

**MORPHOLİNE MOLEKÜLÜNÜN
YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN HESABI**

İlhan YUNA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

İlhan YUNA tarafından hazırlanan MORPHOLİNE MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESABI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Ü.

.....

Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY

.....

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

.....

Fizik Anabilim Dalı, Ahi Evran Ü.

Tarih: 05 / 02 / 2010

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İlhan YUNA

MORPHOLİNE MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE ELEKTRONİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESABI

(Yüksek Lisans Tezi)

İlhan YUNA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2010

ÖZET

Bu çalışmada, Morpholine molekülünün değişik konfigürasyonları çizildi ve bu konfigürasyonların minimum enerji değerleri hesaplandı. Bu minimum enerjiye sahip konfigürasyonlarının en kararlı olduğu durumlar belirlenmiştir. Bu konfigürasyonların geometrik parametreleri ve titreşim frekansları teorik olarak hesaplandı. Bu titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak frekanslara ait İnfrared ve Raman şiddetleri belirlendi. Teorik olarak hesaplanan frekanslarla deneysel frekanslar birbiriyle karşılaştırılarak korelasyon grafikleri çizildi. Bu grafikler yardımı ile hesaplama metodları arasında karşılaştırmalar yapıldı. BLYP metodu ile yapılan frekans hesaplamaların, B3LYP ve HF metodları ile yapılan hesaplamalardan daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlendi.

Bilim Kodu : 202.1.008

Anahtar Kelimeler : İnfrared, Raman, Hartree-Fock, Morpholine

Sayfa Adedi : 80

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Akif Özbay

**THE STUDY OF VIBRATIONS OF MORPHOLINE
MOLECULE THROUGH THEORETICAL METHOD**

(M. Sc. Thesis)

Ilhan YUNA

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2010

ABSTRACT

In this study, various configurations of Morpholine molecule determined and the optimized energy values of these configurations is calculated. This minimum energy configurations of the molecule is obtained the most stable by the comparison of these energy values. The geometrical parameters and vibrational frequencies of these configurations were theoretically calculated. Through the assignment of these frequencies, the Infrared and Raman intensity was determined. The correlation graphs were drawn by comparing the theoretically calculated frequencies with the experimental ones. Comparisons among calculation methods were made by means of these graphs. It was observed that the frequency calculations made by the BLYP method gave better results with compared to those made by the B3LYP and HF methods.

Science Code : 202.1.008

Key Words : Infrared, Raman, Hartree-Fock, Morpholine

Page Number : 80

Adviser : Assist. Prof. Dr. Akif Özbay

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Akif ÖZBAY'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmalar süresinde desteğini esirgemeyen, her zaman bilgilerini paylaşan Sayın Yrd. Doç. Dr. M.Tahir GÜLLÜOĞLU'na teşekkür ederim, Çalışmalarım süresince, yardım ve katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen değerli eşime anlayışından, sevgili arkadaşlarım Mustafa TÜRK ve Mesut KARA'ya yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, dünyada en çok sevdiğim, değer verdiğim canlarım, yavrularım Cemre ve İrfan Can'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	2
2.1. Molekül Titreşimleri	2
2.2. İnfrared Spektroskopisi	6
2.2.1. Klasik kuram	7
2.2.2. Kuantum kuramı	8
2.3. Raman Spektroskopisi	10
2.3.1. Klasik kuram	11
2.3.2. Kuantum kuramı	15
2.4. İnfrared ve Raman Aktivlik	16
2.5. Moleküler Simetri	17
2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	18
2.7. Grup Frekansları	19
2.8. Molekül Titreşim Türleri	21

Sayfa

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ	24
3.1. Moleküler Mekanik Metotlar	24
3.2. Elektronik Yapı Metotları	26
3.2.1. Yarı deneysel metotlar	27
3.2.2. Ab initio metotları	27
3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	29
3.3.1. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi	30
3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi	30
3.4. Geometrik Optimizasyon	31
3.4.1. Minimizasyon yöntemleri	31
3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu	32
3.5. Hesaplama Yöntemi	35
3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi	35
3.6. Normal Koordinat Analizi	37
3.6.1. Wilson GF metodu	37
3.7. Toplam Enerji Dağılımı	40
3.8. SQM Metodu	42
4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ	45
4.1. Morpholine Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri	46
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
5.1. Morpholine Molekülü	49
5.1.1. Morpholine molekülünün geometrik parametreleri	50

