30 nm	Elektronik geçişler (Dış e)
X ışınları	10 nm – 30 pm	Elektronik geçişler(İçe)
Gama (γ) ışınları	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 bilgi sahibi oluruz.

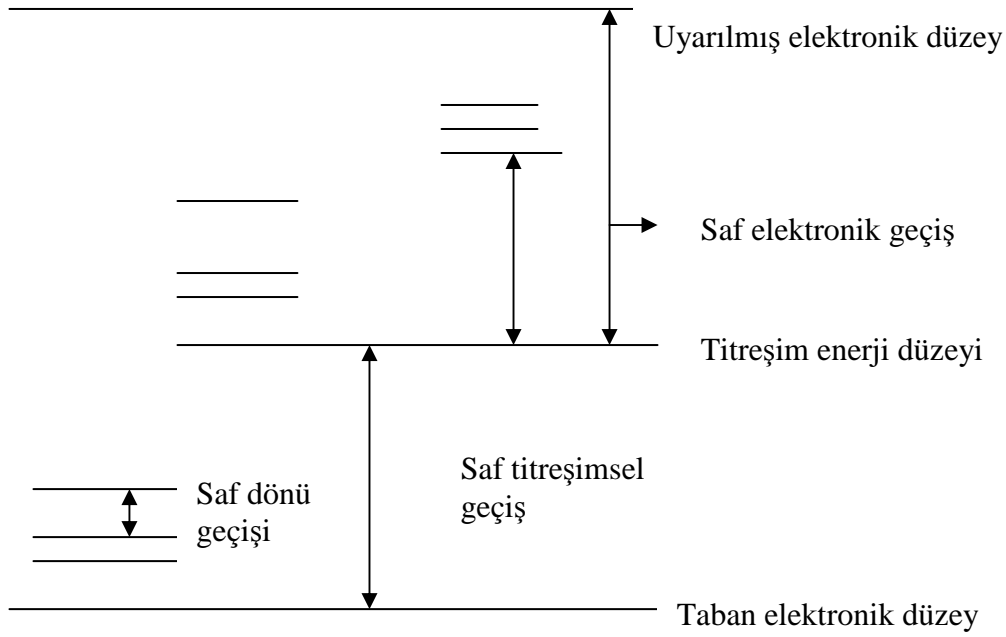
Bu bilgiye bilgisayar paket programları yardımı ile deneysel çalışmaları teorik olarak elde etmek mümkündür. Bu programlardan biri olan Gaussian - 98 programının HF ve B3LYP metotlarında, 6-31G(d,) ve G(d,) temel setleri kullanılarak Melaminyum moleküllerinin titreşim spektrumları teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Ayrıca moleküllerin geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi.

1.1. Temel Bilgiler

Bir molekülün toplam enerjisi, moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerjisi, moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerji, molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisi,

$$E = E_e + E_t + E_d \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilebilir. Burada E_e elektronların geçişleriyle molekül boyunca dağılmasıyla ilgilidir. E_t titreşim enerjisi, kimyasal bağların ortalama merkezinin soğurduğu daha yüksek enerjili bir terimdir. E_d mikrodalga bölgesinde emilen enerji olup, molekülde dönme hareketi olarak gözlemlenir. İki atomlu bir molekülün (1.1) ile verilen enerjisinin diyagramı Şekil 1.1' de verilmektedir. Gerçekte elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark çok daha büyük, dönü enerjileri arasındaki fark ise çok daha küçüktür.



Şekil 1.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı [1]

Bir molekülün (1.1) numaralı ifade ile verilen enerjilerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Bizim ilgi alanımız molekülün titreşim enerjisidir. Molekülün titreşim enerjisi ise,

$$E_t = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + K \quad (1.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise anharmonik katkıya karşılık gelmekte olup, v , titreşimsel kuantum sayısını, ω_e , dalga sayısını ve x , anharmoniklik sabitini göstermektedir. v , titreşim kuantum sayısı olmak üzere, $v=0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine, $v \rightarrow 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir. $v:0 \rightarrow 1$ geçişine temel geçiş, $v:0 \rightarrow 2,3,4,\dots$ geçişlerine ise üstton geçişleri denilmektedir. (1.2) numaralı ifade düzenlenirse,

$$(E_t - E_o)/hc = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + v) + K \quad (1.3)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadeden hareketle temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (1.4)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedirler, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilmektedir ve

$$E_o = \frac{1}{2} h\bar{\nu} \quad (1.5)$$

ifadesi ile verilir.

Bir moleküldeki atomlar arası etkileşmeler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilir. Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor serisine açılacak olursa,

$$V = V(q_0) + \sum_i \frac{\partial V_i}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + K$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + K \quad (1.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (1.7)$$

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalga sayısı,

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (1.8)$$

ifadesi ile verilmektedir. (1.6) numaralı ifadedeki 2. terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.

1.2. Kırılma İndisi (n)

Işık bir saydam ortamdan başka bir saydam ortama geçerken doğrultusunu değiştirmesine kırılma denir. Gelme açısının (α) sinüsü ile kırılma açısının (β) sinüsü oranı sabittir. Bu ifadeye Snell Kanunu denir.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_0} = n \quad (1.9)$$

Genellikle (n_0) boşluk için kırılma indisi keyfi olarak verilir. Kırılma farklı hızlanmalara neden olur. c , iki ortamdaki ışığın hızı olmak üzere

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_0}{c_1} \quad (1.10)$$

dır. Böylece ışık bir ortamın içinden geçerse

$$n = \frac{c_0}{c_1} = \frac{c}{V} \quad (1.11)$$

elde edilir. Buradaki V ışığın yoğun bir ortamdaki hızıdır.

Kırılma indisinin büyüklüğü, ışığın olması beklenen dalga boyuna bağlıdır. Bu özelliğe dağılma denir. Metallerde kırılma indisi, isabetli açının eklenmesiyle değiştirilir. Bu genellikle n'nin küçük değerleri için geçerlidir.

1.3. Sönüm Sabiti (k)

Metaller bir izafiyette ışığın yoğunluğunu kısa mesafede kırar. Böylece metallerin optik özelliklerini nitelendirmek için, önemli bir sabit eklemek gerekir. Matematiğe göre ışığın bir ortamdan geçişi tanımlanır, elektromanyetik dalga denkleminde yararlanılır. İyi bilinen Maxwell denklemlerinden türevi alınmış dalga denklemi, optik özellikleri daha iyi anlamamızı kolaylaştırır.

Basitleştirmek için x ekseninde titreşimi ve z eksenindeki pozitif geçişleri düz polarize dalgada hesaba katılır.(1.9)'un olası manyetik özellikleri ihmal edilir. Bu özel durumun elektromanyetik dalga denklemi

$$c^2 \frac{\partial^2 \epsilon_x}{\partial z^2} = \epsilon \ddot{\epsilon}_x + 4\pi\sigma \dot{\epsilon}_x \quad (1.12)$$

dır. Burada ϵ_x = güçlü elektrik alanın x bileşeni (Enerjiden ayırmak için güçlü elektrik alanı ϵ ile gösteriyoruz), ϵ = elektrik alan sabiti ve σ = öz iletkenlik sabitidir. (1.12)'nin çözümü, önceki denemmiş çözümlerin kullanılmasıyla elde edildi.

$$\epsilon_x = \epsilon_0 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{Zn}{c}\right)\right] \quad (1.13)$$

(1.13)'deki ϵ_0 , güçlü elektrik alanın en büyük değeri ve $\omega, 2\pi\nu$ (açısal frekans) dır.(1.13)'deki zamanla ilgili olan ilk farklılık (1.12) 'de yer verilen değerleri sokarsak,

$$\hat{n}^2 = \varepsilon - \frac{4\pi\sigma}{\omega} i = \varepsilon - \frac{2\sigma}{\nu} i \quad (1.14)$$

elde edilir. (1.14) denklemi önemli bir sonuca önderdir. Kırılma indisi (1.14)'ün sağ tarafında dikkatle gözden geçirilirse, genellikle karışık bir nicelik olduğu anlaşılır. \hat{n} 'i kırılmanın bileşik indisini basitleştirmek için kullanılır. Böyle bütün karışık nicelikler için doğrudur. Karışık kırılma indisi bileşik ve imajineri bölümlerden oluşur.

$$\hat{n} = n_1 - n_2 \quad (1.15)$$

$$\hat{n}_k = n - ik \quad (1.16)$$

n_2 ya da k kırma sabitidir (bazı kitaplarda soğurma sabitidir). Bu uygulamayı izlemeyeceğiz. Çünkü son terim genellikle yanılıcıdır. Bazı yazarlar k sabitini azaltıyor ya da ihmal ediyorlar.(1.14) ile birlikte (1.16)'da yer alanların karesini alırsak;

$$\hat{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nik = \varepsilon - \frac{2\sigma}{\nu} i \quad (1.17)$$

elde edilir. (1.17)'de imajinari ve reel bölümleri teker teker eşitlersek; elektrik ve optik sabitler arasındaki iki önemli ilişkiye ulaşılır. Sağ tarafı iki dielektrik sabitleri arasındaki farktır. Böylece sol tarafta bir dielektrik sabiti de olmalıdır. (1.17)'de yerine yazılırsa

$$\hat{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nik = \hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (1.18)$$

olarak elde edilir. (1.18)'de yer alan imajineri ve reel bölümleri teker teker eşitlersek

$$\varepsilon = n^2 - k^2 \quad (1.19)$$

$$\sigma = nk\nu \quad (1.20)$$

olur. ε_1 ve ε_2 kompleks dielektrik sabit ε 'nin reel ve imajineri bölümleri olarak isimlendirilmiş. ε_1 (1.19)'daki ε 'den farksız olduğu bulunmuş. ε_2 emme ürünü ya da kısaca emilim olarak isimlendirilmiş. Böylece $\varepsilon = n^2$ olarak azaldığı görülmüş. (Maxwell denklemleri)

(1.17), (1.18), (1.19) ve (1.20)'den yararlanılırsa:

$$n^2 = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{\nu} \right)^2} + \varepsilon \right) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right) \quad (1.21)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{\nu} \right)^2} - \varepsilon = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right) \quad (1.22)$$

elde edilir.

Tablo 1.2. Bazı materyaller için sönüm sabiti (k) ve karakteristik soğurma sabiti ($\lambda = 589,3$ nm)

Materyaller	Su	Grafit	Altın
W (cm)	32	6×10^{-6}	$1,5 \times 10^{-6}$
K	$1,4 \times 10^{-7}$	0,8	3,2

ε , n ve k aynı dalga boyunda ölçülürse, (1.18), (1.22)'de geçerlidir. Çünkü bu sabitler dalga boyuna bağlıdır. Bununla birlikte küçük frekanslar için, ε ve σ değerler, iyi yaklaşıklıklarla kullanılabilir. Sonuç olarak yukarıda sözü edilen denklemler sadece izotropik ortamlar için geçerlidir. Diğer bir deyişle ε bir tensör olur.

Genel ifadelerle kırılma indisinin yerine koyduğumuz (1.13)'e geri dönelim. Burada yer alan

$$\varepsilon_x = \varepsilon_0 \exp \left[i\omega \left(t - \frac{Z(n-ik)}{c} \right) \right]$$

düzenlenirse

$$\varepsilon_x = \varepsilon_0 \exp \left[-\frac{\omega k}{c} z \right] \exp \left[i\omega \left(t - \frac{Zn}{c} \right) \right] \quad (1.23)$$

olur. (1.23) denklemi (1.12) denkleminin çözümünü tamamlar. Bu, bir söndürücü dalgayı temsil eder ve genliğin azalan üssü z 'nin artışıyla sorunu ifade eder. Böylece k'nın niçin söndürme sabiti olduğunu anlaşılr.

Sonuç olarak; elektrik mühendislerince iyi bilinen bir sonuç elde ettik. Yüksek frekanslara, elektromanyetik dalgalara sadece bir telin dış yüzeyinde hareket ederken dikkat edilir. Bu olaylara kabuk etkisi denir.

1.3. Maddenin Işığı Soğurması (W)

ε soğurma olayında önemli bir büyüklüktür. Bundan dolayı yoğunluk(I), (ışığa duyarlı araçlarla ölçülebilen) yaygın olarak kullanılır. Yoğunluk güç alanının karesine eşittir. Böylece (1.23)'deki söndürücü terimi yazılabilir.

$$I = \varepsilon^2 = I_0 \exp \left(-\frac{2\omega k}{c} z \right) \quad (1.24)$$

İçe girme derinliliğini w ile tanımladık. Bir maddenin içinden (orijinal değeri 1/e ya da %37 olan)azaltarak geçen ışık dalga yoğunluğu

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{e} = e^{-1} \quad (1.25)$$

şeklinde yazılabilir. Bu tanımında yer alanlar (1.24) ile denk düşer:

$$Z = \omega \frac{c}{2\omega k} = \frac{c}{4\pi\nu k} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (1.26)$$

Tablo(1.2), k ve bazı maddeler için sodyum buhar ışığının kullanılmasıyla elde edilen ω için değerler sunar. ($\lambda=589,3$ nm)

1.4. Yansıma (R)

Metaller büyük yansımalarıyla nitelendirilir. Bu ışığın metallerde sadece kısa mesafe içeri girmesinden dolayıdır. Bu yüzden etki eden enerjinin küçük bir kısmı döndürülür. Enerjinin ana kısmı yansıtılır (Tablo1.3). Buna dayanarak görünebilir ışık camın içinde, metallerin içinden daha uzağa sızar. Yaklaşık 7 kat daha büyüktür (Tablo1.2). Sonuç olarak çok az ışık cam tarafından yansıtılır. Bununla beraber 1 ya da 2 metre kalınlığında bir parça cam, ısı içinde etki eden dayanıklı ışığın kaybına neden olur. (Günlük kullanımlarda ışık yoğunluğunda bu büyük azalmalara dikkat edilmez. Çünkü pencereler birkaç milimetre kalınlığındadır). Dikkat edilecek olursa, tipik pencere camlarının arka tarafına, ön taraf kadar iyi ışık etki eder.

Tablo 1.3. Bazı metallerin optik sabitleri ($\lambda= 600$ nm)

Metal	n	k	R [%]
Bakır	0,14	0,35	95,6
Gümüş	0,05	4,09	98,9
Altın	0,21	3,24	92,9
Alüminyum	0,97	6,0	90,3

Işığın gelen yoğunluğu (I_0) ve etki eden yoğunluğu (I_e) arasındaki orandan yararlanarak yoğunluğun tanımı

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.27)$$

şeklindedir. Uzmanlar yalıtıcılar için yansıma indisinin sadece R'ye bağlı olduğunu gösterilir.

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.28)$$

(1.29) denklemi Maxwell eşitliğinden türetilabiliyor. n'nin kompleks nicelik olduğunu biliniyor. Bununla birlikte R değişmeyen bir gerçektir. Böylece R modülü oluşur.

$$R = \left| \frac{\hat{n}-1}{\hat{n}+1} \right|^2 \quad (1.29)$$

$$R = \frac{(n-ik-1) \cdot (n+ik-1)}{(n-ik+1) \cdot (n+ik+1)} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.30)$$

Yansıma birimsiz bir madde sabitidir ve giren ışığın yüzdesini verir (Tablo 1.3). R yansıma indisidir. Işığın dalga boyu fonksiyonudur. Yansıma ϵ_1 ve ϵ_2 'nin bir fonksiyonudur. Biraz değişikliklerle bu ilişki çıkarılabilir.

(1.30) denklemi yeniden yazılırsa:

$$R = \frac{n^2 + k^2 + 1 - 2n}{n^2 + k^2 + 12n}$$

$$n^2 + k^2 = \sqrt{(n^2 + k^2)^2} = \sqrt{n^4 + 2n^2k^2 + k^4}$$

$$= \sqrt{n^4 - 2n^2k^2 + k^4 + 4n^2k^2} = \sqrt{(n^2 - k^2)^2 + 4n^2k^2}$$

$$= \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

$$2n = \sqrt{4n^2} = \sqrt{2(n^2 + k^2 + n^2 - k^2)} = \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}$$

$$R = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 - \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + 1 + \sqrt{2(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)}} \quad (1.31)$$

elde edilir.

