

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**ABA (Mg) MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM  
FREKANSLARININ TEORİK OLARAK  
HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İsmail YILMAZ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY**

**HAZİRAN – 2003**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

ABA (Mg) MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM  
FREKANSLARININ TEORİK OLARAK  
HESAPLANMASI

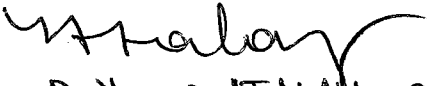
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail YILMAZ


Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY


Bu tez 13.10/2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Yusuf ATALAY

Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. İbrahim OKUR

Jüri Üyesi

  
Yrd. Doç. Dr. Nalim ÖZDEMİR

Jüri Üyesi

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçimi, planlanması ve yürütülmesi süresince desteğini gördüğüm tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın teorik kısmı Sakarya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Bilgisayar Laboratuvarında yapılmıştır. Bu çalışmayı yapmama izin veren Prof. Dr. Hakan POYRAZ ve Yrd. Doç. Dr. Yüksel GÜÇLÜ'ye şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü borç bilirim. Tez yazım aşamasında bana desteklerini esirgemeyen Arş. Gör Mehmet ZOR ve Arş. Gör. Mustafa BEKTAŞ şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde doğrudan veya dolaylı emeği geçen herkese teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR .....	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. MOLEKÜL YÖRÜNGEMSİ TEORİSİ.....	2
2.1. Born – Oppenheimer Yaklaşımı .....	4
2.2. Varyasyon Prensibi .....	5
2.3. Atomik Yörüngemsilerin Lineer Birleşimi ( LCAO ) .....	7
BÖLÜM 3. KIRMIZI – ALTI SPEKTROSKOPİSİ.....	10
3.1 Kırmızı Altı Soğurma Spektrometrisi .....	14
3.1.1 Kırmızı altı soğurma için dipolmomenti etkileşiminin klasik teorisi .....	15
3.1.2 Kırmızı altı soğuması için dipol momentı etkileşiminin kuantum mekaniksel teorisi.....	16
3.2 Moleküllerin Titreşim ve Dönme Hareketi .....	17
BÖLÜM 4. ABA (Mg) MOLEKÜLÜNÜN B3LYP/6 – 311G VE B3LYP/STO – 3G* TEMEL SETLERİ İLE İNCELENMESİ.....	22
4.1 Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) .....	22
4.2 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	25
4.3 Geometrik Optimizasyon .....	26
4.4 Temel Setler ve STO 3G .....	28
4.5 Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF) ....	30

4.6 SQM Metodu .....	32
BÖLÜM 5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR .....	35
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ .....	52



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir:

$E_{karma}^{XC}$  : Karma değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

$S_{\mu\nu}$  : Çakışma matrisi

$\beta$  : Düzlem içi bükülme

$E_{HF}^X$  : Hartree-Fock değiş tokuş enerjisi

$h_{KS}$  : Kohn-Sham operatörü

$F_{ij}^{SQM}$  : Ölçeklenmiş kuvvet sabiti

$\rho_\alpha$  :  $\alpha$  spin yoğunluğu

$\rho_\beta$  :  $\beta$  spin yoğunluğu

$\varepsilon_i$  : Tek elektron yörüngemsi enerjisi

$E_{VWN3}^C$  : Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi

$\delta$  : Açık bükülmesi

$v_\alpha$  : Asimetrik gerilme

$\phi_\mu$  : Atomik yörüngemsi

$E_{B3LYP}^{XC}$  : B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

$E_{B3LYP}$  : B3LYP enerjisi

$E_{Becke88}^X$  : Becke 88 değiş tokuş enerjisi

$\tau$  : Burulma

$S_{\mu\nu}$  : Çakışma integrali

$E^X$  : Değiş tokuş enerjisi

$\Phi$  : Deneme fonksiyonu

- $\gamma$  : Düzlem dışı bükülme  
 $\Psi_n(x, \xi)$  : Elektron öz fonksiyonu  
 $\Psi_{nv}(x, \xi)$  : Elektron ve çekirdek koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonu  
 $\rho$  : Elektron yoğunluğu  
 $E_i$  : Enerji öz değeri  
 $I_e$  : Eylemsizlik momenti  
 $H$  : Hamiltonyen operatörü  
 $\mu$  : İndirgenmiş kütle  
 $F_{lv}$  : Kohn-Sham operatörü  
 $E^C$  : Korelasyon enerjisi  
 $E_{LYP}^C$  : LYP korelasyon enerjisi  
 $\Psi_i$  : Öz fonksiyon  
 $\nu_s$  : Simetrik gerilme  
 $\psi_1'$  : Taban durumu öz fonksiyonu  
 $F_{ij}^{teo}$  : Teorik olarak hesaplanmış kuvvet sabiti  
 $\omega_e$  : Titreşim frekansı  
 $\nu$  : Titreşim kuantum sayısı  
 $E_{TF27}^T$  : Thomas-Fermi kinetik enerjisi  
 $E_{LDA}^X$  : Yerel değiş tokuş enerjisi  
 $E_{DFT}^{XC}$  : Yoğunluk değiş tokuş ve korelasyon enerjisi  
 $\hat{g}(R)$  : Yük yoğunluk operatörü  
ABA(Mg) : Metal tuzlu amino benzoik asit  
B3LYP : LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu  
 $\hat{T}_M$  : Çekirdeklerin kinetik enerji operatörü  
DFT SCF : Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan metodu  
DFT : Yoğunluk fonksiyon teorisi  
 $K$  : Dönme kuantum sayısı  
 $E_e$  : Molekülün elektronik enerjisi

$E^J$	: Coulomb enerjisi
$\hat{T}_N$	: Elektronların kinetik enerji operatörü
$U_n(\xi)$	: Elektronun potansiyel enerjisi
$E^T$	: Kinetik enerji
$E^V$	: Nükleer çekim enerjisi
$E^{XC}$	: Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
$g$	: Gaussian fonksiyonları
Gaussian 98:	Gaussian 98 paket programı
HF	: Hartree-Fock metodu
LCAO	: Atomik yörüngelerin lineer birleşimi
LCAO MO:	Atomik yörüngelerin lineer birleşiminden oluşan molekül yörüngeleri
$M$	: Dipol momenti
$M_A$	: Atomun kütlesi
$m_e$	: Elektronun kütlesi
MO	: Molekül yörüngeleri
$r$	: Halka titreşimi
$r_e$	: Molekülün denge uzaklığı
SCF	: Öz uyumlu alan metodu
SQM	: Ölçekleme metodu
$\psi_0$	: Taban durum dalga fonksiyonu
$V$	: Potansiyel enerji
$P_{\mu\nu}$	: Yoğunluk matrisi



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3.1	Titreşim türleri .....	13
Şekil 4.3.1	İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı .....	27
Şekil 4.3.2	İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri .....	27
Şekil 5.1.a	ABA (Mg) molekülünün gösterimi .....	41
Şekil 5.1.b	ABA (Mg) molekülünün gösterimi .....	41
Şekil 5.2	ABA (Mg) molekülünün deneysel spektrumu .....	45
Şekil 5.3	ABA (Mg) molekülünün B3LYP/6 – 311G ile elde edilen spektrumu ....	46
Şekil 5.4	ABA (Mg) molekülünün B3LYP/STO - 3G* ile elde edilen spektrumu ..	47
Şekil 5.5	ABA (Mg) molekülünün deneysel spektrumu ve B3LYP/6 – 311G ile elde edilen spektrumun karşılaştırılması .....	48

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1	Elektromanyetik spektrum .....	11
Tablo 3.2	Kırmızı altı spektrum bölgeleri.....	12
Tablo 3.2.1	Kararlı sekiz molekül için titreşim ve dönme sabitleri .....	21
Tablo 5.1	ABA (Mg) molekülünün bağ uzunlukları (Å).....	37
Tablo 5.2	ABA (Mg) molekülünün bağ açıları (°) .....	38
Tablo 5.3	ABA (Mg) molekülünün B3LYP/6 – 311G ve B3LYP/STO – 3G* temel setleri ile hesaplanan titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....	44

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Kırmızı altı spektroskopi, Frekans, Gaussian 98, p-amino benzoik asit.

Bu çalışmada ABA (Mg) molekülünün titreşim frekansları Gaussian 98 paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürdeki çalışmalarda bu molekülün deneysel yolla titreşim frekansları elde edilmiş ve titreşim türleri belirlenmiştir. Elde edilen teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve teorik olarak molekülün geometrisi belirlenmiştir.



# **THEORETICAL CALCULATION OF THE VIBRATIONAL FREQUENCIES OF THE ABA (Mg) MOLECULE**

## **SUMMARY**

Keywords: Gaussian 98, vibration mode, infrared spectra, frequencies, p – aminobenzoic acid

In this study vibrational frequencies of ABA (Mg) molecule is calculated using Gaussian 98 packet programme. In the study of literature, vibrational frequencies of this molecule are obtained by experiments and types of it are determined. Data obtained through experiments and the theoretical results have been compared and geometry of the molecule is then determined theoretically.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Spektroskopi elektromanyetik ışığa veya yüklü parçacıkların madde ile etkileşmesinden madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi, atomik ve moleküler spektroskopi olmak üzere genelde iki kısma ayrılır ve hepsinde de atomun, çekirdeğin veya molekülün yapısını aydınlatmada fen ilmine büyük katkı sağlar.

Deneysel olarak elde edilen spektroskopik sonuçlar, bazı programlar yardımıyla (Fortran ve benzeri programlama dillerinde yazılmış, Hartre-Fock veya Lee-Parr-Yang ve benzeri paket programlar) teorik olarak da elde edilir. Günümüzde, deneysel olarak bulunan sonuçları teorik olarak elde edebilmek için en çok kullanılan programlardan biri de Gaussian 98 paket programıdır.

Bu çalışmada, deneysel olarak titreşim frekansları elde edilmiş olan ABA(Mg) molekülünün teorik olarak titreşim frekansları ve geometrik yapısı hesaplanmıştır. Bu hesaplamada Gaussian 98 paket programında B3LYP/STO – 3G\* ve B3LYP/6 – 311G temel setleri kullanılmıştır. Bu paket programda seçilen temel setler; molekülü geometrik olarak optimize ederek, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca program, toplam elektronik enerjisi ve dipol momentleri hakkında da bilgiler vermekle birlikte, temel titreşim frekansları IR şiddetleri ve kartezyen kuvvet sabitlerini de hesaplayabilir. Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü Yüksek lisans araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlarla uyumu sağlamak için uyum faktörü ile çarpılmıştır. Bu çalışmada seçilen temel setler için uyum faktörü olarak Gaussian 98 kitabından B3LYP/STO – 3G\* için 0,9550 ve B3LYP/6–311G için 0,9800 değerleri kullanılmıştır.

## BÖLÜM 2. MOLEKÜL YÖRÜNGEMSİ TEORİSİ

Atomik olayların uyduğu mekanik “Kuantum Mekanikliği veya Dalga Mekanikliği” olarak bilinir ve kuantum mekaniğinde sistemin durumunu  $\Psi$  dalga fonksiyonu (olasılık genliği) tamamiyla belirtir. Klasik mekaniğin geçerli olduğu makroskopik alandaki fiziksel olaylarda olduğu gibi, kuantum mekaniğinin geçerli olduğu atomik olaylarda da parçacıkların potansiyel enerjilerinin sıfırdan farklı olduğu bağı durumlarında parçacıklar için genel halde Hamilton dalga denklemi yetersizdir [1] ve bağı parçacıkların potansiyel enerjilerini de içeren Schrödinger dalga denklemi  $\Psi$  dalga fonksiyonu için tam olarak çözümlenebilir. Atomik olaylarda Schrödinger dalga denklemi bağı parçacıklar sistemi (molekül) için potansiyel enerjinin zamandan bağımsız olduğu durumlarda en genel halde,

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.1)$$

formunda yazılarak zamandan bağımsız çözümler oluşturulur (zamana bağılılığı bir çarpan kadardır ve  $\Psi_i$  'lerin yalnız koordinatlara bağı olduğu kabul edilerek kararlı durumların rölativistik olmayan çözümleri oluşturulur). Burada  $\hat{H}$  Hamilton operatörü,  $\Psi_i$  Hamilton operatörü öz fonksiyonları ve  $E_i$  enerji öz değerlerini göstermektedir. Denklem 2.1, M çekirdek ve N elektronu bulunan moleküller için çözümlenerek elde edilen  $\Psi_i$  durumları molekül yörüngemsileri olarak kabul edilir.

Potansiyel enerjiyi de içeren zamandan bağımsız Hamilton operatörü M atom ve N elektronu bulunan molekül için,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir [2]. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron-çekirdek arasındaki Coulomb potansiyelini, dördüncü terim çekirdek-çekirdek arasındaki Coulomb potansiyelini, beşinci terim ise elektron-elektron arasındaki Coulomb potansiyelini temsil etmektedir. Denklem 2.2'deki Hamilton operatörü kararlı durumlara göredir. Aynı zamanda Hamilton operatörü;

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_M + V \quad (2.3)$$

olarak da yazılabilir. Burada

$\hat{T}_N$  : Elektronların kinetik enerji operatörü

$\hat{T}_M$  : Çekirdeklerin kinetik enerji operatörü

$V$  : Sırasıyla elektron – çekirdek, çekirdek – çekirdek ve elektron – elektron potansiyel enerji terimidir.

Denklem 2.2'de çekirdekler maddi parçacık olarak kabul edilmiştir. Bu denklemde spin etkileşimleri dikkate alınmamıştır (Elektronların spin etkileşmesi, çekirdek spin etkileşmesi, elektron-çekirdek spin etkileşmesi). Ayrıca merkezci alan yaklaşımı yapılmıştır.

Molekül için denklem 2.2 Hamiltonyen operatörünün denklem 2.1'de yerine yazılarak çözüm oluşturulması oldukça zor olduğu için, çözüme yönelik yaklaşımlar yapılması gerekir ve molekül için öngörülen yaklaşımlardan bazıları aşağıda oluşturulacaktır.