	Sayfa
5.1.2. Morpholine molekülünün teorik hesaplama sonuçları	60
5.1.3. Morpholine molekülünün titreşim frekansları	62
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	3
Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge.....	6
Çizelge 2.3. Grup Frekansları	20
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler	28
Çizelge 4.1. C _s nokta grubuna ait karakter tablosu	47
Çizelge 4.2. Morpholine molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri.....	48
Çizelge 5.1 Morpholine ve D-Morpholinenin seçilmiş moleküler yapı parametreleri.....	60
Çizelge 5.2 Morpholine molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları	71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Morpholine molekülünün geometrik yapısı.....	1
Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	6
Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi.....	16
Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri.....	23
Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği.....	33
Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	34
Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki	37
Şekil 4.1 Morpholine molekülünün geometrik yapısı.....	46
Şekil 5.1. Morpholine molekülünün OCCN dihedral açığa bağlı enerji profili	51
Şekil 5.2. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	54
Şekil 5.3. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	54
Şekil 5.4. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	55
Şekil 5.5. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	55
Şekil 5.6. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	56
Şekil 5.7. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	57
Şekil 5.9. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	57
Şekil 5.10. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	58
Şekil 5.11. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	58
Şekil 5.12. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	59
Şekil 5.13. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	59
Şekil 5.14. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	64
Şekil 5.15. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	64
Şekil 5.16. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonikfrekanlarının korelasyon grafikleri.....	65
Şekil 5.17. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	65
Şekil 5.18. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	66

Şekil	Sayfa
Şekil 5.19. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	66
Şekil 5.20. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	67
Şekil 5.21. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	67
Şekil 5.22. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	68
Şekil 5.23. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı ND-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	68
Şekil 5.24. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı ND-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri.....	69
Şekil 5.25. Serbest morpholine molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları (B3LYP 6-31 G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri)	69
Şekil 5.26. Serbest morpholine molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları (B3LYP 6-31 G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri)	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
E	Molekülün toplam enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
$\hat{H}$	Hamiltoniyen işlemcisi
m	orta şiddetli band
s	Şiddetli band
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
ρ	Elektron yoğunluğu
ν	Frekans
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital
ν	Gerilme titreşimi
vs	çok şiddetli band
vw	çok zayıf band
w	zayıf band

Kısaltmalar**Açıklama****B3LYP**

LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu

DFT

Yoğunluk fonksiyon teorisi

HF

Hartree-Fock metodu

MM

Moleküler mekanik metotlar

SCF

Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)

SQM

scaled quantum mechanic

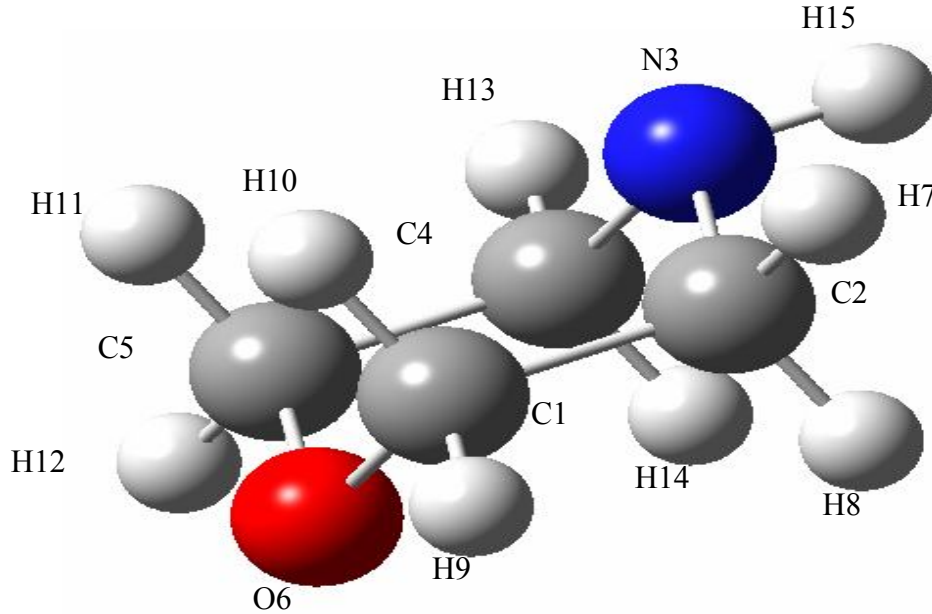
TED

Total energy distrubution (Toplam enerji dağılımı)

1. GİRİŞ

Morpholine molekülü, endüstriyel ve kimyasal olarak birçok güncel alanda kullanılmaktadır. Özellikle boya ve ilaç yapımında birçok başarılı çalışma bulunmaktadır. Morpholine sandalye şekline sahip bir moleküldür. Bu çalışma, deneysel ve teorik olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım teorik hesaplamaların olduğu kısmı içermektedir. Burada Morpholine molekülünün şekli Gauss view programı çizilerek, moleküle ait geometrik parametreleri ve titreşim frekansları hesaplamaları, Gaussian 2003 W programıyla, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) (B3LYP ve BLYP)/6-31G(d) temel setleri kullanılarak hesaplandı. Daha sonra da Morpholine molekülünün infrared ve Raman spektrumları çekilerek bu iki kısım bir birleri ile kıyaslanarak sonuçlar karşılaştırıldı.

Bu çalışmanın sonucunda morpholine molekülünün genel olarak birçok özelliği hakkında (geometrik yapısı ve titreşim frekansları gibi) genel sonuç ve yorumlar yapılmıştır.