1.5. Hagen-Ruben İlişkisi

Yansıma ve öz iletkenlik arasındaki ilişkiyi kurduk. Küçük frekanslar için ($\nu \leq 10^{13}$ s⁻¹) metallerin $\frac{\sigma}{\nu}$ oranı çok geniştir (öz iletkenlik $\sigma_0 = 10^{17}$ s⁻¹, $\varepsilon = 10$). Böylece

$$\frac{\sigma}{\nu} \approx \frac{10^{17}}{10^{13}} \gg \varepsilon \quad (1.32)$$

elde edilir. 1.20 ve 1.21 de eklenirse

$$n^2 \approx \frac{\sigma}{\nu} \approx k^2 \quad (1.33)$$

bulunur. Yansıma (1.30) ve (1.31)'i birleştirilerek yeniden yazılabilir:

$$R = \frac{n^2 + 2n + 1 + k^2 - 4n}{n^2 + 2n + 1 + k^2} = 1 - \frac{4n}{2n^2 + 2n + 1} \quad (1.34)$$

(2n+1)'i, 2n ile mukayese ederek ihmal edilir. (n>1 küçük frekanslar için yazılabilir.) (1.34), (1.33) kullanılarak indirgenirse

$$R = 1 - \frac{2}{n} = 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma}} \quad (1.35)$$

elde edilir. Sonuç olarak $\sigma = \sigma_0$ buna sadece küçük frekanslar için izin verilebilir.

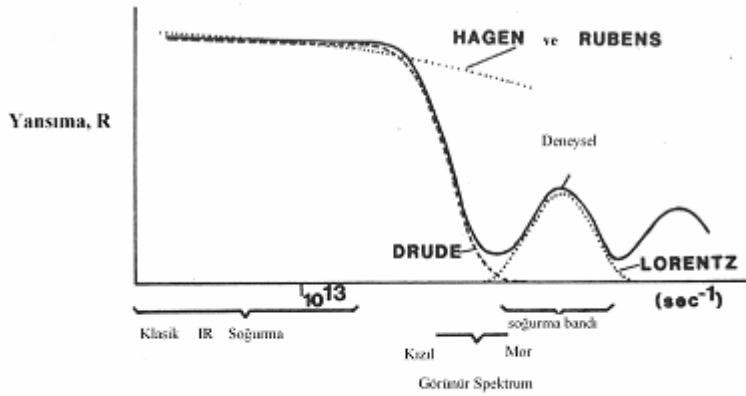
Bu da spektrumda kızılaltı bölgedir. Bu Hagen-Ruben denkleminde yer alırsa;

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma_0}} \quad (1.36)$$

IR bölgesinde büyük öz iletkenliğe sahip metaller iyi yansıtıcılardır(ayna). Bu denklem Hagen-Rubens tarafından IR'de yansıma ölçümlerinden deneysel bulunur ve Drude tarafından teorik yapılır. Hagen-Rubens denklemi sadece frekans 10^{13} s^{-1} altında ya da dalga boyu $30 \mu\text{m}$ ' den daha geniş olduğu zaman geçerlidir.

1.6. Atomların Optik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Önceki konuda optik sabitler ve onların elektrik sabitleri ile ilişkisi "Süreklilik Teorisi" tarafından tanıtıldı. Süreklilik teorisi sadece makroskopik nicelikleri ve deneysel verilerle birlikte ilişkilerini inceler. Böylece Bölüm 1.4'de deneysel verilerden çıkarılmış olan sonuçlar, verilen hesaplamalarda hiç birşey ihmal edilmeden geçerlidir. Hagen-Rubens denkleminin kökü bunun için açıklayıcı bir örnek sunar.



Şekil 1.2. Metallerin yansımaya bağlı frekans grafiği

Denklem geçerliliğini Süreklilik teorisinden alır. Bununla birlikte metallerin atomik yapısında ana rol oynamayan frekanslarda sınırlandırılır. Deneysel kızılötesi bölgelerde hesaba katılmıyş olmayan atomik yapıların gerektiğini gösterir. Böylece Hagen-Rubens denklemi kızılötesinde ilerlemiş deney sonuçlarını çoğaltır. Bulunmuş olan sonuçlar yüksek frekanslara ilerliyor (IR yakınında ve görülebilir spektrumda). Deneysellikte Hagen-Rubens denklemleri tarafından önceden tahmin edilen yansımada daha hızlı artış incelenir (Şekil1.2.). Görülebilir ve IR yakınındaki atom modeli için optik açıklamada metallerin davranışlarını hesaba katmış olmak gerekir. Drude son yüzyılın önemli adımını attı. O, metaldeki bazı elektronların serbest olacağını hesaba kattı ve onların sırayla çekirdeklerinden ayrılmış olduğunu ileri sürdü. O, özgür elektronların harici elektrik alanlarıyla hızlandırılabilceğini varsaydı. Drude modeli, hareket eden atomların metal atomları ile çarpışmasını hesaba katmasıyla mükemmelleşti.

Serbest elektronlar, ışığın elektrik alanda dalgalanmasında periyodik hareketler yaptığını düşündürmüştü. Bu titreşimler ideal olmayan örgüdeki atomlarla, elektron etkileşimlerinin sözünün edilmesinin üstünde sınırlandırılmış. Böylece sürtünme kuvveti düşünölen bu etkileşimi yapan olarak tanımlandırılmış. Frekans hesaplamalarında optik sabitlerin bağımlılığı titreşimler için iyi bilinen eşitliklerin kullanılmasıyla başarılmış. Çünkü atomlarla elektronların etkileşimi, elektronların hızının orantılı olduğu kırma teriminde hesaba katılmış. Serbest elektronlar teorisi,

belli aşamada iyi bilinen optik sabitlerle ışığın yayılması tanımlanır. Yansımanın bağımlılığının spektralının özel bir durum için planı yapılmıştır. Hagen-Rubens ilişkisi sadece 10^{13} s^{-1} üzerinde deneysel buluşları türetir. Buna göre Drude teorisi doğru olarak görülebilir spektrumda Reven'in spektral bağımlılığını üretir. Yüksek frekanslarda ilerleme; bununla birlikte deneylerde yansıma en sonunda yükselir ve sonra tekrar azaldığı bulunmuştur. Soğurma band, Drude teorisiyle açıklanamayacağı için, açıklama için yeni bir fikir kullanmak gerekmiştir.

Lorentz postulatı, elektronların çekirdeklerini sınırlamış olduğunu hesaba katmış ve harici elektrik alanda elektron bulutunun negatif yüküne karşı atom çekirdeğinin pozitif yükünün yerine geçer. Diğer bir ifadeyle; O her bir atomu bir elektrik dipol gibi tanımlar. Geri çekici kuvvetler için yükün yerini almayı, elemeyi denemek olduğunu düşündürür. Lorentz postulatı daha ileride elektrik yükünün çekim merkezinde aynıdır. Bununla birlikte parlak ışık bir katının üzerindeyse, atomlara sırasıyla başvurur, sonra bu dipollere titreşme kuvvetleri yapıldığını düşündürür. Böylece bir dipol kaynakta ertelenmiş bir kütle gibi basitçe davrandığı hesaba katılır. Bu eşitlik harmonik osilatör için uygulanmış olabilir. Bir osilatörde dayanıklılık frekansının yakınında uyardığımız zaman enerjinin büyük bir miktarını soğurduğu bilinir (Şekil 1.2.). Soğurma enerjisi yayılmış radyasyon tarafından başlıca yok edilmiş olduğu düşünülür.

30 ya da 40 yıl önce birçok bilim adamları metaldeki elektronların düşük frekanstaki davranışlarını onlar sınırdaymış, yüksek frekansta ve serbestmiş gibi hesaba kattılar. Diğer bir ifadeyle ışığın etkisi altındaki metaldeki elektronlar harmonik osilatörde klasik seri ve serbest elektronlar gibi davrandıkları düşünüldü. Yalıtıcılar, diğer bir ifadeyle sadece harmonik osilatörlerde tanımlandı.

1.7. Sönümsüz Serbest Elektronlar

Serbest elektronlar uygulanan kuvvet sonucu meydana gelir, fakat ışığın etkisi altındaki bir hariç sıralı alanların etkisi altındaki titreşimler söndürmesizdir. Elektronların sönümüne, ideal olmayan örgüye atomlar ve elektronlar arasındaki

çarpışmanın sebep olduğu düşünülür. Böylece bu bölümde örgünün kusurlarının etkisi ihmal edilir. Çünkü sonuç, bu yolla genel durumdan farksız olarak elde edilir. Böylece, elektronların üstünde polarize ışığın düz etkileri hesaba katılır. Düz polarize edilmiş ışık dalgasının güçlü alandaki anlık değeri;

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \exp(i\omega t) \quad (1.37)$$

olur. $\omega = 2\pi\nu$ açısal frekanstır. t , zaman ve \mathcal{E}_0 , güçlü alanın minimum değeridir.

Bir elektronun hareketini tanımlayan bu denklem, uygulanan kuvvetle ortaya çıkar. Işığın etkisi altındaki harmonik titreşimler;

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = e \mathcal{E} \quad (1.38)$$

olur. Titreşim denkleminin çözüm sabiti, $x = x_0 \exp(i\omega t)$ deneme çözümünün ikinci türevinin oluşturulmasıyla elde edilir ve (1.38)' de içine sokulur.

$$x = - \frac{e \mathcal{E}}{m 4\pi^2 \nu^2} \quad (1.39)$$

Titreşimler elektronlar bir elektrik dipol momentum x ve elektron yükünün üretimi taşırlar. Polarizasyon P , bütün N_f serbest elektronların dipol momentumunun toplamı olarak tanımlanır:

$$P = e x N_f \quad (1.40)$$

Bu elektrodinamikten bilinir dielektrik sabitler polarizasyon güçlü elektrik alanda hesaplanmıştır:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{\varepsilon} \quad (1.41)$$

(1.39) ve (1.40) 'i, (1.40) da kullanırsak,

$$\hat{\varepsilon} = 1 - \frac{e^2 N_f}{\pi m \nu^2} \quad (1.42)$$

elde edilir. Kompleks dielektrik sabit günümüzdeki durumda kullanıma uygundur. Dielektrik sabiti (n) yansıma indisinin karesine eşittir.

$$\hat{n}^2 = 1 - \frac{e^2 N_f}{\pi m \nu^2} \quad (1.43)$$

şeklinde olur. (1.43) için iki özel durum hesaba katılır.

a) Küçük frekanslar için, $\frac{e^2 N_f}{\pi m \nu^2}$ terimi 1' den daha büyük olur. O zaman \hat{n}^2

negatiftir ve imajineridir. İmajineri \hat{n} , ortaya çıkan \hat{n} ' nin gerçek bölümü anlamına gelir. Böylece yansıma % 100 olur.

b) Yüksek frekanslar için, $\frac{e^2 N_f}{\pi m \nu^2}$ terimi 1'den küçük olur. Böylece \hat{n}^2 pozitif ve

$\hat{n} = n$ gerçektir. Materyaller bu dalga boyları ve bir yalıtıcıya benzeyen optik davranışlar için şeffaftır.

Yansıma şeffaf bölgede ayrıldığı için plazma frekansı olarak isimlendirilir. Plazma

frekansı $\frac{e^2 N_f}{\pi m \nu^2}$ olarak tanımlanırsa;

$$\nu_1 = \sqrt{\frac{e^2 N_f}{\pi m}} \quad (1.44)$$

olarak elde edilir.

1.8. Söndürmeli Serbest Elektronlar (Metal Klasik Serbest Elektronlar Teorisi)

Basit yansıma spektrumu metaller için nadiren bulunur. Kendi modelimizi daha iyi hale getirmeye gerek duyarız. Kafesteki atomlarla, elektronların çarpışmasıyla meydana gelen hız artışını inceleyeceğiz. Kafes kusurları; iç atomlar, boşluklar, impurity atomlar, sınırlar ya da atomların sıcaklık hareketleriyle tanımlanmış olabilir. Söndürmeye dikkat edilirse; titreşim denklemine, (1.38) sönüm terimine $\gamma \left(\frac{dx}{dt} \right)$ hız oranı eklenir.

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = e\mathcal{E} = e\mathcal{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (1.45)$$

İlk sönüm faktörü γ' yı tanımladık. Bunun için (1.38)'in çözümünde kristallere rağmen v' hızıyla elektronların sürüklendiğini varsaymakla elde edilen çözümü yazıldı. Sönümün sebebinin elektronların hareketini yok eden sürtünme kuvveti olduğu bulunur.

$$\frac{dx^2}{dt^2} = 0 \quad (1.46)$$

(1.46)' ya, (1.45) eklenirse;

$$\frac{e\mathcal{E}}{\gamma} = \frac{dx}{dt} = v' \quad (1.47)$$

elde edilir.

Sürüklenme hızı,

$$V' = \frac{j}{eN_f} \quad (1.48)$$

olarak bulunur. Burada j , akım yoğunluğu, N_f, m^3 'deki serbest elektron sayısıdır.

Akım yoğunluğu ohm kanunundaki güçlü ε alan ve de σ_0 öz iletkenlik katsayısıyla ilişkilendirildi:

$$j = \sigma_0 \varepsilon \quad (1.49)$$

(1.48) ve (1.49), (1.47)' de yer alırsa;

$$\gamma = \frac{N_f e^2}{\sigma_0} \quad (1.50)$$

ve (1.45) şöyle olur:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{N_f e^2}{\sigma_0} \frac{dx}{dt} = e \varepsilon = e \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (1.51)$$

(1.51)'deki sönüm terimi dayanıklılıkla ve öz iletkenlikle ters orantılıdır. (1.51)'in değişmez çözümü (1.45)'deki gibi basitçe $x = x_0 \exp(i\omega t)$ çözümünü farklılaştırmakla ve (1.51)'de birinci ve ikinci türevini kullanılarak:

$$-m\omega^2 x + \frac{N_f e^2}{\sigma_0} x \omega i = e \varepsilon \quad (1.52)$$

elde edilir. (1.52)'yi yeniden düzenlersek,

$$x = \frac{\varepsilon}{\frac{N_f e \omega i}{\sigma_0} - \frac{m \omega^2}{e}} \quad (1.53)$$

ve (1.40)'ı, (1.52)'nin içine yerleştirirsek;

$$P = \frac{e N_f \varepsilon}{\frac{N_f e \omega}{\sigma_0} i - \frac{m \omega^2}{e}} \quad (1.54)$$

$$\hat{\varepsilon} = 1 + 4\pi \frac{P}{\varepsilon} = 1 + \frac{1}{\frac{v}{2\sigma_0} i - \frac{m\pi}{N_f e^2} v^2} \quad (1.55)$$

$N_f e^2 / m\pi = v_1^2$ eşitliğini yerine koyarsak;

$$\hat{\varepsilon} = 1 + \frac{1}{\frac{v}{2\sigma_0} i - \frac{v^2}{v_1^2}} = 1 + \frac{v_1^2}{i v \frac{v_1^2}{2\sigma_0} - v^2} \quad (1.56)$$

elde edilir. (1.56)'daki $v_1^2 / 2\sigma_0$

$$v_2 = \frac{v_1^2}{2\sigma_0} \quad (1.57)$$

olarak yazılırsa,

$$\hat{\varepsilon} = 1 + \frac{v_1^2}{i v v_2 - v^2} \quad (1.58)$$

elde edilir.

$\hat{\varepsilon} = \hat{n}$ eşitliğinden,

$$\left(\hat{n}\right)^2 = n^2 - 2nki - k^2 = 1 - \frac{\nu_1^2}{\nu^2 - \nu\nu_2 i} \quad (1.59)$$

olur. (1.59) 'daki kesrin paydasını $(\nu^2 + \nu\nu_2 i)$ 'deki reel ve imajineri bölümleri eşitlenerek; bu optik sabitler için Drude denklemini sağladığını bulunur.

$$n - k^2 = \epsilon_1 = 1 - \frac{\nu_1^2}{\nu^2 + \nu_2^2} \quad (1.60)$$

$$2nk = \epsilon_2 = \frac{2\sigma}{\nu} = \frac{\nu_2}{\nu} \frac{\nu_1^2}{\nu^2 + \nu_2^2} \quad (1.61)$$

Tablo1.4. Bazı metaller için dayanıklılık, iletkenlik ve sönüm frekansları

Metal	Li	Na	R	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$) ^a	8,55	4,2	6,15	12,5	20	1,67	1,59	2,35
σ_0 (10^{17}s^{-1})	1,05	2,14	1,46	0,72	0,45	5,37	5,66	3,83
ν_2 (10^{12}s^{-1})	10,1	4,8	3,1	4,82	5,15	4,7	4,35	5,9

Öziletkenlik sabitleri (1.57)'den kolayca görülebilir. σ ve ϵ_1 (1.60) ve (1.61)'deki n ve k gibi aynı frekansta ölçülmüş olması gerekir. Onların dc öziletkenlik σ_0 ve dc dielektrik sabiti ϵ_0 aynı değildir.

