

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPIRO FOSFOZEN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK  
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ  
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aslı DİNÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY**

**Temmuz 2006**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPIRO FOSFOZEN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK  
YAPISININ VE TİTREŞİM FREKANSLARININ  
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aslı DİNÇ**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

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

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

**Doç. Dr. İbrahim  
OKUR  
Üye**

**Doç. Dr. Mustafa  
ARSLAN  
Üye**

## TEŐEKKÜR

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

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

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

Temmuz 2006

Aslı DİNÇ

## İÇİNDEKİLER

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

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Temel Bilgiler.....	2
1.2. Moleküler Teori.....	4
1.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	5
1.4. Varyasyon teorisi .....	9
1.4.1. Rayleigh Oranı.....	9
1.4.2. Rayleigh-Ritz metodu.....	11
1.5. Atomik Yörüngelerin Lineer Birleşimi (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO Yöntemi).....	13
1.6. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri.....	15
1.7. Çok Atomlu Moleküllerin Yapısı.....	18

### BÖLÜM 2.

MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI.....	20
2.1. Hartree- Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu.....	21
2.1.1. Yaklaşımın Formülasyonu.....	21

2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	22
2.3. Sınırlı ve Sınırsız Hartree-Fock Hesaplamaları.....	25
2.4. Roothaan Eşitlikleri.....	27
2.5. Temel Setlerin Seçimi .....	32
2.6. Hesaplama Doğruluğu ve Temel Set .....	40
2.7. Elektron Etkileşimi.....	41
2.8. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT) .....	41
2.9. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	45
BÖLÜM 3.	
KIZIL ÖTESİ (IR) SPEKTROSKOPİSİ.....	47
3.1. Klasik Teori.....	47
3.2. Kuantum Mekaniksel Teori.....	48
3.3. Molekül Simetrisi, IR ve Raman Aktiflik.....	49
3.4. Katıların Titreşim Spektrumu.....	51
3.5. Titreşim Uyarılması.....	52
3.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi.....	54
3.6.1. Gerilme Titreşimi(Stretching).....	55
3.6.2. Açık Bükülme Titreşimleri (Bending).....	55
3.6.2.1. Makaslama (scissoring).....	55
3.6.2.2. Sallama (Rocking) .....	55
3.6.2.3. Dalgalanma (wagging).....	55
3.6.2.4. Kıvrırma (twisting).....	56
3.6.3. Burulma titreşimi (torsion).....	56
3.6.4. Düzlem Dışı Açık Bükülmesi (out of plane bending).....	56
3.7. Fourier Dönüşümlü IR spektrometresi (FTIR).....	56

BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI.....	59
4.1. Spiro Fosfozen Molekülünün Titreşim Frekanslarının, Bağ Uzunluklarını ve Bağ Açılarının Teorik Olarak İncelenmesi.....	59
4.2. Hesaplama Bilgileri.....	60
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	61
5.1. Geometrik Yapı.....	61
5.2. Spiro Fosfozen Titreşimleri.....	68
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$E$	: Molekülün toplam enerjisi
$E_t$	: Molekülün titreşim enerjisi
$E_e$	: Molekülün elektronik enerjisi
$E_d$	: Molekülün dönme enerjisi
$h$	: Planck sabiti
$h = h / 2\pi$	: Planck sabitinin $\pi$ sayısının iki katına oranı
$\nu$	: Titreşim frekansı
$\omega_e$	: Titreşim kuantum sayısı
$\chi$	: Anharmoniklik sabiti
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
$e$	: Elektron yükü
$H$	: Hamiltoniyen
$\varepsilon$	: Rayleigh oranı
$\psi$	: Dalga fonksiyonu
$S_{ij}$	: Çakışma integrali
$V$	: Sistemin toplam potansiyel enerjisi
$J$	: Açısal momentum işlemcisi
$E_s(R)$	: Molekülün bağ düzeyi için elektronik enerjisi
$Y_{J, M_j}(\Theta, \Phi)$	: Küresel harmonikler
$R$	: Çekirdekler arası koordinat
$\Theta, \Phi$	: R vektörünün kutupsal açıları
$E_{s,v,j} = E_{s,v,r}$	: Molekülün toplam enerjisi
$\omega_o$	: Açısal frekans
$V(R)$	: Morse potansiyeli
$\phi_a(i)$	: $i$ elektronunun spinorbitali
$\overset{I}{x}_i$	: $i$ elektronunun spin koordinatları

$J_u$	: Coulomb operatörü
$K_u$	: Değiş-tokuş operatörü
$f_i$	: Fock operatörü
F	: Fock matrisi
S	: Örtüşme matrisi
$P_{lm}$	: Yoğunluk matris elemanı
$\xi$	: Orbital üsteli
$x_c, y_c, z_c$	: $r_c$ 'deki Gaussian merkezinin kartezyen koordinatları
$l$	: Kuantum sayısı
3-21G	: Temel set
6-31G(d)	: Temel set
$E_{HF}$	: HF enerjisi
$\rho(r)$	: r uzayında toplan elektron yoğunluğu
$E[\rho]$	: Elektron yoğunluğunun elektronik enerjisi
$V_{xc}$	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli
$E_{xc}$	: Değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi
$\mu$	: Molekülün elektriksel dipol momentini
$\alpha$	: Kutuplanabilirlik tensörü
$\nu$	: Gerilme titreşimi
$\delta$	: Açık bükülme titreşimleri
$\delta_s$	: Makaslama
$\rho_r$	: Sallanma
$\omega$	: Dalgalanma
$t$	: Kıvrırma
$\tau$	: Burulma titreşimi
$\gamma$	: Düzlem dışı açı bükülmesi
$A^\circ$	: Angström
$\lambda$	: Dalga boyu
$(C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3)$	: Spiro Fosfozen



Gaussian 98	: Gaussian 98 bilgisayar paket programı
Gaussian-View	: Moleküler görüntüleme programı
B3LYP	: LYP korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
LCAO	: Atomik yörüngelerin lineer birleşimi
HF	: Hartree-Fock metodu
HF SCF	: Hartree-Fock metodunda öz-uyum alan metodu
RHF	: Sınırlı Hartree-Fock metodu
UHF	: Sınırsız Hartree-Fock metodu
STO	: Slater tipi orbitaller
DZ	: Double-zeta temel set
TZ	: Triple-zeta temel set
SV	: Split-valans temel set
DZP	: Double-zeta plus polarizasyon temel set
STO-NG	: N ilkel Gaussian biçiminde bir Slater tipi orbitalleri genişlemesi
1 Hartree	: Hartree enerji birimi = 27,192 eV
CSF	: Konfigürasyon durum fonksiyonu
DCI	: İki kat uyarılmış determinanlar $\Phi_0$ 'a sınırlanması
DFT	: Yoğunluk fonksiyonu teorisi
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LDA-NL	: Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar
IR	: Infrared
FTIR	: Fourier Dönüşümlü IR Spektrometresi

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1.	İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı.....	2
Şekil 1.2.	İki atomlu türler için tipik moleküler potansiyel enerji eğrisi.....	6
Şekil 1.3.	Born-Oppenheimer yaklaşımı tartışmasında kullanılan koordinatlar..	6
Şekil 1.4.	Enerjiyi minimize eden parametrelerin değerlerini ortaya çıkarır.....	11
Şekil 1.5.	İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin, $E_s(R)$ , en genel şekli.....	16
Şekil 2.1.	Bir Hartree-Fock öz-uyum alan hesaplaması için tekrarlama işleminin özeti.....	30
Şekil 2.2.	(a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller $e^{-r^2}$ , $xe^{-r^2}$ ve $xy^{-r^2}$ formları ile s-, p-, ve d-tipi Gaussian' lar için kapalı eğrileri gösterir. (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir –kesitleri.....	34
Şekil 2.3.	İki Gaussianın çarpımının kendisi iki orijinal fonksiyon arasında uzanan bir Gaussiandır. Bu gösterimde çarpım sonucunun genişliği 100 ile çarpılmıştır.....	35
Şekil 2.4.	Hidrojenik 1s-orbitali bir üstel fonksiyondur, dolayısıyla çekirdektebir maksimum çakışma vardır. Bir Gaussian' ın çekirdekte maksimum çakışması yoktur.....	35
Şekil 2.5.	Şekil bozuklukları p- ve d- orbitallerinin doğrudan açısıl bağımlılığını göstermek için Gaussian'a katılmıştır (dış hat çizgileriyle gösterilen).....	37
Şekil 3.1.	Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri.....	58
Şekil 5.1.	(a)Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) teorik olarak elde edilen geometrik yapısı (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel geometrik yapısı (ısıtıl elipsoidlerde %50 ihtimalle verilir).....	63
Şekil 5.2.	(a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HFmetoduyla hesaplanan) ve teorik bağ uzunluklarını karşılaştırma grafikleri (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik bağ uzunluklarını karşılaştırma grafikleri.....	65

- Şekil 5.3. (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HFmetoduyla hesaplanan) ve teorik bağ açılarını karşılaştırma grafikleri (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik bağ açılarını karşılaştırma grafikleri..... 66
- Şekil 5.4. (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HFmetoduyla hesaplanan) ve teorik düzlem açılarını karşılaştırma grafikleri (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik düzlem açılarını karşılaştırma grafikleri..... 67
- Şekil 5.5. (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HFmetoduyla hesaplanan) ve teorik temel titreşim frekanslarını karşılaştırma grafikleri (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik temel titreşim frekanslarını karşılaştırma grafikleri..... 70

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	1
Tablo 2.1.	Değişik temel setlerle öz-uyum alan enerjileri.....	40
Tablo 2.2.	Değişik temel setlerle öz-uyum denge bağ uzunlukları.....	41
Tablo 2.3.	Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi.....	45
Tablo 5.1.	Temel halde optimumlaştırılmış spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel ve teorik geometrik parametreleri.....	64
Tablo 5.2.	Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması.....	69

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Spiro fosfozen, IR spektrumu, DFT, HF, Titreşim işaretleme, kristal yapısı.

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

# **THEROTICAL INVASTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF SPIRO PHOSPHAZENE MOLECULE**

## **SUMMARY**

Keywords: Spiro phosphazene, IR spectrum, DFT, HF, Vibrational assingment, crystal structre

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

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi ve madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözülmesinde kullanılır. Elektromanyetik spektrum aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır.

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalgaboyu	Spektroskopi türü
Radyo Dalgaları	300m-3m	NMR
Mikro Dalgalar	30m- 0,3m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	300 $\mu\text{m}$ -1 $\mu\text{m}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor Ötesi	1 $\mu\text{m}$ -30nm	Elektronik Geçişler(Dış e <sup>-</sup> )
X-Işınları	10nm-30pm	Elektronik Geçişler(İç e <sup>-</sup> )
Gama ( $\gamma$ ) Işınları	30pm-0,3pm	Nükleer Geçişler

Bu çalışma, kızıl ötesi bölgede teorik olarak yapılan bir çalışmadır. Moleküller kızıl ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak molekülün titreşim modları hakkında bilgiye sahip olunur.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3$  molekülünün titreşim frekansı M.Yıldız, D.Erdener, H.Ünver, N.O.İskeleli tarafından 2005 yılında deneysel olarak incelenmiştir [1].

Bazı bilgisayar paket programları yardımı ile deneysel çalışmaları teorik olarak da elde etmek mümkündür. Bu programlardan biri olan Gaussian-98 programının HF ve B3LYP metodlarında, 6-31G(d) temel seti kullanılarak Spiro fosfozen molekülünün titreşim spektrumları teorik olarak elde edildi. Elde edilen teorik değerler, deneysel

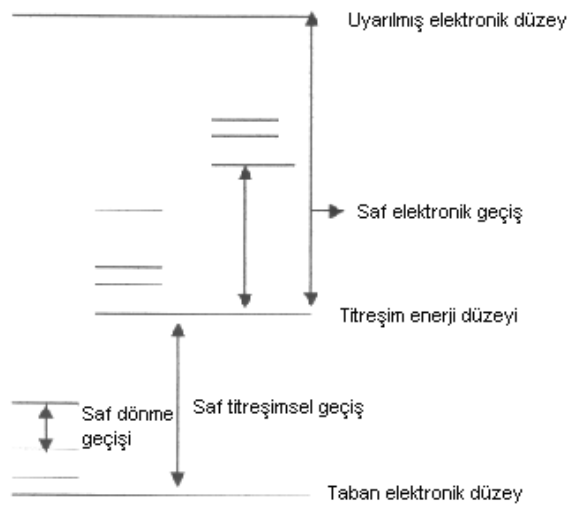
yapısıyla karşılaştırıldı. Ayrıca molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları teorik olarak elde edildi.

### 1.1. Temel Bilgiler

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

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

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



Şekil 1.1. İki atomlu bir molekülün enerji diyagramı [22].



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

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

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

$$(E_t - E_0)/hc = vw_e - c w_e (v^2 + v) + \dots \quad (1.3)$$

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

$$\bar{\nu} = w_e - 2c w_e \quad (1.4)$$

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

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

ifadesi ile verilmektedir.

Bir moleküldeki atomlar arasındaki etkileşimler kuvvet veya potansiyel enerji ile ifade edilmektedir.

Potansiyel enerji denge konumu civarında Taylor serisine açılacak olursa,

$$V = V(q_0) + \mathring{a} \frac{\partial V}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \mathring{a} \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \dots$$

veya

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

ifadesi ile verilmektedir. Burada,

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

olup harmonik kuvvet sabiti adını almaktadır. Harmoniklik yaklaşımında dalga sayısı

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

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

## 1.2. Moleküler Teori

Moleküler yapının tanımlanması, yalıtılmış atomlarından çok daha karışıktır. Elektron ve çekirdeklerin birbirlerine uyguladıkları kuvvetler karşılaştırılabilir. Elektronların kütesinin, çekirdek kütlelerinden daha küçük olması bu problemi oldukça basitleştirir [2]. Kütle farkından dolayı çekirdeklerin hareketi, elektronların hareketinden çok daha yavaştır. Bu yüzden çekirdekler molekül içinde hemen hemen sabit konumlarda bulunurlar. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir [3]

(kuantum mekaniksel hesaplamalarında kolaylık sağlayan bu yaklaşım Bölüm 1.4' te incelenecektir). Bu durum, moleküller tarafından saçılan nötronların kırınım deseninin incelenmesi ile görülebilir.

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

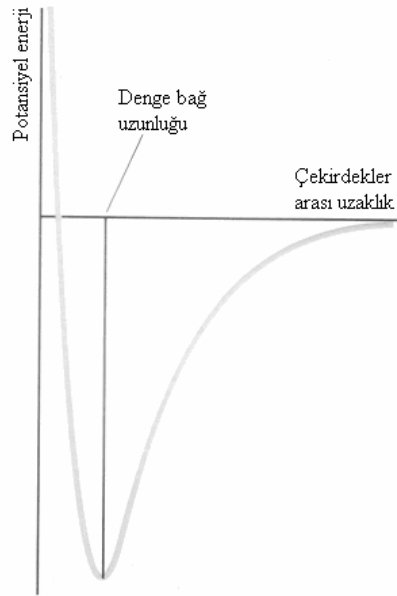
### 1.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

En basit molekül  $H_2^+$  bile, üç parçacıktan oluşur ve onun Schrödinger denklemi analitik olarak çözülemeyebilir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, çekirdekler ve elektronların kütlelerindeki büyük farklılıkları dikkate alan “Born-Oppenheimer yaklaşımı” kabul edilir. Bu farklılık için, elektronlar çekirdeklerin hemen hemen ani yer değiştirmelerine karşılık gelebilir. Bu yüzden, eşzamanlı olarak tüm parçacıklar için Schrödinger eşitliğini çözmeye uğraşmanın yerine, dikkate değer düzenlemede çekirdekleri sabitlenmiş konumda düşünmek ve Schrödinger denklemini çekirdeklerden doğan statik potansiyel enerjide elektronlar için çözmektir. Çekirdeklerin farklı düzenlemeleri kabul edilebilir ve hesaplama tekrarlanır. Elde edilen çözümler seti, iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerji eğrisini (Şekil 1.2) ve genellikle çok atomlu türlerin bir potansiyel enerji yüzeyini yapmamızı, ve bu eğri üzerinde en düşük noktalı molekülün denge durumunu ayırt etmeyi sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımı taban elektronik durumlar için çok güvenilirdir, fakat uyarılmış durumlar için daha az güveniliridir.

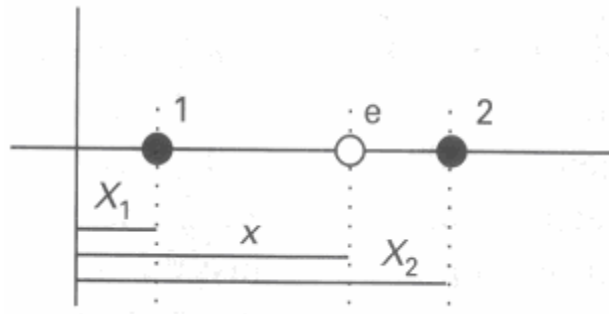
### Yaklaşımın Formülasyonu

Born-Oppenheimer metodunda, karmaşık yaklaşımlar nicel olarak problemin formüle edilmesiyle daha keskin biçimde görülebilir. En basit yaklaşım, tüm hareketi

x eksenine sınırlandırılan hidrojen molekül-iyonunun bir boyutsal analogunu hesaba almaktır (Şekil 1.3).



Şekil 1.2. İki atomlu türler için tipik moleküler potansiyel enerji eğrisi.



Şekil 1.3. Born-Oppenheimer yaklaşımında kullanılan koordinatlar

Problem için tüm hamihoniyen  $H$ ,

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

dir. Burada,  $x$  elektronun konumudur ve  $X_{j,j} = 1,2$  iki çekirdeğin konumudur. Schrödinger eşitliği

$$HY(x, X_1, X_2) = eY(x, X_1, X_2) \quad (1.9)$$

dir. Formun bir çözümünü,

$$Y(x, X_1, X_2) = Y(x, X_1, X_2)c(X_1, X_2) \quad (1.10)$$

olarak deneriz. Burada  $y(x; X_1, X_2)$  notasyonu, iki çekirdeğin koordinatlarına parametrik olarak bağlı olan elektron için dalga fonksiyonunu ifade eder, bir bakıma her bir çekirdeğin düzenlenmesi için farklı bir  $y(x)$  dalga fonksiyonu alınmış olunur. Bu deneme çözümü, eşitlik 1.9'da yerine konulduğunda

$$H_{yc} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\nabla^2 y}{\nabla^2 x^2} c - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\nabla^2 c}{\nabla^2 X_j^2} y - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\nabla^2 y}{\nabla^2 X_j} \frac{\nabla^2 c}{\nabla^2 X_j} + \frac{\nabla^2 y}{\nabla^2 X_j^2} c \frac{\partial}{\partial t} \\ + V(x, X_1, X_2)yc$$

elde edilir. Bu eşitlik

$$Hyc = e\psi c - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\nabla^2 y}{\nabla^2 X_j} \frac{\nabla^2 c}{\nabla^2 X_j} + \frac{\nabla^2 y}{\nabla^2 X_j^2} c \frac{\partial}{\partial t} \quad (1.11)$$

olarak yazılabilir. Burada  $e\psi$ ,

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\nabla^2 c}{\nabla^2 X_j^2} + E(X_1, X_2)c = e\psi \quad (1.12)$$

eşitliğinin öz değeridir ve  $E$ ,

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

çözülmesiyle elde edilebilen öz değerdir.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} c \quad (1.14)$$

sıfır olsaydı, eşitlik doğru formda olabilirdi. Son terim sıfır değildir, fakat paydada nükleer kütlelerin bulunması nedeniyle  $\frac{\hbar^2}{2m_j}$  ile çok küçüktür. Böylece, Born-Oppenheimer yaklaşımının özü problemin bir çözümünü oluşturan 1.12 ve 1.13 eşitliklerinde bu terimin sıfır alınmasıyla kurulur. Bu eşitlikler aşağıdaki gibi yorumlanır.