Şekil 1.1 Morpholine molekülünün geometrik yapısı

2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [1]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemler ile molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül simetrisi ile ilgili birçok bilgiler elde edilebilir. Ayrıca infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [2].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.1) [2].

$$\Delta E = E'' - E' = h\Delta \nu \quad (2.1)$$

ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı

E'' : Üst titreşim seviyesinin enerji

E' : Alt titreşim seviyesinin enerjisi

$E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım

$E' \rightarrow E''$: Işığın soğrulması

Çizelge 2.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

BÖLGE	DALGA BOYU	SPEKTROSKOPİ TÜRÜ
Radyodalgaları	10m-1m	NMR ve NQR
Mikrodalga	1cm-100 μ m	ESR ve Moleküler dönme
Infrared	100 μ -1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür ve Morötesi	1 μ m-10nm	Elektronik geçişler
X-ışınları	10nm-100pm	Elektronik geçişler
γ -ışınları	100pm-	Nükleer geçişler

Radyodalgaları Bölgesi: Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu Radyodalgaları bölgesindedir. Bu bölge, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Bir sistem çiftlenmemiş elektrona sahip ise, sistemin magnetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

Infrared Bölgesi: Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektrokopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır.

X-ışınları Bölgesi: Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç

orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Bu bölgedeki spektroskopik türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır.

γ-ışınları Bölgesi: Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopik türü ise “Mössbauer spektroskopisi”dir.

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Bu durumda çekirdekler arası etkileşim ise nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür, bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir [3]. Bu enerjiler arasındaki etkileşimler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönme enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (2.3)$$

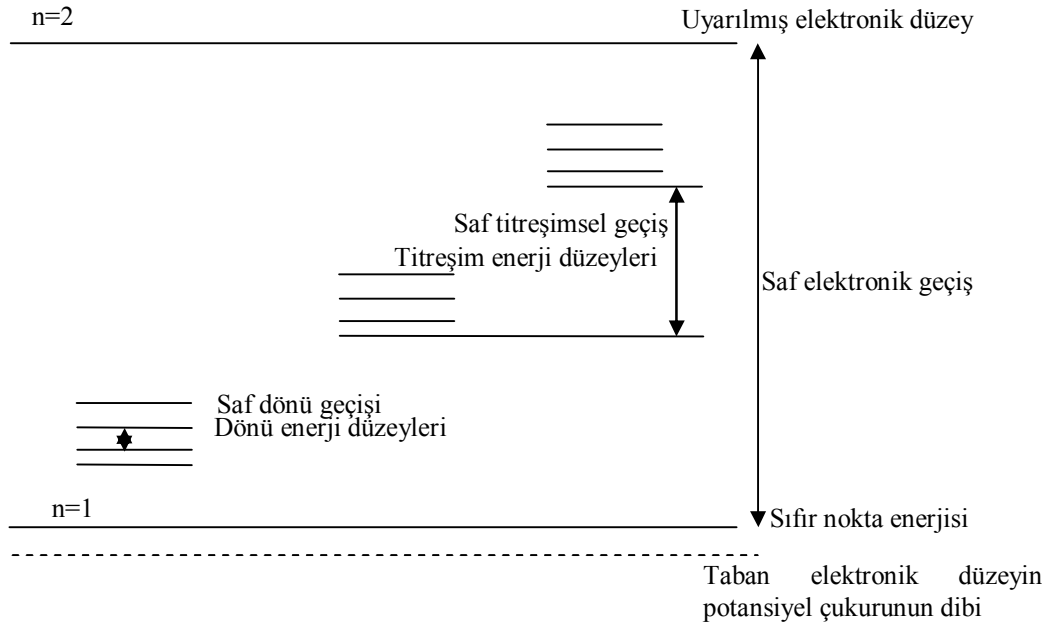
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6 \quad (2.4)$$

şeklinde verilir [5].

Yukarıdaki enerji ifadelerinden her biri, birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar ile incelenmektedir. Molekülün dönme enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri, 1cm - 1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler ise 100µm - 1µm dalga boyu aralığında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

2.2. İnfrared Spektroskopisi

Bu spektroskopi dalında, infrared bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga, numune üzerine gönderilerek geçen (soğurulan) ışık incelenir.

Çizelge 2.2. İnfrared spektral bölge

BÖLGE	$\lambda(\mu\text{m})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{Hz})$
Yakın IR	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

Molekül ν frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi

dalga boyuna bağılı olarak yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [7]. Bunlar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Yakın Infrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

Orta Infrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir.

Uzak Infrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır.

2.2.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlatabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlatabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [4,5].

Molekülün elektrik dipol moment $\vec{\mu}$, kartezyen koordinat sisteminde $\vec{\mu}_x, \vec{\mu}_y, \vec{\mu}_z$ şeklinde üç bileşene sahiptir. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışını soğurduğunda, molekülün $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment veya bileşenlerinden en az biri, etkileşme sonucunda bu frekansta titreşecektir. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ elektrik dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Molekülün bu titreşimi, spektrumun infrared bölgesine düşer.