1.9. Drude denkleminin tartışması

1.9.1. Soğurma

(1.60)'ı UV'de görülebiliyoruz ve yakın IR bölgesinde (frekans değerleri 10^{14} ve 10^{15} arasında) izleyebiliyoruz. Ortalama sönüm frekansı ν_2 , $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 'dir (Tablo1.4.)

Burada ,

$$\varepsilon_2 = \frac{v_2}{v} \frac{v_1^2}{v^2} \quad (1.62)$$

olarak elde edilir.

$$v \approx v_1 \varepsilon_2 = \frac{v_2}{v}$$

olur. Böylece ε_2 , v_2 bir karşı frekans olarak işlenir. (Tablo 1.4.).

1.9.2. Polarizasyon

(1.60) üç özel frekansta incelenirse:

a) $v = 0$ $\varepsilon_1 = 1 - (v_1^2/v_2^2) \approx -10^6$ (büyük negatif değer)

b) $v \rightarrow \infty$ $\varepsilon_1 \rightarrow 1$

c) $\varepsilon_1 = 0$ $v = \sqrt{v_1^2 - v_2^2} \approx v_1 \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$

sonuçları bulunur.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLLER HAKKINDA TEMEL BİLGİ

2.1. Moleküler Teori

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarınkinden çok daha karışıktır. Elektronların ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetler karşılaştırılabilir. Elektronların kütesinin, çekirdek kütlelerinden daha küçük olması bu problemi oldukça basitleştirir[1]. Kütle farkından dolayı çekirdeklerin hareketi, elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu yüzden çekirdekler molekül içinde hemen hemen sabit konumlarda bulunurlar. Bu yaklaşıma Born- Oppenheimer yaklaşımı denir[2] (Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kolaylık sağlayan bu yaklaşım bölüm 2.3 'te incelenecektir). Bu durum, moleküller tarafından saçılan nötronların kırınım deseninin incelenmesi ile görülebilir.

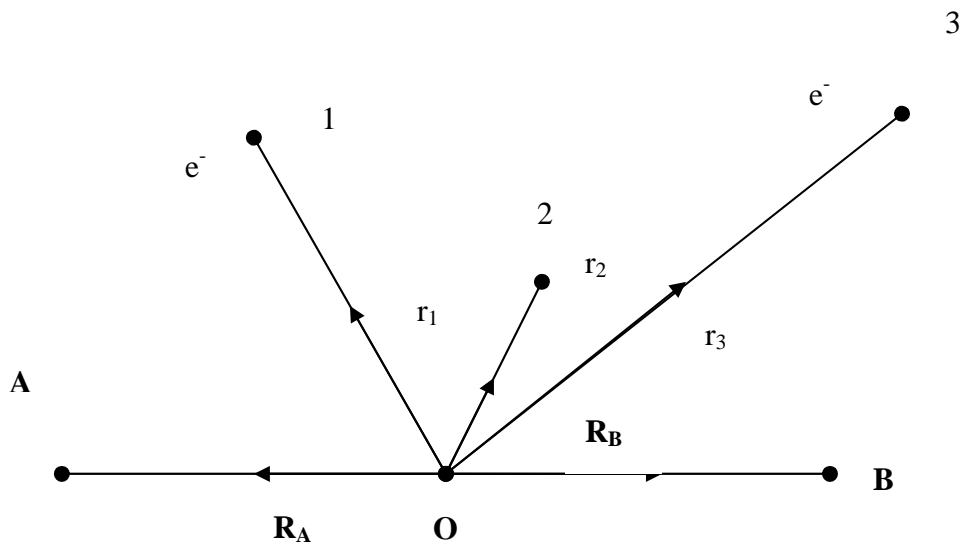
X- ışınları kırınımı ve moleküler spektrumlardan elde edilen bulgular, atomların molekül oluşturmak üzere birleştiklerinde, sıkıca bağlı iç yörünge elektronlarının bu birleşmeden hemen hemen hiç etkilenmediğini ve yine ait oldukları çekirdek etrafında yörüngesel kaldığını göstermektedir. Öte yandan dış elektronlar ise molekülün her tarafına dağılırlar. Bu değerlik elektronlarının yük dağılımı bağlayıcı kuvveti oluşturur.[3]

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

M_A ve M_B kütleli A ve B çekirdekleri ile N sayıda elektrondan oluşmuş iki atomlu bir molekül düşünelim. A ve B çekirdeklerinin kütle merkezi O noktası, bu noktaya göre elektronların yer vektörleri r_1, r_2, \dots, r_N ve çekirdekler arası koordinat R ile gösterilecek (Şekil 2.1). Dolayısıyla $R = R_A + R_B$ ' dir. Spin etkileşimleri ihmal edildiği takdirde bu denklem için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$[T_N + T_e + V] \Psi (R; r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi (R; r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

şeklinde olacaktır. Burada T_N çekirdekler için kinetik enerji işlemcisi, T_e elektronların kinetik işlemcisi ve V , sistemin toplam potansiyel enerjisidir.



Şekil 2.1. İki atomlu moleküllerin koordinat sistemi. A ve B noktalarındaki çekirdeklerin O kütle merkezine göre yer vektörleri sırası ile R_A ve R_B 'dir. Elektronların O noktasına göre vektörleri r_1 , r_2 , r_3 ... ile gösterilmiştir.

Açık olarak yazılırsa,

$$T_N = -\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \nabla_R^2 \quad (2.2)$$

$$T_E = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_{r_i}^2 \right) \quad (2.3)$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.4)$$

μ , A ve B çekirdeklerinin indirgenmiş kütesidir. V potansiyel enerjisi, tüm parçacık çiftleri arasındaki etkileşmelerin toplamıdır. A ve B çekirdeklerinin yükleri sırası ile $Z_A e$ ve $Z_B e$ ile gösterilirse bu enerji,

$$V(R, r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{|r_i - R_B|} + \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \right) \quad (2.5)$$

olarak yazılır. R_A ve R_B uzaklıklarında bulunan çekirdeklerin alanı içinde hareket eden elektronlar için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$(T_E + V)\phi_q(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) = E_q(R)\phi_q(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) \quad (2.6)$$

ile tanımlanır. Bu eşitlik elektronik dalga denklemi olarak bilinir. Her q elektronik düzeyi için, $E_q(R)$ özdeğerleri ve J_q dalga fonksiyonları, hesaplama boyunca sabit alınan çekirdekler arası R koordinatlarına değişken olarak bağlıdır. Her R değeri için J_q dalga fonksiyonları tam bir takım oluştururlar ve ortonormal olarak alınabilirler:

$$\int \partial r_i \partial r_2 \mathbf{K} \mathbf{K} \partial r_N \phi_q^*(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) \phi_p(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) = \delta_{qp} \quad (2.7)$$

J_q dalga fonksiyonları takımı tam olduğundan, molekül için doğru dalga fonksiyonu Ψ aşağıdaki gibi açılabilir:

$$\Psi(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) = \sum_q F_q(R) \phi_p(R; r_1, r_2, \mathbf{K}, r_N) \quad (2.8)$$

Burada $F_q(R)$ açılım katsayıları, elektronik sistem q düzeyinde iken çekirdeğin hareketini temsil eden dalga fonksiyonlarıdır. $F_q(R)$ eşitlikleri, Ψ bağıntısını

Schrödinger dalga denklemi (2.1)'de yerine koyarak ve denklemi Φ_s ($s=1,2,\dots$) fonksiyonları ile soldan çarparak bulunur:

$$\sum_q \int \partial r_1 \partial r_2 K \partial r_N \phi_s^* [T_N + T_E + V - E] F_q(R) \phi_q = 0 \quad s=1,2,K \quad (2.9)$$

J_q fonksiyonları ile sağlanmış (2.6) eşitliğini, diklikle normalleştirme özelliklerini (2.7)' de kullandığımızda $F_q(R)$ için birbirine bağlanmış denklemler

$$\sum_q \left(\int \partial r_1 \partial r_2 K \partial r_N \phi_q F_q(R) \right) + (E_s(R) - E) F_s(R) = 0, \quad s=1,2,K \quad (2.10)$$

biçimine indirgenir. J_q ve F_q ' nun her ikisi de R 'ye bağlı olduğundan, T_N işlemcisinin $J_q F_q$ çarpımına uygulanması,

$$T_N(\phi_q, F_q) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \left[F_q (\nabla_R^2 \phi_q) + 2(\nabla_R F_q \nabla_R \phi_q) + \phi_q (\nabla_R^2 F_q) \right] \quad (2.11)$$

denklemini verir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, R_0 dengeleri için değeri yakınlarındaki R değerleri için $|\nabla_R \phi_q|$ ifadesinin $|\nabla_R F_q|$ yanında ihmal edilmesini önerir. Bu hal için (2.10) ve (2.11) denklemleri birbirine bağlanmıştır. $F_s(R)$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0, \quad s=1,2,K \quad (2.12)$$

çekirdek dalga denklemini sağlar, J_q fonksiyonları bilindiği takdirde, bu yaklaşıklığın doğruluğu, herhangi bir özel durum için kontrol edilebilir. İhmal edilen terimler, atom-atom çarpışmalarında görülen ($s \rightarrow \acute{s}$) elektronik düzeyleri arasındaki esnek olmayan geçişlerden sorumludur [3].

2.3. Varyasyon Yöntemi

En basit moleküler yapının tayini için bile yapılacak kuantum mekaniksel hesaplamalar oldukça zordur. Bu sebeple hesaplamaları kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar kullanılır. Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanan varyasyon yaklaşımı, enerji hesaplamalarında sıkça kullanılır. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı enerji ifadesinde Ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılırsa sonuç, molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur:

$$\int \langle \phi^* H \phi \rangle E_0 \quad (2.13)$$

Burada, Φ elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu, E_0 ise molekülün mümkün olan en düşük enerji seviyesini göstermektedir.

Bu eşitlik varyasyon yaklaşımı olarak bilinir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden daha büyük, ancak gerçek değeri de bir hayli yakındır.

2.4. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonların hesaplamasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında LCAO yöntemi kullanılmıştır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirinden ne kadar uzakta ise, kovalent bağı meydana getiren elektronlar o atomik orbitallerde bulunur. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır [6]. X_1, X_2, \dots, X_n atomik orbital dalga fonksiyonları ve C_1, C_2, \dots, C_n ise katsayıları olmak üzere Ψ moleküler orbital dalga fonksiyonu,

$$\Psi = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \dots + C_n X_n \quad (2.14)$$

olarak yazılır. Bu eşitlikle, gerçek dalga fonksiyonuna en yakın değeri bulabilmek için C değerlerini uygun olarak belirlemek gerekir. Normal halde molekülün enerjisi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi (2.1) Schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır. (2.1) denklemini sadeleştirirsek

$$H\psi = E\psi \quad (2.15)$$

olur. Bu eşitliğin her iki tarafı Ψ ile çarpılıp, E değeri çözümlerse,

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (2.16)$$

olarak bulunur. (2.15) denklemini yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılırsa; elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılarından oluşan determinant sıfıra eşitlenirse E değeri bulunabilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & K & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & K & K & K \\ K & K & K & K \\ H_{n1} - ES_{n1} & K & H_{nn} - ES_{nn} & K \end{vmatrix} = 0 \quad (2.17)$$

Seküler determinant olarak adlandırılan bu determinantta, H_{mn} ve S_{mn} şeklinde ifade edilen integrallerden biri (2.18) denklemi

$$S_{ij} = \int X_i X_j d\tau \quad (2.18)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifade çakışma integrali olarak isimlendirilir ve Hückel yaklaşımı ile saptanır. Bu integral elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i = j$ ise 1 değerini alır. $i \neq j$ ise 0 değerini alır [7].

$$H_{ij} = \int X_i H X_j \partial \tau \quad (2.19)$$

şeklindeki integrallere ise Coulomb integralleri denir. Bu integraller, elektronların i ve j atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların i ve j atomları etkisindeki enerjisini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yoksa, Coulomb integrali 0 kabul edilir [8].

2.5. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok atomlu moleküllere de uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılırlar. Dönme hareketi, çekirdeklerin yerinde sabit kaldığı, yani moleküllerin katı bir cisim olduğu varsayıldığı zaman yaklaşık olarak incelenebilir. Eğer moleküller n tane katlı simetri eksenine sahip ve $3 \leq n$ ise, o zaman cismin eylemsizlik momentinin üç esas bileşeninin ikisi eşittir. Bu molekül simetrik topaç olarak adlandırılır. Örneğin, NH_3 amonyak molekülü üç katlı simetri eksenine sahip simetrik bir topaçtır. Simetrik topaçların enerji düzeylerini elde etmek kolaydır. Eğer eylemsizlik momentinin üç esas bileşeninin üçü de eşitse, molekül küresel topaç olarak adlandırılır. Metan molekülü küresel topaçtır. Eylemsizlik momentlerinin esas bileşenleri birbirinden farklı olan moleküllere, simetrisi bozuk topaç molekülleri denir. Su (H_2O) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [3].

Çok atomlu bir molekülün titreşim hareketi, çekirdeklerin denge konumları etrafında küçük titreşimler yaptıkları varsayılarak incelenebilir. Titreşimin normal kipleri, karakteristik ν_i frekansı ile ilgilidir. Buna karşılık gelen kuantumlu normal kip enerjisi,

$$E_{v_i} = h\nu_i \left(v_i - \frac{1}{2} \right) = \frac{h\omega}{2\pi} \left(v_i - \frac{1}{2} \right) \quad (2.20)$$

ile verilir. Burada $v_i = 0, 1, 2, K$ ve $\omega_i = 2\pi\nu_i$ ' dir. Toplam titreşim enerjisi her normal kiple ilgili bireysel titreşim enerjilerinin toplamıdır:

$$E = \sum_i \frac{h\omega}{2\pi} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.21)$$

Çok serbestlik derece olan bir molekülün titreşim spektrumu son derece karışıktır. Moleküler yörüngemsi yaklaşımı ile çözüm aranır.

Moleküler yörüngemsi yaklaşımının genel ilkeleri çok atomlu moleküllerin elektronik yapısına uygulanabilir. Moleküler yörüngemsi, her merkeze karşılık gelen atomik yörüngemsiyle oluşturulur. Birkaç merkez ve birkaç elektron bulunduran çok basit moleküller dışında moleküller yörüngemsi kuramı, yarı deneysel temel üzerine kurulur. Basit durumlarda gelişmiş bilgisayarlar kullanılarak enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları ab başlangıç yöntemi (ab initio metodu) ile bulunur [9].

BÖLÜM 3. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEMEL HESAPLAMALAR

3.1. Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi bir simülasyon metodudur. Fizik yasalarını esas alarak moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları, spektroskopik büyüklükleri tayin etmede kullanılır. Bu metot teorik hesaplamalar diye adlandırılır ve mekanik ile elektronik yapı teorisi olarak ikiye ayrılır. Her ikisi de benzer tip hesaplamalar yapar. Belli bir moleküler yapının enerjisinin hesaplaması, geometrik optimumlaştırma ve frekans hesabı gibi işlemler için kullanılır.

Moleküler mekanik hesaplamalarda klasik fizik yasaları, elektronik yapı hesaplamalarında ise kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için bir molekülün enerjisi, Schrödinger denklemleriyle verilir. Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metotları, yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Yarı deneysel metotlarda oldukça fazla deneysel veriye ihtiyaç vardır. MINDO, AMI, PM3 yarı deneysel metotlara örnektir. Ab initio metotlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlar gibi değildir ve moleküler hesaplama için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler gerekmez [10,11].

Moleküllerin titreşim spektrumları ve kuvvet alanlarının kuantum ab initio yöntemleri ile hesaplanması P. Pulay'ın [11], 1969'daki çalışmasına dayanır. Bu çalışmada kuvvet veya gradyent metodu denilen bir metot önerilmiştir. Bu metot, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşım olarak bilinir. Bu çalışmada, atomlara etki eden kuvvetlerin ab initio metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiştir. Sonuçlar Hartree-Fock cinsinden elde edilmiştir. İkinci

ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab initio metotlardan biri olan Hartree-Fock (HF) metodu, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve Möller Plesst teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesaplanması için kullanılmıştır [11,12]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimumlaştırma yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini, dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanının kısa sürmesi ve fazla maliyetli olmaması sebebiyle dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

3.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory – DFT)

Moleküllerin enerji ifadelerini ve diğer fiziksel büyüklüklerini, kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile elde edilebilir. Moleküllerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesi esnasında moleküler hareket, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısımda incelenir. Çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerine göre çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı incelenir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir [8].

