

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

**2,6-DİSTRİLPRİDİN MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim GÜRŞEN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY

TEMMUZ 2006

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,6-DİSTRİLPRİDİN MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜL
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim GÜRŞEN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 07/07/ 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Yrd. Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
İbrahim OKUR
Jüri Üyesi**

**Doç. Dr.
Mustafa ARSLAN
Jüri Üyesi**

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarımnda danışmanlığımı üstlenip, yüksek lisans konusunun belirlenmesinden, tamamlanmasına kadar geçen sürede ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Yrd.Doç Dr. Yusuf ATALAY'a teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisansüstü çalışmalarım süresince engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim fizik bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Tez döneminde araştırma yaparken yardımlarını eksik etmeyen Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Adil BAŐOĐLU'na, Davut AVCI'ya, Filiz ERTUĞRAL'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca ders döneminde çok değerli annem ve babama, tez döneminde değerli eşim Erkan KARADENİZLİ'ye bana verdikleri desteklerden dolayı çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Moleküler Spektroskopi	1
1.2. Kırmızı Altı Spektroskopi Türleri	4
1.3. Titreşme Uyarması	5
1.4. Hooke Yasası	6
1.5. Kırmızı Ötesi Bant Türleri	7
1.6. Seçim Kuralları	8
1.7. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı	10
1.8. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	11
1.9. Kırmızı Ötesi Spektrumu Etkileyen Faktörler	11
1.9.1. Hidrojen bağı	11
1.9.2. Titreşme eşleşmesi	12
1.9.2.1. Band yarılması	12
1.9.2.2. Fermi rezonans	12
1.9.2.3. Fonksiyonlu gruplarının etkileşmesi	12
1.9.3. İndüktif ve Mezomerik etki	12
1.9.4. Eşleniklik.....	13

1.9.5. Halka büyüklüğü	13
1.9.6. Alan etkileri	13

BÖLÜM 2.

TİTREŞİM HAREKETLERİ VE MOLEKÜLER SİMETRİ	14
2.1. Titreşim Türleri	14
2.1.1. Gerilme titreşimleri	14
2.1.2. Açık bükülme titreşimleri	14
2.1.3. Burulma titreşimleri	15
2.1.4. Düzlem dışı açı bükülmesi	15
2.1.5. Grup frekansları	15
2.2. Moleküler Simetri ve Grup Teorisi	17
2.3. Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı	17
2.3.1. Dönme eksenini	18
2.3.2. Simetri düzlemi	19
2.3.3. Yansıma noktası	20
2.3.4. Dönme yansıma eksenini	20
2.3.5. Özdeşlik	21
2.3.6. Nokta grupları	21
2.3.7. Nokta gruplarının sınıflandırılması	23
2.3.8. Nokta grubu tayini	23

BÖLÜM 3.

ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLER	28
3.1. Varyasyon Yaklaşımı	28
3.2. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (LCAO Yöntemi)	29
3.3. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri	30
3.4. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı	34
3.5. Moleküler Spektroskopide Temel Hesaplamalar	35
3.5.1. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi	35
3.5.2. Çok elektron problemi. Hartee-Fock Yöntemi	37
3.5.3. Elektronların Coulomb etkileşmesi Hartee ve HF Yöntemi	44

BÖLÜM 4.

MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI	49
4.1. Yoğunluk Fonksiyonu DFT	49
4.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	51
4.3. Temel Setler	52
4.3.1. Hesaplama doğruluğu ve temel set	56
4.4. Yoğunluk Fonksiyonları Teorisinde Özuyumlu Alan Metodu DFTSCF	57
4.5. SQM Metodu	58

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT	61
5.1. Giriş	61
5.2. Hesaplama detayları	61
5.3. Sonuçlar ve tartışmalar	62

KAYNAKLAR.....	68
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	71
----------------	----

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 eksenini
σ	: Simetri düzlemi
i	: Yansıma noktası
S_n	: Dönme-Yansıma eksenini
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
$E_s(\mathbf{R})$: Molekülün bağ düzeyi için elektronik enerjisi
$Y_{J,M_J}(\Theta, \Phi)$: Küresel harmonikler
\mathbf{R}	: Çekirdekler arası koordinat
Θ, Φ	: \mathbf{R} vektörünün kutupsal açıları

$E_{s,v,J} \equiv E_{s,v,r}$:	Molekülün toplam enerjisi
ω_o	:	Açısal frekans
V(R)	:	Morse potansiyeli
$\phi_a(i)$:	i elektronun spinorbitali
\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	:	Gausiyen tipi orbitaller
x_c, y_c, z_c	:	\vec{r}_c 'deki Gausiyen merkezinin kartezyen koordinatları
DZ	:	İkili temel set
TZ	:	Üçlü temel set
SV	:	Yarılma değerlik temel seti
l	:	Açısal momentum kuantum sayısı
DZP	:	İkili-artı polarizasyon temel seti
STO-NG	:	N ilkel Gausiyen 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 determinantların 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	:	Açı 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)
Å	:	Angstrom
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
C_{2h}	:	Nokta grubu
C_{3h}	:	Nokta grubu
$C_{21}H_{17}N$:	Distilpridin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	3
Şekil 1.2. Molekül titreşme türleri.....	5
Şekil 1.3. Su ve karbondioksit moleküllerinin titreşim hareketleri.....	9
Şekil 2.1. Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri.....	16
Şekil 2.2. Su molekülünde dönme eksenini.....	17
Şekil 2.3. BH ₃ molekülünde simetri elemanları.....	18
Şekil 2.4. Su molekülünde simetri elemanları.....	19
Şekil 2.5. Etan molekülünde hizalı ve çapraz şekil	20
Şekil 2.6. Tetrahedral yapıda S ₄ dönme yansıma eksenini.....	21
Şekil 2.7. Amonyak molekülünün C _{3v} nokta gurubunda simetri elemanları.....	22
Şekil 2.8. Yüksek simetrik yapılar.....	23
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, E _s (R), en genel şekli	31
Şekil 3.2. İki elektronlu atom.....	37
Şekil 4.1 Enerji yakınsaması ile enerji arasındaki ilişki.....	58
Şekil 5.1. Distilpridin'in teorik olarak elde edilen geometrik yapısı.....	64
Şekil 5.2 Distilpridin'in deneysel ve geometrik yapısı.....	64
Şekil 5.3.a. Distilpridin molekülünün deneysel ve geometrik parametrelerinin korelasyon grafiği.....	67
Şekil 5.3.b. Distilpridin molekülünün deneysel ve geometrik titreşim frekanslarının korelasyon grafiği.....	67
Şekil 5.3.c. Distilpridin molekülünün teorik ve deneysel frekanslarının karşılaştırılması.....	67

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	2
Tablo 2.1. Bazı grup frekansları.....	15
Tablo 2.2. Nokta guruplarının temel simetri elemanları	25
Tablo 2.3. Bazı nokta gurupları,simetri elemanları ve örnekleri.....	26
Tablo 2.4. moleküllerin nokta gurubunun belirlenmesinde kullanılan şema.....	27
Tablo 3.1. Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı.....	36
Tablo 4.1. Hidrojen,karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri	55
Tablo 5.1. Distilpridin'in deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması	65
Tablo 5.2. Distilpridin'in teorik ve deneysel geometrik parametrelerinin karşılaştırılması	66

ÖZET

Anahtar kelimeler: 2,6 Distilpridin; IR spektrumu; DFT; HF; Titreşim işaretleme.

Bu çalışmada 2,6 distilpridin ($C_{21}H_{17}N$) bileşğinin geometrik optimizasyonu ve titreşim frekansları temel durumda iken sırasıyla Hartree-Fock ve B3LYP matodunda 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan değerler ile deneysel veriler oldukça iyi uyum gösterdi. Bileşğın HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan değerleri ile deneysel değerlerinin karşılaştırılması sonucunda, titreşim frekansları için B3LYP metodunun HF metoduna göre daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir.

THEORETICAL INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF 2,6-DISTYRYLPYRIDINE MOLECULE

SUMMARY

Keywords: 2,6 distyrylpyridine; IR spectrum ; DFT; HF; Vibrational assignment;

The molecular geometry and vibrational frequencies of 2,6 distyrylpyridine 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 2,6 distyrylpyridine 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

1.1. Moleküler Spektroskopi

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların yada fotonların madde ile etkileşmesi ile madde hakkında bilgi edinme tekniğidir.

Moleküler spektroskopi, moleküllerin elektromanyetik dalgalarla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arasındaki kuvvetler ile elektronik dağılım gibi bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilir [1].

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarınkinden çok daha karışıktır. Elektron ve çekirdeklerin birbirine uyguladıkları kuvvetler karşılaştırılabilir. Elektronun kütesinin çekirdek kütlelerinden daha küçük olması bu problemi oldukça basitleştirir. Kütle farkından dolayı çekirdeklerin hareketi elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu yüzden çekirdek sabit duruyor kabul edilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre serbest bir molekülün toplam enerjisi,

$$E = E_{dönme} + E_{titreşim} + E_{elektronik} \quad (1.1)$$

şeklindedir. Burada,

$$\Delta E_{elektronik} \approx \Delta E_{titreşim} \cdot 10^3 \approx \Delta E_{dönme} \cdot 10^6 \quad (1.2)$$

dır.

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 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 ışınları	10 nm-30 pm	Elektronik geçişler (İç e ⁻)
Gama γ ışınları	30 pm-0,3 pm	Nükleer geçişler

Bu çalışma kızıl-ötesi bölgede teorik bir çalışmadır. Moleküller kızıl-ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar, bu hareketten kaynaklanan enerjiden faydalanarak molekülün titreşim modları ile ilgili bilgiler elde edilir. Titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler 30 cm^{-1} - 10^4 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenir. Bu geçişler kırmızı altı ve Raman spektroskopisi ile incelenir. Gaz fazındaki örneklerde titreşim enerji geçişleri sırasında dönme enerjisi de değişebileceğinden titreşim bantlarının üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen engellendiği için titreşim spektrumlarında dönme ince yapısı genelde gözlenmez. Moleküllerin elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler ise görünür veya mor ötesi (UV) spektroskopisiyle incelenir [2]. Elektronik geçiş sırasında molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri de değişebileceğinden spektrometrenin ayırma gücü iyi ise elektronik spektrumun üst üste binmiş titreşim ve dönme ince yapısı da incelenir. Dönme enerji seviyeleri titreşim ve elektronik enerji seviyelerine göre birbirine çok yakın olduğu için bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda olur. Dönme enerjisi mikro dalga bölgesinde emilen enerji olup molekülde dönme hareketi olarak incelenir. Bizim burada incelenecek olan molekülün titreşim enerjisidir. Molekülün titreşim enerjisi,

$$E_t = hc\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - hc\chi\omega_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (1.3)$$

dır. Eşitliğin sağındaki ilk ifade harmonik katkı, ikinci ifade ise anharmonik katkıdır.

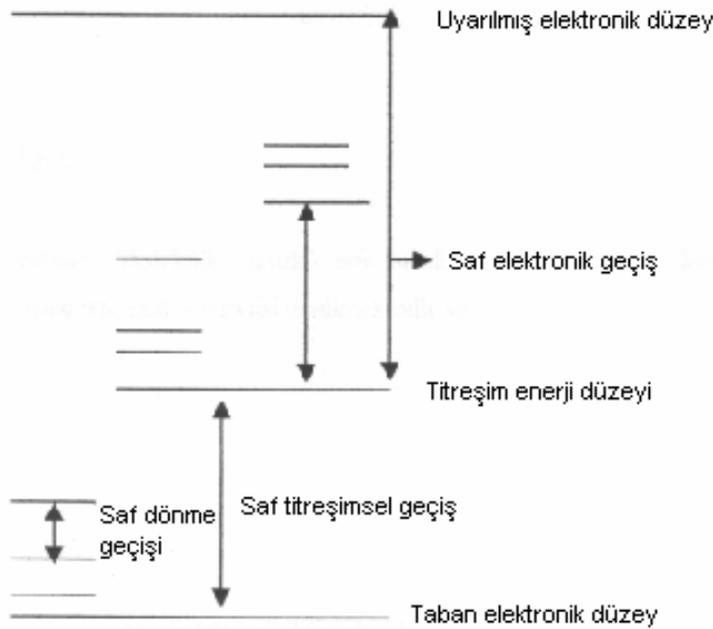
Burada, v titreşim kuantum sayısı, ω_e dalga sayısı ve χ anharmoniklik katsayısıdır.

$v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine,

$v \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelir

$v : 0 \rightarrow 1$ geçişlerine temel geçiş,

$v : 0 \rightarrow 2,3,4, \dots$ geçişlerine de üstten geçişler denir.



Şekil 1.1 İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı

(1.3) ifadesi düzenlenirse

$$\frac{(E_t - E_0)}{hc} = v\omega_e - \chi\omega_e(v^2 + v) + \dots \quad (1.4)$$

bulunur. Buradan temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (1.5)$$

ifadesi ile verilmektedir. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında bile titreşirler. Bu titreşim enerjisine sıfır nokta enerjisi denir ve,

$$E_0 = \frac{1}{2} h\bar{\nu} \quad (1.6)$$

İle verilir. Atomlar arasındaki potansiyel enerji,

$$V = V(q_0) + \sum_i \frac{\partial V_i}{\partial q_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots \quad (1.7)$$

veya

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} F_{ijk} q_i q_j q_k + \dots \quad (1.8)$$

şeklindedir. Burada eşitliğin sağ tarafındaki ilk ifadeye harmonik katkı, ikinci ifadeye ise anharmonik katkı denir. Burada,

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (1.9)$$

olup harmonik kuvvet sabitidir. Bu harmonik yaklaşımda,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}} \quad (1.10)$$

dir.

1.2. Kırmızı Altı Spektroskopi Türleri

Kırmızı-altı spektroskopisinde örnek moleküller kırmızı-altı bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanır. Geçen yada soğurulan ışınım incelenir.

Molekölün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol moment varsa molekül kırmızı-altı bölgedeki elektromanyetik dalgaın elektrik alanı ile etkileşebilir. Etkileşme sonunda molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir enerji alışverişi olur.

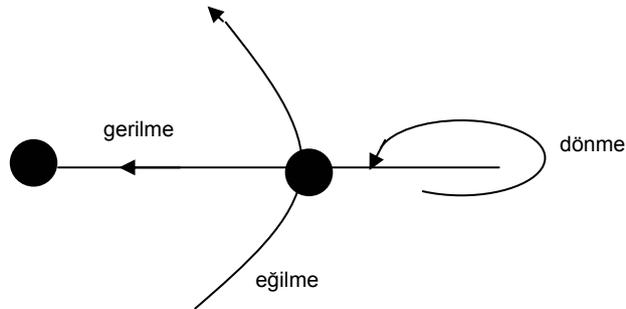
1- Yakın kırmızı altı bölgesi: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üstton ve harmonikleri gözlenir ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$).

2- Orta kırmızı altı bölgesi: Çoğu moleküllerin titreşimleri bu bölgeye düşer ($4000-200\text{ cm}^{-1}$).

3- Uzak kırmızı altı bölgesi: Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir ($200-10\text{ cm}^{-1}$) [3].

1.3. Titreşme Uyarması

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışınmasının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapmaz. Fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görünen titreşmeler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Molekül titreşmeleri üç türdür: 1) Gerilme titreşmesi 2) Eğilme titreşmesi 3) Dönme titreşmesi.



Şekil 1.2.Molekül titreşme türleri

Yapı belirlemede en önemli titreşmeler gerilmelerdir. Gerilmelerde 2 atom arasındaki uzaklık artar/azalır. Atomlar aynı bağ ekseninde kalırlar. Bu tür titreşimler yüksek enerjili durumda ve yüksek frekansta olur. (2,5-15) μm (650-4000 cm^{-1}) Eğilmelerde ise iki atom arasındaki uzaklık sabit kalır. Atomların bağ eksenine göre yerleri değişebilir. Bu tür titreşimler için daha az enerji gerekir ve düşük frekanslarda meydana gelirler (500-1550 cm^{-1}) 6,5-20 μm . Genel olarak molekülün dipol momentinde değişiklik yapan molekül titreşimleri infrared spektrumunda soğurma çizgilerini verir. Molekülün dipol momentinde değişiklik yapmayan titreşimler aktif değildir ve kırmızı ötesi bölgede soğurma vermezler.