Basit harmonik yaklaşımda, moleküler dipol momentin titreşim genliği, bütün Q titreşim koordinatlarının bir fonksiyonudur. Dipol moment, molekülün denge konumu civarında Taylor serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} Q_k^2 \right\} + \text{yüksek der. terimler} \quad (2.5)$$

şeklinde olacaktır. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentin, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikli salınımlar için iyi bir yaklaşımla Q_k 'nın birinci dereceden terimini alıp, daha yüksek mertebeden terimler ihmal edilir ise elektrik dipol moment,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right\}_0 Q_k \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Klasik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [8]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (2.7)$$

2.2.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınının soğurulma

şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Geçiş dipol momenti,

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; $\Psi^{(n)}$: n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu; $\Psi^{(m)}$: taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $d\tau$ hacim elemanı, $\bar{\mu}$ ise elektriksel dipol moment operatörüdür. Eş. 2.6, Eş. 2.8' de yerine konursa

$$\bar{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden, uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

Genel olarak m. ve n. düzeylere ait toplam dalga fonksiyonları, her bir normal moda ait dalga fonksiyonlarının çarpımları olarak yazılabilir.

$$\psi^{(n)} = \psi_1^{(n)}(Q_1) \psi_2^{(n)}(Q_2) \cdots \psi_k^{(n)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(n)} \quad (2.10)$$

$$\psi^{(m)} = \psi_1^{(m)}(Q_1)\psi_2^{(m)}(Q_2)\cdots\psi_k^{(m)}(Q_k) = \prod_k \psi_k^{(m)} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikler kullanılarak Eş. 2.9 tekrar yazılırsa,

$$\int (\pi_k \psi^{(n)}_k) Q (\pi_k \psi^{(m)}_k) d\tau = \int \psi_1^{(n)} \psi_1^{(m)} dQ_1 \int \psi_2^{(n)} \psi_2^{(m)} dQ_2 \cdots \int \psi_k^{(n)} \psi_k^{(m)} dQ_k \int \psi_{k+1}^{(n)} \psi_{k+1}^{(m)} dQ_{k+1} \quad (2.12)$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için;

a) k modu hariç bütün modların aynı olması,

b) k'ncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, ν_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani Eş. 2.12 harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür [1].

2.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekülerin titreşimleri incelendiğinden, bu spektroskopi dalı, infrared spektroskopisinin tamamlayıcısıdır. Bu spektroskopi dalında, örnek numune üzerine görünür bölgede monokromatik bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Bir molekül üzerine ν_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık ν_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopisi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopisi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen μ dipol momenti ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momenti dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir. Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klâsik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.3.1. Klasik kuram

Klasik kurama göre, ν_0 frekansına sahip ve elektrik alan ifadesi,

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.13)$$

olan bir elektromanyetik dalga örnek moleküller üzerine gönderildiğinde elektromanyetik dalganın elektrik alanının, molekülün elektron ve çekirdeklerine etki ettirdiği dış kuvvet sebebiyle moleküller değişime uğrar. Bu nedenle molekül başlangıçta bir elektrik dipol momentine sahip olmasa bile molekül üzerinde bir elektriksel dipol momenti oluşur. Molekül başlangıçta bir elektrik dipol moment varsa bu dipol moment değişime uğrar. Oluşan veya değişen dipol moment ile elektromanyetik dalganın elektrik alanı arasında bir etkileşme oluşur. Dipol moment,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.14)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\vec{\mu}$: indüklenen elektriksel dipol momentini, $\vec{E}$: uygulanan elektrik alan vektörünü ve α : katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, $\vec{E}$ vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 1.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klâsik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (ν_0) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klâsik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada; α_0 : denge konumu civarındaki kutuplanma yatkınlığı tensörünü, $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ ise, k'inci normal mod için titreşim sırasındaki kutuplanma yatkınlığının değişimini gösterir.

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momentini;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \quad (2.17)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\begin{aligned} \mu_x = & (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \\ & \left\{ \left[\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right\} \end{aligned} \quad (2.18)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, Elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayımlanacaktır. Yayımlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir.

Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik alan E , ν_0 frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinatlar normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \quad (2.19)$$

Eş. 2.16 ve Eş. 2.19 kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (2.20)$$

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 \\ & [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{tit}})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{tit}})t] \end{aligned} \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkinlığının değişmesi gerekir. Yani $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)$ türevi sıfırdan farklı olmalıdır. Bu, Raman aktiflik için seçim kuralıdır ve daha genel bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x) \quad (2.22)$$