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün elektronik enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.1)$$

biçiminde yazılabilir. Burada E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyeli enerjisini ifade eder. E^J elektron- elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise E^X değiş tokuş ve E^C korelasyon terimi olup elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını içerir. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonun anti simetrliliğinden ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise, aynı spinli elektronlar arasındaki

etkileşme enerjisidir. Bu enerjiler hakkında bilgi edinmek için, Ne atomunun hesaplanan enerji değerleri aşağıda örnek olarak verilmiştir:

Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış değerleri: $E = -129,4$; $E^T = 129$; $E^V = -312$; $E^J = 66$; $E^X = -12$; $E^C = -0,4$ atomik birim (Hartree)'dir. 1 Hartree (H) = 27,192 eV' tur [11,13].

Eğer enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli, korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu p 'ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır:

- 1) Elektron yoğunluğu, $p = p(r)$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
- 2) Tekdüze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının sisteme düzgün olarak dağıtılmış n tane elektrondan ve sistemi nötralize edecek kadar yükten oluştuğu varsayımına dayanan bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu, elektron yoğunluğunun $p = n / V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow$ sonsuz olduğu varsayımı yapılmıştır. Yani p sabit kabul edilmiştir. Bir de fonksiyonel kavramı vardır. Bir F fonksiyonunun $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve $F(f)$ ile gösterilir [11,13].

3.3. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT moleküllerinin değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam

enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28,TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaştığımız fonksiyonellerdir.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır:

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.2)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verevlerinden biri olan LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke metodu olan B3LYP 'dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (3.3)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerler sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.4)$$

olarak elde edilir.

3.4. Temel Setler ve 6-31 G* Temel Seti

Atomik orbitallerin matematiksel olarak ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküler orbital, atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir. Ψ moleküler orbitali, Φ_{μ} atomik orbitali göstermek üzere aralarındaki bağıntı

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (3.5)$$

şeklinde dir.

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları, Φ_{μ} atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar,

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.6)$$

şeklinde seçilebilir. Burada α , fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabittir. c ise α , l, m ve n' ye bağlı sabittir. s, p_y ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonlar aşağıda tanımlanmıştır:

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.7)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

Bunlar ilkel gaussianlar olarak adlandırılır. Sınırlandırılmış alanlar ise,

$$\Phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.10)$$

ifadesi ile verilir. $d_{\mu p}$ ' ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\Psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \Phi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun, çü lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazıları minimal temel setlerdir. Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örnek olarak,

$$H:1s, 1s^1$$

$$C:1s, 2s, 2s^1, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$$

verilebilir. Burada ¹ işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Yarılmış değerlik setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir, fakat şeklini değiştirmez. Kutupsal temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açıl momentumu orbitallere ekleyerek, orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin, temel kutupsal setler karbon atomları için d fonksiyonlarını göz önüne alırlarsa 4-21G* (4-21G(d)), 6-

31G* (6-31G(d)) gibi ifade edilir. Hidrojen atomunda p orbitali göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilir [11,15].

6-31G* temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili değerler Tablo 3.1’de verilmiştir

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri,

$$\Phi_{1s}^I(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k^I g_s(\alpha_k^I, \vec{r}) \quad ve \quad \Phi_{1s}^{II}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_k^{II} g_s(\alpha_k^{II}, \vec{r}) \quad (3.12)$$

olarak yazılabilir. Karbon ve azot atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\Phi_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(\alpha_k, \vec{r}) \quad , \quad \Phi_{2s}^I(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2s,k}^I g_s(\alpha_k^I, \vec{r}) \quad (3.13)$$

$$\Phi_{2p,k}^I g_{px}(\alpha_{2k}^I, \vec{r}) \quad (3.14)$$

$$\Phi_{2s}^{II}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{2s,k}^{II} g_s(\alpha_{2k}^{II}, \vec{r}) \quad , \quad \Phi_{2px}^{II}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d_{2p,k}^{II} g_{px}(\alpha_{2k}^{II}, \vec{r}) \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir.

Karbon ve azot atomları için, $\Phi_d = g_d(\alpha_d)$ ifadesi ile tanımlanır. Φ^I ve Φ^{II} fonksiyonları, değerlik kabuğunun iç ve dış kısımlarını temsil eder [11,16,17].

Tablo 3.1 Hidrojen, karbon ve azot atomları için, 6-31 G* temel fonksiyonunun sabitleri [9, 14, 15]

Hidrojen					
α'		d'		α''	
1,300773		3,349460		1,219492	
1,962079		2,347270			
4,445290		8,137573			
Karbon					
α_1	d_{1s}	α_2'	d'_{2s}	d'_{2p}	α''
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860
0,8					
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240	
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083	
2,921016	2,321844				
9,28663	4,679413				
3,163927	3,623120				

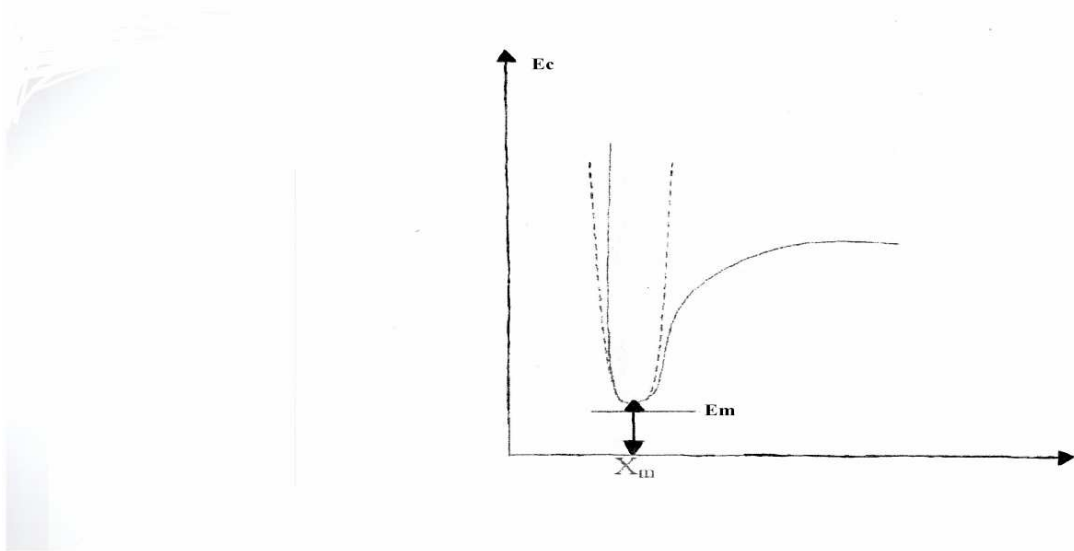
Tablo 3.1. (Devam) Hidrojen, karbon ve azot atomları için, 6-31 G* temel fonksiyonunun sabitleri [9,14, 15]

Azot						
α_1	d_{1s}	α'_2	d'_{2s}	d_{2p}	α''	α_d
4,173511	1,834772	1,186242	-1,149612	6,757974	2,207742	
0,8						
6,274579	1,399463	2,771432	-1,691175	3,239073		
1,429021	6,858655	7,878976	1,145852	7,408951		
4,023433	2,322409					
1,282021	4,690699					
4,390437	3,604552					

3.5. Geometrik Optimumlaştırma

Kararlı hal (denge durumu) için yapılan hesaplamalarda kullandığımız yöntem gradyent optimumlaştırma veya kuvvet metodu olarak bilinir. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar, moleküler sistemler belirli bir geometride iken gerçekleştirilir. Moleküllerdeki yapısal değişimler, molekülün enerjisinde ve daha birçok özelliklerinde kayda değer değişikliklere sebep olur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı, potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Potansiyel enerji yüzeyi, moleküler yapı ile sonuç ilişkisi arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeylerini bilirsek denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktayı bulabiliriz. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1.'deki gibidir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir.



Şekil 3.1. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerjinin Atomlar Arasındaki Mesafeye Bağımlılığı

Gradyent vektörü,

$$\langle g | = g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (3.16)$$

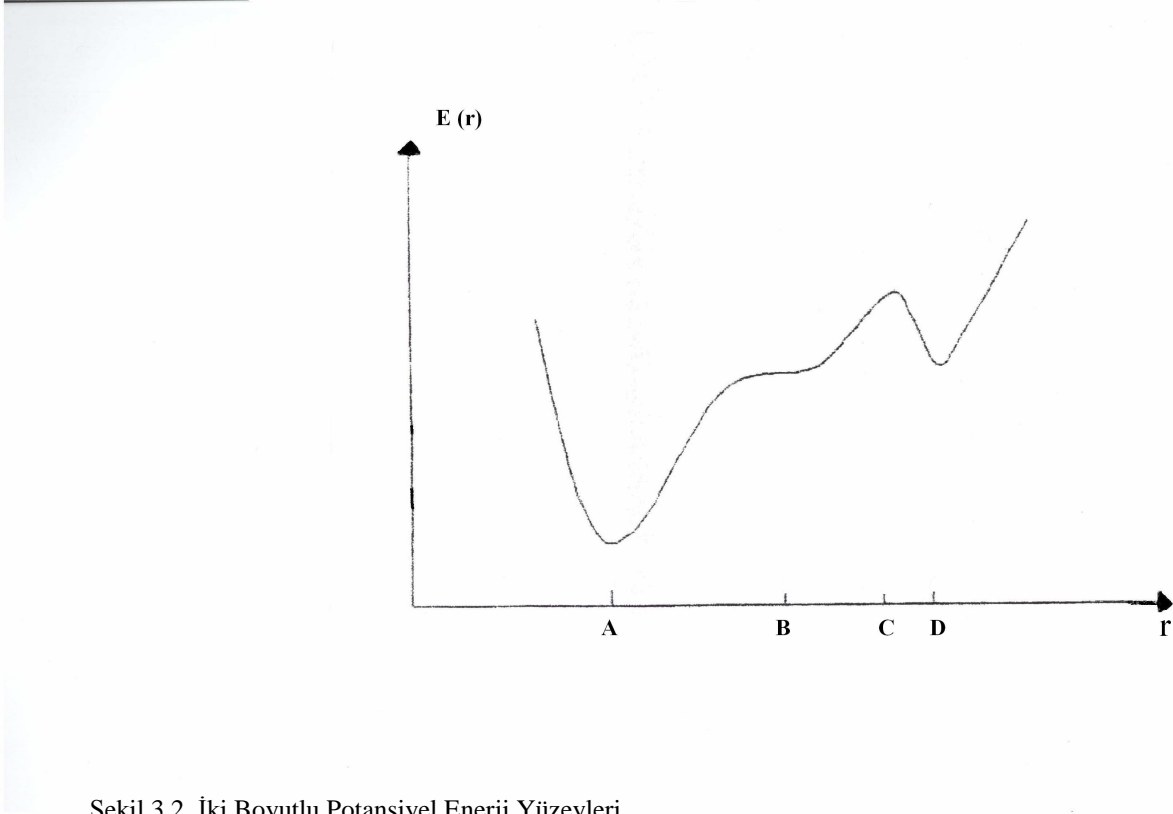
ile verilir. Burada E enerjii göstermektedir. x_1, x_2, \dots 'de konumunun ifade etmektedir.

Moleküler geometrik optimuılaştırma, bu konumlara karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu da ilk aşamada yukarıda verilen gradyent vektörünü ve daha sonra da bu vektörünü ve daha sonra da bu vektörü sıfır vektör yapan noktaları bulmak anlamına gelir:

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (3.17)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir. Molekölün bu durumdaki geometrisine denge durumu geometrisi adı verilir.

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi bir molekül için, potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar gözlenebilir.



Şekil 3.2. İki Boyutlu Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar, sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar, farklı konformasyonlara veya yapısal izomere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönden yerel minimum, diğer yönden bir maksimumdur. Bu tür noktalara eyer noktaları denir. Bunlar, iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometrik optimizasyonlar, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır ve bu sonuçlardan yararlanarak da moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır.

Minimumlarda ve eyer noktalarında, enerjinin birinci türevi, yani gradyent sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara kararlı noktalar adı verilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonlar, bu kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Geometrik optimuılaştırma, giriş geometrisindeki moleküler yapıdan başlayarak potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar. Hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimuılaştırma, algoritmaların çoğunu kuvvet sabitlerinin matrisinde hesaplar. Kuvvet sabitleri, bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve bir sonraki ek bilgi verir. Optimuılaştırma yakınsadığında tamamlanmış olur. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değeri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimuılaştırma tamamlanmış olur [11,18].

BÖLÜM 4. KIRMIZI-ALTI SPEKTROSKOPİSİ İLE MOLEKÜLLERİN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Moleküllerin titreşimsel spektrumları IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir. IR spektroskopisinde, incelenen moleküller IR bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalgaya maruz bırakılır. Geçen ve soğurulan ışınım incelenir. Molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momenti varsa molekül, kızıl-ötesi bölgedeki elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile etkileşebilir. Etkileşme sonucunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur. Kızıl-ötesi bölgede bir molekülün titreşim frekanslarının gözlenebilmesi için, titreşim sırasında değişen bir elektriksel momentin olması gerekir.

Kızıl-ötesi spektroskopisi dalga boyuna bağlı olarak yakın, orta ve uzak kızıl-ötesi spektroskopisi olarak üç bölüme ayrılır:

1) 14000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgeye yakın kızıl-ötesi bölge denir. Bu bölgede molekül titreşimlerinin üstton ve harmonikleri gözlenir.

2) 4000 cm^{-1} ile 200 cm^{-1} arasında dalga sayısına sahip bölgeye orta kızıl-ötesi bölge denir. Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgededir.

3) 200 cm^{-1} ile -10 cm^{-1} arasında dalga sayısına sahip bölgeye uzak kızıl-ötesi bölge denir. Ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de gözlenir [19].

4.1. Klasik Teori

IR spektroskopisinde, örnek moleküller IR radyasyonla ışınlanır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistem elektrik dipol momentindeki değişim nedeni ile dipol titreşimleri ile aynı frekansta titreşim yayar. Soğurma ise yayınlamanın tersidir, böylece sistem yayabildiği frekanstaki radyasyonu soğurur. IR spektroskopisinde örneğe gelen radyasyonun soğurulması incelenir.

Bir molekülün elektriksel dipol momentini μ bir vektördür. Dolayısı ile Kartezyen koordinatlarda μ_x , μ_y ve μ_z olmak üzere üç bileşeni vardır. Bir molekül ν frekanslı radyasyon ile ışınlandığında, molekülün elektriksel dipol momentini μ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece titreşen bir molekülün dipol momentini,

$$\mu = \mu_0 + \sum_K \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k \right) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right) + K \quad (4.1)$$

olarak yazılır. Normal titreşimin genliği çok küçük olduğu için üst terimler ihmal edilirse dipol moment ifadesi,

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k \right) \quad (4.2)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik 4.2'ye göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (4.3)$$

4.2. Kuantum Mekaniksel Enerji

Kuantum mekaniğine göre geçiş elektriksel dipol momenti integrali,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (4.4)$$

ile verilir. Burada Ψ_n ve Ψ_m sırası ile üst ve alt enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır. μ 'de

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi_n \Psi_m \partial \tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int \Psi_n q \Psi_m \partial \tau \right\} \quad (4.5)$$

Şeklinde matris elemanlarına sahiptir. Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ilk terim sıfırdır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) \int \Psi_n q \Psi_m \quad (4.6)$$

ile verilir [4,11,14,20].

4.3. Molekül Simetrisi, IR ve Raman Aktiflik

Molekül simetrisi, bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzenidir. Molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik nicelikli bütün simetri elemanları bir grup meydana getirir. Yansıma, dönü ve terslenme gibi simetri işlemleri simetri elemanlarına uygulandığında molekül ilk durumu ile özdeş olur. Simetri elemanlarının uygulanması sonucunda molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmedeği için, bu gruplara 'nokta grupları' denir. Molekülün simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır.

Her bir normal mod, moleküler nokta gruplarının indirgenemez gösterimlerinden birine temel oluşturur. Dolayısı ile titreşen bir molekülün normal modları belirli simetri eksenleri gösterdiğinden, karakter tabloları kullanılarak simetrisi bilinen bir molekülün temel titreşimlerinden hangilerinin IR aktif hangilerinin Raman aktif olduğu bulunabilir.

Bu titreşimin IR ve Raman aktiflik şartları sırasıyla,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (4.7)$$

$$\pi_{nm} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m \partial \tau \neq 0$$

ile verilir. Alt titreşimsel enerji düzeyi m'den üst titreşimsel enerji düzeyi n'ye geçiş olasılığı $S \alpha [\mu_{nm}]^2$ ile orantılıdır.