## 2.1 Born – Oppenheimer Yaklaşımı

Genel durum için verilen  $\Psi$ , öz fonksiyonu, çekirdek ve elektrondan oluşan bir sistem için  $\Psi_{n\nu}(x, \xi)$  olarak yazılır. Buradaki  $n$ , elektronik kuantum sayılarını ve  $\nu$ , çekirdek kuantum sayılarını gösterir. Çekirdeklerin kütle merkezine göre  $\Psi_{n\nu}(x, \xi)$  iki kısma ayrılır. Bu, formül olarak

$$\Psi_{n\nu}(x, \xi) = \Psi_n(x, \xi)\Psi_{n\nu}(\xi) \quad (2.1.1)$$

şeklinde yazılır.  $x$  elektronik koordinatlar olup çekirdeğin kütle merkezi koordinatlarına bağlıdır [3].

Denklem 2.1.1'in sağ tarafına çekirdek kinetik enerji işlemcisi uygulandığında

$$\begin{aligned} \nabla_{\xi}^2 (\Psi_n(x, \xi)\Psi_{n\nu}(\xi)) &= \Psi_n(x, \xi)\nabla_{\xi}^2 \Psi_{n\nu}(\xi) + \Psi_{n\nu}(\xi)\nabla_{\xi}^2 \Psi_n(x, \xi) + \\ &2\nabla_{\xi} \Psi_n(x, \xi)\nabla_{\xi} \Psi_{n\nu}(\xi) \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

yazılabilir. Çekirdeklerin denge değerleri yakınında  $|\nabla_{\xi} \Psi_n(x, \xi)|$  ifadesinin  $|\nabla_{\xi} \Psi_{n\nu}(\xi)|$  yanında ihmal edilmesi Born–Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir [4].

Çekirdekleri hareketsiz maddi parçacık olarak kabul ettiğimizde, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi  $T_M$ 'yi içermeyen aşağıdaki gibi yazılır:

$$T_N \Psi_n(x, \xi) + \{U_n(\xi) - V(x, \xi)\} \Psi_n(x, \xi) = 0 \quad (2.1.3)$$

Bu, elektronik dalga denklemi olarak bilinir. Çözümlerinden molekülün elektronik enerjileri bulunur.  $U_n(\xi)$ 'nin öz değerleri çekirdekler arası  $\xi$  koordinatına değişken olarak bağlıdır.  $V(x, \xi)$  tüm parçacık çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimidir.



Çekirdek için zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi de

$$\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \Psi_{n,\nu}(\xi) + \frac{2}{\hbar^2} \{E_{n,\nu} - U_n(\xi)\} \Psi_{n,\nu}(\xi) = 0 \quad (2.1.4)$$

şeklinde verilir. Bu denklemin çözümlerinden molekülün dönme ve titreşim enerjileri bulunur. Denklem 2.1.4'te Born–Oppenheimer yaklaşımı kullanılmıştır.  $E_{n,\nu}$  elektronik kuantum numarası  $n$  ve çekirdek kuantum numarası  $\nu$ 'ye bağlı, molekülün karakteristik enerjisidir.

## 2.2 Varyasyon Prensibi

Kararlı durumlar için Schrödinger eşitliğinin en genel hali

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem gelişigüzel bir  $\Phi$  deneme fonksiyonu için aşağıdaki gibi yazılır:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2.2.2)$$

Bu denklemi, sol tarafından  $\Phi^*$  ile çarparak tüm koordinatlar üzerinden integralini aldığımızda,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | E | \Phi \rangle \quad (2.2.3)$$

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.2.4)$$

sonucu elde edilir. Burada  $E[\Phi]$ ,  $\Phi$  deneme fonksiyonlarının öz değerleridir. Diğer taraftan,

$$E[\psi_n] = \frac{\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} \equiv E_n \quad (2.2.5)$$

elde edilir.  $\Phi$  deneme fonksiyonu  $\Psi$ 'nin öz fonksiyonlarından birine karşılık gelen normalize bir fonksiyon ise denklem 2.2.4 ve 2.2.5'ten  $E[\Phi] \equiv E_n$  yazılır. Bu sonuç, küçük değişim etkileri kullanılarak ispat edilebilir.  $\Phi$  deneme fonksiyonu,

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (2.2.6)$$

şeklinde yazabiliriz.  $\Psi$  fonksiyonunun; öz fonksiyonlarından birine karşılık geldiğini kabul ederek Denklem 2.2.4'de yerine yazarsak;

$$E[\Phi] = \frac{\langle a_n \psi_n | \hat{H} | a_n \psi_n \rangle}{\langle a_n \psi_n | a_n \psi_n \rangle} \quad (2.2.7)$$

$$E[\Phi] = \frac{\sum_n |a|^2 \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle}{\sum_n |a|^2 \langle \psi_n | \psi_n \rangle} \quad (2.2.8)$$

$$E[\Phi] = \frac{\sum_n |a|^2 E_n}{\sum_n |a|^2} \quad (2.2.9)$$

elde edilir. Denklem 2.2.8 ve 2.2.5'te  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$  ortanormal özelliği kullanılmıştır. Denklem 2.2.9'un her iki yanında E enerjisinin  $E_n$  öz değerleri için

$n = 0$  seçilip ( $n = 0$  olması durumu en küçük enerji öz değeridir), Denklem 2.2.9 düzenlenirse

$$E[\Phi] \geq E_0 \quad (2.2.10)$$

sonucu elde edilir.

Denklem 2.2.10'un sonucu bizi gelişigüzel seçilen  $\Phi$  normalize deneme fonksiyonu ile elde edilen enerji öz değerlerinin taban durum enerji değerlerinden küçük olamayacağı sonucuna götürür. Denklem 2.2.8'in sağ tarafındaki öz fonksiyonlar olan  $\psi_n$ 'lerin nasıl bir fonksiyon olduğu önemli değildir; fiziksel durumu belirleyen kuantum sayılarıdır [5]. Bu gerçekten hareket ederek denklem 2.2.10, denklem 2.2.8'de yerine yazıldığında  $\alpha_n$  katsayıları bulunur.

### 2.3 Atomik Yörüngemsilerin Lineer Birleşimi (LCAO)

İki proton, bir elektrondan oluşan sistemin kararlı durumlarının dalga fonksiyonu, iki protonun birbirinden yeterince uzak olduğu durumda yapılan ölçmeler sonucu elektronun A protonu veya B protonuna bağlı olduğu görülür. Ölçmeler sonucu, A protonunun taban durumu öz fonksiyonu  $\psi'_1$ , B protonunun taban durum öz fonksiyonu  $\psi'_2$  ile belirtilsin. Bu durumda sistemin taban durum dalga fonksiyonu ( $\psi_0$ )

$$\psi_0 = c_1\psi'_1 + c_2\psi'_2 \quad (2.3.1)$$

şeklinde yazılır. Burada  $c_1$  ve  $c_2$  sabit değerlerdir. Sistemin dalga fonksiyonu ikiden fazla protonun taban durumu için

$$\psi_0 = \sum_m c_m \psi'_m \quad (2.3.2)$$

şeklinde yazılır. Sistemin tüm durumları,

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.3.3)$$

şeklinde yazılır. Denklem 2.3.3 atomik yörüngemilerin lineer bileşimi (LCAO) olarak bilinir. Denklem 2.3.3 sağ tarafı çakışma integrallerine bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (2.3.4)$$

Denklem 2.3.4'teki  $S_{\mu\nu}$  çakışma integralidir ve  $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1$  eşitliği şeklinde yazılır. R konumlu bir noktada yük yoğunluğu ( $\equiv$ elektron yoğunluğu) Denklem 2.3.3 ve 2.3.4 kullanılarak aşağıdaki gibi yazılır:

$$\rho(R) = \langle \Psi | \hat{g}(R) | \Psi \rangle = 2 \sum_i \Psi_i^*(R) \Psi_i(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(R) \phi_{\nu}(R) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.3.5)$$

Denklem 2.3.5'teki  $\hat{g}(R)$ 'ye yük yoğunluk operatörü (tek-elektron yoğunluk operatörü),  $P_{\mu\nu}$ 'ye ise yoğunluk matrisleri denir ve  $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}$  ile verilir.

Pople LCAO MO'lar için deneysel sonuçları kullanarak Roothaan denklemlerindeki,

$$\sum_i \sum_j a_{\mu i} a_{\nu j} S_{ij} = \sum_i a_{\mu i}^2 + \sum_{i \neq j} \sum_j a_{\mu i} a_{\nu j} S_{ij} = 1 \quad (2.3.6)$$

$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = 0$  ( $i \neq j$ ) diferansiyel çakışmanın ihmalini kullanarak MO'ların basit bir şekilde yazılabileceğini göstermiştir. Denklem 2.3.6'da diferansiyel çakışmanın ihmalini kullanarak aşağıdaki eşitlikler kolaylıkla yazılabilir:

$$\psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu} \quad (2.3.7)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{\mu}^{\beta} \phi_{\mu} \quad (2.3.8)$$

Buradaki  $\alpha$  ve  $\beta$ 'lar spin durumlarını göstermektedir [6, 7].



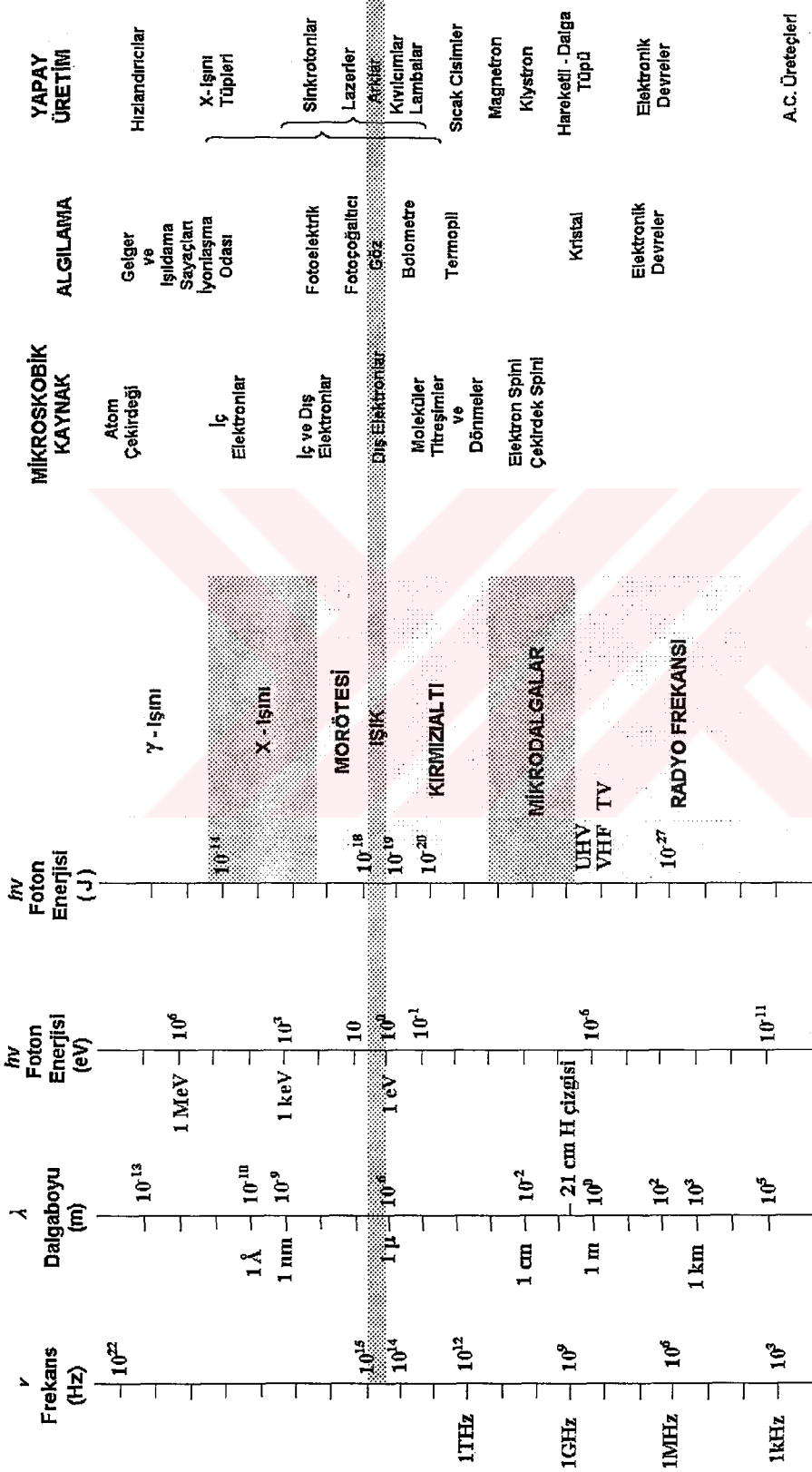
### **BÖLÜM 3. KIRMIZI – ALTI SPEKTROSKOPİSİ**

Elektromanyetik ışınma sürekli olmayıp, kuantumlarla yayınlanır, yayılır ve soğurulur. Işınma şiddetinin frekans (veya dalga boyu) dağılımı olarak gösterimi veya belirli bir kaynaktan gelen ışığı ayırabileceğimiz tüm monokromatik bileşenlere ışığın spektrumu denir ve Tablo 3.1’de verilmiştir [8]. Tablo 3.1’deki 0,78–1000 µm dalga boyu aralığında kalan spektruma kırmızı altı spektrumu denir ve ilk kez Sir W. Herschel (1738–1822) tarafından 1800’de tespit edilmiştir [9].

Spektroskopi elektromanyetik ışınma veya yüklü parçacıkların madde ile etkileşmesinden madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi, atomik ve moleküler spektroskopi olmak üzere iki kısma ayrılır. Atomik ve moleküler spektroskopi, atomun, molekülün veya çekirdeğin yapısı hakkında bilgi verir. Atomik spektroskopi, gaz halindeki atomların veya gaz halindeki tek atomlu iyonların soğurma, salma ve floresans özellikleri üzerine kurulmuştur [10]. Moleküler spektroskopi ise molekülün soğurma, salma ve yansıma özellikleri üzerine kurulmuştur. Moleküler spektroskopi, ultraviyole ve görünür bölge moleküler soğurma, moleküler lüminesans, kırmızı altı spektrometri, Raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve moleküler kütle spektrometrisi gibi yöntemlerle incelenir. Molekülün titreşim ve dönme hareketlerinin sorumlu olduğu elektromanyetik dalgalar Tablo 3.1’de verilen elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesinde yer alır ve kırmızı altı spektroskopisi ile incelenir.