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi

için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

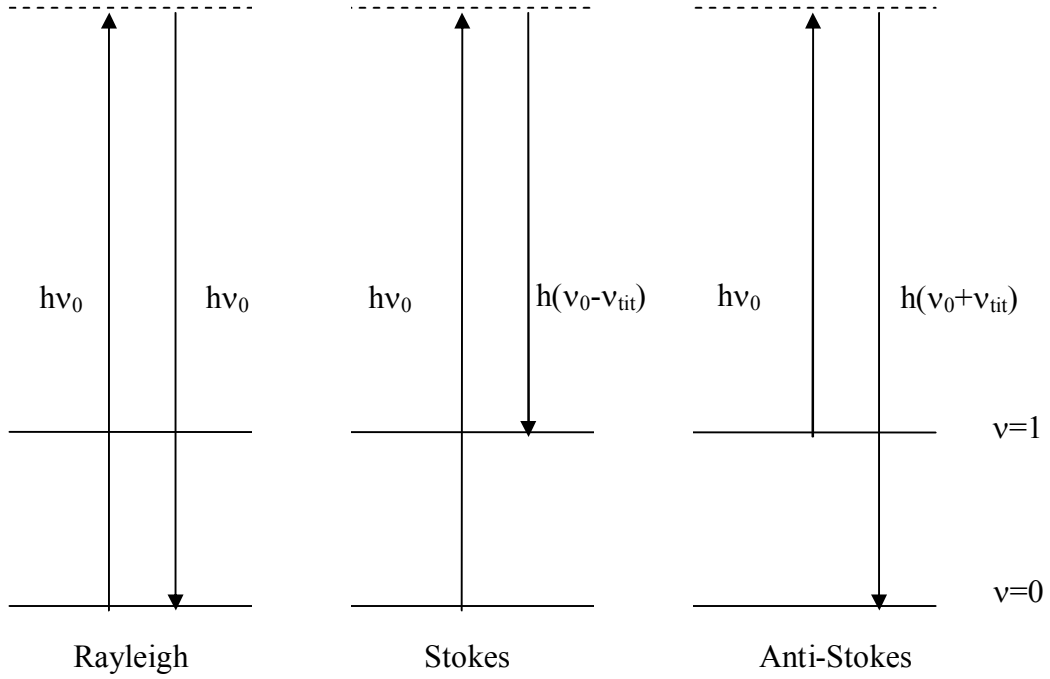
$$\begin{aligned} \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau &= \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \\ &= \vec{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \vec{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dalga fonksiyonlarının ortagonallığından dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [1].

2.3.2. Kuantum kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, ν_0 frekanslı elektromanyetik dalganın $h\nu_0$ enerjili fotonları örnek moleküller iki tür çarpışma yapabilir. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya “Stokes saçılması” denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, $h\nu_0$ enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlamaya taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. $(\nu_0 + \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya ise “Anti Stokes saçılması” denir. Raman spektrumlarında

Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi

2.4. İnfrared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin infrared ve Raman’da aktif olabilmesi için; infrared ve Raman metotlarının geçiş dipol momentlerinin verildiği Eş. 2.24 ve Eş. 2.25 ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [1].

$$\bar{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \quad (2.24)$$

$$\bar{\alpha}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \quad (2.25)$$

İki düzey arasındaki geçiş olasılığı, her iki teknikte de geçiş dipol momentini ifadesinin karesi $([\bar{\mu}_{nm}]^2)$ ile orantılıdır.

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.9 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\bar{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrileri aynı olmalıdır [10]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman’da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrileri aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared’de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman’da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared’de gözlenen titreşimler Raman’da gözlenmez. Raman’da gözlenen titreşimler de infrared’de gözlenmez. Bu olaya “karşılıklı dışarlama ilkesi” denilir.

2.5. Moleküler Simetri

Molekülü oluşturan atomların uzaydaki geometrik düzeni molekülün simetrisini oluşturur. Bir molekülün nokta, eksen ve düzlem gibi simetri elemanları bir grup meydana getirir. Simetri işlemleri sonunda molekülün en az bir noktası yer değiştirmemiş olarak kaldığından bu gruplara “nokta grupları” denir. Çok sayıdaki molekül, simetri elemanlarının sayısına ve özelliklerine göre sınırlı sayıda gruplar içinde sınıflandırılmışlardır.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [9].

2.6. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x , y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane (molekül lineer ise $3N-5$) temel titreşim elde edilir [10]. (Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün $N-1$ bağ gerilmesi, $2N-5$ açılı bükülme (lineer ise $2N-4$) titreşimi vardır.) Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi $3N-6$ temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir.

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($v=0 \rightarrow 1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına “temel titreşim frekansı” denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında ($2v$, $3v$) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekanslarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre

oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır.

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlemlendiğinden “Fermi rezonansı” olarak adlandırılır [1].

2.7. Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekölün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCI, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında meydana gelen titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.26)$$

ifadesi ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.3’de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır.

Moleküllerin normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayırabiliriz. 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine, “parmak izi bölgesi” de denir [11].

Çizelge 2.3. Grup Frekansları [12]

Grup	Gösterim	Dalga Sayısı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (Aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2872±5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
- C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ ükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

2.8. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [13]. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri Şekil 2.3’te verilmiştir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

- *Gerilme Titreşimi (Stretching)*: Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısılması “simetrik gerilme titreşimi”dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısalmır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri ν_s , ν_{as} ile gösterilir.
- *Açı bükülme titreşimleri (Bending)*: İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.

Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

1. *Makaslama (Scissoring)*: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir.
2. *Sallanma (Rocking)*: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer

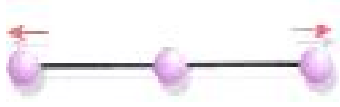
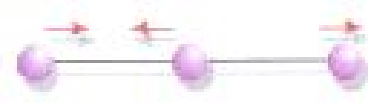
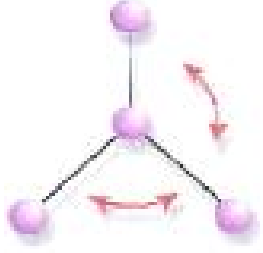
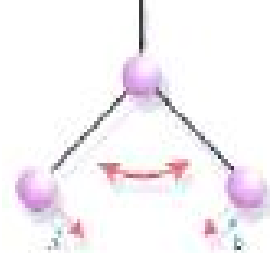
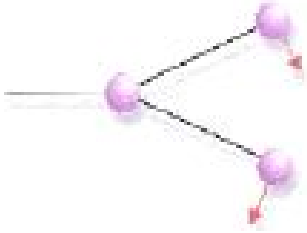
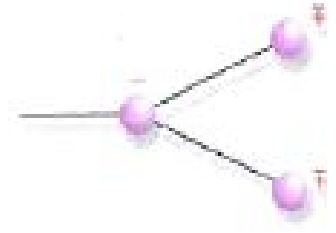
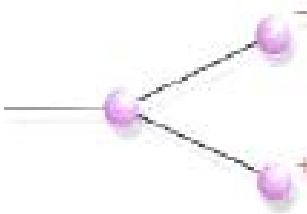
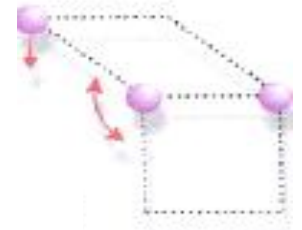
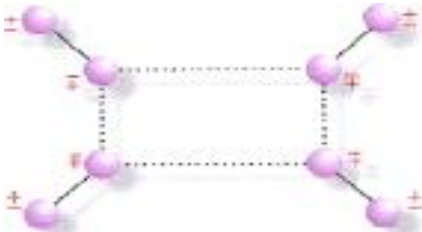
değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.

3. *Dalgalanma (Wagging)*: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir.

4. *Kıvrırma (Twisting)*: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir.

- *Burulma (Torsion)*: İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir.

- *Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending)*: Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir.

Simetrik Gerilme (v_s)Asimetrik Gerilme (v_{as})Açı Bükülmesi (δ)Makaslama (δ_s)Sallanma (ρ_r)Dalgalanma (w)Kıvrırma (t)Burulma (τ)Düzlem dışı açı bükülme (γ)

Şekil 2.3. Moleküler titreşim türleri

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi, moleküler yapıyı, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar. Bu hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanabilir.

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemdeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül, yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada kütleler, elektronların, etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini; yaylar ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [14];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- a. Gerilme
- b. Açık bükülme
- c. Burulma
- d. Düzlem dışı açı bükülme

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a. Van der Waals etkileşmeleri
- b. Elektrostatik etkileşmeler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k : kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r : gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2} k_0 (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2} k_\eta (1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (3.3)$$

şeklinde verilmektedir. k_η : kuvvet sabit, η : burulma açısı, η_0 : denge burulma açısı ve n : periyodikliği ifade eder.

Van der Walls etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim ve r_{ij} : i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (3.5)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ : dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşmeler; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{TOP.}} = E_{\text{GER.}} + E_{\text{BÜK.}} + E_{\text{BUR.}} + E_{\text{V. D. WAALS}} + E_{\text{ELEK.}} \quad (3.6)$$

3.2. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları, klâsik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.7)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilir ve yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1. Yarı deneysel metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır.

3.2.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [15].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [16]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [17,18]. Bu yöntem, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise, kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar

kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 2.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler [19].

n_F	n_B	n_I	n_R	Özellik
0	0	0	0	Enerji
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme
2	0	0	1	Raman yoğunluğu
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared yoğunlukları
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman yoğunlukları

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (3.8)$$

Burada; E: Toplam enerji, F: Dış Elektrik Alan, B: Dış Manyetik Alan, I: Nükleer Manyetik Moment, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin, elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayrım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [20]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$ $E^T = 129$ $E^V = -312$ $E^J = 66$ $E^C = -0,4$ $E^X = -12$ atomik birim hartree'dir (1 hartree $H = 27,192$ eV dir) [15].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz.

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

Homojen elektron gaz modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT’de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [15, 21]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ’e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

3.3.1. Karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [25-30].

3.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{\text{karma}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{X}} \quad (3.10)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT} ’ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{\text{B3LYP}} = E^{\text{T}} + E^{\text{V}} + E^{\text{J}} + E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} \quad (3.11)$$

olarak elde edilmiştir [31].