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımı ile belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonu ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez temel gösterimine temel oluşturduklarından (4.7) integrallerinin değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetri kullanılabilir. Dipol moment vektörel bir büyüklüktür ve μ_x , μ_y ve μ_z bileşenleri vardır. Bir temel geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentin bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Temel geçişin Raman aktif olabilmesi için ise α kutuplanabilirlik tensörünün α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{yz} , α_{xz} bileşenlerinin en az biri ile, normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Örneğin α_{xy} ile xy aynı simetri özelliklerine sahip olmalıdır.

IR ve Raman aktiflik şartları farklı kavramlara bağlı olduklarından IR'ye gözlenemeyen bir titreşim kipi Raman'da gözlenebilir veya tersi de olabilir. Bazı titreşimler ise hem IR'de ve hem de Raman'da gözlenebilir de, gözlenmeyebilir de. Eğer bir molekülün i simetri merkezi varsa, IR'de gözlenen titreşimler Raman'da,

Raman'da gözlenen titreşimler ise IR'de gözlenemez. Buna karşılıklı dışarlama ilkesi denilir. IR ve Raman'da aktiflik şartlarını veren (4.7) numaralı ifadeden elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salıncı kabulünde (4.6) numaralı ifadeden temel geçişler için seçim kuralı $\Delta v = +1$ veya $\Delta v = -1$ olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte anharmonik salıncı kabulüne uyarlar. Bu durumda (4.1) numaralı ifade ile verilen geçiş dipol momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3K$ olur. Fakat

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial q^3}\right)_0 K \quad (4.8)$$

olduğu için, üst ton bantlarının şiddeti temel bantlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda $(\nu_1 + \nu_2)$, $(2\nu_1 + \nu_2)$, $(\nu_1 + \nu_2)$, K kombinasyon bantları verecek şekilde görmek mümkündür [4,21].

4.4. Katıların Titreşim Spektrumu

Gaz halindeki moleküller dönü ve titreşim hareketi yapabilirler. Dolayısı ile bu fazda alınan spektrumlarda titreşim bantlarına ek olarak dönü bantları da gözlenebilir. Sıvı halde moleküllerin dönü hareketi az, veya çok katı halde ise tamamen engellenmiştir. Bu nedenle katıların titreşim spektrumlarında dönü bantları tamamen kaybolur, titreşim bantları daha keskin olarak gözlenir.

Sonsuz büyük kristalde titreşim modları sonsuz sayıdadır. Kristaldeki bu modların, kristali oluşturan birim hücrenin titreşim moduyla aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim modları IR ve Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş modlar gözlenmez. Bu nedenle kristal yapıdaki örneklerin titreşim modları, sadece birim hücredeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir.

Katı fazdaki bir örneğin titreşimleri ile birlikte moleküllerin hepsinin bir bütün olarak öteleme ve burulma hareketinden dolayı kaynaklanan örgü titreşimleri de incelenmelidir. Serbest halden kristal faza geçilince potansiyel alanı değişir. Bu nedenle titreşim frekanslarında küçük kaymalar olur. Bu çeşit kaymalara statik kaymalar denir. Potansiyel enerjinin simetrisindeki değişim, seçim kurallarını da değiştirir. Bu durumda serbest halde aktif olmayan titreşimler aktif hale gelebilir veya tersi de olabilir. Yer simetri etkisi ile serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yarılmalar gözlenebilir. Bunlara yer grup veya statik alan yarılmaları denilir. Eğer birim hücrede N tane molekül varsa, her titreşim N katlı dejenere olur. Moleküller arası etkileşimler ihmal edilmeyecek kadar büyükse, dejenere olan ortadan kalkar. Buna faktör grup veya kristal yarılmaları denir.

4.5. Titreşim Uyarılması

Kızıl-ötesi bölgedeki soğurma, moleküllerin titreşim ve dönme enerji seviyelerini uyarır. Kızıl-ötesi ışının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez. Bu elektronik uyarı yapmaz. Fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genlikleri artırılır. Kızıl-ötesi soğurma bandı olarak görülen titreşimler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişime sebep olan titreşimlerdir.

İki atomlu moleküllerin dönme titreşimi hareketine önceki bölümde değinildi (Bölüm 1.5). Titreşim hareketini açıklayabilmek için iki atomlu basit bir sistemi düşünelim. Gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi olmak üzere iki tür titreşim hareketi vardır. Gerilme titreşimi bağ eksenine doğrultusunda yapılan ritmik hareketlerdir. Eğilme titreşimi ise aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

m_1 ve m_2 kütleli iki atoma sahip, basit titreşim hareketi yaptığı kabul edilen bir sistemin gerilme frekansı hesabı aşağıda verilmiştir. Hooke yasasına göre titreşim frekansı,

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.9)$$

ve dalga sayısı

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.10)$$

ile tanımlanır. Burada k , bağın kuvvet sabitidir. Atomlar arasındaki bağa göre değişen sabittir. Birimi ise Nm^{-1} 'dir. M indirgenmiş kütle olarak daha öncede tanımlanmıştı. Birimi ise kg 'dır. N frekansı temsil eder, ve birimi m^{-1} 'dir. Bu basit eşitlik olmasına rağmen, gözlemlenen ve hesaplanan bağ gerilim titreşimleri arasında oldukça iyi bir uyum vardır. Güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Büyük kütleli atomlar arasındaki bağlar, küçük kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler. Bu model, titreşimin sınırında elektron bulutunun çekilmesi ve itilmesi için veya yüksek seviyede enerji soğurulması ile bağı kopması durumunda uygulanamaz.

(4.9) ile tanımlanan Hooke yasası ile iki atomlu moleküllerin gerilme frekansları hesaplanır. Ancak kuantum koşuluna göre moleküldeki titreşim düzeyleri, sadece belirli değerler alabilir. Titreşme kuantum düzeylerinin enerjisi (2.20) denkleminde tanımlanmıştır. Daha basit bir şekilde,

$$E = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0,1,2,3,K \quad (4.11)$$

denklemini ile ifade edilir. Düzeyler arası enerji farkı ise $E = h\nu$ 'dür. $n = 0,1,2,3,K$ değerleri titreşme düzeylerini gösterir. $n = 0$ ise $E = \left(\frac{1}{2}\right) h\nu$ değerini alır. Bu enerjiye molekülün sıfır nokta enerjisi denir.

Harmonik olmayan terimleri birleştiren bir model, ideal değerlerden sapmaları ve bir bağdaki iki atomik merkezin titreşimi sırasındaki enerji- uzay ilişkisini açıklamak için kullanılır. Temel ve birinci enerji düzeyi arasındaki geçişler harmonik olmayan

terimlerden etkilenmez. Ama birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı olduğundan, üstton (overtone) adı verilen daha zayıf titreşimlerin artmasına sebep olur.

Bir atomik bağın basit titreşimini tanımlamak için, moleküle bir bütün olarak bakmak gerekir. Sonsuz sayıda titreşim tamamen yapısı bozulmuş bir modele sebep olur. Bunun yerine titreşimin normal modları olarak bilinen, üç katlı koordinat eksenini temel alan, temel titreşimlerin minimum setine göre model tanımlanır. Molekülün tüm titreşim hareketlerinin olası değişkenleri, üç katlı eksene göre izdüşüm alındığında, bu minimum sete azaltılabilir. Bir molekülün titreşiminin normal modlarının sayısı,

$$3N - 6 \quad (\text{Doğrusal olmayan moleküller için})$$

$$3N - 5 \quad (\text{Doğrusal olan moleküller için})$$

eşittir. Burada N moleküldeki atom sayısıdır. Pratikte en basit bileşikler hariç, moleküllerin çoğu doğrusal olmayan bir yapıya sahiptir. Mod sayısı, soğurma frekansları setinin sayısına eşittir. Gerçekte ise simetrik ve asimetrik gerilme ve bağların merkez atom üzerine bükülmesinden dolayı, gözlemlenen mod sayısı oldukça azdır. Bazı titreşimlerin aynı enerjiyi gerektirmesinden dolayı, birkaç titreşim gereğinden fazla olur ve dejenere olur.

Grup frekansları bir bileşiği karakterize etmeye ve bu frekanslarla uyum sağlayan bantları tanımlamaya yardım ederken, iskelet frekansları özel bileşikler tanımlamak için kullanılır.

Soğurma frekanslarının çoğu harmonik (veya harmonik olmayan) gerilim titreşimlerine aittir. Pratikte molekül içinde belli merkezler etrafında bükülme ve burkulma gibi açısal değişikliklere sahip hareketler de gözlemlenir. Bir bağı bükmek, germekten daha az enerji ister. Enerji-frekans ilişkisinden dolayı, gerilim titreşiminin frekansları, bükülme, burkulma ve sallanma frekanslarından daha büyüktür. Asimetrik titreşimlere, simetrik titreşimlerde daha fazla enerji gerekir. Molekülün cis

ve tras uzay ilişkileri farklarından dolayı düzlem içi ve dışı titreşimler, çok merkezli titreşimlerin değişiminden dolayı da burkulma ve sallanma modlarını da görürüz. Bunların çoğu C-H titreşimleriyle ortaya çıkar, doymuş, doymamış ve aromatik bileşiklerde görülür.

Yüksek enerji seviyelerine teorik olarak izin verilirse de, bunlar gerçekleşebilir ve birinci yüksek tonun yaklaşık iki katı orta IR bölgede üst ton bantları verirler.

Daha yüksek tonlarda vardır.(3,4 bazen daha yüksek katlarda) ve bunlar çok alçak şiddetle IR tayfı bölgesine yakın 800- 2500 nm arasında gözlemlenir. Spektrumda karmaşıklığa neden olan bantlar ise, toplam ve fark bantları, enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan bantlar ve Fermi rezonans bantlarıdır.

4.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi

Bir molekülün herhangi bir frekansta hangi titreşim hareketini yaptığının belirlenmesine işaretleme denir. Bir molekülün herhangi bir frekansta yaptığı titreşim hareketi oldukça basit olabileceği gibi çok karmaşıktaki olabilir ve karmaşık bir titreşim temel titreşimlere ayrılabilir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri gerilme titreşimi, açı bükülme titreşimleri, burulma titreşimleri, düzlem dışı açı bükülmesi olarak adlandırılır.

4.6.1. Gerilme titreşimi: ν

İki atom arasında kimyasal bir bağ varsa titreşim hareketinden bahsedebiliriz. Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denir.

4.6.2. Açı Bükülme titreşimleri: δ

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir.

4.6.2.1. Makaslama: p_s

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir.

4.6.2.2. Sallama: p_t

Açı bükülmesinin özel bir durumudur. Yerdeğiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedirler. Bağ grubu bir bütün olarak hareket eder, α açısı değişmez.

4.6.2.3. Dalgalanma: ω

Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Tüm atomlar denge durumunda aynı düzlemedir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denir.

4.6.2.4. Kıvrırma: t

Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Yerdeğiştirme vektörleri zıt yöndedir.

4.6.3. Burulma titreşimi: τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir.

4.6.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. + ve - işaretleri sırasıyla kağıt düzleminin üstüne ve altına yer değiştirmeye karşılık gelmektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Melamin pthalate molekülü M.K. Marchewka tarafından sentezlenmiştir [22]. Bu çalışmada bu molekülün optik, spektroskopik ve geometrik özellikleri teorik olarak incelendi.

5.1. Melamin Pthalate Molekülünün Optik İncelenmesi

5.1.1. Filmin titreşim analizi

İnce filmin geçiş ve yansıma spektrası Şekil 5.6 ve 5.7’de gösterildi. Bileşiğin IR spektrumunu (CoL₂) ayırt etmek için değer verildi. Karakteristik bağlar Tablo 5.1’ de verildi. NH₂’ye ait olan N-H güçlü bağları, 3500-3100 cm⁻¹’de geniş ve dar H bandından dolayı bileşiğin IR spektrumunda net olarak elde edilemedi. Geniş ve dar H bandları molekül içi H bandlarından dolayıdır. Katıda CH-N güçlü bağları 1621 cm⁻¹ elde edildi. Fakat Co(II) bileşiğinde bu band yüksek enerji bölgesinde değişti. (1602 cm⁻¹) Katıdan C-O güçlü bandı 1170 cm⁻¹ elde edildi. Bileşikte bu band 1165 cm⁻¹ olarak değişti. Bununla birlikte C-OH eğik bağı 1380 cm⁻¹ olarak elde edildi. Katıda bileşik elde edilemedi. M-N bağları bandı bileşikte 532 ve 444 cm⁻¹ olarak elde edildi. Sonuç olarak metal ve katı arasındaki ilişki yer alır [23].

5.1.2. İnce filmin optik sabitleri

Kırılma indisi, optik materyal modelleri için önemli bir parametredir ve yüksek verim ile optik materyaller için değeri önemle artar. Kırılma indisinde değişiklikler, metal bileşik çalışmalarında optik materyallerin optik özelliklerinin kontrolü için önemlidir. Bileşiğin kırılma film sabiti, açık olarak gösterilirse;

$$\hat{n} = n + ik \quad (5.1)$$

\hat{n} ve \hat{n} = kırılma sabitinin reel ve imajineri kısmı

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5.2)$$

olur. Filmin kırılma sabiti izlenmiş, ilişkiler elde edilmiştir [24].

$$n = \left[\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right] \quad (5.3)$$

R = yansıma sabitidir.

Filmin kırılma sabiti spektrumu Şekil 5.8'de gösterildi. Gösterilen spektrumda dalga numarasında artışla kırılma sabitindeki değişiklikler ve en yüksek zirve gösterilir. Filmin kırılma sabiti Cauchy denklemiyle çözümlenmiştir.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (5.4)$$

Burada A, B ve C sabitlerdir. Bu sabitler 1700-4000 cm^{-1} $A=13.17$, $B=9.37 \cdot 10^{-6}$ ve $C=1.58 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^4$ değerleri olarak elde edildi. Cauchy denkleminde A parametresi sonsuz dalga boyunda elektronik kırılma sabitinin fiziksel anlamıdır. Filmin sönümlü katsayısı denklem 2 kullanılarak hesaplanır, k dalga boyu grafiği Şekil 5.9'da gösterilir. Artan ve azalan dalga boyunun, k değerleri ve yakın sabit değerlere uzanımı görülür. N ve k değerleri arasında önemli fark elde edildi. Çünkü Şekil 5.6 ve 5.7'deki yansıma-soğurma spektrumu açıkça anlamları, bununla birlikte kırılma sabiti büyük değeri için sönüm katsayısı (k) daha yüksektir. Bu önemli değişiklik bu parametreler arasında kılavuzluk eder. Bileşiğin dielektrik film sabiti açıkça gösterilirse;

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_r + \epsilon_i \quad (5.5)$$

elde edilir. Burada dielektrik sabitinin reel bölümü, dielektrik sabitinin imajineri bölümüdür. Reel ve imajineri bölümleri tanımlanırsa;

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 = \varepsilon_r - \left[\frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_i = 2nk = \varepsilon_i + \left[\frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)} \right] \quad (5.7)$$

$$\omega_p = \left(\frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m^*} \right)^{1/2} \quad (5.8)$$

olur. Bu ifadede τ , dinlenme zamanı, ω , açılmal frekans, ω_p , plazma frekansı, q , elektrik yükü, N , toplam taşıyıcı, m^* , etkili toplam yüküdür.

Karışık dielektrik sabitinin gerçek ve hayali davranışının spektrali Şekil 5.10 ve 5.11’de gösterildi. Gerçek ve hayali bölümleri kırılma sabitinin davranışına benzer davranış gösterir. Dielektrik sabitinin gerçek bölümü, hayali bölümünden daha yüksek olması beklenir. Foton enerjisiyle dielektrik sabitinde değişme, filmdeki fotonlar ve elektronlar arasındaki bazı ilişkiler enerji aralığında üretilerek artar. Bu ilişkiler, dielektrik sabitinin gerçek ve hayali bölümlerinin şekilleri gözlenir ve onlar dielektrik spektrasında tepenin oluşmasına sebep olur. Bu oluşum bileşiğin çeşitlerine bağlıdır.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r} \quad (5.9)$$

Tan δ dalga numaraları grafik çizgisi Şekil 5.12 ‘de gösterilir. Burada Cole-Cole çizgisini gösterilir. Cole-Cole çizgisi, dielektriğin ilgili zamanlarda dağılımı, bileşiğin düz locusu çizgileriyle elde edildiği gözlemlendi. Frekans dağılımı Cole-Cole çeşitli dağılımlarıyla anlatılabildi.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} \quad (5.10)$$

Bu ifadede ε_{∞} ve ε_s , yüksek durgun dielektrik sabitleri, β , genişleme parametresidir. Bu dağılım parametreleri, ε_{∞} değeri Şekil 5.11 (a) ve (b)'de hesaplandı ve yaklaşık olarak 1,02 olarak bulundu.