Kırmızı altı spektroskopisi, elektromanyetik ışınmanın 0,78-1000 µm dalga boyu aralığını yakın, orta ve uzak bölge olarak üçe ayırır ve bu bölgelerdeki ışınma ile madde etkileşmesini inceler. Bu incelemede kırmızı altı salma, soğurma ve yansıma spektrometrik yöntemleri kullanılır. Kırmızı altı spektral bölgeleri, Tablo 3.2’de

Tablo 3.1 Elektromanyetik spektrum



verilmiştir. Moleküllerin kırmızı altı soğurma, emisyon ve yansıma spektrumlarından, moleküllerin titreşim ve dönme enerjileri sorumludur [11].

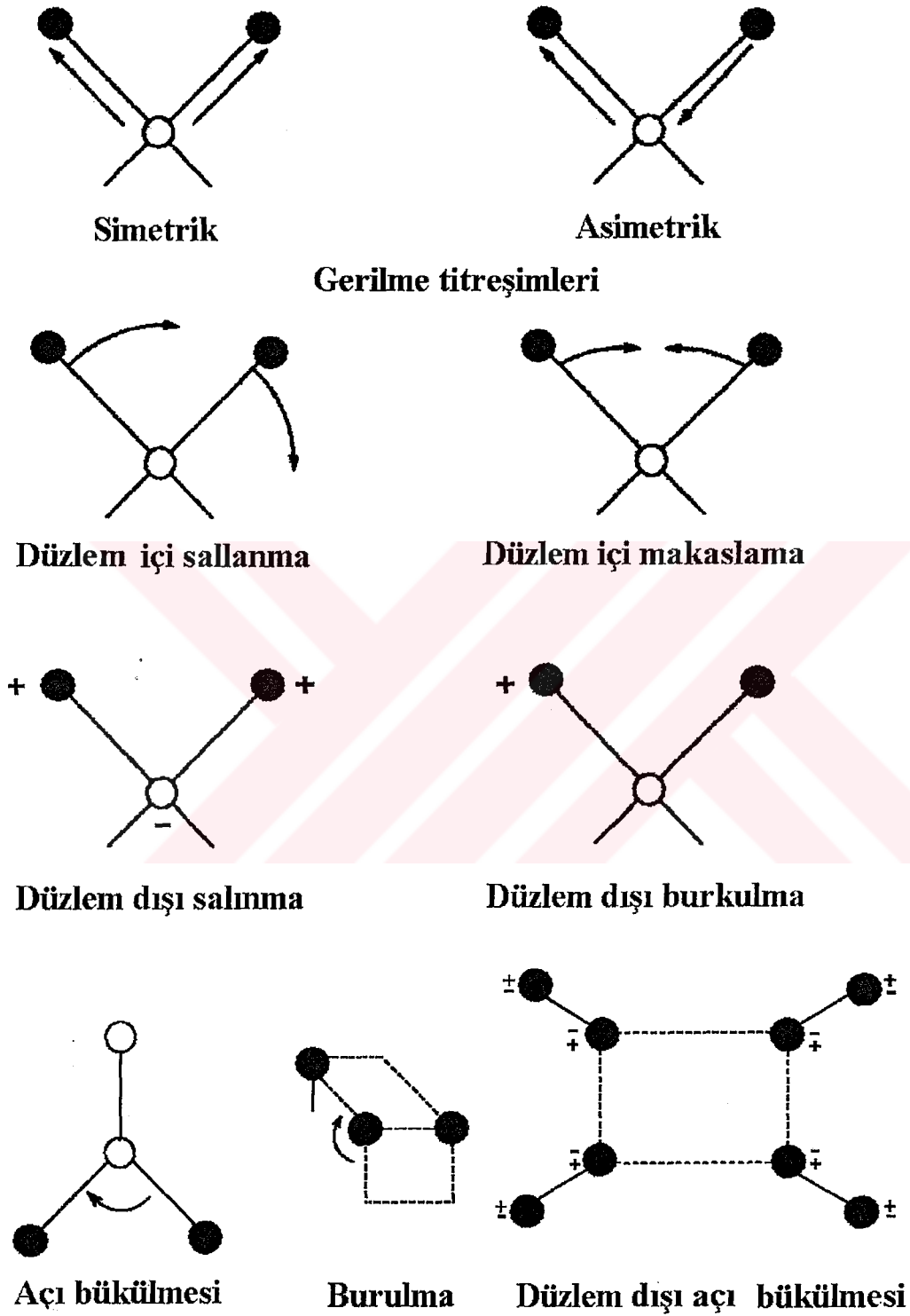
Tablo 3.2 Kırmızı altı spektrum bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu ( $\lambda$ ) aralığı, $\mu m$	Dalga sayısı ( $\bar{\nu}$ ) aralığı, $cm^{-1}$	Frekans ( $\nu$ ) aralığı, Hz
Yakın	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

Molekülü oluşturan atomlar sürekli olarak hareket halindedir. Bunlar, molekülün öteleme hareketi, bir eksen etrafında dönme hareketi, kimyasal bir bağın uzunluğunun periyodik olarak değişmesi veya molekülü oluşturan atomlar arasındaki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleridir [12].

Elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölge enerjisinin gözle görülür bölge ve altındaki bölgelere göre daha az olması sebebiyle, katı ve sıvılarda dönme hareketlerinin sınırlı oluşundan, molekülün bu bölgedeki spektrumları ayrı ayrı dönme ve titreşim spektrumlarına göre genelde biraz daha geniş titreşim pikleri olarak görülürler [11]. Molekülün titreşimleri, gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki grupta toplanır. Gerilme titreşimi, bağ yapan en az iki atom arasında simetrik ve asimetrik gerilme olarak tanımlanır. Eğilme titreşimleri ise, aralarında bağ yapan en az üç atom arasında makaslama, sallanma, salınma ve burkulma olarak tanımlanır. Bu titreşim türleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Eğilme titreşimlerinin kuvvet sabitleri gerilme titreşimlerine göre daha küçüktür [12].





Şekil 3.1 Titreşim türleri

### 3.1 Kırmızı Altı Soğurma Spektrometrisi

Molekül kararlı enerji seviyesinden uyarılarak diğer enerji seviyelerine enerji alarak geçerse, bu duruma soğurma denir. Kırmızı altı ışınımdan, molekülü oluşturan atomların dönme ve titreşim hareketleri sorumlu olduğundan; atomların bu kararlı enerji seviyelerinden, uyarılmış enerji seviyelerine enerji alarak gerçekleştirdiği geçişler kırmızı altı soğurma spektrometri yöntemiyle incelenir.

Molekülü oluşturan atomların dönme ve titreşim enerjileri Denklem 3.2.6 ve 3.2.7'de görüldüğü gibi kuantumludur. Molekülün enerji soğurarak uyarılabilmesi kararlı hallerin enerjilerinin farkıyla belirlenir. Foton soğurmasının gerçekleşmesi için başka bir koşul ise, titreşim hareketi sırasında molekülde periyodik bir dipol momentini değişmesinin olması zorunluluğudur [12].

Moleküllerin titreşim ve dönme enerji durumları arasındaki geçişleri yukarıdaki koşullarda sağlayacak fotonlar elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesinde yer alırlar. Titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde yayınlanan fotonlar da elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesinde yer alırlar.

Elektronik geçişlerde olduğu gibi dönme ve titreşim geçişleri de seçim kuralına tabidir. Titreşimde  $\Delta v = \pm 1$  geçişlerine ana tonlar,  $\Delta v = \pm 2$  veya  $\Delta v = \pm 3$  gibi geçişlere ise üst tonlar denir. Bir fotonla iki ayrı titreşimi birden uyarılmasına birleşik ton veya bir titreşimin enerjisini artırırken diğerinin enerjisinin azaltılmasına fark tonu denir [12].

Molekülün titreşim durumunda dipol momentini değişirse uygun enerjili fotonlar gönderildiğinde molekül bu fotonları soğurur; molekülün bu titreşim durumu kırmızı altı aktif olarak isimlendirilir. Titreşim sırasında dipol momentini değişmiyorsa molekül uygun enerjili fotonlarla etkileşse bile, bu fotonları soğuramaz ve molekülün bu titreşiminin kırmızı altı aktif olmadığı söylenir [13, 14].

### 3.1.1 Kırmızı altı soğurması için dipol momentinin etkileşiminin klasik teorisi

Moleküle uygun enerjili fotonlar gönderildiğinde dipol momentinin etkileşiminin incelenmesi için dipol momentini  $M$  olarak tanımlarsa, Kartezyen koordinatlarda dipol momentinin  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  gibi çekirdek koordinatlarına bağlı üç bileşeni olur. Moleküle uygun enerjili fotonlar gönderildiğinde dipol momentini  $M$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşim yapabilir. Bunlardan  $M_x$  bileşeninin, klasik teoriye göre titreşim şartı aşağıda verilmiştir:

$$M_x = M_x^0 + \sum_k \left[ \left( \frac{\partial M_x}{\partial x_k} \right)_0 x_k + \left( \frac{\partial M_x}{\partial y_k} \right)_0 y_k + \left( \frac{\partial M_x}{\partial z_k} \right)_0 z_k \right] + \dots \quad (3.1.1.1)$$

Denklem 3.1.1.1'deki  $k$  indisi  $x_k$ ,  $y_k$ ,  $z_k$ 'lerin çekirdeğin koordinatlarına bağlı olduğunu gösterir. Kartezyen koordinatlarda, genel durumda  $M_x$  için  $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots$  yazılarak denklem 3.1.1.1 aşağıdaki şekilde yazılır:

$$M_x = M_x^0 + \sum_i \left( \frac{\partial M_x}{\partial \zeta_i} \right)_0 \zeta_i + \dots \quad (3.1.1.2)$$

Bu eşitlikler  $M_y$  ve  $M_z$  için de yazılabilir. Denklem 3.1.1.2'nin sağ tarafındaki  $\zeta_i$  aşağıdaki gibi verilir:

$$\zeta_i = \zeta_i^0 \cos(2\pi\nu_i t + \varphi_i) \quad (3.1.1.3)$$

Denklemdaki  $\nu_i$ , molekülün dipol momentinin  $M$ 'nin titreşim frekansı ve  $\varphi_i$  faz farkıdır. Denklem 3.1.1.2'de görüldüğü gibi molekülün titreşiminin kırmızı altı aktif olabilmesi için dipol momentinin  $\left( \frac{\partial M_x}{\partial \zeta_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial M_y}{\partial \zeta_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial M_z}{\partial \zeta_i} \right)_0$  bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir [15].

### 3.1.2. Kırmızı altı soğurması için dipol momentinin etkileşiminin kuantum mekaniksel teorisi

Kuantum mekaniğinde dipol momentinin ifadesi

$$\int \psi_n \psi_m^* M d\tau \quad (3.1.2.1)$$

ile verilir. Denklem 3.1.2.1'deki dipol momentinin  $M$ 'nin bileşenleri ise,

$$M_x = \sum e_i x_i, \quad M_y = \sum e_i y_i, \quad M_z = \sum e_i z_i$$

şeklinde yazılır. Bu eşitliklerdeki  $e_i$ , parçacığın  $x_i, y_i, z_i$  koordinatlarındaki yükünü temsil etmektedir. Denklem 3.1.2.1'deki  $n$  ve  $m$  durumlarındaki öz fonksiyonlar

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n e^{2\pi i(E_n/h)t} \\ \psi_m &= \psi_m e^{2\pi i(E_m/h)t} \end{aligned} \quad (3.1.2.2)$$

$$\psi_m^* = \psi_m^* e^{-2\pi i(E_m/h)t}$$

şeklinde yazılır. Dipol momentinin  $n, m$  geçişleri

$$[M]^{nm} = \int \psi_n \psi_m^* M d\tau \quad (3.1.2.3)$$

şeklinde yazılır. Molekülün  $\nu'$  ve  $\nu''$  gibi iki titreşim seviyesi arasında geçişinde dipol fotonu yayınlanır.  $\nu'$  ve  $\nu''$  titreşim kuantum sayıları şeklinde sırasıyla  $\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots$  ve  $\nu''_1, \nu''_2, \nu''_3, \dots$  gösterilirler. Molekülün öz fonksiyonu

$$\Psi = \psi_e \psi_\nu \psi_r \quad (3.1.2.4)$$

şeklinde yazılır. Denklem 3.1.2.4'ün sağ tarafındaki terimler sırasıyla elektronik, titreşim ve dönme öz fonksiyonlarıdır. Molekülün dipol momentinin titreşim geçişleri (titreşim kuantum sayıları şeklinde),

$$[M]^{v'v''} = \int \psi_{v'} \psi_{v''}^* M d\tau \quad (3.1.2.5)$$

verilir. Denklem 3.1.2.5'teki  $\psi_{v'}$  ve  $\psi_{v''}$  kararlı durumların titreşim öz fonksiyonlarıdır. Denklem 3.1.2.5'ten de görüldüğü gibi molekülün dipol momentinin titreşim geçişinin olabilmesi için  $\psi_{v'}$  ve  $\psi_{v''}$  kararlı durum titreşim öz fonksiyonlarının birbirlerinden farklı olması gerekir. Diğer bir deyişle etkileşimin olabilmesi için titreşim dipol momentinin geçişinin sıfırdan farklı bir değer alma zorunluluğu bulunmaktadır [15].