Eşitlik 1.13, iki çekirdeğin sabitlenmiş konumuna bağlı olan bir  $V(x, X_1, X_2)$  potansiyelinde elektron için Schrödinger eşitliğidir. Çözümü, elektronik dalga fonksiyonu  $\psi$  dir ve öz değeri  $E(c_1, c_2)$ , çekirdekler arası itmenin molekül potansiyel enerjisinin toplam enerjiye elektronik katkısıdır. Nükleer pozisyona karşı (bu durumda  $X_2 - X_1$ 'e karşı) işaretlenmiş bu fonksiyon moleküler potansiyel enerji eğrisini verir. Eşitlik 1.12, potansiyel enerji, moleküler potansiyel enerji eğrisinin formuna sahip olduğunda, çekirdeklerin  $c$  dalga fonksiyonu için Schrödinger eşitliğidir. Eşitliğin öz değeri, 1.12 Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde molekülün toplam enerjisidir.

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

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

yazılır. Burada,  $V$  artı nükleer etkileşim katkısı, yani durağan çekirdeklerin alanında elektronun potansiyel enerjisidir ve  $E$ , bir durağan nükleer yerleştirmesi için, çekirdek-çekirdek itme enerjisi ve toplam elektronik enerjidir. Born-Oppenheimer

yaklaşımındaki hareketlerin incelenmesi gerekseydi, aşağıdaki yapıya sahip olan (üç boyutta) hamiltoniyenin ihmal edilmiş kısmın etkisinin araştırılması gerekirdi.

$$H^{(1)}y_c = - \dot{\mathbf{a}}_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \{ 2(\tilde{N}_{j,y})(\tilde{N}_{j,c}) + (\tilde{N}_{j,y}^2)_c \} \quad (1.16)$$

#### 1.4. Varyasyon Teorisi

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

##### 1.4.1. Rayleigh oranı

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

$$\varepsilon = \frac{\int \dot{y}_{deneme}^* H y_{deneme} dt}{\int \dot{y}_{deneme}^* y_{deneme} dt} \quad (1.17)$$

olarak tanımlanır. Buradan varyasyon teoremi, herhangi bir  $y_{deneme}$  için

$$\varepsilon \geq E_0 \quad (1.18)$$

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

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

$y_{deneme} = \hat{a}_n c_n y_n$  burada,  $H y_n = E_n y_n$  dır.

Şimdi integral hesaba alınırsa.

$$\begin{aligned} I &= \int \dot{y}_{deneme}^* (H - E_0) y_{deneme} dt = \int_{n,n'} \hat{a}_n c_n^* c_n \dot{y}_n^* (H - E_0) y_n dt \\ &= \int_{n,n'} \hat{a}_n c_n^* c_n (E_{n'} - E_0) \dot{y}_n^* (H - E_0) y_n dt \\ &= \int_n \hat{a}_n c_n^* c_n (E_n - E_0)^3 dt \geq 0 \end{aligned}$$

olur. Son eşitsizlik,  $E_n \geq E_0$  ve  $|c_n|^2 \geq 0$  'den çıkar.

$$\int \dot{y}_{deneme}^* (H - E_0) y_{deneme} dt \geq 0$$

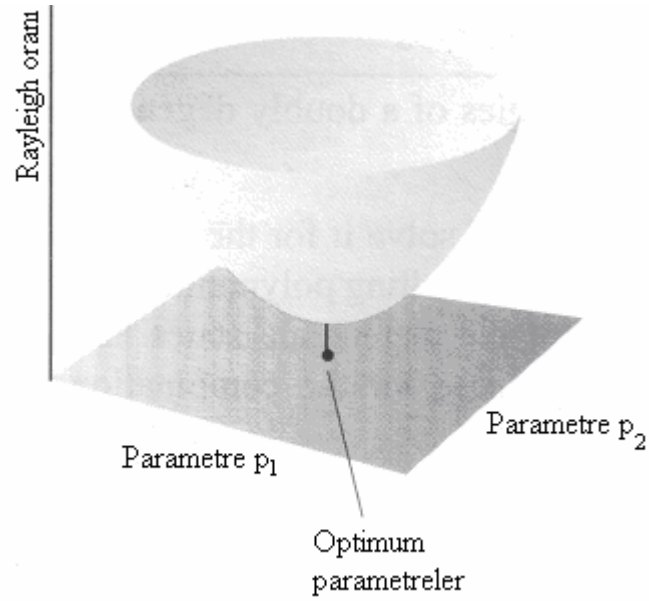
buradan

$$\varepsilon \geq E_0$$

halini alır, böylece ispat tamamlanmış olur.

Varyasyon teoreminin önemi, deneme fonksiyonu Rayleigh oranının doğru enerjii verecek şekilde ve azaltacak biçimde şekillendirilmesini temin etmesidir. Aynı zamanda bilinir ki Rayleigh oranının değeri, sistemin doğru taban durum enerjisinden daha az değildir. Yani sistemin doğru enerjisinin üst sınırım hesaplama yoluna sahip olunur. Tipik olarak deneme fonksiyonu Rayleigh oranı minimize edilmeye kadar değiştirilen bir veya daha fazla parametre biçiminde ifade edilir.





Şekil 1.4. Enerjiyi minimize eden parametrelerin değerlerini ortaya çıkarır

#### 1.4.2. Rayleigh-Ritz metodu

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

Deneme fonksiyonu, sadece katsayıların değişmesiyle

$$y_{deneme} = \sum_i \hat{a}_i c_i y_i \quad (1.19)$$

olarak alınır, bütün katsayıların ve temel fonksiyonların gerçek olduğu farz edilir. Rayleigh oranı,

$$e = \frac{\int \dot{y}_{deneme}^* H y_{deneme} dt}{\int \dot{y}_{deneme}^* y_{deneme} dt} = \frac{\sum_{i,j} \hat{a}_i c_i c_j \int \dot{y}_j H y_j dt}{\sum_{i,j} \hat{a}_i c_i c_j \int \dot{y}_i y_j dt} \quad (1.20)$$

$$= \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial c_k} &= \frac{\dot{a}_j c_j H_{kj} + \dot{a}_i c_i H_{ik} - (\dot{a}_j c_j S_{kj} + \dot{a}_i c_i S_{ik}) \dot{a}_{i,j} c_i c_j H_{ij}}{\dot{a}_{i,j} c_i c_j S_{ij} (\dot{a}_{i,j} c_i c_j S_{ij})^2} \\ &= \frac{\dot{a}_j c_j (H_{kj} - e S_{kj})}{\dot{a}_{i,j} c_i c_j S_{ij}} + \frac{\dot{a}_i c_i (H_{ik} - e S_{ik})}{\dot{a}_{i,j} c_i c_j S_{ij}} = 0 \end{aligned}$$

Bu ifade, paylar sıfır olursa sağlanır; bu da aşağıdaki secular tek taraflı eşitliğin çözülmesinin zorunlu olduğu anlamına gelir:

$$\dot{a}_i c_i (H_{ik} - e S_{ik}) = 0 \quad (1.21)$$

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

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

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

Dikkat etmek gerekir ki, varyasyon prensibi, sistemin enerjisi için üst sınırı verir. Aynı zamanda, taban durum fonksiyonu için ortogonal olan bir deneme fonksiyonunun formüle edilmesiyle ilk uyarılmış durum için üst sınır belirlemek

prensibinin kullanılmasıyla mümkündür. Ayrıca alt sınır bulmak için varyasyonel teknikler vardır ve bu sayede gerçek enerji üst ve alt sınırlar arasına sıkıştırılabilir ve makul bir hassaslıkta elde edilebilir. Bu hesaplamalar, yinede, hamiltoniyenin karesi üzerinden integralleri içerdiği için oldukça zordur. Başka bir hatırlatma, varyasyon prensibi enerji için iyi bir değer verebilmesine rağmen deneme fonksiyonu dipol moment gibi sistemin diğer bazı özellikleri içinde iyi bir değer vereceğine dair garanti yoktur [4].

### 1.5. Atomik Yörüngelerin Lineer Birleşimi

#### (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) Yöntemi

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile değişken sayısındaki azalma, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli değildir. Bu problemin aşılmasında LCAO yöntemi kullanılmıştır. Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden ne kadar uzakta ise kovalent bağı meydana getiren elektronlar atomik orbitallerde bulunur. Buna göre, molekülün dalga fonksiyonu kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde LCAO yönteminde yazılır [5]:

$$y = C_1X_1 + C_2X_2 + \dots + C_nX_n \quad (1.23)$$

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

$$Hy = Ey \quad (1.24)$$

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

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

olarak bulunur. (1.24) denklemini yerine konularak gerekli düzenlemeler yapılırsa, elde edilen denklemler homojen, bir denklem sistemi oluştururlar. Bu sisteme ait katsayılarından oluşan determinant sıfıra eşitlenirse  $E$  değeri bulunabilir:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.26)$$

Seküler determinant olarak adlandırılan bu determinatta,  $H_{nn}$ ,  $S_{nn}$  şeklinde ifade edilen integrallerden biri (1.27) denklemini ile aşağıda tanımlanmıştır.

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j \, d\tau \quad (1.27)$$

Bu ifade çakışma integrali olarak isimlendirilir. Hückel yaklaşımı ile saptanır. Elektronların  $i$  ve  $j$  atomlarında bulunma ihtimalini gösterir.  $i = j$  ise bir değerini alır.  $i \neq j$  ise sıfır değerini alır [2].

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j \, d\tau \quad (1.28)$$

şeklindeki integrallere ise Coulomb integralleri denir. Bu integraller, elektronların  $i$  ve  $j$  atomunun atomik orbitalindeki enerjisini gösterir. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilir. Bu integral elektronların  $i$  ve  $j$  atomları etkisindeki enerjisini gösterir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Eğer atomlar arası bağ yok ise, Coulomb integrali sıfır kabul edilir [3].

### 1.6. İki Atomlu Moleküllerin Dönme ve Titreşim Hareketleri

$$\frac{\hbar^2}{8p^2m} \nabla_R^2 + E_s(R) - E_s^0 F_s(R) = 0, \quad s=1,2,\dots \text{ eşitliği, } E_s(R) \text{ potansiyel kutusu}$$

çinde bulunan  $m$  kütleli bir parçacığın Schrödinger denklemi biçimindedir. Elektronlar eğer yörüngesel açısal momentumun sıfır olduğu düzeyde ise,  $E_s(R)$  yalnız radyal değişken  $R$ 'nin fonksiyonu olacaktır. Bu bölümde bu durum göz önüne alınır. Hidrojen atomunda olduğu gibi  $F_s(R)$  dalga fonksiyonu, radyal değişken  $R$ 'ye bağlı radyal fonksiyon ile,  $R$  vektörünün  $Q$  ve  $\Phi$  kutupsal açılarına bağlı açısal fonksiyonun çarpımıdır. Bu açısal fonksiyon  $J^2$  ve  $J_z$ 'nin öz fonksiyonu olmalıdır. Burada  $\mathbf{J}$  açısal momentum işlemcisi ve  $Z$  kuantumlama doğrultusudur. Küresel harmonikler  $Y_{J,M_J}(Q,\Phi)$ ,  $J^2$  ve  $J_z$  öz fonksiyonudur. Bunların öz değerleri sırası ile  $J(J+1)\hbar^2$  ve  $M_J\hbar$ 'dir. Elektronların açısal momentumunun sıfır olduğu özel hal için, sistem enerjisi  $M_J$  değerine bağlı olmaz. Dolayısıyla 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  $\nu$ 'ye bağlıdır. Verilen bir elektronik düzeyde, dönme kuantum sayısı  $l$  ve titreşim kuantum sayısı  $\nu$  ile belirlenen düzeylere dönme titreşim düzeyleri denir. Böylece verilen bir s-elektronik kuantum sayısı için,

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

yazılır.

Bir bağlı düzey için  $E_s(R)$  potansiyel kuyusunun genel biçimi Şekil 1.5'de gösterilmiştir.  $R \rightarrow 0$  için  $E_s(R)$ 'de A ve B çekirdeklerinin Coulomb itmesi hakimdir.  $R \rightarrow \infty$  için  $E_s(R)$ , sabit bir  $E_s(\infty)$  enerji değerine gider.  $E_s(\infty)$  molekül oluşturulan atomların yalıtılmış haldeki enerjilerinin toplamıdır. (1.29) denklemi,

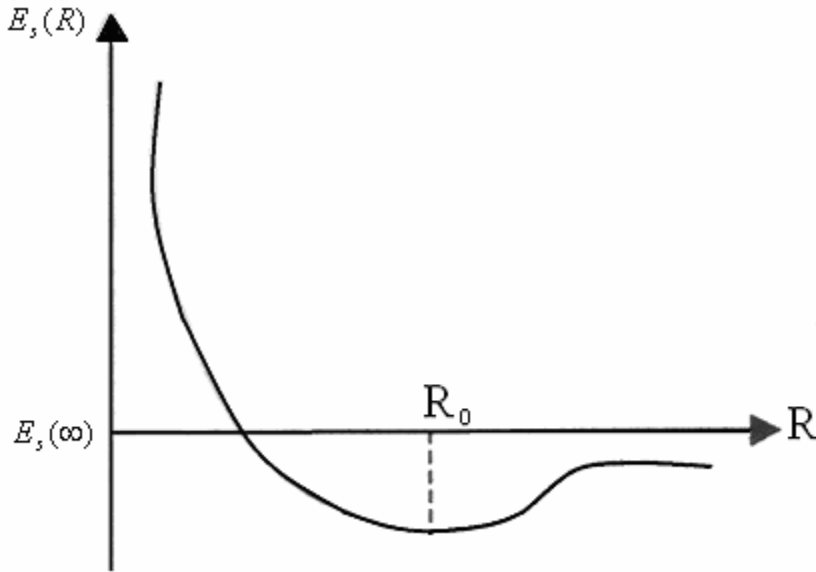
$$\frac{h^2}{8\mu^2 m} \ddot{N}_R^2 + E_s(R) - E_{F_s}^0(R) = 0$$

denkleminde yerine konulursa,

$$\frac{h^2}{8\mu^2 m} \frac{d^2 \psi^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{R^2} + E_s(R) - E_{s,v,J}^0(R) = 0 \quad (1.30)$$

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

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



Şekil 1.5. İki atomlu bir molekülün bir bağ düzeyi için elektronik enerjisinin,  $E_s(R)$ , en genel şekli

Buradaki  $k$  değeri,

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

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

$$E_r = \frac{h^2}{8p^2 m R_0^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8p^2 I_0} J(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (1.32)$$

ile tanımlanır. Burada  $I_0 = m R_0^2$ ;  $m$  indirgenmiş kütesinin  $R_0$  denge uzaklığındaki, eylemsizlik momentidir.  $B = h^2 / 2I_0$  ise molekülün dönme sabitini ifade eder.

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

$$E_{s,v,J} = E_{s,v,r} = E_s(R) + E_0 + E_r \quad (1.33)$$

ile tanımlanır.  $E_v$ 'nin öz değerleri,

$$E_v = \frac{h}{2p} w_0 \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} = h \nu_0 \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (1.34)$$

olur. Burada  $w_0 = (k/m)^{1/2}$  ve  $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$  'dir. Bu öz değerlere karşılık gelen  $y_v$  öz fonksiyonları, harmonik titreşici dalga fonksiyonlarıdır.

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

Potansiyel kuyusu  $E_s(R)$  için, (1.31) parabolik yaklaşıklıktan 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.

$$V(R) = D_e \left( e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right) \quad (1.35)$$

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

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

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

### 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 bileşeninin ikisi eşittir. Bu molekül simetrik topaç olarak adlandırılır. Örneğin,  $\text{NH}_3$  amonyak molekülü üç katlı simetri eksenine sahip simetrik bir topaçtır. Simetrik topaçların enerji düzeylerini elde etmek kolaydır. Eğer eylemsiz momentinin üç esas bileşeninin üçü de eşitse, molekül küresel topaç olarak adlandırılır. Metan molekülü küresel topaçtır. Eylemsizlik momentlerinin esas bileşenleri birbirinden farklı moleküllere, simetrisi bozuk topaç molekülleri denir. Su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bozuk simetrik bir moleküldür. Dönme hareketi basitçe incelenemez. Enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları sayısal olarak hesaplanır [2].

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

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



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

$$E = \sum_i \frac{h\nu_i}{2p} + \frac{1}{2} \frac{h\nu_i}{\theta} \quad (1.38)$$

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

Moleküler yörüngemsi yaklaşımının genel ilkeleri çok atomlu moleküllerin elektronik yapısına uygulanabilir. Moleküler yörüngemsi, her merkeze karşılık gelen atomik yörüngemsiyle oluşturulur. Birkaç merkez ve birkaç elektron bulduran çok basit moleküller dışında moleküller yörüngemsi kuramı, yarı deneysel temel üzerine kurulur. Basit durumlarda gelişmiş bilgisayarlar kullanılarak enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları ab başlangıç yöntemi (ab initio metodu) ile bulunur [6].

## BÖLÜM 2. MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK YAPININ HESAPLANMASI

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

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

$$H y(r; R) = E(R) y(r; R) \quad (2.1a)$$

Bu eşitlik çekirdeklerin R konumlarının sabit bir setidir. Hamiltoniyen

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

dir. Geleneksel olarak moleküler yapı hesaplamalarında H'nin çekirdek-çekirdek itme enerjisi hesaplanmaz, fakat eşitliğin sonuna klasik terim olarak eklenir. Bu eşitliğin çözümü için iki temel yaklaşım vardır. Ab initio hesaplamalarda, elektronik dalga fonksiyonu için model seçilir, eşitlik (2.1) de sadece çekirdeklerin atomik numaraları ve temel setlerin değerleri girilerek kullanılan bir çözümdür. Bu yaklaşımın doğruluğu, genellikle dalga fonksiyonları için seçilen model tarafından belirlenir. Büyük moleküller için ab initio hesaplamalarının doğruluğunu

kanıtlamak zordur. Bu nedenle daha geniş sayıdaki kimyasal türlere uygulanması için yarı-deneysel metotlar geliştirilmiştir. Yarı-deneysel metotlarda hamiltoniyenin basitleştirilmiş şekli kullanılır ve deneysel verilerde elde edilen parametrelerin değerleri ayarlanabilir. Her iki durumda “kimyasal olarak kesin” enerjileri hesaplamak güç ama ilginç bir iştir, yani enerjiler, kesin değerlerinin yaklaşık 0,01 eV'u içinde (yaklaşık 1 kJmol<sup>-1</sup>) hesaplanır.