5.2. Melamin Pthalate Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Melamin phthalate ($C_3H_7N_6^+ \cdot C_8H_5O_4^-$) bileşiğinin moleküler yapısı, HF ve B3LYP yöntemleriyle elde edilen iyileştirilmiş geometrik parametrelerin deneysel verilerle karşılaştırmaları Bölüm 5 Tablo 5.1'de verilmiştir [5]. Biz katı fazına ait olan deneysel sonuçları ve gaz fazına ait olan teorik sonuçları not ettik. HF bağ uzunluğunun deneysel ve hesaplanmış arasındaki en büyük fark 0,044 Å'dır. B3LYP metodu sonucunda geometrik parametreler deneysel verilere genellikle daha yakın çıkar. Oysa B3LYP metodu ile bulunan değerlerin Tablo 1'de görüldüğü gibi daha fazla farklı çıktığı bulundu. Deneysel ve hesaplanmış bağ uzunluğu değerleri arasındaki en büyük fark; 0,057 Å'dur. B3LYP metodu ile sağlanan bağ açıları, deneysel verilere daha yakındır (Tablo 5.1). Bir tanesi için en büyük fark 4,77°'dir. Sonuç olarak; B3LYP metodu ile elde edilen bağ açıları ve HF metoduyla elde edilen bağ uzunlukları deneysel verilere en iyi yaklaşıklığı gösterir.

Melaminin kalan halkası mükemmel altıgenden değiştirildi. Melamin halkasının $C_9-N_1-C_{11}$ ve $C_{10}-N_3-C_9$ iç açıları, $C_{10}-N_2-C_9$ 'daki N atomlarının bağ açılarından daha küçüktür. Bu farklar tek ve çift elektronların etkisiyle melamin halkasındaki C-N-C açılarıyla bağlantılı kabuk birleşme elektronları püskürtme teorisiyle tamamen ilişkilidir [27]. Benzer çalışmalarda melaminin kalan halkası ideal altıgen forma değiştirilmiştir [26,28].

Hidrojen anyonu, iki karboksil grubu için parçalanmış ve parçalanmamış olarak beklenir. Benzen halkasının içinde halkanın ağırlaştırılmış kare düzleminden en büyük sapma, C_1 ve C_4 atomları için elde edildi [29]. Bu düzlem, 84,2 dik açıyla parçalanmış karboksil grubunun atomlarıyla (COO^-) açıklandı. Düzlem

tanımlanırken; parçalanmamış karboksil grubunun atomları (COOH), düz benzen halkasına 16,4° açıyla eğilmişti [27]. Asit kristali, karboksil grubunun ikisinde de uygun açıyla eğilir [30, 31].

Halkanın içinde, C₁ ve C₂ atomlarındaki açılar 120° ' den küçüktür ve COO⁻ ve COOH gruplarının sonuçlarının etkileriyle bağlantılıdır. Kutupsal karboksil (COO⁻ ve COOH) gruplarının etkileşimi, C₁-C₂-C₈ ve C₁-C₇-O₂ çarpılması sonucudur.(120°' den daha büyük ve teorik değerleriyle aynıdır). İyonize karboksil grubunun (C-C) bağ uzunluğu, 1,491 uzaklığıyla orantılı C₂-C₈ bağına birleşmiş parçalanmamış karboksil grubundan (C₁-C₇) önemsiz miktarda daha uzundur. C₂-C₈ ve C₁-C₇ bağ uzunluğu 1,50 Å ve 1,48 Å olarak elde edilmiş. Bu çalışmada; bu bağ uzunlukları Tablo 1' de görüldüğü gibi, kullanılan 6-31 G(d) seti ile, HF için 1,49 Å ve 1,47 Å ; B3LYP için 1,51 Å ve 1,52 Å olarak hesaplandı.

5.3. Melamin Pthalate Molekülünün Geometrik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

Bu çalışmada kullanılan M. K. Marchewka tarafından yapılan melamin phthalate atomunun deneysel titreşim spektrumunun teorik olarak hesaplamalarını daha önceden yapılan çalışmaların hiçbirinde bulamadık [22]. 6-31G(d) temel seti ile HF ve B3LYP yöntemlerini kullanarak melamin phthalate atomunun deneysel titreşim spektrum hesaplamalarını yaptık. Bulduğumuz sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırdık. Titreşim band geçişleri Gauss–View molekül geçiş programı kullanılarak yapıldı [32]. Kullanılan bileşiğin teorik ve deneysel titreşim sonuçları Tablo 5.2' de gösterildi.

Melaminin geri kalan titreşimleri, verilen en kesin denemelerinde ve şimdiki ayrılmaları yapıldı [33]. Aynı şekilde melaminin diğer bileşikler çalışıldı ve ayırmalar herhangi bir yerde verildi ve bunlar titreşim bandlarını ayırmak için iyi bir kaynak oluşturdu. Diğer melamin tuzları, melamin klorad hemihydrate , melamine tartrate monohydrate bis (melaminyum) sülfat dihydrate, melaminyum (4-hidroksil-benzen-sülfat) dihidrat ve melaminyum bütrat; NH₂ asimetrik gerilim titreşimleri, sadece 3360 cm⁻¹ 'de güçlü ve keskin bandlarından biri (C₃H₇N₆⁺.C₈H₅O₄⁻)

bileşiminin deneysel IR spektrasi elde edildi [22]. Bu asimetrik gerilme başlıktaki bileşimin 3335 cm^{-1} 'de elde edildi [22]. Fakat bu çalışmada, Tablo 2 'de görüleceği gibi bileşimin 4 NH_2 simetrik gerilmesi hesaplanabildi. 964-918 cm^{-1} ve 888 cm^{-1} bandının üçlü kızıl ötesi s-triazine halka titreşimlerinin karakterleriydi [22]. Bu üçlü 6-31 G(d) temel seti kullanılarak HF ve B3LYP yöntemleri ile 965, 919/918 ve 889 cm^{-1} olarak hesaplandı. Veriler Tablo 2'de gösterildi.

1700-1544 cm^{-1} bölgesinde, melamin molekülünün NH_2 gruplarından her iki band, C=O ve COO^- gruplarından oluşan kadar en iyi bandları sunar. Bu, karboksil grubundan bandların kesin ayrılmasında zorluklara sebep olur [22].

Janczak ve Perpetuo' nun çalışmalarına göre, parçalanmamış (COOH) ve iyonize (COO^-) karboksil grubunun her ikisi de kristal çalışmalarda sunuldu [27]. Böylece 1716 ve 1708 cm^{-1} kızıl ötesi bandlar ve 1717 ve 1693 cm^{-1} Raman karşılıkları C=O bandlarının gerilim titreşimleri verildi. Bu bandlar 6-31 G(d) temel seti kullanılarak HF ve B3LYP methodlarıyla sırasıyla 1723, 1712 cm^{-1} ve 1720, 1710 cm^{-1} olarak hesaplandı. Diğer bandlar, 1689, 1671, 1653 ve 1624 cm^{-1} kızıl ötesi bandları ve 1674 cm^{-1} Raman bandı, COO^- gruplarının gerilim titreşimine ayrıldı. Bu titreşim bandları HF methoduyla 1695, 1673, 1658 ve 1625 cm^{-1} olarak; B3LYP methoduyla 1692, 1670, 1655 ve 1626 cm^{-1} olarak hesaplandı (Tablo 2). Kızıl ötesi bandın ortasında 740 cm^{-1} elde edildi. Bu band C=O bandının yüzey eğim titreşiminden meydana gelebilir. Bu grubun titreşim uyumu 647 cm^{-1} kızıl ötesi band ve 652 Raman bandıyla gösterildi [22]. Biz 6-31 G(d) temel seti kullanarak; bu bandları HF ile 742 cm^{-1} ve B3LYP ile 741 cm^{-1} olarak, bu grupların titreşim uyumu HF ve B3LYP ile 649 ve 648 cm^{-1} olarak hesapladık.

Melaminyum phthalate kristalinde, hidrojen bağ numaraları N-H...X (X= N, O) ile açılarının uzunluğu 2,796-3,185 Å'dır [27]. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_6^+$ melaminyum parçasının tüm H atomları bu örneğin etkileşimine katılır. M. K. Marchewka kızıl ötesi soğurma ilişkilerinin sunumunu 3108 cm^{-1} 'de çok güçlü olarak elde etti. Bu band 6-31 G(d) temel seti kullanılarak, HF ve B3LYP methodlarıyla 3113 ve 3111 cm^{-1} olarak hesaplandı.

Burada O-H-O parçasının bir hidrojen bağı vardır. Her birinin uzunluğu eşittir. O-H...O band uzunluğu 2.533 Å'a eşittir. Novak' ın çarpışmalarına göre, bu uzunluktaki hidrojen bağı 1300-1400 cm^{-1} bölgesinde (δOH) titreşiminin düz kıvrım parçasında OH'dan meydana gelen band olabileceğini beklemiş olabilir [34]. Çünkü 1365 cm^{-1} 'de elde edilen kızıl ötesi bandda bu parçanın titreşimini elde etti. Biz bunları 6-31G(d) basis setkullanarak HF ve B3LYP methotlarıyla 1365 ve 1366 cm^{-1} olarak hesapladık.225 ve 199 cm^{-1} çok dayanıksız bandlarda başlıktaki bileşiğin IR spektrası sunuldu. M. K. Marchewka' ya göre bu band O...O ve N...O köprülerinin güçlü titreşiminden meydana gelmiş olabilir. Bu dayanıksız bandlar 6-31 G(d) temel seti kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 226 ve 225 cm^{-1} olarak hesaplandı.

Tablo 5.1. Melaminyum Phthalete Molekülünün Deneysel ve Teorik Geometrik Parametreleri

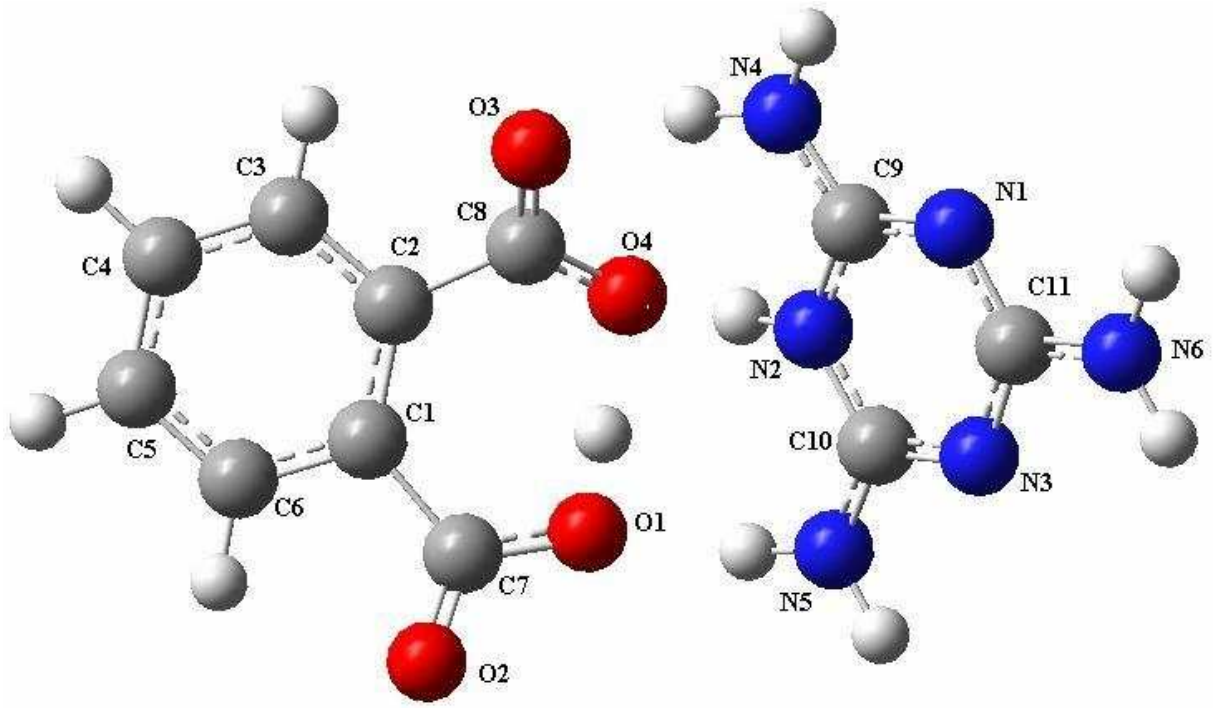
Parametreler	Deneysel [22]	Teorik (Elde ettiğimiz sonuçlar)	
		HF	B3LYP
6-31 G(d)			
Bağ uzunlukları(A⁰)			
O(1)-C(7)	1.307(2)	1.303	1,344
O(2)-C(7)	1.226(2)	1,236	1,216
O(3)-C(8)	1.272(2)	1,264	1,247
O(4)-C(8)	1.236(2)	1,280	1,294
C(1)-C(7)	1.484(3)	1,479	1,521
C(2)- C(8)	1.500(2)	1,496	1,517
N(1)-C(9)	1.321(2)	1,320	1,329
N(1)-C(11)	1.351(2)	1,351	1,351
C(9)-N(4)	1.319(2)	1,326	1,338
C(9)-N(2)	1.367(2)	1,369	1,368
N(2)-C(10)	1.366(2)	1,369	1,374
C(10)-N(5)	1.315(2)	1,316	1,332
C(10)-N(3)	1.334(2)	1,333	1,331
N(3)-C(11)	1.348(2)	1,337	1,348
C(11)-N(6)	1.323(2)	1,33 8	1,347
Band açıları (°)			
O(2)-C(7)-O(1)	122.9(2)	119,67	120,380
O(2)-C(7)-C(1)	123.3(2)	126,24	121,209
O(1)-C(7)-C(1)	113..8(2)	115,08	114,369
O(4)-C(8)-O(3)	124.5(2)	119,73	123,020
O(4)-C(8)-C(2)	117.7(2)	118,61	117,978
O(3)-C(8)-C(2)	117.5(2)	121,58	119,000
C(9)-N(1)-C(11)	116.4(2)	116,12	115,437
N(1)-C(9)-N(2)	121.1(2)	121,41	121,054
C(10)-N(2)-C(9)	119.6(2)	117,88	119,054
N(3)-C(10)-N(2)	121.1(2)	121,95	121,449
C(10)-N(3)-C(11)	115.8(2)	115,88	115,366
N(3)-C(11)-N(1)	125.9(2)	125,33	126,265

Tablo 5.2. Melaminyum Pthalate Molekülünün Deneysel ve Teorik Titreşim Spekturlarının Karşılaştırılması (cm^{-1}) *: Deneysel veriler [22] no'lu kaynaktan alınmıştır