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [15, 23, 24]

3.4. Geometrik Optimizasyon

3.4.1. Minimizasyon yöntemleri

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Başlangıç geometrisinin doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar,

1. X-ışınları veri tabanları kullanmak
2. Literatürde bulunan standart geometriler kullanmak
3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek
4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek

şeklinde sıralanabilir. Bu şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir f fonksiyonu tanımlanır. Bu f fonksiyonu $x(i)$ değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer,

$$\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0 \text{ veya } \frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0 \text{ şartını sağladığı noktalardır.}$$

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemleri: Bu metotlar $\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0$ bağıntısını kullandığı için birinci türev metotları olarak bilinir.

Newton- Raphson yöntemi: Bu metot $\frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir [32, 33].

3.4.2. Gradyent (Kuvvet) metodu

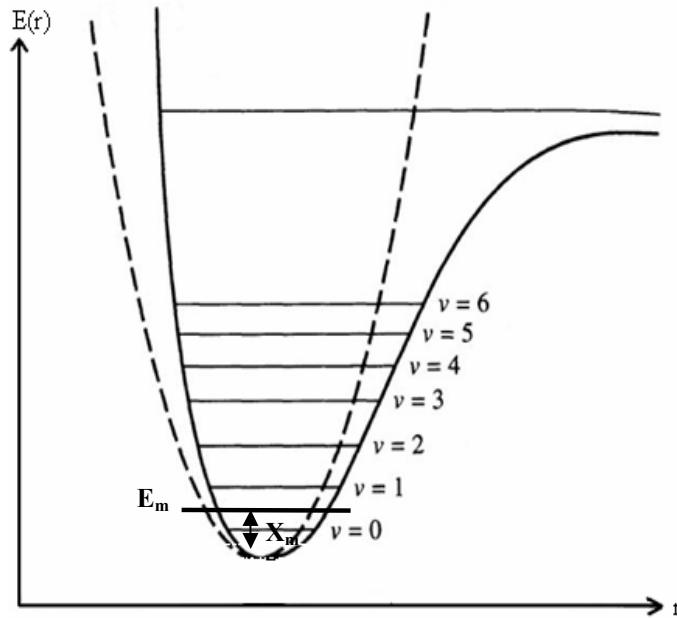
Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometriyi oluşturarak başlar. Bir koordinat sisteminde atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişmelere neden olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlı olduğu sonucuna varılır. Bu bağımlılık moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak tanımlanır. Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır. Bu tanımdan yararlanılarak molekülün denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır. Hesaplamalarda önce aşağıdaki ifadede görülen gradyent vektörü g hesaplanır.

$$\langle g | = \rho = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right] \quad (3.12)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır:

$$\langle g | = [0, 0, \dots] \quad (3.13)$$

Bu geometri, molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

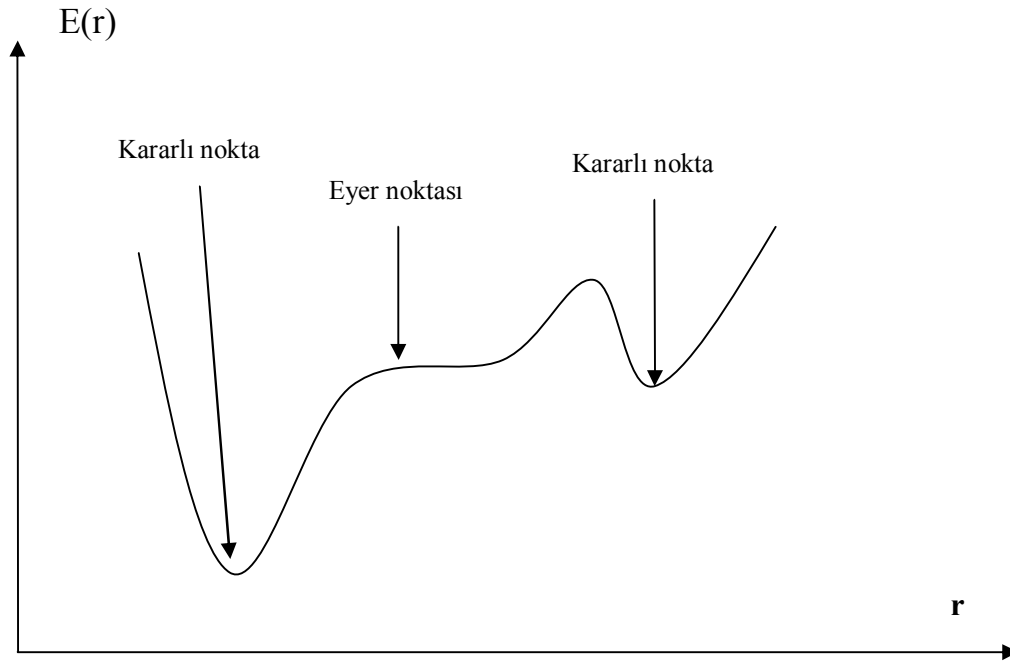


Şekil 3.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerji grafiği

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 3.1’de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat X_m ile gösterilir.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi birçok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar, sistemin dengede olduğu yerlere

karşılık gelir. Bir molekül için birçok farklı minimum durum bulunması, molekülün farklı konfigürasyonlar karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinin bir yönünde yerel bir minimum, diğer yönden bir maksimumuna karşılık gelir. Bu tür noktalar “eyer noktaları” olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir.