1.4. Hooke Yasası

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,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \quad (1.11)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (1.12)$$

$$m_{ind} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (1.13)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (1.14)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (1.15)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{ind}}} \quad (1.16)$$

ile tanımlanır. Burada k kuvvet sabiti (Nm^{-1}), m_{ind} indirgenmiş kütle (kg), $1 \text{ akb} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $\bar{\nu} = \text{m}^{-1}$ dir. Güçlü bağlar daha yüksek frekansla titreşirler. Diğer taraftan yüksek kütleli atomlar arasındaki bağlar, zayıf kütleli atomlar arasındaki bağlara göre düşük frekansla titreşirler. Titreşme kuantum düzeylerinin enerjisi,

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n=0,1,2,\dots \quad (1.17)$$

şeklindedir. Düzeyler arasındaki enerji farkı,

$$E = h\nu \quad n=0,1,2,\dots \quad (1.18)$$

$$n=0 \text{ olursa} \quad E = \frac{1}{2} h\nu \quad (1.19)$$

olur ve buna sıfır nokta enerjisi denir.

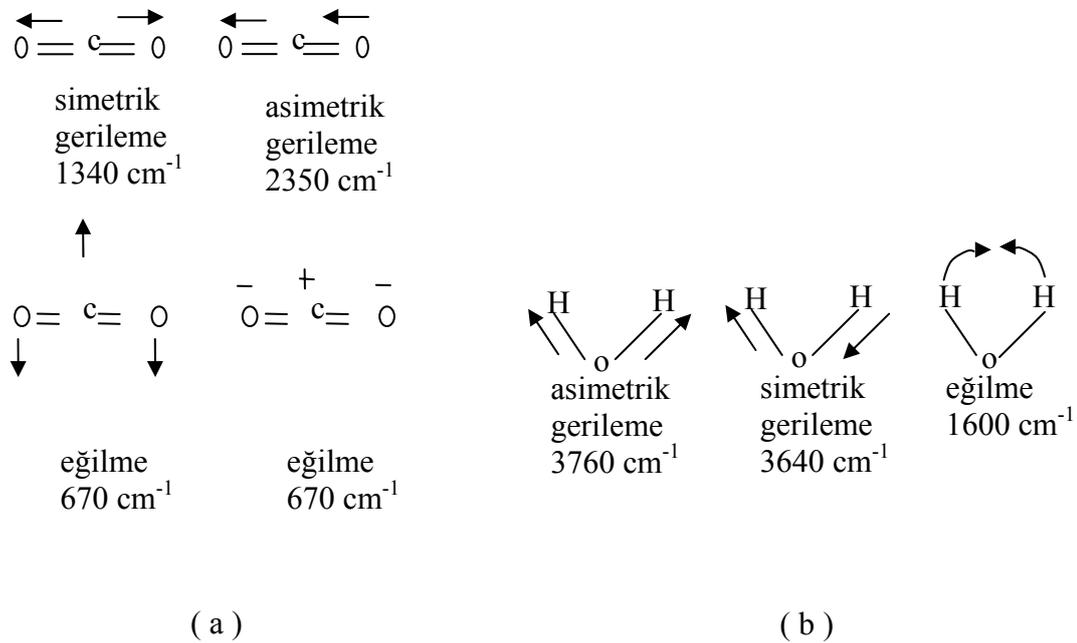
1.5. Kırmızı Ötesi Band Türleri

ν frekanslı ışımaya soğurulduğu zaman $n_0 \rightarrow n_1$ geçişini sağlıyorsa spektrumda ν frekansında bir soğurma bandı gözlenir. 2ν frekanslı ışımaya $n_0 \rightarrow n_2$ geçişine neden olacaktır. ν frekansına temel frekans, 2ν frekansına 1. katlı ton denir, karşılık gelen soğurma bantları ise temel bant ve katlı ton bantıdır. 2 veya daha fazla bantın frekansının toplanması ile elde edilen birleşik bant ve çıkarılması ile elde edilen fark bandı da kırmızı ötesi spektrumlarında gözlenir. Birleşik frekans $\nu_{birleşik} = \nu_1 + \nu_2$ ve fark frekansı $\nu_{fark} = \nu_1 - \nu_2$ 'dir. Bir temel bantın, bir diğerinin katlı veya birleşik tonu ile eşleşmesine Fermi rezonansı ve elde edilen banda da Fermi rezonansı bandı denir ki bu tür bantlar karbonil bileşiklerinde sık sık gözlenir.

1.6. Seçim Kuralları

Bir molekülde enerji düzeylerinin sayısı çok olduğundan kırmızı ötesi spektrumunun karışık olması beklenir: fakat titreşme uyarmasına ait seçim kuralları nedeniyle karışık değildir. Seçim kurallarından birine göre yalnız temel geçiş ($n_0 \rightarrow n_1$) izinlidir. Eğer molekül basit titreşim hareketi yapsaydı yalnız temel bantlar gözlenirdi; fakat titreşim hareketi basit ve ideal olmadığından $2\nu, 3\nu, \dots$ katlı tonları da görülür. Genellikle 1.katlı tonun frekansı 2ν 'dan düşüktür ve şiddeti de temel bandınınin onda biri ile yüzde biri arasındadır. Bu arada birinci katlı ton bandına ait frekansın neden temel bandın frekansının tam 2 katı olmadığını açıklayalım: Molekül titreşmesi için örnek alınan basit titreşme hareketinde potansiyel enerji $E = kx^2$ ile bellidir. Burada x titreşmenin genliği, k kuvvet sabitidir. $\Delta E = h\nu$ değerleri her iki düzey arasında aynıdır ve bu durumda yalnız bir düzeyden bir üstteğine olan geçişler izinlidir. Fakat gerçek moleküller basit titreşme hareketi yapmaz ve potansiyel enerji eğrisinin tabanında $E = kx^2$ olduğu halde $E = k'x^2 + k''x^3 + k'''x^4 + \dots$ ile ölçülür. Yani ΔE her iki düzey arasında aynı değildir ve bir düzeyden 2-3 üstekine geçişte görülür. Kırmızı ötesi soğurmaları için en önemli seçim kuralına göre titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar. Yani Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromanyetik ışığa bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge konumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan elektromanyetik ışımının elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımının frekansı sistemdeki dipol momenti değişikliğinin yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışığa soğurulur yani ışığa sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulmaz. Bir molekülde simetri merkezi varsa bu merkeze göre simetrik bağlara ait gerilme titreşmeleri kırmızı ötesi spektrumunda gözlenmez (izinsiz geçişler). Çünkü bağın titreşmesine ait dipol moment değişikliği sıfırdır. Örneğin $H_2C=CH_2$ ve $CH_3HC=CHCH_3$ bileşiklerinde $C=C$ gerilmesi gözlenmez.

Bir diğ er sonuç ş udur. Sistemde dipol moment de ğ iç ikli ğ i ne kadar fazlaysa yani sistem ne kadar polarsa kı rı mızı ö tesı so ğ urma bandı o kadar ř iddetlidir. Ç ok atomlu bir molekül için (temel) so ğ urma bantlarının sayısı molekül ün serbestlik derecesinden hesaplanabilir. N atomlu bir molekül için serbestlik derecesi her atom için üç eksen kullanılacağı ndan $3N$ 'dir. Fakat çizgisel olmayan bir molekül de serbestlik derecelerinin üç tanesi molekül ün ö teleme ve üç tanesi de dönme hareketi için kullanıldığı ndan titreş me so ğ urması sonucu oluş akan bant sayısı $3N-6$ ile bellidir. Ç izgisel bir molekül de ise molekül ün dönmesi için ancak iki eksen kullanılabilceğ inden $3N-5$ olur. CO_2 molekül ü, üç atomlu ve çizgisel olduğ undan titreş me so ğ urması sonucu $(3 \times 3) - 5 = 4$ bant görünmesi beklenir. İ kisi molekül ekseni boyunca gerilme, diğ erleri eğ ilmedir. Fakat sadece iki bant göz lenir. Eğ ilme titreş mesi tek bir bant verir. Gerilme titreş melerinden ise simetrik titreş me so ğ urmaya yol açar. Ç ünkü asimetrik titreş me molekül ün dipol momentinde bir de ğ işmeye neden olmaz. H_2O molekül ü, üç atomlu ve çizgisel olmadığı ndan titreş me so ğ urması $(3 \times 3) - 6 = 3$ bant görülmesi beklenir ve gerç ektende üç bant göz lenir [4].



Ş ekil 1.3 Su ve karbondioksit moleküllerinin titreş im hareketler

1.7. 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 bileşiminin 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 bileşenin 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 bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [5]. Çok atomlu bir atomun 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,

$$E_{\nu_i} = h\nu_i\left(\nu_i - \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\nu_i - \frac{1}{2}\right) \quad (1.20)$$

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

$$E = \sum_i \hbar\omega\left(\nu_i - \frac{1}{2}\right) \quad (1.21)$$

Çok serbestlik derecesi olan bir molekülün titreşim spektrumu son derece karmaşıktır. Moleküler yörüngemsi yaklaşımı ile çözüm aranır [6].

1.8. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda (genlikleri farklı olabilir) yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler* veya *normal titreşimler* denir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Üç eksen etrafında ötelenme ve üç eksen etrafında dönme serbestlik çıkartılırsa, lineer olmayan molekülde $3N-6$, lineer molekülde ise $3N-5$ temel titreşim serbestlik derecesi vardır. Kapalı bir halka teşkil etmeyen N atomlu molekülün N-1 bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) temel titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerin herhangi bir titreşim hareketi, $3N-6$ temel titreşiminden bir veya bir kaçının üst üste binmesi şeklinde tanımlanabilir. Moleküller oda sıcaklığında Boltzman olasılık dağılımına göre genellikle taban titreşim enerji düzeyinde bulunabilir [3,6,7].

1.9. Kırmızı Ötesi Spektrumunu Etkileyen Faktörler

1.9.1. Hidrojen bağı:

Hidrojen bağı proton verici $-A-H$ grubu ile proton alıcı B'nin bulunduğu herhangi bir sistemden oluşur. Tipik bir hidrojen bağında $-A-H...B$ veya $-A-H...A$, A ve B en elektronegatif atomlardır. Organik bileşikler için proton verici gruplar $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ ve alıcı atomlar O, N halojenler ve etilenik çift bağ olabilir. Hidrojen bağı oluşması ile $-A-H$ bağına ait kırmızı ötesi gerilme bandı düşük frekansa kayar ve genişler; çünkü hidrojen bağı oluşması bağı uzunluğunu arttırarak kuvvet sabitinin değerini azaltır ve çeşitli $-A-H...A$ açılımlarına karşılık gelen bir seri pik ortaya çıkar. Fakat hidrojen bağı $-A-H$ bağına ait eğilme titreşimleri yüksek frekansa kayar. İşlevli grupların hidrojen bağları yapmaları soğurma frekansını düşürür, soğurma çizgileri daha genişler ve daha belirli olur. Kırmızı ötesi spektrumunda moleküller arası hidrojen bağları etkili seyreltik çözeltilerle minimum hale getirilebilir.

1.9.2. Titreşme eşleşmesi

1.9.2.1. Band yarılmaması

Bir atoma birbirinin aynı iki atom veya atom grubu bağlıysa iki bağın temel titreşmesi eşleşerek bant yarılmaması sonucu iki pik gözlenir. Başka bir deyişle çizgi A-X₂ grubunda A-X eğilme ve gerilme titreşmeleri ikili pik verirler.

1.9.2.2. Fermi rezonansı

Bir bağın temel titreşmesinin, diğer bir bağın katlı tonu ile eşleşmesine Fermi rezonansı denir. En çok karbonil bileşiklerinde gözlenir. Fakat yapı analizinde bilinmeyen maddeler için bu bant yarılmamasını görebilmek zor olduğu gibi safsızlık olup olmadığına karar vermekte zaman alıcıdır.

1.9.2.3. Fonksiyonlu grupların etkileşmesi

α dikarbonil bileşikleri, cis(τ) veya trans(t) izomerleri halinde bulunabilir. Cis izomerlerinde dipol moment değişikliği olmayacağı halde iki C=O grubunun etkileşmesi nedeniyle yüksek frekansa kaymış iki bant 1760-1780cm⁻¹'de gözlenir. Trans izomerleri için normal soğurma 1705-1720 cm⁻¹'dedir.

1.9.3. İndüktif ve Mezomerik etki

Organik bileşiklerde indüktif ve mezomerik etkilerin toplam sonucu kırmızı ötesi soğurma bantlarının yerini belirtir. Ortak elektron çiftlerinin ve çift bağlarının etkisi mezomerik etkiyi ve atomların elektron çekici veya elektron verici özellikleri indüktif etkiyi oluşturur.

1.9.4.Eşleniklik

Eşlenik çift bağ (C=C ve C=O), C=O,C=C ve C≡N soğurma frekanslarını 30 cm^{-1} kadar azaltır.

Örneğin; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

C=C gerilimi = 1647 cm^{-1}

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$

||

O

C=O gerilimi = 1710 cm^{-1}

O

||

$\text{CH}_3=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$

C=C gerilimi = 1623 cm^{-1}

C=O gerilimi = 1685 cm^{-1}

1.9.5. Halka büyüklüğü

Zincirsel ve altılı halkalı ketonlar için C=O soğurması aynı ve 1710 cm^{-1} 'dir. Halkanın küçülmesi soğurmayı yüksek frekansa kaydırır ve halka beşli→dörtlü→üçlü sırasında daraldıkça soğurma frekansı 35 cm^{-1} kadar artar. Halka oluşturan bütün karbonil bileşikleri için aynı kural geçerlidir.

1.9.6. Alan etkileri:

Bir molekül üzerinde 2 fonksiyonlu grubun uzayda yerleşme şekli, grupların soğurma frekansını elektronik, veya sterik etki sonucu değiştirir. Alan etkilerinin en iyi örnekleri α halojen yer değiştirmiş karbonil bileşiklerinde görülür ve C=O'nun çift bağ karakteri bir şekilde artarak soğurma frekansının artmasına neden olur ve çözeltide her iki her iki şekilde bulunacağından iki pik görülür. Yani C=O bandı yarılmış olur [8].

BÖLÜM 2. TİTREŞİM HAREKETLERİ VE MOLEKÜLER SİMETRİ

2.1. Titreşme Türleri

Genel olarak çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört temel türe ayrılır [9].

2.1.1. Gerilme titreşimleri

Bağıl eksenini doğrultusunda periyodik olarak tüm bağların uzaması veya kısılması hareketine simetrik gerilme, bağların bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısılma hareketine de asimetrik gerilme titreşimi denir. Titreşim ν ile gösterilir (Şekil 2.1.a.).

2.1.2. Açık bükülme titreşimi

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. δ ile gösterilir. 4° 'e ayrılır (Şekil 2.1.b.).

2.1.2.a. Sallanma: Açık bükülmesinin özel bir şeklidir. Atomla arasındaki açının değişmeden bir grup atomla bir bağ arasındaki veya iki bağ arasındaki açının bükülmesidir. ρ_r olarak gösterilir (Şekil 2.1.c.).

2.1.2.b. Makaslama: Şekilde görüldüğü gibi a ve b yer değiştirme vektörlerinin sayfa düzleminde birbirine doğru olan hareketleridir. Açık bükülmesinin bir başka şeklidir. δ_s ile gösterilir (Şekil 2.1.d.).

2.1.2.c. Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda ve düzlemde iken bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. ρ_w ile gösterilir (Şekil 2.1.e.).

2.1.2.d. Kıvrırma: Bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Bu olayda yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. t ile gösterilir (Şekil 2.1.f.).

