

168022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN DİBORAT MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Davut AVCI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

HAZİRAN 2005

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

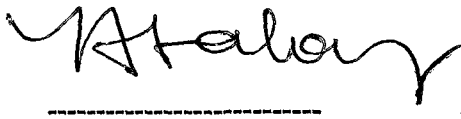
MELAMİN DİBORAT MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Davut AVCI

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK


Bu tez 23 / 06 / 2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Jüri Başkanı
Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY



Jüri Üyesi
Doç. Dr. İbrahim Okur



Jüri Üyesi
Prof. Dr. Hüseyin Cömert

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunun belirlenmesinden tamamlanmasına kadar, her konuda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve yararlanmaya devam ettiğim SAÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün tüm öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Ali Çoruh'a, mesai arkadaşlarım Arş. Gör. Adil BAŞOĞLU'na, Arş. Gör. Sıtkı DUMAN'a, Arş. Gör. Filiz ERTUĞRAL'a, Arş. Gör. Sadık BAĞCI'ya, Arş. Gör. Hakan YAKUT'a ve Arş. Gör. Güldem ÜRER'e teşekkür ederim.

Lisans üstü çalışmalarım boyunca bana sürekli destek olan arkadaşım Ramazan YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

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

Davut AVCI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Temel Bilgiler	2
1.2. Moleküler Teori	5
1.3. Moleküler Simetri ve Grup Teorisi	5
1.3.1. Simetri işlemi ve simetri elemanı	6
1.3.2. Nokta grupları	10
1.3.3. Nokta gruplarının sınıflandırılması	12
1.3.4. Nokta grubu tayini	15
1.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
1.5. Varyasyon Teorisi	22
1.5.1. Rayleigh oranı	22
1.5.2. Rayleigh-Ritz metodu	24
1.6. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) Yöntemi	25
1.7. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri	27
1.8. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı	30

BÖLÜM 2.

MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI	32
2.1. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu	33
2.1.1. Yaklaşımın formülasyonu	33
2.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı	35
2.1.3. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları	37
2.1.4. Roothaan eşitlikleri	39
2.1.5. Temel setlerin seçimi	44
2.1.6. Hesaplama doğruluğu ve temel Set	52
2.2. Elektron Etkileşmesi.....	53
2.2.1. Konfigürasyon durum fonksiyonları	53
2.2.2. Konfigürasyon etkileşimi	55
2.2.3. CI hesaplamaları	58
2.2.4. Çoklu konfigürasyon ve çoklu referans metotlar	62
2.2.5. Møller-Plesset çok parçacık pertürbasyon teorisi	64
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)	67
2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi	71

BÖLÜM 3.

KIZILÖTESİ (IR) VE X-IŞINLARI SPEKTROSKOPİSİ	73
3.1. Klasik Teori	74
3.2. Kuantum Mekaniksel Teori	75
3.3. Molekül Simetrisi, IR ve Raman Aktiflik	75
3.4. Katıların Titreşim Spektrumu	77
3.5. Titreşim Uyarılması	78
3.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi	81
3.6.1. Gerilme titreşimi (stretching)	81
3.6.2. Açık Bükülme titreşimleri (bending)	82
3.6.2.1. Makaslama (scissoring)	82
3.6.2.2. Sallama (rocking)	82
3.6.2.3. Dalgalanma (wagging)	82
3.6.2.4. Kıvrırma (twisting)	82

3.6.3. Burulma titreşimi (torsion)	83
3.6.4. Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending)	83
3.7. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi (FTIR)	83
3.8. X Işınlari Spektroskopisi	86
3.8.1. X-ışınlarının elde edilmesi	86
3.8.2. X ışınlarının özellikleri	88
3.8.3. X ışınlarında şiddet, doz ve sertlik	88
3.8.4. Kırınım metotları	93
3.8.5. X ışını yayma tayfları	101
3.8.6. Sürekli x ışını tayflarının açıklanması	102
3.8.7. Çizgili veya karakteristik x ışını tayfları	105
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT	109
4.1. Melemin Diborat Molekülünün Titreşim Frekanslarının, Bağ Uzunluklarının ve Bağ Açılarının Teorik Olarak Hesaplanması	109
4.2. Metot	112
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	113
5.1. Geometrik Yapı	113
5.2. Melamin'in Titreşimleri	116
5.3. Borik Asit Molekülünün Titreşimleri	117
KAYNAKLAR.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	125

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

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

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

τ	: Burulma titreşimi (torsion)
γ	: Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi
I	: Son şiddet
I_0	: Başlangıç şiddeti
Å	: Angström
λ	: Dalga boyu
hkl	: Miller indisi
E_k	: Elektronun kinetik enerjisi
c	: Işık hızı
R	: Rydberg sabiti = $109737,31 \text{ cm}^{-1}$
Z	: Atom numarası
$P_{21/C}$: Uzay grubu
C_{2h}	: Nokta grubu
C_{3h}	: Nokta grubu
$C_3N_6H_6_2H_3BO_3$: Melamin diborat
f'	: Kuvvet sabiti
a_e	: Koordinat sayısı
Gaussian 98	: Gaussian 98 bilgisayar paket programı
Gaussian-View	: Moleküler görüntüleme programı
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
H_3BO_3	: Borik asit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı	3
Şekil 1.2. Su molekülünde dönme eksenini	6
Şekil 1.3. BH ₃ molekülünde simetri elemanları	7
Şekil 1.4. Su molekülünde simetri elemanları	8
Şekil 1.5. Etan molekülünde a) hizalı şekil, b) çapraz şekil	9
Şekil 1.6. Tetrahedral yapıda S ₄ dönme-yansıma eksenini	10
Şekil 1.7. Amonyak molekülünün C _{3v} nokta grubunda simetri elemanları	11
Şekil 1.8. Yüksek simetrik yapılar	12
Şekil.1.9. SF ₄ molekülünün şematik görünümü	16
Şekil 1.10. İki atomlu türler için tipik moleküler potansiyel enerji eğrisi	18
Şekil 1.11. Born-Oppenheimer yaklaşımını tartışmasında kullanılan koordinatlar ..	19
Şekil 1.12. Varyasyon ilkesi enerjini minimumlaştıran parametrelerin değerlerini ortaya çıkarır (burada ikisi görülüyor). Sonuç dalga fonksiyonu seçilen şeklin optimum dalga fonksiyonudur	23
Şekil 1.13. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için Es(R) elektronik enerjisinin en genel şekli	28
Şekil 2.1. Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti	42
Şekil 2.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d-tipi Gaussian'lar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait kesitleri	46
Şekil 2.3. İki Gaussian'ın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır	47
Şekil 2.4. Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussian'ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur	47

Şekil 2.5. Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısal bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen)	49
Şekil 2.6. Uyarılmış determinantlar için gösterim	54
Şekil 2.7. Durum fonksiyonlarının şekilleri ve temel fonksiyonların sayısı artarken sistemin kesin enerjisine yaklaşım	57
Şekil 2.8. Slater determinantları arasındaki matris elemanları temel fonksiyonlar arasındaki matris elemanları cinsinden tam olarak ifade edilebilir	60
Şekil 3.1. Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri	85
Şekil 3.2. Röntgen tübü	87
Şekil 3.3. Coolidge tübü	87
Şekil 3.4. İyonlaşma kutusu	89
Şekil 3.5. (a) NaCl kristalinde atomların dizilişi, (b) Kristalde değişik ağ düzlemlerinin konumu	91
Şekil 3.6. Topaz kristalinin X ışınlarıyla verdiği Laue deseni	92
Şekil 3.7. (a) Geçirme ve (b) geri yansımalı Laue metotları	94
Şekil 3.8. (a) Alüminyum kristalinin (kübik) (a) geçirme, (b) geri yansımalı Laue fotoğrafları. Tungsten radyasyonu, 30 kV, 19 ma	95
Şekil 3.9. Laue-lekelerinin geometrik yeri, (a) Geçirme metodunda elipsler, (b) geri yansıma metodunda hiperbollerdir (C = kristal, F = film, Z.A = zon ekseni)	95
Şekil 3.10. Geçirme Laue metodunun Stereografik izdüşümü	96
Şekil 3.11. Döner kristal metodu	96
Şekil 3.12. c ekseni etrafında döndürülen kuvartzın (hexagonal) döner-kristal metodundaki fotoğrafı	97
Şekil 3.13. Toz metodunda kırınım hasil eden radyasyon konilerinin teşekkülü	98
Şekil 3.14. Debye – Scherrer toz metodu: (a) filmin gelen demet ve cisme nazaran durumu; (b) açıldığı zaman filmin görünüşü	99
Şekil 3.15. Debye – Scherrer toz desenleri, (a) bakır (fcc), (b) tungsten (bcc), ve çinko (hcp). Süzölmüş bakır radyasyonu, kamera çapı = 5,73 cm	100
Şekil 3.16. Sürekli X ışını tayfları: Minimum dalga boyu, hızlandırıcı gerilimle ters orantılıdır	101
Şekil 3.17. Minimum dalga boyu, anod metalinin cinsine bağlı değildir	103
Şekil 3.18. Tungsten'in çizgili X ışını tayfi	105

Şekil 5.1a. Melamin diborat'ın deneysel geometrik yapısı (ısıtıl elipsoitlerde %50 ihtimalle verilir) [40]	114
Şekil 5.1b. Melamin diborat'ın hidrojen bağları ve deneysel geometrik yapısı [37]	114
Şekil 5.1c. Melamin diborat'ın teorik olarak elde edilen geometrik yapısı	114



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	1
Tablo 1.2. Nokta gruplarının temel simetri elemanları	13
Tablo 1.3. Bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekler	14
Tablo 1.4. Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema	17
Tablo 2.1. Değişik temel setlerle öz-uyum alan enerjileri	52
Tablo 2.2. Değişik temel setlerle öz-uyum denge bağ uzunlukları	52
Tablo 2.3. Dihidrojen'in hesaplanan özellikleri	61
Tablo 2.4. Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi	71
Tablo 3.1. Kırınım metotlarının gösterimi	93
Tablo 4.1a. Melamin molekülünün iç modları için korelasyon şeması	110
Tablo 4.1b. Melamin diboratta borik asit molekülünün iç modları için korelasyon şeması	110
Tablo 5.1. Temel halde optimumlaştırılmış melamin diborat'ın deneysel ve teorik geometrik parametreleri	115
Tablo 5.2. Melamin diborat'ın deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması	119

ÖZET

Anahtar kelimeler: Melamin diborat; IR spektrumu; DFT; HF; Titreşim işaretleme; Triazin halkası.

Temel halde bulunan melamin diborat'ın titreşim frekansları ve geometrik yapısı Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu metodu (B3LYP) ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. HF ve DFT (B3LYP) kullanılarak elde edilen optimumlaştırılmış geometrik bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel verilerle iyi bir uyumluluk göstermektedir. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu metodu (B3LYP) ile hesaplanan sonuçlar, melamin diborat'ın gözlenen temel titreşim frekansları ile karşılaştırıldığında B3LYP moleküler titreşim problemleri için hesaplanan Hartree-Fock yaklaşımına göre daha üstündür.

THEORETICAL INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF MELAMINE DIBORATE MOLECULE

SUMMARY

Keywords : Melamine diborate; IR spectrum; DFT; HF; Vibrational assignment; Triazine ring.

The molecular geometry and vibrational frequencies of melamine diborate in the ground state have been calculated using the Hartree-Fock and density functional method (B3LYP) with 6-31G(d) basis set. The optimized geometric bond lengths and bond angles obtained by using HF and DFT (B3LYP) show the best agreement with the experimental data. Comparison of the observed fundamental vibrational frequencies of melamine diborate with calculated results by density functional B3LYP and Hartree-Fock methods indicate that B3LYP is superior to the scaled Hartree-Fock approach for molecular vibrational problems.

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 bir çok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin iç yapısının çözümlenmesinde kullanılır.

Elektromanyetik spektrum aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır (Tablo 1.1).

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	300 μ m-1 μ m	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	1 μ m -30 nm	Elektronik geçişler (Dış e^-)
X-Işınları	10 nm-30 pm	Elektronik geçişler (İç e^-)
Gama (γ) Işınları	30 pm-0,3 pm	Nükleer Geçişler

Bu çalışma, kızıl-ötesi bölgede teorik olarak yapılan bir çalışmadır. Moleküller kızıl-ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak molekülün titreşim modları hakkında bilgiye sahip olunur. Melamin diborat ($C_3N_6H_62H_3BO_3$) molekülünün titreşim frekansları C. Y. Panicker, H. T. Varghese, A. John, D. Philip, Helena I. S. Nogueira [1] tarafından 2002 yılında deneysel olarak incelenmiştir.

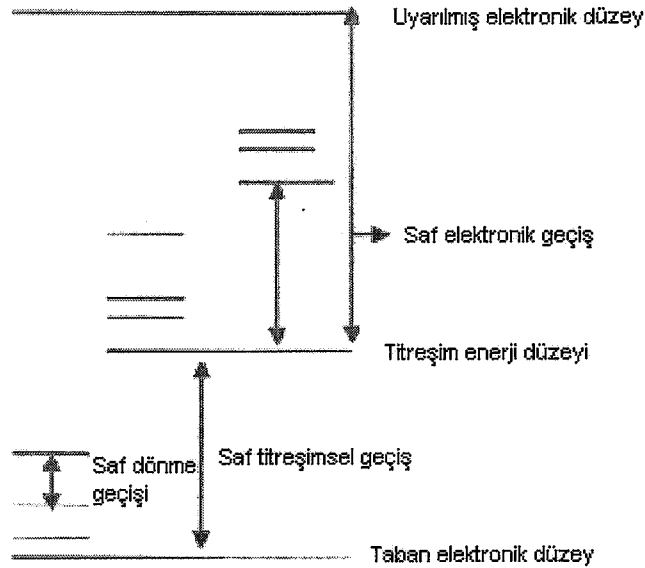
Bazı bilgisayar paket programları yardımı ile deneysel çalışmaları teorik olarak da elde etmek mümkündür. Bu programlardan biri olan Gaussian-98 programının HF ve B3LYP metotlarında, 6-31G (d) temel seti kullanılarak Melamin diborat molekülünün titreşim spektrumları teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel değerler ile karşılaştırıldı. Molekülün geometrik şekli teorik olarak bulundu, ve deneysel yapısıyla karşılaştırıldı. Ayrıca molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları teorik olarak elde edildi.

1.1. Temel Bilgiler

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

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

ifadesi ile verilir. Burada E_e elektronların enerji geçişleriyle molekül boyunca dağılması ile 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 numaralı ifade ile verilen enerjisinin diyagramı Şekil 1.1'de verilmektedir. Gerçekte elektronik enerji düzeyleri arasındaki fark çok daha büyük, dönme enerji düzeyleri arasındaki fark ise çok daha küçüktür.



Şekil 1.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı

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,

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

ifadesi ile verilmektedir. Burada eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkıya, ikinci ifade ise anharmonik katkıya karşılık gelmekte olup, v titreşimsel kuantum sayısı, ω_e dalga sayısı, χ anharmoniklik sabitini göstermektedir. v titreşim kuantum sayısı olmak üzere, $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $v \geq 1$ 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,

$$(E_v - E_0) / hc = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + v) + \dots \quad (1.3)$$

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

$$E_0 = \frac{1}{2} h\bar{\nu} \quad (1.5)$$

ifadesi ile verilmektedir.

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

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

veya

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

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (1.7)$$

ifadesi ile verilmektedir. Denklem (1.6)'daki 2. terim ve diğer üst mertebeden terimler anharmonik katkıya karşılık gelmektedir.

1.2. Moleküler Teori

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarınkinden çok daha karışıktır. Elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetler karşılaştırılabilir. Elektronların kütesinin, çekirdek kütlelerinden daha küçük olması bu problemi oldukça basitleştirir [2]. Kütle farkından dolayı çekirdeklerin hareketi, elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu yüzden çekirdekler molekül içinde hemen hemen sabit konumlarda bulunurlar. Bu yaklaşıma Bom-Oppenheimer yaklaşımı denir [3], kuantum mekaniksel hesaplamalarda kolaylık sağlayan bu yaklaşım Bölüm 1.4'te incelenecektir. Bu durum, moleküller tarafından saçılan nötronların kırınım deseninin incelenmesi ile görülebilir.

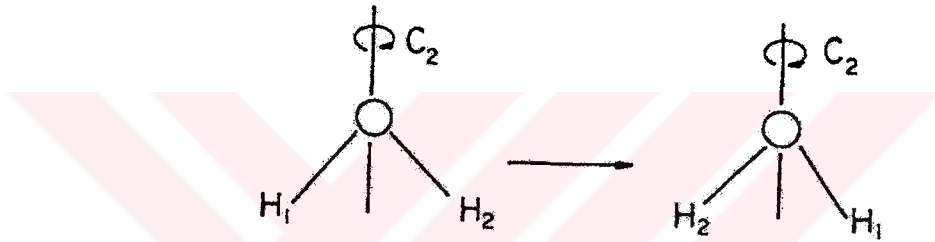
X-ışınları kırınımı ve moleküler spektrumlardan elde edilen bulgular, atomların molekül oluşturmak üzere birleştiklerinde, sıkıca bağlı iç yörünge elektronlarının bu birleşmeden hemen hemen hiç etkilenmediğini ve yine ait oldukları çekirdek etrafında yörüngesel kaldığını göstermektedir. Öte yandan dış elektronlar ise molekülün her tarafına dağılırlar. Bu değerlik elektronlarının yük dağılımı, bağlayıcı kuvveti oluşturur [2].

1.3. Moleküler Simetri ve Grup Teorisi

Bir molekülü oluşturan atomların uzaydaki düzenine simetri denir. Simetri elemanı nokta, doğru veya düzlem olabilen geometrik bir niceliktir. Simetri işlemleri olan terslenme, yansıma ve dönme işlemleri simetri elemanına uygulandığında molekül değişmez kalır. Bir molekülün tüm simetri işlemlerinin oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Simetri özelliklerine göre çok sayıda molekül belirli sayıdaki bu gruplarda sınıflandırılabilir. Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanarak karakter tabloları hazırlanmıştır [4,5]. Bu tablolar yardımıyla simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ temel titreşimlerinden hangilerinin kırmızı-altı spektrumunda, hangilerinin Raman spektrumunda gözlenebileceği bulunabilir.

1.3.1. Simetri işlemi ve simetri elemanı

Bir molekül veya iyonu, başlangıç durumundan ayırt edilemeyen başka bir duruma getiren işleme simetri işlemi denir. Üzerinde simetri işlemi uygulanan nokta, eksen veya düzleme de simetri elemanı denir. Örneğin su molekülü oksijenden geçen bir eksen çevresinde 180° döndürüldüğü zaman ayırt edilemeyen başka bir duruma gelir (Şekil 1.2). Dönme işlemi sonucunda birinci hidrojen ikinci hidrojenin yerine, ikinci de birincinin yerine geçer. Hidrojen atomları birbirinin aynı olduğu için, molekülün başlangıçtaki durumu ile dönme işleminden sonraki durumu, birbirinden ayırt edilemeyen iki ayrı durumdur.



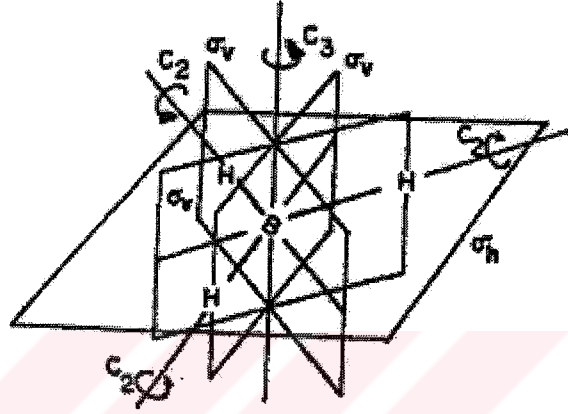
Şekil 1.2. Su molekülünde dönme eksenini

Dönme işleminin sembolü C harfi ile gösterilir. Dönme açısı, tam açı 360° 'nin tam sayılı askatlarıdır ve $\theta = 360^{\circ}/n$ bağıntısı ile bulunur. Burada n sayısı, 360° 'ye varılması yani başlangıç durumuna dönülmesi için dönme işleminin kaç kez yineleneneceğini gösterir. n sayısı dönme sembolü C'nin ön altına yazılır. Su molekülünde dönme işlemi iki kez yinlendiğinde 360° tamamlanır ve molekül başlangıç haline döner. Buna göre simetri işleminin sembolü C_2 olmalıdır. Çevresinde dönme işleminin yapıldığı eksen bir simetri elemanıdır. Beş tür simetri işlemi ve bunlara karşılık beş tane simetri elemanı vardır.

Dönme eksenini (C_n)

Çevresinde yalnızca dönme işleminin yapıldığı eksenidir. Su molekülünde oksijen atomundan geçen ve HOH açısının ortayı olan eksen bir C_2 dönme eksenidir. Su molekülü bu eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde molekül başlangıçtaki gibi

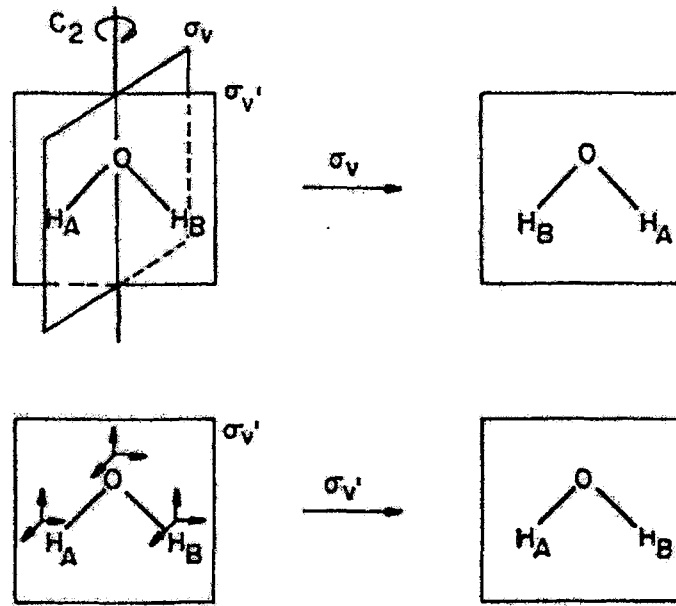
ayırt edilemeyen yeni bir duruma gelir. Su molekülü C_2 dönme eksenine göre simetriktir. Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülü, düzleme dik eksen çevresinde 120° döndürüldüğünde molekülün kendisi ile ayırt edilemeyen bir durum elde edilir (Şekil 1.3). Bu, bir C_3 dönme eksenidir. BH_3 molekülünde C_3 eksenine dik üç tane de C_2 eksenidir. Bir molekülde mevcut dönme eksenlerinden kat sayısı en yüksek olana ana eksen denir. BH_3 molekülünde C_3 ana eksenidir.



Şekil 1.3. BH_3 molekülünde simetri elemanları

Simetri Düzlemi (σ)

Eğer bir molekülün kendisi ile ayırt edilemeyen ayna görüntüsü, molekülün bütün kısımlarının bir düzleme göre yansımaları alınarak yapılabiliyorsa, bu düzleme simetri düzlemi denir. Simetri düzlemi ana eksenini içeriyorsa bu düzleme dikey düzlem denir ve σ_v sembolü ile gösterilir. Su molekülünde birbirine dik iki tane dikey düzlem vardır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Su molekülünde simetri elemanları

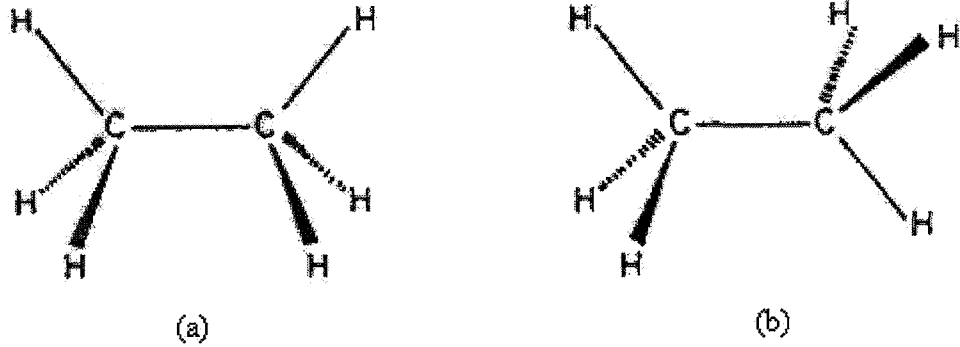
Kağıt düzlemindeki düşey eksene z, yatay eksene y ve düzleme dik eksene x dersek, C_2 dönme işlemi ile yansıma işleminin birbirinin aynı olmadığını söyleyebiliriz. C_2 işlemi sonucunda birinci hidrojen atomu ikincinin yerine ikinci de birincinin yerine geçer. Ancak atomları birer küre olarak düşünersek kürelerin kağıt düzleminin arkasında kalan yarısı öne, öndeki yarısı da arkaya gider. σ_v düzlemi üzerinde yapılan yansıma işleminde de hidrojenler yer değiştirirler. Ancak yarım küreler kağıt düzlemine göre yer değiştirmezler.

Ana eksene dik olan simetri düzlemine yatay düzlem denir ve σ_h ile gösterilir. Su molekülünde böyle bir düzlem yoktur. BH_3 'te molekül düzlemi yatay düzlemdir (Şekil 1.3). Bu molekülde ayrıca üç tane düşey düzlem vardır. Bu düzlemlerden her biri C_3 eksenine diktir ve ona dik olan C_2 eksenlerinden birini içerir.

Yansıma Noktası (i)

Eğer molekülün herhangi bir noktasından başlayan doğru, bu merkezi geçtikten sonra eşit uzaklıkta ilerlediğinde ayırt edilemeyen bir noktaya geliyorsa, molekülün bir i yansıma noktası vardır denir. Şekil 1.5'te görüldüğü gibi, etan molekülünün biri hizalı, diğeri çapraz olmak üzere iki şekli vardır. Adından da anlaşıldığı gibi hizalı

şekilde birinci karbona bağlı olan hidrojenler ikinci karbona bağlı olan hidrojenler hizasındadır. Çapraz şekilde, birinci karbona bağlı hidrojenler, ikinci karbona bağlanan hidrojenlerin yaptığı HCH bağ açılarının açıortayları hizasındadır. Şekilde görüldüğü gibi, çapraz şeklin bir yansıma noktası olduğu halde, hizalı şeklin böyle bir noktası bulunmamaktadır.



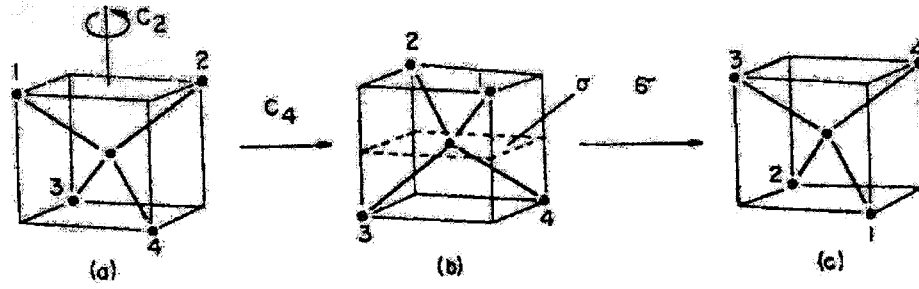
Şekil 1.5. Etan molekülünde a) hizalı şekil, b) çapraz şekil

Karbonlar arasında tek bağ olması etan molekülünün bu eksen etrafında kolaylıkla dönmesini sağlar. Molekül bir şekilden diğerine dönebilir. Gaz fazda her iki molekül denge halinde bulunur.

Dönme-Yansıma Ekseni (S_n)

Bu simetri işleminde molekül önce bir eksen çevresinde döndürülür. Sonra bu eksene dik bir düzlem üzerinde yansıması alınır. İki aşamalı böyle bir işlem sonucunda molekül ayırt edilemeyen bir duruma geliyorsa, molekülde bir dönme-yansıma ekseni vardır denir. Dönme-yansıma ekseni S_n sembolü ile gösterilir. Sembolde görülen n harfi, dönme ekseninde olduğu gibi bu işlemdeki dönme açısının 360° 'den kaç kat küçük olduğunu gösterir.

Şekil 1.6'da tetrahedral CH_4 molekülünde S_4 işleminin yapılması görülmektedir. Molekül C_2 ekseninde 90° döndürüldükten sonra, bu eksene dik düzleme göre yansıması alınmaktadır. Dönme açısı 90° olduğuna göre simetri elemanı S_4 olmalıdır.



Şekil 1.6. Tetrahedral yapıda S_4 dönme-yansıma eksenini

Özdeşlik (E)

Özdeşlik işlemi sonucunda molekül ilk duruma gelir, başka bir değişikliğe uğramaz. C_1 işlemi böyle bir işlemdir. Sembolün ön altında 1 sayısı olduğuna göre molekül bir eksen çevresinde 360° döndürüldüğünde ilk durumuna gelir. Buna göre C_1 bir özdeşlik elemanıdır. Bütün cisimlerde özdeşlik elemanı vardır. Su molekülünde olduğu gibi, moleküle C_2 işlemi uygulandığında ayırt edilemeyen bir konuma varılır. C_2 işlemi ikinci kez tekrarlandığında ilk duruma dönülür. Molekül üzerinde birbiri ardı sıra uygulanan simetri işlemleri çarpım halinde gösterilir. Arka arkaya uygulanan iki C_2 işlemi molekülü kendisine dönüştürdüğüne göre, bu iki simetri işleminin çarpımı özdeşliğe eşit olmalıdır ($C_2 \times C_2 = C_2^2 = E$). Amonyak molekülüne C_3 işlemi uygulandığında, yani molekül 120° döndürüldüğünde, başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. C_3 işlemi tekrarlandığında toplam dönme açısı 240° olduğundan molekül yine başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. Ancak işlem üçüncü kez tekrarlanırsa molekülün ilk durumuna varılır. Buna göre, $C_3 \times C_3 \times C_3 = C_3^3 = E$ yazılabilir.

1.3.2. Nokta grupları

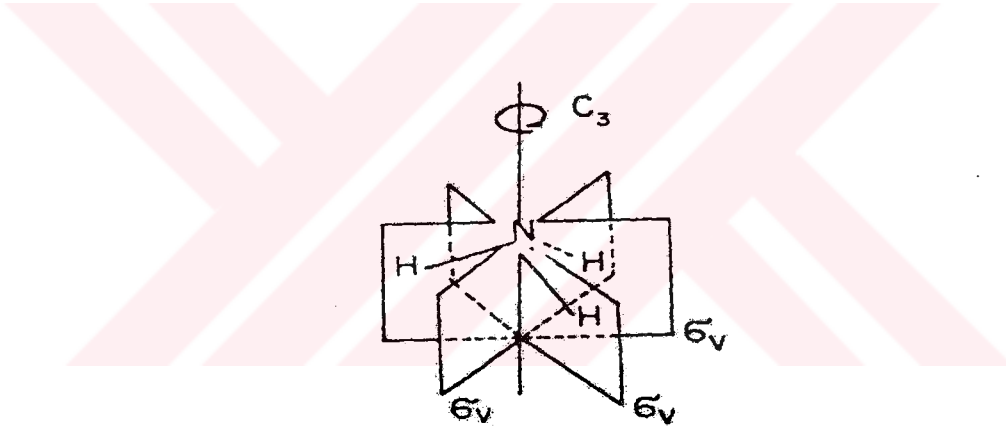
Molekül geometrileri nokta grupları ile tanımlanır. Eğer cisim üzerinde uygulanan simetri işlemleri, cismin bir noktasını, örneğin ağırlık merkezini değiştirmiyorsa bu simetri işlemlerinden oluşan gruba nokta grubu denir. Simetri işleminde ağırlık merkezi yer değiştiriyorsa nokta grubu olmaz. Ortak bir noktada kesişen simetri

elemanları bir nokta grubu oluşturur. Bir molekülün nokta grubu verilmiş ise bu molekülün geometrisinin ne olduğu ve üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği biliniyor demektir. Örneğin su molekülünde E, C_2 ve $2\sigma_v$ simetri elemanları vardır. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir.

$$C_{2v}: E, C_2, 2\sigma_v$$

Amonyak molekülünde (NH_3) ise E özdeşlik elemanına ek olarak, C_3 eksen ve bu eksenenden geçen üç tane σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu C_{3v} 'dir (Şekil 1.7).

$$C_{3v}: E, C_3, 3\sigma_v$$

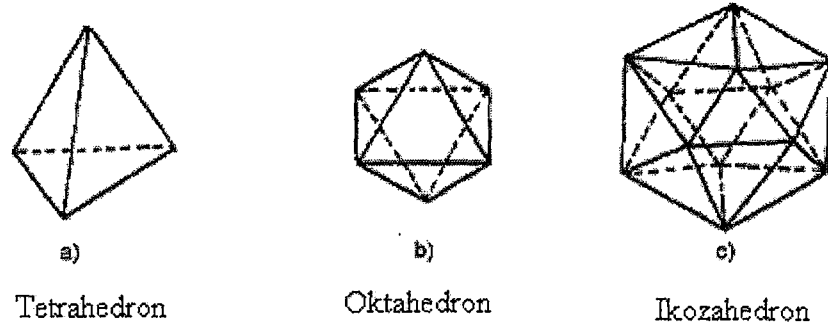


Şekil 1.7. Amonyak molekülünün C_{3v} nokta grubunda simetri elemanları

Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülünde (Şekil 1.3) ana eksen C_3 'dür. Bu eksene dik 3 tane C_2 eksenleri vardır. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca ana eksende C_3 ve C_2 eksenlerinin her birinden geçen üç tane σ_v dikey düzlemi vardır. Ana eksen C_3 'e dik σ_h yatay düzlemi olduğu için bir tane de S_3 dönme-yansıma eksenleri vardır. Bu simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu D_{3h} sembolü ile gösterilir.

$$D_{3h}: E, C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3, 3\sigma_v$$

BH₃ molekülünde olduğu gibi ana eksene dik C₂ ekseni varsa, nokta grubunun sembolü D ile gösterilir. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi C₂ eksenlerinin sayısı ana eksenin katsayısına eşittir. Örneğimizde C₃ eksenine dik üç tane C₂ ekseni vardır. Nokta grubunda σ_h yatay düzleminin bulunması, sembolün ön alt kısmına h harfi yazılarak gösterilir.