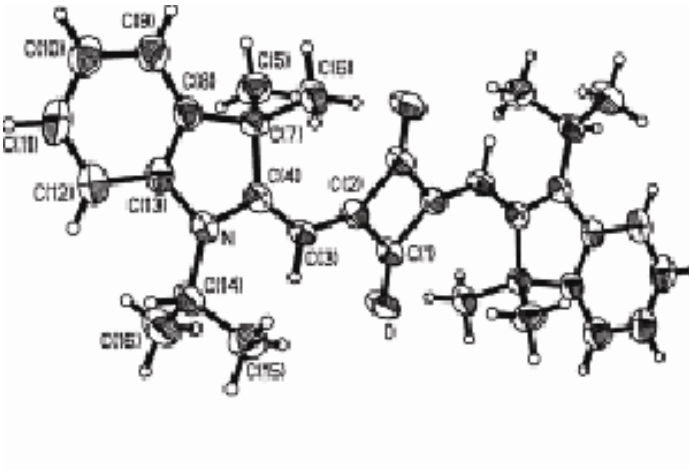
Gerilmeler	Deneysel*	Teorik (Elde ettiğimiz sonuçlar)		
		IR	Raman	HF B3LYP
			6-31G(d)	
NH ₂ asimetrik gerilmeler*	3360vs		3481	
NH ₂ asimetrik gerilmeler*	3335ssh	3326vw	3383	3356
NH ₂ gerilmesi	-		3363	3362
NH ₂ gerilmesi	-		3344	3325
NH ₂ gerilmesi	-		3314	3318
NH gerilmesi	-		3306	3301
Birleşme: NH ₂ band+kenar zinciri	3222ssh		3240	3229
asimetrik C-N gerilmesi Jones, 1959*				
C-H gerilmesi	-		3162	3229
C-H gerilmesi	-	3072vw	3151	3224
C-H gerilmesi	-	3063vw	3140	3203
C-H gerilmesi	-	3030vw	3131	3188
N-H...O ve N-H...N gerilmesi, 2,866-3.185 A ⁰ *	3108vs		3113	3111
N-H...O gerilmesi, 2,796 A ⁰ ve vC=O+δOH*	2726m		2735	2731
Birleşme: NH ₂ asimetrik gerilme - kenar zinciri düzlem dışı C-N band, Jones, 1959*	2677m		2679	2675
C=O gerilmesi *	1716vssh	1717vw	1723	1720
C=O gerilmesi, Loring, 2001*	1708vs	1693vw	1712	1710
NH ₂ band yada/ ve COO ⁻ asimetrik gerilme *	1689vs		1695	1692
NH ₂ band yada / ve COO ⁻ asimetrik gerilme *	1671vs	1674vw	1673	1670
NH ₂ band yada / ve COO ⁻ asimetrik gerilme *	1653s		1658	1655
COO ⁻ asimetrik gerilme *	1624s		1625	1626
Halka: çeyrek zincir, Larkin, 1998 ve phthalate halkası*	1598s	1597w	1598	1596
COO ⁻ asimetrik gerilme, Loring, 2001*	1559vs	1573w	1561	1557
Kenar-zincir asimetrik C-N gerilme, Jones, 1959*	1513s		1315	1512
Benzen C-C gerilme, Loring, 2001*	1484s		1488	1485
Benzen C-C gerilme, Loring, 2001*	1457vs		1460	1460
Halka gerilme, Jones, 1959*	1441ssh		1444	1440
Halka: yarı-zincir gerilme + dıştan C-N(Larkin,1998) ve COO ⁻ simetrik gerilme*	1376s		1379	1377
O-H düz bandda (δOH)*	1365s		1365	1366
Halka: yarı-zincir gerilme, Larkin, 1999*	1348ssh	1344vw	1349	1347
Halka: yarı-zincir gerilme+dıştan C-N birleşimi, Larkin, 1998*	1316ssh		1315	1316
Benzen C-H eksik, Loring, 2001*	1308s		1310	1309
Carbonla C-O gerilme, Loring, 2001*	1285s		1285	1286
Benzen C-H eksik, Loring, 2001*	1266s	1266m	1265	1265
Benzen C-H eksik, Loring, 2001*	1162m	1163vw	1162	1161
Benzen C-H eksik, Loring, 2001*	1146m	1149vw	1149	1148
NH ₂ torlar	1106m		1109	1107
Benzen C-C eksik, Loring, 2001*	1079m		1078	1079

Tablo 5.2. (devam) Melaminyum Pthalate Molekülünün Deneysel ve Teorik Titreşim Spekturumlarının Karşılaştırılması (cm^{-1}) *: Deneysel veriler [22] no'lu kaynaktan alınmıştır

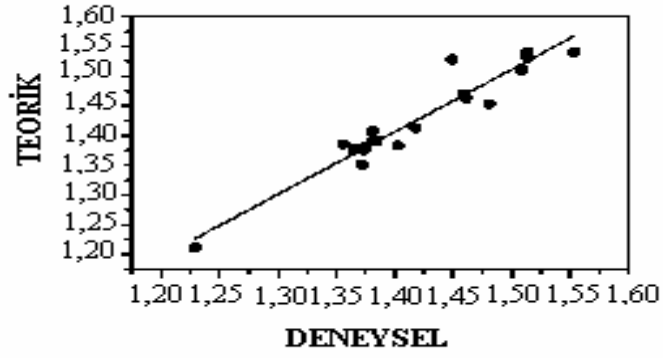
Gerilmeler	Deneysel*	Teorik (Elde ettiğimiz sonuçlar)		
	IR	Raman	HF	B3LYP
			6-31G(d)	
Halka, Jones, 1959, benzen C-C gerilme, Loring, 2001	1040s	1041m	1042	1041
O-H düzlem dışı (γOH)*	993m		994	994
Üçlü halka N, yarıçapsal fazda, arkin, 999 *	987m	984w	988	987
Üçlü halka gevşemesi, Wang, 1997*	964w		965	965
Üçlü halka gevşemesi, Wang, 1997*	918vw		919	918
Üçlü halka gevşemesi, Wang, 1997*	888vw		889	889
Halka-dıştan düzlem dışı band, Larkin, 1999*	815w		816	815
C-C gerilmesi*	809m	806w	810	810
Halka-dıştan düzlem dışı band, Larkin, 1999*	785mm	783vw	786	785
Halka-dıştan düzlem dışı band, Larkin, 1999*	776m		779	777
Halka- düzlem dışı band, Larkin, 1999*	769m		772	771
C=O düzlemde eksik*	740m		742	741
Halka: çeyrek düzlem dışı band Halka: çeyrek düzlem dışı ve Larkin, 1999*	689m	688m	689	691
Halka: çeyrek düzlem dışı band , Larkin, 1999*	671m		672	672
Halka: çeyrek düzlem dışı band , Larkin, 1999**	667m		-	669
C=O düzlem dışı eksik*	647s	652vw	649	648
Halka: band, Jones, 1959*	594m		595	595
Halka: band, Jones, 1959*	574m	570vw	574	575
Kenar-zincir düzlem dışı C—N band, Jones, 1959*	538msh	538vw	-	541
Halka: çeyrek düzlem dışı, Larkin, 1999*	416w	399vw	417	415
Halka: çeyrek düzlem dışı, Larkin, 1999*	388vw	381vw	-	385
-	369vw		369	369
Halka: çeyrek düzlem dışı, Larkin, 1999*	350vwsh	348vw	352	351
	345w		346	345
	288m	286vw	288	289
	273w		274	273
	229vwsh		229	230
	225vw		226	225
	199vw	203vw	200	201
	148vw		148	148
	131vw	128m	131	132



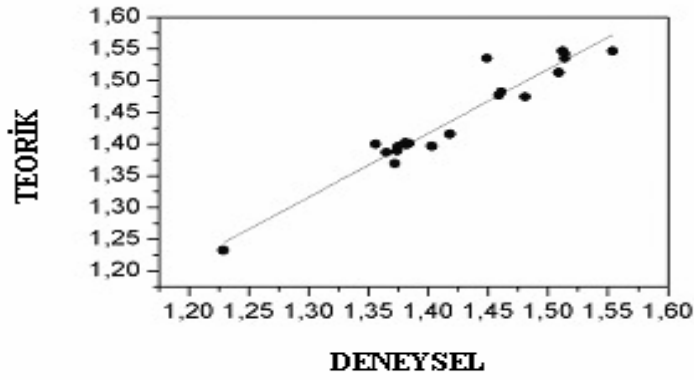
Şekil 5.1. Melaminyum phthalate molekülünün teorik olarak geometrik yapısı



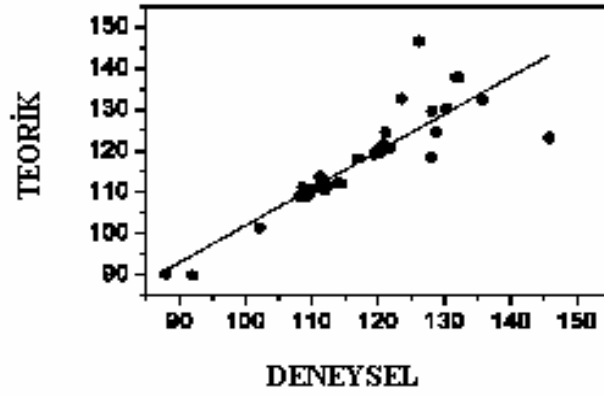
Şekil 5.2. Melaminyum phthalate molekülünün deneysel olarak geometrik yapısı [22]



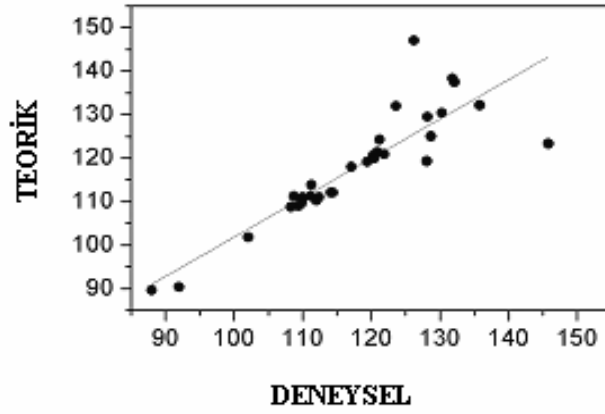
Şekil 5.3. Molekülün bağ uzunluğunun HF metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği



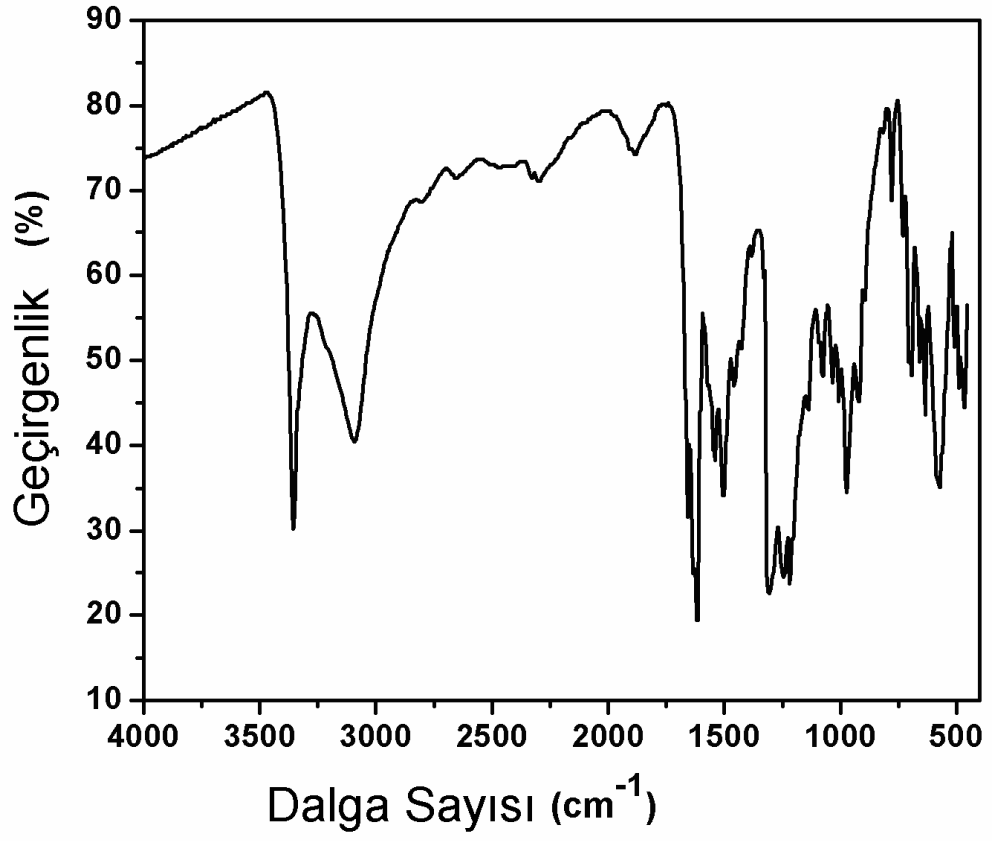
Şekil 5.4. Molekülün bağ uzunluğunun B^LYP metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği



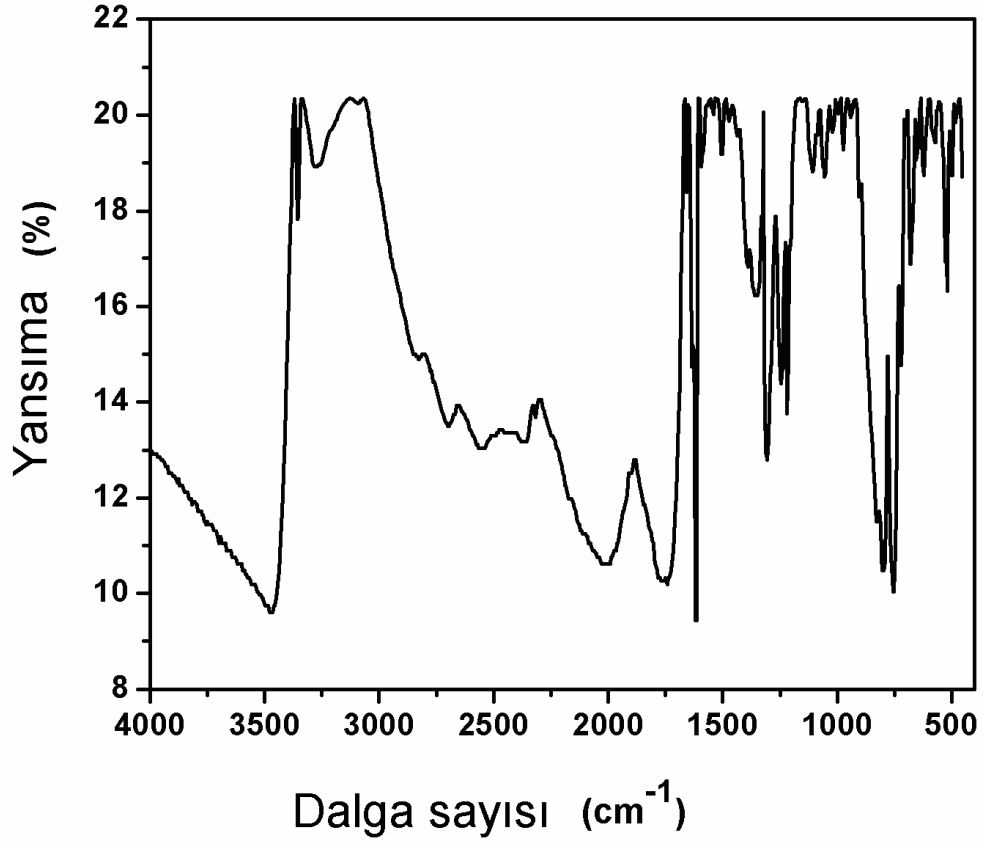
Şekil 5.5. Molekülün bağ açılarının HF metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği



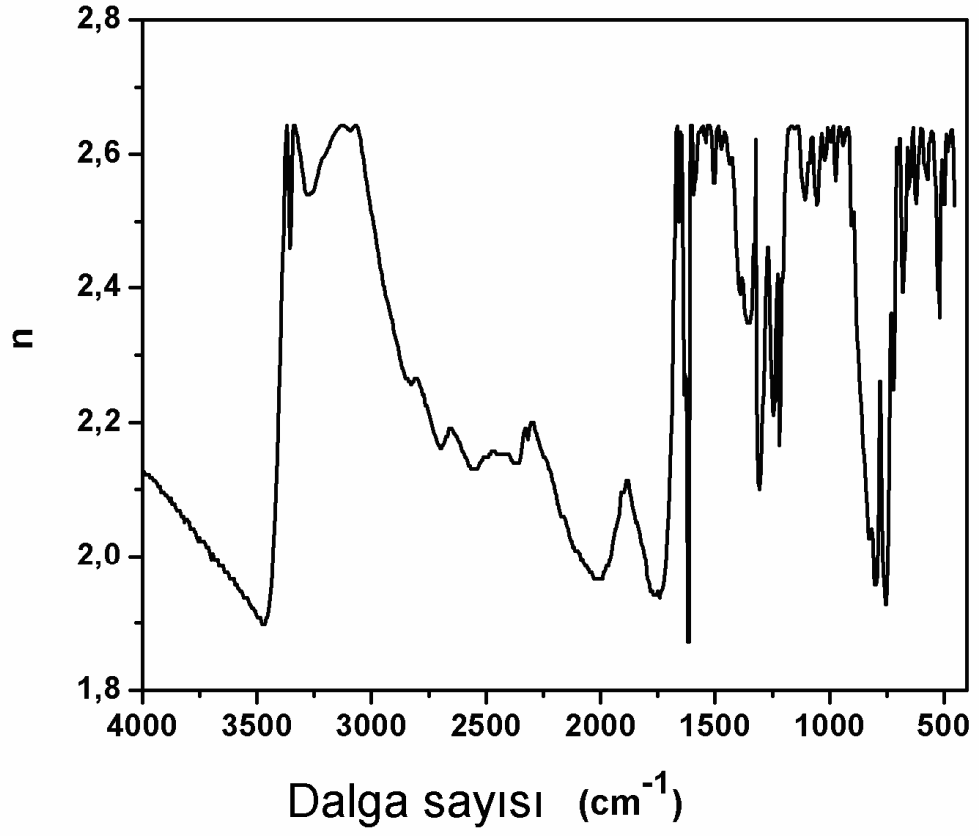
Şekil 5.6. Molekülün bağ açılarının B3LYP metodu ile hesaplanan sonuçlarının deneysel verilere karşı grafiği