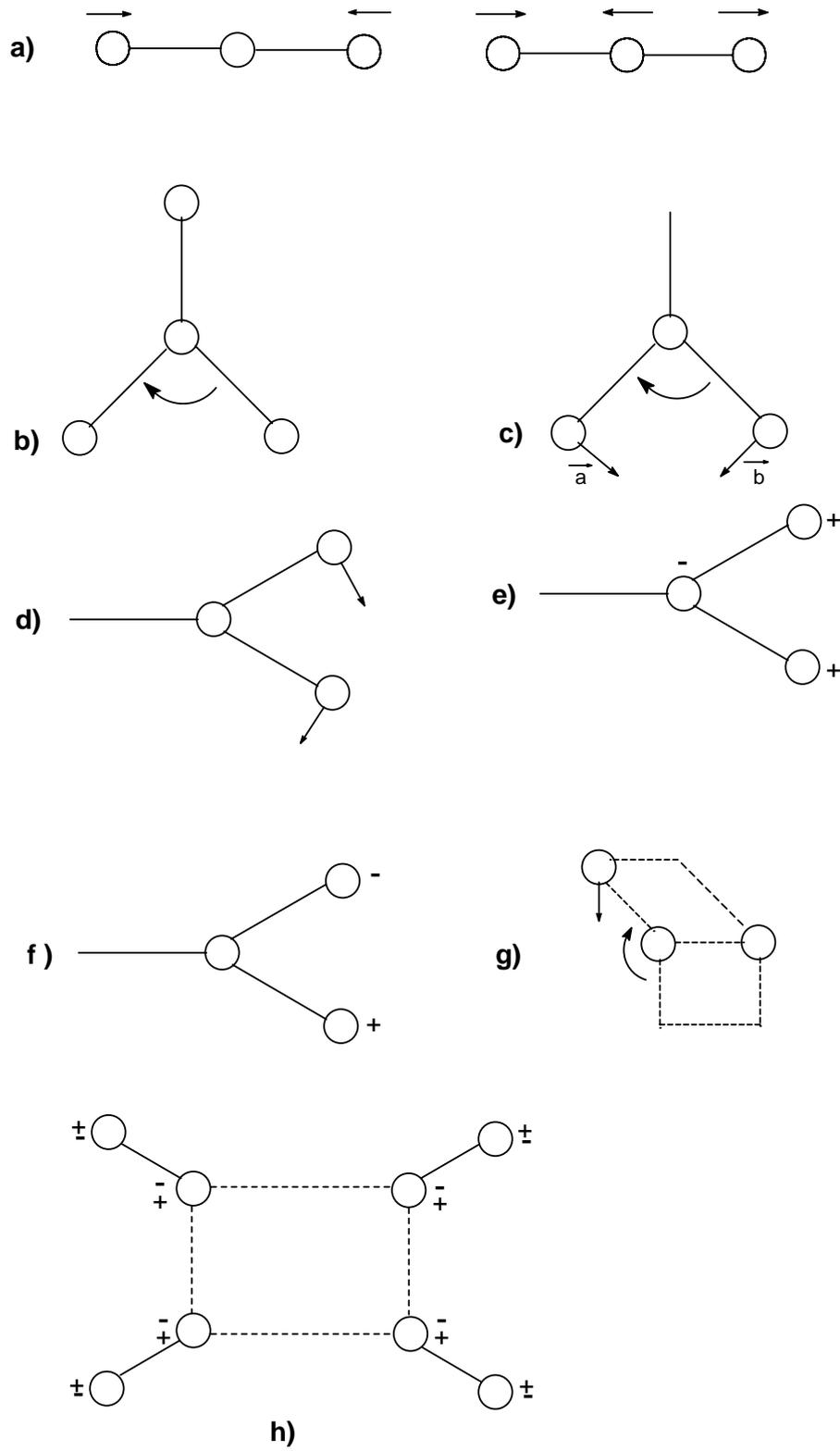
2.1.3. Burulma titreşimleri: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozarak periyodik olarak değişmesi hareketidir. Düzlem dışı olan burulma hareketi τ ile gösterilir (Şekil 2.1.g.).

2.1.4. Düzlem dışı açı bükülmesi: En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem dışı açı bükülmesi γ ile gösterilir (Şekil 2.1.h.).

2.1.5. Grup frekansları: Moleküllerin kırmızı altı ve Raman spektrumları incelenirken bazı grupların, moleküllerin geri kalan kısmı ne olursa olsun yaklaşık aynı frekansta soğurma verdikleri saptanmıştır[9]. Molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazdaki hareketlerine normal titreşimler denir. Genlikleri farklı olabilir bu fark molekülün içindeki bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket etmelerine neden olur. Böyle gruplar molekülün diğer atomlarına kıyasla hafif (OH,NH,CH₂,NH₂) veya ağır atomlar (CCI,CI,Br) içeren gruplardır. Bazı grup frekansları Tablo 1.2. de verilmiştir[10]. Bir molekülün kırmızı altı ve Raman spektrumlarının analizinde grup frekanslarından büyük ölçüde yararlanılmaktadır[11]. Bazı grup frekansları:

Tablo 2.1 Bazı grup frekansları

Grup aralığı	Gösterim	Titreşim dalga sayısı
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme(alifatik)	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-C=N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000



Şekil 2.1 Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri

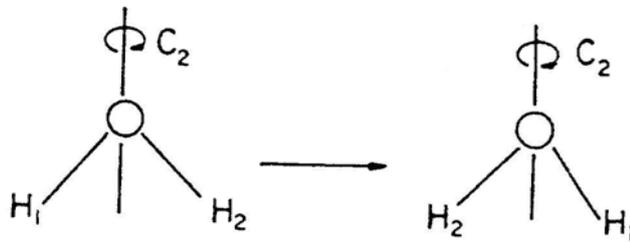
2.2. Moleküler Simetri ve Gurup Teorisi

Moleküler veya daha genel olarak bütün cisimler simetri özelliklerine göre gruplandırılır. Bu gruplandırmada bir simetri işlemi uygulanınca molekülün durumunda ve özelliklerinde bir değişme olup olmadığı dikkate alınır. Örneğin; bir molekülün merkezinden geçen bir eksen boyunca döndürülmesi böyle bir simetri işlemidir. Simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumu ile ayırt edilemeyen bir duruma getirilebiliyorsa molekülün bu işleme göre simetrik olduğu gözlenir.

Moleküllerde simetri işlemleri için kullanılan sembollere Schonflies sembolleri denir. Bu semboller kristallerin yapılarını aydınlatmak için kullanılan sembollerden farklıdır [12,13].

2.3. Simetri İşlemi ve Simetri Elemanı

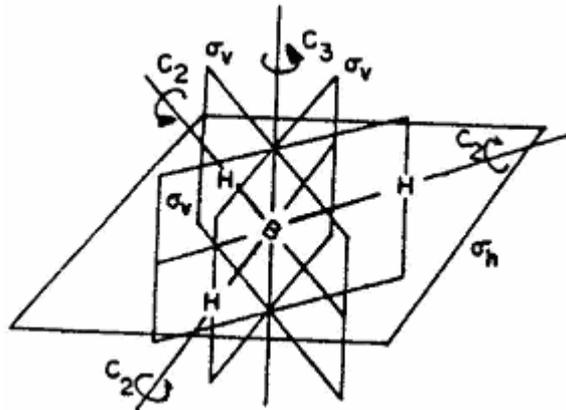
Bir molekül veya iyonu, başlangıç durumundan ayırt edilemeyen başka bir duruma getiren işleme simetri işlemi denir. Üzerinde simetri işlemi uygulanan nokta, eksen veya düzlemede simetri elemanı denir. Örneğin; su molekülü oksijenden geçen bir eksen çevresinde 180° döndürüldüğünde ayırt edilemeyen başka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



Şekil 2.2 Su molekülünde dönme eksenini

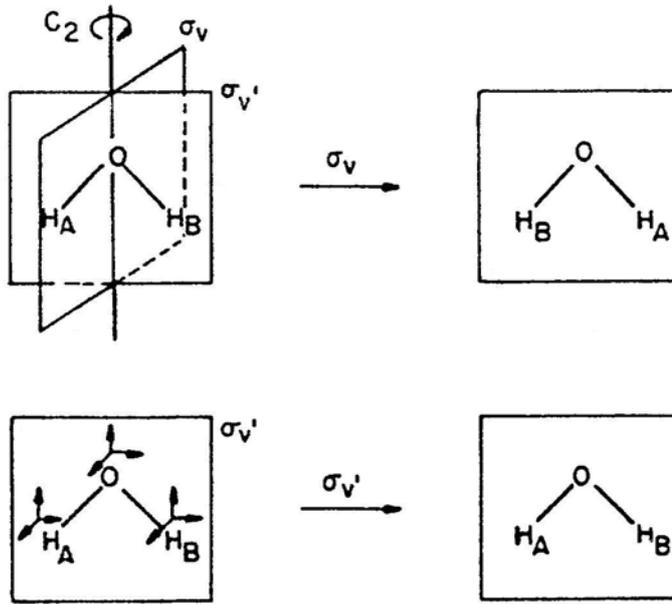
Dönme işleminin sembolü 'C' harfi ile gösterilir. Dönme açısı tam açı 360^0 nin tamsayıli askatlarıdır. $\theta=360/n$ ile bulunur. Burada n sayısı 360^0 ye varılması yani başlangıç durumuna dönülmesi işleminin kaç kez yinleneceğini gösterir. n sayısı dönme sembolü C'nin ön altına yazılır. Su molekülünde dönme işlemi iki kez yinlendiğinde 360^0 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 buna karşılık beşte simetri elemanı vardır.

2.3.1. Dönme eksen (C_n): Çevresinde yalnızca dönem işleminin yapıldığı eksenidir. Su molekülünde oksijen atomundan geçen ve HOH açısının ortayı olan eksen bir C_2 dönme eksenidir. Su molekülü bu eksen çevresinde 180^0 döndürüldüğünde molekül başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen yeni bir duruma gelir. Su molekülü C_2 dönme eksenine göre simetriktir. Düzlem üçgen şeklindeki BH_3 molekülü düzleme dik bir eksen çevresinde 120^0 döndürüldüğünde molekülün kendisi ile ayırt edilemeyen bir durum elde edilir. Bu bir C_3 dönme eksenidir. BH_3 molekülünde C_3 eksenine dik 3 tane eksen vardır. Bir molekülde mevcut dönme eksenlerinden katsayısı en yüksek olana eksen denir. BH_3 molekülünde C_3 ana eksenidir.



Şekil 2.3 BH_3 molekülünde simetri elemanları

2.3.2. Simetri düzlemi(σ): Eğer bir molekülün kendisi ile ayırt edilemeyen ayna görüntüsü, molekülün bütün kısımlarının bir düzleme göre yansması alınarak yapılabiliyorsa bu düzleme simetri düzlemi denir. Simetri düzlemi ana eksen içeriyorsa bu düzleme düşey düzlem denir. σ_v ile gösterilir. Su molekülünde birbirine dik iki tane düşey düzlem vardır.



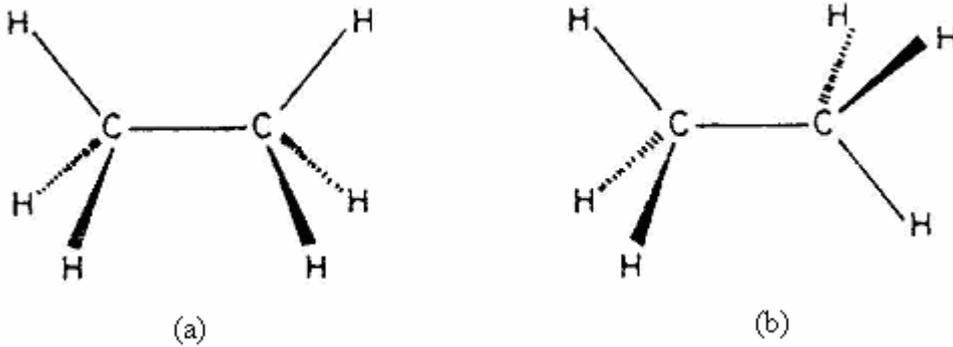
Şekil 2.4 Su molekülünde simetri elemanları

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

Ana eksene dik olan simetri düzlemine yatay düzlem denir. σ_h ile gösterilir. Su molekülünde böyle bir düzlem yoktur. BH₃'te molekül düzlemi yatay düzlemdir.

şekil (2.3). Bu molekülde 3 tane düşey düzlem vardır. Bu düzlemlerden her biri C_3 eksenini ve ona dik olan C_2 eksenlerinden birini içerir.

2.3.3. Yansıma noktası (i): Eğer molekülün herhangi bir noktasından başlayan bir doğru, bu merkezi geçtikten sonra eşit uzaklıkta ilerlediğinde ayırt edilemeyen bir noktaya geliyorsa, molekülün bir yansıma noktası vardır denir. Şekil 2.5.'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 hidrojenlerin 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 yoktur.

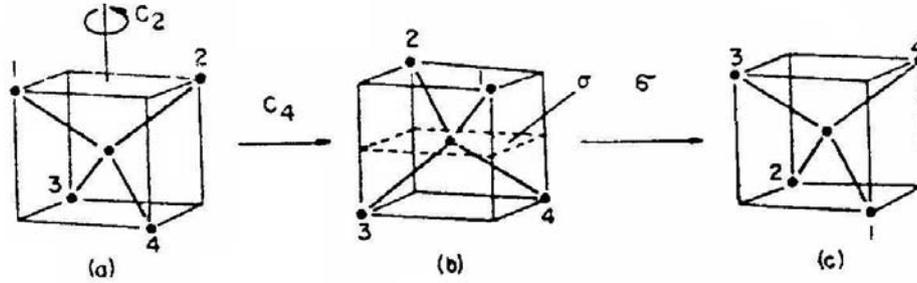


Şekil 2.5 Etan molekülünde a) hizalı şekil b) çapraz şekil

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.

2.3.4. Dönme yansıma eksenini (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 eksenini vardır denir. Sembolde görülen 'n' harfi dönme

ekseninde olduğu gibi bu işlemdeki dönme açısının 360^0 den kaç kat büyük olduğunu gösterir.



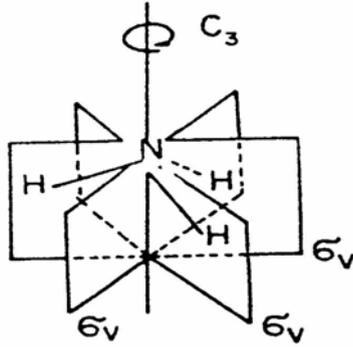
Şekil 2.6 Tetrahedral yapıda S_4 dönme-yansıma eksenini

Şekil 2.6.'da tetrahedral CH_4 molekülünde S_4 işleminin yapılması görülmektedir. Molekül C_2 ekseninde 90^0 döndürüldükten sonra bu eksene dik düzleme göre yansıması alınmaktadır. Dönme açısı 90^0 olduğuna göre simetri elemanı S_4 olmalıdır.

2.3.5. Özdeşlik: Özdeşlik işlemi sonucunda molekül ilk durumuna gelir yani değişikliğe uğramaz. C_1 işlemi böyle bir işlemdir. Bir cisim kendi ekseninde 360^0 döndürülünce ilk durumuna gelir. Su molekülünde olduğu gibi molekülde 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 $2C_2$ 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 120^0 döndürüldüğünde başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. C_3 işlemi tekrarlandığında toplam dönme açısı 240^0 olduğundan molekül yine başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. Ancak işlem üçüncü kez tekrarlanırsa molekülün ilk durumuna varılır. ($C_3 \times C_3 \times C_3 = C_3^3 = E$) yazılabilir.

2.3.6. Nokta grupları: Molekül geometrileri nokta grupları ile tanınır. 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 oluşmaz. Ortak bir noktada

kesişen simetri elemanları bir nokta grubu oluşturur. Bir molekülün nokta grubu verilmişse bu molekülün geometrisinin ne olduğu, 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. $C_{2v}:E,C_2,2\sigma_v$. Amonyakta E özdeşlik elemanına ek olarak C_3 eksen ve bu eksenden geçen üç σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu, C_{3v} dir. $C_{3v}:E, C_3, 3\sigma_v$



Şekil 2.7 Amonyak molekülünün C_{3v} nokta grubunda simetri elemanları

Düzlem üçgen şeklindeki BF_3 molekülünde şekil (2.3) ana eksen C_3 tür. Bu eksene dik üç tane C_2 eksen vardır. Ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca ana eksen C_3 'e dik bir σ_h düzlemi olduğu için bir tane dönme yansıma eksen S_3 vardır. Bu simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu, D_{3h} ile gösterilir. $D_{3h}: E, C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3, 3\sigma_v$

BF_3 molekülünde olduğu gibi ana eksene dik C_2 eksenleri varsa, nokta grubunun sembolü 'D' ile gösterilir. Şekilde görüldüğü gibi C_2 eksenlerinin sayısı ana eksenin katsayısına eşittir. Önümüzde C_3 eksenine dik üç tane C_2 eksen vardır. Nokta grubunda σ_h yatay düzleminin bulunması sembolün ön alt kısmına 'h' yazılarak gösterilir [14,15].