Şekil 1.8. Yüksek simetirili yapılar

1.3.3. Nokta gruplarının sınıflandırılması

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetirili tetrahedral T_d, oktahedral O_h ve ikozahedral I_h nokta gruplarını içerir. Şekil 1.8'de bu üç yapı görülmektedir. İkozahedral geometride 12 köşe ve 20 yüzey vardır. İkozahedron, düzgün beşgen prizmadan türetilir. Bu beşgen prizmanın yüksekliği o biçimde seçilmiştir ki, taban veya tavan yüzeyi bükülüp köşeler diğer yüzeyin kenarortayları hizasına geldiğinde, eşkenar üçgenlerden oluşan on yan yüzey ortaya çıkar. Bu bükülmüş beşgen prizmanın taban ve tavan yüzeylerine yan yüzeyleri eşkenar üçgen olan birer beşgen piramit yerleştirilir. Tablo 1.2'de nokta gruplarının temel elemanları ve aynı şekilde Tablo 1.3'de bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekler verilmektedir.

Tablo 1.2. Nokta gruplarının temel simetri elemanları

C Grupları	C_1	E, Özdeşlik
	C_s	Simetri düzlemi
	C_i	Yansıma noktası
	C_n	n katlı dönme eksenini
	C_{nv}	n katlı dönme eksenini, n tane düşey düzlem
	C_{nh}	n katlı dönme eksenini, yatay düzlem
	$C_{\infty v}$	∞ Katlı dönme eksenini, ∞ tane düşey düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	D_n	C_n eksenini ve ona dik n tane C_2 eksenini
	D_{nh}	C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi
	D_{nd}	C_n eksenini, ona dik n tane C_2 eksenini ve bunların açıortaylarından geçen σ_d düşey düzlemleri
	$D_{\infty h}$	C_{∞} eksenini, ona dik ∞ tane C_2 eksenini ve σ_h yatay düzlemi (doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	T_d	Dört tane C_3 eksenini, üç tane S_4 eksenini, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane düzlem
	O_h	Üç tane C_4 eksenini, dört tane C_3 eksenini ve altı tane düzlem
	I_h	O_h simetri grubuna ait simetri elemanlarına ek olarak altı tane C_5 eksenini

Tablo 1.3. Bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekler

Nokta Grubu	Temel Elemanlar	Diğer Elemanlar	Örnekler
C_1	E	-	SiHCIBrI
C_s	E ve σ	-	SiH ₂ CIBr
C_i	E ve i	-	Çapraz CIBrHSi-SiHBrCIH
C_2	E ve C_2	-	H ₂ O ₂
C_{2v}	E, C_2 , $2\sigma_v$	-	H ₂ O, SiH ₂ Cl ₂
C_{3v}	E, C_3 , $3\sigma_v$	-	NH ₃ , SiHCl ₃
C_{4v}	E, C_4 , $4\sigma_v$	$C_2 = C_4^2$	BrF ₅ , SF ₅ Cl
$C_{\infty v}$	E, C_{∞} , $\infty\sigma_v$	-	HCl
C_{2h}	E, C_2 , σ_h	i	Trans C ₆ H ₂ Cl ₂ Br ₂
C_{3h}	E, C_3 , σ_h	-	B(OH) ₃ (düzlem)
D_2	E, C_2 , $2C_2$	-	Burulmuş H ₂ CCH ₂
D_{2d}	E, C_2 , $2C_2$, $2\sigma_d$	S_4	Çapraz H ₂ CCCH ₂
D_{3d}	E, C_3 , $3C_2$, $3\sigma_d$	i, S_6	Çapraz Si ₂ Cl ₆
D_{4d}	E, C_4 , $4C_2$, $4\sigma_d$	$C_2 = C_4^2$, S_8	S ₈ (halka)
D_{5d}	E, C_5 , $5C_2$, $5\sigma_d$	i, S_{10}	Çapraz feyrosen
D_{2h}	E, C_2 , $2C_2$, σ_h	i, $2\sigma_v$	Trans [CoCl ₂ Br ₂ (H ₂ O) ₂]
D_{3h}	E, C_3 , $3C_2$, σ_h	S_3 , $3\sigma_v$	BF ₃ , PCI ₅
D_{4h}	E, C_4 , $4C_2$, σ_h	i, S_4 , C_2 , $4\sigma_v$	[PtCl ₄] ⁻²
D_{5h}	E, C_5 , $5C_2$, σ_h	S_5 , $5\sigma_v$	Rutenosen
D_{6h}	E, C_6 , $6C_2$, σ_h	i, S_6 , S_3 , C_3 , C_2 , $6\sigma_v$	Benzen
$D_{\infty h}$	E, C_{∞} , ∞C_2 , $\infty\sigma_v$, σ_h	i	CO ₂
T_d	E, $4C_3$, $3C_2$, $3S_4$, $6\sigma_v$	-	CH ₄ , GeCl ₄
O_h	E, $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, i, $3S_4$, $4S_6$, $3\sigma_h$, $6\sigma_v$	-	[Fe(CN) ₆] ⁻³ , [Au(H ₂ O) ₆] ⁺³ , PF ₆
I_h	E, $6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, i, $10S_6$, $6S_{10}$, 15σ , $6\sigma_v$	-	B ₁₂ H ₁₂ ⁻²

Bir molekülün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini gösterir. Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kırmızı-ötesi (IR) spektroskopisinden yararlanılır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bandları, molekülün değişik hareketlerinden dolayı oluşur. Farklı atom ve grupların titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verecekleri gibi, aynı grubun farklı titreşim hareketleri de farklı enerjilerde soğurmalara neden olacaktır. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjileri ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrumdaki hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekülün simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür.

1.3.4. Nokta grubu tayini

Verilen bir molekülün nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur. Böylece molekülün kimyasal ve spektroskopik davranışlarının çoğu açıklanabilir. Bir molekülün ait olduğu nokta grubu belirlenirken aşağıda verilen sıra izlenir.

1. Molekülde yüksek simetri var mı? Molekülün simetri elemanları incelenerek molekülün T_d , O_h ve I_h nokta grubuna ait olup olmadığına karar verilir.
2. Çok katlı C_n eksenleri var mı? Varsa 3. maddeye geçilir. Yoksa C_s , C_i veya C_1 nokta gruplarından hangisine ait olduğu bulunur.
3. Ana eksene dik C_2 eksenleri var mı? Varsa 6.maddeye geçilir, yoksa 4.maddeye geçilir.
4. σ_h yatay düzlemi var mı? Varsa nokta grubu C_{nh} olarak belirlenir, yoksa 5. maddeye geçilir.
5. σ_h yatay düzlemi yoksa, σ_v düşey düzlemlerine bakılır. Varsa nokta grubu C_{nv} , yoksa C_n 'dir.

6. C_n ve nC_2 eksenleri varsa aşağıdaki işlemler izlenir.

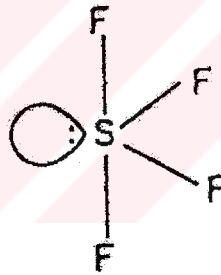
a) σ_h yatay düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nh} 'dir.

b) σ_h yatay düzlemi yoksa, n tane σ_v düşey düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nd} 'dir.

c) Hiçbir düzlem yoksa nokta grubu D_n 'dir.

Bir molekülün ait olduğu nokta grubunu tayin etmek için yukarıda sıralanan maddeler Tablo 1.4'te şematik olarak gösterilir.

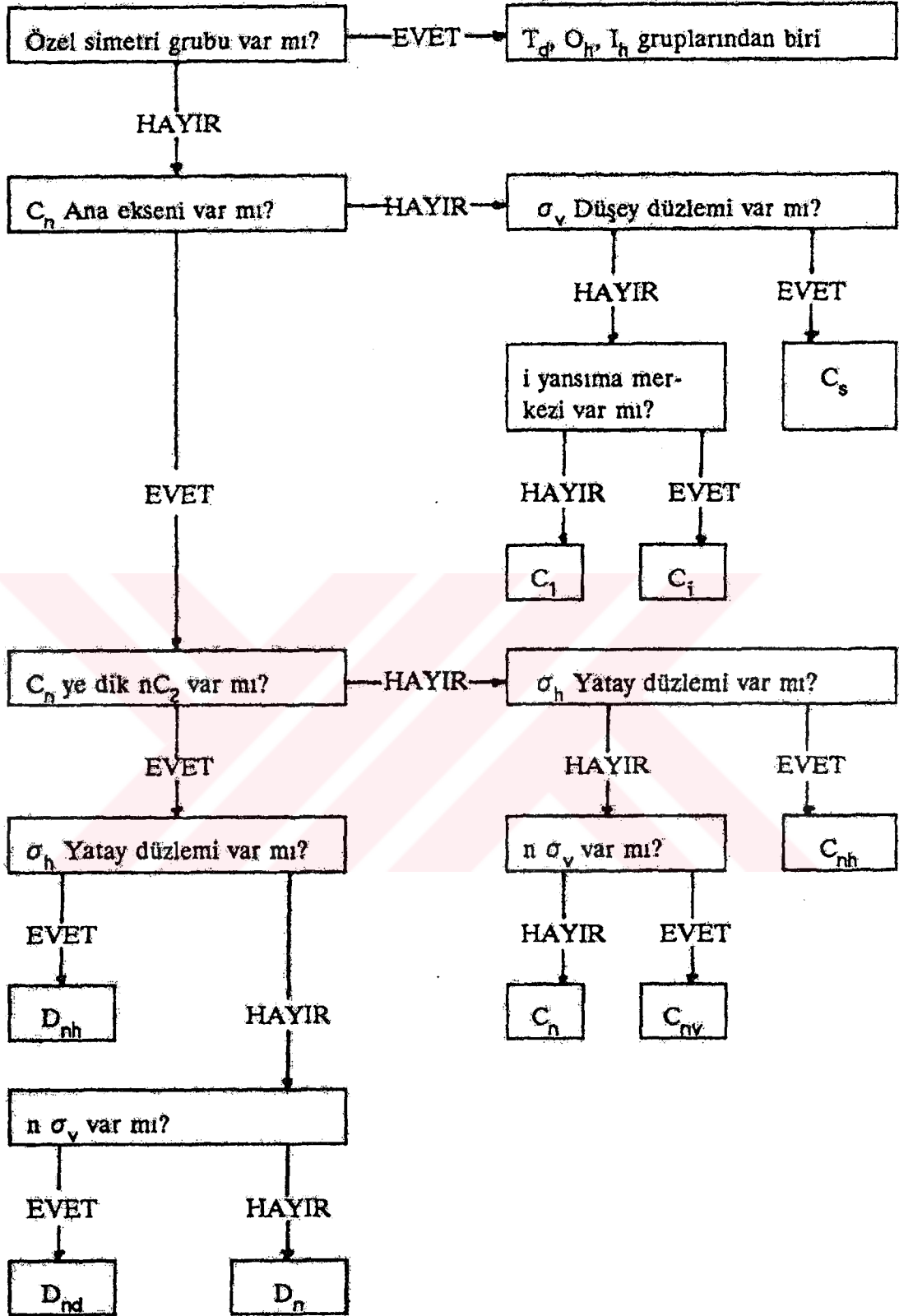
VSEPR modeline göre moleküllerin şekillerine örnek verdiğimiz SF_4 molekülünün (Şekil 1.9) nokta grubu yukarıdaki sıra izlenerek bulunabilir.



Şekil.1.9. SF_4 molekülünün şematik görünümü

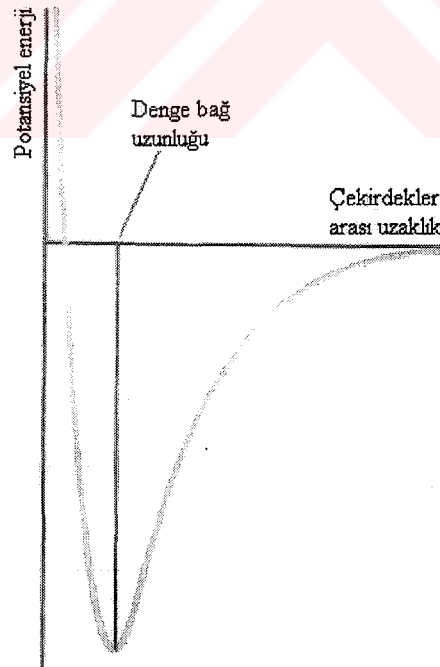
Şekil 1.9'dan görüldüğü gibi molekül T_d , O_h veya I_h yüksek simetrik nokta gruplarına ait değildir. S atomu ve FSF açısı ortaylarından geçen eksen, C_2 ana eksenidir. Ana eksene dik C_2 eksen ve σ_h yatay düzlemi yoktur. İki tane σ_v düşey düzlemi vardır. Bu düzlemlerden her biri S atomu ile karşılıklı iki F atomunu içermektedir. Buna göre SF_4 molekülünün nokta grubu C_{2v} 'dir. Bu nokta grubundaki SF_4 molekülünde E, C_2 ve σ_v simetri işlemleri yapılabilir [6].

Tablo 1.4. Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema [6]



1.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

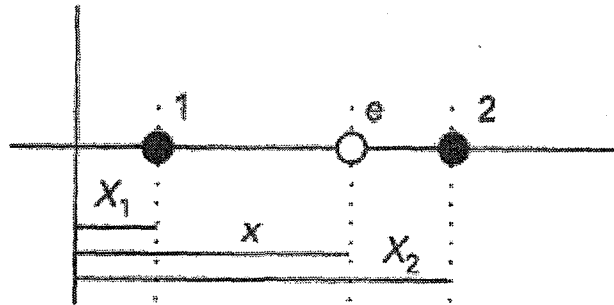
En basit molekül H_2^+ bile, üç parçacıktan oluşur ve onun Schrödinger denklemi analitik olarak çözülemeyebilir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, çekirdekler ve elektronların kütlelerindeki büyük farklılıkları dikkate alan “Born-Oppenheimer yaklaşımı” kabul edilir. Bu farklılık için, elektronlar çekirdeklerin hemen hemen ani yer değiştirmelerine karşılık gelebilir. Bu yüzden, eşzamanlı olarak tüm parçacıklar için Schrödinger eşitliğini çözmeye uğraşmanın yerine, dikkate değer düzenlemede çekirdekleri sabitlenmiş konumda düşünmek ve Schrödinger denklemini çekirdeklerden doğan statik potansiyel enerjide elektronlar için çözmektir. Çekirdeklerin farklı düzenlemeleri kabul edilebilir ve hesaplama tekrarlanır. Elde edilen çözümler seti, iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerji eğrisini (Şekil 1.10) ve genellikle çok atomlu türlerin bir potansiyel enerji yüzeyini yapmamızı, ve bu eğri üzerinde en düşük noktalı molekülün denge durumunu ayırt etmeyi sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı taban elektronik durumlar için çok güvenilirdir, fakat uyarılmış durumlar için daha az güveniliridir.



Şekil 1.10. İki atomlu türler için tipik moleküler potansiyel enerji eğrisi

Yaklaşımın Formülasyonu

Born-Oppenheimer metodunda, karmaşık yaklaşımlar nicel olarak problemin formüle edilmesiyle daha keskin biçimde görülebilir. En basit yaklaşım, tüm hareketi x eksenine sınırlandırılan hidrojen molekül-iyonunun bir boyutsal analogunu hesaba almaktır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Born-Oppenheimer yaklaşımı tartışmasında kullanılan koordinatlar

Problem için tüm hamiltoniyen H ,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{d^2}{dX_j^2} + V(x, X_1, X_2) \quad (1.8)$$

dir. Burada, x elektronun konumudur ve $X_j, j=1,2$ iki çekirdeğin konumudur.

Schrödinger eşitliği,

$$H\Psi(x, X_1, X_2) = \varepsilon\Psi(x, X_1, X_2) \quad (1.9)$$

dir. Formun bir çözümünü,

$$\Psi(x, X_1, X_2) = \psi(x; X_1, X_2)\chi(X_1, X_2) \quad (1.10)$$

olarak deneriz. Burada, $\psi(x; X_1, X_2)$ notasyonu, iki çekirdeğin koordinatlarına parametrik olarak bağlı olan elektron için dalga fonksiyonunu ifade eder, bir bakıma

her bir çekirdeğin düzenlenmesi için farklı bir $\psi(x)$ dalga fonksiyonu alınmış olunur. Bu deneme çözümü, eşitlik 1.9'da yerine konulduğunda,

$$H\psi\chi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \chi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} \psi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) + V(x, X_1, X_2) \psi \chi$$

elde edilir. Bu eşitlik,

$$H\psi\chi = \varepsilon' \psi \chi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) \quad (1.11)$$

olarak yazılabilir. Burada ε' ,

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} + E(X_1, X_2) \chi = \varepsilon' \chi \quad (1.12)$$

eşitliğinin öz değeridir ve E ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x, X_1, X_2) \psi = E(X_1, X_2) \psi \quad (1.13)$$

çözülmesiyle elde edilebilen öz değerdir.

Eşitlik 1.11'deki Schrödinger eşitliği hemen hemen istenilen formdadır ve son terim,

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) \quad (1.14)$$

sıfır olsaydı, eşitlik doğru formda olabilirdi. Son terim sıfır değildir, fakat paydada çekirdek kütlelerinin bulunması nedeniyle $\varepsilon' \psi \chi$ ile çok küçüktür. Böylece, Born-

Oppenheimer yaklaşımının özü, problemin bir çözümünü oluşturan 1.12 ve 1.13 eşitliklerinde bu terimin sıfır alınmasıyla kurulur. Bu eşitlikler aşağıdaki gibi yorumlanır.

Eşitlik 1.13, iki çekirdeğin sabitlenmiş konumuna bağlı olan bir $V(x; X_1, X_2)$ potansiyelinde elektron için Schrödinger eşitliğidir. Çözümü, elektronik dalga fonksiyonu ψ 'dir ve öz değeri $E(X_1, X_2)$, çekirdekler arası itmenin molekül potansiyel enerjinin toplam enerjiye elektronik katkısıdır. Nükleer pozisyona karşı (bu durumda $X_2 - X_1$ 'e karşı) işaretlenmiş bu fonksiyon moleküler potansiyel enerji eğrisini verir. Eşitlik 1.12, potansiyel enerji moleküler potansiyel enerji eğrisinin formuna sahip olduğunda, çekirdeklerin χ dalga fonksiyonu için Schrödinger eşitliğidir. Eşitliğin öz değeri, Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde molekülün toplam enerjisidir.

Şimdiye kadar (bu bölümde) eşitlik 1.13'e yoğunlaşıldı, fakat daha basit ve genel olarak,

$$H\psi = E\psi \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V \quad (1.15)$$

yazılır. Burada, V artı çekirdek etkileşim katkısı, durağan çekirdeklerin alanında elektronun potansiyel enerjisidir ve E , bir durağan nükleer yerleştirmesi için, çekirdek-çekirdek itme enerjisi ve toplam elektronik enerjidir. Born-Oppenheimer yaklaşımındaki hareketlerin incelenmesi gerekseydi, aşağıdaki yapıya sahip olan üç boyutta hamiltoniyenin ihmal edilmiş kısmın etkisinin araştırılması gerekirdi:

$$H^{(1)}\psi\chi = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \{2(\nabla_j\psi)(\nabla_j\chi) + (\nabla_j^2\psi)\chi\} \quad (1.16)$$

1.5. Varyasyon Teorisi

Pertürbasyon teorisi, bilinmeyen dalga fonksiyonları ve kesin enerjilerde sadece yaklaşım metodu değildir. Bilinen başka bir hamiltoniyenin yaklaşık dalga fonksiyonu ve tahmini enerjisi için çok kullanışlı olan bu metot, varyasyon teorisinin temeline dayanır.

1.5.1. Rayleigh oranı

Kabul edilen sistem, bir H hamiltoniyeni ile tanımlanır ve bu hamiltoniyenin en düşük öz değeri E_o olarak gösterilir. Rayleigh oranı ε ,

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{deneme}^* H \psi_{deneme} d\tau}{\int \psi_{deneme}^* \psi_{deneme} d\tau} \quad (1.17)$$

olarak tanımlanır. Buradan varyasyon teoremi,

$$\text{herhangi bir } \psi_{deneme} \text{ için } \varepsilon \geq E_o \quad (1.18)$$

olduğunu söyler. Yukarıdaki eşitlik deneme fonksiyonu, sadece sistemin doğru taban durum dalga fonksiyonuna özdeş ise doğrudur.

Teoremin ispatı aşağıdaki gibi çalışır. Deneme fonksiyonu, bir tam seti formu olan hamiltoniyenin doğru (fakat bilinmeyen) öz değerlerinin bir lineer kombinasyonu olarak yazılabilir:

$$\psi_{deneme} = \sum_n c_n \psi_n \text{ burada, } H\psi_n = E_n \psi_n \text{ dır.}$$

Şimdi integral hesaba alınırsa,

$$I = \int \psi_{deneme}^* (H - E_o) \psi_{deneme} d\tau = \sum_{n,n} c_n^* c_n \int \psi_n^* (H - E_o) \psi_n d\tau$$

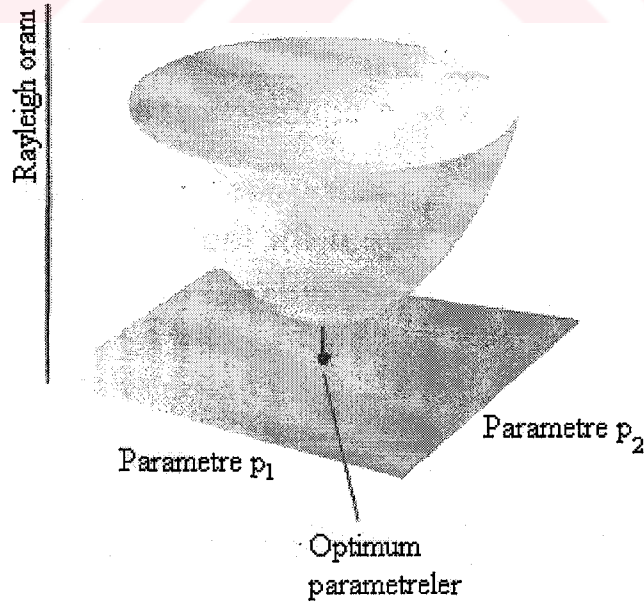
$$\begin{aligned}
&= \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} (E_n - E_o) \int \psi_n^* \psi_{n'} d\tau \\
&= \sum_n c_n^* c_n (E_n - E_o) \geq 0
\end{aligned}$$

olur. Son eşitsizlik, $E_n \geq E_o$ ve $|c_n|^2 \geq 0$ 'den çıkar.

$$\int \psi_{deneme}^* (H - E_o) \psi_{deneme} d\tau \geq 0$$

buradan $\varepsilon \geq E_o$ halini alır, böylece ispat tamamlanmış olur.

Varyasyon teoreminin önemi deneme fonksiyonu Rayleigh oranını doğru enerjiyi verecek şekilde ve azaltacak biçimde şekillendirilmesini temin etmesidir. Aynı zamanda bilinir ki Rayleigh oranının değeri, sistemin doğru taban durum enerjisinden daha az değildir: yani, sistemin doğru enerjisinin üst sınırını hesaplama yoluna sahip olunur. Tipik olarak, deneme fonksiyonu Rayleigh oranı minimize edilinceye kadar değiştirilen bir veya daha fazla parametre biçiminde ifade edilir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Varyasyon ilkesi enerjiyi minimize eden parametrelerin değerlerini ortaya çıkarır (burada ikisi görülmüyor). Sonuç dalga fonksiyonu seçilen şeklin optimum dalga fonksiyonudur

1.5.2. Rayleigh-Ritz metodu

Tarif edilen varyasyon işlemi Lord Rayleigh tarafından bulunmuştur. Rayleigh metodu diye adlandırılan değişiklik, değişebilir katsayılı sabitlenmiş temel fonksiyonların bir lineer kombinasyonu ile deneme fonksiyonunun parametrizasyonu yer değiştirir; bu katsayılar optimize edilmiş bir set elde edilinceye kadar değiştirilebilen değişkenler olarak işleme tabi tutulur.

Deneme fonksiyonu, sadece katsayıların değişmesiyle,

$$\psi_{deneme} = \sum_i c_i \psi_i \quad (1.19)$$

olarak alınır; bütün katsayıların ve temel fonksiyonların gerçek olduğu farz edilir.

Rayleigh oranı,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\int \psi_{deneme}^* H \psi_{deneme} d\tau}{\int \psi_{deneme}^* \psi_{deneme} d\tau} = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \int \psi_i H \psi_j d\tau}{\sum_{i,j} c_i c_j \int \psi_i \psi_j d\tau} \\ &= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

dir. Bu oranın minimum değerini bulmak için, sırasıyla her bir bileşene göre türev alınır ve her bir durumda $\partial \varepsilon / \partial c_k = 0$ olacak şekilde düzenlenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} &= \frac{\sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} - \frac{(\sum_j c_j S_{kj} + \sum_i c_i S_{ik}) \sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{(\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij})^2} \\ &= \frac{\sum_j c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj})}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} + \frac{\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik})}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} = 0 \end{aligned}$$

Bu ifade, paylar sıfır olursa sağlanır, bu da aşağıdaki seküler eşitliğinin çözülmesinin zorunlu olduğu anlamına gelir.

$$\sum_i c_i (H_{ik} - \varepsilon S_{ik}) = 0 \quad (1.21)$$

Bu, c_i katsayıları için eşzamanlı eşitliklerin bir setidir. Çözümün var olması için şart, seküler determinantının sıfır olması gerekir:

$$\det|H_{ik} - \varepsilon S_{ik}| = 0 \quad (1.22)$$

Son eşitliğin çözümü, karşılığı olan polinomun kökleri olarak ε 'nin değerlerinin bir setine ulaştırır ve en düşük değeri, seçilmiş formun bir temel setiyle sistemin taban durumunun en iyi değeridir. Lineer kombinasyondaki katsayılar, ε 'nin bu değeriyle seküler eşitliklerinin setinin çözülmesiyle bulunur.

Dikkat etmek gerekir ki, varyasyon prensibi, sistemin enerjisi için üst sınırı verir. Aynı zamanda, taban durum-fonksiyonu için ortogonal olan bir deneme fonksiyonunun formüle edilmesiyle ilk uyarılmış durum için üst sınır belirlemek prensibinin kullanılmasıyla mümkündür. Ayrıca alt sınır bulmak için varyasyonel teknikler vardır ve bu sayede gerçek enerji üst ve alt sınırlar arasına sıkıştırılabilir, ve makul bir hassaslıkta elde edilebilir. Bu hesaplamalar, yinede hamiltoniyenin karesi üzerinden integralleri içerdiği için oldukça zordur. Başka bir hatırlatma, varyasyon prensibi enerji için iyi bir değer verebilmesine rağmen, deneme fonksiyonu dipol moment gibi sistemin diğer bazı özellikleri içinde iyi bir değer vereceğine dair garanti yoktur [7].

1.6. Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu

(Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında LCAO yöntemi kullanılmıştır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden 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 [8].

$$\Psi = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \dots + C_n X_n \quad (1.23)$$

Burada ψ moleküler orbital dalga fonksiyonu, X_1, X_2, \dots, X_n atomik orbital dalga fonksiyonları ve C_1, C_2, \dots, C_n ise katsayılarıdır. Bu eşitlikle, gerçek dalga fonksiyonuna en yakın değeri bulabilmek için C değerlerini uygun olarak belirlemek gerekir. Normal halde molekülün enerjisi minimum değere sahiptir. Bu yüzden katsayılar enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi 1.9 Schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır. 1.9 denklemini sadeleştirirsek

$$H\psi = E\psi \quad (1.24)$$

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

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (1.25)$$

olarak bulunur. 1.24 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.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \dots & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.26)$$

Seküler determinant olarak adlandırılan bu determinatta, H_{mn} , S_{mn} şeklinde ifade edilen integrallerden biri 1.27 denklemini ile aşağıda tanımlanmıştır:

$$S_{ij} = \int X_i X_j \partial \tau \quad (1.27)$$

Bu ifade çakışma integrali olarak isimlendirilir. Hückel yaklaşımı ile saptanır. Elektronların i ve j atomlarında bulunma ihtimalini gösterir. $i = j$ ise bir değerini alır. $i \neq j$ ise sıfır değerini alır [9].

$$H_{ij} = \int X_i H X_j \partial \tau \quad (1.28)$$

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 yok ise, Coulomb integrali sıfır kabul edilir [3].

1.7. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri

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

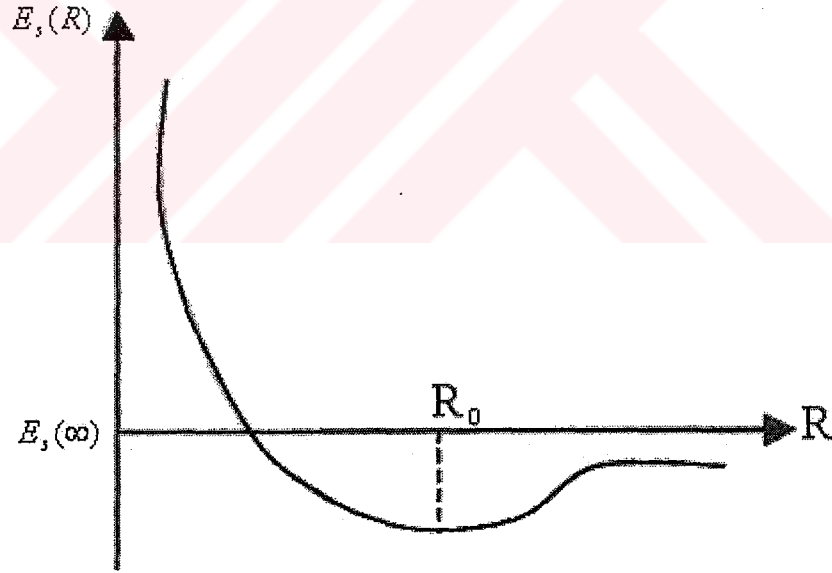
içinde bulunan μ kütleli bir parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Elektronlar eğer yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu düzeyde ise, $E_s(R)$ yalnız radyal değişken R 'nin fonksiyonu olacaktır. Bu bölümde bu durum göz önüne alınır. Hidrojen atomunda olduğu gibi $F_s(R)$ dalga fonksiyonu, radyal değişken R 'ye bağlı radyal fonksiyon ile, R vektörünün Θ ve Φ kutupsal açılarına bağlı açısal fonksiyonun çarpımıdır. Bu açısal fonksiyon J^2 ve J_z 'nin öz fonksiyonu olmalıdır. Burada J açısal momentum işlemcisi ve Z kuantumlama doğrultusudur. Küresel harmonikler $Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$, J^2 ve J_z 'nin öz fonksiyonudur. Bunların öz değerleri sırası ile $J(J+1)\hbar^2$ ve $M_J\hbar$ 'dir. Elektronların açısal momentumunun sıfır olduğu özel hal için, sistem enerjisi M_J değerine bağlı olmaz. Dolayısı ile her düzey $(2J+1)$ kez dejeneredir. Bununla birlikte enerji, dönme kuantum sayısı J ile radyal (veya baş) kuantum sayısı rolü oynayan ve çekirdeklerin

titreşim hareketleri ile ilgili olan bir ek kuantum sayısı olan ν 'ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, dönme kuantum sayısı l ve titreşim kuantum sayısı ν ile belirlenen düzeylere dönme-titreşim düzeyleri denir. Böylece verilen bir s -elektronik kuantum sayısı için,

$$F_s(R) = R^{-1} F_{\nu}^s(R) Y_{J, M_J}(\Theta, \Phi) \quad (1.29)$$

yazılır.