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

## 2.1. Hartree-Fock Öz-Uyumlu Alan Metodu

### 2.1.1. Yaklaşımın Formülasyonu

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

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

$y^o$ , bu denklemin bir çözümüdür. Burada  $h_i$  elektron için kor hamiltoniyendir. Bu n elektronlu eşitlik, n tane tek-elektronlu eşitliklere ayrılabilir, böylece  $\psi_a^o(\mathbf{r}_i; \mathbf{R})$  formunun n tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının (orbitalleri) bir çarpımı olarak

$y^o$  tam olarak yazılabilir. Notasyonu basitleştirmek için  $y_a^o(\overset{\mathbf{u}}{r}_i; \overset{\mathbf{u}}{R})$  yerine  $y_a^o(i)$  yazılabilir. Onun bir çözümü,

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

dir. Burada  $E_a^o$  ; elektron modelinden bağımsız  $a$  orbitalin de bir elektronun enerjisidir. Tüm dalga fonksiyonu  $\psi^o$  aşağıdaki gibi tek-elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$y^o = y_a^o(1) y_b^o(2) \dots y_z^o(n) \quad (2.4)$$

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

Bu aşamada, ne bir elektron spinini ne de Pauli ilkesine uygun olması gereken elektronun dalga fonksiyonunu hesaba katarız. Böyle yapabilmek için, spin-orbital,  $f_o(i)$ , kavramına giriş yaparız. Bir spin-orbital, bir spin fonksiyonu ve bir orbital fonksiyonunun çarpımıdır, daha karmaşık bir gösterimde  $f_o(\overset{\mathbf{u}}{x}_i; \overset{\mathbf{u}}{R})$  belirtilebilir. Burada  $\overset{\mathbf{u}}{x}_i$ ,  $i$  elektronun spin koordinatları ve uzay grubunu temsil eder. Tüm dalga fonksiyonu aşağıdaki Slater determinantın açılımı olarak yazılabilir:

$$y^o(\overset{\mathbf{u}}{x}; \overset{\mathbf{u}}{R}) = (n!)^{-1/2} \det |f_a(\overset{\mathbf{u}}{1}) f_b(\overset{\mathbf{u}}{2}) \dots f_z(\overset{\mathbf{u}}{n})| \quad (2.5)$$

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

## 2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve eksiksiz işleme tabi tutulmalıdır. Hartree-Fock metodunda (HF), elektron-elektron itmeleri ortalama bir yolda işleme

tabi tutularak eşitlik 2.5 deki gibi bir dalga fonksiyonu çarpımı bulunur. Her bir elektronun çekirdeğin alanında ve diğer n-1 elektronun ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. “en iyi” n-elektron determinantal dalga fonksiyonlarıyla spinorbitaller varyasyon teorisinin kullanılmasıyla bulunur, spinorbitallerin ortonormal olması sınırlamasına maruz kalan bu teori minimize edilmiş Rayleigh oranını içerir:

$$e = \frac{\int \psi^*(x;R) H \psi(x;R) dx}{\int \psi^*(x;R) \psi(x;R) dx} \quad (2.6)$$

$\epsilon'$  nin en düşük değeri, seçilmiş nükleer konfigürasyon için elektronik enerji ile tanımlanır.

Bu yöntemin uygulaması, her bir spinorbitalleri için Hartree-Fock eşitliklerine önderlik eder.  $f_o(1)$  spinorbitali için, rastgele olarak spinorbital  $f_o$  ya atadığımız elektron-1 durumunda Hartree-Fock denklemi,

$$f_a(1) = e_a f_a(1) \quad (2.7)$$

dir. Burada  $\epsilon_a$  spinorbitalin orbital enerjisidir ve  $f_1$  Fock operatörüdür:

$$f_i = h_i + \sum_u \{J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.8)$$

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

$$J_u(1) f_a(1) = \int \psi_u^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_u(2) dx_2 \psi_a(1) \quad (2.9)$$



Başka bir deyişle, her biri  $e_u$  enerjisine sahip olan sonsuz sayıda  $f_u$  spinorbitalleri vardır. Uygulamada, tabii ki, sonlu bir çözüm için spinorbitallerinin m sayısı  $m^3 n$  ile ilgilenmek zorundayız. Hartree-Fock SCF işleminin tamamlanmasında elde edilen m optimize edilmiş spinorbitallerin orbital enerjisi artma sırasına göre düzenlenir ve n tane en düşük enerji spinorbitaller doldurulmuş orbitaller diye adlandırılır. Geriye kalan doldurulmuş m-n spinorbitalleride hayali orbitaller diye adlandırılır. Spinorbitallerinin doldurulmasıyla oluşturulan Slater determinantı (eşitlik 2.5'te verilen şekli), molekül için Hartree-Fock taban durumu fonksiyonudur;  $f_o$  ile gösterilir. Spinorbitallerinin uzaysal kısımlarının radyal ve açısal nodal şekillerinin analiz edilmesi ve orbital enerjilerinin düzenlenmesiyle bir 1s-spinorbitali, 2s-spinorbitali ve benzerleri tanımlanabilir.

### 2.3. Sınırlı ve Sınırsız Hartree-Fock Hesaplamaları

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

$$F_o = (n!)^{-1/2} \det |y_a^a(1)y_a^b(2)y_b^a(3)..y_z^b(n)| \quad (2.11)$$

dir. Böyle bir fonksiyona sınırlı Hartree-Fock (RHF) dalga fonksiyonu denir. Spinorbitalleri için HF eşitlikleri  $\alpha$  ve  $\beta$ 'nin ortonormalleri kullanılır ve spin fonksiyonları üzerinden integral alınarak;

$$\int h_i + \hat{a}_r (2J_r - K_r) y_s(1) = e_s y_s(1) \quad (2.12)$$

(elektron-1 tarafından oluşturulan bir uzay orbital  $y_s$  için Hartree-Fock eşitliği) ile

$$K_{r,s}(1) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} y_r^*(2) \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] y_s(2) dt \int_0^{\infty} y_r(1) \quad (2.13)$$

(spin etkileşiminin etkisini hesaba alan değiş-tokuş operatörü ifadesi) verilen boyut öz değer eşitlikleri setine dönüştürülür [8].

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

$$F_o = (6)^{-1/2} \det |y_{1s}^a(1)y_{1s}^b(2)y_{2s}^a(3)|$$

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

$$F_o = (6)^{-1/2} \det |y_a^a(1)y_b^b(2)y_c^a(3)|$$

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



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

#### 2.4. Roothaan Eşitlikleri

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

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

$${}^1_1 y_a(1) = e_a y_a(1) \quad (2.14)$$

olarak bu kısmın notasyonu yazılır. Burada  ${}^1_1$  boyutsal dalga fonksiyonları cinsinden ifade edilen operatördür.

$${}^1_1 = h_1 + \hat{a}_u \{2J_u(1) - K_u(1)\} \quad (2.15)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri;

$$J_r y_s(1) = \int_0^1 \dot{\theta} y_r^*(2) \frac{e^2}{4pe_o r_{12} \theta} \ddot{y}_r(2) dt \int_0^1 y_s(1) \quad (2.16)$$

$$K_r y_s(1) = \int_0^1 \dot{\theta} y_r^*(2) \frac{e^2}{4pe_o r_{12} \theta} \ddot{y}_s(2) dt \int_0^1 y_r(1)$$

eşitlikleri ile sadece konumsal koordinatlar cinsinden tanımlanır.

Bir sonraki adım olarak,  $M$  temel fonksiyonların seti  $\theta_j$  tanımlanmalıdır ve her bir boyutsal dalga fonksiyonu  $\psi_i$ 'yi bu fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak belirtilir.

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

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

2.17 eşitliğindeki açılım, eşitlik 2.14 de yerine yazıldığında,

$$\int_0^1 \sum_{j=1}^M c_{ja} q_j(1) = e_a \sum_{j=1}^M c_{ja} q_j(1) \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir Bu eşitliğin her iki tarafı  $q_i^*(1)$  temel fonksiyon ile çarpılır ve  $\int_0^1$  üzerinden integral,

$$\sum_{j=1}^M c_{ja} \int_0^1 q_i^*(1) q_j(1) dr_1 = e_a \sum_{j=1}^M c_{ja} \int_0^1 q_i^*(1) q_j(1) dr_1 \quad (2.19)$$

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

$$S_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

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

$$F_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) f \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

olur. Sonra eşitlik 2.19

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

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

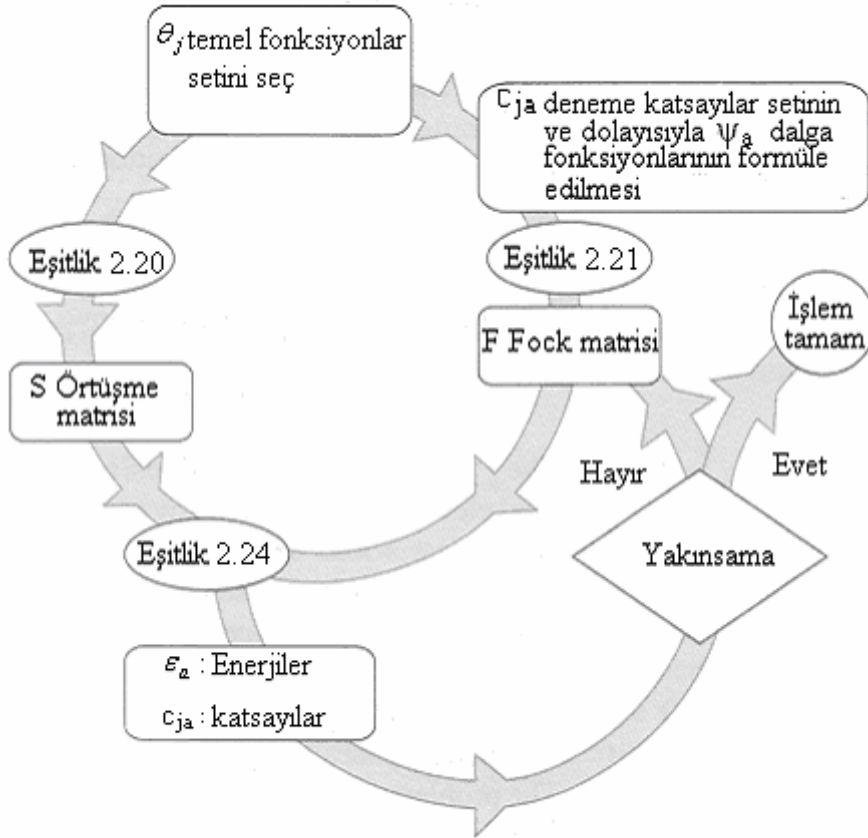
$$Fc = Sc\epsilon \quad (2.23)$$

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

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

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

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



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

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

$$F_{ij} = \int \psi_i^*(1) h_1 q_j(1) d\tau_1 + 2 \int \psi_i^*(1) \psi_u^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_u(2) q_j(1) d\tau_1 d\tau_2 - \int \psi_i^*(1) \psi_u^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} q_j(2) \psi_u(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.25)$$

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

$$F_{ij} = h_{ij} + 2 \mathring{a}_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \mathring{0} q_i^*(1) q_i^*(2) \frac{\mathring{a} e^2}{4 p e_o r_{12} \mathring{0}} \mathring{0} q_j^*(2) q_j^*(1) d r_1 d r_2 \quad (2.26)$$

$$- \mathring{a}_{u,l,m} c_{lu}^* c_{mu} \mathring{0} q_i^*(1) q_i^*(2) \frac{\mathring{a} e^2}{4 p e_o r_{12} \mathring{0}} \mathring{0} q_j^*(2) q_m^*(1) d r_1 d r_2$$

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

$$(ab|cd) = \mathring{0} q_a^*(1) q_b^*(1) \frac{\mathring{a} e^2}{4 p e_o r_{12} \mathring{0}} \mathring{0} q_c^*(2) q_d^*(2) d r_1 d r_2 \quad (2.27)$$

eşitliği için, sonra

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

olur. Bu ifade, genellikle

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

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

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

$P_{lm}$  yoğunluk matris elemanlarıdır,  $q_l$  ve  $q_m$  nin örtüşme bölgesinde toplam elektron yoğunluğu olarak yorumlanır. Tek-elektron matris elemanları  $h_{ij}$  nin değerlendirilmesi gerekir. Çünkü onlar her bir iterasyon sırasında değişmeden kalırlar. Bununla beraber,  $c_{lu}$  ve  $c_{mu}$  katsayılarının açılımına bağlı olan  $p_{lm}$  'nin her bir iterasyonda yeniden değerlendirilmesi gerekmez. İki elektronlu integralleri değerlendirmek amacıyla böyle çift küçük temel setler oldukça büyük moleküller için  $M^f$  'ün düzeni vardır. Hartree-Fock SCF hesaplamasında  $M^f$  üstelik etkin hesaplama pozisyonlarının hızlı bir şekilde milyonlara yaklaşımına sebep olur. Problem integrallerin bir kısmının simetriye göre sifıra özdeşleştirilmesiyle biraz azaltılabilir, sıfır olmayan bazı integraller simetri ile eşitlenebilir ve integrallerin bazıları önemsenmeyecek küçüklükte olabilir. Çünkü temel fonksiyonlar geniş uzaklıklara yayılabilen atomik çekirdeklerin merkezinde olabilir. Yinede, genellikle, bilgisayarın kor hafızasında depo edilebilen pek çok iki-elektron integralleri olabilecek ve çalışmanın büyük bir bölümü iki-elektron integrallerinin hesaplanması için etkin yaklaşımlar geliştirilmesidir [9].

## 2.5. Temel Setlerin Seçimi

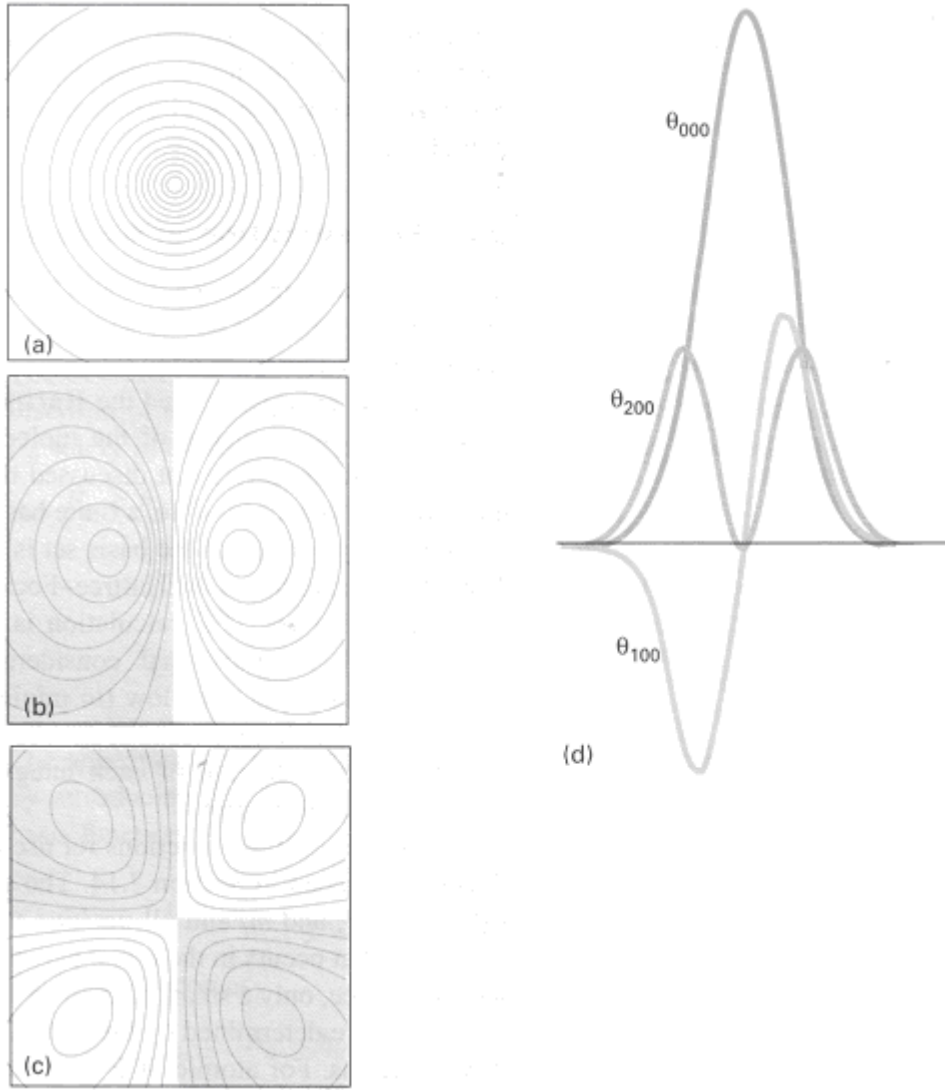
Esas itibariyle, bir tam temel fonksiyonlar setinin tamamı tam olarak spinerbitallerin tamamını temsil etmesi için kullanılmalıdır ve fonksiyonların sonsuz sayıda kullanımı, eşitlik 2.6 varyasyonel ifadesinde verilen Hartree-Fock enerji eşitliğiyle sonuçlanır. Bu sınırlanan enerjiye Hartree-Fock sınırı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

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

S. F. Boys'un [10] Gaussian tipi orbitallerinin (GTO) işleme konulması, ab initio hesaplamalarının bilgisayar ile yapılabilir hale gelmesinde büyük rol oynadı. Kartezyen Gaussian'lar aşağıdaki fonksiyonlar şeklindedir:

$$q_{ijk} = \frac{r}{(r_i - r_c)} = (c_i - c_c)^i (y_i - y_c)^j (z_i - z_c)^k e^{-a|r_i - r_c|^2} \quad (2.31)$$

Burada  $(c_c, y_c, z_c)$ ,  $r_c$  deki Gaussian'ın merkezinin kartezyen koordinatlarıdır;  $(c_i, y_i, z_i)$ ,  $r_i$  deki bir elektronun kartezyen koordinatlarıdır;  $i, j, k$  negatif olmayan tamsayılar ve pozitif üsteldir,  $i = j = k = 0$  olduğunda Kartezyen Gaussian bir s-tipi Gaussian'dır;  $i = j = k = 1$  olduğunda p-tipi Gaussian'dır,  $i = j = k = 2$  olduğunda d-tipi Gaussian'dır ve böyle devam eder (Şekil 2.2). Altı tane d-tipi Gaussian vardır. Eğer istenirse bu Gaussian'ların altı lineer kombinasyonu da kullanılabilir. Bunların beş tanesi gerçek 3d-hidrojenik beş orbitalin açılal tavrına sahiptir ve altıncısı bir s-fonksiyonu gibi küresel simetriktir. Altıncı çizgisel kombinasyon bazen temel set'ten elenir, fakat bu eleme, temeli dik kabul etmediğimiz için tekrar işleme koyulacağından zorunlu değildir,  $x_i - x_c$  faktörlerinin yerine küresel harmonikler gibi küresel Gaussian'lar da kullanılmaktadırlar.