Şekil 2.8 Yüksek simetrlili yapılar

2.3.7. Nokta gruplarının sınıflandırılması: Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetrlili tetrahedral T_d , Oktahedral O_h ve İkozahedral I_h nokta gruplarını içerirler. Şekil 2.8. de bu üç yapı görülmektedir. İkozahedral geometride 12 köşe ve 20 yüzey vardır. İkozahedron düzgün beşgen prizmadan türetilir. Bu düzgün beşgen prizmanın yüksekliği o şekilde seçilmiştir ki taban veya tavan yüzeyi bükülüp köşeler diğer yüzeyin kenar ortaları hizasına geldiğinde eşkenar üçgenlerden oluşan on yan yüzey ortaya çıkar. Bu bükülmüş beşgen prizmanın taban ve tavan yüzeyleri eşkenar üçgen olan birer beşgen piramit yerleştirilir. Elde edilen şekil ikozahedrondur. Çizelge 2.1.de nokta gruplarının elemanları verilmektedir.

Bir molekülün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini gösterir. Moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektroskopisinden yararlanır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bantları molekülün değişik titreşim hareketlerinden ileri gelir. Farklı atom ve atom gruplarının titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verecekleri gibi aynı grubun farklı titreşim hareketleri farklı enerjilerde soğurmaları neden olabilir. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketlerinin spektrum dalı hangi bantlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir.

2.3.8. Nokta grubu tayini: Bir molekülün nokta grubu belirlenirken aşağıda verilen sıra izlenir (Şekil 2.9),

1)Molekülde yüksek simetri var mı? Molekülün simetri elemanları incelenerek molekülün T_d , O_h veya 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 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 dikey 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 dikey düzlemi var mı? Yoksa nokta grubu D_{nd} 'dir.

c)Hiçbir düzlem yoksa, nokta grubu D_n 'dir.

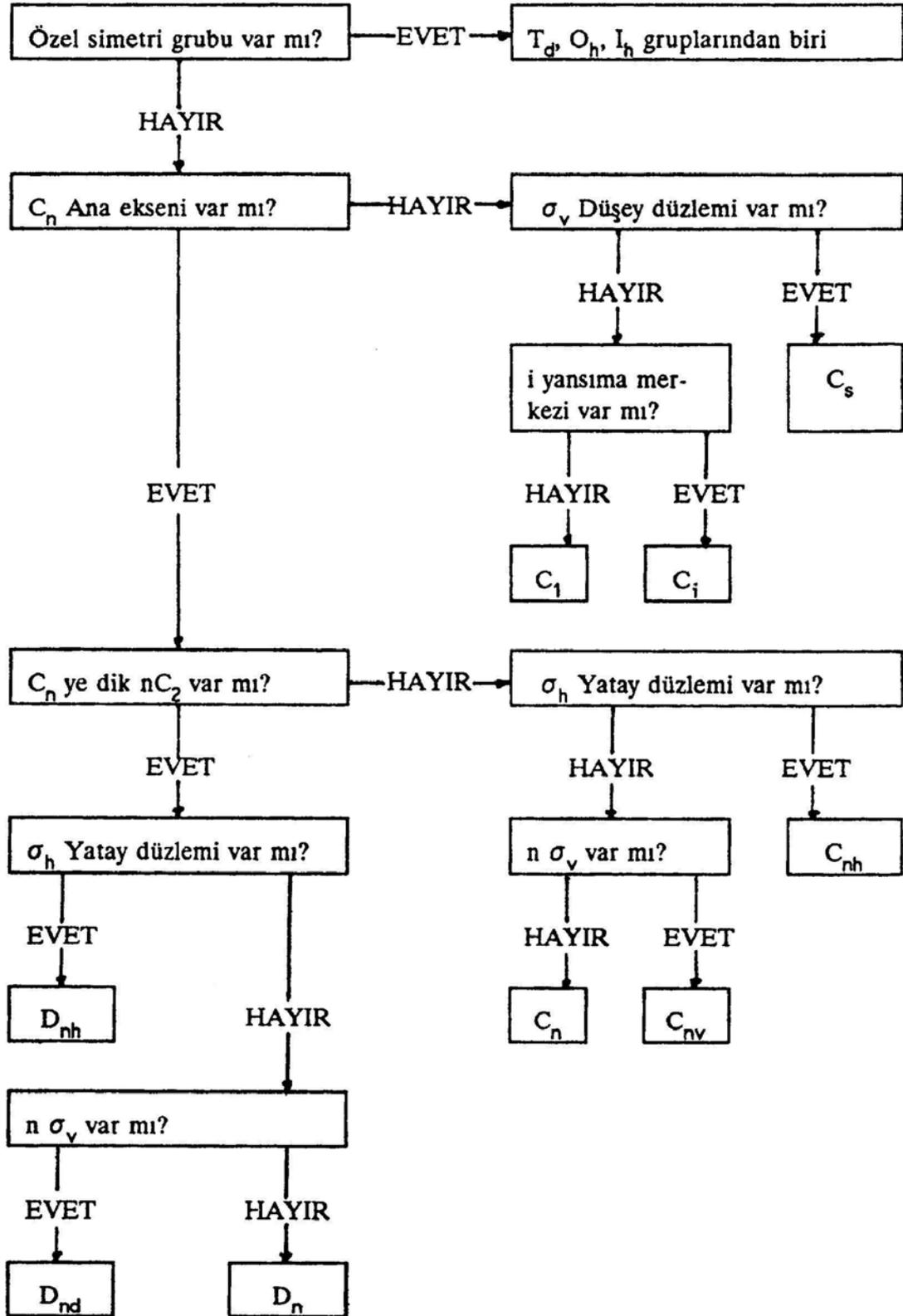
Tablo 2.2 Nokta gruplarının temel simetri elemanları

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 2.3 Bazı nokta grupları, simetri elemanları ve örnekleri

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 fejrosen
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	\hat{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

Tablo 2.4 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema [16]



BÖLÜM 3. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLER

3.1. Varyasyon Yaklaşımı

En basit moleküler yapının tayini için bile yapılacak kuantum mekaniksel hesaplamalar oldukça zordur. Hesapları birleştirmek için bazı yaklaşımlardan yararlanır. Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanan varyasyon yaklaşımı enerji hesaplamalarında sıkça kullanılır.

Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı E_n ifadesinde ψ yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılırsa sonuç molekülün normal halindeki enerjisinden daima büyüktür [17].

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (3.1)$$

Kabul edilen bir sistem, H hamiltoniyeni ile tanımlanır ve bu hamiltoniyenin en düşük öz değeri E_0 olarak gösterilir. Rayleigh oranı ε ,

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi_{deneme}^* H\Psi_{deneme} d\tau}{\int \Psi_{deneme}^* \Psi_{deneme} d\tau} \quad (3.2)$$

Buradan herhangi bir Ψ_{deneme} için $\varepsilon \geq E_0$ olduğunu söyler.

$$\int \phi^* H\phi d\tau \geq E_0 \quad (3.3)$$

(3.2) eşitlikteki deneme fonksiyonu, sadece sistemin doğru taban durum dalga fonksiyonuna özdeş ise doğrudur.

3.2. Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (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 oluşturan elektronlar o atomik orbitallerde bulunur. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır [18].

$$\Psi = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n \quad (3.4)$$

Burada ψ moleküler orbital dalga fonksiyonları, X 'ler atomik orbital dalga fonksiyonları ve C 'ler ise katsayılarıdır. Bu eşitlikle gerçek dalga fonksiyonlarına en yakın değeri bulabilmek için C değerini uygun olarak belirlemek gerekir. Normal halde molekülün enerjisi minimum değere sahiptir. Bu yüzden katsayılar enerjiiyi minimum yapacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için önce molekülün enerjisi schrödinger denkleminde yararlanılarak hesaplanır

$$H\Psi = E \Psi \quad (3.5)$$

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

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \quad (3.6)$$

Bu denklem yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılırsa elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılarından oluşan determinant sıfıra eşitlenirse E değeri bulunabilir.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - E_{1n}S_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \dots & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

Seküler determinant olarak adlandırılan bu determinantlar H_{nn} , S_{nn} şeklinde ifade edilen integrallerden biri aşağıda tanımlanmıştır.

$$S_{ij} = \int X_i X_j \partial \tau \quad (3.8)$$

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.

$$H_{ij} = \int X_i H X_j \partial \tau \quad (3.9)$$

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 [17].

3.3. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri

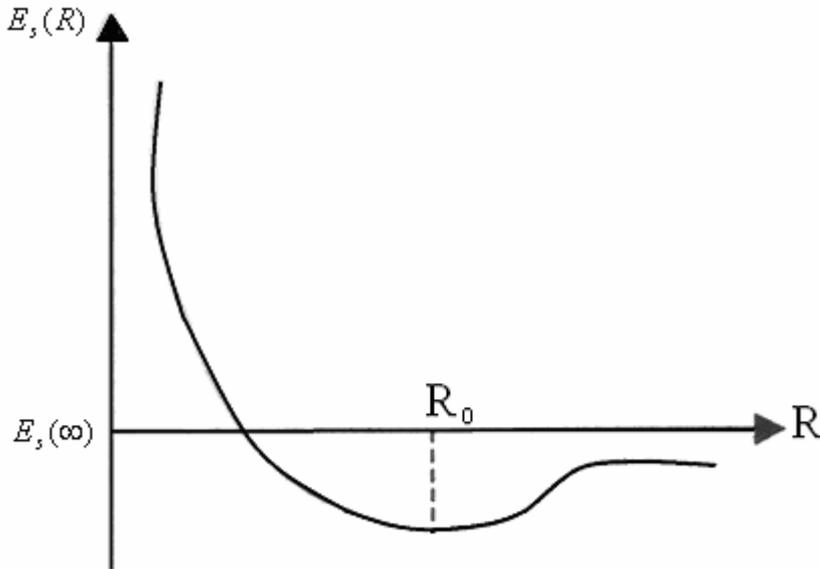
$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0, \quad s = 1, 2 \quad \text{eşitliği} \quad (3.10)$$

$E_s(R)$ potansiyel kuyusu içinde bulunan M kütleli parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Elektronlar eğer yörüngesel açısal momentumunun sıfır olduğu düzeyde ise $E_s(R)$ yalnız radyal değişken R 'nin fonksiyonu olacaktır. Bu bölümde bu durum söz konusu olacaktır. Hidrojen atomunda olduğu gibi $F_s(R)$ dalga fonksiyonu radyal değişken R 'ye bağlı radyal fonksiyon ile R vektörünün Θ ve φ kutupsal

açalarına bağlı açılal fonksiyonun çarpımıdır. Bu fonksiyon J^2 ve J^2 'nin öz fonksiyonu olmalıdır. Burada J açılal momentum işlemcisi ve Z kuantumlama doğrultusudur. Küresel harmonikler $Y_{j,\mu_j}(\Theta,\phi)$,öz J^2 ve J^2 'nin öz fonksiyonudur. Bunların özdeğerleri sırasıyla $J(J+1)\hbar^2$ ve $\mu_j\hbar$ 'dir. Elektronların açılal momentumunun sıfır olduğu özel hal için sistem enerjisi μ_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 v 'ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, dönme kuantum sayısı ' l ' ve titreşim kuantum sayısı ' v ' ile belirlenen düzeylere dönme-titreşim düzeyleri denir. Böylece verilen bir ' s ' elektronik kuantum sayısı için,

$$F_s(R) = R^{-1}F_{vl}^s(R)Y_{j,\mu_j}(\Theta,\phi) \quad (3.11)$$

yazılır.



Şekil 3.1 İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, $E_s(R)$,en genel şekli.

Bir bağli düzey için $E_s(R)$ potansiyel kuyusunun genel biçimi şekil 1.3.'te 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 $E_s(\infty)$ molekülü oluşturan atomların yalıtılmış haldeki enerjilerinin toplamıdır.

(3.11) denklemi,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi\mu} \nabla_k^2 + E_s(R) - E \right] F_s(R) = 0 \quad (3.12)$$

denkleminde yerine konursa,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_s(R) - E_{s,v,J} \right] F_{v,J}^s(R) = 0 \quad (3.13)$$

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

$$E_s(R) \cong E_s(R_0) + \frac{1}{2} k (R - R_0)^2 \quad (3.14)$$

Buradaki k değeri,

$$k = \left. \frac{\partial^2 E_s}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} \quad (3.15)$$

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

$$E_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu R_0^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_0} J(J+1), \quad J=0,1,2 \quad (3.16)$$

ile tanımlanır. Burada $I_0 = \mu R_0^2$; μ , indirgenmiş kütesinin R_0 denge uzaklığındaki

eylemsizlik momentidir. $B = \frac{\hbar^2}{2I_0}$ ise molekülün denge sabitini ifade eder.

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

$$E_{s,v,r} \equiv E_{s,v} = E_s(R) + E_0 + E_r \quad (3.17)$$

ile tanımlanır. E_0 'nün özdeğerleri,

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0,1,2 \quad (3.18)$$

olur. Burada $\omega_0 = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$ ve $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ 'dir.

Bu özdeğerlere karşılık gelen ψ_v öz fonksiyonları, harmonik titreşici dalga fonksiyonlarıdır. Gerçek sistemlerde $E_s(R)$ fonksiyonu sadece $(R-R_0)$ küçük değerleri için (3.14) parabolik yaklaşıklığı ile doğru olarak temsil edilir. Bu nedenle E_v titreşim enerjisi v kuantum sayılarının ancak küçük değerleri için (3.18) eşitliği ile iyi bir biçimde verilir. Genel olarak v 'nin büyük değerlerinde düzeyler birbirine daha çok yaklaşır. Enerji, kuyu derinliğinden daha fazla olduğunda molekül atomlarına ayrışır. Dolayısıyla her elektronik düzeyde sadece sonlu sayıda titreşim düzeyi vardır.

Potansiyel kuyusu $E_s(R)$ için (3.18) 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.

$$V(R) = D_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right] \quad (3.19)$$

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 ,

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_0) \quad (3.20)$$

şiddetli olmalıdır. Çekirdeklerin birbirine yaklaştığı R_0 'dan daha küçük uzaklıklarda (3.19) Morse potansiyeli itme gösterir [6].

3.4. Çok atomlu Moleküllerin Yapısı

Born-Oppenheimer yaklaşımı çok atomlu moleküllerde 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 3 katlı simetri eksenine sahip simetrik bir topaçtır. Simetrik topaçların enerji düzeylerini elde etmek kolaydır. Eğer eylemsizlik momentinin 3 esas bileşeninin üçü de eşitse molekül küresel topaç olarak adlandırılır. Metan molekülü küresel topaçtır. Eylemsizlik momentinin esas bileşenleri birbirinden farklı olan moleküllere simetrisi bozuk topaç molekülleri denir. Su (H_2O) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [6]. 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,

$$E_{\nu_i} = h\nu_i\left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) = \frac{h\omega}{2\pi}\left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \quad (3.21)$$

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:

$$E = \sum_i \frac{h\omega}{2\pi}\left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \quad (3.22)$$

Çok serbestlik derecesi olan bir molekülün titreşim spektrumu son derece karmaşıktır. Moleküler yörüngesi 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 moleküler yörüngemsi kuramı, yarı deneysel temel üzerine kurulur. Basit durumlarda gelişmiş bilgisayarlar kullanılarak enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları *ab* başlangıç yöntemi (*Ab initio metodu*) ile bulunur [18].

3.5. Moleküler Spektroskopide Temel Hesaplamalar

3.5.1. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopisi:

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

Moleküler mekanik hesaplamalarla klasik fizik yasaları, elektronik yapı hesaplamalarında ise kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Kuantum mekaniğine göre çok küçük sistemler için mümkün değildir. Bu nedenle simülasyonla yaklaşık çözümler yapılır. Elektronik yapı metodları ikiye ayrılır; yarı deneysel metodlar ve *ab initio* metodlar.

Yarı deneysel metodlarda oldukça fazla deneysel veriye ihtiyaç vardır. MINDO, AM1, PM3 yarı deneysel metodlara örnektir. *Ab initio* metodlar ise moleküler mekanik ve yarı deneysel metodlar gibi değildir. Moleküler hesaplama için ışık hızı, Planck sabiti elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler gerekmez [19].