Bir bağlı düzey için $E_s(R)$ potansiyel kuyusunun genel biçimi Şek.1.13'de gösterilmiştir. $R \rightarrow 0$ için $E_s(R)$ 'de A ve B çekirdeklerinin Coulomb itmesi hakimdir. $R \rightarrow \infty$ için $E_s(R)$, sabit bir $E_s(\infty)$ enerji değerine gider. $E_s(\infty)$ molekülü oluşturan atomların yalıtılmış haldeki enerjilerinin toplamıdır.



Şekil 1.13. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, $E_s(R)$, en genel şekli

1.29 denklemi, $\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0$ denkleminde yerine konulursa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s,\nu,J} \right] F_{\nu,J}^s(R) = 0 \quad (1.30)$$

eşitliğini sağladığı görülür. Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ 'yi yaklaşık olarak bir parabolle aşağıdaki gibi temsil edebilir:

$$E_s(R) \cong E_s(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (1.31)$$

Buradaki k değeri,

$$k = \left. \frac{\partial^2 E_s}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}$$

olarak tanımlanır. R_0 denge uzaklığı için E_r dönme enerjisi yaklaşık olarak,

$$E_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \mu R_0^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1), \quad J = 0,1,2,\dots \quad (1.32)$$

ile tanımlanır. Burada $I_0 = \mu R_0^2$; μ indirgenmiş kütleinin R_0 denge uzaklığındaki, eylemsizlik momentidir. $B = \hbar^2 / 2I_0$ ise molekülün dönme sabitini ifade eder.

$E_s(R_0)$ elektronik enerjisi, E_r dönme enerjisi ve E_v titreşim enerjisinin toplamı $E_{s,v,J}$ toplam enerjisini verir. Toplam enerji,

$$E_{s,v,J} \equiv E_{s,v,r} = E_s(R_0) + E_v + E_r \quad (1.33)$$

ile tanımlanır. E_v 'nin öz değerleri,

$$E_v = \frac{\hbar}{2\pi} \omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad \nu = 0,1,2,\dots \quad (1.34)$$

olur. Burada $\omega_0 = (k/\mu)^{1/2}$ ve $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$ 'dir. Bu öz değerlere karşılık gelen Ψ_ν öz fonksiyonları, harmonik titreşici dalga fonksiyonlarıdır.

Gerçek sistemlerde $E_s(R)$ fonksiyonu, sadece $(R - R_0)$ küçük değerleri için 1.31 parabolik yaklaşıklığı ile doğru olarak temsil edilir. Bu nedenle E_v titreşim enerjisi, ν kuantum sayılarının ancak küçük değerleri için 1.34 eşitliği ile iyi biçimde verilir. Genel olarak ν 'nün büyük değerlerinde düzeyler birbirine daha çok yaklaşır. Enerji, kuyu derinliğinden daha fazla olduğunda molekül atomlarına ayrışır. Dolayısı ile her elektronik düzeyde sadece sonlu sayıda titreşim düzeyi vardır.

Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ için, 1.31 parabolik yaklaşıklığından daha iyi bir gösterim $E_s(R) = E_s(\infty) + V(R)$ biçiminde olur. Burada $V(R)$, P. M. Morse tarafından tanımlanmış olan deneysel potansiyeldir.

$$V(R) = D_e [e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}] \quad (1.35)$$

Burada R_0, D_e ve α verilen bir molekül için sabitlerdir. Morse potansiyeli, denge konumundan büyük uzaklıklar için çekici potansiyeldir. Denge konumu R_0 için, D_e 'ye eşit olan en küçük değerini alır. O halde D_e ,

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0) \quad (1.36)$$

şiddetli olmalıdır. Çekirdeklerin birbirine yaklaştığı R_0 'dan daha küçük uzaklıklarda 1.36 Morse potansiyeli itme gösterir [2].

1.8. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok atomlu moleküllere de uygulanabilir. Hareket dönme, titreşim ve elektronik kiplere ayrılır. Dönme hareketi, çekirdeklerin yerlerinde 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 (H₂O) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [2].

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,

$$E_{\nu_i} = h\nu \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) = \frac{h\omega}{2\pi} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.37)$$

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

$$E = \sum_i \frac{h\omega}{2\pi} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.38)$$

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

Moleküler yörüngemsi yaklaşımının genel ilkeleri çok atomlu moleküllerin elektronik yapısına uygulanabilir. Moleküler yörüngemsi, her merkeze karşılık gelen atomik yörüngemsi'den 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 initio metodu ile bulunur [10].

BÖLÜM 2. MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI

Moleküler kuantum mekaniğinin ilk amacı, rölativistik olmayan zamandan bağımsız Schrödinger denklemini ve özellikle molekül ve atomların elektronik yapılarının hesaplanmasını çözmektir. Bu bölümde, moleküllerdeki elektronların Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan bazı tekniklerden bahsedildi. Böyle tekniklerin tamamı yoğun bir şekilde bilgisayar kullanımına neden olacağından hesaplamaların teknik detaylarına girilmez. Bunun yerine, kurulan eşitlikler örnek hesaplamaların temel setleri olur ve hesaplamaları gerçekleştirebilmek için kullanılan bazı yaklaşımlar tanımlanır.

Bu bölümde konuların tamamı Born – Oppenheimer yaklaşımı üzerine teşkil edilir ve elektronik Schrödinger denkleminin çözümüne odaklanılır.

$$H\psi(\vec{r};\vec{R}) = E(\vec{R})\psi(\vec{r};\vec{R}) \quad (2.1a)$$

Bu eşitlik çekirdeklerin R konumlarının sabit bir setidir. Hamiltoniyen,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.1b)$$

dir. Geleneksel olarak moleküler yapı hesaplamalarında H'nin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz, fakat eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir. Bu eşitliğin çözümü için iki temel yaklaşım vardır. Ab initio hesaplamalarda, elektronik dalga fonksiyonu için model seçilir, eşitlik 2.1'de sadece çekirdeklerin atomik numaraları ve temel setlerin değerleri girilerek kullanılan bir çözümdür. Bu

yaklaşımın doğruluğu, genellikle dalga fonksiyonları için seçilen model tarafından belirlenir. Büyük moleküller için ab initio hesaplamalarının doğruluğunu kanıtlamak zordur, bu nedenle daha geniş sayıdaki kimyasal türlere uygulanması için yarı-deneysel metotlar geliştirilmiştir. Yarı-deneysel metotlarda hamiltoniyenin basitleştirilmiş şekli kullanılır ve deneysel verilerde elde edilen parametrelerin değerleri ayarlanabilir. Her iki durumda “kimyasal olarak kesin” enerjileri hesaplamak güç ama ilginç bir iştir, yani enerjiler, kesin değerlerinin yaklaşık 0,01 eV’u içinde (yaklaşık 1 kJmol⁻¹) hesaplanır.

Bu bölüm, elektronik enerji $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonunun hesaplanmasına yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, $E(\vec{R})$ ve elektronik dalga fonksiyonu bilinirse önemli fiziksel ve kimyasal özellikler geniş bir oranda belirlenebilir. Örneğin, kararlı bir molekülün potansiyel enerjisinin minimumunu bularak molekülün bağ açıları ve bağ uzunlukları vasıtasıyla türlerin denge yapısını karakterize etmek mümkündür. Modern eğilim, bir reaktif sistem yüzeyini durgun tanımlayan noktaların yerini içerecek şekilde hesaplanan özelliklerin kapsamının genişletilmesidir, ve böylece geçiş durumları ve aktive edilmiş kompleksleri karakterize eder.

2.1. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu

2.1.1. Yaklaşımın formülasyonu

Tüm elektronik yapı hesaplamalarındaki temel zorluk 2.1b eşitliğindeki üçüncü terim ile verilen r_{ij} elektron-elektron ayrıklığına bağlı olan elektron-elektron potansiyel enerjisinin var oluşudur. İlk adım olarak, doğru elektronik dalga fonksiyonu, ψ , karmaşık özellikler ihmal edildiğinde elde edilecek dalga fonksiyonu ψ^o ’a benzer olduğu kabul edilir. Yani,

$$H^o \psi^o = E^o \psi^o \quad H^o = \sum_{i=1}^n h_i \quad (2.2)$$

ψ^o , bu denklemin bir çözümüdür. Burada h_i elektron için kor hamiltoniyendir. Bu n elektronlu eşitlik, n tane tek-elektronlu eşitliklere ayrılabilir, böylece $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ formunun n tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitaleri) bir çarpımı ψ^o tam olarak yazılabilir. Notasyonu basitleştirmek için $\psi_a^o(\vec{r}_i; \vec{R})$ yerine $\psi_a^o(i)$ yazılabilir. Onun bir çözümü,

$$h_i \psi_a^o(i) = E_a^o \psi_a^o(i) \quad (2.3)$$

dir. Burada E_a^o , elektron modelinden bağımsız a orbitalinde bir elektronun enerjisidir. Tüm dalga fonksiyonu ψ^o aşağıdaki gibi tek-elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımıdır.

$$\psi^o = \psi_a^o(1) \psi_b^o(2) \dots \psi_z^o(n) \quad (2.4)$$

ψ^o dalga fonksiyonu bütün elektron koordinatlarına ve parametrik olarak çekirdeklerin yerlerine bağlıdır.

Bu aşamada, ne bir elektron spini ne de Pauli ilkesine uygun olması gereken elektronun dalga fonksiyonu hesaba alınır. Bunları hesaba alabilmek için, spin-orbital $\phi_a(i)$, kavramına giriş yapılır. Bir spin-orbital, bir spin fonksiyonu ve bir orbital fonksiyonunun çarpımıdır, daha karmaşık bir gösterimde $\phi_a(\vec{x}_i; \vec{R})$ belirtilebilir, burada \vec{x}_i , i elektronun spin koordinatları ve uzay grubunu temsil eder. Tüm dalga fonksiyonu aşağıdaki Slater determinantın açılımı olarak yazılabilir.

$$\psi^o(\vec{x}; \vec{R}) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (2.5)$$

ϕ_u , $u = a, b, \dots, z$ ile ortonormaldir ve u işareti hem spin durumlarını hem de konuma bağlı durumları birleştirir.

2.1.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock metodunda (HF), elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme tabi tutularak eşitlik 2.5'deki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her bir elektronun çekirdeğin alanında ve diğer n-1 elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. En iyi n-elektron determinantal dalga fonksiyonlarıyla spinorbitaller varyasyon teorisinin kullanılmasıyla bulunur, spinorbitallerin ortonormal olması sınırlamasına maruz kalan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir.

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) H \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}}{\int \psi^*(\vec{x}; \vec{R}) \psi(\vec{x}; \vec{R}) d\vec{x}} \quad (2.6)$$

ε 'nin en düşük değeri, seçilmiş nükleer konfigürasyon için elektronik enerji ile tanımlanır.

Bu yöntemin uygulaması, her bir spinorbitalleri için Hartree-Fock eşitliklerine önderlik eder. $\phi_a(1)$ spinorbitali için, rastgele olarak spinorbital ϕ_a 'ya atanan elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi,

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad (2.7)$$

dir. Burada ε_a spinorbitalin orbital enerjisidir ve f_1 Fock operatörüdür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.8)$$

Bu anlatımda h_1 , elektron-1 için kor hamiltoniyendir. $u = a, b, \dots, z$ toplam spinorbitallerin tümü üzerindedir. Coulomb operatör J_u ve değiş-tokuş operatör K_u aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_a(1) \quad (2.9)$$

$$K_u(1)\phi_a(1) = \left\{ \int \phi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_u(1) \quad (2.10)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörlerinin anlamlarının benzer olmasına rağmen boyutsal dalga fonksiyonlar biçiminden ziyade spinorbitaller cinsinden tanımlanırlar. Coulomb operatörü elektronlar arasındaki Coulomb itmesini hesaba katar ve değiş-tokuş operatörü spine bağlılığın etkilerine atfedilebilen bu enerjinin düzenlenmesini temsil eder. 2.8 eşitliğindeki toplam, elektron-1'in ortalama potansiyel enerjisinin diğer n-1 elektronun bulunuşuna göre temsil edilmesini takip eder.

$$J_a(1)\phi_a(1) = K_a(1)\phi_a(1)$$

olduğu için 2.8 eşitliğinde toplam, hesaplanan ϕ_a dışında bütün spinorbitaller ϕ_u 'daki katkıları içerdiğine dikkat edilmelidir.

Her bir spinorbital f_i Fock operatörüne karşılık gelen eşitlik 2.7 şeklinde çözülmesiyle elde edilmelidir. Bununla beraber, açıkça görülür ki HF eşitliklerini kurmak için f_i diğer $n-1$ elektronun tamamının spinorbitallerine bağlıdır. Dolayısıyla çözümlerin daha önceden bilinmesi gerekir. Bu elektronik yapı hesaplamalarında yaygın bir ikilemdir. Bu ikilem, birbirini izleyen çözümler uygulanması ve çözümler öz-uyumlu olduğunda işlemin durdurulması şeklindeki bu yaklaşıma öz-uyumlu alan (SCF) diye adlandırıldı ve pek çok eleştiriye maruz kaldı. Öz-uyum yönteminde, spinorbitallerin deneme seti formüle edilir ve Fock operatörünü formüle etmek için kullanılır, sonra HF eşitlikleri Fock operatörü ve benzerlerinin gözden geçirilmesiyle kullanılan spinorbitallerin yeni bir setini elde etmek için çözümlenir. Hesaplamanın döngüsü ve yeniden formüle edilmesi bir yakınsaklık ölçütü sağlanana kadar tekrarlanır [11].

Fock operatör 2.8 eşitliğinde paylaştırılmış n spinorbitallere bağlı olarak tanımlanır. Bununla beraber, spinorbitaller belirlenince Fock operatör iyi tanımlanmış hermityen operatör gibi işleme tabi tutulabilir. Diğer hermityen operatörler için (örneğin hamiltoniyen operatörü), Fock operatörünün sonsuz sayıda öz fonksiyonları vardır. Başka bir deyişle, her biri ε_u enerjisine sahip olan sonsuz sayıda ϕ_u spinorbitalleri vardır. Uygulamada, tabi ki sonlu bir çözüm için spinorbitallerinin m sayısı $m \geq n$ ile ilgilenmek zorundayız. Hartree-Fock SCF işleminin tamamlanmasında elde edilen m optimize edilmiş spinorbitallerin orbital enerjisi artma sırasına göre düzenlenir ve n tane endüyük enerji spinorbitaller doldurulmuş orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan doldurulmuş $m - n$ spinorbitalleride hayali orbitaller diye adlandırılır. Spinorbitallerinin doldurulmasıyla oluşturulan Slater determinantı (eşitlik 2.5'te verilen şekli), molekül için Hartree-Fock taban durumu fonksiyonudur; ϕ_0 ile gösterilir. Spinorbitallerinin uzaysal kısımlarının radyal ve açısal nodal şekillerinin analiz edilmesi ve orbital enerjilerinin düzenlenmesiyle bir $1s$ - spinorbitali, $2s$ - spinorbitali ve benzerleri tanımlanabilir.

2.1.3. Sınırlı ve sınırsız Hartree-Fock hesaplamaları

Atomların kapalı-kabuk durumlarını SCF'de hesaplamak için spinorbitallerinin boyutsal bileşenlerini elektron çiftlerinin her bir üyesi için tanımlamak alışılmıştır (n , elektronların tamamı için her zaman çifttir). $\psi_a(\vec{r}_1)$ biçiminde $\frac{1}{2}n$ tane konumsal orbitalleri vardır ve HF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_0 = (n!)^{-1/2} \det|\psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)\dots\psi_z^\beta(n)| \quad (2.11)$$

dir. Böyle bir fonksiyona sınırlı Hartree-Fock (RHF) dalga fonksiyonu denir. Spinorbitaller için HF eşitliklerinde α ve β 'nin ortonormalleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınarak;

$$\left\{ h_1 + \sum_r (2J_r - K_r) \right\} \psi_s(1) = \varepsilon_s \psi_s(1) \quad (2.12)$$

(elektron-1 tarafından oluşturulan bir uzaysal orbital ψ_s için Hartree-Fock eşitliği) ile

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1) \quad (2.13)$$

(spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değiş-tokuş operatörü ifadesi) verilen boyut özdeğer eşitlikleri setine dönüştürülür [12].

İki yöntem atomların açık kabuk durumları için yaygın bir şekilde kullanılır. Sınırlı açık kabuk formalizminde, açık kabuk orbitallerin oluşumunun dışındaki bütün elektronlar iki kez boyutsal orbitallerin oluşmasına zorlar. Örneğin Lityum atomu için sınırlı açık kabuk fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_{1s}^\alpha(1) \psi_{1s}^\beta(2) \psi_{2s}^\alpha(3) \right|$$

biçiminde olacaktır. Burada Slater determinantındaki ilk iki spinorbitalleri ($1s$ spinorbitalleri olarak tanımlamış) benzer boyutsal dalga fonksiyonuna sahiptir. Bununla beraber sınırlanmış dalga fonksiyonu çözüm üzerine keskin zorlamalar yapar. $1s\alpha$ elektronu, $2s\alpha$ elektronu ile değiş-tokuş etkileşmesine sahip olmasına karşın $1s\beta$ elektronu bu duruma sahip değildir. İki $1s$ -elektronları sınırsız Hartree-Fock (UHF) formalizminde boyutsal dalga fonksiyonuna sınırlandırılmaz. Örneğin, Li için UHF dalga fonksiyonu,

$$\Phi_o = (6)^{-1/2} \det \left| \psi_a^\alpha(1) \psi_b^\beta(2) \psi_c^\alpha(3) \right|$$

biçiminde olacaktır. Burada üç boyutsal orbitallerin tamamı farklıdır. Çiftlerde oluşan orbitallerin sınırlarının düzeltilmesi ile açık-kabuk UHF formalizmi, açık-kabuk RHF formalizminden daha düşük varyasyon enerjisiyle verilir. UHF yaklaşımının dezavantajlarından biri, RHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu olmasına karşın UHF dalga fonksiyonu S^2 'nin öz fonksiyonu değildir; yani, toplam

spin açısai momentum UHF dalga fonksiyonu için iyi tanımlanmış bir nicelik değildir.

Uygulamada, sınırsız dalga fonksiyonu için S^2 'nin beklenen değeri hesaplanır ve temel durum için $S(S+1)\hbar^2$ gerçek değeri ile karşılaştırılır. Eğer farklılık önemli değilse UHF metodu uygun bir moleküler dalga fonksiyonu verir. UHF dalga fonksiyonu önemli bir farklılık olsa bile gerçek dalga fonksiyonu için ilk yaklaşım olarak sık sık kullanılır.

2.1.4. Roothaan eşitlikleri

HF metodunu atomlara uygulamak nispeten kolaydır. Onların küresel simetri ifadeleri için olan HF eşitlikleri, spinorbitalleri için sayısal olarak çözümlenebilir. Bununla birlikte, böyle sayısal çözüm moleküller için gerçekleştirilebilir hesaplamalarda hala mümkün değildir ve tekniğin bir değişimi kullanılmalıdır. 1951 öncesine kadar, C. C. J. Roothaan ve G. G. Hall bağımsız olarak spinorbitalleri genişletmek için temel fonksiyonların bir bilinen setinin kullanılmasını önerdi (veya daha uygun olarak, spinorbitallerinin boyutsal kısımları). Sınırlanmış kapalı-kabuk Hartree-Fock formalizminin tasviriyle sınırlı olan bu bölümde, bu öneri çiftlenmiş HF eşitliklerinin matris ayarlamalarının kullanılmasıyla çözülebilecek olan matris problemine nasıl dönüşeceği gösterilecektir.

Elektron 1 ile oluşturulan $\psi_a(1)$ boyutsal fonksiyonu için 2.12 eşitliğiyle başlanır ve

$$f_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1) \quad (2.14)$$

olarak bu kısmın notasyonu yazılır. Burada f_1 boyutsal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen operatördür:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.15)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri;

$$J_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_s(1) \quad (2.16)$$

$$K_r \psi_s(1) = \left\{ \int \psi_r^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right) \psi_s(2) d\tau_2 \right\} \psi_r(1)$$

eşitlikleri ile sadece konumsal koordinatlar cinsinden tanımlanır.

Bir sonraki adım olarak, M temel fonksiyonların seti θ_j tanımlanmalıdır ve her bir boyutsal dalga fonksiyonu ψ_i 'yi bu fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak belirtilir:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M c_{ji} \theta_j \quad (2.17)$$

burada c_{ji} henüz bilinmeyen katsayılardır. M temel fonksiyon setinden, M lineer bağımsız konum dalga fonksiyonları elde edilebilir ve hesaplanan dalga fonksiyonlarının problemi elde edilen c_{ji} katsayılarından birine dönüştürülür.

2.17 eşitliğindeki açılım, eşitlik 2.14 de yerine yazıldığında,

$$f_1 \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \theta_j(1) \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafı $\theta_i^*(1)$ temel fonksiyon ile çarpılır ve $d\vec{r}_1$ üzerinden integral,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \epsilon_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.19)$$

ifadesini verir. Kuantum kimyasında sık sık görüldüğü gibi, eğer daha derli toplu notasyon tanımlanırsa bir eşitlikler setinin yapısı açık hal alır. Bu durumda, örtüşme matrisi S 'yi tanımlamanın mantıklı olduğu görülür.

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.20)$$

(bu matris genelde birim matris değildir, çünkü temel fonksiyonların ortogonal olması gerekmez) ve Fock matrisi F , elemanlarıyla,

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 \quad (2.21)$$

olur. Sonra eşitlik 2.19

$$\sum_{j=1}^M F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^M S_{ij} c_{ja} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır. Bu anlatım Roothaan eşitlikleri olarak bilinen eşzamanlı denklemler M 'nin (i 'nin her bir değeri için) setlerinden biridir. Eşitlik setlerin tamamı tek matris eşitliği olarak yazılabilir.

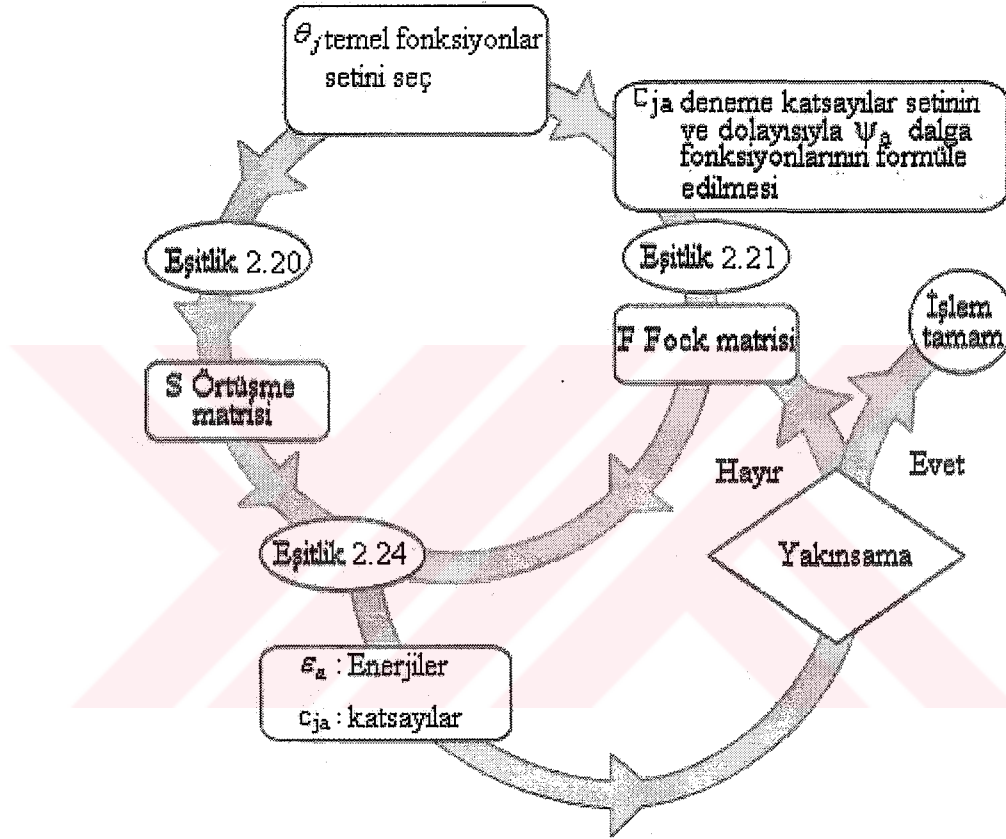
$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.23)$$

Burada c , c_{ja} elemanların birleşimi bir $M \times M$ matrisidir ve ε , ε_a orbital enerjilerinin bir $M \times M$ diyagonal matrisidir.

Bu aşamada, matris eşitliklerin özelliklerinin bazılarının üzeri çizilerek ilerleme yapılır. Roothaan eşitlikleri sıradan olmayan çözüme sahiptir, sadece aşağıdaki seküler eşitliği sağlanır.

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (2.24)$$

Bu eşitlik direkt olarak çözülemeyebilir, çünkü matris elemanları F_{ij} kendileri boyutsal dalga fonksiyonlarına bağlı olan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini içerir. Bu yüzden önceki gibi bir öz-uyumlu alan yaklaşımı kabul edilmelidir. Her bir iterasyonla yeni bir c_{ja} katsayıları seti elde edilir ve bir yakınsama ölçütüne erişinceye kadar devam eder (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için iterasyon işleminin özeti

Fock operatörün matris elemanlarının incelenmesi için bilgi vericidir. Bu doğrultuda F_{ij} matris elemanı açık olarak eşitlik 2.15, 2.16 ve 2.13'ten elde edilir ve

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) h_1 \theta_j(1) d\vec{r}_1 + 2 \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_u(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_u \int \theta_i^*(1) \psi_u^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \psi_u(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.25)$$

olur. Sağdaki birinci terim, h_{ij} ile gösterilen bir-elektron integralidir. F_{ij} için aşağıdaki sonuçlar eşitlik 2.17'de ekleme ile genişlemesi sadece bilinen temel fonksiyonlar üzerinden integrallerin terimleridir:

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_m(2) \theta_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \int \theta_i^*(1) \theta_l^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_j(2) \theta_m(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.26)$$

Bunun ortaya çıkması yukarıdaki zor ifadeden ziyade temel fonksiyonlar üzerinden iki-elektron integralleri için aşağıda önerilen notasyon ile büyük oranda basitleştirilebilir:

$$(ab | cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.27)$$

eşitliği için, sonra

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \{2(ij | lm) - (im | lj)\} \quad (2.28)$$

olur. Bu ifade, genellikle

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{l,m} P_{lm} \left\{ (ij | lm) - \frac{1}{2} (im | lj) \right\} \quad (2.29)$$

olarak yazılır. Burada P_{lm} aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$P_{lm} = 2 \sum_u c_{lu}^* c_{mu} \quad (2.30)$$

P_{lm} yoğunluk matris elemanlarıdır. θ_l ve θ_m 'nin örtüşme bölgesinde toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Tek-elektron matris elemanları h_{ij} 'nin değerlendirilmesi gerekir. Çünkü onlar her bir iterasyon sırasında değişmeden kalırlar. Bununla beraber, c_{lu} ve c_{mu} katsayılarının açılımına bağlı olan P_{lm} 'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekmez. İki elektronlu integralleri değerlendirmek amacıyla böyle çift küçük temel setler oldukça büyük moleküller için M^4 'ün düzeni vardır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, M^4 üsteli etkin hesaplama pozisyonlarının hızlı bir şekilde milyona yaklaşımına sebep olur. Problem integrallerin bir kısmının simetriye göre sifıra özdeşleştirilmesiyle biraz azaltılabilir, sıfır olmayan bazı integraller simetri ile eşitlenebilir ve integrallerin bazıları önemsenmeyecek küçüklükte olabilir. Çünkü temel fonksiyonlar geniş uzaklıklara yayılabilen atomik çekirdeklerin merkezinde olabilir. Yinede, genellikle, bilgisayarın kor hafızasında depo edilebilen pek çok iki-elektron integralleri olabilecek ve çalışmanın büyük bir bölümünde iki-elektron integrallerinin hesaplanması için etkin yaklaşımlar geliştirilmesidir [13].

2.1.5. Temel setlerin seçimi

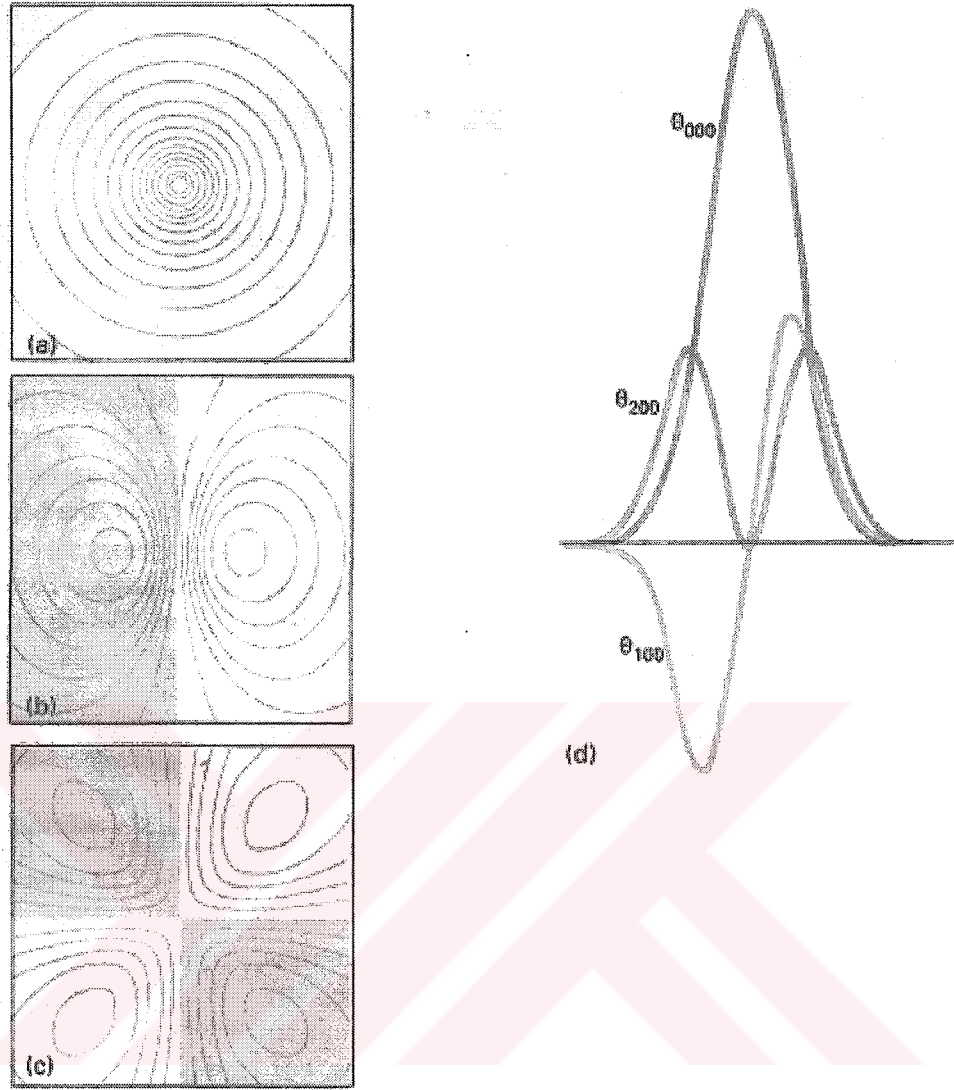
Esas itibariyle, bir tam temel fonksiyonlar setinin hepsinin tam olarak spinorbitallerin tamamını temsil etmesi için kullanılmalıdır ve fonksiyonların sonsuz sayıda kullanımı, eşitlik 2.6 varyasyonel ifadesinde verilen Hartree-Fock enerji eşitliğiyle sonuçlanır. Bu sınırlanan enerjiye Hartree-Fock sınırı denir. Elektron etkileşmesi ihmal edildiğinden HF sınırı molekülün kesin taban-durum enerjisi değildir. Sonsuz temel set hesaplaması mümkün olmadığından her zaman sonlu temel set kullanılır ve temel set eksikliğine göre hata, temel set kesme hata diye adlandırılır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında, hesaplanan en düşük enerji ve Hartree-Fock sınırı arasındaki fark temel set kesme hatasının bir ölçüsüdür. Bu nedenle sayısal çözümlemelerde önemli noktalar, temel fonksiyonların sayısını az tutmak, (değerleri belirlenecek olan iki-elektron integrallerinin sayısını en aza indirmek için) her bir integralin değerlendirilmesi için hesaplama çabasını en aza indirmek amacıyla onları akıllı bir şekilde seçmek, fakat, yinede hesaplamayı küçük bir temel set kesme hatayla başarmaktır.