### 3.2 Moleküllerin Titreşim ve Dönme Hareketi

Molekülün titreşim ve dönme enerjileri, çekirdek için yazılmış olan zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminde yararlanılarak bulunur. İki atomlu bir molekül için Denklem 2.1.4  $\Psi_{n,v}(\xi) = \Psi_{n,v}(x_1, y_2, z_1, x_2, y_2, z_2) = \Psi_{n,v}$  yazılarak yeniden düzenlediğinde,

$$\frac{1}{M_1} \nabla_1^2 \Psi_{n,v} + \frac{1}{M_2} \nabla_2^2 \Psi_{n,v} + \frac{2}{\hbar^2} \{E_{n,v} - U_n(r)\} \Psi_{n,v} = 0 \quad (3.2.1)$$

şeklinde yazılır.  $M_1$  ve  $M_2$  çekirdeklerin kütleleridir. Çekirdek kütleleri yerine indirgenmiş kütle ( $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ ) kullanılır. Dalga fonksiyonu küresel

koordinatlarda  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  şeklinde Denklem 3.2.1'de yerine yazıldığında ve  $\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2}$

küresel koordinatlarındaki açılım ifadesi kullanıldığında, denklem radyal,  $\theta$  ve  $\phi$

açılarına bağlı olmak üzere üç sıradan diferansiyel denkleme dönüşür.  $\phi$ 'ye bağlı kısmı ikinci dereceden bir diferansiyel denklem olup çözümü,

$$\Phi(\phi) = e^{\pm im\phi} \quad (3.2.2)$$

olarak bulunur.  $m$  bir sabit olup tam sayı değerleri alır.  $\theta$ 'ya bağlı denklemde gerekli düzenlemeler yapıldığında,  $m = 0$  seçilirse Legendre denklemleri;  $m \neq 0$  seçildiğinde ise yardımcı Legendre denklemi elde edilir. Bizim aradığımız  $m \neq 0$  olan çözümlerdir. Her ikisi de tam ve dik olan  $\Phi(\phi)$  seti ile  $P_K^m(\theta)$  yardımcı Legendre setlerini birleştirerek küresel harmonikleri elde ederiz [16]. Bunlar;

$$Y_K^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2K+1)(K-|m|)!}{4\pi(K+|m|)!}} e^{im\phi} P_K^m(\cos\theta) \quad (3.2.3)$$

şeklinde yazılırlar. Küresel harmoniklerin sağladığı diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir:

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] Y_K^m(\theta, \phi) = -K(K+1)Y_K^m(\theta, \phi) \quad (3.2.4)$$

Denklem 3.2.4'ün sol tarafındaki köşeli parantez içindeki ifadeyi  $\hbar$  ile çarptığımızda açısal momentum operatörünün karesi elde edilir [16, 17]. Bu denklemlerde  $K=0,1,2, \dots$   $m = -K, -K+1, \dots, K-1, K$  olarak verilir ve  $\Delta K = \pm 1$  ve  $\Delta m = 0$  veya  $\pm 1$  dir. Denklem 3.2.4 ile bulduğumuz sonucu radyal denklemle birleştirip düzenlediğimizde,

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \left[ -\frac{K(K+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \{W - U(r)\} \right] S = 0 \quad (3.2.5)$$

elde ederiz. Radyal denklemde  $R(r) = \frac{1}{r} S(r)$  dönüşümü yapılmıştır.

Çözümünü aradığımız iki atomlu bir molekülün denge değeri etrafında periyodik hareket yapıyor olması, bize Denklem 3.2.5'te verilen  $U(r)$  potansiyel enerjisi için Hooke potansiyeline benzer bir yaklaşımda bulunabileceğimizi gösterir. Potansiyelin  $U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$  klasik benzerini denklem 3.2.5'te yerine yazarak bulunan çözüm aşağıdaki gibidir:

$$E_{v,K} = \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + K(K+1) \frac{\hbar^2}{2I_e} - \frac{K^2(K+1)^2 \hbar^4}{4\pi^2 \omega_e^2 I_e^3} \quad (3.2.6)$$

Denklem 3.2.6  $\rho = r - r_e$  tanımlaması yapılmıştır. Ayrıca Denklem 2.3.6'da,

$$\frac{1}{(r_e + \rho)^2} = \frac{1}{r_e^2} \left( 1 - 2\frac{\rho}{r_e} + 3\frac{\rho^2}{r_e^2} - \dots \right) \quad (3.2.6.a)$$

seri açılımının ilk üç terimi alınmıştır.  $I_e = \mu r_e^2$  eylemsizlik momenti,  $B = \frac{\hbar^2}{2I_e}$

molekülün dönme sabiti ve  $\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  titreşicinin doğal frekansdır. Buradaki

K'lar dönme kuantum sayısıdır.

Denklem 3.2.6'den daha iyi bir yaklaşım ise, Denklem 3.2.5'teki potansiyel enerji ifadesi  $U(r)$  yerine, P. M. Morse tarafından önerilen  $U(r) = D \left\{ 1 - e^{-a(r-r_e)} \right\}^2$  fonksiyonu yazılarak bulunur ve aşağıdaki gibi verilir (Bu deneysel bir fonksiyondur):

$$\begin{aligned} \frac{E_{K,v}}{\hbar c} &= \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + K(K+1)B_e + D_e K^2 (K+1)^2 - \\ &\alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) K(K+1) \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Denklem 3.2.7'de

$$\tilde{\nu}_e = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{\frac{2D}{\mu}}$$

$$x_e = \frac{\hbar\pi\tilde{\nu}_e c}{2D}$$

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi I_e c}$$

$$D_e = -\frac{\hbar^3}{16\pi^3 \mu^3 \tilde{\nu}_e^2 c^3 r_e^6}$$

$$\alpha_e = \frac{3\hbar^2 \tilde{\nu}_e}{4\mu r_e^2 D} \left( \frac{1}{ar_e} - \frac{1}{a^2 r_e^2} \right)$$

şeklinde verilirler [3] ve bu sabit değerler iki atomlu kararlı sekiz molekül için Tablo 3.2.1'de sayısal olarak ifade edilmişlerdir [18]. Denklem 3.2.6 ve denklem 3.2.7'den sistemin dönme ve titreşim enerjilerinin kuantumlu olduğu görülmektedir.  $\Delta K = +2, +1, 0, -1, -2$  geçişlerine sırasıyla S, R, Q, P ve O geçişleri denir [19].  $\nu : 0 \rightarrow 1$  geçişine temel geçiş ve  $\nu : 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$  geçişlerine ise üst ton geçişleri denir [20].



Tablo 3.2.1 Kararlı sekiz molekül için Titreşim ve dönme sabitleri

	$\tilde{\nu}_e, \text{cm}^{-1}$	$x_e \tilde{\nu}_e, \text{cm}^{-1}$	$B_e, \text{cm}^{-1}$	$\alpha_e, \text{cm}^{-1}$	$R_e, \text{Å}$	$D_0, \text{eV}$
$C_2^{12}$	1641.35	11.67	1.6326	0.01683	1.3117	3.6
$C^{12}O^{16}$	2170.21	13.46	1.9313	0.01896	1.1281	10.96
$H_2^1$	4395.20	117.9	60.80	2.993	0.7416	4.476
$H^1Cl^{35}$	2989.74	52.05	10.59	0.3019	1.2746	4.430
$I_2^{127}$	214.57	0.6127	0.03735	0.000117	2.6666	1.5417
$N_2^{14}$	2359.61	14.456	1.998	0.01731	1.094	7.373
$O_2^{16}$	1580.36	12.073	1.4456	0.01579	1.20739	5.080
$O^{16}H^1$	3735.21	82.81	18.871	0.714	0.9706	4.35

## BÖLÜM 4. ABA (Mg) MOLEKÜLÜNÜN B3LYP/6 – 311G VE B3LYP/STO –3G\* TEMEL SETLERİ İLE İNCELENMESİ

### 4.1 Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Bir molekülün enerjisi, Denklem 2.1'in çözümlerinden elde edilebilir. Ancak verilen bu denklemin  $H_2$  gibi birkaç molekül dışında çözümlerinin oldukça zor olması nedeniyle bazı yaklaşımlar yapılabileceği hususu daha önce belirtilmişti. Çekirdeği hareketsiz maddi parçacık olarak kabul ettiğimizde, Born–Oppenheimer yaklaşımı ile molekülün hareketi iki ayrı kısımda incelenir. Elektronik dalga denklemi olarak bilinen denklem 2.1.3'ün çözümlerinden elde edilen elektronik enerjinin kapalı formu aşağıdaki gibidir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.1.1)$$

Burada  $E^T$ , elektronların kinetik enerjisi,  $E^V$ , çekirdek elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb potansiyelidir.  $E^J$ , elektron–elektron itme terimi,  $E^{XC}$  ise, değiş tokuş ve korelasyon terimi olan elektron–elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmıdır. Denklem 4.1.1'in sağ tarafındaki kinetik enerji terimi; 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından formüle edilerek aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.1.2)$$

Denklem 4.1.1'deki çekirdek–elektron arasındaki Coulomb etkileşim terimi  $E^V$  aşağıdaki biçimde formüle edilir:

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (4.1.3)$$

Denklem 4.1.3'teki  $a$ , çekirdekler üzerinden toplam alınmasını göstermektedir ve  $\rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğunu gösterir.

$E^J$  için bir elektronun diğerinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak, bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi aşağıdaki biçimde formüle edilir:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.1.4)$$

Hohenberg ve Kohn tarafından da ifade edildiği üzere,  $E^{xc}$  terimi, elektron yoğunluğuna bağlılığın spin yoğunluklarının gradientleri şeklinde verilebileceği gösterilmiştir:

$$E^{xc}(\rho) = \int f \left\{ \rho_\alpha(\vec{r}) \cdot \rho_\beta(\vec{r}) \cdot \nabla \rho_\alpha(\vec{r}) \cdot \nabla \rho_\beta(\vec{r}) \right\} d^3\vec{r} \quad (4.1.5)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E^{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (4.1.5.a)$$

Denklem 4.1.5'te  $\rho_\alpha$ ,  $\alpha$  spin yoğunluğunu,  $\rho_\beta$ ,  $\beta$  spin yoğunluğunu ve  $\rho \equiv \rho_\alpha + \rho_\beta$  toplam elektron yoğunluğunu göstermektedir.  $E^{xc}(\rho)$ 'yu genellikle iki kısma ayırabiliriz: aynı spin etkileşmelerine karşılık gelen değiş tokuş ve karışık spin etkileşmelerine karşılık gelen korelasyon enerjileri:

$$E^{xc}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (4.1.6)$$

$$E^X(\rho) = E_\alpha^X(\rho_\alpha) + E_\beta^X(\rho_\beta) \quad (4.1.6.a)$$

$$E^C(\rho) = E_{\alpha\alpha}^C(\rho_\alpha) + E_{\beta\beta}^C(\rho_\beta) + E_{\alpha\beta}^C(\rho_\alpha, \rho_\beta) \quad (4.1.6.b)$$

Denklem 4.1.6'nın sağ tarafındaki terimlerin açık ifadeleri denklem 4.1.6.'da ve 4.1.6.b'de verilmiştir. Denklem 4.1.6'nın sağ tarafındaki ilk terim 1988 yılında Becke tarafından formüle edilerek, Denklem 4.1.7'deki gibi verilmiştir:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (4.1.7)$$

Denklem 4.1.7'deki  $E_{LDA}^X$  Dirac değiş tokuş enerjisi olup,

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} d^3\vec{r} \text{ dir.}$$

Denklem 4.1.6'nın sağ tarafındaki ikinci terim, 1988'de Lee-Yang-Parr tarafından verilen ve 1989'da Miehlich ve arkadaşlarınca sadeleştirilmiş şekli Denklem 4.1.8'de verildiği gibidir:

$$\begin{aligned} E_{LYP}^C = & -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \right. \right. \\ & \left. \left. \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\} \quad (4.1.8) \end{aligned}$$

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

$a = 0,049$ ,  $b = 0,132$ ,  $c = 0,253$ ,  $g = 0,349$  ile verilen sabitlerdir [20, 21].

## 4. 2 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması, ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (melez) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonlaşma enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [20].

Becke, değiş tokuş ve korelasyon enerjisi için, HF ve DFT ile oluşturulan değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinin birleşiminden oluşan karma bir model önermiştir:

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (4.2.1)$$

Burada  $c$ 'ler sabit değerlerdir. Becke'nin önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik karma metodu B3LYP için değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (4.2.2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_X$ , ve  $c_C$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler, olup değerleri sırası ile 0,20, 0,72 ve 0,81'dir [21]. Bir molekülün toplam elektronik enerjisi ise

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.2.3)$$

şeklinde verilir [20].

### 4.3 Geometrik Optimumlaştırma

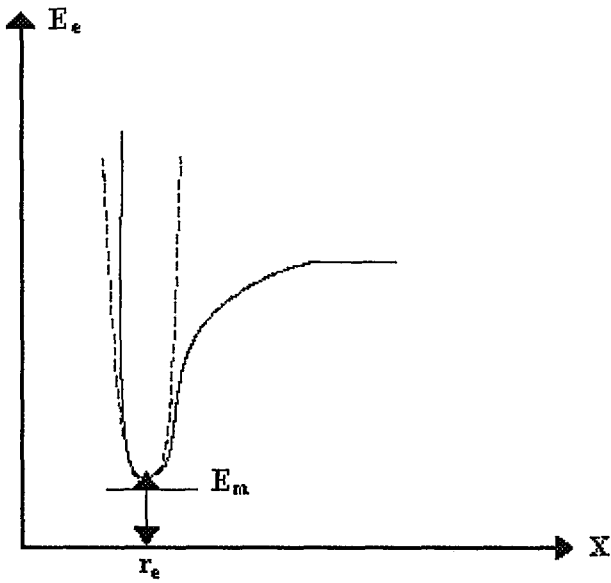
Moleküler geometri optimumlaştırması,  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir [20]. Bu noktalar enerjinin gradiyentinden bulunur. Potansiyelin harmonik kısmı için Hooke yasası

$$E - E_m = \frac{1}{2}k(x - x_m)^2 \quad (4.3.1)$$

şeklinde yazılır. Denklem 4.3.1'de  $k$  kuvvet sabitidir. Gradyentin sıfır olduğu noktalar bize fonksiyonun ekstremum noktalarını verdiğinden, Denklem 4.3.1 ile verilen enerjinin gradiyentini sıfıra eşitlersek enerji için bir minimum değer elde edilir. Denklem 4.3.1'in atomik koordinatlara göre ikinci türevinden ise kuvvet sabiti bulunur. Bu durum molekül için Hessian matrisi şeklinde aşağıdaki gibi verilir ve buna kuvvet metodu denir.