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemler ile hesaplanması P.Pulay'ın 1969'daki çalışmasına dayanır. Bu çalışmada kuvvet veya gradyent metodu denilen bir metod önerilmiştir. Bu metod, çok

atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi bir yaklaşım olarak bilinir. Bu çalışmada, atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarla analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiştir. Sonuçlar Hartee-Fock cinsinden elde edilmiştir. İkinci veya daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için, çok büyük gelişme olmuştur. *Ab initio* metotlardan biri olan Hartee-Fock (HF) metodu, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve Möller Plesst teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesaplanması için kullanılmıştır [8,20]. Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimumlaştırma yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini, dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanının kısa sürmesi ve fazla maliyetli olması sebebiyle dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan gaussian xx, Games Hondo, Q-Chem gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır. Aşağıdaki tabloda E_e toplam elektronik enerjiyi, R atomik koordinatları, ϵ elektrik alan bileşenini temsil eder.

Tablo 3.1 Enerji türevlerinin fiziksel büyüklüklere göre dağılımı [20,21]

Enerji Türevleri	Hesaplanan Büyüklükler
$\frac{\partial E_e}{\partial R}$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, kızıl-ötesi ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri.
$\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddetleri.
$\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti.

3.5.2. Çok elektron problemi. Hartree-Fock yöntemi

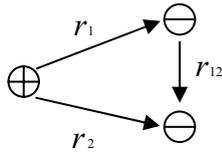
3.5.2.1. İki elektron problemi

Birden fazla elektrona sahip başka bir atom için tam bir çözüm yoktur. Buna rağmen oldukça iyi bir yaklaşıklıkla dalga fonksiyonları ve enerjileri hesaplamak genelde mümkündür. Burada açığa çıkan problemleri göstermek için iki atomlu Helyum atomunu veya iki elektronu kalacak şekilde çoklu iyonlaşmış bir atomu ele alacağız (Şekil 3.2). İki elektronun koordinatlarını $j=1$ veya $j=2$ alt indislerini kullanarak ayırt ediyoruz. Eğer sadece bir elektronu olsaydı hamiltoniyen,

$$H_j = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \quad (3.23)$$

olacaktı. Buradaki Laplace işlemcisi

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \quad (3.24)$$



Şekil 3.2 İki elektronlu atom

Elektronlar arasındaki etkileşimleri ihmal edersek, klasik ele alıfta iki elektronlu bütün sistemin enerjisi basitçe ferdi elektronların enerjisine eşittir. Bütün sistemin hamiltoniyeni böylece iki elektronun hamilyoniyenlerinin toplamına eşittir. Kinetik enerji her zaman (3.23) Laplasyenin $-\hbar^2/2m_0$ ile çarpılarak yer değiştirebileceğini söyleyen kuantum teorisinin dönüşüm kuralını kullanırsak (3.22) hamilyoniyenin kullanıldığı iki elektronlu sistemin hamiltoniyenini elde ederiz.

$$H^0 = H_1 + H_2 \quad (3.25)$$

Bununla birlikte gerçekte elektronlar arasında doğrudan bir etkileşme vardır. Bunun en önemli parçası Coulomb etkileşme enerjisidir. Böylece (3.23)'ü

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (3.26)$$

ile değiştirmek zorundayız. Buradaki r_{12} iki elektron arasındaki uzaklıktır. Probleminiz (3.25)'e ait Schrödinger eşitliğine tam bir çözüm bulmaktır. Yukarıda işaret ettiğimiz gibi bu kapalı bir formda mümkün değildir. Böylece iki elektron arasındaki Coulomb etkileşmesinin ele alınmadığı ve (3.24) Hamiltoniyenin Schrödinger eşitliğinde kullanıldığı daha basit problemi ele alıyoruz. (3.22) Hamiltoniyeniyle tek parçacık Schrödinger eşitliğinin hali hazırda çözülmüş olduğu gerçeğini kullanıyoruz. Gerçeğe yakın kalabilmek için elektronun spinini etkiliyor ve r_k konum vektörüyle birlikte spin değişkenini olaya katıyoruz. Bir kısaltma olarak R_k değişkenini,

$$R_k = (r_k, \text{spin değişkeni}) \equiv (r_k, k) \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlıyoruz. Bir elektron probleminin dalga fonksiyonu n , l , m_l ve m_s kuantum sayılarıyla karakterize edilir. (Ψ_{n,l,m_l,m_s}) Bu fonksiyonun enerjisi E_{n,l,m_l,m_s} 'dir. Şimdi (3.24) toplam Hamiltoniyen için Schrödinger eşitliğini inceliyoruz.

$$H^0 \Psi = E_t \Psi \quad (3.28)$$

Burada E_t : toplam enerji'dir. (3.24) H^0 Hamiltoniyeni R_1 ve R_2 gibi iki değişkeni içerdiğinden dalga fonksiyonu doğal olarak bu değişkenlere bağlı olmak zorundadır. $\psi(R_1, R_2)$. İzleyen eşitliklerin her birinde açık olarak kuantum sayılarını yazmaktan kaçınmak için kuantum sayılarının toplam takımı için θ kısaltmasını yapıyoruz.

$$\theta = (n, l, m_l, m_s) \equiv (q, m_s) \quad (3.29)$$

(3.27) Schrödinger eşitliği yer değiştirmeyeyle hemen gösterileceği gibi

$$\Psi(R_1, R_2) = \Psi_{\theta_1}(R_1)\Psi_{\theta_2}(R_2) \quad (3.30)$$

Dalga fonksiyonuyla çözülür. Eşitliğin sağındaki ψ 'ler tek parçacıklı Schrödinger eşitlikleri için çözümlerdir. Yine kolaylıkla gösterilebileceği gibi toplam enerji,

$$E_t = E_{\theta_1} + E_{\theta_2} \quad (3.31)$$

şeklindedir. Burada sağ taraftaki E enerjileri θ_1 ve θ_2 kuantum sayılarıyla ilgili tek parçacık enerjileridir. Böylece elektron etkileşmelerini ihmal edersek yukarıdaki klasik sonucunda ifade ettiği gibi tek parçacık enerjilerinin basit olarak toplanması sonucuna ulaşırız.

(3.29) çözümü, iki elektronun tam olarak aynı dört kuantum sayısına sahip olduğu anlamına gelen $\theta_1 = \theta_2$ durumunun izinli olacağını gösterir. Halbuki Pauli ilkesi bu durumu dışlamaktadır. Teorik fizikçiler böylece bir dalga fonksiyonunun otomatik olarak bu durumu dışarlayan çözümünün elde edilip edilemeyeceğini ele aldılar. Bunu bulmak için sadece (3.29) değil aynı zamanda

$$\Psi_{\theta_2}(R_1)\Psi_{\theta_1}(R_2) \quad (3.32)$$

dalga fonksiyonunda (3.27) Schrödinger eşitliğini sağlayacağı ve bu fonksiyonun (3.29) gibi (3.30) benzeri bir enerjiyi vereceği gerçeğini kullanıyoruz. Bildiğimiz gibi aynı enerjiye sahip dalga fonksiyonlarının herhangi bir lineer kombinasyonu da Schrödinger eşitliğinin bir çözümüdür ve aynı enerjiye sahip olur. Otomatik olarak Pauli ilkesini sağlayan lineer kombinasyon (3.29) ve (3.31)'in bir farkıdır. Yani,

$$\Psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\theta_1}(R_1)\Psi_{\theta_2}(R_2) - \Psi_{\theta_2}(R_1)\Psi_{\theta_1}(R_2)] \quad (3.33)$$

dir.

Eğer, $\theta_1=\theta_2$ ise bu fonksiyon sıfır olur. $\frac{1}{\sqrt{2}}$ faktörü bütün dalga fonksiyonu normalleştirmede kullanılır. Eğer R_1 ve R_2 koordinatlarını (3.32)'de yer değiştirirsek dalga fonksiyonu açık olarak tersi bir ifadeye döner. Başka bir deyişle dalga fonksiyonu antisimetriktir. Bu şimdi elektronlar arasında etkileşme olması durumunda bile Pauli ilkesini söyleyebilmeyi mümkün kılan bir formüldür. Dalga fonksiyonu R_1 ve R_2 koordinatlarına göre antisimetrik olmak zorundadır. R_j değişkenlerinin spin değişkenlerini içerdiği hatırlanmalıdır.

Şimdi spin değişkenlerini ve karşılık gelen spin dalga fonksiyonlarının rolünü araştıralım. Bunu yapmak için (3.28)'de tanımladığımız θ_k kuantum sayıları toplam takımını (3.26)'daki R_k değişkenini ayırdığımız gibi

$$\theta_k = (q_k, m_s, k) \quad (3.34)$$

şeklinde ayırıyoruz. Şimdi $\psi_{\theta_k}(R_k)$ dalga fonksiyonu yörünge hareketini (uzay fonksiyonunu) anlatan $\psi_{q_k}(r_k)$ dalga fonksiyonu ile bir $\phi_{m_s,k}(k)$ spin dalga fonksiyonunun çarpımı olarak yazıyoruz. Bu durumda (3.32) ifadesi yerine,

$$\Psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2)\phi_{m_s,1}(1)\phi_{m_s,2}(2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1)\phi_{m_s,1}(2)\phi_{m_s,2}(1)) \quad (3.35)$$

ifadesine sahip oluruz. Basit olması için spin kuantum sayısı $m_s=+1/2$ 'yi \uparrow ;(spin yukarı) ve \downarrow (spin aşağı) ile karakterize ediyoruz.

$$\begin{aligned} 1) m_{s,1}=\uparrow, m_{s,2}=\uparrow \\ 2) m_{s,1}=\downarrow, m_{s,2}=\downarrow \\ 3) m_{s,1}=\uparrow, m_{s,2}=\downarrow \\ 4) m_{s,1}=\downarrow, m_{s,2}=\uparrow \end{aligned} \quad (3.33.a.)$$

1 ve 2'ye ait dalga fonksiyonlarında spin fonksiyonlarını düzenlersek,

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1))X\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \quad (3.36)$$

$$\Psi_{\downarrow\downarrow}(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1))X\phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \quad (3.37)$$

elde ederiz. İki elektronun dalga fonksiyonu uzay ve spin fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir.

$$\Psi(R_1, R_2) = \Psi(r_1, r_2)\phi_{12} \quad (3.38)$$

Burada,

$$\phi_{\uparrow\uparrow}(1,2) = \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \quad (3.39)$$

ve

$$\phi_{\downarrow\downarrow}(1,2) = \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \quad (3.40)$$

şeklinde ifade edilir. Şimdi ϕ spinin dalga fonksiyonunun tam anlamını inceleyelim. Bunlar iki elektrona ait olduklarından elektronlar çiftinin toplam spinini bilmeye çalışmak mantıklı gözükmemektedir.

$$\sum_z \equiv \sigma_{z,1} + \sigma_{z,2} \quad (3.41)$$

işlemcisine karşılık gelir. Burada $\sigma_{z,k}$; k, elektronun spini, z, bileşenine ait işlemcidir. Kolaylıkla gösterilebileceği gibi aşağıdaki ifade bu durum için geçerlidir.

$$\sum_z \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) = \hbar\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \quad (3.42)$$

ve

$$\sum_z \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) = -\hbar\phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \quad (3.43)$$

yani (3.37) ve (3.38) spin fonksiyonları ile (3.39)'un öz fonksiyonlarıdır. Benzer şekilde bunların $2\hbar^2$ özdeğerleriyle,

$$\sum^2 \equiv (\sigma_1 + \sigma_2)^2 \quad (3.44)$$

ifadesinin de özfonksiyonları oldukları gösterilebilir. (3.28 problemi) Şimdi (3.33) olası spin şekillerine geri dönelim ve (3.33.a)'ya karşılık gelen kalan dalga fonksiyonlarını yazalım.

$$\Psi(R_1 + R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2)\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1)\phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) \quad (3.45)$$

$$\Psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2)\phi_{\downarrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1)\phi_{\downarrow}(2)\phi_{\uparrow}(1)) \quad (3.46)$$

Bunlar açık olarak (3.36) çarpımı formunda yazılamazlar. Bununla birlikte bildiğimiz gibi ayrı enerjiye ait dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını da alabiliriz, esasında dejenere hallere pertürbasyon teorisini uyguladığımızda böyle yapmak zorunluluğumuz bulunmaktadır. Böylece 3.45 ve 3.46 denklemlerinin toplamını alır, biraz düzenlersek;

$$\frac{1}{2}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2) - \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1))x(\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) = \Psi_{\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow}(R_1, R_2) \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{2}(\Psi_{q_1}(r_1)\Psi_{q_2}(r_2) + \Psi_{q_1}(r_2)\Psi_{q_2}(r_1))x(\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) = \Psi_{\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow}(R_1, R_2) \quad (3.48)$$

elde ederiz. Bu yeni fonksiyonlar böylece arzulanan (3.36) formuna sokulurlar ve ayrıca \sum_z ve \sum^2 'nin özfonksiyonlarıdır:

$$\sum_z (\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \pm \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) = 0 \quad (3.49)$$

$$\sum^2 (\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) = 2\hbar^2 (\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) \quad (3.50)$$

$$\sum^2 (\phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1)) = 0 \quad (3.51)$$

Açıkça,

$$\Phi = \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) - \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\downarrow}(1) \quad (3.52)$$

dalga fonksiyonu (S=0) olan bir tekli hale ve

$$\Phi = \begin{cases} \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\uparrow}(2) \\ \phi_{\uparrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) + \phi_{\uparrow}(2)\phi_{\uparrow}(1) \\ \phi_{\downarrow}(1)\phi_{\downarrow}(2) \end{cases} \quad (3.53)$$

$M_{s,z} = 1, 0, -1$ olan bir (S=1) üçlü haline karşılık gelir. Yörünge hareketi için dalga fonksiyonları olan, karşılık gelen uzay fonksiyonları tekli ve üçlü hallerdeki uzay koordinatlarına göre farklı simetrilere sahiptirler.

Üçlü hal antisimetrik uzay fonksiyonlarına sahiptir. Böylece ayrı konumda her iki elektronun bulunma ihtimal yoğunluğu sıfıra düşer ve elektronlar birbirlerine yaklaştığında bu küçülmeye başlar. Elektronlar arasındaki pozitif Coulomb itme enerjisi böylece uzay koordinatlarında simetrik olan bir uzay fonksiyonuna sahip tekli hallere göre üçlü haller için daha küçük olacaktır. Bu, Hund kuralları için teorik bir temel oluşturmaktadır [22].