Slater tipi orbitaller (STO) eşitlik 2.17'de kullanılacak temel fonksiyonlar olarak seçilebilir. n, l, m_l 'nin izin verilmiş tüm integral değerlerine sahip STO'larının seti STO, $(\psi \propto e^{-\xi r})$ 'nin radyal kısmında bulunan ξ orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerleri tam bir set oluştururlar. Uygulamada, mümkün olan az sayıda fonksiyon kullanılır. ξ 'nin en iyi değerleri STO'lar sayısal olarak hesaplanan atomik dalga fonksiyonlarına uydurarak hesaplanır. STO temel fonksiyonları atomik SCF hesaplamaları için atom çekirdeğinin merkezine konur. İki ve çok atomlu örnekler için STO'lar her bir atomun merkezine konur. Bununla birlikte, çok sayıda iki elektron integralinin (ab|cd) hesaplanması için üç veya daha fazla atomlu moleküllerin Hartree-Fock SCF hesaplamaları pratik değildir. Aslında, bu 'iki elektron integral problemi' bir zamanlar kuantum kimyasının en büyük problemlerinden biriydi.

S. F. Boys'un [14] Gaussian tipi orbitallerinin (GTO) işleme konulması, ab initio hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynadı. Kartezyen Gaussianlar aşağıdaki fonksiyonlar şeklindedir:

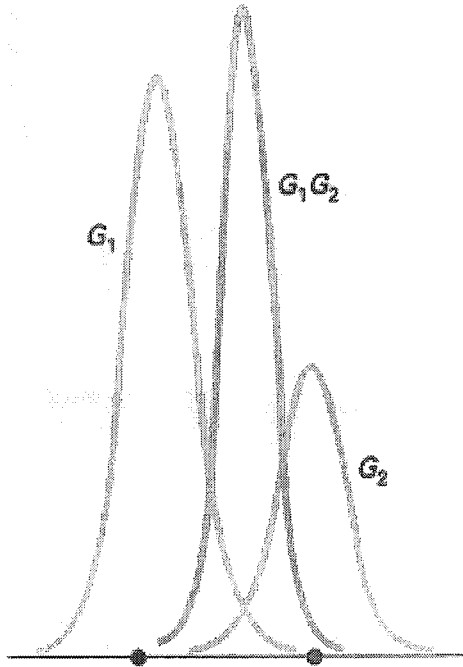
$$\theta_{ijk} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha |\vec{r}_1 - \vec{r}_c|^2} \quad (2.31)$$

Burada (x_c, y_c, z_c) , \vec{r}_c 'deki Gaussian'ın merkezinin kartezyen koordinatlarıdır; (x_1, y_1, z_1) , \vec{r}_1 'deki bir elektronun kartezyen koordinatlarıdır; i, j, k negatif olmayan tamsayılar ve α pozitif üsteldir. $i = j = k = 0$ olduğunda Kartezyen Gaussian bir s-tipi Gaussian'dır; $i = j = k = 1$ olduğunda p-tipi Gaussian'dır. $i = j = k = 2$ olduğunda d-tipi Gaussian'dır ve böyle devam eder (Şekil 2.2). Altı tane d-tipi Gaussian vardır. Eğer istenirse bu Gaussian'ların altı lineer kombinasyonu da kullanılabilir. Bunların beş tanesi gerçek 3d-hidrojenik beş orbitalin açısız tavrına sahiptir ve altıncısı bir s-fonksiyonu gibi küresel simetriktir. Altıncı çizgisel kombinasyon bazen temel set'ten elenir, fakat bu eleme temeli dik kabul edilmediği için tekrar işleme koyulacağından zorunlu değildir, $x_1 - x_c$ faktörlerinin yerine küresel harmonikler gibi küresel Gaussianlar da kullanılmaktadırlar.

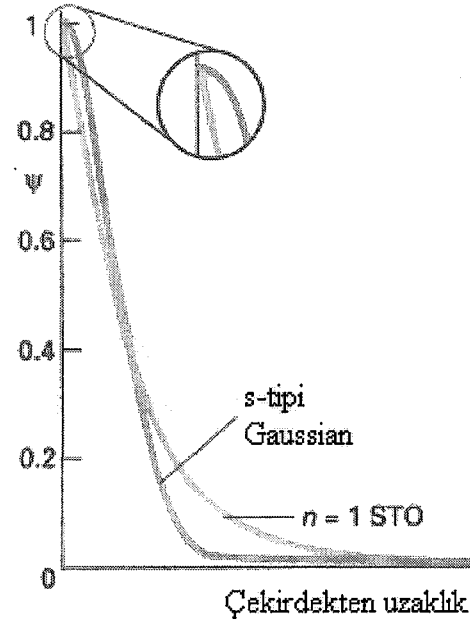


Şekil 2.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller e^{-r^2} , xe^{-r^2} ve xye^{-r^2} formları ile s-, p- ve d- tipi Gaussianlar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri

Farklı merkezli iki Gaussian'ın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı, iki merkez arasında bir noktadan merkezlenmiş tekli Gaussian fonksiyonuna eşdeğer olmasıdır (Şekil 2.3). Bu yüzden, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden iki-elektron integralleri, çok daha kolay hesaplanan iki farklı merkez üzerinden integrallere indirgenir. Bununla beraber, GTO'ların kullanımının hesaplama kolaylığını azaltmak gibi bir olumsuz yanı vardır. 1s hidrojenik atomik orbital, atomik çekirdekte bir zirveye sahiptir; $n = 1$ STO'da orada bir zirveye sahiptir, fakat GTO sahip değildir (Şekil 2.4). Bir GTO, atomik çekirdekte orbitalleri daha zayıf temsil ettiği için STO'lardan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. İki Gaussian'ın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussian'dır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır



Şekil 2.4. Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdekte bir maksimum çakışması vardır. Bir Gaussian'ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur

Bazı GTO'lar sonraki problemi hafifletmek için Gaussian fonksiyonlarının kısalması olarak bilinen formu oluşturmak için sık sık birbiriyle gruplaşırlar. Özellikle, her bir kısalmış Gaussian χ , aynı atom merkezinin çekirdeğine yerleştirilmiş orijinal veya ilkel Gaussian fonksiyonların, g , sabitlenmiş lineer kombinasyonu olarak alınır:

$$\chi_j = \sum_i d_{ji} g_i \quad (2.32)$$

d_{ij} kısalma katsayıları ve g 'yi karakterize eden parametreler hesaplamalar esnasında sabit tutulmuştur. Konumsal orbitaller kısalmış Gaussian'lar biçiminde açılırlar:

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (2.33)$$

Basit ilkel Gaussian'lerden ziyade kısalmişların kullanımı HF hesaplamasında tanımlanan c_{ji} bilinmeyen katsayıların sayısını azaltır. Örneğin, eğer her bir kısalmiş Gaussian, 30 ilkel temel fonksiyonların setinden üç ilkel bileşeni ise, açılım eşitlik 2.14'te açıklananın tersine 30 tane bilinmeyen katsayı içerir, eşitlik 2.17'ye karşılık gelen eşitlik 2.33 ise sadece 10 tane bilinmeyen katsayıya sahiptir. Kısalmiş Gaussian'lar iyi çözümlerse, bu katsayıların tamamındaki azalma doğruluktan az bir taviz vererek bilgisayar hesaplamasında geniş bir zaman kazanımı sağlar.

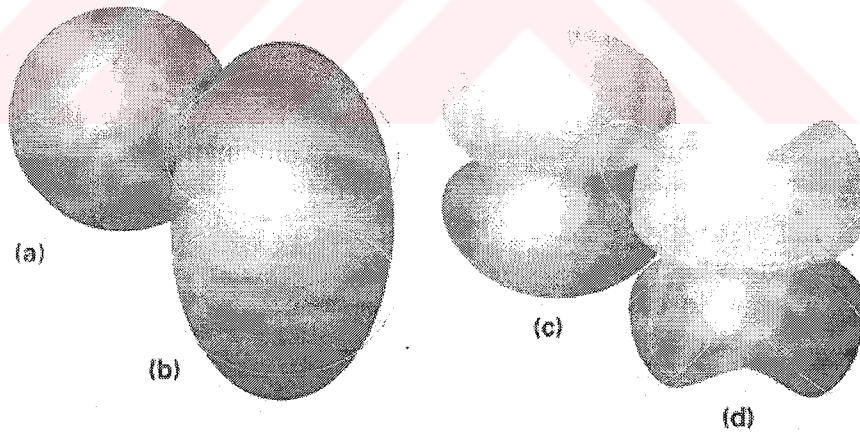
Şimdi ilkel ve kısaltılmış Gaussian'ların nasıl yapıldığını görmemiz gerekmektedir. Çoğu uygulamalarda, temel fonksiyonların seti seçilir ve bir atomik SCF hesaplaması gerçekleştirilir. Temel setin en basit tipi başlangıç (elementary) valans teorisinin orbitallerinin her birini temsil etmek için bir fonksiyonun kullanıldığı minimal temel settir. En küçük temel set, H ve He'nin (1s orbitali için) bir fonksiyon, Li'den Ne'ye her biri için beş temel fonksiyon (1s, 2s ve 3 tane 2p orbitali), Na'dan Ar'ye her bir atom için dokuz fonksiyon içerir ve bu böyle devam eder. Örneğin, H₂O için minimal temel set yedi fonksiyondan oluşur, iki H1s orbitalini temsil eden iki temel fonksiyon ve oksijen'in 1s, 2s, 2p_x, 2p_y ve 2p_z orbitallerinin her biri için bir temel fonksiyon içerir. Böyle en küçük bir temel set'in dalga fonksiyonlar ve enerjiler ile kurulması Hartree-Fock sınırlarına çok yakın değildir. Doğru hesaplamalar daha geniş ölçüde temel setler gerektirir.

Önemli gelişme bir double-zeta temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır, burada en küçük temel setteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. En küçük temel set'e göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları c_{ji} ikiye katlanmıştır. H₂O için bir DZ temel seti 14 fonksiyon içerir. Triple-zeta temel sette (TZ) 3 temel fonksiyon, başlangıç (elementary) valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-valans temel set (SV), bir en küçük temel set'in yetersizliği ve DZ ve TZ temel set'lerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Her bir iç-kabuk atomik orbital tekli temel fonksiyon ile temsil edilirken, her bir valans atomik orbital iki temel fonksiyonla temsil edilir. Örneğin, C üzerine kısalmiş Gaussian'ların kullanımı

ile atomik SCF hesaplaması için, $1s$ -orbitali ile temsil edilen bir, $2s$ -orbitaliyle temsil edilen iki ve üç $2p$ -orbitallerinin her biri için ikişer kısalmış fonksiyon vardır.

Tanımlanan temel setler fonksiyonlardan gelen başlangıç valans teorisinde hesaba katılan maksimum değerlerden büyük l kuantum sayılarına sahip orbitalleri temsil eden mümkün katkıları göz ardı etmiştir. Bununla beraber, moleküllerdeki bağlarda, atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur (veya polarize olur). Bu bozulma l 'nin yüksek değerleriyle temsil edilen orbitallerin temel fonksiyonlar içermesiyle hesaba katılabilir. Örneğin, p-tipi temel fonksiyonları içermesi $1s$ orbitalinin bozulmasına makul bir model olabilir ve d-tipi fonksiyonları, p orbitallerin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 2.5). DZ temel setine bu polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda double-zeta artı (plus) polarizasyon temel set (DZP) diye adlandırılan set oluşur. Örneğin, Metan için DZP temel setinde, her bir hidrojen atomuna üç $2p$ fonksiyonlarının seti eklenir ve karbon atomuna altı $3d$ fonksiyonlarının seti eklenir.



Şekil 2.5. Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısal bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen)

Kısalmış Gaussian setinin yapısına bir yaklaşım, atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan STO'ların bir setinde N ilkel Gaussian'a en az kareler fitlemesi yapmaktır. Örneğin, atomik SCF hesaplaması, en iyi temsili $1s, 2s$ ve $2p$ STO'ların kısalma Gaussianlar'ını bulmak için STO'ların kullanımı ile karbon üzerine yapılır ve sonra bu kısalmış Gaussian'lar daha sonraki metan üzerine SCF hesaplamasında

kullanılır. N ilkel Gaussian biçiminde bir STO'nun genişlemesi, STO-NG ile gösterilir. Yaygın bir seçim STO-3G olarak refere edilen kısaltmış Gaussian'ın bir setini veren $N = 3$ 'tür. Alternatif olarak, atomik SCF hesaplamasında, Gaussian ilkelerin geniş temel setine bağlı olarak kullanımı gerçekleştirilebilir. Bu işlem, her bir konumsal ψ_i orbitallerinin ilkeleri için olduğu kadar varyasyon ile elde edilmiş SCF katsayılarının (c_{ji}) setini verdiği kadar optimize edilmiş Gaussian bileşenlerinin de (α) bir setini verir. Optimize edilen ilkel Gaussian'ın katsayıları ve üsleri, moleküler hesaplamalarda kullanmak için kısaltmış Gaussian temel setlerin elde edilmesinde de kullanılabilir. (4s)/[2s] kısaltma-gösteriminde [15], dört ilkel s-tipi Gaussian, hidrojen atomu için 2 temel set fonksiyonu oluşturmak üzere kullanılır. Kısaltma-gösterimlerinin çoğundaki gibi, en işlek ilkel Gaussian fonksiyon (üs α 'nın en küçük değeriyle olan) kısaltma olmadan bırakılır ve geri kalan ilkel Gaussian fonksiyonların her biri sadece kısaltmış Gaussian'da görülür. Yani, (4s)/[2s] gösterimde, ilkel Gaussian'ların üçü kısaltmış bir Gaussian temel set oluşturmak için kullanılır.

(9s5p)/[3s2p] kısaltma-gösteriminde [16], dokuz s-tipi ve beş p-tipi ilkel Gaussian (bir Periyot 2 elementi üzerine bir atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan) sırasıyla iki ve üç temel fonksiyonlarına kısaltılır. Bu kısaltma-gösterimi genellikle iç-kabuk 1s orbitalini temsil eden bir temel fonksiyon içeren split-valans temel set, valans 2s-orbitali için 2 temel fonksiyon ve üç 2p-orbitallerinin her biri için iki fonksiyonla sonuçlanır. Bu yüzden temel fonksiyonlarının toplamı 24'ten ($2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ 'nin her biri için beş p-tipi ilkel Gaussian ve dokuz s-tipi ilkel Gaussian) dokuz'a indirgenir. Bu indirgeme bilgisayarın hesaplama süresini büyük ölçüde azaltır. Çünkü değerlendirilen iki-elektron integrallerinin tamamı temel fonksiyonlarının sayısının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır ve kısaltma yüksek dereceli terimlerin sayısını azaltmıştır.

Diğer kısaltma-gösterimleri değerli tasarruflar sağlar. 3-21G temel set'inde [17] üç ilkel Gaussian'dan oluşmuş kısaltmış Gaussian'ların her biri iç kabuk atomik orbitalini temsil etmek için kullanılır. Her bir valans kabuk orbitali iki fonksiyon tarafından temsil edilir, biri iki primitivden kısaltmış Gaussian'ı ve diğeri tekli (ve

genellikle işlek) ilk olarak atomlar üzerine önceden tasarlanmış SCF hesaplamasında optimize edildi. Kısalmış setler daha sonra moleküler hesaplamada kullanıldı. 6-31G* temel seti split-valans 6-31G temel setine hidrojen'den başka her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda polarizasyon fonksiyonu ekler. Ek polarizasyon fonksiyonu, 6-31G**'daki diğer yıldız her bir hidrojen atomu için üç p-tipi polarizasyon fonksiyonlarının setinin 6-31G**'a eklenmesini gösterir. Sınırlı temel setin kullanımından kaynaklanmış olan hesaplamaların eksikliğine ek katkı, zayıfça bağlı iki sistemin etkileşim enerjisinin hesaplamasında belirtilebilen temel set süper pozisyon hatası'dır. Örneğin, hidrojen flouride'nin ikili oluşturmasını karakterize eden enerjileriyle ilgilendiğimizi ve etkileşme enerjisini dimerlerin etkileşme enerjisi ile birbirinden sonsuz uzaklığa ayrılmış monomerlerin enerjileri arasındaki fark olarak aldığımızı farz edelim. Biri, örneğin hidrojen flouride içindeki her bir hidrojen atomu için 6-31G temel seti kullanılırsa, dimerin dört atomunun her biri üzerine 6-31G temel setinin uygulanması gerektiği açıkça görülür. Bununla beraber, hayali bir hidrojen flouride molekülünün her birinin enerjisi hesaplandığında her bir elektronik konumsal orbital ψ 'yi tanımlamak için sadece iki atomlu temel set fonksiyonu kullanılır. Diğer taraftan, dimerdeki elektronlar dört atomun tamamını temel set fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuş orbitalleri ile bağlantılıdır. Başka bir deyişle, ikili molekül (dimer) için temel set, monomer için olandan daha geniştir ve bu temel setlerin genişletilmesi, ayrılmış monomerlere oranla bağlantısız ikili moleküllerin ayırma enerjisini de fiziksel olmayan bir düşme sonucu verir.

Temel set süper pozisyon hatayı düzeltmek için kullanılan yaygın bir metot denkleştirme düzeltmesidir [18], bu işlemde monomer sistemlerin enerjileri ikili moleküller için kullanılan tam temel set kullanılarak hesaplanır. Örneğin, hidrojen florit ikili molekül durumunda, tek bir molekülün enerjisi hesaplanacağı zaman, birileri dimerdeki diğer iki çekirdeğin denge durumu pozisyonlarına karşılık gelecek olan uzaydaki iki noktaya merkezlenmiş aynı temel set fonksiyonlar olduğu kadar monomerin her bir çekirdeği için temel fonksiyonları da kullanabilecektir.

2.1.6. Hesaplama doğruluğu ve temel set

Tablo 2.1, bazı kapalı-kabuk moleküllerin temel durularında ab initio Hartree-Fock SCF hesaplamalarının sonuçları ve hesaplamalarda temel set kullanılmasıyla SCF enerji değişimlerini gösterir. Rapor edilen SCF enerjileri hemen hemen dengede ki geometrilere karşılık gelir. Enerjiler elektronik enerjinin toplamını (ab initio hesaplamının sonucunda) ve seçilen geometri için çekirdek-çekirdek itme enerjisini temsil eder. Tablodan açıkça görürüz ki temel set tamamlandıkça enerji Hartree-Fock limitine yakınsar.

Moleküllerin denge geometrilerini tahmin etmek için elektronik potansiyel enerji yüzeyinin (veya iki atomlu molekül için eğri) kullanılabileceğinden daha önce bahsetmiştik. Bu tahmin, en iyi deneysel değerler ile direkt olarak karşılaştırılabilir. Tablo 2.2, Tablo 2.1'de kullanılan temel setlerle hesaplanan denge bağ uzunluklarının birkaç tanesini gösterir.

Tablo 2.1. Değişik temel setlerle öz-uyum alan enerjileri *

* Enerjiler hartree'nin katları olarak ifade edilmiştir ($E_h = 2hcR$), burada $1E_h = 4.35975$ aJ

Temel set	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
STO-3G	-1.117	-107.496	-39.727	-55.454	-74.963
4-31G	-1.127	-108.754	-40.140	-56.102	-75.907
6-31G*	-1.127	-108.942	-40.195	-56.184	-76.011
6-31G**	-1.131	-108.942	-40.202	-56.195	-76.023
HF sınırı	-1.134	-108.997	-40.225	-56.225	-76.065

Tablo 2.2. Değişik temel setlerle öz-uyum denge bağ uzunlukları *

* Bağ uzunlukları Bohr yarıçapının katları olarak ifade edilmiştir ($a_0 = 52.91772$ pm)

Temel set	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
STO-3G	1.346	2.143	2.047	1.952	1.871
4-31G	1.380	2.050	2.043	1.873	1.797
6-31G*	1.380	2.039	2.048	1.897	1.791
6-31G**	1.385	2.039	2.048	1.897	1.782
Gözlenen	1.401	2.074	2.050	1.912	1.809

Tipik olarak bağ uzunlukları $0.02-0.04 a_0$ arasında hatalıdır ve bağ uzunlukları daha fazla temel fonksiyonlar eklenilerek kısaltılır.

2.2. Elektron Etkileşmesi

Ne ölçüde iyi Φ_0 olması gerektiği sorusu ortaya çıkabilir, çünkü kullanılan tam doğru dalga fonksiyonu değildir. Hartree-Fock metodu ortalamalara bağlıdır: elektronlar arasındaki ani elektrostatik etkileşmeleri hesaba katmaz ve $n-1$ elektronların etkisi bir elektronun ilgisi üzerine ortalama bir yolda işleme tabi tutulduğu için elektron dağılımları üzerine kuantum mekaniksel etkileri dahi hesaba katmaz. Bu eksiklikler, HF metodunda elektron etkileşmesi önemsenmediğinin söylenmesiyle özetlenilir. Elektronik yapı hesaplama alanındaki modern çalışmalarda elektron etkileşmesini hesaba alma büyük bir hedef olarak beklemektedir.

2.2.1. Konfigürasyon durum fonksiyonları

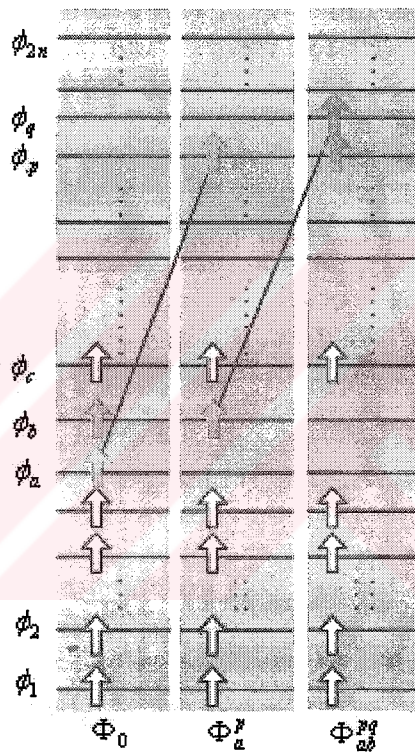
HF metodu, sonlu temel set genişlemesinde sonlu spinorbital seti kullanır. Genel olarak, M üyeli bir temel set, $2M$ spinorbital sonucu verir. Daha önceden bahsedildiği gibi, spinorbitallerin enerjik olarak sıralanması ve enerjide en düşük n alınmasıyla (n elektron ile oluşturulan) Hartree-Fock dalga fonksiyonu Φ_0 oluşturulur. Bununla beraber, $2M - n$ hayali orbitaller arta kalır. Açık bir biçimde, birçok Slater determinant $2M$ spinorbitallerinden oluşturulabilir; Φ_0 onlardan sadece biridir. Uygun bir referans olarak Φ_0 tekli determinantal dalga fonksiyonunun kullanılmasıyla, işgal edilen orbitallerden hayali orbitallere terfi ettirilen çok elektronlara göre diğer determinantların tamamen sınıflandırılması mümkündür. Aşağıdaki ifadelerin görünümünü basitleştirmek için Slater determinantlarından normalizasyon faktörlerini ihmal edilir ve böylece Φ_0 ,

$$\Phi_0 = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_a \phi_b \dots \phi_n|$$

olarak belirtilir. Burada ϕ_a ve ϕ_b HF taban durum için n tane işgal edilmiş spinorbitalleri arasındadır.

Tekli uyarılmış determinant işgal edilmiş ϕ_a orbitalindeki tek elektronun hayali ϕ_p spinorbitaline terfi ettirilmesine karşılık gelir (Şekil 2.6):

$$\Phi_a^p = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_b \dots \phi_n|$$



Şekil 2.6. Uyarılmış determinantlar için gösterim

İki kat uyarılmış determinant ise, biri ϕ_a 'dan ϕ_p 'ye ve diğeri ϕ_b 'den ϕ_q 'ye iki elektron terfi ettirilmesine karşılık gelir.

$$\Phi_{ab}^{pq} = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p \phi_q \dots \phi_n|$$

Benzer şekilde, diğer çoklu uyarılmış determinantları oluşturabiliriz. Determinantların her biri veya elektronik simetri düzenlemesi yapmak için inşa edilen, onların az sayıda lineer kombinasyonu (örneğin, S^2 'nin öz değer fonksiyonu

olması için) konfigürasyon durum fonksiyonu (CSF) diye adlandırılır. Daha doğru olarak, CSF, H ile korunumlu olan tüm operatörlerin öz fonksiyonudur. Bu CSF'ler yaklaşık uyarılmış-durum dalga fonksiyonları olarak alınabilir veya şimdi göreceğimiz gibi, taban-durumunun (veya herhangi uyarılmış-durum) dalga fonksiyonunun temsil edilmesini geliştirmek için Φ_o ile lineer kombinasyonda kullanılabilir.

2.2.2. Konfigürasyon etkileşimi

Kesin taban-durum ve uyarılmış-durum dalga fonksiyonları spinorbitallerinin setinin tamamından belirlenen olası tüm n-elektron Slater determinantların lineer kombinasyonu olarak ifade edilebilir [19]. Böylece, tam elektronik dalga fonksiyonunu sistemin herhangi bir durumu için aşağıdaki formda yazılır.

$$\psi = C_o \Phi_o + \sum_{a,p} C_a^p \Phi_a^p + \sum_{\substack{a<b \\ p<q}} C_{ab}^{pq} \Phi_{ab}^{pq} + \sum_{\substack{a<b<c \\ p<q<r}} C_{abc}^{pqr} \Phi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (2.34)$$

Burada C'ler genişleme katsayılarıdır ve burada toplamdaki limitler iki kat uyarılmış determinantlardaki spinorbitallerin eşsiz çiftlerinin tamamı üzerinden, üç kat uyarılmış determinantlarda spinorbitallerin eşsiz üçlülerinin tamamı üzerinden toplamayı garanti eder ve böyle devam eder. Başka bir deyişle, bir uyarılmış determinant toplamda sadece bir kere görünür. Ab initio metotta, dalga fonksiyonu konfigürasyon etkileşimi (CI) diye adlandırılan determinantların lineer kombinasyonu olarak ifade edilir.

Eşitlik 2.34'ün formundaki tam taban-durum dalga fonksiyonu ile bağlantılı enerji tam rölativistik olmayan taban durum enerjisidir (Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde). Bu tam enerji ve HF sınırı arasındaki farklılık karşılıklı etkileşme enerjisi diye isimlendirilir. Elektron karşılıklı etkileşimi için konfigürasyon etkileşim hesaplamaları Hartree-Fock metodunda ihmal edilir.

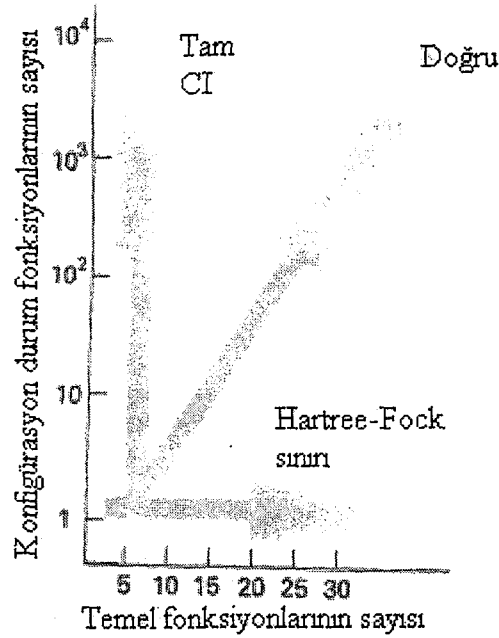
Bu noktada benzer sakınma kaçınılmazdır: uygulamada, spinorbitallerin sonsuz setten oluşturulan her bir determinant ile n-elektron determinantların temel setlerinin

üstesinden gelmek mümkün değildir. Bundan başka, son derece çok büyük sayıdaki determinantların üstesinden gelmek çok zor ve uzun (hem hesaplama hem de depolama zamanı) olur. Daha sonraki problem, simetriye dayanarak eşitlik 2.34'deki determinantların birkaçının elenmesi ile birazcık hafifletilir. Örneğin, H_2 'nin $^1\Sigma_g^+$ taban durumu için tam dalga fonksiyonunun hesaplanmasıyla ilgileniyorsak, gerekli olan $^1\Sigma_g^+$ simetrisi olmayan CSF'ler ilave edilmesine gerek yoktur. Mesela, S_z 'nin sıfır olmayan öz değerlerine u parametresine sahip olan CSF'ler ihmal edilebilir.

Bundan başka vurgulama gerekli ise vurgulanan başka nokta, güvenli bir şekilde moleküler yapı hesaplamalarının gerçekleştirilmesinin zorluğudur. Eşitlik 2.34'de istenilen simetrinin tamamına CSF'leri ekleyebilesek bile, CSF'lerin bir-elektron spinorbitallerin sınırlı setinden oluşturulduğunu hatırlamamızda tutmalıyız. Uygun simetride CSF'lerin tamamı verilen sınırlı temel set için kullanılırsa, bir hesaplama tamamen CI olarak sınıflandırılır. Verilen temel set için CI direkt olarak yapabileceğimiz en iyi hesaplamadır. Bir Hartree-Fock SCF ve bir tam CI hesaplamasından aynı temel seti kullanarak elde edilen taban durum enerjileri arasındaki fark, temel-set karşılıklı etkileşme enerjisi (Şekil 2.7) diye adlandırılır. HF denklemlerinden hesaplanan bir-elektron spinorbitallerinin sayısı arttıkça temel-set karşılıklı etkileşme enerjisi gerçek karşılıklı etkileşme enerjisi değerine daha da yaklaşır.

Ne yazık ki elektronların (n) küçük sayılarıyla ve temel set fonksiyonları θ 'nın nispeten az sayısı (ve daha sonra spinorbitallerinin $2M$ az sayısı) ile bile determinantların toplam sayısı oldukça fazla olabilir. Örneğin, 20 temel fonksiyon ve 10 elektron ile düşünülecek determinantların sayısı,

$$\binom{2M}{n} = 8,477... \times 10^8$$



Şekil 2.7. Durum fonksiyonlarının şekilleri ve temel fonksiyonların sayısı artarken sistemin kesin enerjisine yaklaşım

dir. Bu yüzden, uygulamada eşitlik 2.34'deki genişleme hemen hemen her zaman kesilmelidir. Bununla birlikte, hesaplamanın mümkün determinantların tamamının sadece bir kesrine ve spinorbitallerin sınırlı bir CI setine sınırlandırılmasına rağmen, potansiyel enerji yüzeyleri ve tam moleküler dalga fonksiyonlarının hesaplanması için popüler bir metottur. CSF'lerin az sayısı ile bile bir molekülün ayrılması için yanlış tutum sınırlı HF metodunda sadece iki kat işgal edilen orbitallerin kullanılmasından kaynaklanan eksikliklerden biri düzeltilebilir. HF dalga fonksiyonu üzerine ayırmanın yanlış tutumu olan hesaplama, yapısal karşılıklı etkileşme veya dinamik olmayan karşılıklı etkileşme olarak isimlendirilen karşılıklı etkileşim enerjisinin önemli bir kısmı için hesaplamalar düzeltilebilir. Diğer taraftan, dinamik karşılıklı etkileşim, kısa atomlar arası uzaklıklarda yanlış HF dalga fonksiyonu için hesaplama yapar.