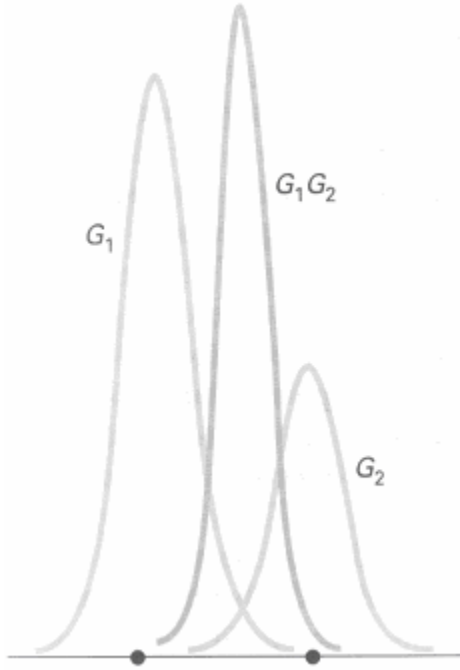


Şekil 2.2. (a), (b) ve (c) Gaussian orbitaller  $e^{-r^2}$ ,  $xe^{-r^2}$  ve  $xye^{-r^2}$  formları ile d-tipi Gaussian'lar için kapalı eğrileri gösterir, (d) üç dalga fonksiyonuna ait tesir-kesitleri

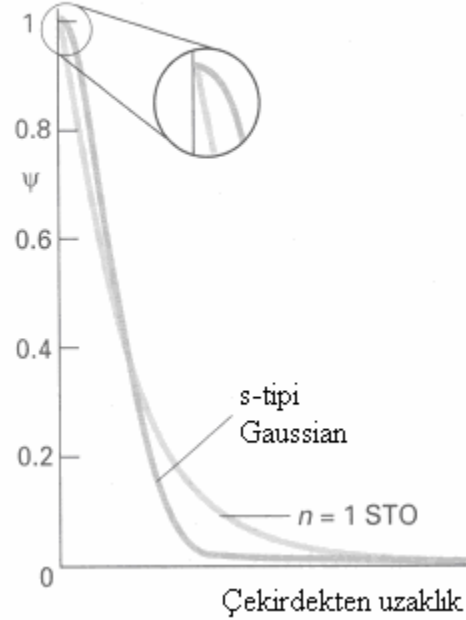
Farklı merkezli iki Gaussian'ın çarpımı olan GTO'ların en önemli avantajı, iki merkez arasında bir noktadan merkezlenmiş tekli Gaussian fonksiyonuna eşdeğer olmalıdır (Şekil 2.3). Bu yüzden, üç ve dört farklı atomik merkez üzerinden iki-elektron integralleri, çok daha kolay hesaplanan iki farklı merkez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



temsil ettiği için STO'lardan elde edilenlerle karşılaştırılabilir doğruluğa erişmek için daha geniş bir temel set kullanılmaktadır.



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



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

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

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

kısalma katsayıları ve  $g$ 'yi karakterize eden parametreler hesaplamalar esnasında sabit tutulmuştur. Konumsal orbitaller kısalmış Gaussian'lar biçiminde açılırlar.

$$y_i = \sum_j \hat{a}_{ji} c_j \quad (2.33)$$

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

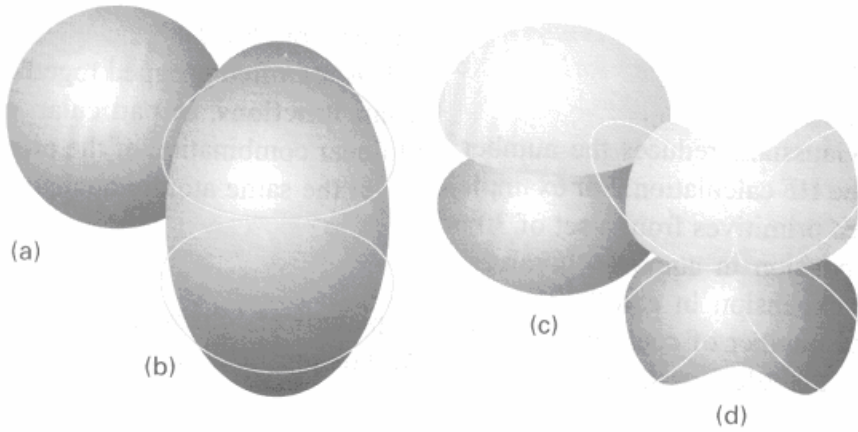
Şimdi ilkel ve kısaltılmış Gaussian'ların nasıl yapıldığını görmemiz gerekmektedir. Çoğu uygulamalarda, temel fonksiyonların seti seçilir ve bir atomik SCF hesaplaması gerçekleştirilir. Temel setin en basit tipi başlangıç (elementary) valans teorisinin orbitallerinin her birini temsil etmek için bir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

Önemli gelişme bir double-zeta temel seti (DZ) kabul etmekle yapılır, burada en küçük temel setteki her bir temel fonksiyonun iki temel fonksiyonla yeri değiştirilir. En küçük temel set'e göre temel fonksiyonların tamamı ve onun değişik genişleme katsayıları  $c_{ji}$  ikiye katlanmıştır. H<sub>2</sub>O için bir DZ temel seti 14 fonksiyon içerir. Triple-zeta temel sette (TZ) 3 temel fonksiyon, elementary valans teorisinde karşılaşılan orbitallerin her birini temsil etmek için kullanılır.

Split-valans temel set (SV), bir en küçük temel set'in yetersizliği ve DZ ve TZ temel set'lerin hesaplama gereksinimi arasında bir uzlaşmadır. Her bir iç-kabuk atomik

orbital tekli temel fonksiyon ile temsil edilirken, her bir valans atomik orbital iki temel fonksiyonla temsil edilir. Örneğin, C üzerine kısaltılmış Gaussian'ların kullanımı ile atomik SCF hesaplaması için, 1s-orbitali ile temsil edilen bir 2s-orbitaliyle temsil edilen iki ve üç 2p-orbitallerinin her biri için ikişer 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 göz ardı etmiştir. Bununla beraber, moleküllerdeki bağlarda, atomik orbitaller komşu atomlar tarafından bozulur (veya polarize olur). Bu bozulma  $l$ 'nın yüksek değerleriyle temsil edilen orbitallerin temel fonksiyonlar içermesiyle hesaba katılabilir. Örneğin, p-tipi temel fonksiyonları içermesi 1s orbitalinin bozulmasına makul bir model olabilir ve d-tipi fonksiyonları p orbitallerin bozulmasını tanımlamak için kullanılır (Şekil 2.5). DZ temel setine bu polarizasyon fonksiyonlarının eklenmesi sonucunda double-zeta plus polarizasyon temel set (DZP) diye adlandırılan set oluşur. Örneğin; Metan için DZP temel setinde her bir hidrojen atomuna üç 2p fonksiyonlarının seti eklenir ve karbon atomuna altı 3d fonksiyonlarının seti eklenir.



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

Kısaltılmış Gaussian setinin yapısına bir yaklaşım, atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan STO'ların bir setinde  $N$  ilkel Gaussian'a en az kareler fitlemesi yapmaktır. Örneğin, atomik SCF hesaplaması, en iyi temsili 1s, 2s ve 2p STO'ların kısaltma Gaussian'larını bulmak için STO'ların kullanımı ile karbon üzerine yapılır ve

sonra bu kısalmiş Gaussian'lar daha sonraki metan üzerine SCF hesaplamasında kullanılır. N ilkel Gaussian biçiminde bir STO'nun genişlemesi, STO-NG ile gösterilir. Yaygın bir seçim STO-3G olarak referans edilen kısalmiş Gaussian'ın bir setini veren  $N = 3$ 'tür. Alternatif olarak, atomik SCF hesaplamasında, Gaussian ilkelerin geniş temel setine bağlı olarak kullanımı gerçekleştirilebilir. Bu işlem, her bir konumsal  $y_i$  orbitallerinin ilkeleri için olduğu kadar varyasyon ile elde edilmiş SCF katsayılarının  $(c_{ji})$  setini verdiği kadar optimize edilmiş Gaussian bileşenlerinin  $(\alpha)$  de bir setini verir. Optimize edilen ilkel Gaussian'ın katsayıları ve üsleri, moleküler hesaplamalarda kullanmak için kısalmiş Gaussian temel setlerin elde edilmesinde de kullanılabilir.  $(4s)/[2s]$  kısalma gösteriminde [10], dört ilkel s-tipi Gaussian, hidrojen atomu için 2 temel set fonksiyonu oluşturmak üzere kullanılır. Kısaltma gösterimlerinin çoğundaki gibi, en işlek ilkel Gaussian fonksiyon (üs  $\alpha$ 'nın en küçük değeriyle olan) kısalma olmadan bırakılır ve geri kalan ilkel Gaussian fonksiyonların her biri sadece kısalmiş Gaussian'da görülür. Yani  $(4s)/[2s]$  gösterimde, ilkel Gaussian'ların üçü kısalmiş bir Gaussian temel set oluşturmak için kullanılır.

$(9s\ 5p)/[3s\ 2p]$  kısaltma-gösteriminde [10], dokuz s-tipi ve beş p-tipi ilkel Gaussian (bir Periyot 2 elementi üzerine bir atomik SCF hesaplamada optimize edilmiş olan) sırayla iki ve üç temel fonksiyonlarına kısaltılır. Bu kısaltma-gösterimi genellikle iç-kabuk 1s orbitalini temsil eden bir temel fonksiyon içeren split-valans temel set, valans 2s-orbitali için 2 temel fonksiyon ve üç 2p-orbitallerinin her biri için iki fonksiyonla sonuçlanır. Bu yüzden temel fonksiyonlarının toplamı 24'ten (2px, 2py ve 2pz'nin her biri için beş p-tipi ilkel Gaussian ve dokuz s-tipi ilkel Gaussian) dokuz'a indirgenir. Bu indirgeme bilgisayarın hesaplama süresini büyük ölçüde azaltır. Çünkü değerlendirilen iki-elektron integrallerinin tamamı temel fonksiyonlarının sayısının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır ve kısaltma yüksek dereceli terimlerin sayısını azaltmıştır.

Diğer kısalma-gösterimleri değerli tasarruflar sağlar. 3-21G temel set'inde [11] üç ilkel Gaussian'dan oluşmuş kısalmiş Gaussian'ların her biri iç kabuk atomik orbitalini temsil etmek için kullanılır. Her bir valans kabuk orbitali iki fonksiyon tarafından

temsil edilir, biri iki primitivden kısalmış Gaussian'ı ve diğeri tekli (ve genellikle işlek) ilk olarak atomlar üzerine önceden tasarlanmış SCF hesaplamasında optimize edildi. Kısalmış setler daha sonra moleküler hesaplamada kullanıldı. 6-31G\* temel seti split-valans 6-31G temel setine hidrojen'den başka her bir atom için d-tipi fonksiyonun formunda polarizasyon fonksiyonu ekler. Ek polarizasyon fonksiyonu, 6-31G\*\*deki diğeryıldız her bir hidrojen atomu için üç p-tipi polarizasyon fonksiyonlarının setinin 6-31G\*'a eklenmesini gösterir. Sınırlı temel setin kullanımından kaynaklanmış olan hesaplamaların eksikliğine ek katkı, zayıfça bağlı iki sistemin etkileşim enerjisinin hesaplamasında belirtilebilen temel set süper pozisyon hatası'dır. Örneğin, hidrojen flouride'nin ikili oluşturmasını karakterize eden enerjileriyle ilgilendiğimizi ve etkileşme enerjisini dimerlerin etkileşme enerjisi ile birbirinden sonsuz uzaklığa ayrılmış monomerlerin enerjileri arasındaki fark olarak aldığımızı farz edelim. Biri, örneğin hidrojen flouride içindeki her bir hidrojen atomu için 6-31G temel seti kullanılırsa, dimerin dört atomunun her biri üzerine 6-31G temel setinin uygulanması gerektiği açıkça görülür. Bununla beraber, hayali bir hidrojen flouride molekülünün her birinin enerjisi hesaplandığında  $y$ 'yi her bir elektronik konumsal orbital tanımlamak için sadece iki atomlu temel set fonksiyonu kullanılır. Diğer taraftan, dimerdeki elektronlar dört atomun tamamını temel set fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından oluşmuş orbitalleri ile bağlantılıdır. Başka bir deyişle, ikili molekül (dimer) için temel set, monomer için olandan daha geniştir ve temel setlerin bu genişletilmesi, ayrılmış monomerlere oranla bağlantısız ikili moleküllerin ayırma enerjisini de fiziksel olmayan bir düşme sonucunu verir. Temel set süper pozisyon hatayı düzeltmek için kullanılan yaygın bir metot denkleştirme düzeltmesidir [10]. Bu işlemde monomer sistemlerin enerjileri ikili moleküller için kullanılan tam temel set kullanılarak hesaplanır. Örneğin, hidrojen flouride ikili molekül durumunda, tek bir molekülün enerjisi hesaplanacağı zaman, birileri dimerdeki diğeryıldız iki çekirdeğin denge durumu pozisyonlarına karşılık gelecek olan uzaydaki iki noktaya merkezlenmiş aynı temel set fonksiyonlar olduğu kadar monomerin her bir çekirdeği için temel fonksiyonları da kullanabilecektir.

## 2.6. Hesaplama Doğruluğu ve Temel Set

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

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

Tablo 2.1. Değişik temel setlerle öz-uyum alan enerjileri Enerjiler hartree'nin katları olarak ifade edilmiştir. ( $E_h = 2hcR$ ), burada  $1E_h = 4.35975aJ$

Temel set	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
STO-3G	-1.117	-107.499	-39.727	-55.454	-74.962
4-31G	-1.127	-108.754	-40.140	-56.102	-75.907
6-31G*	-1.127	-108.942	-40.195	-56.184	-76.011
6-31G**	-1.131	-108.942	-40.202	-56.195	-76.023
HF sınırı	-1.134	-108.997	-40.225	-56.225	-76.065

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

Tablo 2.2. Değişik temel setlerle öz-uyum denge bağ uzunlukları Bağ uzunlukları Bohr yarı çapının katları olarak ifade etmiştir. ( $a_o = 52.91772pm$ )

Temel set	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
STO-3G	1.346	2.14	2.047	1.952	1.871
4-31G	1.380	2.050	2.043	1.873	1.797
6-31G*	1.380	2.039	2.048	1.897	1.791
6-31G**	1.385	2.039	2.048	1.897	1.782
Gözlenen	1.401	2.074	2.050	1.912	1.809

## 2.7. Elektron Etkileşmesi

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

## 2.8. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory-DFT)

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

Geçen 40 yıl üzerinde popülaritesinde büyüme olan HF metodunun alternatifi, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'dir. Yukarıda tanımlanan CSF'leri kullanan bu metotlara ters olarak DFT, elektron olasılık yoğunluğu kavramı ile başlar. Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT'nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri, örneğin CI ve MP2'den daha az hesaplama gerektirmesidir. DFT, bu HF

metotlarından önemli bir şekilde daha az sürede 100 veya daha fazla atomlu moleküllerde hesaplama yapmak için kullanılabilir. Bundan başka, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından daha çok deneysel sonuçlara daha yakın olan uyumlu sonuçlar verir.

Bir elektronik sistemin enerjisi olan DFT'nin arkasındaki temel iddia,  $\rho$ , elektron olasılık yoğunluğu biçiminde yazılabilir [12].  $n$  elektronlu bir sistem için  $\rho(r)$ ,  $r$  uzayında özel bir noktada toplam elektron yoğunluğunu gösterir.  $E$  elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve  $E[\rho]$  olarak gösterilir, ki burada verilen bir  $\rho(r)$  fonksiyonu için karşılığı olan bir tek enerji vardır.

Enerji için bir yoğunluk fonksiyoneli kavramı eski, fakat 1950'lilerde J. C. Slater'in çalışmalarında ortaya çıkan Hartree-Fock-Slater veya  $Ca$  metod ve Thomas-Fermi metod (1920'lerin sonlarında E. Fermi ve L. H. Thomas tarafından çalışmalarından ortaya çıkan) gibi kullanışlı yaklaşımlar ilk zamanlarda esastı. Bununla beraber, 1964'e kadar taban-durum enerjisini ve diğer temel-hal elektronik özelliklerinin tamamını elektron yoğunluğuyla elde edilebileceğini veren resmi bir ispatlama yoktu [13]. Ne yazık ki, Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığının formunu bize söylemez, sadece böyle bir fonksiyonelin varlığını doğrular. DFT'nin gelişmesinde bir sonraki büyük aşama,  $\rho$ 'nun elde edildiği elektron yoğunluğu teorisinden 1-elektron eşitliklerinin bir setinin türetilmesi ile bulundu [14].

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

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i1}} \rho(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (2.34)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$



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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |y_i(\mathbf{r})|^2$$

(2.35)

ile verilir. Burada toplam, işgal edilmiş Kohn-Sham orbitalleri üzerindedir ve bu orbitaller bir kere hesaplandığında bilinir. 2.34 eşitliğindeki ilk terim elektronların kinetik enerjisini temsil eder, ikinci terim atom numarası  $Z_I$  ve  $I$  indeksiyle  $N$  tane çekirdeğin tamamı üzerinden toplam alınmasıyla elektron-çekirdek çekimini temsil eder, üçüncü terim ve  $r_1$  ve  $r_2$  de toplam yük dağılımı (tüm orbitaller üzerinden toplanan) ile Coulomb etkileşimini temsil eder; son terim sistemin değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir, aynı zamanda sistemin fonksiyonel bir yoğunluğudur ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerinin tamamını hesaba katar. Dördüncü terim  $E_{xc}$ 'nin tam olarak nasıl elde edildiğini bilmiyoruz. Hohenberg-Kohn teoreminin  $E$ ,  $E_{xc}$ 'nin elektron yoğunluğunun fonksiyonelleri olması gerektiğini söylemesine rağmen daha sonrakilerin tam analitik formunu bilmiyoruz ve böylece onlar için yaklaşım formları kullanmak zorundayız. Kohn-Sham (KS) orbitalleri, Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüyle bulunur. Bu eşitlikler eşitlik 2.35 tarafından verilen yük yoğunluğuna sahip elektronik enerji  $E[\rho]$ 'ye bir varyasyon ilkesinin uygulanması ile türetilebilir. Bir elektron orbitalleri için KS eşitlikleri  $y_i(\mathbf{r}_1)$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \nabla \cdot \frac{r(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \mathbf{u} + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] y_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i y_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.36)$$

formuna sahiptir Burada  $\epsilon_i$ , KS orbital enerjisidir ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim potansiyeli  $V_{xc}$  değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$V_{xc}[r] = \frac{dE_{xc}[r]}{dr} \quad (2.37)$$

Eğer  $E_{xc}$  bilirse,  $V_{xc}$  kolayca elde edilir. KS orbitallerinin önemi, eşitlik 2.52'den hesaplanan  $\rho$  yoğunluğunu hesaba katmaktır.