3.5.2.2. Elektronların Coulomb etkileşmesi Hartee ve Hartee-Fock yöntemleri

Şimdi elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesinin dikkate alındığı gerçek probleme dönüyoruz. j, k elektron çifti arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{jk}$ ile verilir. Böylece,

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \sum_{J < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Jk}} \quad (3.54)$$

olur. j<k toplam kuralı elektron çiftleri arasındaki etkileşme enerjisinin iki kez sayılmasını engeller. Bu kuralı kullanmak yerine bütün j ve k indisleri üzerinden j≠k sınırlamasıyla toplama yapsaydık, etkileşme toplamının önüne bir ½ faktörü koymak zorunda olurduk.

$$H = \sum_{J=1}^N H_J + \frac{1}{2} \sum_{J \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Jk}} \quad (3.55)$$

Bundan sonraki işimiz (3.53) Hamiltoniyeni için,

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.56)$$

eşitliğini çözmektir. Tam bir çözüm bulunmadığından şu düşünce yolunu izliyoruz: İlk olarak tek elektron problemi çözüldüğünden, ferdi elektronların dalga fonksiyonları,

$$\Psi_\theta(R_J) \quad (3.57)$$

formunda bilinmektedirler. (3.55) dalga fonksiyonuyla ilgili bir yük yoğunluk dağılımı bulunmaktadır.

$$\rho(r_j) = e|\Psi_\theta(R_J)|^2 \quad (3.58)$$

elektrostatikten bildiğimiz gibi r konumundaki bir yük ile (3.56) ifadesiyle verilen yük dağılımı arasında bir etkileşme enerjisi vardır. Bu enerji, yükle elektrostatik potansiyelin çarpımı olarak verilir. Elektrostatik potansiyel ρ yük dağılımından hesaplanabilir. Hepsini yapıldığında Coulomb etkileşim enerjisi,

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e \cdot \rho(r_j)}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.59)$$

ile ifade edilir. Burada integral bütün hacmi kapsamaktadır. (3.56)'yı (3.57)'da yerine koyarsak,

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 |\Psi_\theta(R_j)|^2}{|r - r_j|} d\tau_j \quad (3.60)$$

elde ederiz. Aşağıda tartışılmış Hartree ve Hartree-Fock yöntemlerinin temel noktası çok-elektron problemini tek-elektron problemine indirgemektir. Şimdi tek bir elektronu ele alalım. Bu sadece atom çekirdeğinin alanında hareket etmekle kalmayıp aynı zamanda diğer elektronlarının tümünün alanında da hareketini sürdürmektedir. Basitleştirici varsayım, bu durumda diğer bütün elektronların elektron yoğunluk dağılımının ilk yaklaşıklık olarak tek elektron dalga fonksiyonlarıyla verilebileceği şeklinde yapılır. Seçilen bir elektronun dalga fonksiyonunu hesaplamak için hem çekirdeğin potansiyelinin hemde diğer bütün elektronların etkileşme enerjilerinin gözüktüğü bir Schrödinger eşitliğini çözmek zorundayız. Eğer seçilen elektron ' k ' indisine sahip ve böylece R_k koordinatlıysa Schrödinger eşitliği,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(r_k) \right] \Psi_k^{(1)}(R_k) = E \Psi_k^{(1)}(R_k) \quad (3.61)$$

şeklinindedir. $V_k^{(0)}$ diğer bütün elektronları içerecek şekildeki Coulomb etkileşme enerjisidir ve,

$$V_k(r) = \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2 |\Psi_{\theta j}(R_j)|^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r_j|} d\tau \quad (3.62)$$

ifadesinden ilk yaklaşık olarak (3.60)'daki ψ_{θ_j} için $\psi_{\theta}^{(0)}$ dalga fonksiyonunun yerine konulmasıyla elde edilir. (0) üst indisi bütün işlemi başlatmak için verilen (veya tahmini) bir dalga fonksiyonu kullandığımız anlamına gelmektedir. Özellikle $\psi_{\theta}^{(0)}$ verilen bir potansiyele ait bir dalga fonksiyonu olabilir. Benzer şekilde (1) üst indisi bu dalga fonksiyonunun k elektronu için bir tekrarlı işlemin ilk basamağında (3.59)'dan elde edildiğini gösterir. 2.adımda (3.60)'daki ψ için $\psi^{(1)}$ dalga fonksiyonu kullanıyoruz. Bu (3.59)'a benzer bir Schrödinger eşitliğindeki yeni $\psi^{(2)}$ dalga fonksiyonunu verir. İşlem $\psi^{(i)}$ dalga fonksiyonunda önemli bir değişim olmayana veya bir başka deyişle metod yakınsayana kadar tekrarlanır. Şematik olarak gösterirsek,

$$\Psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \Psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \Psi^{(2)} \rightarrow V^{(2)} \dots \Psi^{(J)} \rightarrow \Psi \quad (3.63)$$

demektir. Yukarıda anlatılan yöntem bir miktar sanaldır. Bunu mümkün olan sağlam bir matematiksel temele dayandırmak arzu edilir. Fakat yer problemi sebebiyle burada bunun ayrıntılarına girmeyeceğiz. (3.54) Schrödinger eşitliğimiz bir varyasyonel prensibi kullanımıyla çözülebileceği gösterilebilir. Bu ilkeye göre,

$$\int \dots \int \Psi^* H \Psi d\tau \dots d\tau_N \quad (3.64)$$

ifadesi dalga fonksiyonlarının,

$$\int \Psi^* \Psi d\tau_1 \dots d\tau_N = 1 \quad (3.65)$$

$$H^0 = \sum_{J=1}^N H_J \quad (3.66)$$

$$H^0 \psi = E_t \psi \quad (3.67)$$

$$\psi(R_1, R_2 \dots R_N) \quad (3.68)$$

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \psi_{\theta_1}(R_1)\psi_{\theta_2}(R_2)\dots\psi_{\theta_N}(R_N) \quad (3.69)$$

$$E_t = E_{\theta_1} + E_{\theta_2} + \dots + E_{\theta_N} \quad (3.70)$$

şeklindeki ikinci normalleştirme şartıyla bir maksimuma veya bir minimuma eşit olma zorunluluğunun varolması gerektiğini söyler. (3.69) formunda bir dalga fonksiyonu, yani böyle bir varyasyonel işlemde bir çarpım şeklinde dalga fonksiyonu kullanırsak, ferdi dalga fonksiyonları için bir dizi Schrödinger eşitliği buluruz.

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\nabla_k^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(r_k) \right] \Psi_{\theta_k}(R_k) = E\Psi_{\theta_k}(R_k) \quad (3.71)$$

Burada $V_k(r_k)$ (3.60) ile tanımlıdır. Hartree yöntemi sadece yukarıda işaretlendiği şekilde tekrarlı olarak (3.64) Schrödinger eşitliklerinin çözümünden ibarettir. Hartree yönteminin dezavantajı açık bir şekilde Pauli ilkesini bozan ψ dalga fonksiyonlarını kullanmasıdır. Pauli ilkesini de içerecek şekilde Hartree yöntemini genişletmenin anahtarı (3.62) ve (3.63) varyasyon eşitliklerinde ψ için (3.72) 'deki determinant deneme fonksiyonlarının işleme sokulmasıdır. Buna karşılık gelen hesaplamalar nispeten uzundur. Bu sebeple burada sadece sonuçları vermekle yetineceğiz. Ferdi dalga fonksiyonları için Schrödinger eşitlikleri takımının

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{Q1}(R_1) & \psi_{Q1}(R_2) & \dots & \psi_{Q1}(R_N) \\ \psi_{Q2}(R_1) & \psi_{Q2}(R_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{QN}(R_1) & \psi_{QN}(R_2) & \dots & \psi_{QN}(R_N) \end{vmatrix} \quad (3.72)$$

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m_0}\right)\nabla_k^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(r_k) \right] \Psi_{\theta_k}(R_k) - \sum_J \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_{\theta}^*(R_J) d\tau_J \Psi_{\theta_j}(R_k)$$

$$= E \Psi_{\theta_k}(R_k) \quad (3.73)$$

formunda buluyoruz. Sol tarafta köşeli parantez içindeki terim (3.65)'in sağ tarafındaki terim (3.64) Hartree eşitliğiyle uyuşma içindedir. j üzerinden toplam içeren fazlalık terim yenidir. Bu değiştokuş terimi olarak bilinir. Bu terimin kullanılma sebebi izleyen şekilde ifade edilebilir. Eğer bir kimse (3.65)'teki V_k ve R_j elektron koordinatları değiştiğinden $\psi_{\theta k}$ dalga fonksiyonunun $\psi_{\phi j}$ ile rollerinin değiştiğini görebilir. B değiştokuş terimi determinant yaklaşımının yani dalga fonksiyonlarının antisimetrikliğinin doğrudan bir sonucudur. Sezgisel olarak açıklamak gerekirse, bu paralel spinli elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim enerjisinin antiparalel spinli elektronlar arasındakine göre nispeten azaldığı anlamına gelir. V etkileşim potansiyellerinin kendileri ψ dalga fonksiyonlarına bağlı olduklarından (3.65)'e bir çözüm bulmak zordur. Bir çözüm olarak yine (3.61) şemasını izleyerek tekrarlı yolla çözülmüş (3.65)'in içerildiği Hartree-Fock yöntemi kullanılabilir [22].

BÖLÜM 4. MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.1)$$

Burada E^T : elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi, E^V : çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjidir. E^J : elektron-elektron itme terimi $E^{XC} = E^X + E^C$ ise E^X değiş tokuş ve E^C korelasyon terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını içerir. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Eğer enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı ise bu, Hartree- Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli, korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile gösterilir.

4.1. Yoğunluk Fonksiyonu (DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılan iki kavram vardır:

1) Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\mathbf{r})$; Herhangi bir noktadaki yoğunluğudur.

2) Tek düze elektron gazı modeli; Bir bölgedeki yük dağılımının sisteme düzgün olarak dağılmış n tane elektrondan ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayıma dayanan bir modeldir. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu, elektron

yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği ve sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır. Yani ρ sabit kabul edilmiştir. Birde fonksiyonel kavramı vardır. Bir F fonksiyonunun $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve $F(f)$ ile gösterilir. n elektronlu sistemin E tam taban elektronik enerjisi;

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\vec{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\pm I}} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho) \quad (4.2)$$

Taban durumun yük yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.3)$$

elektron boyutsal orbitalleri (Kohn-Sham orbitalleri),

$$\Psi_i = (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4.4)$$

Burada toplam, işgal edilmiş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu orbitaller bir kere hesaplandığında bilinir. (4.2)'deki ilk terim elektronların kinetik enerjisi, 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) ile Coulomb etkileşimini temsil eder, son terim sistemin değiş tokuş karşılıklı etkileşim 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.

Kohn-Sham(KS) orbitalleri KS eşitliklerinin çözümüyle bulunur. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri $\Psi_i(\vec{r}_1)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\pm 1}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right] \Psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_1) \quad (4.5)$$

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

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (4.6)$$

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (4.7)$$

Burada $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bu ifade açık şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük nede elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır [23].

4.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç vermez. Bu teori korelasyon enerjilerini hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Sadece DFT modellerinin 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 da karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, 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 ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{xc} için aşağıdaki karma modeli çıkarmıştır.

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (4.8)$$

c ifadeleri sabittir. 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,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2(E_{LYP}^C + E_{VWN3}^C) \quad (4.9)$$

ifadesi ile verilmektedir. $C_0=0,2$ $C_1=0,7$ $C_2=0,8$ 'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (4.10)$$

biçiminde ifade edilir. Burada E_J : elektron-elektron itme terimi; E_{B3LYP}^{XC} : B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi; E_V : çekirdek-elektron çekimi yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisidir [20,24].

4.3. Temel Setler

Atomik orbitallerin matematiksel olarak ifadesine temel set denir. Moleküllerin atomlardan oluşmaları ve aynı cins atomların farklı moleküllerde benzer özellikler göstermelerinden dolayı moleküller orbital, atomik orbitallerin lineer toplamları olarak yazılabilir. ψ_i moleküler orbitali, ϕ_μ 'de ki atomik orbitali göstermek üzere aralarında şu bağıntı vardır:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu \quad (4.11)$$

$C_{\mu i}$: moleküler orbital açılım katsayıları; ϕ_{μ} : atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlar olarak adlandırılır. Staler tipi orbitaller

$$\Psi_i = \sum_{J=1}^{\mu} C_{Ji} \theta_J \quad (4.12)$$

ifadesinde kullanılabilir temel fonksiyonlar olarak seçilebilir. n , l , m_l 'nin izin verilmiş tüm integral değerlerine sahip STO'larının seti $\text{STO}(\Psi \alpha e^{-\xi \cdot r})$ 'nin radyal kısmında bulunan ξ orbital üsteli parametresinin tüm pozitif değerleri bir tam 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 biri idi.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar

$$g(\alpha, r) = c x^n \cdot y^m \cdot z^l \cdot e^{-\alpha \cdot r^2} \quad (4.13)$$

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

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \cdot e^{-\alpha \cdot r^2} \quad (4.14)$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha \cdot r^2} \quad (4.15)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{-\alpha.r^2} \quad (4.16)$$

Bunlar ilkel gaussianlardır. Sınırlandırılmış olanlar ise;

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (4.17)$$

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

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (4.18)$$

ifadesi ile verilir. Moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda karşılaşılan temel sorun $C_{\mu i}$ lineer açılım katsayısının herhangi bir orbital için hesaplanmasıdır. Atomik orbitaller için birçok temel set önerilmiştir. Bunlardan bazıları minimal temel setlerdir. Bu setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerirler. Örneğin;

$$H=1s,1s'; \quad C=1s,2s,2s',2p_x,2p_y,2p_z,2p_x',2p_y',2p_z'$$

şeklindedir. (') işaretli ve işaretsiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G setleri temel minimal setlerdir. Yarılmış değerlik temel setleri orbitallerin büyüklüklerini değiştirir fakat şeklini değiştirmez. Kutupsal temel setler ise bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısal momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin şeklini değiştirir. Örneğin, temel kutupsal setler karbon atomları için d fonksiyonlarını da göz önüne alırlarsa 4-21G* (4-21G(d)), 6-31G* (6-31G(d)) gibi ifade edilirler. Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmış ise bu durumda temel setler 6-31G** (6-31G(d,p)) olarak gösterilirler. 6-31G* temel seti için ifadeler aşağıda ve ilgili sabitler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Hidrojen atomu için s atomik orbitalleri;

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (4.19)$$

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

$$\phi_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,jk} g_s(a_{1k}, \vec{r}); \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_k, \vec{r}) \quad (4.20)$$

$$\phi'_{2ps}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \quad (4.21)$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}); \phi''_{2p,xy}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r}) \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. Karbon ve azot atomları için $\phi_d = g_d(a_d)$ ifadesi ile tanımlanır. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları değerlik kabuğunun iç ve dış kısımlarını temsil eder.

Tablo 4.1 Hidrojen, Karbon ve azot atomları için 6-31G* temel fonksiyonunun sabitleri

Hidrojen:

α	d	α
1,300773	3,349460	1,219492
1,962079	2,347270	
4,445290	8,137573	

Karbon:

α_1	d_{1s}	α_2	d_{2s}	d_{2p}	α	α_d
3,047525	1,834737	7,868272	-1,193324	6,899907	1,559860	0,8
4,573695	1,403732	1,881289	-1,608542	3,164240		
1,039487	6,884262	5,442493	1,143456	7,443083		
2,921016	2,321844					
9,28663	4,679413					
3,163927	3,623120					

Önemli gelişme bir çifte temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır. Burada en küçük temel setteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. En küçük temel sete göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları C_{ji} ikiye katlanmıştır. H_2O için bir D2 temel seti 14 fonksiyon içerir. Üçlü (TZ) temel sette üç temel fonksiyon elementary valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-Valans (SV) temel set bir en küçük temel setin yetersizliği ve DZ ve TZ temel setlerin 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 kısaltılmış Gaussian'ların kullanımı ile atomik SCF hesaplanması için 1s orbitali ile temsil edilen bir 2s orbitali ile temsil edilen iki ve üç 2p orbitallerinin her biri için ikişer kısaltılmış fonksiyon vardır. Tanımladığımız temel setler fonksiyonlardan gelen başlangıç valans teorisinde hesaba katılan maksimum değerlerden büyük l kuantum sayılarına sahip orbitalleri temsil eden mümkün katkıları gözardı 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 orbitallerinin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 4.1.). DZ temel setine bu polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda DZ 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 3p fonksiyonlarının seti eklenir [25,26].

4.3.1. Hesaplama doğruluğu ve temel set:

Tablo 4.1, bazı kapalı kabuk moleküllerin temel durumlarında *Ab initio*, HF, SCF hesaplamalarının sonuçları ve hesaplamalarda temel set kullanılmasıyla SCF enerji değişimlerini gösterir. Rapor edilen SCF enerjileri hemen hemen dengedeki geometrilere karşılık gelir. Enerjiler elektronik enerjinin toplamını (*Ab initio* hesaplamasının sonucunda) ve seçilen geometri için çekirdek-çekirdek itme enerjisini

temsil eder. Tablodan açıkça görüyoruz ki temel set tamamlandıkça enerji HF 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(4.2) Tablo(4.1)'de kullanılan temel setlerle denge bağ uzunluklarının birkaç tanesini gösterir. Tipik olarak bağ uzunlukları 0,02-0,04a₀ arasında hatalıdır ve bağ uzunlukları daha fazla temel fonksiyonlar eklenilerek kısaltılır.

4.4 Yoğunluk Fonksiyon Teorisinde Özuyumlu Alan Metodu (DFTSCF)

Bu bölümde Gaussian 98 paket programı [27] ile yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanması anlatılacak. Bir molekülün enerji ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

1) İlk önce giriş değeri için yaklaşık olarak bir moleküler orbital ifadesi geliştirilir. Atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonları esas alınarak bir tahmin yapılır. Bunu yaparken orbital olarak 6-31G* temel seti kullanılır.