2.2.3. CI hesaplamaları

CI hesaplamalarda, taban veya uyarılmış durum dalga fonksiyonu ψ , s durumu için (boyutsal fonksiyon ψ_i ile karışıklıktan sakınmak için bu bölümün geri kalan kısmında ψ_s ile belirtilecek), n-elektron Slater determinantlarının lineer kombinasyonu olarak temsil edilir. Eşitlik 2.34,

$$\Psi_s = \sum_{J=1}^L C_{Js} \Phi_J \quad (2.35)$$

olarak daha basit formda yazılabilir. Burada toplam, s durumu için C_{Js} genişleme katsayılı Φ_J determinantlarının sonlu L sayısı üzerindedir. Genişleme katsayıları C_{Js} eşitlik 2.6 ile verilen minimize olmuş Rayleigh oranı ile değişkenli olarak tanımlanır, fakat ψ_s deneme fonksiyonu olarak kullanılır. Varyasyon teorisinin uygulamalarının tamamındaki gibi (bölüm 1.5'e bakınız), bu azalma her bir s durumu için aşağıdaki eşzamanlı denklemler setinin katsayıları C_{Js} için çözümlenmiş eşdeğeridir.

$$\sum_{J=1}^L H_{IJ} C_{Js} = E_s \sum_{J=1}^L S_{IJ} C_{Js} \quad (2.36)$$

burada,

$$H_{IJ} = \int \Phi_I^* H \Phi_J d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (2.37)$$

ve

$$S_{IJ} = \int \Phi_I^* \Phi_J d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (2.38)$$

dir. Eşitliklerinin seti

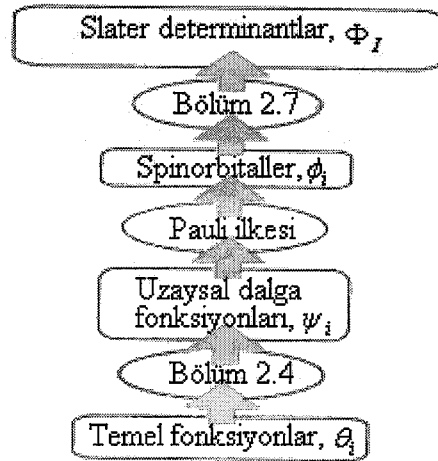
$$HC = ESC \quad (2.39)$$

olarak matris biçiminde yazılabilir. Burada H ve S , $L \times L$ kare matrislerinin elemanları, sırasıyla; H_{IJ} ve S_{IJ} 'dir. E , E_s enerjilerinin diyagonal matrisidir ve C , bir $L \times L$ matrisinin katsayılarıdır. Çünkü Slater determinantlar bir ortonormal set ($S_{IJ} = \delta_{IJ}$) oluşturur, eşitlik 2.39,

$$HC = EC \quad (2.40)$$

olur. Bu matris eşitliği H 'yi köşegenleştirerek çözülebilir, ve E_s enerjileri (öz değerleri) ile L 'nin toplam ψ_s dalga fonksiyonlarını (öz fonksiyonları) verir. En düşük enerji öz değeri molekülün taban durum enerjisinin üst sınırını temsil eder; sonsuz sayıda spinorbital ile CI hesaplamasının sonucu doğru taban-durum enerjisi olacaktır. Eğer uyarılmış-durum dalga fonksiyonu taban-durum dalga fonksiyonuna dik olursa bir sonraki en düşük enerji öz değeri molekülün ilk uyarılmış-durum enerjisinin üst sınırını temsil edecektir ve böyle devam eder.

Matris elemanlarının ortalaması H_{IJ} , CI hesaplamalarında kritik önem taşır. Bu matris elemanları sonunda θ temel fonksiyonları biçiminde ifade edilebilir, çünkü determinantlar temel fonksiyonlar cinsinden ifade edilen spinorbitallerden oluşur (Şekil 2.8). Çok sayıda determinant için, oldukça fazla bir ve iki elektron integralleri eşzamanlı olarak bilgisayar hafızasında tutulur, dolayısıyla onların hesaplamaları gruplarda yapılmak zorundadır. Her halükarda, normal CI hesaplamaları genellikle CSF'lerin 10^4 seviyesindeki bir sayı ile sınırlanırlar, ve çünkü CI'nın tamamı genellikle bu sayıları aşan bir listede sonuçlanır, CSF'lerin listesini idare edilebilir boyutta tutmak için bir kesme şeması çalıştırmak gereklidir.



Şekil 2.8. Slater determinantları arasındaki matris elemanları temel fonksiyonlar arasındaki matris elemanları cinsinden tam olarak ifade edilebilir

Kesme yapılmış CSF listesinin kullanımı sınırlanmış CI olarak bilinir. Eşitlik 2.35'te kullanmak için determinantların seçimine sistematik yaklaşım, spinorbitallerin önceden belirtilenlerin hiç değilse bazılarıyla HF dalga fonksiyonu Φ_o 'da farklılıkların tamamını içermesidir. SCF hesaplaması tamamlandıktan sonra spinorbitaller geliştirilemeyeceği için, en iyi yapabileceğimiz şey eşitlik 2.34'ün genişlemesinde gittikçe daha fazla uyarılmış determinantları sistematik olarak işleme tabi tutmaktır. İki kattan daha fazla uyarılmış olan determinantlar Φ_J ve HF dalga fonksiyonu Φ_o arasında hamiltoniyen matris elemanları H_{oJ} sıfırdır. Ek olarak, Brillouin'in teoreminden, tekli uyarılmış determinantların tamamı ve Φ_o arasında hamiltoniyen matris elemanları da yok olur. Böylece, ilk yaklaşım (uygun bir şekilde doğru olması beklenebilen Φ_o 'da tam dalga fonksiyonuna bir yaklaşımdır) tekli ve iki kat uyarılmış olan determinantların listesini sınırlamıştır. Φ_o 'a nispetle tek ve iki kat uyarılmış determinantlar ve uyarılmamış determinantların listelerinin Φ_o 'a sınırlanması SDCI olarak gösterilir. Eğer sadece Φ_o ve iki kat uyarılmış determinantlar kullanılmışsa bu teknik, DCI olarak belirtilir.

Tablo 2.3, Tablo 2.1'deki değişik temel setlerin kullanılması ile H_2 'nin CI hesaplamaları sonuçlarını içeriyor. Özellikle, DCI ve SDCI sonuçları karşılaştırılır. İki hidrojen bir iki elektron türü olduğundan H_2 için SDCI, tamamen CI'ya benzerdir. Tablo 2.3'teki enerji girişleri aynı setlerin kullanılmasıyla hesaplanan CI

ve SCF taban-durum enerjileri arasındaki farkları sergiler. Tablo'dan not edilebilen birkaç şey vardır. Birincisi, tekli uyarılmalar enerjiye önemsiz katkı yapar. İkincisi, iki kat uyarılmalardan enerjiye katkı daha çok temel sete bağlıdır. Temel set daha geniş olarak alınır, böylece iki kat uyarılmış konfigürasyondan $-0,0409(2hcR)$ 'nin tam karşılıklı etkileşme enerjisi daha geniş oranda yeniden elde edilir. Tablo 2.3'ün en geniş temel seti bile, 6-31G**, karşılıklı etkileşim enerjisinden önemli şekilde farklı olan bir enerjiyi verir, aslında $l \geq 2$ fonksiyonları için temel set ilave edilmez.

Tablo 2.3 aynı zamanda bir fonksiyonun bağ uzunlukları olarak hesaplanmış potansiyel enerji eğrisinde minimum bağlanma ile elde edilen H_2 'nin denge bağ uzunluklarını verir. Görülür ki, temel set geliştirilirken hesaplanan bağ uzunlukları $1,401a_0$ 'ın deneysel sonucuna daha yakınlaşır. Tablo 2.2 ve 2.3'ün karşılaştırılmasıyla, verilen bir temel set için tam CI hesaplamasının Hartree-Fock SCF sonucundan üstün olduğu görülebilir.

Tablo 2.3. Dihidrojenin hesaplanan özellikleri *

* Enerji farkı (Tablo 2.1'de hartree cinsinden) $1.4 a_0$ olarak hesaplanır

Temel set	$\{E(DCI)-E(SCF)\}$ $/(10^{-3}E_h)$	$\{E(SDCI)-E(SCF)\}$ $/(10^{-3}E_h)$	$R_e(SDCI)/ a_0$
STO-3G	-20.56	-20.56	1.39
4-31G	-24.87	-24.94	1.410
6-31G**	-33.73	-33.87	1.396

Tekli, iki kat, üç kat ve dört kat uyarılmaları içeren konfigürasyon etkileşim hesaplaması SDTQCI olarak gösterilir. Bununla beraber, karşılıklı etkileşim enerjisinin çoğunu kapsamaya yetecek kadar geniş temel setler için, SDTQCI hesaplama yönünden pratik olmasını engelleyecek şekilde çok fazla sayıda determinant içerir. Dört katlı uyarılmış determinantlar için karşılıklı etkileşim enerjisi hesaplamasında önemli olduğu için, Davidson düzeltmesi olarak bilinen basit bir formül karşılıklı etkileşim enerjisine dört katlı uyarılmış determinantların ΔE_Q tahmini katkısını önerir [20]:

$$\Delta E_Q = (1 - C_o^2)(E_{DCI} - E_{SCF}) \quad (2.41)$$

Burada E_{DCI} , bir CI hesaplamasında Φ_0 'ı ve onun iki katlı uyarılmaların tamamını kullanarak hesaplanan taban-durum enerjisidir; C_0 , DCI hesaplamasında elde edilen eşitlik 2.35'in normalize edilmiş dalga fonksiyonu için Φ_0 'ın katsayısıdır; E_{SCF} Hartree-Fock SCF hesaplamasında elde edilen Φ_0 'a karşılık gelen taban-durum enerjisidir. Eşitlik 2.41'in kullanılmasıyla N_2 'nin bir taban-durum CI çalışmasında, Langhoff ve Davidson dört katlı uyarılmaların karşılıklı etkileşim enerjisine olan katkısının yüzde 7,6 veya $0,048hcR$ olduğunu tahmin ettiler.

Bu bölümü sınırlanmış CI hesaplamalarını sıkıcı hale getiren ciddi bir eksiklikten bahsederek bitireceğiz. Bir metot, çok elektronlu sistemin enerjisi $n \rightarrow \infty$ sınırında n-elektron sayısıyla orantılı ise boyut-uyumludur. Özel olarak, A ve B birbirinden çok uzakta iken bir AB sisteminin hesaplanan enerjisi A ve B'nin aynı metot kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmış enerjilerinin toplamına eşit olmalıdır. Fakat hesaplamalar bu durumun sağlanamadığını göstermektedir.

Molekülün boyut artışı olarak boyut-uyumluluğunun hata artışlarının büyüklüğünü dikkat etmek gerekir. Bununla beraber, kullanılan Davidson düzeltme önemli hatayı indirgeyebilir.

2.2.4. Çoklu konfigürasyon ve çoklu referans metotlar

Çoklu konfigürasyon öz-uyumlu alan metodunda (MCSCF), eşitlik 2.35'de C_{js} katsayılarının optimize edilmesine ek olarak eşitlik 2.17'de genişlemiş c_{ji} katsayıları da optimize edilir. Genişleme katsayıların her iki setinin eşzamanlı optimizasyonu MCSCF'yi hesaplama bakımından değerli kılar, fakat c_{ji} 'yi optimize ederek nispeten az sayıda CSF'leri içermesiyle bile doğru sonuçlar elde edilebilir.

Etkin MCSCF metodunun geliştirilmesi aktif olarak sürdürülebilir ve özellikle uyarılmış durumlar için önemlidir. Bu tür bir gösterim tam aktif-uzay öz-uyum alan metodu (CASSCF)'dur [21]. Bu yaklaşımda, spinorbitaller (c_{ji} 'nin belirli optimal değerleriyle hesaplama esnasında kendi kendilerini optimize eder) üç sınıfa ayrılırlar:

1. Bütün determinantlarda iki katlı işgal edilmiş olan spinorbitallerin oluşturduğu aktif olmayan orbitallerin seti, en düşük enerjiden oluşur.
2. Çok yüksek enerjili spinorbitallerinin hayali orbitallerinin seti, bütün determinantlarda işgal edilmemiştir.
3. Aktif orbitallerin seti, hayali ve aktif olmayan orbitaller arasında enerjik olarak orta seviyelerdedir.

Aktif elektronlar, iki kat işgal edilmemiş aktif olmayan orbitaller setindeki elektronlardır. CASSCF hesaplamasında içerilen CSF'ler aktif elektronların mümkün tüm yollarla aktif orbitaller üzerine dağıtma işleminde ortaya çıkan uygun spin ve simetri konfigürasyonlarıdır.

Hangi orbitali aktif orbital olarak seçmek gerektiği konusunda da tercih vardır. Bir yaklaşım, molekül biçimini veren valans atomik orbitallerden nitel MO teorisinde ortaya çıkan orbitallerin (bağlı, bağımsız ve zıt bağlı) aktif orbitaller olarak alınmasıdır. Örneğin, homonükleer iki atomlu B_2 'nin enerji ve taban-durum dalga fonksiyonunun CASSCF hesaplamasında, 2s ve 2p orbitallerinden şekillenen σ - ve π -orbitalleri aktif orbitaller olarak ve 1s atomik orbitallerden şekillenen σ -orbitalleri aktif olmayan orbitaller olarak alınabilir. Aktif orbitallerin sayısı artarken CSF'lerin sayısı çok hızlı şekilde arttığı için aktif orbitallerin seçimi kritiktir.

Yukarıda tanımlanan geleneksel CI metotlarında, Φ_0 Hartree-Fock SCF dalga fonksiyonu bir referans konfigürasyon olarak kullanıldı ve konfigürasyon durum fonksiyonları, işgal edilmemiş spinorbitallerin içine dışarıdan Φ_0 'ın işgal edilen spinorbitallerinin elektronlarının taşınmasıyla oluşturuldu. Çoklu referans konfigürasyon etkileşimde (MRCI), bir referans konfigürasyon seti bir CI hesaplamasında kullanmak için oluşturulan uyarılmış determinantlardan oluşturuldu. Örneğin, MCSCF hesaplaması gerçekleştirilebilir ve normalize edilmiş MCSCF dalga fonksiyonu sonucunda bazı eşik değerinden (örneğin 0,05 veya 0,1) daha büyük bir C_{js} katsayısına sahip determinantlardan bir referans konfigürasyon seti oluşturulur. Referans determinantların her biri için, elektronlar eşitlik 2.32'de CI genişlemesini içeren daha fazla determinant oluşturmak için işgal edilmiş

spinorbitallerden işgal edilmemiş spinorbitallere taşınır. Sonra, determinantların optimize olan tüm C_{js} katsayılarının ilave edilmesi ile CI düzenlenir. Referans determinantlar kendileri sık sık Φ_o 'a göre tek ve iki kat uyarılmış determinantlar olacak ve referans determinantlardan bu tek kat ve çif kat uyarılmalar hesaplamalarda yer alacaklardır. Böylece, son MRCI dalga fonksiyonu Φ_o 'dan üçlü ve dördü uyarılmış olan determinantları içerecektir. MRCI hesaplamaları sık sık en önemli dördü uyarılmış determinantları içerdiği için genellikle SDCI hesaplamalarında karşılaşılan boyut-uyum hatasını önemli bir şekilde azaltırlar. Ek olarak, tam karşılıklı etkileşme enerjisinin büyük kısmının daha küçük boyutlu determinantlı MRCI hesaplamalarından türetilmesi sık rastlanılan bir durumdur.

2.2.5. Møller-Plesset çok parçacık pertürbasyon teorisi

Konfigürasyon etkileşim hesaplamaları, tekli uyarılmış, iki kat uyarılmış, bir referans konfigürasyondan üç kat uyarılmış ve böylece ardışık bir şekilde uyarılmış determinantları içererek Hartree-Fock seviyesinden öteye gitmek için bir sistematik yaklaşımı sağlar. Metodun önemli bir özelliği varyasyonlu olmasıdır, fakat bir dezavantajı boyut-uyumluluğunun eksikliğidir (tamamen CI istisnası ile). Pertürbasyon teorisi (PT) karşılıklı etkileşim enerjisini bulmaya alternatif sistematik bir yaklaşım sağlar: Pertürbasyon teori uygulamaları boyut-uyumlu olmasına karşın kesin enerjinin üst sınırını vermemesi nedeniyle değişimli değildirler.

PT'nin etkileşen pek çok parçacıklardan oluşan bir sisteme uygulamasına genel olarak çok-parçacık pertürbasyon teorisi (MBPT) denir. Taban-durum için karşılıklı etkileşme enerjisini bulmak istediğimiz için, Hartree-Fock SCF metodunun Fock operatörlerinden sıfıncı mertebe hamiltoniyenini alırız. $H^{(0)}$ 'ın bu seçimi, kuantum mekaniğinin ilk günlerinde (1934'te) C. Møller ve M. S. Plesset tarafından yapıldı ve prosedüre Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MPPT) denildi. Aslında MPPT'nin moleküler sisteme uygulamaları bu çalışmadan kırk yıl sonrasına kadar başlayamadı [22].

MPPT'de, $H^{(o)}$ sıfıncı-mertebeden hamiltoniyen (bu bölümde H_{HF} belirtildi) eşitlik 2.8'de tanımlanan bir-elektron Fock operatörlerinin toplamı ile verilir:

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^n f_i \quad (2.42)$$

HF taban-durum dalga fonksiyonu Φ_o , işgal edilmiş spinorbitallerin tamamını orbital enerjilerinin toplamı ile verilen $E^{(o)}$ öz değeri H_{HF} 'nin öz fonksiyonudur.

Pertürbasyon $H^{(1)}$,

$$H^{(1)} = H - \sum_{i=1}^n f_i \quad (2.43)$$

ile verilir. Burada önceki gibi, H elektronik hamiltoniyendir. Taban-durum HF dalga fonksiyonu Φ_o (normalize olmuş) ile birleştirilen HF enerjisi E_{HF} 'nin beklenen değeri,

$$E_{HF} = \langle \Phi_o | H | \Phi_o \rangle \quad (2.44)$$

dir veya eşdeğeri,

$$E_{HF} = \langle \Phi_o | H_{HF} + H^{(1)} | \Phi_o \rangle \quad (2.45)$$

dir. E_{HF} 'nin sıfıncı merteye enerjisi $E^{(o)}$ ve birinci merteye enerji düzeltmesi $E^{(1)}$ 'in toplamına eşittir. Ve gerçekte Φ_o , H_{HF} 'nin bir öz fonksiyonu olduğunu göstermek kolaydır.

$$E^{(o)} = \langle \Phi_o | H_{HF} | \Phi_o \rangle \quad (2.46)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi_o | H^{(1)} | \Phi_o \rangle \quad (2.47)$$

eşitliklerine sahibiz. Eşitlikler 2.45 ve 2.47'den,

$$E_{HF} = E^{(o)} + E^{(1)}$$

eşitliğini çıkarırız. Bu yüzden, taban-durum enerjisi için ilk düzeltme,

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0} \frac{\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_o \rangle \langle \Phi_o | H^{(1)} | \Phi_J \rangle}{E^{(o)} - E_J} \quad (2.48)$$

olarak ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi ile verilir.

Eşitlik 2.48'in değerlendirilmesine göre, diyagonal olmayan matris elemanları $\langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_o \rangle$ 'ı değerlendirebilmemiz gerekir. İlk, dikkat edilen matris elemanı,

$$\langle \Phi_J | H_{HF} | \Phi_o \rangle = 0$$

çünkü Φ_o , spinorbitaller ve H_{HF} 'nin bir öz fonksiyonudur ve böylece determinantlar ortogondur. Bu yüzden,

$$\text{Eğer } \langle \Phi_J | H | \Phi_o \rangle = 0 \text{ ise, sonra } \langle \Phi_J | H^{(1)} | \Phi_o \rangle = 0 \text{ olur.}$$

Brillouin'in teoremi ve Bölüm 2.9'daki tartışmadan, sadece iki kat uyarılmış determinantların Φ_o 'lı sıfır olmayan matris elemanları $H^{(1)}$ 'e sahip olduğu sonucunu çıkarırız ve bu nedenle sadece iki kat uyarılmalar $E^{(2)}$ 'ye katkı yapar. Yok olmayan bu matris elemanlarının analizi [23] aşağıdaki ifadeleri verir:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{p,q}^{\text{iş. hayali}} \frac{(ab || pq)(pq || ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q} \quad (2.49)$$

burada,

$$(ab || pq) = \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1) \phi_q(2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 - \int \phi_a^*(1) \phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_q(1) \phi_p(2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.50)$$

ile ϕ_a, ϕ_b işgal edilmiş (occupied) spinorbitaller ve ϕ_p, ϕ_q hayali (virtual) spinorbitallerdir. İkinci merteye enerji düzeltmesini içermesi MP2 ile gösterilir.

MP2'nin temelinde dayanan bağ uzunlukları hidrojen içeren bağlar için deney ile genellikle mükemmel bir şekilde uyumludur. Bununla beraber, çoklu bağlar için genelde benzer şeyler söylenemez. Örneğin, MP2'de N₂ için bağ uzunlukları 2,322a₀ (STO-3G temel set), 2,171a₀ (4-31G temel set) ve 2,133a₀ (6-31G** temel set), 2,074a₀ deney sonucuyla karşılaştırıldı.

MPPT'yi üçüncü ve dördüncü merteye enerji düzeltmeleri genişletmek mümkündür, ve bu işlemler MP3 ve MP4 olarak refere edilir [24]. Pertürbasyon teorisi daha yüksek mertebelere taşımak istenilirse cebri gitgide karmaşık hale gelir. Bu durumda, pertürbasyon seri ifadelerinde ortaya çıkan çeşitli terimleri temsil etmek ve sınıflandırmak için diyagramatik teknikler kullanmak yaygındır. MPPT'yi doğrulamak için kullanılabilen diyagramatik temsil edilmeler bütün mertebelerde boyut-uyumludur.

2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Yukarıda tanımlanan ab-initio yaklaşımı tamamıyla daha sonra konfigürasyon durum fonksiyonlarını yapılandırırken kullanılacak olan spinorbitalleri elde etmek için HF denklemlerinin ilk kez çözüldüğü Hartree-Fock yaklaşımı ile başlar. Bu metotlar, bugün kuantum kimyagerleri tarafından yaygın olarak kullanılır. Bununla beraber, bu metotlar özellikle çok atomlu moleküller üzerinde geniş temel setli kesin hesaplamaları yapma zorluğu gibi sınırlamalara sahiptir.

Geçen kırk yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir. Yukarıda tanımlanan CSF'leri kullanan bu metotlara ters olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin CI ve MP2'den daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT, bu HF metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia, ρ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir [25]. n elektronlu bir sistem için $\rho(r)$, r uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir. E elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir ve $E[\rho]$ olarak gösterilir. Ki burada verilen bir $\rho(r)$ fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski, fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya $X\alpha$ metot ve Thomas-Fermi metot (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas tarafından çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda esastı. Bununla beraber, 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [26]. Ne yazık ki, Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığının formunu bize söylemez: sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama, ρ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden bir-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [27].

Benzer boyutsal bir-elektron orbitallerine (sınırlı Hartree-Fock teoremindeki gibi) sahip sadece çiftlenmiş elektronlu sistemlere odaklanalım. Kohn ve Sham tarafından gösterildiği gibi, bir n -elektron sistemin E tam taban-durum elektronik enerjisi,

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\
& + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]
\end{aligned} \tag{2.51}$$

olarak yazılabilir. Burada bir-elektron boyutsal orbitalleri $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ Kohn-Sham orbitalleridir, denklemlerin çözümü aşağıda verilmektedir. Bir r konumunda tam taban-durumun yük yoğunluğu ρ ,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \left| \psi_i(\vec{r}) \right|^2 \tag{2.52}$$

ile verilir. Burada toplam, işgal edilmiş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu orbitaller bir kere hesaplandığında bilinir. 2.51 eşitliğindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder, ikinci terim atom numarası Z_I ve I indeksiyle N tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü terim r_1 ve r_2 'de toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini temsil eder; son terim sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir, aynı zamanda sistemin fonksiyonel bir yoğunluğudur ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tamamını hesaba katar. Dördüncü terim E_{xc} 'nin tam olarak nasıl elde edildiğini bilmiyoruz. Hohenberg-Kohn teoreminin E , E_{xc} 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini söylemesine rağmen daha sonrakilerin tam analitik formunu bilmiyoruz ve böylece onlar için yaklaşım formları kullanmak zorundayız.

Kohn-Sham (KS) orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur, bu eşitlikler eşitlik 2.52 tarafından verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji $E[\rho]$ 'ye bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilebilir. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri $\psi_i(\vec{r}_1)$,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1I}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (2.53)$$

formuna sahiptir. Burada ϵ_i , KS orbital enerjisidir ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli V_{XC} , değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel türevidir:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.54)$$

Eğer E_{XC} bilinirse, V_{XC} kolayca elde edilir. KS orbitallerinin önemi, eşitlik 2.52'den hesaplanan ρ yoğunluğunu hesaba katmaktır.

KS eşitlikleri bir öz-uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu ρ 'yu tahmin ederiz (yapılanlara göre, moleküler sistemler için atomik yoğunluklarının bir süper pozisyonu sık sık kullanılır). E_{XC} 'nin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için bazı yaklaşım formlarını (bütün iterasyonlar esnasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda r 'nin bir fonksiyonu olarak V_{XC} 'yi hesaplarız. KS orbitallerinin başlangıç setinin elde edilmesi için KS eşitlikleri seti çözümlenir. Eşitlik 2.52'den geliştirilmiş bir yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır, süreç yoğunluk ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır. Sonra elektronik enerji eşitlik 2.51'den hesaplanır. KS orbitallerin her bir iterasyonu nümerik olarak hesaplanabilir veya temel fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler; sonraki durumlarda, çözümlenmiş KS eşitlikleri temel set genişlemesinde bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF metotlarındaki gibi temel set fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir ve HF hesaplamalarında kazanılan deneyimlerin çokluğu, DFT temel setlerin seçiminde yararlı olduğu kanıtlanabilir. Hesaplama zamanı, bir DFT hesaplaması için gerekli zaman temel fonksiyonlarının tamamının üçüncü kuvveti mertebesindedir.

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisinin fonksiyoneli için yaklaşık bir form elde etmek için pek çok değişik gösterimler geliştirildi. DFT'de hatanın ana kaynağı

genellikle E_{XC} 'nin yaklaşık doğasından kaynaklanır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) E_{XC} ,

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.55)$$

dir. Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$, sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronlar bir sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaşırlar, ki orada elektrik nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin varlığı kabul edilir [28].

Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi için bu ifade, açık bir şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük nede elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre, ρ 'nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti sık sık eşitlik 2.55'in değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar (LDA-NL), DFT içinde d-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar. Tablo 2.4'de birkaç d-bloğu metalleri için M-CO bağ uzunluklarının deneysel ve hesaplanan değerleri karşılaştırıldı. Hesaplanan metal-ligand bağ enerjileri ifadesi hemen hemen kimyasal doğruluktadır ($\pm 20 kJ mol^{-1}$).

Tablo 2.4. Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi *
* Mol başına M-L bağlarının enerjileri kilojoule'dür ($kJ mol^{-1}$) [7]

	Hesaplanan	Gözlenen
Cr(CO ₆)	107	110
Mo(CO ₆)	126	151
W(CO ₆)	156	179

2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun

sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjii, 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 karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli ortaya çıkarmıştır:

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.56)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (2.57)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 , c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.58)$$

olarak elde edilir. Burada E_{B3LYP} ; B3LYP enerjisi, E_V ; çekirdek-elektron çekimi yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi, E_J ; elektron-elektron itme terimi, E_{B3LYP}^{XC} ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi'dir [31,32].

BÖLÜM 3. KIZILÖTESİ (IR) VE X-IŞINLARI SPEKTROSKOPİSİ

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 momentini 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 dipol momentinin olması gerekir.

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

14000 cm^{-1} 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgeye yakın kızıl-ötesi bölge denir. Bu bölgede molekül titreşimlerinin üstton ve harmonikleri gözlenir.

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

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 [29].

3.1. Klasik Teori

IR spektroskopisinde, örnek moleküller IR radyasyonla ışınlanır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentindeki değişim nedeni ile dipol titreşimleri aynı frekansta radyasyon yayar. Soğurma ise yayınlamanın tersidir, böylece sistem yayınlayabildiği 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 bir radyasyon ile ışındığında, molekülün elektriksel dipol momentini μ veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece titreşen bir molekülün dipol momentini,

$$\mu = \mu_o + \sum_k \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k \right) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q_k^2} \right) q_k^2 + \dots \quad (3.1)$$

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

$$\mu = \mu_o + \sum_k \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) q_k \right) \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Eşitlik 3.2'ye göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

Yani,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.3)$$

olmalıdır.

3.2. Kuantum Mekaniksel Teori

Kuantum mekaniğine göre geçiş elektriksel dipol moment integrali,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m \partial \tau \neq 0 \quad (3.4)$$

ile verilir. Burada ψ_n ve ψ_m sırası ile üst ve alt enerji düzeylerini karakterize eden dalga fonksiyonlarıdır.

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \Psi_m \partial \tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \int \Psi_n q \Psi_m \partial \tau \right\} \quad (3.5)$$

yazılabilir. Dalga fonksiyonları ortogonal oldukları için ilk terim sıfırdır. Dolayısı ile alt titreşimsel enerji düzeyinden üst titreşimsel enerji düzeyine geçiş şartı

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_k} \right) \int \Psi_n q \Psi_m \partial \tau \quad (3.6)$$

ile verilir. [30,31,32].

3.3. 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. Moleküllerin 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 özellikleri 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,

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n \mu \Psi_m \partial \tau \neq 0$$

$$\pi_{nm} = \int \Psi_n \alpha \Psi_m \partial \tau \neq 0$$
(3.7)

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 3.7 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 $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ bileşenlerinden 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'de gözlenemeyen bir titreşim kipi Raman'da gözlenebilir veya tersi de olabilir. Bazı titreşimler ise hem IR'de ve hem de Raman'da gözlenebilirde gözlenemeyebilirde. 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 3.7 numaralı ifadeden elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salınıcı kabulünde 3.6 numaralı ifadeden temel geçişler için seçim kuralı $\Delta\nu = \pm 1$ olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte moleküller anharmonik salınıcı kabulüne uyarlar. Bu durumda 3.1 numaralı ifade ile verilen geçiş dipol momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olur. Fakat

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right)_0 \gg \left(\frac{\partial^3\mu}{\partial q^3}\right)_0 \dots \quad (3.8)$$

olduğu için, üstton bantlarının şiddeti temel bantlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız da olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda $(\nu_1 + \nu_2), (2\nu_1 + \nu_2), (\nu_1 + \nu_2), \dots$ kombinasyon bantları verecek şekilde görmek mümkündür. [30,33].

3.4. 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 normal titreşimleri ile birlikte moleküllerin hepsinin bir bütün olarak öteleme ve burulma hareketlerinden 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 denilir. 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 yarılması denilir. Eğer birim hücrede N tane molekül varsa, her titreşim N katlı dejeneredir. Moleküller arası etkileşmeler ihmal edilemeyecek kadar büyükse, dejenerelik ortadan kalkar. Buna faktör grup veya kristal yarılmaları denilir.

3.5. Titreşim Uyarılması

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

İki atomlu moleküllerin dönme titreşimi hareketine önceki bölümde değinildi (Bölüm 1.7). 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,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.9)$$

ve dalga sayısı da

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.10)$$

ile tanımlanır. Burada k , bağın kuvvet sabitidir. Atomlar arasındaki bağa göre değişen bir sabittir. Birimi ise Nm^{-1} 'dir. μ indirgenmiş kütle olarak daha öncede tanımlanmıştır [2,34]. Birimi ise kg 'dir. ν frekansı temsil eder, ve birimi sn^{-1} 'dir. Bu basit eşitlik, iki atom arasındaki bağın gücünü, birbirini etkileyen atomların kütlelerini ve titreşim frekansını bize sağlar. Basit bir 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 soğurulmasıyla bağın kopması durumunda uygulanamaz.

3.9 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 1.34 denkleminde tanımlanmıştır. Daha basit bir şekilde,

$$E = h\nu(n + 1/2) \quad \text{ve} \quad n = 0,1,2,3,\dots \quad (3.11)$$

denklemini ile ifade edilir. Düzeyler arası enerji farkı ise $E = h\nu$ 'dür. $n = 0,1,2,3,\dots$ değerleri titreşme düzeylerini gösterir. $n = 0$ ise $E = (1/2)h\nu$ 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. Fakat, birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı titreşimler 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 eksenleri setini 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;

$3N - 6$ (Doğrusal olmayan moleküller için)

ve

$3N - 5$ (Doğrusal olan moleküller için)

ile verilir. Burada N moleküldeki atom sayısıdır. Pratikte en basit bileşikler hariç, moleküllerin çoğu doğrusal olmayan bir yapıya sahiptirler. 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 frekanslar ile uyum sağlayan bantları tanımlamaya yardım ederken, iskelet frekansları özel bileşikleri tanımlamak için kullanılır.

Soğurma frekanslarının çoğu harmonik (veya harmonik olmayan) gerilim titreşimlerine aittir. Pratikte molekül içinde belli merkezler etrafında bükülme ve burulma gibi açısal değişikliğe sahip hareketler de gözlemlenir. Bir bağı bükmek, germekten daha az enerji ister. Enerji-frekans ilişkisinden dolayı, gerilim titreşimlerinin frekansları, bükülme, sallanma ve burulma frekanslarından daha büyüktür. Asimetrik titreşimlere, simetrik titreşimlerden biraz daha fazla enerji gerekir. Molekülün cis ve trans uzay ilişkileri farklarından dolayı düzlem içi ve dışı titreşimler, çok merkezli titreşimlerin değişiminden dolayı da burulma ve sallanma modlarını 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 üstton bantları verirler. Daha yüksek tonlarda vardır (3,4 bazen daha yüksek katlarda) ve bunlar çok alçak şiddetle IR tayfi bölgesine yakın 800-2500 nm arasında gözlemlenir. Spektrumda karmaşıklığa neden olan diğer bantlar ise, toplam ve fark bantları, enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan bantlar, ve Fermi rezonans bantlarıdır.