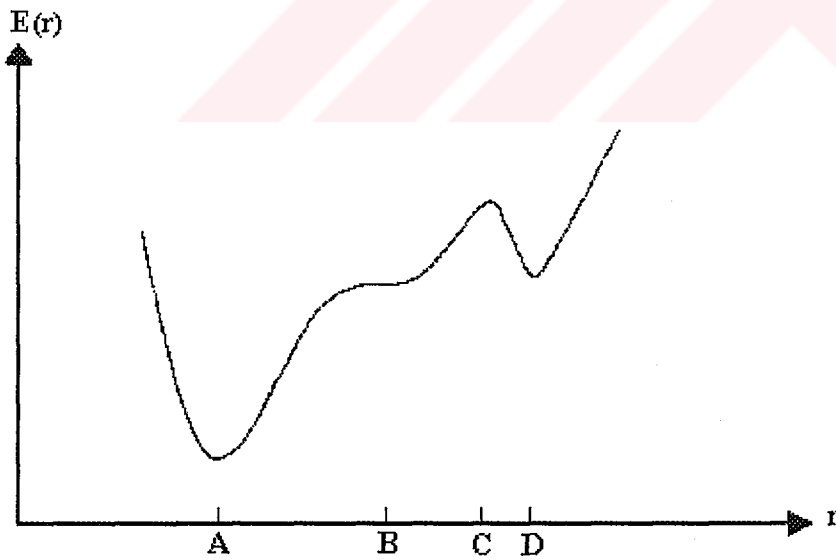
$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ & k_{22} & \dots & k_{2n} \\ & & \ddots & \\ & & & k_{nn} \end{vmatrix}$$

Geometri optimumlaştırması için gradiyent optimumlaştırılır (veya kuvvet metodu optimize edilir). Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağımlılığına, potansiyel enerji yüzeyi denir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyi bilinirse, denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerji noktaları bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 4.3.1'deki gibidir. Burada minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $r_e$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.3.1; İki atomlu bir molekülde, elektronik enerjinin atomlar arasındaki mesafeye bağımlılığı

İkiden fazla atom içeren moleküllerin potansiyel enerji yüzeylerinde şekil 4.3.2'de verildiği gibi birçok maksimum ve minimumlar görülür.



Şekil 4.3.2 İki boyutta potansiyel enerji yüzeyleri

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumular sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere

karşılık gelir. Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır; bunun neticesinde de moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder.

#### 4.4 Temel Setler ve STO 3G

Temel set atomik yörüngesilerin matematiksel tanımıdır. Denklem 2.3.3 ile verilen LCAO MO'lardaki atomik yörüngesiler ( $\phi_\mu$ ) temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Temel fonksiyonları kutupsal koordinatlarda iki şekilde seçebiliriz:

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (4.4.1)$$

$$\phi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-1)}e^{-\zeta r^2} \quad (4.4.2)$$

Denklem 4.4.1 ve 4.4.2'deki N normalleştirme katsayısı,  $Y_{l,m}$  küresel harmonik fonksiyonlar, n baş kuantum sayısı, l açısal momentum kuantum sayısı ve m manyetik kuantum sayısıdır. Denklem 4.4.1 ile verilen temel fonksiyonlar Slater tipi yörüngesilerdir. Denklem 4.4.2 ile verilen temel fonksiyonlar Gaussian tipi yörüngesilerdir. Gaussian tipi yörüngesiler dik koordinatlarda aşağıdaki gibi verilirler:

$$\phi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (4.4.3)$$

Denklem 4.4.3'teki  $l_x, l_y, l_z$ 'ler;  $l_x + l_y + l_z = l$  şartı sağlandığında yörüngesiler p tipi yörüngesiler olarak adlandırılır. Gaussian fonksiyonu genel bir şekilde aşağıdaki gibi verilir:

$$g(\alpha,r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (4.4.4)$$



Denklem 4.4.4'teki c sabiti  $\alpha, l, m$  ve  $n$ 'lere bağlıdır. Sınırlandırılmamış üç s,  $p_x$  ve  $d_{xy}$  Gaussianları aşağıda verilmiştir:

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

$$g_y(\alpha, r) = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad (4.4.5)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right) xye^{-\alpha r^2}$$

Sınırlandırılmamış bu Gaussianlar, temel (ilkel) Gaussianlar olarak bilinir. Gaussianların sınırlandırılması ile temel fonksiyonlar aşağıdaki gibi verilir:

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (4.4.6)$$

Denklem 4.4.6 ile verilen temel fonksiyondaki  $d_{\mu p}$  sınırlı sayıda temel set sabitleridir. LCAO MO'ları temel fonksiyonlarda kullanılan Gaussian sınırlamaları ile birlikte aşağıdaki şekilde verilirler:

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (4.4.7)$$

LCAO yaklaşımı kullanılarak elde edilen MO, denklem 4.4.7'deki gibi yazıldığında, moleküller için hesaplamalara imkan vermektedir [21, 22].

Minimal temel gruplar her bir atom için gereken temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Minimal temel guruplardan biri de STO 3G temel setidir. N temel

Gaussianlar bakımından bir STO genişlemesi STO NG olarak gösterilir. Hesaplamalarımızda  $N=3$  seçimi yapılarak STO 3G temel seti kullanılacaktır. 3G, her temel fonksiyonda üç Gaussian temel setinin kullanıldığını gösterir. Bununla birlikte  $N>3$  seçimi ile de moleküler hesaplamalar yapılabilir. Mümkün olan en küçük temel set 3G seçimi ile yapılan STO 3G temel setidir. STO 3G temel seti Gaussian yörüngemeleri ile Slater yörüngemelerini birbirine yaklaştırır. Optimize üstler ( $\alpha$ ) ve temel Gaussianların katsayıları moleküler hesaplamalarda, kısıtlanmış Gaussian temel setlerini elde etmede kullanılır. Kısıtlanmış Gaussianlar oluşturulurken en dağınık primitif (üstü en küçük değerinde olan) kısıtlanmamış bırakılır ve kalan temel setlerin her biri sadece bir kısıtlanmış temel setle gösterilir. Bu kısıtlanmış üç temel set ile STO 3G'ler oluşturulur. STO 3G temel setini diğer temel setlerden ayıran en önemli iki fark şunlardır: STO 3G optimum yapıyı minimum değil, geçiş yapısı olarak bulur. Diğer temel setlerde ise optimum yapıyı minimum olarak bulmaya çalışır. Bunun sonucu olarak STO 3G ile yapılan moleküler hesaplamadaki sonuçlar diğer temel setlerle moleküler için yapılan hesaplamadaki sonuçlara göre daha az kesinlik içerir. Bununla birlikte STO 3G ile yapılan hesaplamalar bazı moleküller için daha iyi sonuç vermektedirler [21, 23]

#### 4. 5 Yoğunluk Fonksiyonu Teorisinde Öz Uyumlu Alan Metodu (DFT SCF)

Elektronik enerji ve molekül yörüngemsi hesaplamalarında kullanılan yöntemlerden biri de, Koopman teoremlerinin geliştirilmiş şekli olan Kohn–Sham denklemdir. Bu denklemin genel şekli aşağıda verilmiştir:

$$h_{KS}\phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij}\phi_j \quad (4.5.1)$$

Denklem 4.5.1 öz uyumlu alan yaklaşımı yapılarak aşağıdaki gibi verilir:

$$h_{KS}\phi_i = \sum_i \varepsilon_i \phi_i \quad (4.5.2)$$

Denklem 4.5.2'nin açık bir şekilde yazılışı aşağıdaki gibidir:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ce}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right\} \phi_i = \sum_i \varepsilon_i \phi_i \quad (4.5.3)$$

Denklem 4.5.3'ün sol tarafındaki  $V_{ce}(r)$ , elektron çekirdek arasındaki Coulomb etkileşim terimi ve  $V_{xc}(r)$  ise DFT teorisindeki denklem 4.1.5.a ile verilen değiş tokuş ve korelasyon potansiyelidir. Denklem 4.5.2'deki Kohn–Sham operatörü Fock tipi bir matris olarak da gösterilebilir. Bu durum aşağıda gösterilmiştir:

$$\sum_v^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (4.5.4)$$

Denklem 4.5.4'teki Fock tipi matris olan  $F_{\mu\nu}$  aşağıdaki şekilde verilir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{xc} \quad (4.5.5)$$

Denklem 4.5.5'teki  $H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{xc}$  terimleri sırasıyla, elektron–çekirdek etkileşimi, Colulomb matrisi ve Kohn–Sham operatörünün değiş tokuş ve korelasyon kısmını temsil eder, denklem 4.5.3'ün sol tarafındaki  $V_{xc}(r)$  terimiyle özdeştir ve açık şekli aşağıda verilmiştir:

$$F_{\mu\nu}^{xc\alpha} = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \left( 2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \right\} d\vec{r} \quad (4.5.6)$$

Denklem 4.5.4 ve Denklem 4.5.3 ile verilen elektronik enerjiler, B3LYP ile verilen Denklem 4.2.3 elektronik enerji eşitliğiyle özdeştir [20, 22, 23].

(Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri) DFT modelinde SCF yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarla aşağıda belirtilen yolla bulunur:

- Yaklaşık bir moleküler yörüngesi (LCAO yöntemiyle) giriş değeri olarak tahmin edilir. Atomik yörüngesi olarak STO 3G\* ve 6 – 311G temel setleri kullanılmıştır.
- Elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler yörüngesinden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.
- DFT SCF yöntemi ile enerji ifadeleri hesaplanır.
- Hesaplanan  $C_{vi}$  'ler den  $\psi_i$  'ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda belirtilen yollardan bir başlangıç değeri hesaplanır ve bu sonuçlarla SCF hesaplamaları tekrar başlar. Hesaplamalarda elde edilen büyüklüklerin bir önceki değeri ile elde edilen son değer arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye indiğinde hesaplama işlemi durdurulur.

#### 4.6 SQM Metodu

Pulay tarafından formüle edilen kuvvet (veya gradiyent) metodu, çok atomlu moleküllerin kuvvet alanları, enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim sabitleri hesaplanabilir.

HF modeli ile yapılan hesaplamalar, kuvvet sabitleri ve frekanslarda sistematik %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için

hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir.

Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G\* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır [20]. SQM yönteminde, moleküler geometri doğal iç koordinatlarda elde edilir. Doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları ise bağ açılarını ve burulmaları dikkate alır. Doğal iç koordinatlar gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörleri belirlenmiştir. Dik koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir. Ölçekleme doğal koordinatlardaki kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına uygulanışı aşağıda verildiği gibidir:

$$F_{ij}^{SQM} = (s_i s_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (4.6.1)$$

Denklem 4.6.1'deki  $s_i, s_j$  sırasıyla  $i$ . ve  $j$ . Doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir [20].

Hesaplamalarda takip edilen yol, işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

- İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisi veri olarak girilir.
- Geometrik optimumlaştırmanın yapılması, hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimumlaştırması seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradiyent vektörü  $g$ 'yi verir.  $g$ 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.
- Molekülün titreşim frekansının hesaplanması, geometri optimumlaştırması ile elde edilen geometri verilerden, enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır.

İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımı yapılarak hesaplanır [20].

Geometrik optimumlaştırma ve titreşim frekanslarının hesaplanması Gaussian 98 paket programında B3LYP/STO - 3G\* ve B3LYP/6 - 311G temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



## BÖLÜM 5. SONUÇ ve TARTIŞMALAR

Kimyasal bileşiklerin özelliklerini belirlemede deneysel titreşim spektrumları önemlidir. Bilhassa, yeni sentezlenen bir maddenin yapısını belirlemede ve çalışmaya yön göstermesi bakımından kırmızı altı spektroskopisi çok önemlidir. Titreşim frekanslarının kuantum mekaniksel hesaplamaları, çeşitli titreşim modlarının işaretlenmesi ve spektrumlarının açıklanmasında yardımcı olur. Bununla birlikte harmonik potansiyellerin üstel olması, teorik olarak hesaplanan frekansların deneysel frekanslardan büyük çıkmasına neden olur. Teorik olarak hesaplanan frekansların deneysel frekanslardan büyük çıkmasının diğer bir nedeni de, temel setlerin tanımlanmasında elektron korelasyon etkisinin eksikliğidir [24].

Son zamanlarda magnezyumlu amino benzoik asitlerin titreşim özellikleri deneysel olarak kırmızı altı spektroskopisi ile çalışılmıştır [25]. ABA (Mg) (metal tuzlu amino benzoik asit,  $C_{14}H_{12}O_4N_2Mg$ ) ligand molekülünün literatürdeki çalışmalarda  $COO^-$  ve  $Mg^{+2}$  arasında bir iyonik bağ oluşturduğu ve iki amino grubunu içerdiği gösterilmiştir.

Bu çalışmada Gaussian 98 paket programından B3LYP/6 – 311G ve B3LYP/STO – 3G\* temel setleri kullanılarak ABA (Mg) molekülünün titreşim frekansları teorik olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar B3LYP/6 – 311G için 0,9800 ve B3LYP/STO – 3G\* için 0,9550 uyum faktörleri ile düzenlenmiştir [26].

Ligand–ligand etkileşmesi ve ligand–metal etkileşmesinden dolayı organik grupların çevresindeki elektronik yapı çok farklı olduğundan metal tuzları için literatürde uyum faktörleri bulunamadı [27]. ABA(Mg) molekülünün geometrik yapısı iki farklı temel setle hesaplanmıştır (B3LYP/6–311G ve B3LYP/STO–3G\* ).

ABA (Mg) molekülü 33 atom içerir ( $C_{14}H_{12}O_4N_2Mg$ ) ve  $C_{2v}$  nokta grubunda olduğu teorik olarak hesaplanmıştır. Bu molekülün  $3N - 6$  bağıntısına göre 93 tane titreşim modu vardır. ABA (Mg) molekülünün literatürde kırmızı altı ve Raman aktif bandları belirlenmiştir. ABA (Mg) molekülünün  $C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosu dikkate alınarak tanımlanan modların yönelimleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir [28].

$C_{2v}$	E	$C_{2v}(y)$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{xy}$ (düzlem içi)	66	0	66	0
$\Gamma_z$ (düzlem dışı)	33	-1	-33	1

ABA (Mg) molekülünün simetri türleri (düzlem içi veya düzlem dışı) yukarıdaki tablodan indirgenebilen gösterimleri kullanılarak bulabiliriz.

$$\alpha_i = \frac{1}{g} \sum n_R \cdot \chi(R) \cdot \chi_i(R) \quad (5.1)$$

Denklem 5.1 kullanıldığında dört çeşit simetri türü için ( $A_1, A_2, B_1, B_2$ ) 93 titreşim tanımlanır. Denklemde  $\alpha_i$ , i. Simetrideki noktaların sayısı;  $g$ , grubun derecesi;  $n_R$ , indirgenebilen gösterimde matrisin karakterine göre  $\chi(R)$  ve R simetri sayısıdır [28]. Denklem 5.1 ABA (Mg) için çözümlendiği zaman dağılım şöyledir:  $32A_1 (IR,R)+14A_2(R)+31B_1 (IR,R)+16 B_2 (IR)$  (IR= Kırmızı altı aktif, R= Raman aktif).