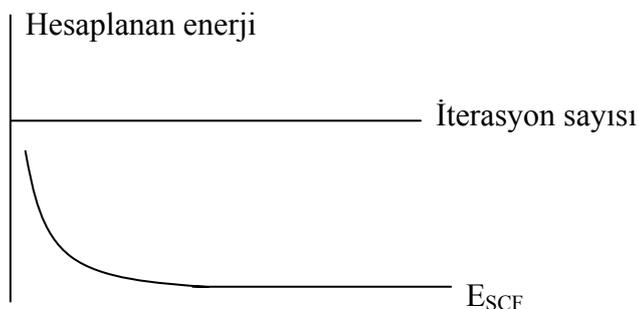
2) Daha sonra elektron yoğunluğu bu tahmini moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir. Tahmini enerji ifadeleri hesaplanır. Aşağıdaki ifadelerde verilen S_{μν}, H_{μν}, J_{μν} ve bir sonraki aşamada ise F_{μν} değeri hesaplanır.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\nu}(\vec{r})\phi_{\mu}(\vec{r})d\vec{r}; H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left[\frac{-1}{2\nabla^2} - \sum_a \frac{Za}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right] \phi_{\nu}(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.23)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^N P_{\lambda\sigma} \left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}')\phi_{\sigma}(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' \quad (4.24)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{xc} \quad (4.25)$$

karakteristik denkleminde ϵ_i ve C_{vi} değerleri elde edilir. Bulunan C_{vi} 'lerden ψ_i 'ler tekrar hesaplanır. Burada ifade edilen aşamalardan geçilerek başlangıç değeri hesaplanır. Başlangıç değer hesaplamalarından sonra SCF evirimi tekrar başlar. Elektron yoğunluğu ρ ve $S_{\mu\nu}$, $H^{\text{core}}_{\mu\nu}$, $J_{\mu\nu}$, $F^{\text{xc}}_{\mu\nu}$, ϵ_i , C_{vi} , E_e , $\partial E_e/\partial R$ hesaplanır. Bu işlem sıralaması hesaplanan bu değerlerin bir önceki hesaplanan değer ile arasındaki farkın kabul edilebilir bir seviyeye inmesine kadar sürer. Örneğin; enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark, kabul edilebilir bir değerde birbirine yakın ise hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil (2.3)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Enerjinin yakınsaması ile enerji arasındaki ilişkisi.

4.5. SQM Metodu

Teorik hesaplamaların deneysel çalışmalara göre avantajı, molekül yapısının yük yoğunluğu, dipol moment, oluşum ısısı, bağ uzunluğu, bağ açısı vb. zelliklerinin tek bir hesaplama ile incelenmesidir. Moleküllerin yapısını incelemek için geliştirilmiş iki tane yaygın teorik yöntem bulunmaktadır. Bunlar elektronik yapı ve moleküler hesaplamalarıdır. Elektronik yapı hesaplamaları ikiye ayrılır. **1-Yarı deneysel yöntemler ve 2-Ab initio yöntemleri**

Moleküler mekanik yöntemler çok hızlı yöntemlerdir. Enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri hesaplama kolaylığı sağlar. Moleküler mekanik yöntemler genelde normal haldeki sistemler ile ilgili parametreleri kullanırlar. Bu sebeple bağ

oluşumu, bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamadıklarından, sadece bazı hidrokarbonların hesaplanmasında güvenilir sonuçlar verirler. Yarı deneysel yöntemler, deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Bu yöntemleri *Ab initio* yöntemlerinden ayıran en büyük özellik büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu sayede çok sayıda hesaplama yapılmasına gerek kalmaz. Kullanılan parametrelerin deneysel olması yöntemin kimyasal açıdan hassas ve güvenilir olmasını sağlar. *Ab initio* yöntemler deneysel çalışmalar kadar hassas ve doğru sonuçlar verirler. Bu yöntemlerin tek olumsuz yanı ise hesaplamaların çok uzun sürmesi ve bilgisayar hesaplamalarının çok yüksek maliyet gerektirmesidir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının *Ab initio* modeller ile hesaplanmasında Pulay'ın 'kuvvet' veya 'gradyen' metodu kolaylık sağlar. Bu metotta, enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise molekülün titreşim sabitleri hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda analitik gradyentin nümerik türevi hesaplanarak yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik, fakat %10,15 hatalı sonuçlar vermiştir. Hesaplanan kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak;

Köşegen gerilme kuvvet sabitlerinin, doğru geometride hesaplandıkları zaman sistematik olarak %10-15 büyük hata, köşegen bükülme kuvvet sabitlerinin % 20-30 büyük ama yine sistematik hata, Köşegen dışı çiftlenim kuvvet sabitlerinin ise % 10-30 arasında ve az sistematik hata, verdiği sonucuna varılmıştır. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Titreşim frekansları, esas olarak köşegen kuvvet sabitlerince belirlenmektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar, etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarıyla Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılmış olan basit ölçeklemelerdir. Köşegen ve kuvvet sabitlerinin, gerçek değerinden büyük hesaplanması sistematiktir. Bu yüzden hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde % 20

azaltılmıştır. Teorik değerler ise değiştirilmemiştir. Benzer çalışmalarda aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır. Teorik kuvvet alanının daha doğru elde edilmesi amacı detaylı bir ölçekleme metodu Blom ve Altona tarafından kullanılmıştır. Blom ve Altona köşegen kuvvet sabitlerini C-C gerilme, bükülme, burulma ve sallanma, CH₂ dalgalanma ile birlikte bütün köşegen dışı kuvvet sabitleri için ayrı bir ölçeklenme faktörü kullanmışlardır. Hesaplanan kuvvet alanlarının ölçeklenmesi sistematik bir şekilde Pulay ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. HF/4-21G ve HF/4-21G* ve HF/4-21G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır. Orijinal SQM yönteminde moleküler geometri, doğal iç koordinatlarda elde edilir. Doğal iç koordinatlar, gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları olarak bağ açılarını ve burulmaları göz önüne alır. Bükülmelerin ve burulmaların uygun çizgisel kombinasyonları grup teorisi yardımı ile belirlenir. Orta büyüklükteki moleküller için doğal iç koordinatlar Pulay ve Fogarasi tarafından önerilmiştir. Doğal iç koordinatlar gruplandırılarak her bir grup için ölçekleme faktörü belirlenmiştir. Kartezyen koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir ve ölçekleme doğal koordinatlarda kuvvet sabiti matrisinin elemanlarına aşağıdaki şekilde uygulanır.

F_{ij}^{teo} herhangi bir model ile (HF,DFT,...) hesaplanmış teorik kuvvet sabiti, F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki aşağıda verilmiştir.

$$F_{ij}^{SQM} = (S_i S_j)^{1/2} F_{ij}^{teo} \quad (4.26)$$

Burada S_i ve S_j sırası ile i. ve j. doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçeklenme faktörleridir. Ölçeklenmiş kuvvet sabiti sonuçları normal modları yani titreşim frekanslarını ve şiddetini etkiler. Elde edilen teorik değerler ile deneysel sonuçlar oldukça uyuşur [22].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Giriş

Eğer hesaplanan frekanslar, belirlenen bir temel sete göre elektron korelasyon yaklaşımını telafi etmek için ölçeklendirilmiş ise yoğunluk fonksiyon teori hesaplamaları organik bileşiklerin mükemmel titreşim frekansı vermesini sağlar [28]. Rauhaut and Pulay B3LYP metodunu [29,24] ve 6-31G(d) temel setini kullanarak otuzbir molekülün titreşim frekansını hesapladı. Onlar çalışmalarında daha küçük olan 20 molekülün frekansını hesapladılar ve deneysel titreşim frekansını ile oldukça iyi uyum gösterdiğini tespit ettiler. Ayrıca en küçük kareler metodunu kullanarak *aktarılabılır ölçeklendirme faktörünü* türettiler. Daha sonra ölçeklendirme faktörünü başarılı bir şekilde daha büyük olan diğer 11 moleküle uyguladılar. Böylece, IR ve Raman titreşim spektrumunda temel titreşimlerin belirlenmesinde, belirsiz olanları elemek için 6-31G(d) temel setli B3LYP metodu kullanılarak elde edilen titreşim frekansları kullanılabilir [30].

Victor Chapela ve ekibi 2,6 distilpridin bileşimini IR ve X-Ray kırınımı metodu ile deneysel olarak incelediler[31]. Bizim yaptığımız araştırmalara göre bu bileşimin literatürde teorik çalışması bulunmamaktadır. Biz bu çalışmada, temel durumda HF ve B3LYP metodunu 6-31G(d) temel seti ile kullanarak geometrik parametrelerini ve titreşim frekanslarını hesapladık. Bu hesaplamalar titreşim spektrumu ve moleküler parametreleri vermesi bakımından çok önemlidir.

5.2. Hesaplama Detayları

Bu çalışmada 2,6 distilpridin molekülü Gaussview programı yardımıyla üç boyutlu olarak çizildi (Gaussview), çizim daha sonra Gaussian 98 programına aktarıldı [32]. 2,6 distilpridin bileşiminin moleküler yapısı, temel durumda HF ve B3LYP

metodunda 6-31-G(d) temel seti ile optimize edildi. Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$E_{XC} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (5.1)$$

Burada enerji terimleri; Slater değiştokuş, HF değiştokuş, Becke değiştokuş fonksiyon d¼zeltmesi, Lee-Yang-Parr 'ın d¼zeltmiř korelasyon fonksiyonu ve Vosko-Wilk-Nusair'in yerel korelasyon fonksiyonudur. RHF/6-31G(d) and RB3LYP method ile optimize edilmiş geometri t¼m parametreleri hesaplamak için kullanıldı.

Varsayılan optimizasyon tanımlamaları normal bir şekilde kullanıldı. Eğer simetri kısıtlamaları geşiş durumuna veya minumum yerine maksimuma izin veriyor ise, bu toplam simetrik indirgenemez g¼sterime ait olmayan bir veya daha fazla gerçek olmayan frekansları varlığını g¼sterebilir. Bu t¼r titreşim frekanslarının iki seti bu metodlar ile hesaplandı ve 0,8929 [33] ve 0,9613 ile sırasıyla ¼leklendirildi. Molek¼ler geometri sınırlı olmadan t¼m hesaplamalar Gaussian 98 paket programı ile yapıldı[27].

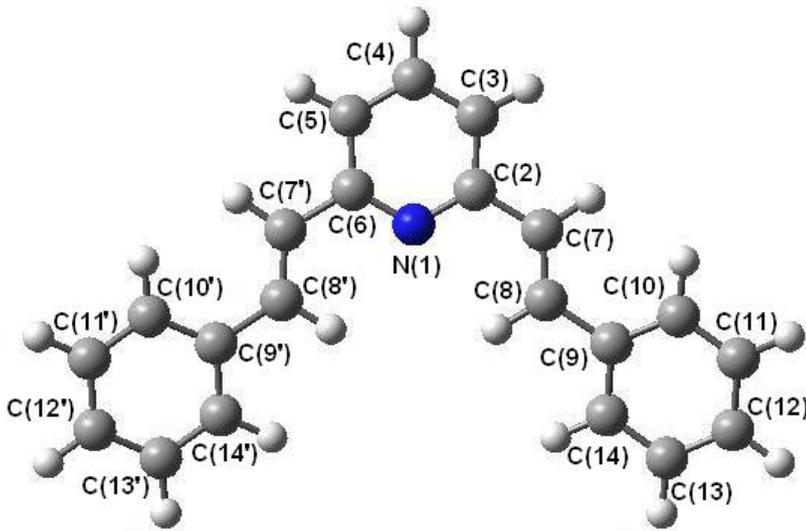
5.3. Sonuçlar ve Tartışmalar

Chapela ve grubu bileşiğin molek¼ler ve kristal yapısını tayin etti[31]. Buna g¼re hekzagonal yapıdadır ve uzay grubu $P3_2$ 'dir. H¼cre bilgileri (294°K), $a=15.58 \text{ \AA}$, $c=5.80 \text{ \AA}$ ve $V=1218.3 \text{ \AA}^3$. Bileşiğin teoriksel ve deneysel yapısı şekil.1a-b'de g¼sterilmiřtir. Optimize edilmiş parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) Tablo1.(a-b)'de listelenmiştir ve deneysel kristal geometrik sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Optimize edilmiş geometrik parametreler için, HF metodu bazı bağ uzunluklarını daha iyi hesaplıyor. Bu çalışmada teorik sonuçlar gaz fazına g¼re hesaplanırken, deneysel sonuçlar ise katı fazda iken gerçekleştirildi. Deneysel ve teoriksel olarak elde edilen geometrik değerler arasındaki korelasyonu grafikleri şekil 5.3 (a-b)'de g¼sterilmiřtir. Biz hesaplamalarımız sayesinde, diğer metotlara

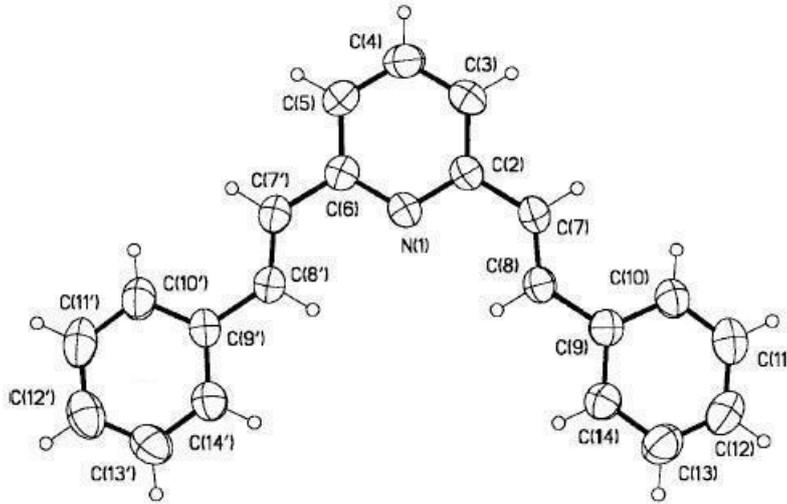
göre HF metodunun bağ uzunlukları için daha iyi uygun olduğu görülmüştür (Tablo 5.2, Şekil 5.1). Deneysel ve HF metodu ile hesaplanmış bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark $0,003 \text{ \AA}$. B3LYP metodu deneysel verilere daha yakın olan geometrik parametreleri hesaplaması gerekir. Fakat bu durum Tablo 5.2'den görüldüğü gibi B3LYP metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları için bulunamadı. Bu metot ile hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasındaki en büyük fark 0031 \AA olmaktadır. Ayrıca B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açıları deneysel değerlere daha yakındır. Hesaplanan değerlere göre en büyük fark $1,4^\circ$ olmaktadır. Sonuç olarak, HF metodu ile elde edilen bağ uzunlukları , B3LYP metodu ile hesaplanan bağ açıları deneysel değerlerle daha iyi uyum göstermektedir.

Biz bu bileşik için literatürde teorik bir çalışma bulamadık ve deneysel çalışması Chapela vs. tarafından yapıldı. Biz HF ve B3LYP metotlarını 6-31G(d) temel seti ile birlikte kullanarak teoriksel titreşim frekanslarını ve geometrisini hesapladık. Bu işlemleri Gaussian-98 programını kullanarak gerçekleştirdik.[27] Hesapladığımız teoriksel tüm sonuçları (geometrik parametreler ve titreşim frekansları) deneysel sonuçlarla Şekil 5.3 (a-b-c) kıyasladık. Bu grafiklere göre B3LYP metodu HF metoduna göre daha iyi sonuçlar vermiştir[31].

Tablo 5.1 den görüldüğü gibi C-N titreşim frekansı 1570 cm^{-1} (HF) ve 1552 cm^{-1} (B3LYP) hesaplanmış ve deneysel olarak 1546 cm^{-1} de gözlenmiştir. C-C simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} ve 1572 cm^{-1} görülmüştür. Bunların teoriksel değerleri ise 1615 cm^{-1} (HF) ve 1597 cm^{-1} (B3LYP) olarak hesaplanmaktadır. Son olarak Tablo 5.1 incelendiğinde C-H simetrik ve asimetric titreşimler ve de diğerleri için çok iyi uyum vardır.