KS eşitlikleri bir öz-uyum şeklinde çözümlenir. İlk olarak, yük yoğunluğu  $\rho$ 'yu tahmin ederiz (yapılanlara göre, moleküler sistemler için atomik yoğunluklarının bir süper pozisyonu sık sık kullanılır),  $E_{xc}$  yoğunluğa fonksiyonel bağımlılığı için bazı yaklaşım formlarını (bütün tekrarlamalar esnasında sabit tutulur) kullanarak, bir sonraki durumda  $r$ 'nin bir fonksiyonu olarak  $V_{xc}$ 'yi hesaplarız. KS orbitallerinin başlangıç setinin elde edilmesi için KS eşitlikleri seti çözümlenir. Eşitlik 2.35'den geliştirilmiş bir yoğunluğu hesaplamak için orbitallerin bu seti kullanılır, süreç yoğunluk ve değiş-tokuş karşılıklı etkileşim enerjisi bir tolerans içinde yakınsayınca kadar tekrarlanır. Sonra elektronik enerji eşitlik 2.34 den hesaplanır. KS orbitallerin her bir tekrarlama nümerik olarak hesaplanabilir veya temel fonksiyonların bir seti biçiminde belirtilebilirler; sonraki durumlarda, çözümlenmiş KS eşitlikleri temel set genişlemesinde bulunmuş katsayılar toplamıdır. HF metotlarındaki gibi temel set fonksiyonlarının çeşitliliği kullanılabilir ve HF hesaplamalarında kazanılan deneyimlerin çokluğu, DFT temel setlerin seçiminde yararlı olduğu kanıtlanabilir. Hesaplama zamanı, bir DFT hesaplaması için gerekli zaman temel fonksiyonlarının tamamının üçüncü kuvveti mertebesinde.

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisinin fonksiyoneli için yaklaşık bir form elde etmek için pek çok değişik gösterimler geliştirildi. DFT'de hatanın ana kaynağı genellikle  $E_{xc}$ 'nin yaklaşık doğasından kaynaklanır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA)  $E_{xc}$ ,

$$E_{xc} = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (2.38)$$

dir. Burada  $e_{xc} \left( \frac{r}{a} \right)$  sabit yoğunluklu bir elektron gazında, her bir elektronun değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisidir. Bir varsayıma dayanan homojen elektron gazında, sonsuz sayıdaki elektronlar bir sonsuz hacim uzayının her yerinde dolaşırlar, ki orada elektrik nötrlüğü sağlamak için sürekli ve değişmeyen pozitif yüklerin varlığı kabul edilir [15].

Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisi için bu ifade, açık bir şekilde bir yaklaşımdır. Çünkü ne pozitif yük nede elektronik yük gerçek moleküllerde eşit olarak dağılmamıştır. Elektron yoğunluğunun eşit olmayan hesaplamasına göre,  $\rho$ 'nun yerel olmayan bir düzeltmeyi kapsayan gradyenti sık sık eşitlik 2.38'in değiş-tokuş karşılıklı etkileşme enerjisine eklenir. Yerel olmayan düzeltmeli LDA'lar (LDA-NL), DFT içinde d-metal kompleksleri içeren hesaplamalar için etkin kesin bir yöntem olarak ortaya çıkar. Tablo 2.3 de birkaç d-bloğu metalleri için M-CO bağ uzunluklarının deneysel ve hesaplanan değerleri karşılaştırıldı. Hesaplanan metal-ligand bağ enerjileri ifadesi hemen hemen kimyasal doğruluktadır ( $\pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Tablo 2.3. Metal-ligand için hesaplanan ve deneysel bağ enerjilerinin ifadesi mol başına M-L bağlarının enerjileri kilojoule'dür ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) [4]

	Hesaplanan	Gözlenen
<b>Cr(CO)<sub>6</sub></b>	107	110
<b>Mo(CO)<sub>6</sub></b>	126	151
<b>W(CO)<sub>6</sub></b>	156	179

## 2.9. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadeleri, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmıştır. Bunun sonucunda karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerjiyi, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN,...

gibi enerji fonksiyonelleri çok sık karşılaşılan fonksiyonellerdir.

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

$$E_{\text{karma}}^{XC} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{XC} \quad (2.39)$$

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

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^2 - E_{\text{LDA}}^X) + c_1 \tilde{N} E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C + c_2 (E_{\text{LYP}}^C + E_{\text{VWN3}}^C) \quad (2.40)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8'dir Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{\text{B3LYP}} = E_v + E_J + E_{\text{B3LYP}}^{XC} \quad (2.41)$$

olarak elde edilir. Burada  $E_{\text{B3LYP}}$ ; B3LYP enerjisi,  $E_v$ ; çekirdek-elektron çekimi yada çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi,  $E_J$ ; elektron-elektron itme terimi,  $E_{\text{B3LYP}}^{XC}$ ; B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir [18,19].



## **BÖLÜM 3. INFRARED (IR) SPEKTROSKOPİSİ**

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

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

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

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

200  $\text{cm}^{-1}$  ile -10  $\text{cm}^{-1}$  arasında dalga sayısına sahip bölgeye uzak kızıl-ötesi bölge denir. Ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenir. Mikro dalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de gözlenir [16].

### **3.1. Klasik Teori**

IR spektroskopisinde, örnek moleküller IR radyasyonla ışınlanır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistem elektrik dipol momentindeki değişim nedeni ile dipol titreşimleri ile aynı frekansta radyasyon yayar. Soğurma ise yayınlamanın

tersidir, böylece sistem yayınlatabildiği frekanstaki radyasyonu soğurur. IR spektroskopisinde örneğe gelen radyasyonun soğurulması incelenir.

Bir molekülün elektriksel dipol momenti  $m$  bir vektördür. Dolayısı ile kartezyen koordinatlarda  $m_x, m_y, m_z$  olmak üzere üç bileşeni vardır. Bir molekül  $\nu$  frekanslı bir radyasyon ile ışınlandığında, molekülün elektriksel dipol momenti  $m$  veya bileşenlerinden en az biri bu frekansta titreşecektir. Böylece titreşen bir molekülün dipol momenti,

$$m = m_0 + \sum_k \frac{m \ddot{q}_k}{q_k} + \frac{1}{2} \sum_k \frac{m \ddot{q}_k^2}{q_k^2} + \dots \quad (3.1)$$

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

$$m = m_0 + \sum_k \frac{m \ddot{q}_k}{q_k} \quad (3.2)$$

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

Yani,

$$\frac{m \ddot{q}_k}{q_k} \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (3.3)$$

olmalıdır.

### 3.2. Kuantum Mekaniksel Teori

Kuantum mekaniğine göre geçiş elektriksel dipol moment integrali,

$$m_{nm} = \int_0^1 y_n m y_m dt \quad (3.4)$$

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

$$m_{nm} = \int_0^1 Y_n Y_m dt + \sum_k \frac{a_k}{q_k} \frac{m \ddot{q}_k}{\ddot{q}_k} \int_0^1 Y_n q Y_m dt \quad (3.5)$$

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

$$m_{nm} = \sum_k \frac{a_k}{q_k} \frac{m \ddot{q}_k}{\ddot{q}_k} \int_0^1 Y_n q Y_m dt \quad (3.6)$$

ile verilir [17, 18, 19].

### 3.3. Molekül Simetrisi, IR ve Raman Aktiflik

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

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



$$m_{nm} = \int_0^1 Y_n m Y_m \sin \pi t \, dt \quad (3.7)$$

$$p_{nm} = \int_0^1 Y_n a Y_m \sin \pi t \, dt \quad (3.8)$$

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

Çok atomlu moleküllerin temel titreşimleri sırasında geçiş momentinin sıfırdan farklı olup olmadığı grup teorisi yardımı ile belirlenebilir. Normal modların titreşim dalga fonksiyonu ile simetrisi, nokta grubunun aynı indirgenemez temel gösterimine temel oluşturduklarından (3.7) integrallerinin değerini bulabilmek için dalga fonksiyonları yerine simetri kullanılabilir. Dipol moment vektörel bir büyüklüktür ve  $m_x, m_y, m_z$  bileşenleri vardır. Bir temel geçişin IR aktif olabilmesi için dipol momentin bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Temel geçişin Raman aktif olabilmesi için ise  $\alpha$  kutuplanabilirlik tensörünün  $a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}, a_{xy}, a_{yz}, a_{xz}$  bileşenlerinden en az biri ile, normal modların simetrisi aynı olmalıdır. Örneğin  $a_{xy}$  ile  $xy$  aynı simetri özelliklerine sahip olmalıdır.

IR ve Raman aktiflik şartları farklı kavramlara bağlı olduklarından IR'de gözlenemeyen bir titreşim kipi Raman'da gözlenebilir veya tersi de olabilir. Bazı titreşimler ise hem IR'de ve hem de Raman'da gözlenebilirde gözlenemeyebilirde. Eğer bir molekülün  $i$  simetri merkezi varsa, IR'de gözlenen titreşimler Raman'da, Raman'da gözlenen titreşimler ise IR'de gözlenemez. Buna karşılıklı dışarlama ilkesi denilir. IR ve Raman'da aktiflik şartlarını veren (3.7) numaralı ifadeden elde edilen bilgiler şu şekilde özetlenebilir. Basit harmonik salıncı kabulünde (3.6) numaralı ifadeden temel geçişler için seçim kuralı  $Dv = \pm 1$  olarak bulunur. Daha öncede belirtildiği gibi gerçekte moleküller anharmonik salıncı kabulüne uyarlar. Bu durumda (3.1) numaralı ifade ile verilen geçiş dipol momentlerinde üst terimler ihmal edilemez, bu durumda seçim kuralları  $Dv = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  olur. Fakat

$$\frac{\alpha_1 m \ddot{O}}{q \ddot{O}} ? \frac{\alpha_2^2 m \ddot{O}}{q^2 \ddot{O}} ? \frac{\alpha_3^3 m \ddot{O}}{q^3 \ddot{O}} \dots \quad (3.8)$$

olduğu için, üstton bantlarının şiddeti temel bantlar ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır. Moleküler titreşimler birbirinden bağımsız da olmayabilir. İki veya daha fazla modu aynı anda  $(\nu_1 + \nu_2), (2\nu_1 + \nu_2), (\nu_1 + \nu_2), \dots$  kombinasyon bantları verecek şekilde görmek mümkündür [17, 20].

### 3.4. Katıların Titreşim Spektrumu

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

Sonsuz büyük kristalde titreşim modları sonsuz sayıdadır. Kristaldeki bu modların kristali oluşturan birim hücrenin titreşim moduyla aynı olduğu düşünülür. Birim hücrelerin aynı fazdaki titreşim modları IR ve Raman aktiftir. Aralarında faz farkı olan özdeş modlar gözlenmez. Bu nedenle kristal yapıdaki örneklerin titreşim modları, sadece birim hücredeki moleküllerin titreşim modları incelenerek bulunabilir. Katı fazdaki bir örneğin normal titreşimleri ile birlikte moleküllerin hepsinin bir bütün olarak öteleme ve burulma hareketlerinden kaynaklanan örgü titreşimleri de incelenmelidir. Serbest halden kristal faza geçilince potansiyel alanı değişir. Bu nedenle titreşim frekanslarında küçük kaymalar olur. Bu çeşit kaymalara statik kaymalar denilir. Potansiyel enerjinin simetrisindeki değişim, seçim kurallarını da değiştirir. Bu durumda serbest halde aktif olmayan titreşimler aktif hale gelebilir veya tersi de olabilir. Yer simetri etkisi ile serbest hal için dejenere olan bazı titreşim bantlarında yarılmalar gözlenebilir. Bunlara yer grup veya statik alan yarılmaları denilir. Eğer birim hücrede N tane molekül varsa, her titreşim N katlı dejenere olur. Moleküller arası etkileşimler ihmal edilemeyecek kadar büyükse, dejenerelik ortadan kalkar. Buna faktör grup veya kristal yarılmaları denilir.

### 3.5. Titreşim Uyarılması

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

İki atomlu moleküllerin dönme titreşimi hareketine önceki bölümde değinildi (Bölüm 1.7). Titreşim hareketini açıklayabilmek için iki atomlu basit bir sistemi düşünelim. Gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi olmak üzere iki tür titreşim hareketi vardır. Gerilme titreşimi bağ eksenine doğrultusunda yapılan ritmik hareketlerdir. Eğilme titreşimi ise aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir.

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

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

ve dalga sayısı da

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

ile tanımlanır. Burada  $k$ , bağ kuvvet sabitidir. Atomlar arasındaki bağa göre değişen bir sabittir. Birimi ise  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 'dir.  $m$  indirgenmiş kütle olarak daha öncede tanımlanmıştı [2, 21]. Birimi ise  $\text{kg}$ 'dir.  $\nu$  frekansı temsil eder ve birimi  $\text{sn}^{-1}$ 'dir. Bu basit eşitlik, iki atom arasındaki bağın gücünü, birbirini etkileyen atomların kütlelerini ve titreşim frekansını bize sağlar. Basit bir eşitlik olmasına rağmen, gözlemlenen ve

hesaplanan bağ gerilim titreşimleri arasında oldukça iyi bir uyum vardır. Güçlü bağlar daha yüksek frekansta titreşirler. Büyük kütleli atomlar arasındaki bağlar küçük kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler. Bu model, titreşimin sınırında elektron bulutunun çekilmesi ve itilmesi için, veya yüksek seviyede enerji soğurulmasıyla bağın kopması durumunda uygulanamaz.

(3.9) ile tanımlanan Hooke yasası ile iki atomlu moleküllerin gerilme frekansları hesaplanır. Ancak kuantum koşuluna göre moleküldeki titreşim düzeyleri, sadece belirli değerler alabilir. Titreşme kuantum düzeylerinin enerjisi (1.34) denkleminde tanımlanmıştır. Daha basit bir şekilde,

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

denkleminde ifade edilir. Düzeyler arası enerji farkı ise  $E = hv$ 'dür.  $n = 0,1,2,3,\dots$  değerleri titreşme düzeylerini gösterir,  $n = 0$  ise  $E = (1/2)hv$  değerini alır. Bu enerjiye molekülün sıfır nokta enerjisi denir. Harmonik olmayan terimleri birleştiren bir model ideal değerlerden sapmaları ve bir bağdaki iki atomik merkezin titreşimi sırasındaki enerji-uzay ilişkisini açıklamak için kullanılır. Temel ve birinci enerji düzeyi arasındaki geçişler harmonik olmayan terimlerden etkilenmez. Ama, birinci enerji düzeyinin ötesindeki geçişler daha yüksek frekanslı titreşimler olduğundan, üstton (overtone) adı verilen daha zayıf titreşimlerin artmasına sebep olur.

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

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

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

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

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

Soğurma frekanslarının çoğu harmonik (veya harmonik olmayan) gerilim titreşimlerine aittir. Pratikte molekül içinde belli merkezler etrafında bükülme ve burkulma gibi açısal değişikliğe sahip hareketler de gözlemlenir. Bir bağı bükmek, germekten daha az enerji ister. Enerji-frekans ilişkisinden dolayı, gerilim titreşimlerinin frekansları, bükülme, sallanma ve burkulma frekanslarından daha büyüktür. Asimetrik titreşimlere, simetrik titreşimlerden biraz daha fazla enerji gerekir. Molekülün cis ve trans uzay ilişkileri farklarından dolayı düzlem içi ve dışı titreşimler, çok merkezli titreşimlerin değişiminden dolayı da burkulma ve sallanma modlarını görürüz. Bunların çoğu C-H titreşimleriyle ortaya çıkar, doymuş, doymamış ve aromatik bileşiklerde görülür.

Yüksek enerji seviyelerine teorik olarak izin verilmese de, bunlar gerçekleşebilir ve birinci yüksek tonun yaklaşık iki katı orta IR bölgede üst ton bantları verirler. Daha yüksek tonlarda vardır (3,4 bazen daha yüksek katlarda) ve bunlar çok alçak şiddetle IR tayfi bölgesine yakın 800-2500 nm arasında gözlemlenir. Spektrumda karmaşıklığa neden olan diğer bantlar ise, toplam ve fark bantları, enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanan bantlar ve Fermi rezonans bantlarıdır.

### 3.6. Titreşimlerin İşaretlenmesi

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

titreşim hareketi oldukça basit olabileceği gibi çok karmaşıkta olabilir ve karmaşık bir titreşim temel titreşimlere ayrılabilir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri:

### 3.6.1. Gerilme titreşimi (Stretching): $\nu$

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. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir (Şekil 3.1 a).

### 3.6.2. Açık Bükülme titreşimleri (Bending): $d$

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

#### 3.6.2.1. Makaslama (scissoring): $d$

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

#### 3.6.2.2. Sallama (Rocking): $r_r$

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

#### 3.6.2.3. Dalgalanma (wagging): $w$

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

#### 3.6.2.4. Kıvrırma (twisting): $t$

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

#### 3.6.3. Burulma titreşimi (torsion): $t$

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açyı bozarak, periyodik olarak değişmesi hareketidir. Düzlem-dışı olan burulma hareketi  $t$  ile gösterilir (şekil 3.1.g).

#### 3.6.4. Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): $g$

En yüksek simetriye sahip bir düzleme dik doğrultudaki açı değişimidir. Düzlem-dışı açı bükülmesi hareketi  $g$  ile gösterilir (şekil 3.1.h).