ABA (Mg) molekülünün hesaplanan geometrik parametreleri Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uygunluk göstermektedir [29, 30]. Molekülün X – ışınları ile analizi yapılmadığından sadece teorik olarak hesaplanan sonuçların geometrik yorumu yapılmıştır.

ABA (Mg) molekülünün B3LYP/6 – 311G temel seti ile elde edilen gösterimi şekil 5.1.a ve B3LYP/STO – 3G\* temel seti ile elde edilen gösterimi şekil 5.1.b ile



verilmiştir. Teorik çalışma ile elde edilen molekülün geometrik yapısında Mg'nin dört bağı bulunmaktadır. Fakat Mg'nin yalnız iki bağ yaptığı iyi bilinmektedir. Bu sonucun sadece molekülü oluşturan amino grupların mezomerik etkisinden ileri geldiği söylenebilir. Bu çalışma mezomerik etkiyi tanımlamada iyi bir örnektir. Bu nedenlerle molekülün şekil 5.1.a'da verilen gösteriminde, Mg'nin oluşturduğu dört bağdan yalnız ikisi gösterilmiştir. Molekülün geometrik parametrelerinin verildiği Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de ise molekülün tüm bağ ve açı parametreleri verilmiştir.

Tablo 5.1 ABA(Mg) molekülünün bağ uzunlukları (Å)

	STO - 3G*	6 - 311G
C(1) - C(2)	1,3946	1,3851
C(1) - C(6)	1,4310	1,4141
C(1) - H(7)	1,0972	1,0829
C(2) - C(3)	1,4296	1,4071
C(2) - H(8)	1,0999	1,0804
C(3) - C(4)	1,4329	1,4071
C(4) - C(5)	1,3945	1,3851
O(16) - Mg(17)	1,7841	2,0422
Mg(17) - O(18)	1,8737	2,0423
O(18) - C(30)	1,3625	1,3148
C(19) - C(20)	1,3986	1,3851
C(30) - O(33)	1,3620	1,3149
C(9) - O(16)	2,7800	1,3150
C(19) - C(24)	1,4196	1,4071
C(23) - C(24)	1,4194	1,4071
C(23) - H(29)	1,0998	1,0804
C(24) - C(30)	1,5011	1,4525
C(4) - H(10)	1,3310	1,0805
C(5) - C(6)	1,4302	1,4141
C(5) - H(11)	1,0979	1,0829
C(6) - N(12)	1,4228	1,3769
C(9) - O(15)	1,3146	1,3148
N(12) - H(13)	1,0455	1,0028
N(12) - H(14)	1,0455	1,0028
C(19) - H(25)	1,0998	1,0804
C(20) - C(21)	1,4269	1,4141
C(20) - H(26)	1,0975	1,0829
C(21) - C(22)	1,4269	1,4141
C(21) - N(27)	1,4329	1,3769
C(22) - C(23)	1,3985	1,3851
C(22) - H(28)	1,0975	1,0829
N(27) - H(31)	1,0477	1,0028
N(27) - H(32)	1,0477	1,0028
C(3) - C(9)	1,4815	1,4525

Tablo 5.2 ABA(Mg) molekülünün bağ açıları (°)

	<b>STO – 3G*</b>	<b>6 – 311G</b>
C(2) - C(1) - C(6)	119,9027	20,4761
C(2) - C(1) - H(7)	120,8805	20,0822
C(6) - C(1) - H(7)	119,2168	119,4417
C(1) - C(2) - C(3)	120,6785	120,7637
C(1) - C(2) - H(8)	120,1656	120,6666
C(3) - C(2) - H(8)	119,1555	118,5696
C(2) - C(3) - C(4)	119,2096	118,8627
C(2) - C(3) - C(9)	118,1570	120,5661
C(4) - C(3) - C(9)	122,6334	120,5711
C(3) - C(4) - C(5)	120,3087	120,7639
C(3) - C(4) - H(10)	115,1787	118,5729
C(5) - C(4) - H(10)	124,5121	120,6632
C(4) - C(5) - C(6)	120,2215	120,4761
C(4) - C(5) - H(11)	120,8195	120,0823
C(6) - C(5) - H(11)	118,9587	119,4416
C(1) - C(6) - C(5)	119,6788	118,6574
C(1) - C(6) - N(12)	120,0055	120,6712
C(5) - C(6) - N(12)	120,1916	120,6714
C(22) - C(23) - C(24)	120,4170	120,7637
C(22) - C(23) - H(29)	120,7992	120,6664
C(24) - C(23) - H(29)	118,7836	118,5700
C(19) - C(24) - C(23)	119,5966	118,8630
C(19) - C(24) - C(30)	120,1402	120,5689
C(24) - C(30) - O(33)	122,1640	121,9455
C(3) - C(9) - O(15)	120,4354	121,9529
C(6) - N(12) - H(13)	114,2279	121,1106
C(6) - N(12) - H(14)	114,3729	121,1110
H(13) - N(12) - H(14)	111,4923	117,7783
O(16) - Mg(17)-O(18)	137,1500	134,5688
Mg(17)-O(18) - C(30)	84,1890	88,8268
C(20) - C(19) - C(24)	120,4242	120,7635
C(20) - C(19) - H(25)	120,8286	120,6665
C(24) - C(19) - H(25)	118,7468	118,5700
C(19) - C(20) - C(21)	120,0633	120,4762
C(19) - C(20) - H(26)	120,5986	120,0828
C(21) - C(20) - H(26)	119,3380	119,4411
C(20) - C(21) - C(22)	119,4253	118,6577
C(20) - C(21) - N(27)	120,2202	120,6711
C(22) - C(21) - N(27)	120,1975	120,6712
C(21) - C(22) - C(23)	120,0733	120,4760
C(21) - C(22) - H(28)	119,3323	119,4413
C(23) - C(22) - H(28)	120,5942	120,0828
C(23) - C(24) - C(30)	120,2630	120,5681
C(21) - N(27) - H(31)	112,7107	121,1109
C(21) - N(27) - H(32)	112,7164	121,1107
H(31) - N(27) - H(32)	109,9478	117,7784
O(18) - C(30) - C(24)	122,1760	121,9517

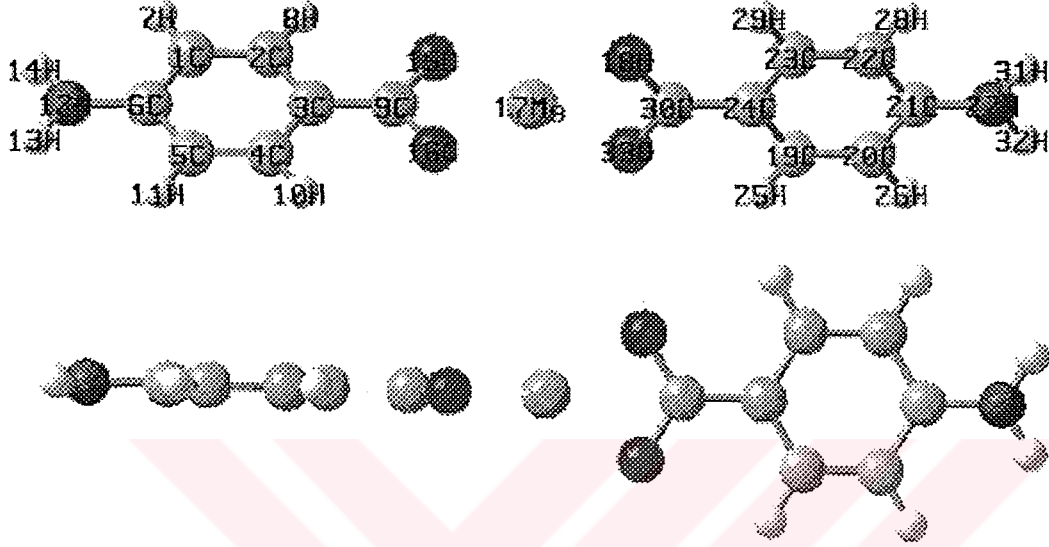
Tablo 5.2 ABA(Mg) molekülünün dihedral bağ açıları (°)

	STO – 3G*	6 – 311G
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	0,0428	-0,0001
C(6) - C(1) - C(2) - H(8)	179,8303	-180,0000
H(7) - C(1) - C(2) - C(3)	-179,8870	179,9983
H(7) - C(1) - C(2) - H(8)	-0,0990	-0,0016
C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	0,0288	-0,0007
C(2) - C(1) - C(6) - N(12)	175,9882	179,9994
H(7) - C(1) - C(6) - C(5)	179,9594	-179,9990
H(7) - C(1) - C(6) - N(12)	-4,0813	0,0009
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-0,0592	0,0022
C(1) - C(2) - C(3) - C(9)	179,8903	-179,9970
H(8) - C(2) - C(3) - C(4)	-179,8490	-179,9980
H(8) - C(2) - C(3) - C(9)	0,1007	0,0026
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	0,0030	-0,0035
C(2) - C(3) - C(4) - H(10)	179,7804	-179,9930
C(9) - C(3) - C(4) - C(5)	-179,9440	179,9960
C(9) - C(3) - C(4) - H(10)	-0,1668	0,0061
C(2) - C(3) - C(9) - O(15)	-179,6290	0,0023
C(4) - C(3) - C(9) - O(15)	0,3191	-179,9970
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	0,0684	0,0027
C(3) - C(4) - C(5) - H(11)	179,8999	-179,9960
H(10) - C(4) - C(5) - C(6)	-179,6870	179,9924
H(10) - C(4) - C(5) - H(11)	0,1444	-0,0067
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	-0,0848	-0,0005
N(27) - C(21) - C(22) - C(23)	175,6233	-179,9980
N(27) - C(21) - C(22) - H(28)	-4,4980	0,0008
C(20) - C(21) - N(27) - H(31)	-154,8550	-179,9980
C(20) - C(21) - N(27) - H(32)	-29,6747	0,0538
C(22) - C(21) - N(27) - H(31)	29,7242	-0,0001
C(22) - C(21) - N(27) - H(32)	154,9049	-179,9480
C(21) - C(22) - C(23) - C(24)	-0,0382	-0,0045
C(21) - C(22) - C(23) - H(29)	179,7612	179,9978
C(19) - C(24) - C(30) - O(33)	-0,0290	-0,0232
C(4) - C(5) - C(6) - N(12)	-176,0370	179,9994
H(11) - C(5) - C(6) - C(1)	-179,9200	179,9985
H(11) - C(5) - C(6) - N(12)	4,1288	-0,0016
C(1) - C(6) - N(12) - H(13)	157,5246	179,9686
C(1) - C(6) - N(12) - H(14)	27,3630	-0,0252
C(5) - C(6) - N(12) - H(13)	-26,5370	-0,0313
C(5) - C(6) - N(12) - H(14)	-156,6990	179,9749
O(16) - Mg(17) - O(18) - C(30)	148,8067	130,0229
Mg(17) - O(18) - C(30) - C(24)	-178,4690	179,9885
C(24) - C(19) - C(20) - C(21)	0,0402	-0,0042
C(24) - C(19) - C(20) - H(26)	179,9095	179,9977
H(25) - C(19) - C(20) - C(21)	-179,7610	179,9973
H(25) - C(19) - C(20) - H(26)	0,1080	-0,0009

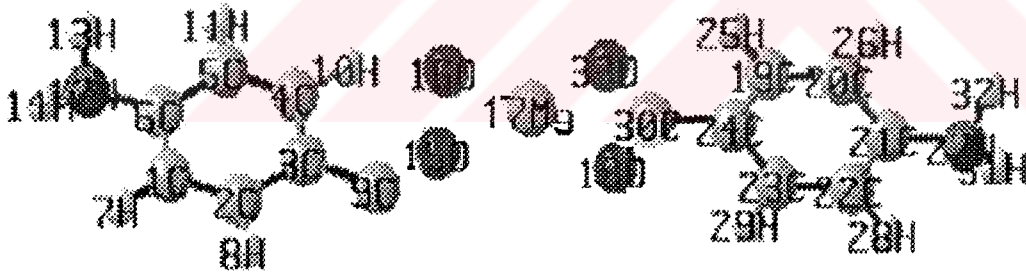
( Devamı var )

Tablo 5.2 ABA(Mg) molekülünün dihedral bağ açıları (°)

	<b>STO – 3G*</b>	<b>6 – 311G</b>
C(20) - C(19) - C(24) - C(23)	0,0890	-0,0002
C(20) - C(19) - C(24) - C(30)	-179,7270	179,9987
H(25) - C(19) - C(24) - C(23)	179,8946	179,9984
H(25) - C(19) - C(24) - C(30)	0,0790	-0,0027
C(19) - C(20) - C(21) - C(22)	-0,1675	0,0042
C(19) - C(20) - C(21) - N(27)	-175,6230	-179,9977
H(26) - C(20) - C(21) - C(22)	179,9616	-179,9977
H(26) - C(20) - C(21) - N(27)	4,5059	0,0005
C(20) - C(21) - C(22) - C(23)	0,1666	0,0001
C(20) - C(21) - C(22) - H(28)	-179,9550	179,9989
H(28) - C(22) - C(23) - C(24)	-179,9150	179,9967
H(28) - C(22) - C(23) - H(29)	-0,1159	-0,0010
C(22) - C(23) - C(24) - C(19)	-0,0900	0,0046
C(22) - C(23) - C(24) - C(30)	179,7254	-179,9940
H(29) - C(23) - C(24) - C(19)	-179,8930	-179,9980
H(29) - C(23) - C(24) - C(30)	-0,0780	0,0034
C(19) - C(24) - C(30) - O(18)	179,8048	179,9774
C(23) - C(24) - C(30) - O(18)	-0,0096	-0,0237
C(23) - C(24) - C(30) - O(33)	-179,8400	179,9757



Şekil 5.1.a ABA (Mg) molekülünün gösterimi .



Şekil 5.1.b ABA (Mg) molekülünün gösterimi

ABA (Mg) molekülünün hesaplanan titreşim frekansları, Atalay, Okur ve Demir'in elde ettiği deneysel frekanslarla karşılaştırma yapabilmek amacıyla tablo 5.3'de verilmiştir. Bu molekülün deneysel spektrumu Şekil 5.2'de verilmiştir. Deneysel spektrum [25]'ten alınmıştır. Bu molekül için teorik olarak, B3LYP/6 – 311G ile elde edilen spektrum Şekil 5.3'te ve B3LYP/STO – 3G\* ile elde edilen spektrum ise Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 ile verilen spektrumlar uyum faktörü ile çarpılarak düzenlenmemiştir (B3LYP/6 – 311G için 0,9800 ve B3LYP/STO – 3G\* için 0,9550). Deneysel spektrum ve B3LYP/6 – 311G ile elde edilen spektrumun karşılaştırılması Şekil 5.5'te verilmiştir.