3.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi

Bir molekülün herhangi bir frekansta hangi titreşim hareketini yaptığının belirlenmesine işaretleme denilir. 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:

3.6.1. Gerilme titreşimi (stretching): ν

Bağıl eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme, bağların bir veya birkaçının uzarken diğerlerinin kısılma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi denir. Gerilme titreşimleri ν ile gösterilir (Şekil 3.1.a).

3.6.2. Açık Bükülme titreşimleri (bending): δ

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Açık bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Kendi arasında dörde ayrılırlar (Şekil 3.1.b).

3.6.2.1. Makaslama (scissoring): δ_s

Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirlerine doğru olan hareketleridir. Açık bükülmesinin bir başka şekli olduğundan δ_s ile gösterilir (Şekil 3.1.c).

3.6.2.2. Sallama (rocking): ρ_r

Açık bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomlar arasındaki açının değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. Sallanma hareketi ρ_r ile gösterilir (Şekil 3.1.d).

3.6.2.3. Dalgalanma (wagging): ρ_w

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Dalgalanma hareketi ρ_w ile gösterilir (Şekil 3.1.e).

3.6.2.4. Kıvrırma (twisting): t

Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu olayda yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir, t ile gösterilir (Şekil 3.1.f).

3.6.3. Burulma titreşimi (torsion): τ

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak, periyodik olarak değişim hareketidir. Düzlem-dışı olan burulma hareketi τ ile gösterilir (Şekil 3.1.g).

3.6.4. Düzlem dışı açılı bükülmesi (out of plane bending): γ

En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem dışı açılı bükülmesi hareketi γ ile gösterilir (Şekil 3.1.h).

3.7. Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi (FTIR)

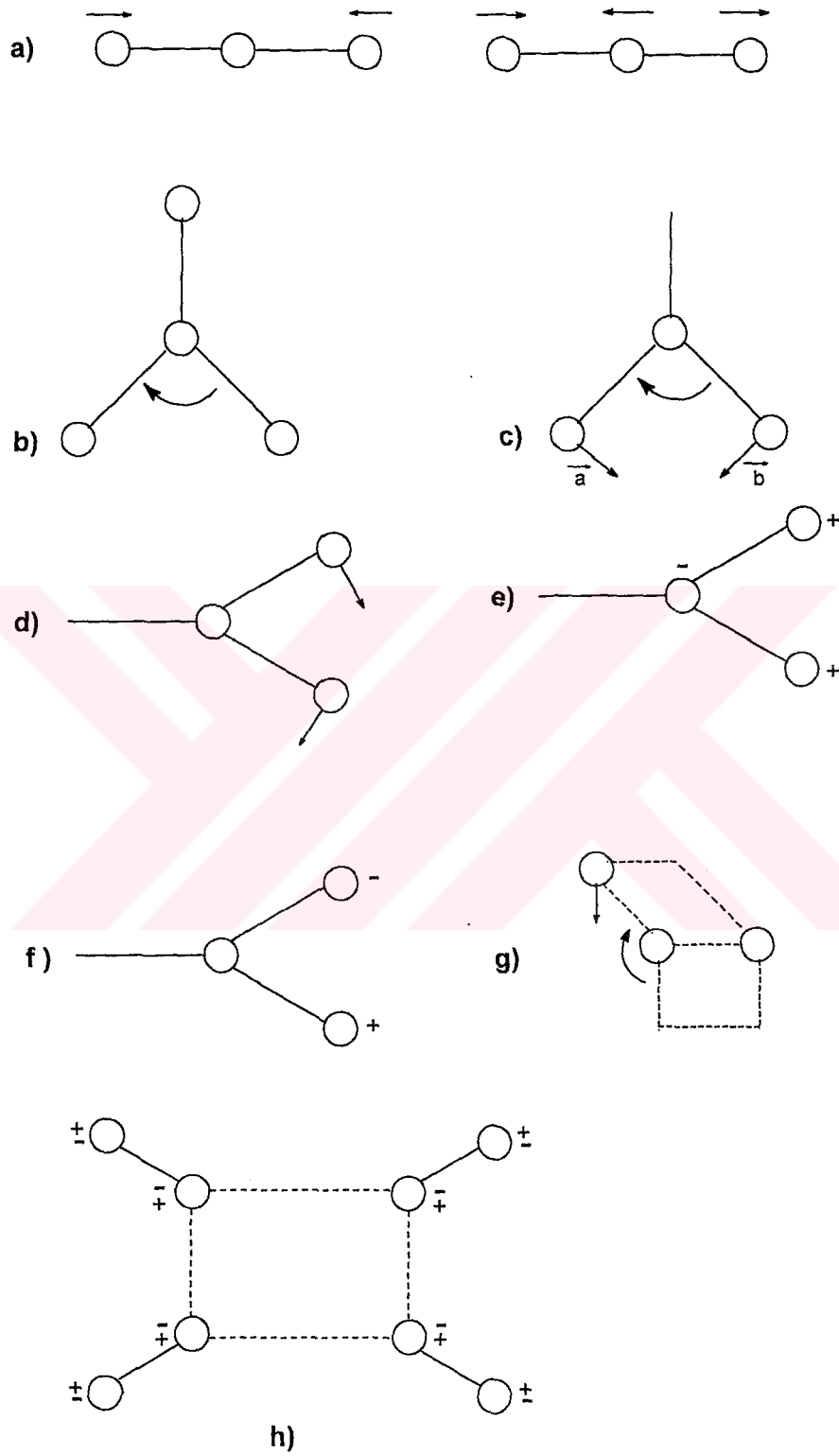
Farklı periyotlu iki veya daha fazla sinüzoidal dalganın toplanmasından oluşan desene Fourier toplamı veya Fourier sentez deseni adı verilir. Bu işlemin terside mümkündür. Yani karmaşık şekilli bir dalga farklı periyotlu ve genlikli sinüzoidal dalgalara ayrılabilir.

FTIR spektrometrelerinde, bir dalga şekli dedektöre gelir. Dedektörün çıkışındaki bilgisayar, hafızasında bu spektrumları $\sim 2s$ gibi bir süre toplar. Daha sonra bilgisayar toplanan bu bilgileri Fourier dönüşümünü uygulayarak bileşenlerine ayırır. Zaman ölçeğinden frekans ölçeğine çevirerek şiddet \sim frekans grafiğini çizer.

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

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

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



Şekil 3.1. Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri

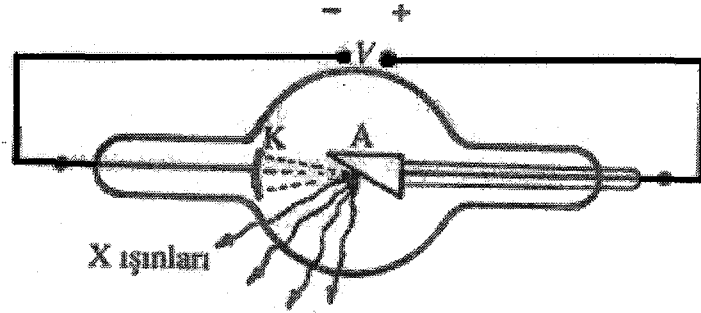
3.8. X Işınları Spektroskopisi

3.8.1. X-ışınlarının elde edilmesi

Fotoelektrik olay, ışığın foton enerjisinin elektrona devredilerek maddenin atomlarından elektron sökülebileceğini ve bunun da üstünde ışığın fotonlardan ibaret olduğu gerçeğini yüzeye çıkarmaktır. Acaba ters fotoelektrik olay da mümkün müdür? Yani hareket halindeki bir elektronun kinetik enerjisinin bir kısmı veya tamamı foton enerjisine dönüşebilir mi? Planck ve Einstein'ın teorik çalışmaları ile mümkün olduğu öngörülen ters fotoelektrik olay, daha bu teoriler ortaya koyulmadan önce 1895 yılında Alman Bilgini Wilhelm Röntgen (1845-1923) tarafından deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde açıklanacağı gibi X ışınlarının oluşumu bir ters fotoelektrik olaydır.

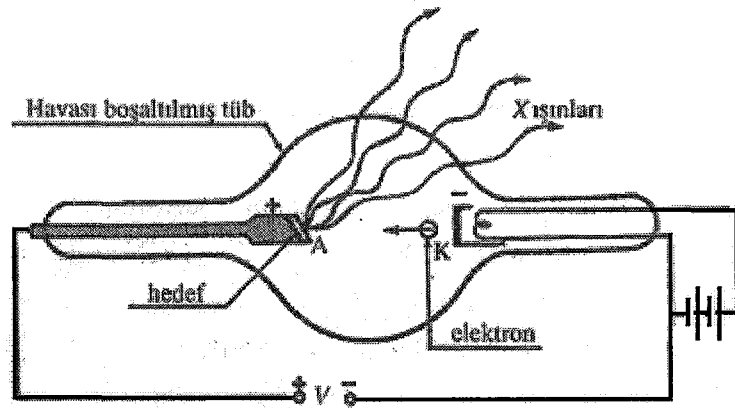
Yapılan deneysel incelemeler; X ışınlarının, yeter derecede hızlı elektronların bir maddeye çarparak frenlenmesi sonucunda oluşan çok yüksek frekanslı (veya çok kısa dalga boylu) elektromanyetik dalgalar olduklarını, görünür ışık gibi foton karakteri gösterdiklerini ortaya koymuştur. Çarpan elektronların kinetik enerjilerine bağlı olarak X ışınlarının dalga boyları 0,1 Å ile 600 Å arasında değişmektedir.

Röntgen, X ışınları elde etmek için şekil 3.2'de görülen ve kendi ismiyle anılan röntgen tüplerini geliştirmiştir. Bu, içindeki gaz basıncı 10^{-3} torr'a düşürülmüş özel bir katot ışını tüpünden başka bir şey değildir. Anot-katot arasına yeter büyüklükte hızlandırıcı bir V gerilimi uygulandığında oluşan katot ışınları (yani hızlandırılmış elektronların) anot metaline çarparak frenlenmesi sonucunda anottan X ışınları yayılır. Bu tüplere soğuk katotlu X ışını tüpleri de denir. Bir süre sonra gaz basıncının çok düşmesi ile tüpün çalışmaz hale gelmesi ve ışınların yalnız şiddeti değiştirilmek istendiğinde dalga boyunun da değişmesi bu tüpün başlıca kusurlarıdır.



Şekil 3.2. Röntgen tübü

X ışınları bugün soğuk katotlu Röntgen tüpünün yerini alan sıcak katotlu Coolidge (Willam David Coolidge (1873-1933): X ışını elde etmekte kullanılan Coolidge tübünü yapan Amerikalı fizikçi) tüpleri ile elde edilmektedir (Şekil 3.3). Diyod lambaya benzeyen bu tüpler yüksek vakumludur. Küçük bir batarya ile ısıtılan tungsten flamandan yayılan elektronlar, anot katot arasına uygulanan V gerilimi altında hızlandırılarak anoda çarptırılır. Coolidge tüpünün anodu ile katodu arasında 10 kV ile 1 MV arasında hızlandırıcı potansiyel farkları uygulamak suretiyle değişik dalga boyu sınırlarında X ışınları oluşturmak mümkündür. Yayılan X ışınlarının dalga boyları (yani kaynağın tayfi) aynı kalmak üzere yalnız şiddetini değiştirmek için flaman akımını değiştirmek gerekir.



Şekil 3.3. Coolidge tübü

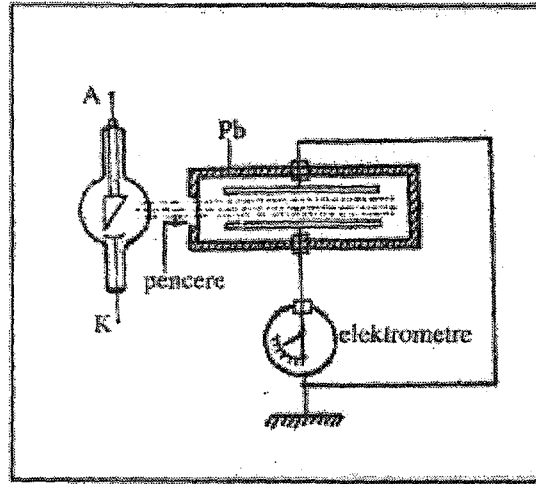
3.8.2. X ışınlarının özellikleri

X ışınlarının önemli bazı özellikleri aşağıdaki gibi sıralanır:

- Çok kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardan ibaret oldukları için yüklü bir tanecik değildirler ve bu nedenle elektrik ve manyetik alanda sapmazlar.
- Fotoğraf filmine etkiler, çarptıkları maddelerde çok şiddetli flüoresans ve fosforesans uyartırlar.
- Çok kısa dalga boylu oldukları için her maddede kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazları iyonlaştırırlar.
- Bir madde içinde geçme (= girginlik) yetenekleri oldukça büyüktür. Belirli bir madde için girginlik yetenekleri dalga boyları küçüldükçe (dolayısıyla frekansları arttıkça) artar. Belirli dalga boyundaki X ışınlarının girginlik yetenekleri ise maddenin atom numarası arttıkça azalır. Bu nedenle atom numarası büyük olan maddeler X ışınlarını daha çok soğururlar.
- Canlı dokuları harap ederler ve hücrelerde mutasyon meydana getirirler.
- Görünür ışığın yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanma gibi özelliklerini X ışınları da gösterir.

3.8.3. X ışınlarında şiddet, doz ve sertlik

X ışınlarının şiddeti havayı iyonlama yetenekleri ile ölçülebilir. Şekil 3.4'deki iyonlaştırma odasının veya kutusunun kondansatör levhaları X ışınlarına karşı korunmuştur. Belirli bir potansiyel farkı altında yüklenen kondansatörün boşalma (deşarj) hızı, levhaları arasından geçen X ışınları şiddetinin bir ölçüsüdür. X ışınlarının dozu röntgen (R) ile ölçülür. 1 röntgen, normal koşullardaki 1cm^3 kuru havada 1 statcoulomb'luk iyon çifti oluşturan X ışınlarının dozudur. Şiddet birimi ise "röntgen/saniye" dir.



Şekil 3.4. İyonlaşma kutusu

Girginlik yeteneği büyük olan X ışınlarına sert, girginlik yeteneği küçük olanlara da yumuşak X ışınları denir. Girginlik yeteneği ve dolayısıyla sertlik dalga boyuna bağlıdır. Dalga boyu büyüdükçe sertlik azalır, küçüldükçe artar. Dalga boyu frekansla ters orantılı olduğuna göre X ışınlarının sertliği veya girginlik yetenekleri frekansla artar. Buna göre sert ışınların iyonlaştırma odasına terk ettikleri enerji, aynı şiddetteki yumuşak ışınlarınkinden az olacaktır. Kısacası yukarıda tanımlanan doz ve şiddet birimleri fiziksel bir ölçü için yetersizdir. Fizikçiler röntgen ışınlarının şiddetini santimetre kareden saniyede geçen enerji ile ölçmek isterler. Fakat bu kolay yapılamaz. Çünkü her dalga boyundaki X ışınlarını tamamen soğuracak bir “siyah cisim” yapmak zordur. Bununla beraber herhangi bir sertlikteki X ışınlarının havada oluşturdukları iyonlama, canlı bir dokuda oluşturacakları iyonlamaya yaklaşık eşittir. Bu bakımdan yukarıdaki doz ve şiddet birimi, tıp ve biyolojide kullanılır. X ışınlarının şiddeti; fotoğraf plağı, Geiger-Müller sayıcısı ve ışıldama sayaçları ile de ölçülebilir.

X ışını doz birimi röntgen (R), yukarıda belirtilen tanıma eşdeğer olarak şöyle de tanımlanmaktadır: 1 röntgen, normal koşullardaki 1 gram havaya $83,4 \cdot 10^{-7}$ joule’lük enerji bırakan X ışınlarının dozudur. Bu doz birimi kullanıla gelmekle beraber ayrıca rad (radiation absorbed dose = soğurulan ışınım dozu) olarak isimlendirilen ve diğer zararlı ışınımları (= radyasyonları) da içine alan bir doz birimi daha tanımlanmıştır. 1 rad,

soğurucu maddenin 1 gramına 10^{-5} joule'lük enerji bırakan ışınımın dozudur. Fakat değişik ışınımlardan gram başına aynı enerjiyi soğuran bir dokuda oluşan biyolojik değişmeler, ilgili ışınımın cinsine de bağlıdır. Bu nedenle rem (= insan için rad eşdeğeri) ve reb (rad'ın biyolojik eşdeğeri) şeklinde belirtilen iki doz biriminin daha tanımlanması gerekli görülmüştür. 1 rem, insanda 1 rad'lık X ışını dozunkine eşdeğer etki yapan ışınımın dozudur. 1 reb, bir biyolojik örnekte 1 rad'lık X ışını dozunkine eşdeğer etki yapan ışınımın dozudur. Bunlar dışında tanımlanan ve kullanılan zararlı ışınım dozu birimleri de vardır.

İyonlaşma odası yardımıyla X ışınlarının madde tarafından soğurulması incelenirse,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.11)$$

soğurma kanununa uyduğu görülür. Burada x , ışınların madde içinde aldığı yolu, I_0 ve I bu yolun başında ve sonundaki şiddetler, μ ise maddenin ilgili ışın için soğurma katsayısıdır. Bununla beraber birçok hallerde X ışınları monokromatik (tekrenk) olmadığı için soğurma kanunu oldukça karışıktır.

X ışınlarının kutuplanması, kırınımı ve dalga boyunun ölçülmesi

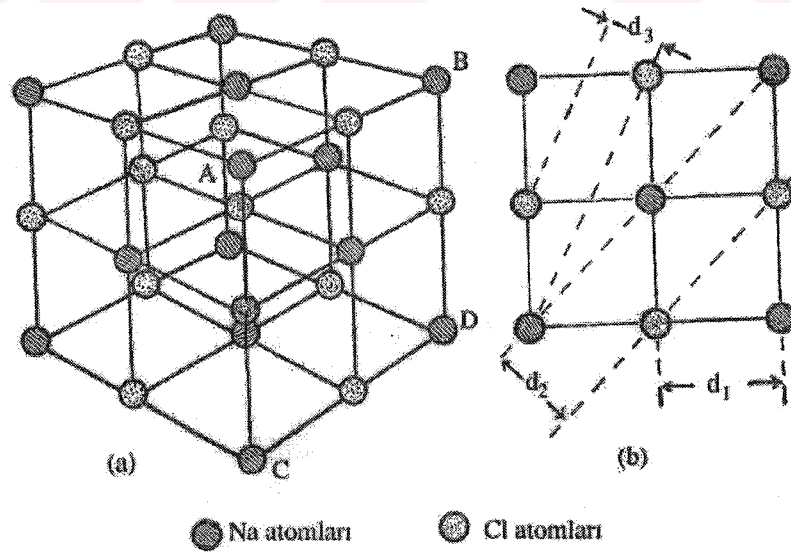
Girişim ve kırınım olayları görünür ışığın dalga özelliğini, kutuplanma olayı ise bu dalgaların enine dalgalar olduğunu ortaya koyar. 1906 yılında Barkla, X ışınlarının da kutuplanma olayını gösterdiğini bir deneyle ortaya koymuştur. Böylece X ışınlarının dalga karakteri ve bu dalgaların enine dalgalar olduğu Barkla'nın başarısı ile ilk kez anlaşılmıştır.

Barkla'nın başarısından kısa süre sonra 1909'da Walter ve Pohl, X ışınlarının dalga boyunun $0,4 \text{ \AA}$ (görünür ışığınkinden on bin defa küçük) mertebesinde olduğunu gösteren kırınım denemeleri yapmışlardır. Bu denemeler oldukça kabadır. Çünkü ışıktaki görünür bir kırınım olayı elde edebilmek için optik kırınım ağındaki çizgilerin aralığı

dalga boyu mertebesinde olmalıdır. Buna göre X ışınlarının kırınımını sağlayacak bir kırınım ağı yapmak istenirse bu ağın ardı ardına iki çizgi aralığı 1 \AA mertebesinde olmalıdır. Böylece bir kırınım ağı yapmak ise teknik bakımdan imkansızdır.

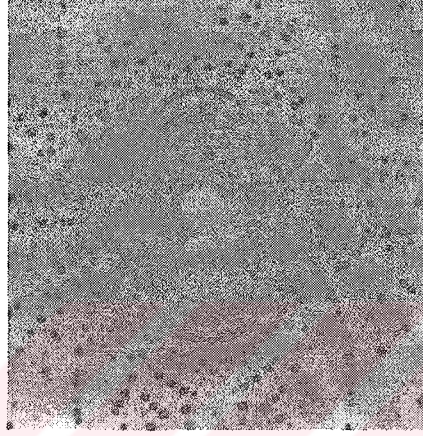
Bununla beraber Von Laue (1912), bir kristaldeki atomların aralığının tam bu mertebeden olması gerektiğini düşünerek X ışını kırınım ağı olarak kristalleri kullanmayı denemiş ve başarmıştır.

Bir sodyum klorür (NaCl) veya potasyum klorür (KCl) kristalinde iyonların sıralanışı Şekil 3.5'de belirtilmiştir. Üç boyutlu ağ veya kristal ağı adını verebileceğimiz böyle bir kristalde, mümkün olduğu kadar çok sayıda ve aynı durumda atom içeren muhtelif düzlemler seçilebilir. Ağ düzlemi adı verilen böyle düzlemlerden biri şekilde belirtilmiştir. ABCD düzlemine paralel ve eşit aralıklı birçok ağ düzlemi vardır. Paralel ve ardı ardına iki ağ düzlemi arasındaki d uzaklığına ağ aralığı veya ağ sabiti denilir. Bir kristalde, aralıkları farklı, farklı muhtelif ağ düzlemi takımları seçmek mümkündür. Şekil 3.5 (b) de, aralıkları d_1, d_2, d_3 olan üç cins ağ düzlemi takımlarının konumu belirtilmiştir.



Şekil 3.5. (a) NaCl kristalinde atomların dizilişi, (b) Kristalde değişik ağ düzlemlerinin konumu

X ışınları Şekil 3.5'deki gibi bir uzay ağını geçerken atomların her biri bir kırınım merkezi haline geçecek ve kristalin arka tarafına yerleştirilen fotoğraf plağı üzerinde bir kırınım deseni oluşacaktır. Şekil 3.6'da bir topaz kristali ile elde edilen Laue deseni görülmektedir. Kristalin yapısı biliniyorsa bu kırınım deseninin analizinden X ışınlarının dalga boyları hesaplanabilir.



Şekil 3.6. Topaz kristalinin X ışınlarıyla verdiği Laue deseni

Von Laue ve çalışma arkadaşlarının bu başarılı deneyinden sonra fizikçiler için iki önemli araştırma alanı ortaya çıkmıştır. 1) Yapısı bilinen bir kristal yardımı ile muhtelif kaynakların yaydığı X ışınları analizlenebilir (X ışını spektroskopisi). Bu olanak atomun yapısı hakkındaki bilgileri çoğaltmak bakımından çok önemlidir. 2) Diğer taraftan dalga boyu bilinen X ışınları yardımıyla muhtelif kristallerin yapısı incelenebilir.

X ışınları dalga boylarının ölçülmesi ve X ışını tayföçerlerinin yapımı bakımından diğer bir önemli aşamayı W. L. Bragg gerçekleştirmiştir. Bragg, bir kristal yüzeyine ağ düzlemleriyle θ açısı yapacak doğrultuda gelen bir X ışını demetinden ancak dalga boyları,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.12)$$

denklemine uyan ışınların yansıyabileceğini göstermiştir. Burada d ağ sabiti, λ dalga boyu ve $n=1,2,3,\dots$ gibi bir tamsayıdır. Bragg kanunu adı verilen bu bağıntıya göre belirli bir kristal için belirli bir θ açısına belirli bir dalga boyu karşılık gelmektedir. Yani belirli bir dalga boyu ancak belirli bir θ gelme açısı halinde Bragg yansımasına uğrayabilir. Bragg kanunundan yararlanılarak döner kristalli X ışını tayföçerleri yapılmıştır. Bu tayföçerler, gelen X ışını demetinden istenilen bir dalga boyunu seçmeye yani tekrenk ışını elde etmeye de yararlar [35].

3.8.4. Kırınım metotları

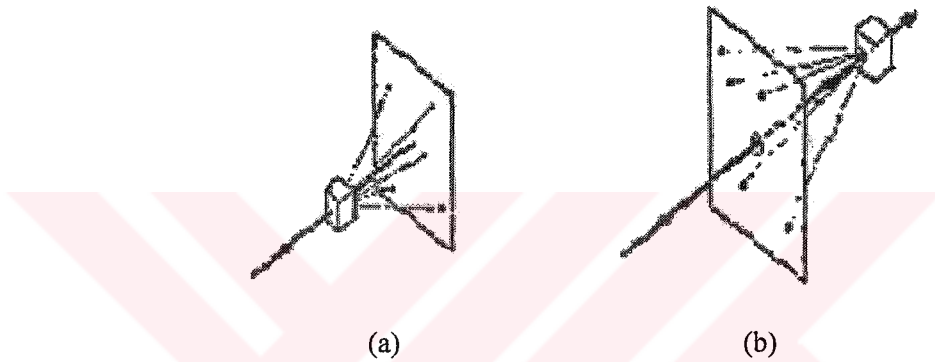
$2d \sin \theta = n\lambda$ Bragg kanunu gerçekleşince difraksiyon meydana gelebilir. Bu denklem verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Monokromatik bir radyasyonla, bir mono kristalin X-ışını demeti içine keyfi şekilde konulması halinde, genel olarak hiç difraksiyon demeti oluşmaz. Bragg kanununun gerçekleşmesi için bir yol bulunmalıdır ve bu deney süresince ya λ 'yı yada θ 'yı sürekli olarak değiştirmekle yapılabilir. Bunların değiştirilme tarzına göre üç esas difraksiyon metoduna varılır.

Tablo 3.1. Kırınım metotlarının gösterimi

Metot	λ	θ
Laue	Değişken	Sabit
Döner Kristal	Sabit	Değişken (kısmen)
Toz	Sabit	Değişken

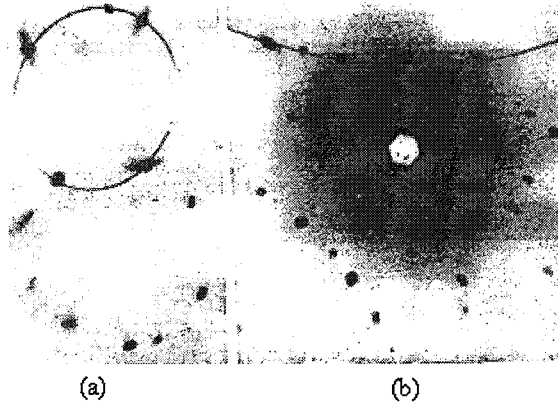
Laue metodu: Kullanılan ilk difraksiyon metodu ve bu metotta Von Laue'nin orijinal deneyi tekrarlanır. Bir beyaz radyasyon demeti yani X-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektrumun sabit bir mono kristal üzerine düşmesine izin verilir. Bu takdirde kristal içinde her düzlem takımı için θ Bragg açısı sabittir, ve her takım özel d ve θ değerleri için Bragg kanununu gerçekleyen özel bir λ dalga boyunu seçer ve difraksiyon oluşur. Bu sebeple her difraksiyon demeti farklı dalga boyuna sahiptir.

Kaynak, kristal ve filmin izafi durumlarına göre (Şekil 3.7) Laue metodunun iki şekli vardır. Her birinde film düzdür ve gelen demete dik konur. Geçirme Laue metodunda (orijinal Laue metodu) film kristalin arkasına konur ve öne doğru olan difraksiyon demetlerini kaydeder. Bu metoda bu ismin verilmesinin sebebi difraksiyon demetlerinin kısmen kristal içerisinden geçmesidir. Geri yansımali Laue metodunda film kristal ile X-ışınları kaynağı arasında konur, gelen demet filmdeki bir delikten geçer ve geriye doğru olan difraksiyon demetleri kaydedilir.



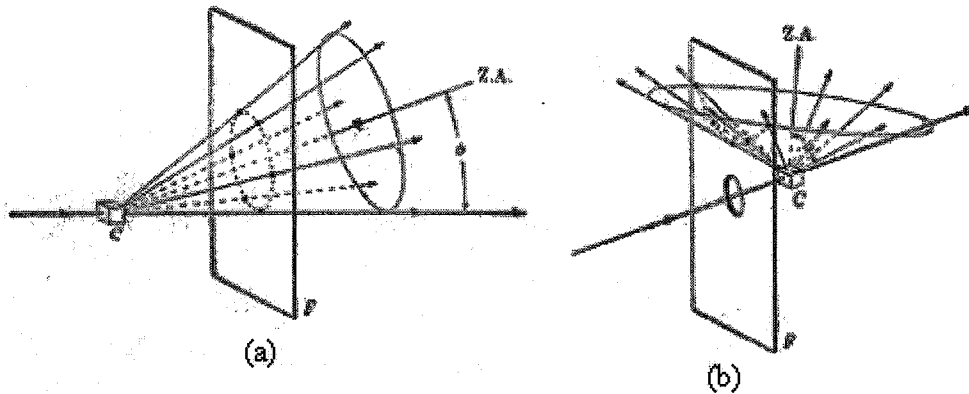
Şekil 3.7. (a) Geçirme ve (b) geri yansımali Laue metodları

Metotların ikisinde de difraksiyon demetleri film üzerinde Şekil 3.7'deki gibi bir lekeler takımı hasıl eder. Bu lekeler demetine bir desen demek adet olmuştur, fakat periyodik bir sıralanma manasına gelmez. Bununla beraber lekelerin fotoğraflar üzerine çizilmiş olan çizgilerin gösterdiği gibi, bazı eğriler üzerinde olduğu görülür. Eğriler genel olarak geçirme desenleri için elipsler veya hiperboller [Şekil 3.8 (a)] ve geri - yansıma desenleri için hiperbollerdir [Şekil 3.8 (b)].



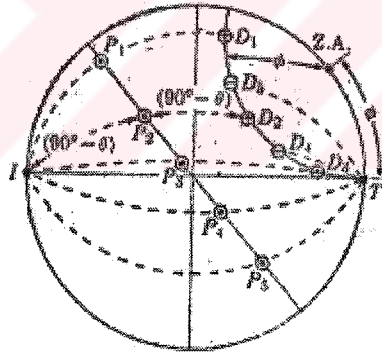
Şekil 3.8. (a) Alüminyum kristalinin (kübik) (a) geçirme, (b) geri yansımali Laue fotoğrafları. Tungsten radyasyonu, 30 kV, 19 mA

Eğrilerden herhangi biri üzerinde bulunan lekeler bir zona ait düzlemlerin verdiği lekelerdir. Böyle olmasının sebebi bir zonun düzlemlerinin Laue yansımalarının hepsinin ekseni zon ekseni olan zahiri bir koni üzerinde bulunmasıdır. Şekil 3.9 (a)'da görüldüğü gibi koninin bir tarafı geçirilen demete teğettir, ve zon ekseninin (Z.A) geçirilen demetle yaptığı ϕ açısı koninin yarı tepe açısına eşittir. Şekildeki gibi konulan bir film, koniyi filmin merkezinden geçen zahiri bir elips boyunca keser, bir zona dahil olan düzlemlerin verdiği lekeler bu elips üzerinde sıralanırlar. ϕ açısı 45° yi geçince kristal ile X-ışını arasına, geriye yansıma desenini kaydetmek için konulan bir film koniyi Şekil 3.9 (b)'de görüldüğü gibi bir hiperbol boyunca keser.