### 3.7. Fourier Dönüşümlü İR Spektrometresi (FTIR)

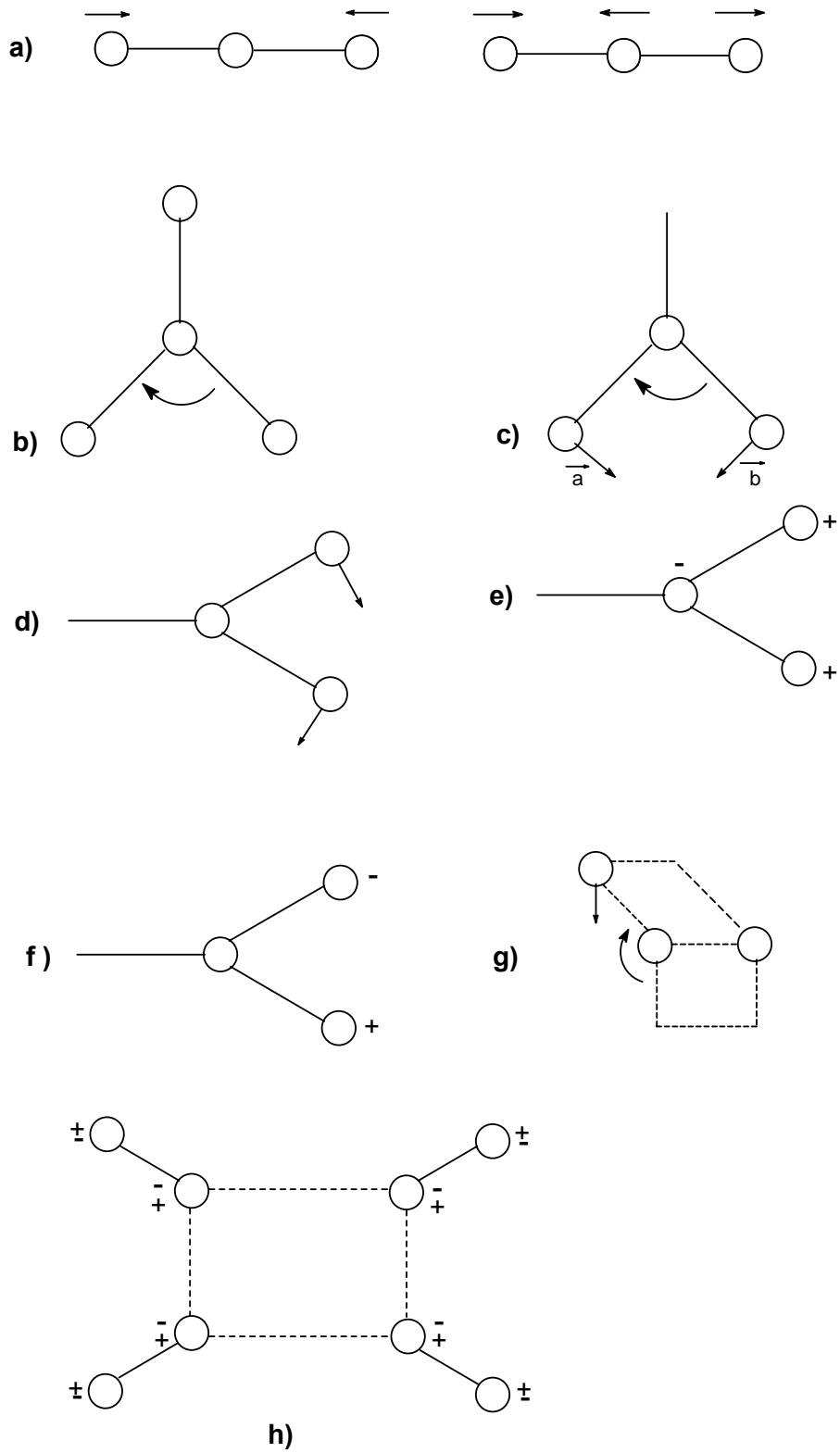
Farklı periyotlu iki veya daha fazla sinüzoidal dalganın toplanmasından oluşan desene Fourier toplamı veya Fourier sentez deseni adı verilir. Bu işlemin terside mümkündür. Yani karmaşık şekilli bir dalga farklı periyotlu ve genlikli sinüzoidal dalgalara ayrılabilir.

FTIR spektrometrelerinde, bir dalga şekli detektöre gelir. Detektörün çıkışındaki bilgisayar, hafızasında bu spektrumları  $2s$  gibi bir süre toplar. Daha sonra bilgisayar toplanan bu bilgileri Fourier dönüşümünü uygulayarak bileşenlerine ayırır. Zaman ölçeğinden frekans ölçeğine çevirerek şiddet  $\sim$  frekans grafiğini çizdirir. Fourier dönüşümlü spektrometrelerde, Michelson İnterferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır. Işık kaynağından çıkan işın demeti, işın bölücü yardımı ile şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu işınlardan birisi sabit aynaya gider ve buradan yansıyorak, örneğe ulaşır. Diğer işık demeti belli bir frekans ile titreşen ve konumunu periyodik olarak birkaç mm. kadar değiştiren hareketli aynadan yansıyorak, örnek ile etkileşir. Sonuçta örneğe ulaşmadan önce, sabit aynadan yansıyorak demet sabit bir yol, hareketli aynadan yansıyorak demet ise değişken bir yol

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

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





Şekil 3.1. Bir molekülün yapabileceği titreşim türleri

## BÖLÜM 4. MATERYAL VE HESAPLAMA METODLARI

### 4.1. Spiro Fosfozen Molekülünün Titreşim Frekanslarının, Bağ Uzunluklarının ve Bağ Açılarının Teorik Olarak Hesaplanması

Üçlü ( $N_3P_3Cl_6$ ) ve dörtlü ( $N_4P_4Cl_5$ ) fosfozenin foneksi türevleri, küçük organokliko fosfozenin molekülü [23], polimerik fosfozenin inorganik karakter kuvveti, yüksek kırılma indisine sahip merceklede kullanılan ariloksi tarzı gruplar [24], ferroelektrik ve lineer olmayan optik polimerler [25], sıvı kristal maddeler [26], tıbbi maddeler [27] ve lineer büyük molekülü fosfozene eş olan küçük molekül modellerinin uygulamalarında kullanılmıştır. Organik, inorganik veya organik metal gruplar fosfozen polimerlerin özel kimyasal veya fiziksel özelliklerini belirlemede oldukça etkilidir [28]. Üç fosfora sahip ( $N_3P_3(OAr)$ ,  $N_3P_3Cl_{6-n}(OAr)_n$ ) foneksi türevlerinin kristal yapıları çalışıldı [29]. Sodyum metilen ve  $N_3P_3Cl_6$  'nın tepkimeleri incelendi. Fosfozenin spiro durumu ayrı şekilde elde edildi [30].

Yoğunluk fonksiyon teorisi hesaplamalarının anharmoniklik ve temel set eksikliğinin düzeltilmesi ile organik bileşiklerinin titreşim frekansları için daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir [31, 32]. Rauhut ve Pulay B3LYP metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak 31 molekülün titreşim frekansını hesapladılar [33]. Çalışmalarında, deneysel titreşim frekansları belirlenmiş 20'den daha küçük moleküllerin titreşim frekanslarını hesapladılar ve en küçük kareler metodunu kullanarak devredebilir uyum faktörleri türettiler. Uyum faktörlerini büyük boyutlu on bir moleküle başarılı bir şekilde uyguladığı sonucuna ulaşmışlardır. Böylece titreşim frekansları kızılötesi ve Raman temel titreşim işaretlemelerde belirsizliklerin giderilmesi için kullanılabilir [34]. Daha önceki çalışmalarda molekül yapıları ve titreşim frekansları ab initio Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (B3LYP metodu) ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplandı [35,36]. Bu çalışmada spiro fosfozen ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekansları teorik olarak incelenmiştir.

## 4.2. Hesaplama Bilgileri

Taban durumundaki ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) molekülün molekül yapısı B3LYP ve HF metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak optimumlaştırıldı. Çalışmalarda yoğunluk fonksiyonları ifadesi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{XC} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN}$$

Burada enerji terimleri slater değiş-tokuşu, HF değiş-tokuşu, Beck'in değiş-tokuş fonksiyonu düzeltmesi; Lee, Yang ve Parr'ın karşılıklı etkileşme fonksiyonu, düzeltme gradyanı ve Vosko, Wilk ve Nusair'in yerel karşılıklı etkileşim RHF/6-31G(d) ve RB3LYP/6-31G(d) teorileri optimumlaştırılmış geometrilerle ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) molekülünün tüm parametrelerini hesaplamak için kullanıldı.

Var olan optimumlaştırma kuralları kullanıldı. Eğer simetri sınırlamalarının minimum yerine maksimum geçiş durumu verilseydi, bu bir veya daha fazla gerçek olmayan varsayılan frekanslar küçültülemez gösterimiyle bağlantılı olmayacak şekilde gösterilecektir.

Bu çalışmada titreşim frekansları RHF/6-31G(d) ve RB3LYP/6-31G(d) ile elde edilen sonuçlar; RHF için 0.8929 ve RB3LYP için 0.9613 çarpma faktörü ile çarpıldı. Geometri kısıtlandırılmadı ve tüm hesaplamalar Gaus-Wiev moleküler görüntüleme programı ve Gaussian 98 paket programıyla yapılmıştır [37].

Bu çalışmada, IR spektrumu ve ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) bileşiğinin moleküler geometrisi kuantum kimyasal kurallara uygun olarak Gaussian 98 programıyla incelenmiştir [37]. Bu ayrıntılı kuantum kimyasal çalışma, bileşiğin temel modlarının tam işaretlenmesinde ve bu önemli molekül için mevcut deneysel verilerin açıklanmasında yardımcı olması amaçlanmıştır.

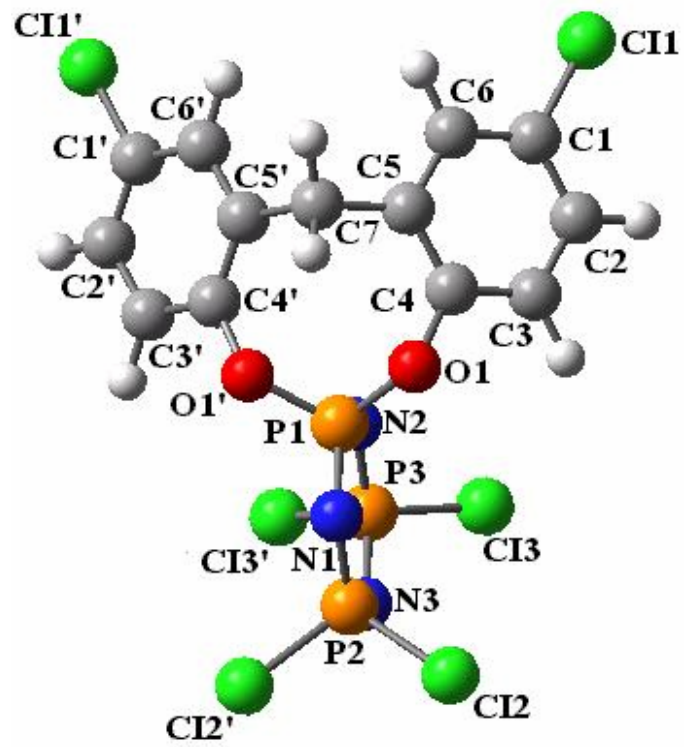
## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

### 5.1. Geometrik Yapı

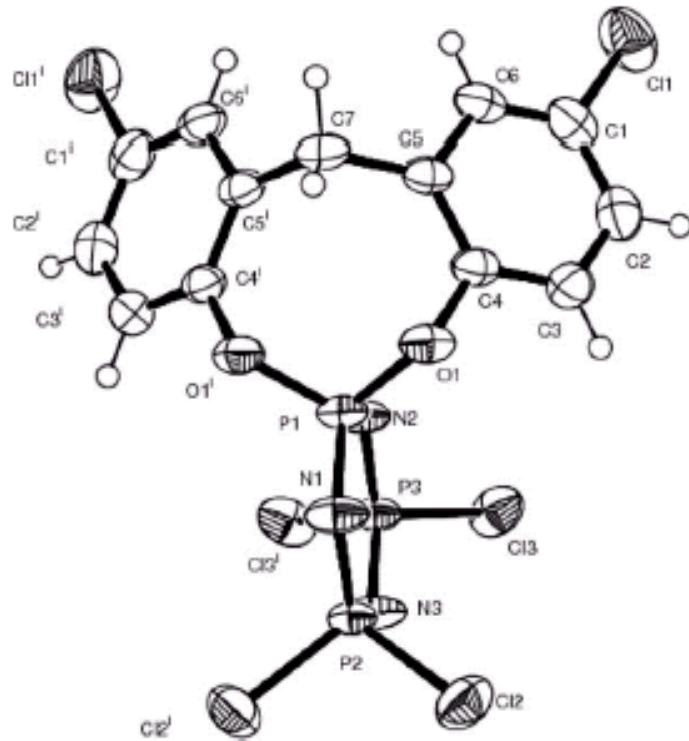
Molekülün optimumlaştırılmış yapı parametreleri Şekil 5.1 (a)'da verilen atom numaralarına uygun olarak Tablo 5.1'de listelenmiş bu parametreler DFT ve HF metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır ve ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) molekülü hacimli spiroklik halkayla fosfozenin bir türevidir. Fosfozen halkası tamamen düzlemsel iken  $C_5PO_2$  spiroklik halkası sofa durumuna sahiptir. Molekül ayna simetrisine sahiptir [30]. Ayna düzlemi  $N_3$ ,  $P_1$ ,  $C_7$  atomlarıyla belirlenir. Yani bu düzlem açılarıyla Tablo 5.1'de verilenler doğrulanmıştır. Bileşikteki endoklik bağ uzunlukları  $121.0^\circ(2)$  ( $P_2-N_1-P_1$ ),  $121.0(2)^\circ$  ( $P_3-N_2-P_1$ ) ve  $121.1^\circ(2)$  ( $P_3-N_3-P_2$ ) olarak gözlenmiştir [8]. Bu uzunluklar  $122.9^\circ$  ( $P_2-N_1-P_1$ ),  $121.7^\circ$  (HF, B3LYP),  $122.7^\circ$  ( $P_3-N_2-P_1$ ),  $121.6^\circ$  (HF, B3LYP) ve  $122.1^\circ$  ( $P_3-N_3-P_2$ ),  $121.0^\circ$  (HF, B3LYP) olarak 6-31G(d) temel setiyle hesaplanmıştır. Endoklik  $N_1-P_2-N_3$ ,  $N_1-P_1-N_2$  ve  $N_2-P_3-N_3$  bağ açıları [bu açılar deneysel ölçümlerde sırasıyla  $118.9(2)$ ,  $118.8(2)$  ve  $119.2(2)$  olarak gözlenmişlerdir] sırasıyla  $116.7^\circ-118.7^\circ$ ;  $116.7^\circ-118.0^\circ$  ve  $118.5^\circ-118.6^\circ$  HF ve B3LYP metodlarıyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşikte ( $N_3P_3Cl_6$ )  $112.4(3)^\circ$  ve  $118.3(2)^\circ$  den daha büyüktür. Bileşikte ( $N_3P_3Cl_6$ ) (üçlü) endolik P-N-P ve exoklik Cl-P-Cl açıları  $118.3(2)^\circ$  ve  $101.2(1)^\circ$  olarak bulunmuştur. ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) bileşiğinde fosfor atomlarına bağlı olan  $N_1-P_1-N_2$  nin endoklik açıları Tablo 5.1'den görülebileceği gibi diğer endoklik açılardan daha küçüktür.

Fosfozenlerde P-N bağ uzunlukları atom gruplarının orbital elektronegatiflikleriyle ilişkilendirilmiştir. P-N bağlarının uzunlukları diğer atomların elektronegatifliklerine bağlıdır [38]. Bileşikteki P-N bağ uzunlukları deneysel olarak  $1.558(3) \text{ \AA}$  ile

1.588(3) Å arasında gözlenmiştir ve bu bağ uzunlukları HF metodu 6-31G(d) temel seti kullanılarak 1.608 Å ile 1.676 Å arasında, B3LYP 6-31G(d) temel seti kullanılarak 1.592 Å dan 1.608 Å arasında hesaplanmıştır. Bağ uzunlukları 1.577(2) Å olarak bulunmuştur [8] ve Tablo 5.1'den görülebileceği gibi HF ve B3LYP metodlarıyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak sırasıyla 1.607 Å ve 1.614 Å hesaplanmıştır. Optimumlaştırılmış geometrik parametreler için HF metodu bir çok bağ uzunluğunu doğru olarak tahmin eder [35, 39, 40]. Deneysel sonuçlar katı fazda, teorik sonuçlar gaz fazında elde edilmiştir. Bazı metodlarla hesaplanan geometrik parametreler ile deneysel geometrik parametrelerin ilişkisi Şekil 5.2, 5.3, 5.4'de gösterildi. Tablo 5.1 ve Şekil 5.2 (a), (b)'den görülebileceği gibi bağ uzunlukları için HF metodu B3LYP metoduna göre deneysel sonuçlarla daha iyi uyumludur. Deneysel değerlerle HF metoduyla hesaplanan bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark 0.052 angstromdur. B3LYP metodu geometrik parametrelerde deneysel verilerle daha uyumludur. Bu çalışmada Tablo 5.1'den görülebileceği gibi bağ uzunlukları için deneysel verilerle daha uyumlu bir sonuç elde edilemedi. Bunun aksine B3LYP metodunda elde edilen bağ uzunlukları ile deneysel bağ uzunlukları arasındaki en büyük fark 0.06 Å olarak bulunmuştur. B3LYP metoduyla elde edilen bağ açılarının deneysel verilere daha yakın olduğu görülmüştür. Tablo 5.1 ve Şekil 5.4 (a), (b)'den görüleceği gibi B3LYP metoduyla elde edilen düzlem açıları deneysel verilere daha uyumludur.