Hesaplanan ve deneysel olarak bulunmuş titreşimleri dikkatlice karşılaştırılmışlardır [25]. Bu çalışmada molekülün simetrisinden dolayı aynı titreşim modlarının biri seçilmiştir (seçim aynı  $\text{cm}^{-1}$ 'deki modlar arasından yapılmıştır). Bu nedenle bu çalışmada 32 titreşim modu dikkate alınmıştır. Ölçülen ve hesaplanan frekansların sapmalarına göre, DFT metodu genelde titreşim frekans hesaplamalarında daha az kullanılır [31]. Bu nedenle bu çalışmada, B3LYP/6 – 311G ve B3LYP/STO – 3G\* temel setleri kullanılmıştır [26]. B3LYP/6 – 311G ve B3LYP/STO – 3G\* temel setleri ile hesaplanan titreşim frekansları deneysel titreşim frekansları ile daha iyi uyum göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen teorik sonuçların, literatürdeki deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması neticesinde, her iki sonucunda uyumlu olduğu tablo 5.3'te görülmektedir. Basit bir temel set olan STO – 3G\* ile elde edilen sonuçlar bile deneysel sonuçlarla iyi uyum sağlamaktadır. 6 – 311G temel seti STO – 3G\*'ye göre daha iyi bir kuantum mekaniksel yaklaşıma sahip olduğu için bu setle elde edilen frekanslar deneysel frekanslarla daha iyi uyum gösterir. Bununla birlikte IR aktif modları STO – 3G\* ve 6 – 311G temel setleri ile elde ettiğimiz frekanslar  $3000 \text{ cm}^{-1}$ 'in üstündeki değerlerde deneysel değerlerle aralarındaki fark  $3000 \text{ cm}^{-1}$ 'in altındaki değerlerdeki farktan daha büyüktür. Deneysel titreşim frekansları; literatürde Atalay, Okur ve Demir tarafından [25]  $767 \text{ cm}^{-1}$ 'e kadar verilmiştir; fakat, teorik olarak B3LYP/6 – 311G, B3LYP/STO – 3G\*

temel setleri ile MgO'nin simetrik ve asimetric gerilmeleri hesaplanarak 767  $\text{cm}^{-1}$ 'den daha düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında bu çalışmada elde edilen teorik sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu söylenbilir [25].



Tablo 5.3 ABA (Mg) molekülünün B3LYP/6 – 311G ve B3LYP/STO – 3G\* temel sertleri ile hesaplanan titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

İşaretleme <sup>a</sup>	Deny. <sup>b</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	6-311 G ( $\text{cm}^{-1}$ )	STO-3G* ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_a$ (NH <sub>2</sub> )	3492 vs	3644	3652
$\nu_s$ (NH <sub>2</sub> )	3390 s	3466	3472
$\nu_s$ (r(CH))	2966 s	3088	3093
$\nu_a$ (r(CH))	2910 s	2932	2934
$\nu_a$ (CO)	1666 vs	1673	1678
$\nu_s$ (CC)	1610 s	1618	1624
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1596 vs	1461	1482
$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	1567 w	1424	1396
$\delta$ (CN)	1434 vs	1412	1381
$\delta$ (NCO)	-	1376	1356
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1337 w	1343	1345
$\gamma$ (NH <sub>2</sub> )	1284 vs	1280	1288
$\beta$ (r(CH))	1167 vs	1170	1175
$\delta$ (r(CH))	1128 w	1133	1138
$\delta$ (NH <sub>2</sub> )	1073 w	1068	1077
$\gamma$ (r(CH))	955 vs	959	961
$\beta$ (CO <sub>2</sub> )	838 s	837	810
$\gamma$ (r(CC))	767 s	768	763
$\gamma$ (CO)	-	760	722
$\delta$ (r(CC))	-	654	637
$\nu_a$ (MgO)	-	572	567
$\delta$ (CO)	-	526	532
$\nu_s$ (MgO)	-	420	433
$\gamma$ (NH <sub>2</sub> )	-	417	426
$\tau$ (NH <sub>2</sub> )	-	395	373
$\delta$ (C-NH <sub>2</sub> )	-	394	365
$\beta$ (MgO)	-	325	336
$\delta$ (MgO)	-	320	300
$\gamma$ (r(CC))	-	297	262
$\gamma$ (MgO)	-	186	216
$\tau$ (MgO)	-	111	101
$\tau_r$ (MgO)	-	37	28

<sup>a</sup> [32], [33], [34], [35] numaralı kaynaklardan alınmıştır.

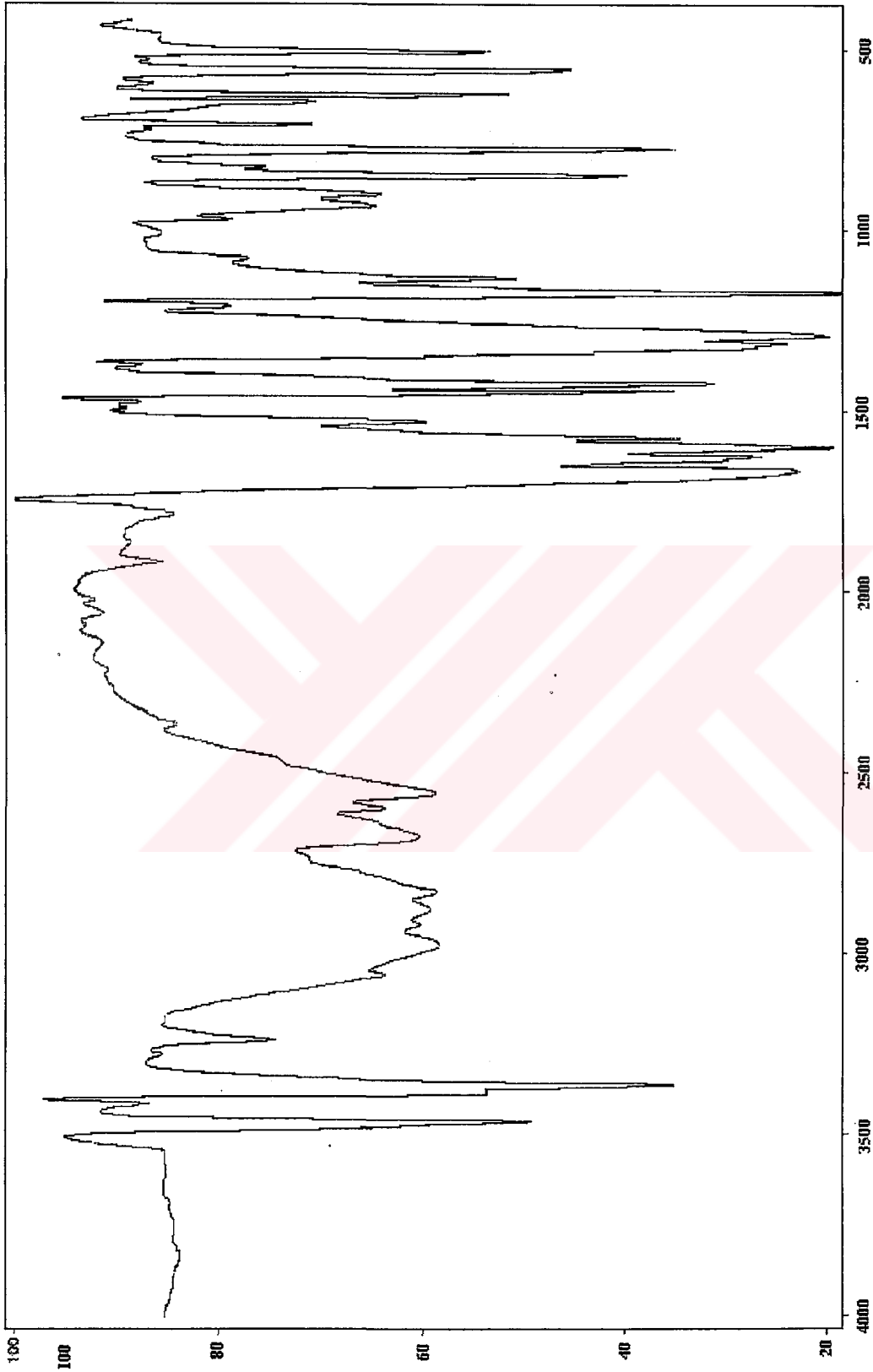
<sup>b</sup> [25] numaralı kaynaktan alınmıştır

Şiddet; vs: çok kuvvetli, s: kuvvetli, w: zayıf

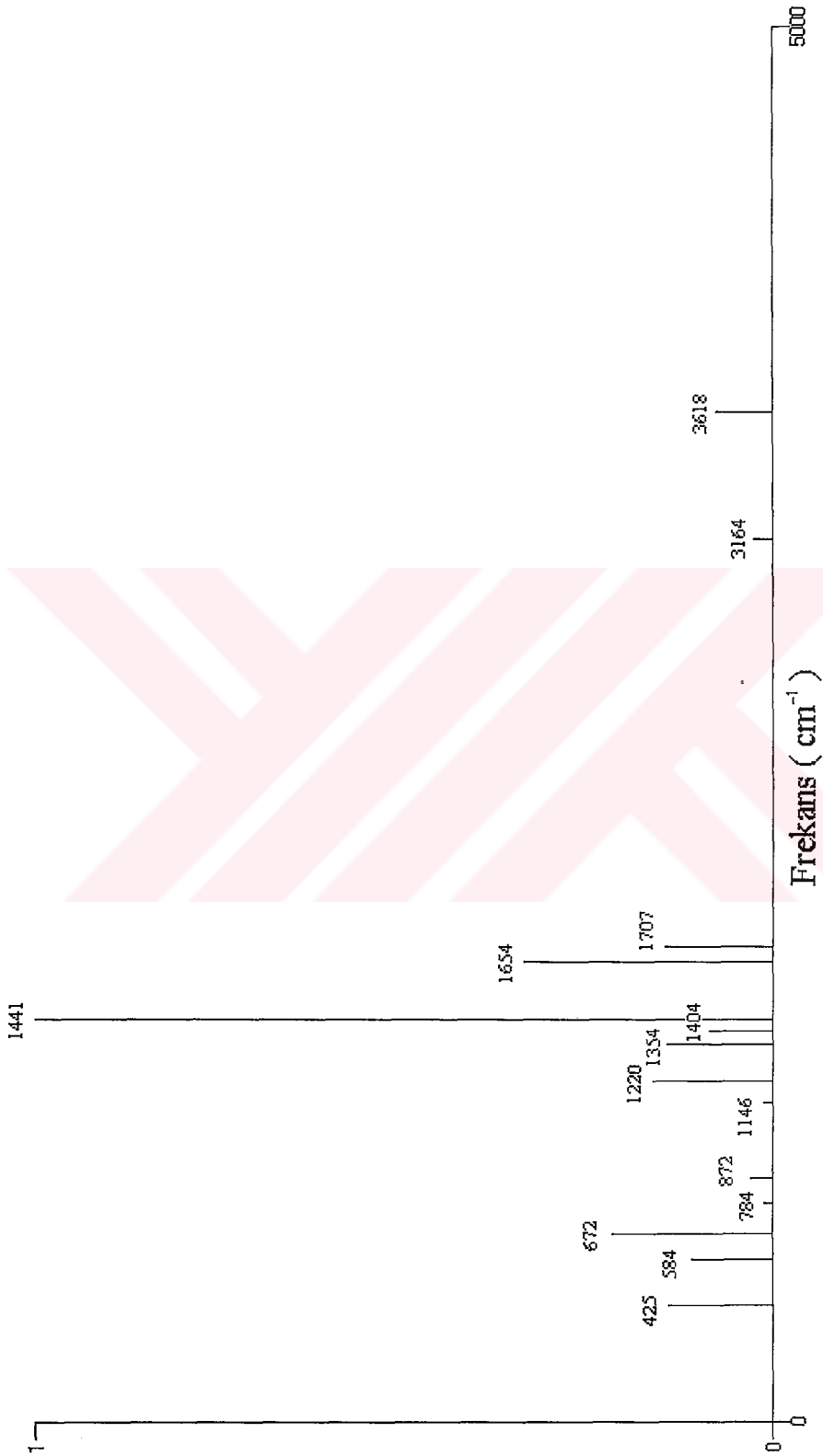
$\nu_a$ , asimetric gerilme;  $\nu_s$ , simetric gerilme;  $\beta$ , düzlem içi bükülme;

$\gamma$ , düzlem dışı bükülme;  $\tau$ , burulma; r, halka titreşimi;  $\delta$ , açı bükülmesi