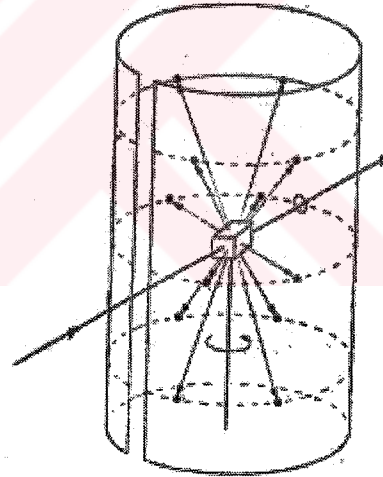


Şekil 3.9. Laue-lekelerinin geometrik yeri, (a) Geçirme metodunda elipsler, (b) geri yansıma metodunda hiperbollerdir (C = kristal, F = film, Z.A = zon ekseni)

Bir zonun düzlemlerinin verdiği Laue yansımalarının bir koni yüzeyi üzerinde kaldığı hakikati stereografik projeksiyonla güzel bir şekilde gösterilebilir. Şekil 3.10'da kristal referans küresinin merkezindedir. I gelen demeti soldan girer ve T geçirilen demeti sağdan çıkar. Zon eksenini temsil eden nokta temel dairenin çevresi üzerinde bulunur, ve bu zona dahil olan P_1 'den P_5 'e kadar olan kutuplar görülen büyük daire üzerinde bulunur. Bu düzlemlerden herhangi biri mesela P_2 'nin oluşturduğu difraksiyon demeti aşağıdaki şekilde bulunabilir. I , P_2 , D_2 (D_2 aranan difraksiyon doğrultusudur) ve T 'lerin hepsi bir düzlem içindedir. Bu sebeple D_2 kutbu, I , P_2 ve T 'den geçen büyük daire üzerinde bulunur. I ile P_2 arasındaki açı $90^\circ - \theta$ dır, ve D_2 şekilde gösterildiği gibi P_2 'nin öbür tarafında eşit bir açısal mesafede olmalıdır. Bu şekilde bulunan D_1 'den D_5 'e kadar olan difraksiyon demetlerinin eksenini zon eksenini olan bir koni ile referans küresinin arakesiti olan bir küçük daire üzerinde bulunduğu görülüyor.



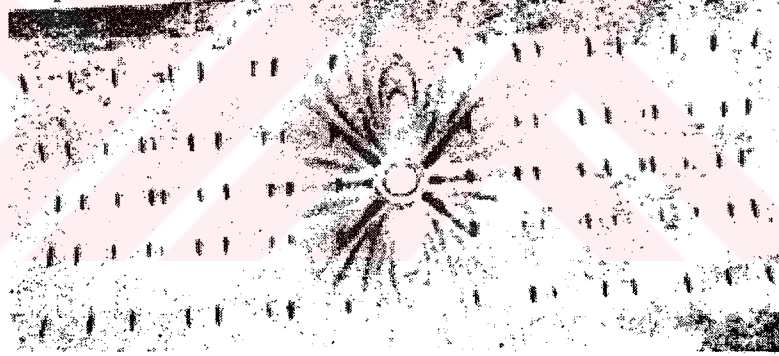
Şekil 3.10. Geçirme Laue metodunun Stereografik izdüşümü



Şekil 3.11. Döner kristal metodu

Geçirme ve geri yansıma metodlarının her ikisinde de lekelerin film üzerindeki mevkileri kristalin gelen demete nazaran izafi durumuna bağlıdır ve kristal herhangi bir şekilde eğrilir veya burulursa lekelerin kendileri bozulur ve dışarıya doğru bir kuyruk verir. Bu gerçekler Laue metodunun iki esas kullanımını: kristalin doğrultusunun tayinini ve kristalin mükemmelliği hakkında fikir edinmeyi açıklar.

Döner kristal metodu: Bu metotta bir mono kristal, bir ekseni veya önemli bir kristalografik doğrultusu monokromatik X-ışını demetine dik olarak monte edilir. Silindirik bir film kristalin etrafına konur ve kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür, filmin ekseni kristalin ekseni ile çakışmaktadır (Şekil 3.11). Kristal dönerken bir an için özel bir örgü düzlemleri takımı monokromatik olarak gelen demetin yansıması için doğru Bragg açısını yapacak ve bu açıda yansımış demet meydana gelecektir. Yansıyan demetler yine zahiri koniler üzerinde bulunurlar, fakat bu halde konilerin eksenleri dönme eksenleri ile çakışırlar. Bunun sonucu olarak, film üzerinde meydana gelen lekeler film açıldığı zaman Şekil 3.12’de görüldüğü gibi birtakım zahiri paralel doğrular üzerinde bulunacaktır. Kristal yalnız bir eksen etrafında döndürüldüğünden Bragg açısı her düzlem takımı için 0° ile 90° arasındaki bütün mümkün değerleri almaz. Bu sebeple her takım bir difraksiyon demeti hasıl edemez, dönme eksenine dik veya hemen hemen dik olanlar bunun açık örnekleridir.

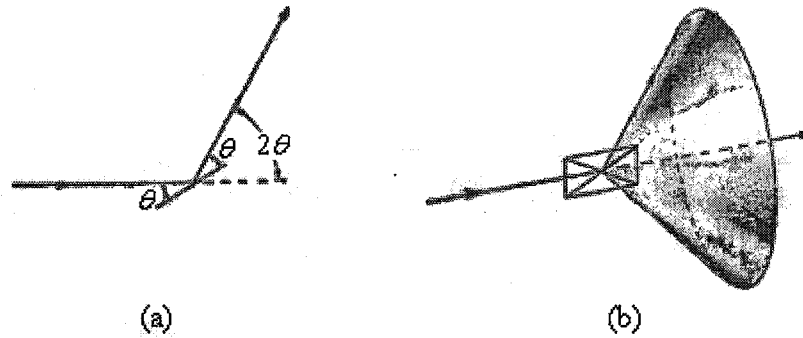


Şekil 3.12. c ekseni etrafında döndürülen kuvartzın (hexagonal) döner-kristal metodundaki fotoğrafı

Döner kristal metodu, değişik şekilleri bilhassa bilinmeyen kristal yapılarını tayin ederken kullanılır, ve bu bakımdan X-ışını kristalografının elinde en güçlü vasıta. Bununla beraber kompleks bir kristal yapısının tam olarak tayini bu bölümün konusu dışındadır.

Toz metodu: Tatbik edilecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik X-ışınları demeti içine konur. Tozun her zerresi gelen demete göre keyfi şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir. Tamamen tesadüfi olarak zerrelerden bazıları doğru olarak yönlenmiş olup (100) düzlemleri gelen demeti yansıtabilirler. Diğer zerreler (110) yansımaları için doğru olarak yönlenmiş bulunacaktır ve bu şekilde devam eder. Netice şudur ki her örgü düzlemi takımı yansıtmak imkanına sahip olacaktır. Tozun hepsi birden, gerçekte bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen mono kristale denktir.

Özel bir hkl yansımasını göz önüne alalım. Tozun bir yada daha çok zerresi, tesadüfi olarak (hkl) düzlemleri yansıma için doğru Bragg açısı yapacak şekilde yönlenmiş olacaktır, Şekil 3.13 (a) bu takıma dahil bir düzlemi ve oluşan difraksiyon demetini gösteriyor. Eğer bu düzlem gelen ışın etrafında θ açısı sabit tutularak döndürülürse yansıyan demet Şekil 3.13 (b)'de görüldüğü gibi bir koni yüzeyi üzerinde gezinecek ve koninin ekseni geçirilen demetle çakışacaktır. Gerçekte toz metodunda bu dönme mevcut değildir, fakat her doğrultuyu alması mümkün olan çok sayıda kristal zerrelerinin mevcut olması bu dönmeye denktir.

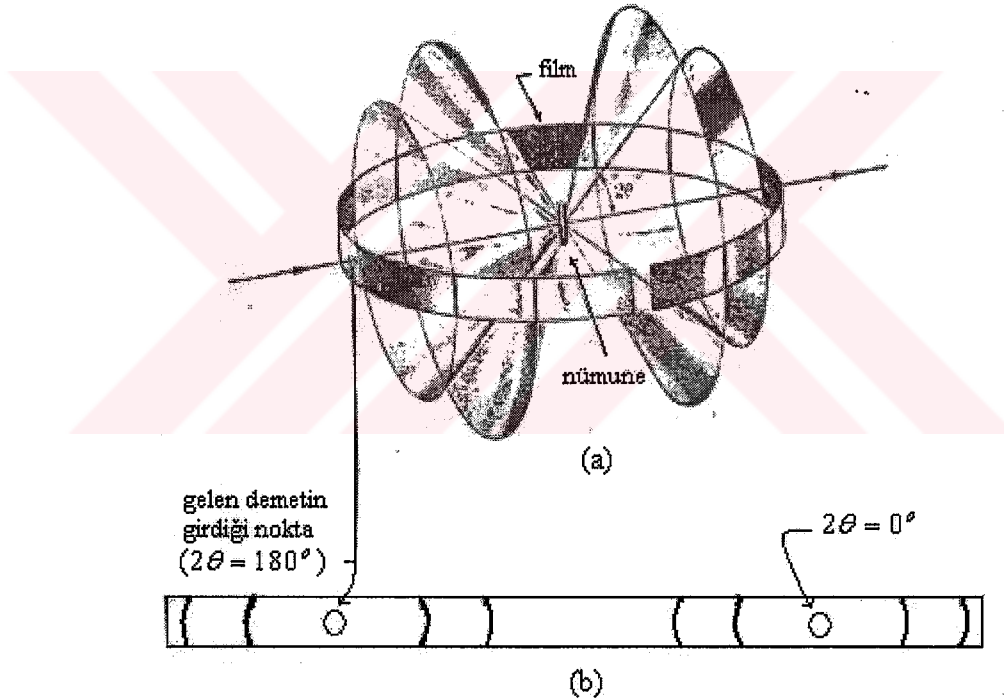


Şekil 3.13. Toz metodunda difraksiyon hasil eden radyasyon konilerinin teşekkülü

Çünkü bu zerreler arasında (hkl) düzlemleri gelen demet ile doğru Bragg açısı yapan bir kısım vardır ve bu tip düzlemler gelen demet eksenini etrafında bütün dönme durumlarında bulunurlar. Bu itibarla duran bir toz külesinden oluşan hkl yansıması

difraksiyona uğramış radyasyon konisi oluşturur ve örgü düzlemleri mesafesi farklı her takım ayrı bir koni verir.

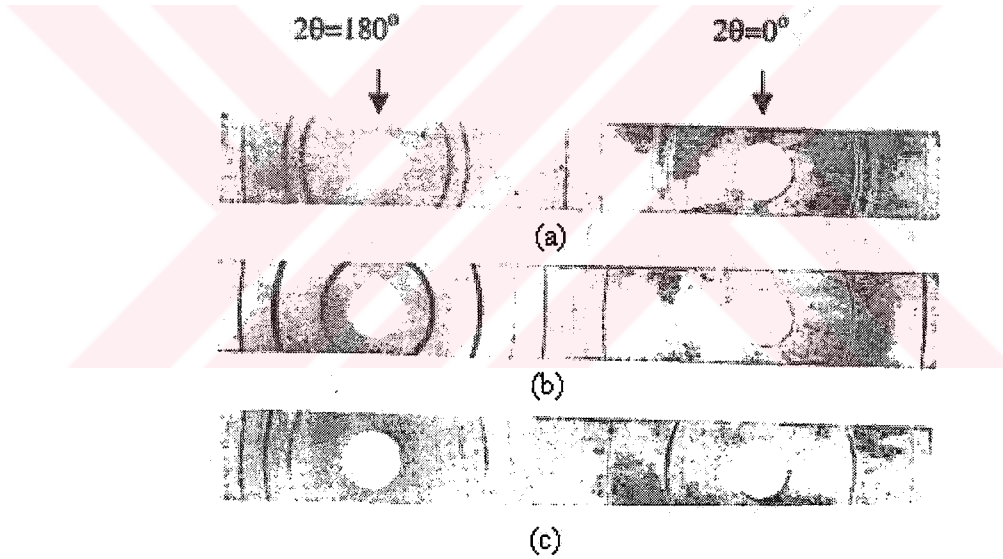
Şekil 3.14 bu şekilde oluşan dört koniyi aynı zamanda en çok kullanılan toz difraksiyon metodunu gösteriyor. Bu metotta, Debye – Scherrer metodu, dar bir film şeridi kısa bir silindir içinde bükülür ve cisim silindirin eksenine konur ve gelen demet bu eksene dik olarak gönderilir. Difraksiyon meydana getiren radyasyon konileri silindirik film şeridini çizgiler boyunca keser, film açılır ve düz bir yüzey üzerine yayılırsa oluşan desen Şekil 3.14 (b)'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.14. Debye – Scherrer toz metodu: (a) filmin gelen demet ve cisme nazaran durumu; (b) açıldığı zaman filmin görüntüsü

Muhtelif metal tozlardan elde edilmiş olan gerçekçi desenler Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Difraksiyon çizgilerinden her biri, her biri ayrı kristal zerresine ait çok sayıda küçük lekelerden meydana gelmiştir, bu küçük lekeler birbirlerine o kadar yakındır ki sürekli çizgi gibi görünürler. Çizgiler genel olarak eğridirler, yalnız $2\theta = 90^\circ$ 'ye tekabül edenler doğru çizgidir. Verilen difraksiyon çizgilerinin film

üzerindeki mevkilerinden θ tayin edilebilir ve λ bilindiğinden çizgi hasil eden örgü düzlemlerinin d mesafesini hesaplayabiliriz. Tersine olarak birim kristalin birim hücrenin şekli ve büyüklüğü biliniyorsa mümkün bütün difraksiyon çizgilerinin film üzerindeki yerleri tayin edilebilir. En küçük 2θ değeri örgü mesafeleri en büyük olan düzlemlerden yansıyarak oluşur. Mesela kübik sistemde d mesafesi, $(h^2 + k^2 + l^2)$ minimum olduğu zaman maksimumdur, ve bu terimin minimum değeri (hkl) 'nin (100) değerine karşılık gelen 1'dir. Bu sebeple de (100) yansıması en küçük 2θ değerinden biridir. Bundan sonraki yansıma $(h^2 + k^2 + l^2)$ 'nin en küçük değerinden hemen sonra gelen değeri aldığı zamanki hkl indisine karşılık gelen yansımadır yani (hkl) 'nin (100) olduğu zamanki yansımadır, ve bunun gibi devam eder.



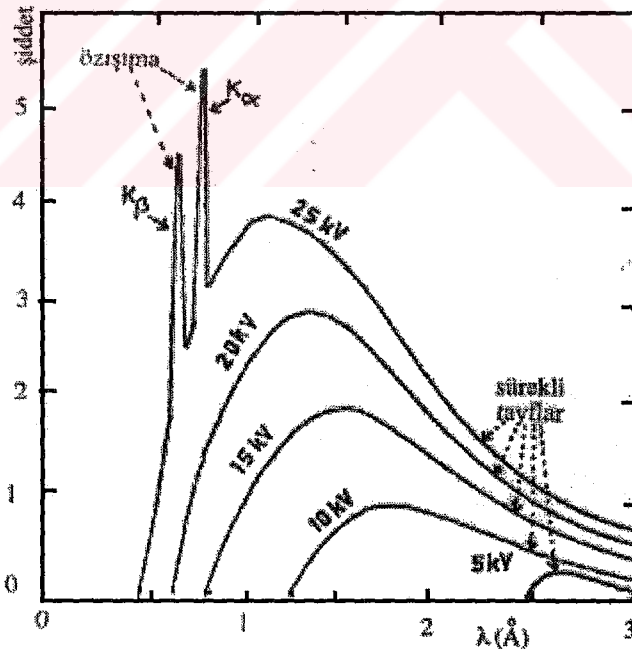
Şekil 3.15. Debye – Scherrer toz desenleri, (a) bakır (fcc), (b) tungsten (bcc), ve (c) çinko (hcp). Süzülüş bakır radyasyonu, kamera çapı = 5,73 cm

Debye – Scherrer metodu ve toz metodunun diğer şekilleri bilhassa metalurjide çok kullanılır. Bir mono kristal cismin elde edilemediği zaman kaynak olarak kullanılabilir tek metot toz metodudur ve yalnız metalurji çalışmalarında değil, ekseriye mono kristal bulunmaz. Metot özellikle örgü parametrelerini yüksek doğrulukla tayin etmekte ve tek yada çok fazlı alaşımlar, korozyon ürünleri, refraktörler ve kayalar gibi karışım fazların idantifikasyonunda elverişlidir.

Nihayet, X-ışını spektrometresi difraksiyon analizinde bir araç olarak kullanılabilir. Bilinen dalga boylu X-ışınları ile kristal düzlemlerinin bilinmeyen mesafelerini tayin etmek için kullandığımız zaman bu alete difraktometre denir, ve aksi halde bilinen kristal düzlemleri mesafesi ile bilinmeyen dalga boylarını tayin etmek için kullanılıncsa spektrometre denir. Difraktometre daima monokromatik X-ışınları ile kullanılır ve ölçüler mono kristaller veya toz kristaller üzerinde yapılabilir, sonuncu halde daha çok Debye – Scherrer kamerası gibi çalışır ve sayıcı difraksiyon ışınları konisinin küçük bir yayını içine alır ve ölçer [36].

3.8.5. X ışını yayma tayfları

Bir X ışını tüpünden yayılan ışınların şiddetinin dalga boylarına dağılımı döner kristalli X ışını tayf ölçerleri ile incelenebilir. Şekil 3.16'da molibden (Mo) anotlu bir X ışını tüpü için muhtelif anot-katot gerilimlerinde yapılan ölçülerin sonucu belirtilmiştir.



Şekil 3.16. Sürekli X ışını tayfları: Minimum dalga boyu, hızlandırıcı gerilimle ters orantılıdır

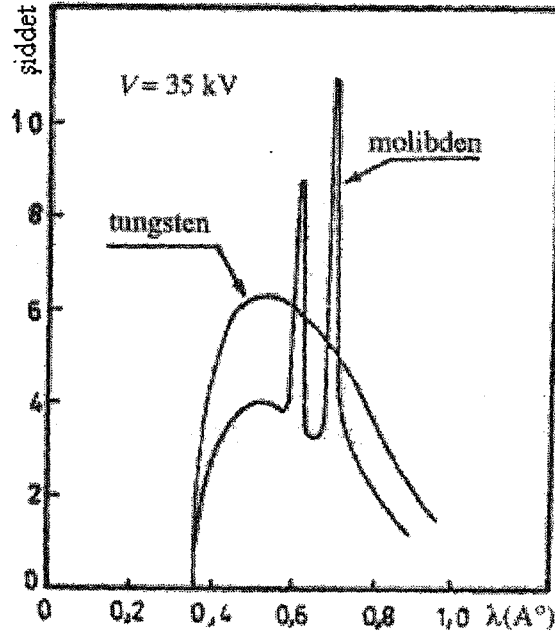
Şeklin incelenmesinden şu önemli sonuçlar çıkarılabilir:

1. X ışını tüpü her hızlandırıcı gerilim (anot-katot gerilimi) için bir sürekli tayf vermektedir. Ancak hızlandırıcı gerilim anot metalinin cinsine bağlı minimum bir değerden (molibden için 20,1 kV) büyük ise sürekli tayf üzerine binmiş bir de çizgili tayf meydana gelir. Anot metalinin atom yapısına bağlı olan bu çizgili tayfi oluşturan çizgilerin frekansları o atom cinsinin öz ışımasıyla ilgilidir.

2. Her hızlandırıcı gerilim için elde edilen sürekli tayf, minimum bir dalga sınırından başlayarak bir şiddet maksimumundan geçer. Hızlandırıcı gerilim arttıkça şiddet maksimumları daha kısa dalga boylarına kayar. Minimum dalga boyu (λ_{\min}), anot metalinin cinsine değil yalnız hızlandırıcı gerilime bağlıdır. Minimum dalga boyu veya sınır dalga boyu, hızlandırıcı gerilimle ters orantılıdır. Minimum dalga boyu maksimum frekansa karşılık olduğuna göre bu önemli sonuç şöyle de söylenebilir: Maksimum frekans, hızlandırıcı gerilimle orantılıdır.

3.8.6. Sürekli x ışını tayflarının açıklanması

X ışınları, anoda yerleştirilen metalin elektronlarla bombardımanı sonucunda oluşmaktadır. Her hızlandırıcı gerilime ait sürekli tayf, bu gerilim için belirli bir minimum dalga boyunda başlamakta veya bir maksimum sınır frekansında son bulmaktadır. Maksimum frekans anot metalinin cinsine bağlı olmaksızın hızlandırıcı gerilimle orantılıdır ve orantı katsayısı e/h 'dir. Minimum dalga boyunun veya maksimum frekansın, anot metalinin cinsine bağlı olmayışı Şekil 3.17'de görülmektedir. 35 kV'luk gerilim altında hızlandırılan elektronlarla bombardıman edilen tungsten ve molibdenin yayınladıkları tayfların minimum dalga boyları aynı olup 0,35 Å dur.



Şekil 3.17. Minimum dalga boyu, anot metalinin cinsine bağlı değildir

Sürekli tayf veren X ışınlarına beyaz X ışınları da denir. X ışınlarının oluşumu, fotoelektrik olayın tersidir. Yani burada elektronların kinetik enerjisi, ışınım enerjisine dönüşmektedir.

Yukarıda özellikleri kısaca tekrarlanan sürekli X ışını tayflarını kuantum teorisi ile aşağıdaki gibi açıklanabilir. İvmeli hareket eden elektrik yükleri, enerjilerini elektromanyetik dalgalar halinde yayarlar. X ışınları elektromanyetik dalgalardır. Anot-katot arasına uygulanan V gerilimi altında hızlanan elektronlar, büyük bir kinetik enerji ile anoda çarparlar. Bu elektronların %99'unun kinetik enerjisi ısı enerjisine dönüşerek anot metalini ısıtır (bu nedenle güçlü röntgen tüplerinde anodu uygun bir düzenekle soğutmak gerekir). Elektronların ancak %1'inin kinetik enerjisi X ışını enerjisine dönüşür. Anot metalinin atomlarına çarparak frenlenen elektronların küçük bir kısmının kinetik enerjisi bir seferde X ışını foton enerjisine dönüştüğü halde geri kalan çok büyük bir kısmının enerjisi kademeli olarak X ışınlarına dönüşmektedir. Kinetik enerjilerinin tamamı bir seferde ışınım enerjisine dönüşen elektronlar, maksimum frekanslı veya minimum dalga boylu X ışınlarını meydana getirirler. Kinetik enerjisi kademeli olarak

ışığa enerjisine dönüşen elektronlar ise sürekli tayfin diğer dalga boylarını veya frekanslarını oluştururlar.

Bu açıklama doğru ise sürekli X ışını tayfinin maksimum frekansını aşağıdaki gibi hesaplanabilir. Anot-katot arasına uygulanan V gerilimi altında hızlanan elektronların anoda çarptıkları andaki kinetik enerjisi $E_k = eV$ olup burada e , elektronun yüküdür. Bu enerjinin tamamı bir seferde X ışını enerjisine dönüşürse doğacak X ışını fotonunun enerjisi çarpan elektronun kinetik enerjisine eşit olmalıdır:

$$h\nu = eV \quad (3.13)$$

Buradan maksimum frekans için,

$$\nu_{mak} = (e/h)V \quad (3.14)$$

bulunur. Yalnız hesap yaparken V 'yi statvolt cinsinden ifade etmeyi unutmamalıdır. $c = \lambda\nu$ bağıntısını göz önüne alarak denklem 3.14'den sınır dalga boyu veya minimum dalga boyu için,

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad (3.15)$$

bulunur. Bu bağıntıda c, h ve e 'nin değerlerini yerine koyarak minimum dalga boyunun angstrom cinsinden değeri için, 1925 yılında Duane ve Hunt tarafından bulunan,

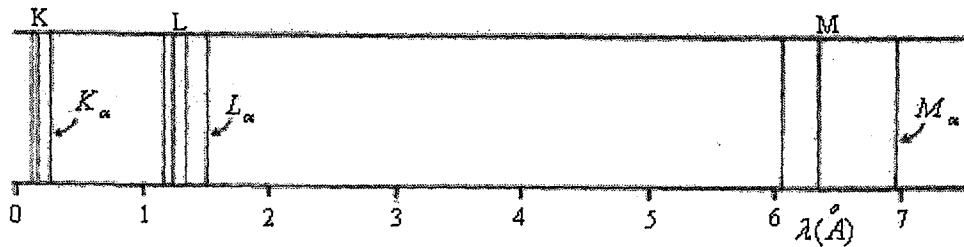
$$\lambda_{min} = \frac{12396}{V} \text{ (angstrom)}$$

değeri elde edilir. Bu bağıntıda 12396 sayısı, V hızlandırıcı gerilimi volt cinsinden alınacak şekilde saptanmıştır.

3.14 ve 3.15 bağıntılarının deney sonuçlarına çok iyi uyması, yukarıda izlenen düşüncenin doğruluğunu desteklediği gibi ışınının kuantum teorisini de doğrulamaktadır.

3.8.7. Çizgili veya karakteristik x ışını tayfları

Bir X ışını tüpünde hızlandırıcı gerilim, anot metalinin cinsine bağlı minimum bir değerden daha büyük seçildiği takdirde sürekli tayf üzerine binmiş bir çizgili tayf elde edilir (Şekil 3.16 ve 3.17). Sürekli X ışını tayfları anot metalinin cinsine bağlı olmadığı halde çizgili X ışını tayfları kullanılan anot maddesi için karakteristiktir. Elektronlar için atom numarası büyük bir metal seçildiği ve anot katot arasına yeteri derecede yüksek bir potansiyel farkı uygulandığı takdirde elde edilen çizgili X ışını tayfinin, Şekil 3.18'de görüldüğü gibi, her biri birkaç çizgiden ibaret serilerden oluştuğu görülür. Her seriye ait çizgiler yüksek frekans yönünde sıklaşarak bir limite yaklaşır. Çizgileri en yüksek frekanslarda yer alan seriye o elementin K serisi, bunu izleyen serilere de sırasıyla L, M,... serileri denir. En uzun dalga boyundan başlamak üzere her serinin çizgileri α, β, γ harfleri ile işaretlenir. Her seriye ait çizgilerin frekansları veya dalga boyları, hedef metali için karakteristiktir. Kullanılan anot metalinin atom numarası arttıkça bu seriler, görünüşleri değişmeksizin daha yüksek frekanslara doğru kayarlar. Şekil 3.18'deki tayf, atom numarası $Z = 74$ olan wolfram veya tungsten'e aittir.



Şekil 3.18. Tungsten'in çizgili X ışını tayfi

Çizgili X ışını tayfları ilk kez 1908 yılında Barkla ve Sadler tarafından gözlenmiştir. 1913 yılında farklı elementlerin çizgili X ışını tayflarını inceleyen Moseley aşağıdaki önemli sonuçları ortaya koymuştur.

1. X ışını tayfları optik tayflardan çok daha basittir ve ilgili elementin fiziksel (katı, sıvı, gaz) ve kimyasal durumuna bağlı değildir.
2. Periyotlar çizelgesinde birbirini izleyen elementlerin optik tayfları arasında bir benzerlik olmadığı halde aynı elementlerin çizgili X ışını tayfları birbirine benzerdir.
3. Belirli bir seriye ait çizgiler, Z atom numarası arttıkça daha küçük dalga boylarına veya daha yüksek frekanslara doğru kayar. Oysa optik tayfların yapısı Z atom numarası arttıkça bir periyotluk gösterir. Örneğin Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr elementlerinin optik tayfları birbirine benzemektedir.
4. Belirli bir seriye ait belirli bir çizginin frekansı (örneğin K_{α} çizgisinin frekansı) ile atom numarası arasında,

$$\nu_{K\alpha} = \frac{3}{4}cR(Z-1)^2 \quad (3.16)$$

bağıntısı vardır. Burada,

c = ışık hızı,

R = Rydberg sabiti = $109737,31 \text{ cm}^{-1}$

Z = atom numarası

dır. 3.16 bağıntısına Moseley kanunu denir.

Deneyde $\sqrt{v} = F(Z)$ grafiği çizilirse 3.16 bağıntısına göre bir doğru elde edilecektir. Böyle bir grafiğe Moseley diyagramı adı verilir. Moseley kanunundan yararlanarak elementlerin Z atom numaraları ölçülebilmektedir.

X ışınlarının uygulama alanları:

1. X ışınları tıpta teşhis ve tedavi aracı olarak kullanılmaktadır. Bu amaç için genellikle 50 kV ile 100 kV'luk potansiyel farkları altında çalışan X ışını tüpleri kullanılır. Bu ışınlar radyoskopi ve radyografi yapmaya elverişli sertliktedir. X ışınları bazı tümör hücrelerini normal hücrelerden daha çok tahrip ettiği için kanser tedavisinde de başarı ile kullanılmaktadır. Ancak çok derinlerde bulunan tümörlere erişmek için oldukça sert X ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç için yeterli sertlikte ışınlar elde etmek üzere 200 kV ile 1000 kV arasında hızlandırıcı gerilimler veren Van de Graaff jeneratörlerinden yararlanılır.
2. Teknikte malzeme kontrolünde de X ışınlarından yararlanılır. Örneğin dökülmüş bir makine parçası içinde hava kabarcıkları, çatlaklar veya yabancı maddeler bulunup bulunmadığı bu parçanın radyografisi alınarak anlaşılabilir. Aynı zamanda malzemenin soğurma tayfinin incelenmesi ile karışımı aydınlatılabilir.
3. X ışınları ile kristallerin yapısı incelenebildiği gibi, karmaşık organik moleküllerin yapısı da incelenebilmektedir. Organik moleküllerdeki atomların dizilişi ve atomlar arası uzaklıklar bu şekilde ölçülebilir. Örneğin canlıların yaşamında büyük önemi olan DNA molekülünün yapısı bu şekilde aydınlatılmıştır. X ışınları kimyasal analizde çok küçük konsantrasyonlardaki yabancı maddelerin tespitinde ve kimyasal analizlerde kullanılabilir.
4. X ışınları yeni elementlerin keşfinde ve bunların özelliklerinin incelenmesinde de başvurulacak önemli bir araştırma aracıdır. Nadir toprak elementlerinin ve suni olarak yapılmış uranyum ötesi elementlerin veya süper elementlerin özellikleri bu şekilde tespit edilmiştir.

5. Roketlerde yapılan incelemeler, görünür ışık veya radyo dalgaları yaymayan ve yalnız şiddetli X ışınları yayan bazı yıldızların varlığını ortaya koymuştur.

6. Bir elementin atom numarası onun çizgili X ışını tayfindan yararlanarak ölçülebilir.



BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

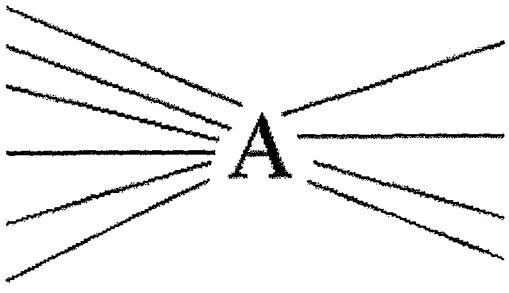
4.1. Melamin Diborat Molekülünün Titreşim Frekanslarının, Bağ Uzunluklarının ve Bağ Açılarının Teorik Olarak Hesaplanması

Melamin ve borik asit çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [1]. Çeşitli çalışmalar melamin'in üre, formaldehit ve borik asit ile bağımlı olduğunu göstermektedir [37]. Metilo melamin üzerine titreşim spektroskopik araştırmalar ve metilo melamin'lerin köprü oluşturması belirtilmektedir [38]. Bundan başka, bor bileşiklerinin geniş çapta değişik yapıları C_3 'den I_h 'ye simetrilerin sınıflandırılmasını göstermektedir. Bunun için, bor bileşiklerin titreşim spektrumu geniş bir şekilde çalışılmaktadır [39].

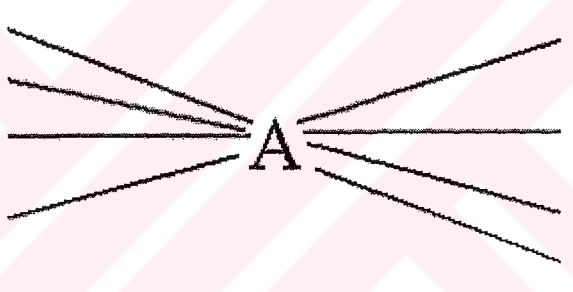
Borik asit'in $B(OH)_3$, yüzeysel bir üçgen şeklinde üç OH grubunun bulunmasıyla uyumlu, çok moleküllü hidrojen bağlı yapılar için iyi bir blok oluşturması beklenebilir. Borik asit, tetrahedral anyonunun düzenlenmesi ile bir Lewis asit gibi hareket ettiği bilinir. $[B(OH)_4]^-$ den başka, esas $[BO(OH)_2]^-$ anyonunun birleşiminin düzenlenmesiyle bir Brønsted asit gibidir. $B(OH)_3$ su çözeltisinde, $[B(OH)_4]^-$ anyonu ve ayrışmamış bir asidin denge karışımı olarak bulunur. Daha yüksek konsantrasyonlardaki monomerik borat türleri, algometrik hidrokso (okso) borat anyonlarının bir değişiminin verilmesi için yoğunlaşmaya maruz kalır [40].