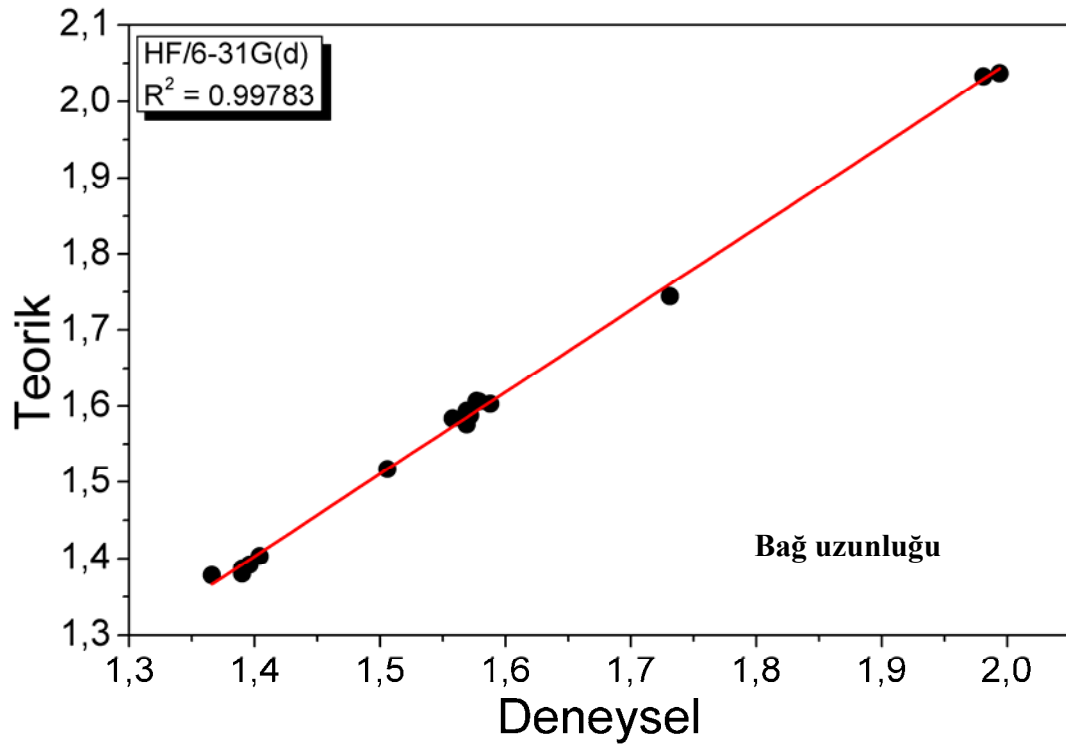
Şekil 5.1 (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) teorik olarak elde edilen geometrik yapısı



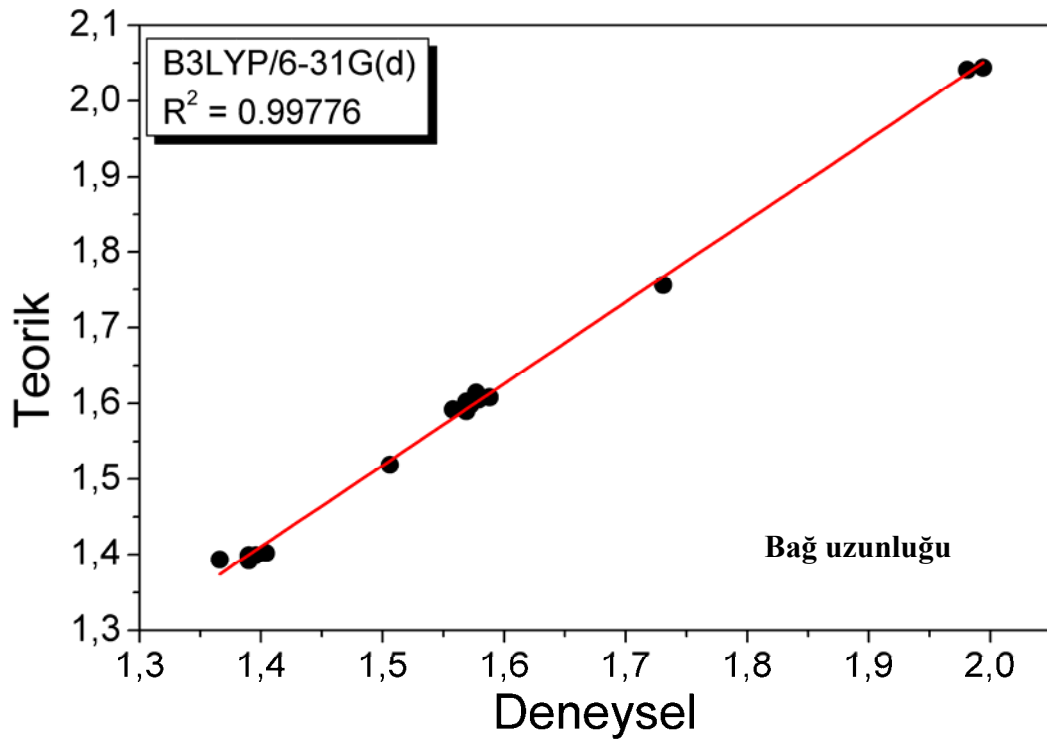
Şekil 5.1 (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel geometrik yapısı (ısıll elipsoidlerde %50 ihtimalle verilir) [30]

Tablo 5.1. Temel halde optimumlaştırılmış spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel ve teorik geometrik parametreleri. Bağ uzunlukları angstrom, bağ açıları ve düzlem açıları derece olarak verilmiştir. \*: Deneysel veriler [30] no'lu kaynaktan alınmıştır

Parametreler	Deneysel*	Teorik		Parametreler	Deneysel*	Teorik	
		HF	B3LYP			HF	B3LYP
		6-31G(d)				6-31G(d)	
Bağ uzunlukları(Å)				N3-P3-Cl3	108.0(1)	108.9	108.4
C1-C6	1.366(5)	1.378	1.393	N2-P3-Cl3	109.6(1)	109.6	109.2
C1-C2	1.390(4)	1.380	1.394	Cl3-P3-Cl3	100.9(1)	102.1	101.5
C1-C11	1.731(3)	1.744	1.756	Düzlem açıları (°)			
C2-C3	1.390(3)	1.385	1.392	C6-C1-C2-C3	-0.2(4)	-0.02	-0.07
C4-C5	1.390(4)	1.387	1.399	Cl1-C1-C2-C3	-177.8(1)	-179.7	-179.6
C4-O1	1.404(3)	1.403	1.402	C1-C2-C3-C4	0.8(2)	0.2	0.3
C5-C6	1.396(4)	1.392	1.399	C2-C3-C4-C5	-1.5(3)	-0.1	-0.4
C5-C7	1.506(4)	1.517	1.519	C2-C3-C4-O1	-177.9(2)	-176.7	-175.8
C7-C5	1.506(4)	1.517	1.519	C3-C4-C5-C6	1.5(4)	0.1	0.3
O1-P1	1.577(2)	1.607	1.614	O1-C4-C5-C6	177.9(2)	176.4	175.5
N1-P1	1.572(3)	1.588	1.598	C3-C4-C5-C7	-177.6(3)	-179.7	-179.0
N2-P3	1.558(3)	1.584	1.592	O1-C4-C5-C7	-1.2(4)	-3.7	-5.6
N2-P1	1.588(3)	1.603	1.608	C2-C1-C6-C5	0.2(5)	0.2	0.08
N3-P3	1.569(3)	1.594	1.602	Cl1-C1-C6-C5	177.8(2)	179.9	179.7
N3-P2	1.579(4)	1.606	1.605	C4-C5-C6-C1	-0.8(4)	-0.2	-0.04
P1-O1	1.577(2)	1.607	1.614	C7-C5-C6-C	178.3(3)	179.5	178.8
P2-Cl2	1.981(1)	2.033	2.041	C4-C5-C7-C5	-85.7(4)	-87.3	-85.2
P3-Cl3	1.994(1)	2.037	2.044	C6-C5-C7-C5	95.2(4)	92.4	93.6
N1-P2	1.569(3)	1.576	1.590	C3-C4-O1-P1	-103.8(3)	-102.7	-101.4
Bağ açıları (°)				C5-C4-O1-P1	79.6(3)	80.5	83.1
C6-C1-Cl1	119.7(3)	118.9	119.2	P2-N1-P1-O1	-123.0(1)	-123.9	-124.3
C2-C1-Cl1	118.4(3)	119.2	119.5	P2-N1-P1-O1 <sup>1</sup>	123.0(1)	123.9	124.3
C3-C4-O1	117.5(2)	117.6	117.7	P2-N1-P1-N2	0.0	0.0	0.0
C5-C4-O1	119.4(3)	119.6	120.0	C4-O1-P1-N1	158.0(2)	170.5	165.8
C4-C5-C7	122.4(3)	121.8	121.6	C4-O1-P1-O1	-89.2(2)	-74.0	-82.1
C6-C5-C7	121.0(3)	120.8	120.7	C4-O1-P1-N2	28.5(2)	43.9	36.8
C4-O1-P1	122.7(2)	125.0	124.8	P3-N2-P1-N1	0.0	0.0	0.0
P2-N1-P1	121.0(2)	122.9	121.7	P3-N2-P1-O1	122.5(1)	123.0	122.1
P3-N2-P1	121.0(2)	122.7	121.6	P3-N2-P1-O1 <sup>1</sup>	-122.5(1)	-123.1	-122.2
P3-N3-P2	121.1(2)	122.1	121.0	P1-N1-P2-N3	0.0	0.0	0.0
N1-P1-O1	106.4(1)	107.6	106.0	P1-N1-P2-Cl2	-125.4(1)	-124.1	-124.7
O1-P1-O1	105.4(2)	103.6	104.9	P1-N1-P2-Cl2 <sup>1</sup>	125.4(1)	124.1	124.7
N1-P1-N2	118.8(2)	116.7	118.0	P3-N3-P2-N1	0.0	0.0	0.0
O1-P1-N2	109.5(1)	110.2	110.4	P3-N3-P2-Cl2	126.4(1)	124.5	125.2
N1-P2-N3	118.9(2)	116.7	118.7	P3-N3-P2-Cl2 <sup>1</sup>	-126.4(1)	-124.6	-125.2
N1-P2-Cl2	110.1(1)	109.6	109.2	P1-N2-P3-N3	0.0	0.0	0.0
N3-P2-Cl2	108.1(1)	108.6	108.2	P1-N2-P3-Cl3	125.1(1)	124.3	124.8
N3-P2-Cl2	108.1(1)	108.6	108.2	P1-N2-P3-Cl3 <sup>1</sup>	-125.1(1)	-124.3	-124.8
Cl2-P2-Cl2	99.9(1)	102.4	101.7	P2-N3-P3-N2	0.0	0.0	0.0
N2-P3-N3	119.2(2)	118.5	118.6	P2-N3-P3-Cl3	-125.9(1)	-124.6	-125.2
N2-P3-Cl3	109.6(1)	109.6	109.1	P2-N3-P3-Cl3 <sup>1</sup>	125.9(1)	124.7	125.3

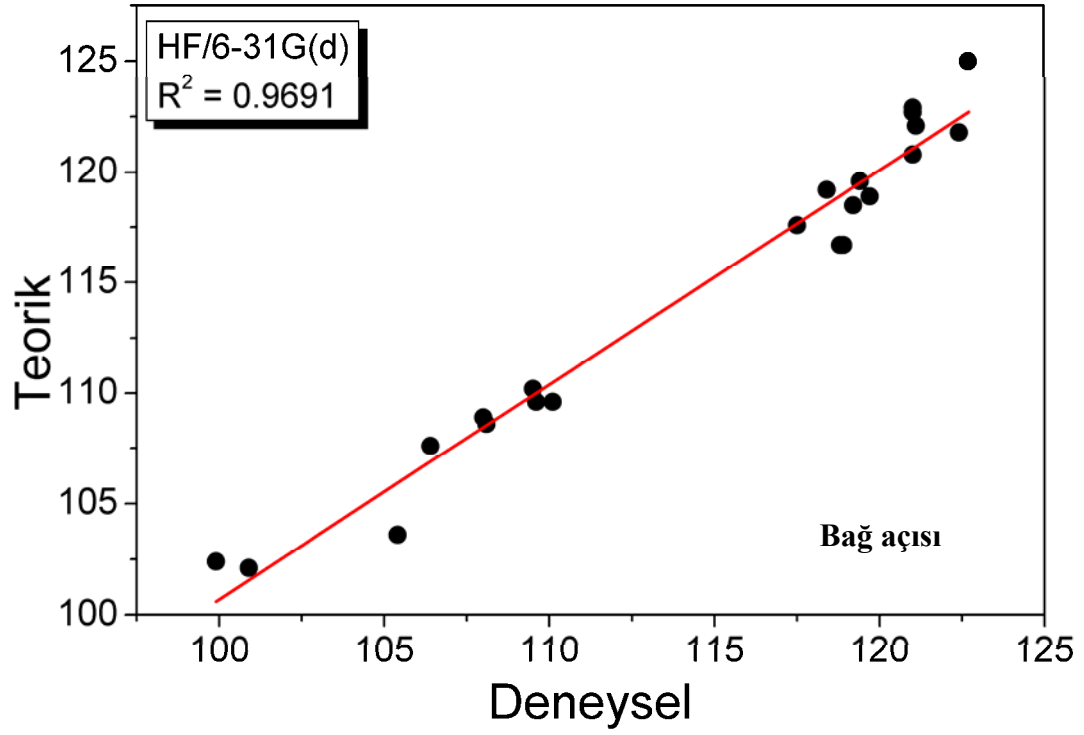


Şekil 5.2 (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel ( HF metoduyla hesaplanan ) ve teorik bağ uzunluklarını karşılaştırma grafiği

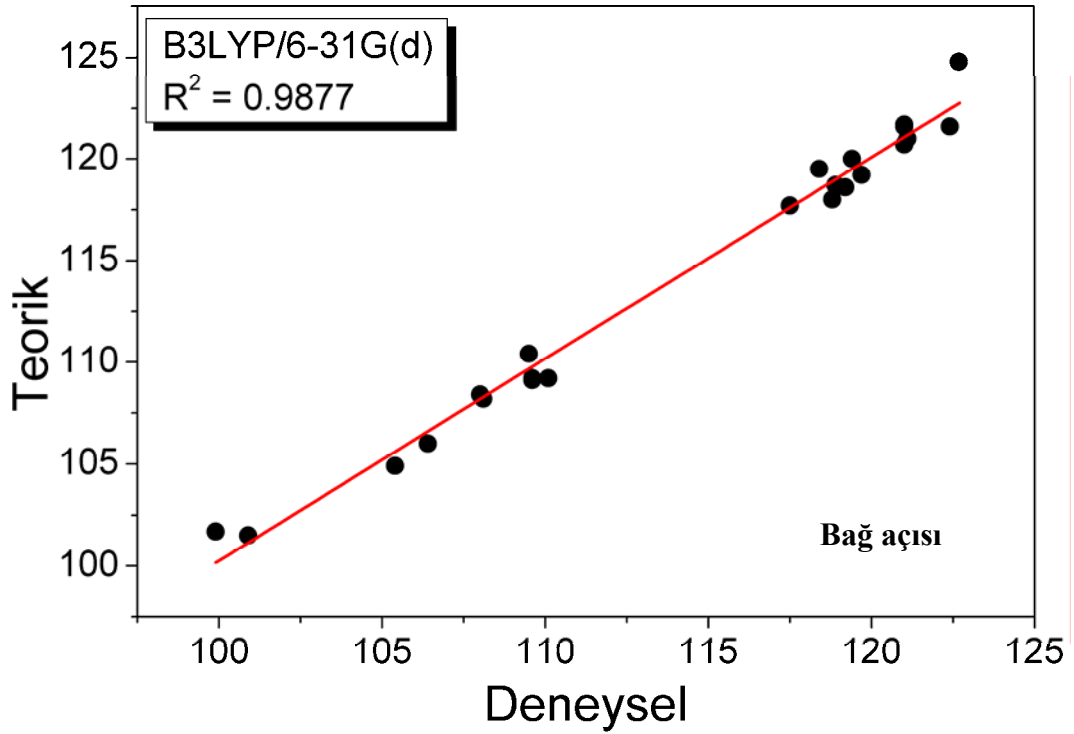


Şekil 5.2 (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik bağ uzunluklarını karşılaştırma grafiği

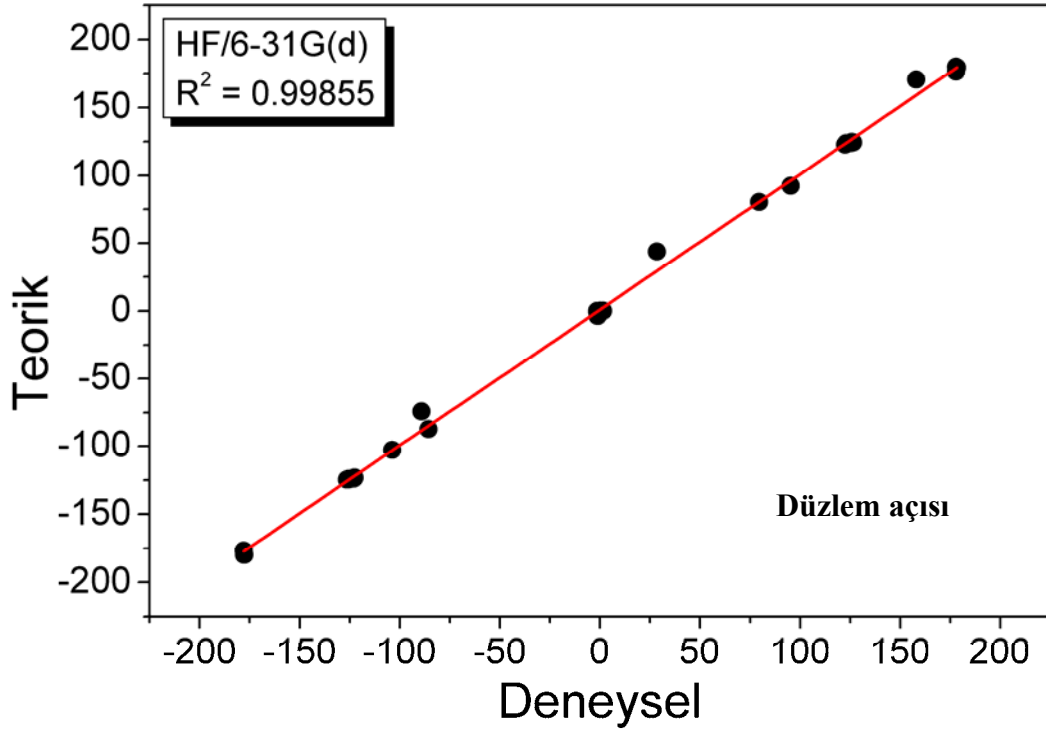




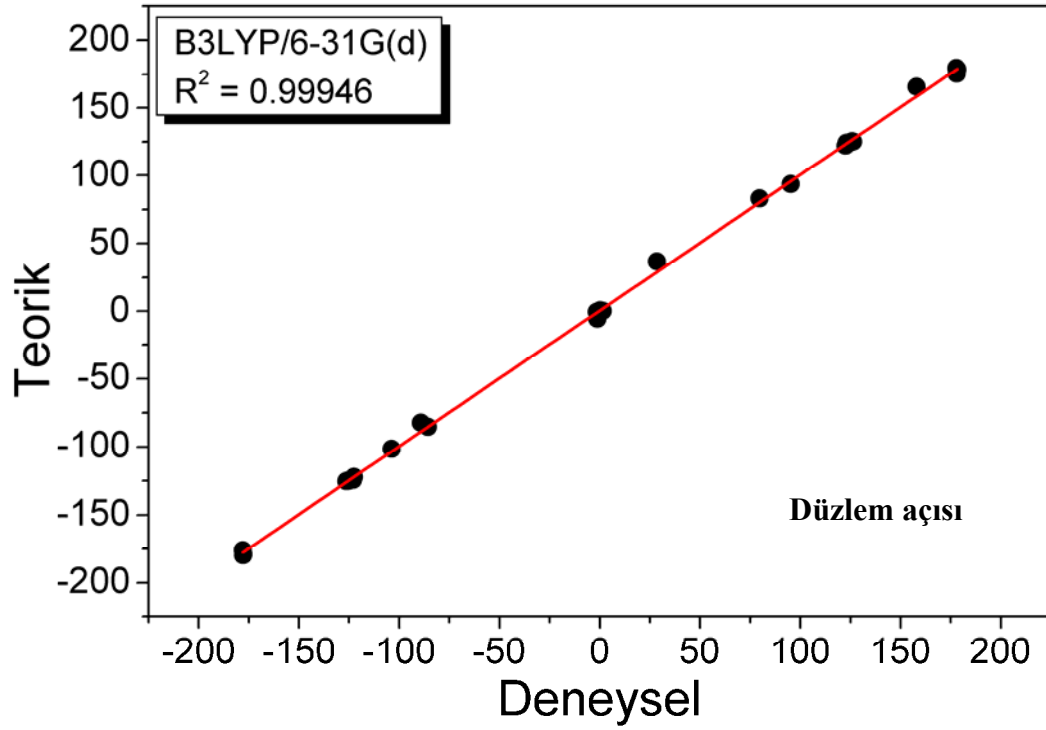
Şekil 5.3 (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HF metoduyla hesaplanan) ve teorik bağ açılarını karşılaştırma grafiği