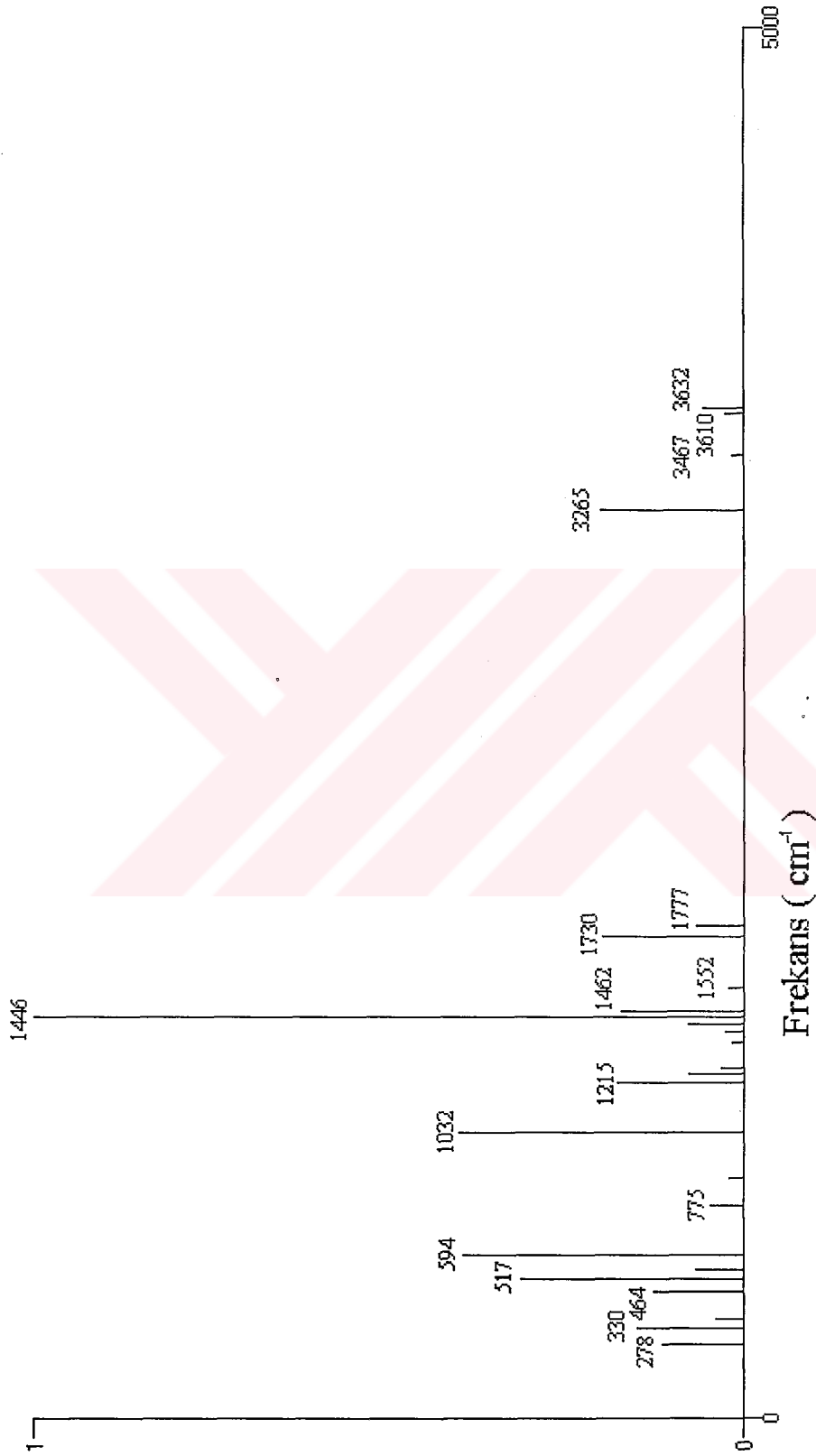




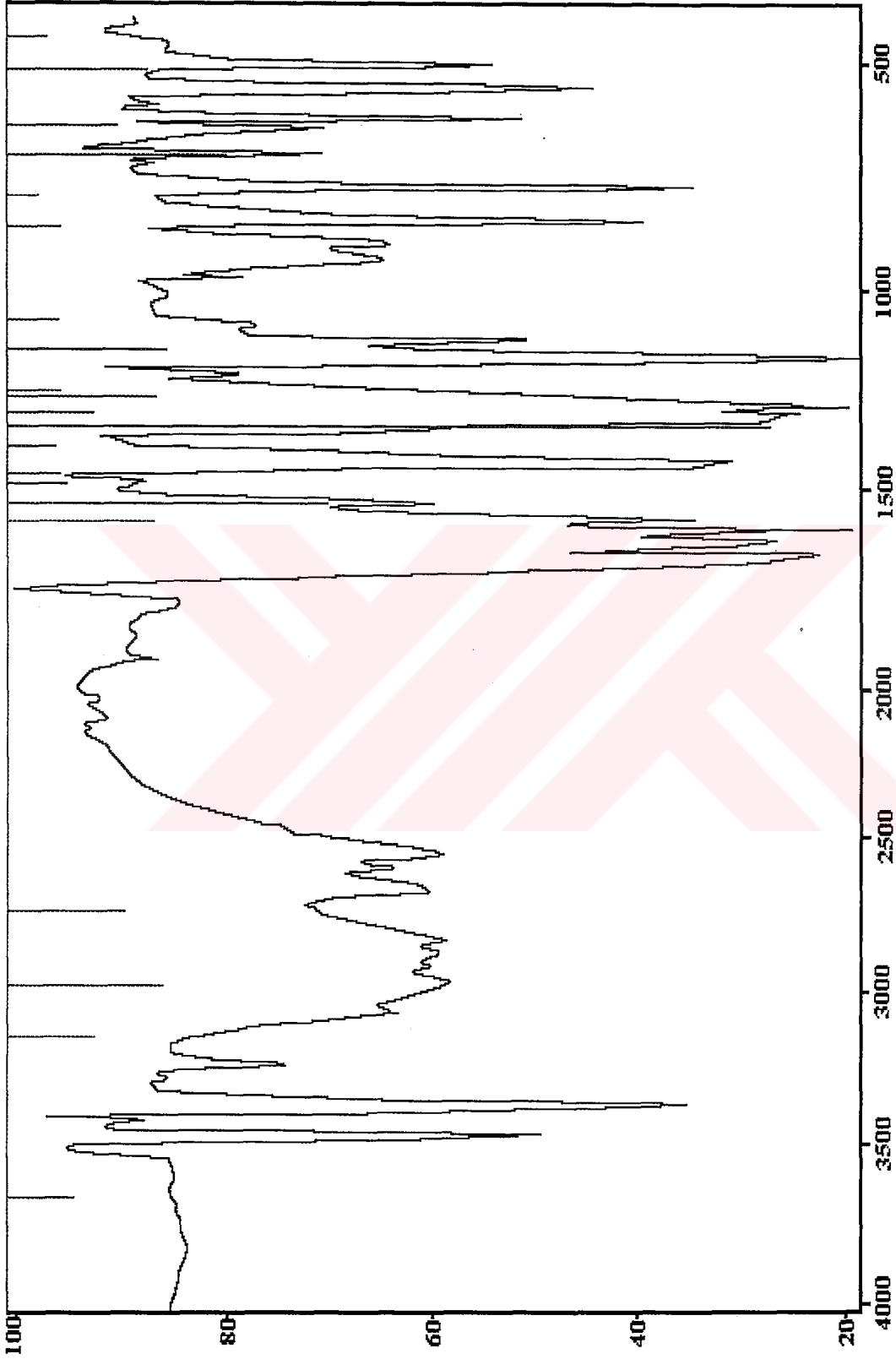
Şekil 5.2 ABA (Mg) molekülünün deneysel spektrumu (Düşey eksen frekans  $\text{cm}^{-1}$  ve yatay eksen ise % geçirgenliktir).



Şekil 5.3 ABA (Mg) molekülünün B3LYP/6 – 311G ile elde edilen spektrumu (Düşey eksen frekans cm<sup>-1</sup> ve yatay eksen ise geçirgenliktir).



Şekil 5.4 ABA (Mg) molekülünün B3LYP/STO - 3G\* ile elde edilen spektrumu (Düşey eksen frekans  $\text{cm}^{-1}$  ve yatay eksen ise geçirgenliktir).



Şekil 5.5 ABA (Mg) molekülünün deneysel spektrumu ve B3LYP/6 - 311G ile elde edilen spektrumun karşılaştırılması (dişey eksen frekans  $\text{cm}^{-1}$  ve yatay eksen ise % geçirgenliktir).

## KAYNAKLAR

- [1] CANSOY, Ç, “Kuantum Mekanik”i”, Cilt No: 3A, İ.Ü.F.F, s. 18, 1994
- [2] HSIAO, Y.W., “A New Semiempirical Method for Electronic Structure”, Ph. D. Thesis, University Of Florida, s: 5, 1999
- [3] PAULING, L., WILSON, E. B., “Introduction to Quantum Mechanics”, McGraw-Hill, s: 259-290, 1935
- [4] BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C. J., “Atom ve Molekül Fiziği”, Bilim Yayıncılık, s: 259-388, 1999
- [5] KARAOĞLU, B., “Kuantum Mekanikine Giriş”, Bilgi Tek, s: 98-181, 1997
- [6] POPLE, J. A., BEVERIDGE, D. L., “Approximate Molecular Orbital Theory”, McGraw-Hill, s: 41-56, 1970
- [7] DEWAR, M. J. S., “The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry”, McGraw-Hill, s: 82-89, 1969
- [8] GOCA, N., “Optik”, Aktif, s: 8-51, Erzurum, 2000
- [9] HECHT, E., “Optics”, Addison-Wesley, s: 74-75, 1998
- [10] GÜNDÜZ, T., “İnstrümental Analiz”, Gazi Kitabevi, s: 533, Ankara, 2002
- [11] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., “Principles of Instrumental Analysis”, Harcourt Brace, s: 381, 1998
- [12] YILDIZ, A., GENÇ, Ö., BEKTAŞ, S., “Enstrümental Analiz Yöntemleri”, H. Ü. Yayınları, s: 177-180, 1997
- [13] NAKAMOTO, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, Part A, John Wiley-Sons, s: 32-33, 1997
- [14] HERZBERG, G., “Molecular Spectra and Molecular Structure”, Volume II, Krieger Publishing Company, 1991
- [15] HERZBERG, G., “Molecular Spectra and Molecular Structure”, Volume III, Krieger Publishing Company, s: 240-252, 1991

- [16] BAYIN, S. Ş., “Fen ve Mühendislik Bilimlerinde Matematik Yöntemler”, Metü Press, s: 7-30, 2000
- [17] ARFKEN, G. B., WEBER, H. J., “Mathematical Methods for Physicists”, Academic Press, s: 693-762, 1995
- [18] McHALE, J. L., “Molecular Spectroscopy”, Prentice-Hall, s: 265, 1999
- [19] HERZBERG, G., “Molecular Spectra and Molecular Structure”, Volume I, Krieger Publishing Company, s: 89, 1989
- [20] BAHAT, M., “Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G\* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Ankara, Kasım 2000
- [21] FORESMAN, J. B., FRİSCH, E., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, s: 97-273, 1993
- [22] JENSEN, F., “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley-Sons, s: 150-181, 1999
- [23] ATKINS, P. W., FRIEDMAN, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, Oxford University Press, s: 285-307, 1997
- [24] YU, L., SRINIVAS, G.N., SCHWARTZ, M., “Scale Factors for C≡O Vibrational Frequencies in Organometallic Complexes”, J. Mol. Struct. (Theochem.), In Press, s: 1-6 , 2003
- [25] ATALAY, Y., OKUR, I., DEMİR, Z., “An Infrared Spectroscopic Study on a Divalent Metal Salt of p – Aminobenzoic Acid [ABA(Mg)] Tetracyanonickelate”, Spect. Lett., 35, s: 119-123, 2002
- [26] FRİSCH, 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., MİLLAM, J.M., DANIELS, A.M., KUDİN, 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., MALICK, D.K., RABUCK, A.D., RAGHAVACHARI, K., FORESMAN, J.B., CİOSLOWSKI, J., ORTÍZ, J.V., STEFANOV, B.B., LİU, G., LİASHENKO, A., PİSKORZ, P., KOMAROMÍ, I., GOMPERTS, R., MARTIN, R.L., FOX, D.J., KEİTH, T., AL-LAHAM, M.A., PENG, C.Y., NANAYAKKARA, A., GONZALEZ, C., CHALLACOMBE, M., GİLL, P.M.W., JOHNSON, B., CHEN, W., WONG, M.W., ANDRES, J.L., GONZALEZ, C., HEAD-GORDON, M., REPLOGLE, E.S., POPLE, J.A., Gaussian 98 (revision A.11), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

- [27] COLLMAN, J.P., HEDEDUS, L.S., NORTON, J.R., FINKE, R.G., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Mill Valley, Calif: University Science, s: 180-210, 1987
- [28] ALBERT, C. F., Chemical Applications of Group Theory, 2nd.edition, Wiley Interscience, New York, s: 117-197, 1970.
- [29] YU KOBITSKI, A., SCHOLZ, R., ZAHN, D.R.T., "Theoretical Studies of the Vibrational Properties of the 3, 4, 9, 10, - Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) molecule", J. Mol. Struct. (Theochem.), xx, s: 1-8, 2003
- [30] NANDINI, G., SATHYANARAYANA, D.N., "Ab Initio Studies on Geometry and Vibrational Spectra of N - Methyl Formamide and N - Methylacetamide", J. Mol. Struct. (Theochem.), 579, s: 1-9, 2002
- [31] ONG, K.K., JENSEN, J.O., HAMEKA, H.F., "Theoretical Studies of the Infrared and Raman Spectra", J. Mol. Struct. (Theochem.), 459, s: 131-144, 1999
- [32] KASAP, E., ÖZÇELİK, S., "Vibrational Spectroscopic Studies on the Hofmann - Dabn - Type Benzene Clathrates: M (1, 4 - Diaminobutane) Ni (CN)<sub>4</sub> 1, 5 C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> (M = Mn, Fe, Co; Ni or Cd)", J. Incl. Phenom, 28 (3), s: 259-267, 1997
- [33] KASAP, E., KANTARCI, Z., "Vibrational Spectroscopic Studies on the T<sub>d</sub>-Type Clathrates: M (Trimethylenediamine) M<sup>I</sup> (CN)<sub>4</sub> .2 C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> (M = Mn, or Cd, M<sup>I</sup>= Cd or Hg)", J. Incl. Phenom, 28, s: 117-124, 1997
- [34] SERTBAKAN, T.R., SAĞLAM, S., KASAP, E., KANTARCI, Z., "Vibrational Spectroscopic Studies on the Hofmann - DAON - Type Clathrates: M (1, 8 - Diaminooctane) Ni (CN)<sub>4</sub> . G (M = Co, Ni, or Cd; G = 1.2- Dichloro benzene or 1.4-dichlorobenzene)", J. Mol. Struct. (Theochem.), 482, s: 75-79, 1999
- [35] KASAP, E., ÖZBAY, A., ÖZÇELİK, S., "Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Hofmann- Type Clathrates: M (1, 7 - Diaminoheptane) Ni (CN)<sub>4</sub> .G (M = Ni or Co; G = Chlorobenzene, m-Xylene or Naphthalene)", J. Mol. Struct. (Theochem.), 408/409, s: 425-430, 1997

## ÖZGEÇMİŞ

İsmail YILMAZ, 1973 Gerede doğumlu olup, İlk ve Orta öğrenimini Yeniçağa'da tamamladı. 1994 yılında Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı. Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünden 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına kaydoldu. 2000 yılından beri Sakarya Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