Melamin diborat ($C_3N_6H_6_2H_3BO_3$), birim hücrede dört formüllü $P2_1/c$ monoklinik sistemde [37] kristalleşir. D_{3h} simetrik melamin molekülleri ve C_{3h} simetrik borik asit molekülleri C_{2h} faktör grubunun genel olarak yerleridir. Karşılıklı şema (Tablo 4.1a,4.1b) inaktif titreşimlerin aktif edilmesi ve titreşimlerin yozlaşmasının kaldırılmasına rehberlik eden daha düşük simetri yerlerini gösterir. Bravais uzay hücresinde moleküllerin sayısı dördür, yine de biri yozlaşmış olmayan titreşimlerin şiddeti beklenebilir [1].

Tablo 4.1a. Melamin molekülünün iç modları için karşılıklı ilişki şeması [1]

f^r	D_{3h}	C_1	C_{2h}	a_g
20	$5A_1'$		A_g	26
4	A_2'		B_g	26
28	$7E'$		A_u	26
8	$2A_1''$		B_u	26
20	$5A_2''$			
24	$6E''$			

Tablo 4.1b. Melamin diboratta borik asit molekülünün iç modları için karşılıklı ilişki şeması [1]

f^r	C_{3h}	C_1	C_{2h}	a_g
24	$3A'$		A_g	20
16	$2A''$		B_g	20
32	$4E'$		A_u	20
8	E''		B_u	20

Melamin diborata, melamin moleküllerinin altı-üyelî halkasında azot atomlarının tamamı belirtilir [37]; ayrıca, oksijen ve hidrojen bağı atomların tamamı borik asit moleküllerinin şeklini teşkil eder. Melamin molekülündeki üç amino grup hidrojen bağlarının farklı tiplerine sahiptir:

1. iki hidrojen atomdan birisi, bir hidrojen bağı ihtiva eder;
2. sadece çiftin biri bir hidrojen bağı oluşturur;
3. ikisinden hiçbiri bir hidrojen bağı oluşturmaz.

Bu yüzden, melaminde sadece altı hidrojenden üç tanesi hidrojen bağı oluşturur [37]. Bundan başka, atomlar arasında hidrojen bağlarıyla bağı üç tip kombinasyon vardır:

1. melamin molekülünün altı-üyelik halkasındaki azot atomu ve borik asit molekülünün hidrojen atomu;
2. borik asit molekülünün oksijen atomu ve melamin molekülünün hidrojen atomu;
3. borik asit molekülünün oksijen atomunun başka borik asit molekülünün hidrojen atomu.

Melamin molekülleri birbirine hidrojen bağlarıyla bağlı değildir. Bu sistemin hidrojen bağı şebekesine göre, NH_2 'nin titreşim modları, OH ve melamin'in altı-üyelik halkası Raman ve IR bandları için şiddetleri ve nadir olarak frekansları vermesi beklenilir [1].

Yoğunluk fonksiyon teorisi hesaplamalarının anharmoniklik ve temel set eksikliğinin düzeltilmesi ile organik bileşiklerin titreşim frekansları için daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir [46,47].

Rauhant ve Pulay [48], B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel setini kullanarak 31 molekülün titreşim frekansını hesapladı. Onlar çalışmasında, 20'den daha küçük moleküllerin titreşim frekanslarını hesapladı; titreşim frekanslarını deneysel olarak iyi şekilde tayin ettiler ve en küçük kareler metodunu kullanarak devredilebilir uyum faktörü türettiler. Uyum faktörlerinin daha büyük boyutlu 11 moleküle başarılı bir şekilde uygulandığı sonucuna ulaşmışlardır. Buradan hareketle, B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanan titreşim frekanslarından, IR ve Raman titreşim spektrumundaki temel işaretlemelerde belirsizliklerin elenmesi için yararlanılabileceği gözükmektedir [44].

Daha önceki çalışmalarda melamin diborat'ın kristal yapısı [37], çok moleküllü hidrojen-bağlı yapısı [40] ve titreşim spektrumu [1] araştırılmıştır. Bununla beraber, melamin diborat ($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6\text{2H}_3\text{BO}_3$) için literatürde teorik sonuçların olmadığı bilinmektedir. Bu çalışmada, deneysel titreşim frekansları ve geometrik parametrelerden önemlilerini ayırt etmek için HF ve DFT (B3LYP) metodunu kullanarak temel halde melamin diborat'ın titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri anlamak için önemlidir.

4.2. Metot

Temel halde (boşlukta) melamin diborat'ın moleküler yapıları HF ve B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak optimumlaştırılır. Bu türler için titreşim frekanslarının iki seti bu metotlarla hesaplanır ve sonra sırasıyla 0,8929 ve 0,9613 uyum faktörleri ile çarpılır. Molekülün geometrik yapısı belirlenir ve hesaplamaların tamamı Gauss-View moleküler görüntüleme programı [49] ve Gaussian 98 bilgisayar paket programı [50] kullanılarak gerçekleştirilir.

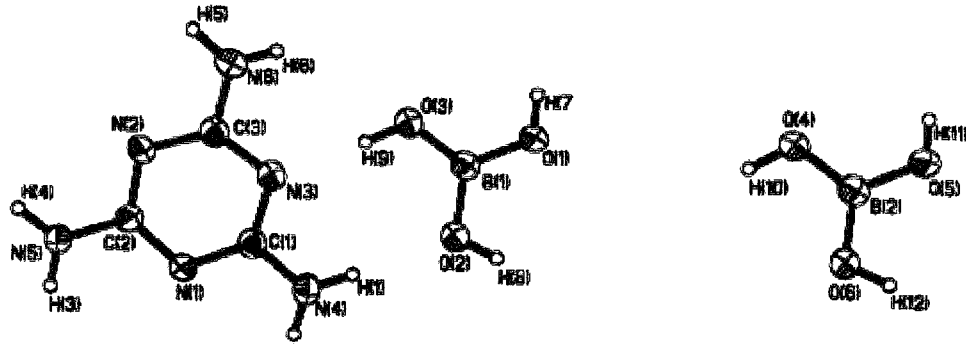


BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

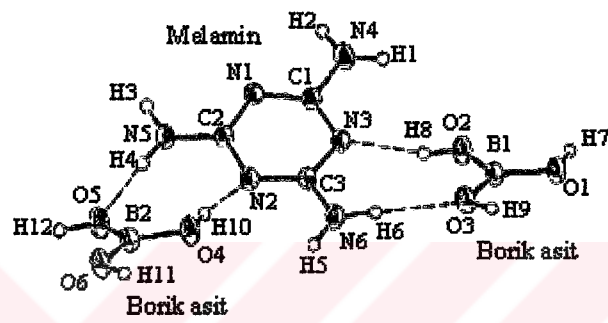
5.1. Geometrik Yapı

Melamin diborat ($C_3N_6H_6B_2O_3$), $P2_1/c$ uzay grubuna ve monoklinik kristal sisteme ($a = 3.6015 \text{ \AA}$, $b = 20.1400 \text{ \AA}$, $c = 14.1279 \text{ \AA}$ ve $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 92.134^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$) sahiptir [1]. Melamin diborat molekülünün geometrik yapısı Şekil 5.1a-5.1b ve 5.1c'de gösterilmiştir. HF ve B3LYP metotları ve 6-31G(d) temel setinin kullanılmasıyla optimumlaştırılmış geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) için hesaplanan sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiş ve melamin diborat'ın deneysel kristal geometrisi ile karşılaştırılmıştır. Optimumlaştırılmış geometrik parametreler için, HF metodu birçok bağ uzunluğunu doğru olarak tahmin eder [46,47,48,51]. Deneysel sonuçlar katı fazda, teorik sonuçlar gaz fazında elde edilmiştir. Hesaplanan HF bağ uzunluğu ile deneysel bağ uzunluğu arasındaki en büyük fark $0,028 \text{ \AA}$ 'dur. B3LYP metodunda, hesaplanan bağ uzunlukları değerleri ile deneysel değerler arasındaki en büyük fark $0,058 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir.

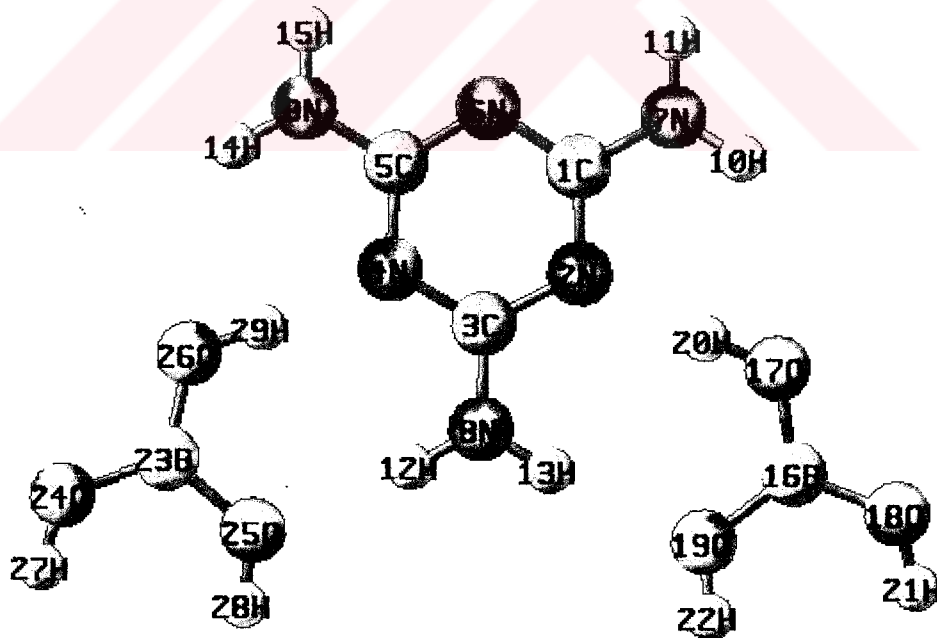
B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açıları, deneysel değerlere daha yakındır (Tablo 5.1). B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açıları ve deneysel bağ açıları arasındaki en büyük fark $2,7^\circ$ 'dir. Fakat HF metodu ile elde edilen bağ açıları karşılaştırıldığında en büyük fark $3,1^\circ$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, HF metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış bağ uzunlukları ve DFT (B3LYP) metodu ile elde edilen optimumlaştırılmış bağ açıları deneysel değerlerle en iyi uyumu göstermektedir.



Şekil 5.1a. Melamin diborat'ın deneysel geometrik yapısı (ısıtılmış elipsoidlerde %50 ihtimalle verilir) [40]



Şekil 5.1b. Melamin diborat'ın hidrojen bağları ve deneysel geometrik yapısı [37]



Şekil 5.1c. Melamin diborat'ın teorik olarak elde edilen geometrik yapısı

Tablo 5.1. Temel halde optimumlaştırılmış melamin diborat'ın deneysel ve teorik geometrik parametreleri. Bağ uzunlukları angstrom ve bağ açıları derece olarak verilmiştir
*: Deneysel veriler [40] no'lu kaynaktan alınmıştır

Parametreler	Deneysel*	Teorik	
		HF	B3LYP
		6-31G(d)	
Bağ uzunlukları (Å)			
B(16) – O(17)	1.370	1.370	1.380
B(16) – O(18)	1.372	1.400	1.430
B(16) – O(19)	1.349	1.340	1.340
B(23) – O(24)	1.352	1.340	1.340
B(23) – O(25)	1.356	1.370	1.390
B(23) – O(26)	1.373	1.400	1.410
C(1) – N(2)	1.339	1.330	1.340
C(1) – N(6)	1.339	1.330	1.350
C(1) – N(7)	1.353	1.343	1.360
C(5) – N(6)	1.344	1.340	1.350
C(5) – N(4)	1.338	1.330	1.350
C(5) – N(9)	1.348	1.340	1.360
C(3) – N(2)	1.338	1.320	1.330
C(3) – N(4)	1.339	1.340	1.360
C(3) – N(8)	1.351	1.340	1.360
Bağ açıları (°)			
O(17) – B(16) – O(18)	119.9	120.5	120.3
O(17) – B(16) – O(19)	120.0	117.8	118.2
O(18) – B(16) – O(19)	120.1	121.7	121.5
O(24) – B(23) – O(25)	120.5	121.7	121.5
O(24) – B(23) – O(26)	120.3	120.4	120.3
O(25) – B(23) – O(26)	119.2	117.8	118.2
N(2) – C(1) – N(7)	118.3	116.7	117.6
N(6) – C(1) – N(7)	116.6	118.6	118.3
N(2) – C(1) – N(6)	125.0	124.7	124.1
C(1) – N(2) – C(3)	115.0	117.0	116.8
N(2) – C(3) – N(8)	117.4	119.0	118.8
N(4) – C(3) – N(8)	117.4	119.0	118.7
N(2) – C(3) – N(4)	125.1	122.0	122.5
C(3) – N(4) – C(5)	114.1	116.9	116.8
N(4) – C(5) – N(9)	117.0	116.7	117.7
N(6) – C(5) – N(9)	116.6	119.6	118.4
N(4) – C(5) – N(6)	126.3	124.7	123.9
C(1) – N(6) – C(5)	114.1	114.7	115.9

5.2. Melaminin Titreşimleri

Melamin molekülü için 39 tane iç titreşim modu vardır ve bu titreşim modları aşağıdaki gibi isimlendirilir:

$$\Gamma_{iç} = 5A_1' + A_2' + 7E' + 2A_1'' + 5A_2'' + 6E''$$

E' hem Raman hem de IR aktiftir, A_2' ve A_1'' 'nin her ikisinde inaktiftir, A_1' ve E'' 'nin Raman aktif ve A_2'' melamin'de üç NH_2 grubu için IR aktiftir, biri hidrojen bağı içermez; diğeri NH_2 'nin her iki hidrojen atomları hidrojen bağı içerir ve üçüncü NH_2 'nin sadece bir hidrojen atomu hidrojen bağı içerir [1]. Bundan dolayı, IR ve Raman spektrumunda NH_2 modları için titreşim bantları beklenilirdi. NH_2 'nin IR bantları 3524, 3498, 3417, 3356 cm^{-1} olarak gözlenmiş ve bu bantlar, HF metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak: 3563, 3563, 3458, 3431, 3338 cm^{-1} ve B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak: 3608, 3607, 3457, 3393, 3270 cm^{-1} olarak hesaplanmışlardır. Bu bantlar, serbest N-H grubunun gerilme titreşimi olarak işaretlenebilirler. Bunun gibi yüksek frekanslar, saf melamin için elde edilememiştir [38,39]. Melamin diborat'ta NH_2 grupları için üç setin frekanslarının gözlenmesi, belirtilen hidrojen bağlarıyla uygunluk göstermiştir [37]. Melaminde 1690 cm^{-1} civarı güçlü bir IR bandı, NH_2 'nin açılı bükülme titreşimi olarak gözlenmiştir. Bununla beraber, melamin diborat'ta bu titreşim gözlenmemiştir [39,41]. Bu çalışmada yapılan hesaplamalarda NH_2 'nin bağ bükülme titreşimi hesaplanamamıştır. Bu IR inaktif titreşiminin aktif edilmesi, bir orta şiddet band için 1492 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [1]; bu titreşim, HF metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak 1493 cm^{-1} ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak 1495 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

C.Y. Panicker ve diğerleri [1], melamin diborat'ta bir orta şiddet IR bantlarını 1041 cm^{-1} ve 1013 cm^{-1} olarak gözlemlemişlerdir. Bunlar N atomlarını içeren simetrik hafif halka titreşimi olarak işaretlenmişlerdir. Fakat, bunlar bu çalışmada teorik olarak hesaplanamamışlardır. Bu titreşimler, kristalde molekülün daha düşük simetrisine göre IR'de aktif olurlar. IR'de bu yozlaşmamış titreşimlerin yarılımları

karşılıklı etkileşim alan etkisine (Davydov yarılması) göredir [1]. Melaminde IR ve Raman aktif titreşimlerine karşılık gelen oldukça güçlü IR bandı 811 cm^{-1} civarında gözlenmiştir [39]. C. Y. Panicker ve diğerleri [1] 807 cm^{-1} olarak çok güçlü IR titreşim bandını işaretlemişlerdir. Bu titreşim teorik olarak hesaplanamamıştır. Melamin'in halka titreşimleri; 1013 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} and 1492 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Fakat HF ve B3LYP temel set 6-31G(d) ile triazin halka titreşimindeki C atomlarının simetrik açı bükülmesinin bu değerleri sırasıyla 1493 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1} olarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir. Başka bir ifadeyle, kristal halinde ortamın (burada hidrojen bağı), melamin'in hafif halka titreşimlerini etkilediği sonucuna varılmıştır.

5.3. Borik Asit Molekülünün Titreşimleri

H_3BO_3 'ün C_{3h} simetrisi altında 15 iç titreşimi

$$\Gamma_{iç} = 3A' + 2A'' + 4E' + E''$$

olarak sınıflandırılır. A' ve E'' Raman aktif, A'' IR aktif ve E' hem IR hem de Raman aktiftir [1]. Teorik hesaplamalarda, molekül $3A' + 2A'' + 4E' + E''$ küçültülemez temsil edilmelere sahip olduğu farz edilmektedir.

Raman'da çok şiddetli band 880 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve bu titreşim, bir orta şiddet bandı 903 cm^{-1} ile zayıf bir titreşim 873 cm^{-1} olarak ortaya çıkarılmıştır [1]. Bu yozlaşmamış titreşimin yarılması, karşılıklı etkileşim alan etkisine göredir. Fakat, bu titreşim teorik olarak hesaplanamamıştır. IR aktif B-O gerilme titreşimi, bir orta şiddet IR bandı 1456 cm^{-1} olarak gözlenmiş ve bu titreşim HF metodu ile 6-31G(d) temel setini kullanılarak 1443 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Yozlaşmanın kaldırılması, BOH açı bükülme titreşimi için 1278 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu titreşimler, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak sırasıyla 1270 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.2).

IR aktif yozlaşmamış BO_3 açılı bükülme titreşimi 655 cm^{-1} 'de çok güçlü IR bandı olarak gözlenmiştir [1]. OBO açılı bükülme titreşiminin hem Raman hem de IR aktif olması tahmin edilmiştir. Bu titreşim için Raman bandları 604 cm^{-1} and 529 cm^{-1} 'de elde edilmiştir [1]. Yarılma, kristalde H_3BO_3 molekülün daha alt simetri konuma göreldir (Tablo 4.1b). IR'de, bu titreşim üç güçlü band olarak $596, 539, 523 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Büyük yarılma, açılı bükülme kristalde daha fazla olduğunu gösteren OBO ve BOH açılı bükülme titreşimleri için gözlenmiştir [1]. Bu titreşim (orta şiddette) HF metodu için $599, 541, 524 \text{ cm}^{-1}$ ve B3LYP için $595, 540, 524 \text{ cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır.

Hem Raman hem de IR aktif olan yozlaşmış OH gerilme titreşimi IR'de 3225 cm^{-1} ve Raman'da 3183 cm^{-1} ve 3163 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir [1]. Bu OH gerilme titreşimi, HF metodu için 3117 cm^{-1} 'de ve B3LYP metodu (6-31G(d) temel seti ile) için 3236 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. Diğer OH gerilme titreşimleri 2527 ve 2451 cm^{-1} , 2527 cm^{-1} 'in titreşimi HF metodu için (6-31G(d) temel seti ile) 2533 cm^{-1} ve B3LYP metodu için (6-31G(d) temel seti ile) 2530 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 2451 cm^{-1} 'in titreşimi sadece B3LYP metodu için 2449 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. $2200 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde genel IR bandları, güçlü hidrojen bağılı sistemin karakteristikleridir [42-45].

Bu çalışmada Tablo 5.2'deki * işareti ile belirtilen işaretlemeler [1] no'lu kaynaktan alınmışlardır. Bununla beraber, diğer işaretlemeler Gauss View programı kullanılarak yapılmıştır (Tablo 5.2). Tablo 5.1 ve 5.2'den görülebildiği gibi, deneysel ve teorik parametreler (hem frekanslar hem de geometrik parametreler) arasında oldukça iyi bir uyum vardır.

Tablo 5.2. Melamin diborat'ın deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.
v, çok; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; br, geniş. *: Deneysel veriler [1] no'lu kaynaktan alınmıştır

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel* (cm ⁻¹)		Teorik (cm ⁻¹)	
	IR	KBr ile	HF	B3LYP
			6-31G(d)	
O – H simetrik gerilme	-	-	3688 vw	3620 vw
O – H asimetrik gerilme	-	-	3688 vw	3620 vw
O – H simetrik gerilme	-	-	3663 vw	-
NH ₂ simetrik gerilme *	3524 s	-	3563 vw	3608 vw
NH ₂ asimetrik gerilme *	3498 m	-	3563 vw	3607 vw
NH ₂ asimetrik gerilme *	3417 m	-	3458 m	3457 vw
NH ₂ simetrik gerilme *	3356 mbr	-	3431 w	3393 w
NH ₂ simetrik gerilme	-	-	3338 m	3270 w
O – H simetrik gerilme *	3225 mbr	-	3117 s	3236 s
O – H asimetrik gerilme *	2527 wbr	-	2533 vs	2530 vs
O – H asimetrik gerilme *	2451 wbr	-	-	2449 m
NH ₂ makaslama *	1697 vs	-	1693 vw	1697 vw
NH ₂ simetrik makaslama *	1646 m	-	1655 vw	1651 vw
NH ₂ asimetrik makaslama	-	-	1637 w	1627 w
Halka bükülmesi *	1611 w	-	1567 m	1579 m
B – O gerilme, O – H asimetrik sallanma	-	-	1559 s	1558 m
B – O gerilme, O – H simetrik sallanma	-	-	1545 s	1555 vw
Triazin halkasındaki C atomlarının simetrik açı bükülmesi *	1492 m	-	1493 vw	1495 m
N – C – N gerilme, O – H sallanma	-	-	1473 m	1486 vw
Melamin burulma	-	-	-	1453 vw
B – O simetrik gerilme *	1456 m	-	1443 m	-
B – O asimetrik gerilme	-	-	1438 w	-
O – H asimetrik gerilme	-	-	-	1358 vw
O – H simetrik gerilme	-	-	-	1347 vw
B – OH açı bükülmesi *	1278 m	-	1270 vw	1270 vw
B – OH açı bükülmesi *	1236 m	-	1240 w	1238 w
NH ₂ sallanma *	1186 s	-	1185 vw	1199 vw
NH ₂ sallanma, B – O gerilme*	1159 w	-	1160 w	1176 w
NH ₂ burulma	-	-	-	1144 vw
B – OH açı bükülmesi *	1126 m	-	1126 vw	-
A ₁ ' N atomlarını içeren simetrik hafif halka titreşimi *	1041 m	-	-	-
	1013 m	-	-	-
O – H sallanma	-	-	964 vw	1006 w
	-	-	953 vw	978 vw
	-	-	952 vw	978 vw
	-	-	950 s	864 w
B – O gerilme *	903 m	-	-	-
	873 w	-	-	-
NH ₂ düzlem dışı açı bükülmesi	-	-	839 vw	838 vw
O – H sallanma	-	-	833 m	-
Melamin modu (A ₂ '') (22-25 OH kıvrıma (A'')) *	807 vs	-	-	-
BO ₃ simetrik sallanma	-	-	785 vw	790 vw
BO ₃ asimetrik sallanma	-	-	785 vw	788 vw

Tablo 5.2. (devam) Melamin diborat'ın deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.
v, çok; w, zayıf; m, orta; s, güçlü; br, geniş. *: Deneysel veriler [1] no'lu kaynaktan alınmıştır

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel* (cm ⁻¹)		Teorik (cm ⁻¹)	
	IR	HF	B3LYP	
	KBr ile	6-31G(d)		
Melamin dışı açılı bükülmesi	-	718 w	777 vw	
	-	-	698 vw	
Melamin modu (A_2'') (22-25 OH kıvrıma (A'')) *	745 vw	-	-	
	725 w	-	-	
BO ₃ açılı bükülmesi	655 vs	-	-	
NH ₂ sallanma	-	620 m	-	
OBO açılı bükülmesi *	596 s	599 m	595 m	
	539 s	541 m	540 m	
	523 s	524 m	524 m	
(33) *	490 m	-	-	
(34) *	472 m	-	-	
O - H düzlem dışı sallanma	-	458 m	446 w	
H ₃ BO ₃ 'ün dışındaki modlar *	444 m	-	-	
	431 m	-	-	
B - OH simetrik makaslama	-	424 vw	431 w	
B - OH asimetrik makaslama	-	421 vw	428 vw	
(35) *	405 m	-	-	
H ₃ BO ₃ dışı modlar *	392 w	-	-	
	382 w	-	-	
NH ₂ sallanma	-	366 vw	382 vw	
	-	334 vw	-	
(36) *	363 s	-	-	
O - H simetrik gerilme	-	304 vw	-	
(37) *	295 w	-	-	
(38) *	244 w	-	-	
OH kıvrıma *	214 s	-	-	
(39) *	189 w	-	-	
Toplam simetrik örgü titreşimi *	115 w	-	-	
Melamin dışı modlar*	145 w	-	-	
	133 w	-	-	
	123 w	-	-	
	103 w	-	-	
	82 s	-	-	
	70 w	-	-	
	62 w	47 vw	52 vw	

KAYNAKLAR

- [1] PANICKER, C. Y., VARGHESE, H. T., JOHN, A., PHILIP D., NOGUEIRA, H. I. S., Vibratioanl spectra of melamine diborate, $C_3N_6H_6_2H_3BO_3$, *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002) 1545-1551.
- [2] BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C. J., Atom ve Molekül Fiziği Kitabı, Ed. KÖKSAL, F. ve GÜMÜŞ, H., Bilim Yayıncılık, Samsun, 1999.
- [3] LOWE, J. P., Quantum Chemistry, Acedemic Press, USA, 1993.
- [4] COTTON, F. A., Chemical Applications of Group Theory, Wiley, London, (1970).
- [5] DAVIDSON, G., Introduction Group Theory for Chemist, Elsevier London, (1971).
- [6] TUNALI, N. K., ÖZKAR, S., Anorganik Kimya Kitabı, 4. baskı, Ankara, 1999.
- [7] ATKINS, P. W. and FRIEDMAN, R. S., Molecular Quantum Mechanics, Third Edition, Published in the United States by Oxford University Press Inc. New York, 1997.
- [8] LEVINE, I. N., Quantum Chemistry, Ally and Bacon Inc. Boston, 1983.
- [9] HUCKEL, E., Grundzuge der Theorie Undesottigter and Aromatische Verbindungen Verlag Chemie, Berlin, 1938.
- [10] PILAR, F. L., Elemantary Quantum Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York, 1999.
- [11] SAUNDERS, V. R. and HILLIER, I. H., The "level shifter method", *Int. J. Quantum Chem.*, 699, 7 (1973), and PULAY, P., the direct inversion of the iterative subspace, *Chem. Phys. Lett.*, 393, 73 (1980).
- [12] SZABO, A. and OSTLUND, N. S., Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure, see Section 3.4.1, Macmillan, New York (1982).
- [13] HIRST, D. M., A computational approach to chemistry, see Section 2.3, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).

- [14] BOYS, S. F., Proc. R. Soc. (London), 542, A200 (1950).
- [15] HUZINAGA, S., J. Chem. Phys., 1293, 42 (1965).
- [16] DUNNING, T. H., J. Chem. Phys., 2823, 53 (1970).
- [17] HEHRE, W. J., RADOM, L., SCHLEYER, P. v. R. and POPLE, J. A., Ab initio molecular orbital theory, Wiley, New York (1986).
- [18] BOYS, S. F. and BERNARDI, F., Mol. Phys., 553, 19 (1970).
- [19] LÖWDIN, P. –O., a classic review on electron correlation, Adv. Chem. Phys., 207, 2 (1959).
- [20] LANGHOFF, S. R. and DAVIDSON, E. R., Int. J. Quantum Chem., 61, 8 (1974).
- [21] ROOS, B. O., Int. J. Quantum Chem. Symp., 175, 14 (1980); CHEUNG, L. M., SUNDBERG, K. R. and RUEDENBERG, Int. J. Quantum Chem., 1103, 16 (1979).
- [22] POPLE, J. A., BINKLEY, J. S. and SEEGER, R., Int. J. Quantum Chem. Symp., 1, 10 (1976).
- [23] HIRST, D. M., A computational approach to chemistry, see Section 2.3.4.3, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).
- [24] WILSON, S., Electron correlation in molecules, Clarendon Pres, Oxford (1984).
- [25] BORMAN, S., Chem. Eng. News, April 9, 1990; ZIEGLER, T., Chem. Rev., 651, 91 (1991).
- [26] HOHENBERG, P. and KOHN, W., Phys. Rev., 864, B136 (1954).
- [27] KOHN, W. and SHAM, L. J., Phys. Rev., 1133, A140 (1965).
- [28] PARR, R. G., and YANG, W., Density-functional theory of atoms and molecules, Oxford University Pres, Oxford (1989).
- [29] WILSON, E. B., DECIUS, J. C., Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc Graw-Hill, New York, 1995.
- [30] ÇINAR, Z., Kuantum Kimyası, Aksoy Matbaası, İstanbul, 1998.
- [31] BAHAT, M., Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst., Ankara, 2000.
- [32] BECKE, A. D., Density functional thermochemistry III., The role of exact Exchange, J. Chem. Phys. 98, 5648, 1993.

- [33] COATES, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Coates Consulting, Newtown, USA.
- [34] ÇINAR, Z., HATIPOĞLU, A., SAN, N., BAŞ, T., AVIYENTE, V., A Computational Study of Linear Polyenes and their Monohalogenated Derivatives, *Chimica Acta*, 261, Turcia, 1988.
- [35] ERTAŞ, İ., Denel Fizik Dersleri Cilt II, Ege Üniversitesi Basım Evi, 3. Baskı, Bornova-İzmir, 1996.
- [36] AYGÜN, E., ZENGİN, D. M., Atom ve Molekül Fiziği, Yüksel Matbaası, 3. Baskı, Ankara, 1995.
- [37] KAWASAKI, T., KURODA, Y., NISHIKAWA, H., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996) 931.
- [38] SCEHEEPERS, M. L., GELAN, J. M., CARLEER, R. A., ADRIAENSENS, P. J., VANDERZANDE, D. J., KIP, B. J., BRANDT, P. M., *Vib. Spectrosc.* 6 (1993) 55.
- [39] MEIER, R. J., TILLER, A., VANHÖMMERING, S. A. M., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5457.
- [40] ROY, A., CHOUDHURY, A., RAO, C. N. R., *J. Mol. Struct.* 613 (2002) 61-66.
- [41] SCHNEIDER, J. R., SHRADER, B., *J. Mol. Struct.* 29 (1975) 1.
- [42] PHILIP, D., EAPEN, A., ARULDHAS, G., *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 217.
- [43] PHILIP, D., ARULDHAS, G., *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 427.
- [44] HARESH, R., PHILIP, D., ARULDHAS, G., *Spectrosc. Lett.* 28 (1995) 11.
- [45] PHILIP, D., ARULDHAS, G., *J. Raman Spectrosc.* 21 (1990) 211.
- [46] LEE, S. Y., *Bull Korean Chem. Soc.* 19(1) (1998) 93.
- [47] WHEELLESS, C. J. M., ZOU, X., LIU, R., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1248.
- [48] LEE, S. Y., BOO, B. H., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15073.
- [49] FRISH, A., NIELSEN, A. B., HOLDER, A. J., *Gaussview User Manual*, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.
- [50] FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., ZAKRZEWSKI, V. G., MONTGOMERY, JR. J. A., STRATMANN, R. E., BURANT, J. C., DAPPRICH, S., MILLAM, J. M., DANIELS, A. D., KUDIN, K. N., STRAIN, M. C., FARKAS, O.,

TOMASI, J., BARONE, V., COSSI, M., CAMMI, R., MENNUCCI, B., POMELLI, C., ADAMO, C., CLIFFORD, S., OCHTERSKI, J., PETERSSON, G. A., AYALA, P. Y., CUI, Q., MOROKUMA, K., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., MALICK, D. K., RABUCK, A. D., RAGHAVACHARI, K., FÖRESMAN, J. B., CIOSLOWSKI, J., ORTIZ, J. V., BABOUL, A. G., STEFANOV, B. B., LIU, G., LIASHENKO, A., PISKORZ, P., KOMAROMI, I., GOMPERTS, R., MARTIN, R. L., FOX, D. J., KEITH, T., AL-LAHAM, M. A., PENG, C. Y., NANAYAKKARA, A., CHALLACOMBE, M., GILL, P. M. W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M. W., ANDRES, J. L., GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E. S., and POPLE, J. A., Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2001.

[51] ALTUN, A., GÖLCÜK, K., KUMRU, M., *J. Mol. Struct. (Theochem)* 625 (2003) 17-24.



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Nazilli’de doğdu. İlk ve ortaöğretimini Nazilli’de tamamladı. 1999 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2003 yılında fizik bölümünden başarıyla mezun oldu. Aynı yıl içinde SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğretimine başladı. Aralık 2003’te SAÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimini sürdürmekte ve araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Davut AVCI