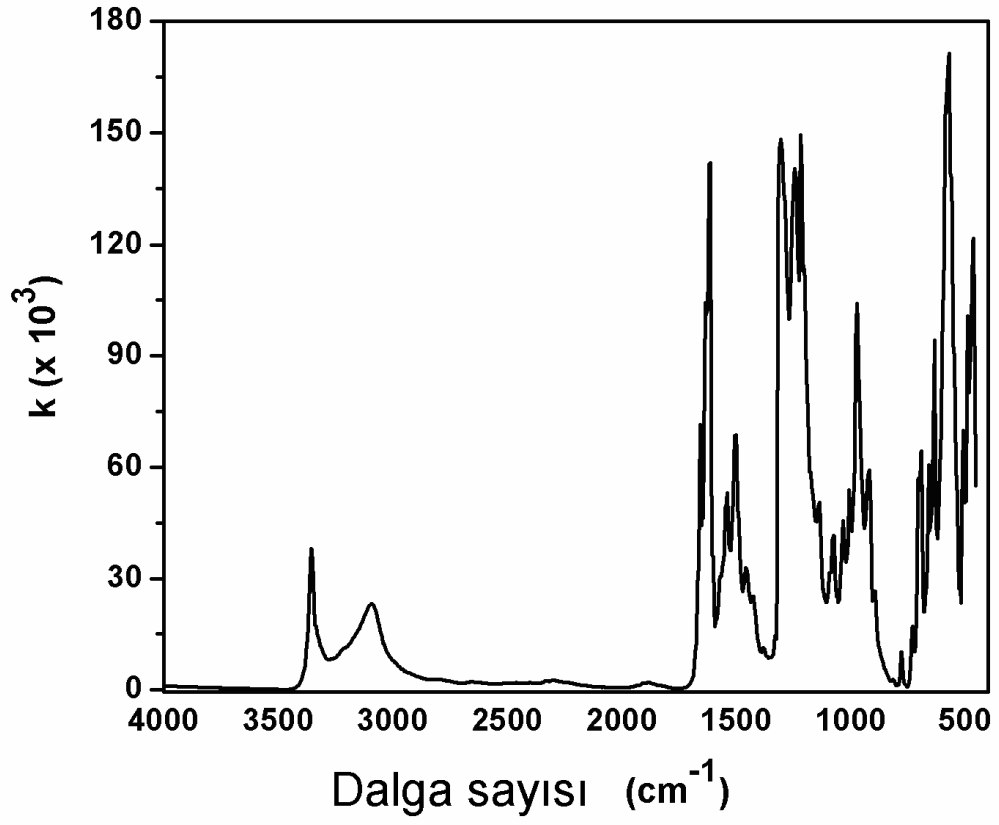
Şekil 5.7. Teorik olarak elde edilen geçirgenliğe karşı dalga sayısı değişim grafiği



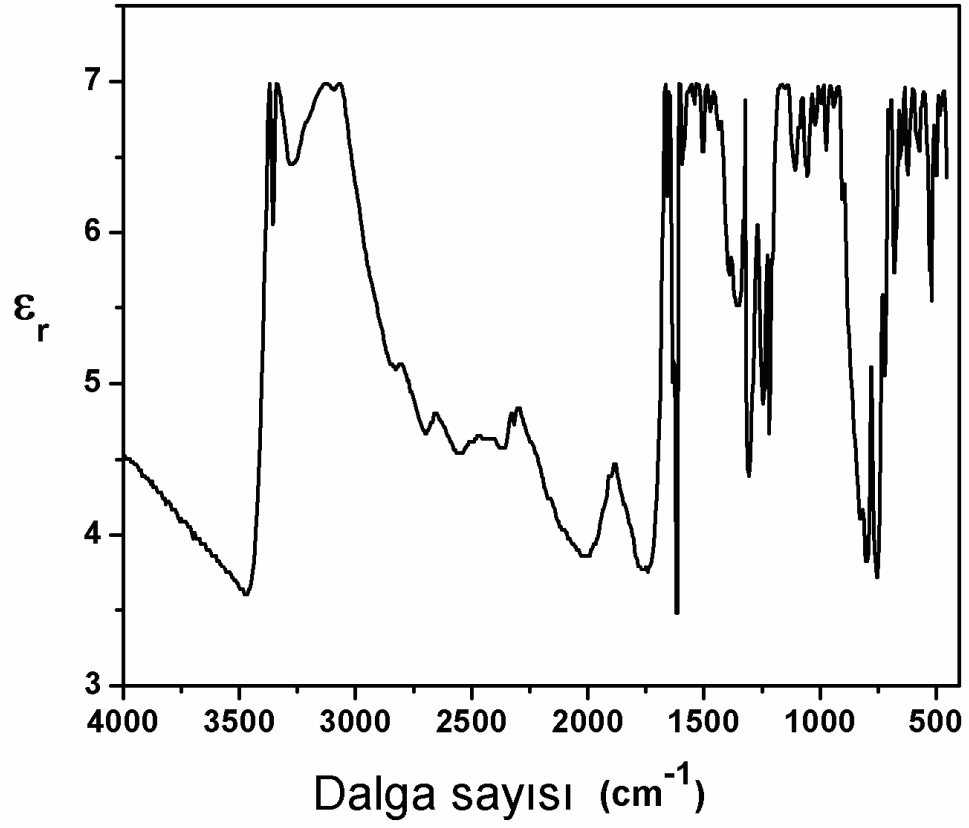
Şekil 5.8. Teorik olarak elde edilen yansıma karşı dalga sayısı değişim grafiği



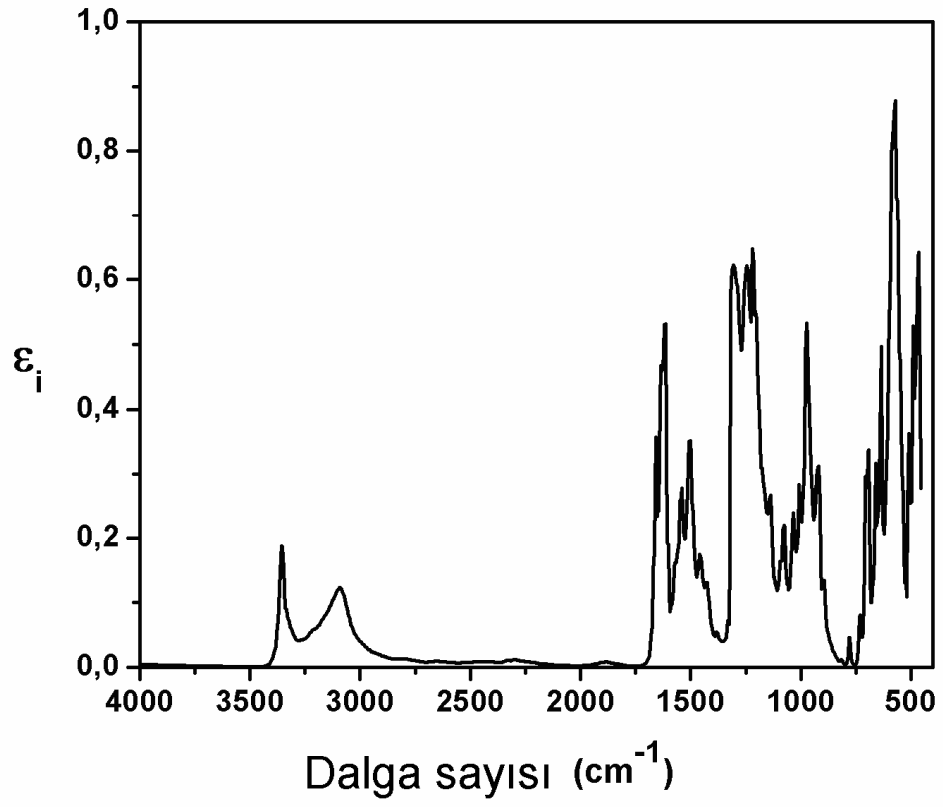
Şekil 5.9. Teorik olarak elde edilen kırılma indisine karşı dalga sayısı grafiği



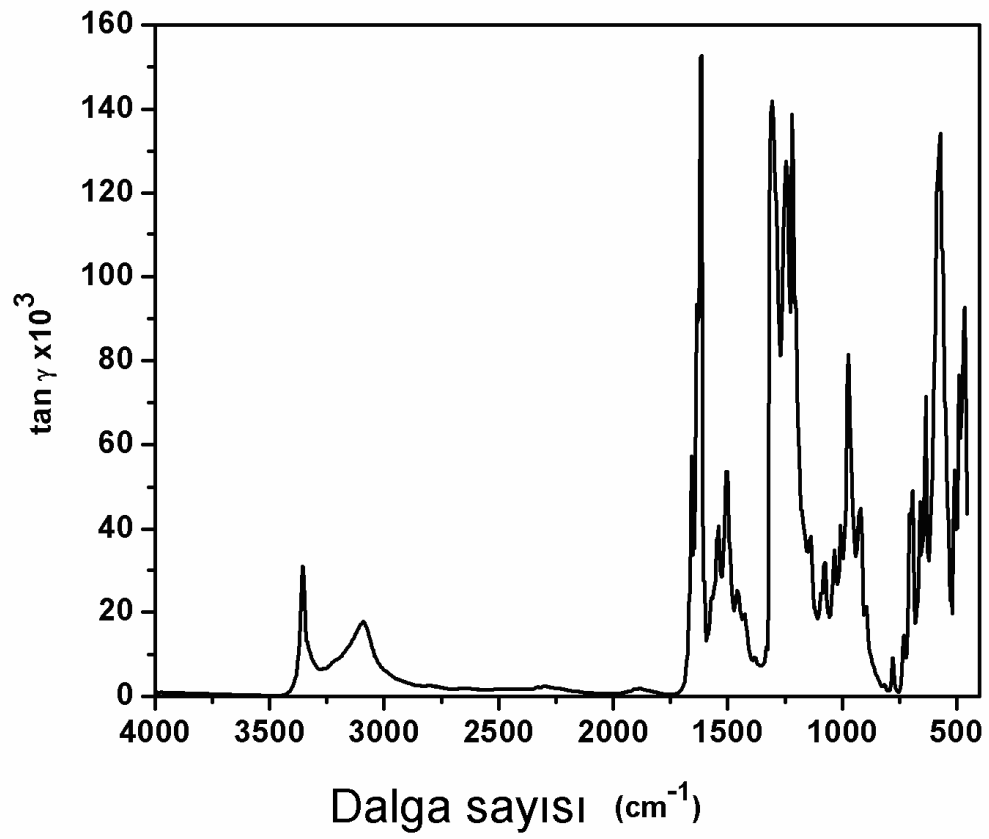
Şekil 5.10. Teorik olarak elde edilen sönüm katsayısına karşı dalga sayısı grafiği



Şekil 5.11a. Teorik olarak elde ettiğimiz dielektrik sabitinin reel bölümüne karşı dalga sayısı grafiği



Şekil 5.11b. Teorik olarak elde edilen dielektrik sabitinin imajineri bölümüne karşı dalga sayısı grafiği



Şekil 5.12. Teorik olarak elde ettiğimiz dielektrik kayıp faktörüne karşı dalga sayısı grafiği

KAYNAKLAR

- [1] FRISH, A., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J., Gaussview User Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.
- [2] ROLF, E. HUMMEL, Electronic Properties of Materials, Springer Verlag, USA, 177-203,1992.
- [3] BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C. J., Atom ve Molekül Fiziği Kitabı. Ed. KÖKSAL, F. ve GÜMÜŞ, H., Bilim Yayıncılık, s. 389-426, Samsun, 1999
- [4] ÇINAR, Z., Kuantum Kimyası, Aksoy Matbaası, İstanbul, 1998
- [5] ÇINAR, Z., HATİPOĞLU, A., SAN, N, N., BAŞ, T., AVİYENTE, V., “A Computational Study of Linear Polyenes and Their Monohalogenated Derivatives”, Chimica Acta, 261, Turcia, 1988.
- [6] LEVINE, I. N., “Quantum Chemistry”, Ally and Bacon Inc. Boston, 1983.
- [7] HUCKEL, E., Grundzuge der Theorie Undesottigter und Aromatische Verbindungen Verlag Chemie, Berlin, 1938.
- [8] LOWE, J. P., Quantum Chemistry, Academic Press, USA, 1993
- [9] PILAR, F. L., Elementary Quantum Chemistry, Mc Graw-Hill, New York, 1968.
- [10] JENSEN, F., Introduction to Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York, 1999.
- [11] BAHAT, M., Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst., Ankara, 2000
- [12] PULAY, P., Analytical Derivative Methods In Quantum Chemistry, Ab Initio Methods In Quantum Chemistry-11, Ed By K.P. Lawley, John Wiley and Sons Inc. New York, 1987.
- [13] GILL, P. M. W., DFT, HF and self consistent field, Enc. Of Comp. Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York.
- [14] BECKE, A. D., Density Functional Thermochemistry III., The Role of Exact Exchange, J. Chem. Phys. 98, 5648, 1993.

- [15] LEVINE, I. N., Quantum Chemistry, Prentice-Hall, USA, 1991.
- [16] DITCFIELD, R., HEHRE, W. J. POPLÉ, J. A., Self-Consistent Molecular Orbital Methods, IX., An extended gaussian type for molecular orbital studies of organic molecules. J. Chem. Phys., 54(2), 724, 1971.
- [17] HARIHARAN, P. C., POPLÉ, J. A., The influence of polarization function on molecular orbital hydrogenation energies, Theoret. Chim. Acta, 28, 213, 1973.
- [18] CSIZMADIA, G. L., Computational Adv. In Inorganic Chem.: Molecular Str. And Reactivity, Ed. By ÖĞRETİR, C., CSIZMADIA, G. L., NATO ASI series, Kluvar Academic Publishers USA.
- [19] WILSON, E. B., DECIUS, J. C., Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc Graw-Hill, New York, 1995.
- [20] BLOM, C. E., ALTONA, C., Mol. Phys., 31, 1377, 1976.
- [21] COATES, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Coates Consulting, Newton, USA.
- [22] MARCHEWKA, M. K., Mater. Lett. 58, 848, 2004.
- [23] YAKUPHANOĞLU, F., ŞEKERCİ, M., Determination of optical constants of co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra, Science Direct, 200, 203, 2005.
- [24] DIXON, J. J. R., Optical Propertius of Solids, Press, New York, 1969.
- [25] JENKINS, F. A., WHITE, H. E., Fundemantal of Optics. New York, 1957.
- [26] ATALAY, Y., AVCI, D., Spectrochim, Acta A 67, 327, 2007.
- [27] JANCZAK, J., PERPUTOU, G. J., Cristal Structure Community, Acta Crystal C. 57, 2001.
- [28] ATALAY, Y., AVCI, D., BAŞOĞLU, A., OKUR, İ., Molecular Structure Theochem., 713, 2005.
- [29] DEBRUS, S., MARCHEWKA, M. K., DROZD, M., RATAJCZAK, H., Optical Materials, 29, 1058, 2007.

- [30] KUPPERS, H., *Crystal Structure Community* 10, 989, 1981.
- [31] ERMER, O., *Helv. Chim., Acta* 64, 1902, 1981.
- [32] FRISCH, A., NIELSEN, A. B., HOLDER, A. J., *Gaussview User Manual*, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.
- [33] MARCHEWKA, M. K., PIETRASZKO, A., *J. Physics Chem.*, 64, 2169, 2003.
- [34] NOVAK, A., *Structure and Bonding*, 18, 177, 1974.

ÖZGEÇMİŞ

Özgü Altındağ, 02.08.1981 tarihinde Burdur'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Burdur'da tamamladı. 1999 yılında Burdur Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında başladığı Marmara Üniversitesi fizik öğretmenliği bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi fizik bölümünde Atom ve Molekül fiziği üzerine yüksek lisans yapmaya başladı. 2002 yılından bu yana çeşitli dershanelerde fizik öğretmenliği yapmaktadır. Şu anda İzmit'te özel bir dershanede fizik öğretmeni olarak çalışmaktadır.