Şekil 5.3 (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik bağ açılarını karşılaştırma grafiği



Şekil 5.4 (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HF metoduyla hesaplanan) ve teorik düzlem açılarını karşılaştırma grafiği



Şekil 5.4 (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik düzlem açılarını karşılaştırma grafiği

## 5.2 Spiro Fosfozenin Titreşimleri

Çalışılan molekül 35 atomdan oluştuğu için 99 normal titreşim moduna sahiptir. Çalışan molekül için literatürde daha önce teorik olarak titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu molekülün deneysel titreşim spektrumu M.Yıldız ve diğerleri tarafından çalışılmıştır [30]. Bu molekül için B3LYP ve HF metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak titreşim frekansı teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırıldı. Gaus-Wiev molekül görüntüleme programı kullanılarak titreşim bandları işaretlenmiştir. Teorik ve deneysel titreşim sonuçları Tablo 5.2’de gösterilmiştir. Bu molekül için P = N, P–N ve P–Cl titreşim modları sırasıyla  $1207\text{ cm}^{-1}$ ,  $1112\text{ cm}^{-1}$  ve  $600\text{ cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir [8]. Bu modlar HF ve B3LYP metodlarıyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak  $1208\text{ cm}^{-1}$ ,  $1027\text{ cm}^{-1}$  (P = N) modu için ve  $1115\text{ cm}^{-1}$ ,  $1114\text{ cm}^{-1}$  (P–O) modu için ve  $605\text{ cm}^{-1}$ ,  $603\text{ cm}^{-1}$  (P–Cl) modu için hesaplanmıştır ve bu hesaplanan değerler Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

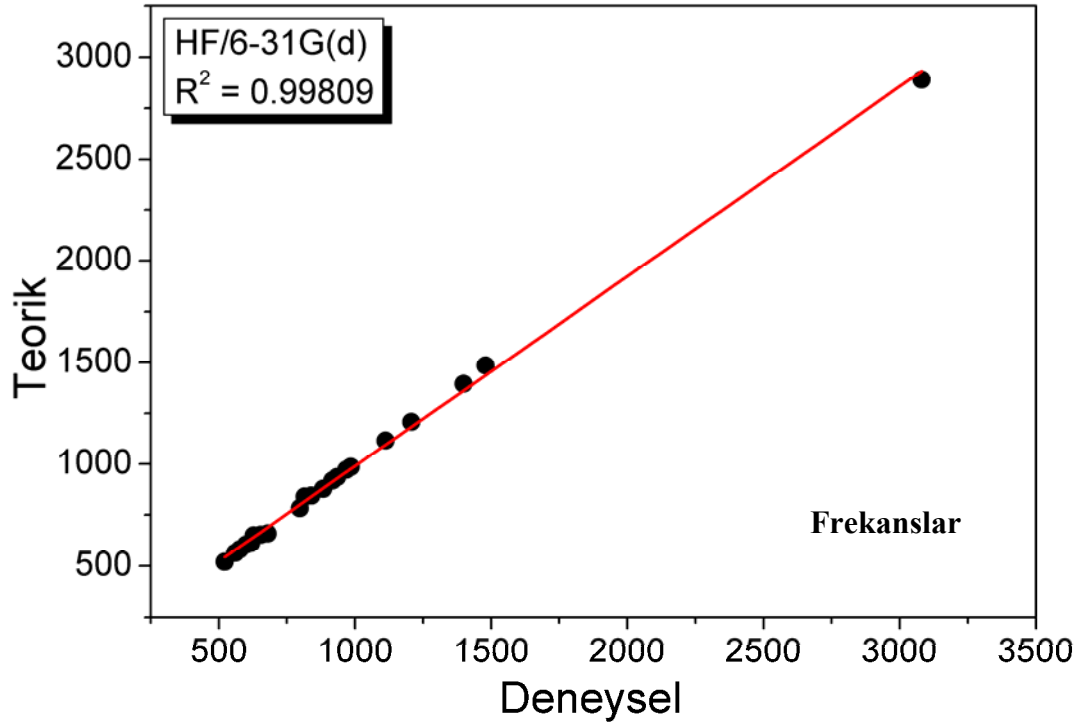
Molekülün C - O titreşim bandı  $1480\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlendi ve HF ve B3LYP metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak  $1486\text{ cm}^{-1}$  ve  $1482\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Molekülün diğer bandları Tablo 5.2’de gösterilmiştir. Titreşim frekansları için deneysel ve teorik sonuçların karşılaştırılması Şekil 5.5 (a), (b)’de verilmiştir. HF ve B3LYP metodu ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak yapılan Şekil 5.5 (a), (b)’den kolayca görülebileceği gibi deneysel titreşim değerleri B3LYP ile hesaplanan değerlerin HF ile elde edilen değerlerden daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, B3LYP ve HF metoduyla 6-31G(d) temel seti kullanılarak ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3$ ) molekülünün titreşim frekansları ve geometrik parametreleri hesaplanmıştır.

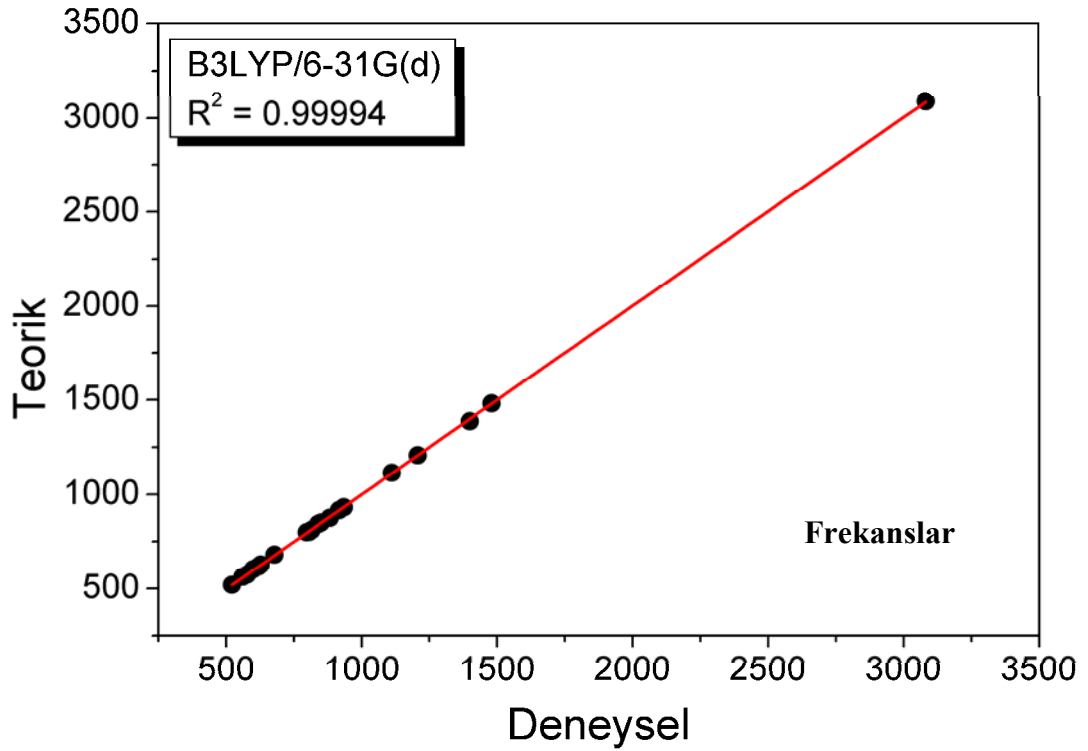
Bu çalışmada bazı işaretlemeler [30] nolu kaynaktan alınmıştır. Bununla beraber bazı işaretlemeler Gaus-Wiev görüntüleme programı [22] kullanılarak yapılmıştır (Tablo 5.1, 5.2). Tablo 5.2’den görülebileceği gibi deneysel ve teorik (hem frekanslar hem de geometrik parametreler) parametreler arasında oldukça iyi bir uyum vardır.

Tablo 5.2. Spiro fosfozen molekülü'nün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması \*: Deneysel veriler [30] no'lu kaynaktan alınmıştır.

Titreşim modlarının işaretlenmesi	Deneysel*	Teorik ( $cm^{-1}$ )	
	( $cm^{-1}$ )	HF	B3LYP
	IR	6-31G(d)	
	KBr ile		
CH <sub>2</sub> simetrik gerilme	3081	2890	3090
	2918	-	-
	2849	-	-
Halka C-H sallanma + CH <sub>2</sub> makaslama	-	1492	1490
C=C gerilme	1480	1486	1482
CH <sub>2</sub> gerilme	-	1478	1454
C-O gerilme	1399	1396	1387
C-O gerilme	-	1221	1231
P=N gerilme	1207	1208	1207
Halka C-C gerilme	-	1199	1181
Halka C-C gerilme + halka C- H sallanma	-	1159	1156
Halka C-H sallanma	-	-	1144
C-O gerilme + CH <sub>2</sub> kıvrıma	-	1137	1143
Halka C-H sallanma	-	-	1098
P-O gerilme	1112	1115	1114
Halka C-H sallanma	-	1089	1082
P-N gerilme	-	1048	1077
P-N gerilme	-	1015	-
Halka C-H dalgalanma	985	986	-
P-N gerilme	968	971	-
Halka C-H dalgalanma	-	963	-
CH <sub>2</sub> sallanma	934	936	932
Halka C-H açılı bükülmesi	-	-	920
P-O gerilme	917	918	917
CH <sub>2</sub> sallanma	-	911	914
Halka C-H dalgalanma	883	878	875
Halka C-H dalgalanma	-	876	860
Halka C-H açılı bükülmesi	-	-	859
Halka C-H açılı bükülmesi	849	-	850
Halka açılı bükülmesi	840	844	844
C-CH <sub>2</sub> -C açılı bükülmesi	815	839	812
Halka C-H açılı bükülmesi	806	-	802
Halka dalgalanma	798	783	799
Halka açılı bükülmesi	-	709	728
Halka açılı bükülmesi	-	-	721
Halka C-H açılı bükülmesi	679	659	681
P-N-P açılı bükülmesi	654	654	-
N-P-N açılı bükülmesi	628	651	628
P-N-P açılı bükülmesi + CH <sub>2</sub> sallanma	619	612	619
P-Cl gerilme	600	605	603
Halka C-H açılı bükülmesi	577	581	574
Halka açılı bükülmesi	560	565	563
P-Cl gerilme	522	520	521
CH <sub>2</sub> sallanma	-	516	513



Şekil 5.5. (a) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (HF metoduyla hesaplanan) ve teorik temel titreşim frekanslarını karşılaştırma grafiği



Şekil 5.5. (b) Spiro fosfozen molekülünün ( $C_{13}H_8Cl_6N_3O_2P_3$ ) deneysel (B3LYP metoduyla hesaplanan) ve teorik temel titreşim frekanslarını karşılaştırma grafiği

## KAYNAKLAR

- [1] PANICKER C.Y., VARGHESE H.T., JOHN A., PHILIP D., NOGUEIRA H. I.S., Vibrational spectra of melamine diborate,  $C_3N_6H_6_2H_3BO_3$ , Spectrochimica Acta Part A 58 ( 2002 ) 1545-1551.
- [2] BRANSDEN B.H., JOACHAIN C.J., Atom ve Molekül Fiziği kitabı, Ed. KÖKSAL F. ve GÜMÜŞ H. Bilim Yayıncılık, s. 389-426, Samsun, 1999.
- [3] LOWE J. P., Quantum Chemistry, Acedemic Pres, USA, 1993.
- [4] ATKINS P.W. and FRIEDMAN R.S., Molecular Quantum Mechanics, Thir Edition, Published in the United States by Oxford University Pres Inc. New York, 1997.
- [5] LVEINE I. N., Quantum Chemistry, Ally and Bacon Inc. Boston, 1983.
- [6] PILAR F.L. Elemantary Quantum Chemistry, John-Wiley and Sons Inc. New York, 1999.
- [7] SAUNDERS V.R. and HILLER I.H., “The lever shifter method ”, Int. J. Quantum Chem. 699,7 ( 1973 ), and PULAY P., the direct inversion of the iterative subspace, Chem. Phys. Lett. 393, 73 (1980).
- [8] SZABO A. and OSTLUND N.S., Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure, see Section 3.41, Macmillan, New York, 1982.
- [9] HIRST D.M., A computational approach to chemistry, see Section 2.3, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
- [10] AVCI D., Yüksek Lisans tezi, Sakarya Üniv. Fen Bil. Enst., Sakarya, 2005.
- [11] HEHRE W.J., RADOM L., SCHLEYER P. v. R. and POPLE J.A., Ab initio molecular orbital theory, Willey, New York, 1986.
- [12] BORMAN S., Chem. Eng. News, April 9, 1990; ZIEGLER T. “Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics”, Chem. Rev., 651,91, (1991).
- [13] HOHENBERG P.G. and KOHN W., “Inhomogeneous Electron Gas” Phys. Rev., B864, 136, (1964).

- [14] KOHN W. and SHAM L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, A1133, 140, (1965).
- [15] PAPP R.G. and YANG W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [16] WILSON E.B., DECIUS J.C., *Molecular Vibrations The Theory of Infrared and Raman Vibrations Spectra*, Mc Graw-Hill, New York, 1995.
- [17] ÇINAR Z., *Kuantum Kimyası*, Aksoy Matbaası, İstanbul, 1998.
- [18] BAHAT M., Doktora tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst., Ankara, 2000.
- [19] BECKE A.D., "Density functional thermochemistry III., The role of exact Exchange", *J. Chem. Phys.* 98,5648, 1993.
- [20] COATES J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Coates Consulting, Newtown, USA.
- [21] ÇINAR Z., HATİPOĞLU A., SAN N., BAŞ T., AVIYENTE V., A Computational Study of Linear Polyenes and their Monohalogenated Derivatives, *Chemica Acta*, 261, Tucia, 1998.
- [22] FRISCH A., NIELSEN A.B., HOLDER A.J., *Gaussview User Manual*, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.
- [23] C.W. ALLEN, "Linear, cyclic and polymeric phosphazenes", *Coord. Chem. Rev.* 130 (1994) 137.
- [24] M.A. OLSHAVSKY, H.R. ALLCOCK, "Polyphosphazenes with High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Properties", *Macromolecules* 28 (1995) 6188
- [25] H.R. ALLCOCK, S. AL-SHALI, D.C. NGO, K.B. VISSCHER, M. PARZEV, "Synthesis and structure of small-molecule phosphazene rings bearing fused-ring aryloxy side groups: models for optically useful high polymers", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3521.
- [26] H.R. ALLCOCK, C. KIM, "Photochromic polyphosphazenes with spiropyran units *Macromolecules*", 24 (1991) 2846.
- [27] S. COHEN, W.C. BANO, K.B. VISSHER, M. CHOW, H.R. ALLCOCK, R. LANGER, "Ionically crosslinkable polyphosphazene: a novel polymer for microencapsulation", *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7832.
- [28] H.R. ALLCOCK, S. AL-SHALI, D.C. NGO, K.B. VISSHER, M. PARVEZ, "Small-molecule model phosphazenes with para-substituted phenoxy side groups: synthesis, crystal structures and comparisons with corresponding high

- polymers”, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 3549.
- [29] T. HÖKELEK, A. KILIÇ, S. BEGEÇ, Z.KILIÇ, Acta Crystallogr. C “2,4,4,6,6-Pentachloro-2-(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy)cyclo-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -triphosphazatriene”, 55 (1999) 783.
- [30] M. YILDIZ, D. ERENER, H. ÜNVER, N.O. İSKELELİ, “Synthesis and characterization of phenoxyphosphazenes. Structure of 2,2-[2,2'-methethylenebis(4-chlorophenoxy)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -triphosphazatriene (spiro)”, J. Of Mol.Struct., 753 (2005) 165-172.
- [31] YU. A. ABRAMOV, A. V. VOLKOV, P. COPPENS, “On the evaluation of molecular dipole moments from multipole refinement of X-ray diffraction data”, Chem.Phys. Lett. 311 (1999) 81-86
- [32] N. C. HANDY, P.E. MASLEN, R.D. AMOS, J.S. ANDREWS, C.W. MURRAY, G. J. LAMING, “The harmonic frequencies of benzene”, Chem.Phys. Lett. 197 (1992) 506
- [33] G. RAUHUT, P. PULAY, “Transferable Scaling Factors for Density Functional Derived Vibrational Force Fields” J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093
- [34] S. Y. LEE, B. H. BOO, “Molecular structure and vibrational spectra of 9-fluorenone density functional theory study.” Bull Korean Chem. Soc. 17(8) (1996) 760
- [35] Y. ATALAY, D. AVCI, A. BAŞOĞLU, İ. OKUR, “Molecular structure and vibrational spectra of melamine diborate by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations”, J. Of Mol. Struct. THEOCHEM 713 (2005) 21-26
- [36] Y. ATALAY, D. AVCI, A. BAŞOĞLU, A. ÖZTÜRK, “Molecular structure and vibrational spectra of *N*-mesylhydroxylamin and *N*-mesyl-*O*-methylhydroxylamin by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations”, J. Of Mol. Struct. THEOCHEM 730 (2005) 105-109
- [37] 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., CALIFFORD S., OCHTERSKI J., PETERSSON G.A., AYALA P.Y., CUI Q., MOROKUMA K., SALVADOR P., DANNENBERG J.J., MALICK D.K., RABUCK A.D., RAGHAVACHARI K., FORESMAN J.B., CIOSLOWSKI J., ORTIZ J.V., BABBOUL A.G., STEFANOV B.B., LIU G., LIASHENKO A., PISKORZP., KOMAROMI I., GOMPERTS R., MARTIN R.L., FOX D.J., KEITH T., AL-LAHAM M.A., PENG C.Y., NANAYAKKARA A., CHALLACOMBE M., GILL P.M.W., JOHNSON B.,



CHEN W., WONG M.W., ANDRES J.L., Gaussian 98, Revision A.9, Gaussian, Inc. Pittsburg Pa, 2001.

- [38] G.J. BULLEN, P.A. TUKTER, "Molecular structures of non-geminally substituted phosphazenes. Part II. Crystal structure of 2,cis-4,cis-6,cis-8-tetrachloro-2,4,6,8-tetraphenylcyclotetraphosphazetene", J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972) 1651
- [39] S.Y. LEE, "Molecular structure and vibrational spectra of diphenyl in the ground and the lowest triplet states. Density functional theory study." Bull Korean Chem. Soc. 19(1) (1998) 93.
- [40] S.Y. LEE, B.H. BOO, "Molecular structure and vibrational spectra of pyrrole and carbazole by density functional theory and conventional ab initio calculations." J. Phys. Chem. 100 (1996) 15073

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl içinde SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğretimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğretimini sürdürmektedir.