Şekil 5.1 2,6 Distilpridin'in teorik olarak elde edilen geometrik yapısı



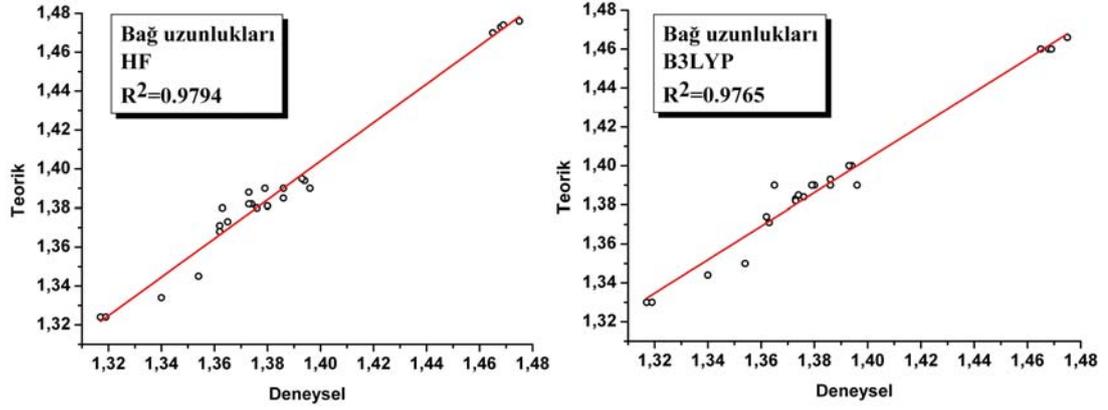
Şekil 5.2 2,6 Distilpridin 'in deneysel olarak elde edilen geometrik yapısı [31]

Tablo 5.1 2,6 Distilpridin molekülünün deneysel ve teorik frekanslarının karşılaştırılması

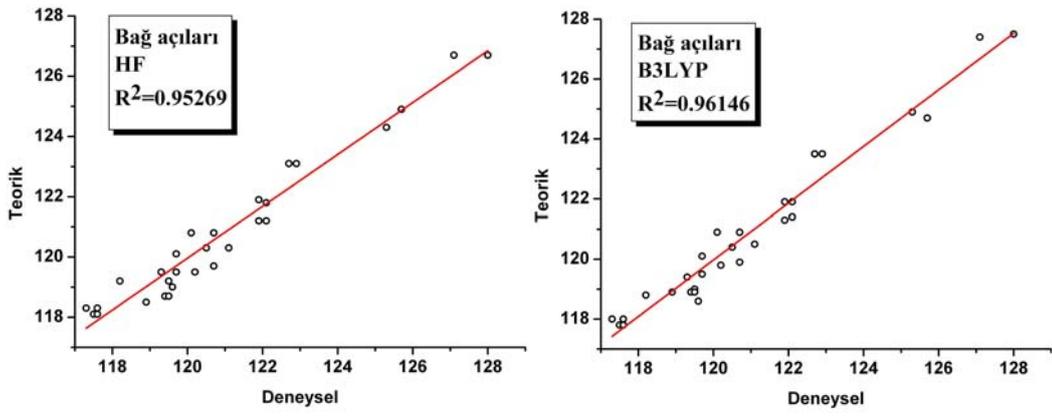
Titreşim modlarının işaretlemesi	deneysel		teorik	
	IR	HF	B3LYP	
	KBr		6-31G(d)	
C-H simetrik gerilim	3034	3082	3060	
C-H asimetrik gerilim	2974	3061	3056	
C(7')-H, C(8')-H, C(7)-H ve C(8)-H asim. ge.	2923	2993	3048	
C(7')=C(8') ve C(7)=C(8) asimetrik gerilim	1628	1677	1643	
C(7')=C(8') ve C(7)=C(8) simetrik gerilim	1625	1674	1639	
C-C simetrik gerilim ; C-H sallanma	1600	1615	1597	
C-C simetrik gerilim ; C-H sallanma	1572	1587	1571	
C(6)-N ve N-C(2) asimetrik gerilim	1546	1570	1552	
C-H asimetrik sallanma	1494	1493	1487	
C-H simetrik sallanma	-	1492	1486	
C-H asimetrik sallanma	-	1449	1441	
C-H asimetrik sallanma	1437	1438	1439	
C-H simetrik sallanma	1332	1331	1327	
C-H asimetrik sallanma	-	1328	1321	
C(7')-H, C(8')-H, C(7)-H ve C(8)-H asim. sal.	1306	1289	1307	
C-H asimetrik sallanma	1245	1287	1256	
C-H simetrik sallanma	1200	1191	1204	
C-H simetrik sallanma	1177	1169	1168	
C(7)-H, C(7')-H ve C(4)-H sallanma	1154	1151	1156	
C-H simetrik sallanma	-	1089	1148	
C-H asimetrik sallanma	-	1085	1147	
C(3)-H ve C(5)-H simetrik sallanma		1076	1080	
C-H asimetrik sallanma	1071	1066	1071	
C-H simetrik sallanma	1034	1062	1030	
C-H asimetrik sallanma	990	1005	994	
C(7')-H, C(8')-H, C(7)-H ve C(8)-H düz. dı.	985			
simetrik sallanma		993	989	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	911	909	910	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	863	894	865	
C(7')-H, C(8')-H, C(7)-H ve C(8)-H sim. sal.	830	833	-	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	789	757	783	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	742	750	734	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	718	738	719	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	661	686	675	
simetrik halka açılı bükülmesi	533	542	540	
asimetrik halka açılı bükülmesi	515	530	525	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	509	505	511	
C-H sallanma	483	502	490	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	471	477	473	
simetrik halka açılı bükülmesi	465	446	452	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	453	429	434	
C-H düzlem dışı simetrik sallanma	427	405	410	

Tablo 5.2 Distilpridin'in teorik ve deneysel parametreleri

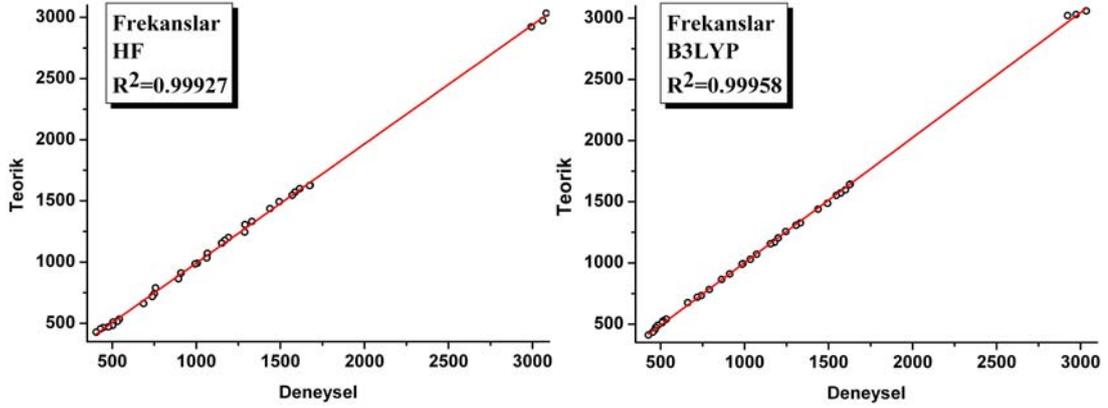
Parametreler	Deneysel*	Teorik		Parametreler	Deneysel*	Teorik	
		HF	B3LYP			HF	B3LYP
				6-31G(d)			
Bağ uzunlukları				Bağ açıları			
N(1)-C(2)	1.340(4)	1.324	1.344	C(2)-N(1)-C(6)	118.2(3)	119.8	119.2
N(1)-C(6)	1.354(4)	1.324	1.344	N(1)-C(2)-C(3)	122.1(3)	121.9	121.9
C(2)-C(3)	1.394(5)	1.394	1.400	N(1)-C(2)-C(7)	117.6(3)	118.6	118.6
C(2)-C(7)	1.475(5)	1.476	1.460	C(3)-C(2)-C(7)	120.2(3)	119.3	119.5
C(3)-C(4)	1.376(5)	1.380	1.390	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(4)	118.5	118.9
C(4)-C(5)	1.363(5)	1.380	1.390	C(5)-C(4)-C(3)	119.5(4)	119.2	119.0
C(5)-C(6)	1.386(5)	1.393	1.400	C(4)-C(5)-C(6)	119.4(4)	118.5	118.9
C(6)-C(7')	1.465(5)	1.476	1.460	N(1)-C(6)-C(5)	121.9(3)	121.9	121.9
C(7)-C(8)	1.317(5)	1.326	1.340	N(1)-C(6)-C(7')	117.3(3)	118.6	118.6
C(8)-C(9)	1.468(5)	1.476	1.460	C(5)-C(6)-C(7')	120.7(3)	119.4	119.5
C(9)-C(14)	1.373(5)	1.392	1.400	C(8)-C(7)-C(2)	125.3(3)	124.3	124.3
C(9)-C(10)	1.393(5)	1.395	1.410	C(7)-C(8)-C(9)	127.1(3)	126.7	127.4
C(10)-C(11)	1.380(5)	1.381	1.390	C(14)-C(9)-C(10)	117.5(3)	118.1	117.8
C(11)-C(12)	1.374(6)	1.387	1.390	C(14)-C(9)-C(8)	119.5(3)	118.7	118.7
C(12)-C(13)	1.365(6)	1.383	1.390	C(10)-C(9)-C(8)	122.9(4)	123.1	123.5
C(13)-C(14)	1.386(6)	1.385	1.390	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(4)	120.8	120.9
C(7')-C(8')	1.319(5)	1.326	1.340	C(12)-C(11)- C(10)	120.5(4)	120.3	120.4
C(8')-C(9')	1.469(5)	1.476	1.460	C(13)-C(12)- C(11)	119.7(4)	119.5	119.5
C(9')-C(14')	1.373(5)	1.392	1.400	C(12)-C(13)- C(14)	119.7(5)	120.1	120.1
C(9')-C(10')	1.379(5)	1.395	1.410	C(9)-C(14)-C(13)	121.9(4)	121.2	121.3
C(10')-C(11')	1.396(6)	1.381	1.390	C(8')-C(7')-C(6)	125.7(3)	124.3	124.3
C(11')-C(12')	1.362(7)	1.387	1.390	C(7')-C(8')-C(9')	128.0(3)	126.7	127.5
C(12')-C(13')	1.362(7)	1.383	1.390	C(14')-C(9')- C(10')	117.6(3)	118.1	117.8
C(13')-C(14')	1.386(6)	1.385	1.390	C(14')-C(9')- C(8')	119.6(3)	118.7	118.6
				C(10')-C(9')- C(8')	122.7(4)	123.1	123.5
				C(9')-C(10')- C(11')	120.1(4)	120.8	120.9
				C(12')-C(11')- C(10')	121.1(4)	120.3	120.5
				C(13')-C(12')- C(11')	119.3(4)	119.5	119.4
Dihedral açıları				C(12')-C(13')- C(14')	119.7(5)	120.1	120.1
C(9)-C(8)-C(7)- C(2)	176.89	179.94	179.99	C(9')-C(14')- C(13')	122.1(3)	121.2	121.4
C(6)-C(7')- C(8')-C(9')	-176.04	-	-179.99				



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.3 a) 2,6-distilpridin molekülünün teorik ve deneysel bağ uzunluklarının karşılaştırması
 b) 2,6-distilpridin molekülünün teorik ve deneysel bağ açılarının karşılaştırması
 c) 2,6-distilpridin molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekanslarının karşılaştırması

KAYNAKLAR

- [1] CHANG, R., Basic Principles of Spectropy. 1 st.Ed. Mc Graw New York (1971).
- [2] AYGÜN E., ZENGİN M., Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üni. Fen Fak. Fizik Bölümü Ankara (1995).
- [3] WILSON E. B., DEİCUS J. C. Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, Mc GRAW-HILL, Newyork (1995).
- [4] ERDİK E., Denel Organik Kimya, Ankara, (1987).
- [5] BRANSDEN B. H., JOACHAIN C. J., Atom ve Molekül Fiziği, Ed. KÖKSAL F. ve GÜMÜŞ H. Bilim Yayıncılık, S. 389-426, Samsun (1999).
- [6] BONWEL C. N., Fundemantals of Molecular Spectroscopy, 3nd ed., Mc Graw Hill, London (1983).
- [7] BORROW G. M., Molecular Spectroscopy, Mc GRAW-HILL London (1962).
- [8] GRANS P., Vibrating Moleculas, Chapman and Hall, London (1971).
- [9] COLTHUP N. B., DALY L. H., WİBERLAY S. E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Pres, New Yourk, (1964).
- [10] GÜNDÜZ T. Enstrümental Analiz, Ankara (1988).
- [11] NAKAMATO K., Infrared and Raman Spectra of Inorganik and Coordination Compounds, 4 th Edition, Wiley, New Yourk (1986).
- [12] ÇINAR Z., Kuantum Kimyası, Aksoy Matbaası, İstanbul, (1988).

- [13] ÇINAR Z., HATİPOĞLU A., SAN N., BAŞ T., AVİYENTE V., 'A Computational Study of Linear Polyenes and Their Monohato Geneted Derivates', *Chimica Acta*, 261, Turcia, (1988).
- [14] VOTTON F. A. *Chemical Applivations of Group Theory*, Wiley, London, (1970).
- [15] DAVIDSON G. *Introdustion Group Theory for Chemist*, Elvesier London (1971).
- [16] LEVINE, I. N., 'Quantum Chemistry', Ally and Bacon Inc. Baston, (1983).
- [17] LOVE J. P. 'Quantum Chemistry', Acadamic Press, Usa, (1993).
- [18] PILAR F. L. 'Elemantary Quantum Chemistry', Mc. Graw-Hill, New Yourk, (1968).
- [19] JENSEN F. *Introdustion to Computational Chemistry*-John-Wiley and Sons Inc. New Yourk (1999).
- [20] BAHAT M. *Doktora Tezi-Gazi Üni. Fen Bil. Enst. Ankara* (2000).
- [21] PULAY D. *Analytical Derivative Methots in Quantum Chemistry, Ab Initio Methots in Quantum Chemistry-11 Ed. By K. P. LAWLEY, JOHN WİLEY and SANS Inc. New Yourk*, (1987).
- [22] HAKEN H. C. *Volf Atom ve Molekül Fiziği* (1988).
- [23] PARR R. G. and YANG W. *Density Functional theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Pres, Oxford (1989).
- [24] BECKE A. D. *Density Functional thermo Chemistry 3., the Role of Exact Exchange*, *J. Chem. Phys* 98, 5648, (1993).
- [25] HUZINAGA S. *Gaussian-Type Functions for Polyatamic Systems.I.* 42 1293-1302 (1965).
- [26] DUNNING T.H., J. *Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms* 53 2823-2833 (1970).
- [27] 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., DANNERBERG J. J., MALICK D. K., RABUCK A. D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J. B., CIOSLOWSKI J., ORTIZ J. V., BABOUL A. G., STEFANOV B. B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZ P., KOMAROMI I., GOMPERS R., MARTIN R. L., FOX D. J., KEITH T., AL-LAHAM M. W., JOHNSON B., CHEN W., WONG M. W., ANDRES J. L., GONZALEZ C., HEAGORDON, M., REPLOGLE E. S., and POPLA J. A., Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

- [28] HANDY N. C., MASLEN P. E., AMOS R. D., ANDREWS J. S., MURRAY C.W. and LAMING G.J. The Harmonic Frequencies of Benzene 197(1992) 506-515.
- [29] LEE C., YANG W. and PARR R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation Energy Formula Into a Functional of the Electron Density Phys. Rev. B 37, 785-789(1988).
- [30] LEE S. Y., BOO B. H., Molecular Structure and Vibrational Spectra of 9 Fluorenone Density Functional Theory Study, 17(8), 760-764(1996).
- [31] VICTOR M. CHAPELA, M. J. PERCINO and C. RODRÍGUEZ-BARBARIN Crystal Structure of 2,6 Distyrylpyridine 33, 2(2003)77.
- [32] FRISCH A., NIELSEN A. B., HOLDER A. J., Gaussview User Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, (2001).
- [33] BRAG D. R., WIBBERLEY D. G., Condensation of Ethyl 2-and 4-Pyridylacetate with Aromatic Carbonyl Compounds 5074(1961).

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Sakarya'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimimi Sakarya'da tamamladı. 1995 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne girdi. 1999 yılında fizik bölümünden mezun oldu. Aynı yıl SAÜ. Fen-Edeb. Fak. Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğretimine başladı. 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı tarafından Sınıf Öğretmeni olarak Adapazarı Erenler 50. Yıl İlköğretim Okulu'na ataması yapıldı. 2005 yılında tekrar Yüksek Lisans öğretimime kaldığı yerden devam etti. Şu anda Erenler 50. Yıl İlköğretim Okulunda sınıf öğretmenliği yapmaktadır ve aynı zamanda Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü ana bilim dalında Yüksek lisans yapmaktadır.