Şekil 3.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken, geçiş yapıları hesaplanabilir. Ancak bu çalışma için minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır.

Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktalardaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Minimumlarında ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin

sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denilir. Enerjinin atomik koordinatlarına göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise, optimizasyon tamamlanmış olur [15, 18, 22, 34]

3.5. Hesaplama Yöntemi

3.5.1. Yoğunluk fonksiyon teorisinde öz uyumlu alan yöntemi

Bu kısımda Gaussian 03W paket programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu çerçevesinde bir molekülün spektroskopik büyüklüklerinin nasıl hesaplandığı verilmiştir.

Bir molekülün enerjisi ve geometrik parametreleri DFT modelinde SCF yöntemi ile aşağıda belirtilen yol izlenerek hesaplanır.

i. Yaklaşık bir moleküler orbital ifadesi giriş değeri olarak tahmin edilir. Bu tahmin atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonlarını esas alır.

ii. Elektron yoğunluğu, tahmin edilen bu moleküler orbitalden hesaplanır ve giriş değeri olarak kabul edilir.

iii. Tahmin edilen enerji ifadeleri hesaplanır.

iv. Önce $S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r})\phi_{\nu}(\vec{r})d\vec{r}$ ifadesi hesaplanır daha sonra da aşağıda verilen $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, $J_{\mu\nu}$, $F_{\mu\nu}^{\text{XC}}$ hesaplanır. Bir sonraki aşamada $F_{\mu\nu}$ değeri hesaplanır.

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2\nabla^2} - \sum \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \right) \phi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.14)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{\lambda}(\vec{r}') \phi_{\sigma}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.15)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\text{XC}} \quad (3.16)$$

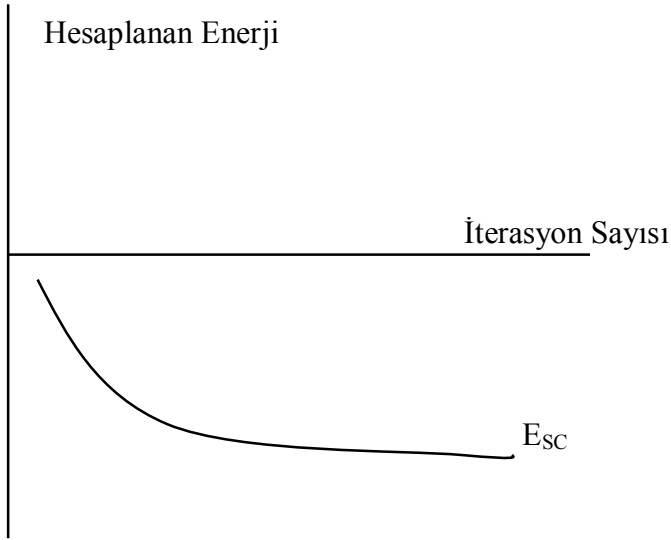
i. Karakteristik denklemden ε_i ve C_{vi} hesaplanır.

ii. Hesaplanan C_{vi} 'lerden ψ_i 'ler tekrar hesaplanır.

Yukarıda ifade edilen aşamalardan başlangıç değeri hesaplanır. Bu başlangıç değeri hesaplamalarından sonra SCF çevirimi tekrar başlar. Yani elektron yoğunluğu ρ ve

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{\text{core}}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{\text{XC}}, \varepsilon_i, c_{vi}, E_e, \frac{\partial E_e}{\partial R}$ hesaplanır. Bu işlem, hesaplanan bu

büyükliklerin bir önceki değeri ile hesaplanan değeri arasındaki fark esas kabul edilir. Bu fark belli bir değerin altına ininceye kadar devam eder. Örnek olarak enerjinin yakınsamasını göz önüne alalım. Hesaplanan enerji değerleri arasındaki fark kabul edilebilir bir toleransta birbirine yakın ise, hesaplama işlemi yani SCF iterasyonu durdurulur. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 3.3'de verilmiştir [21, 34]



Şekil 3.3. Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki

3.6. Normal Koordinat Analizi

Normal koordinat analizi kullanılarak moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyebiliriz. Bu yöntemde;

- Molekülün nokta grubu belirlenir.
- Normal modların kaç farklı simetri türüne sahip oldukları belirlenir.
- Bu simetri türlerine ait titreşim sayıları belirlenir.
- Molekülün özelliğine göre titreşim türlerinin IR ve Raman aktiflikleri belirlenir.
- Titreşim frekansları hesaplanır. Bu hesaplamada moleküllere ait kuvvet sabitleri Wilson GF metodu kullanılarak hesaplanacaktır.

3.6.1. Wilson GF metodu

İki atomlu bir molekülde, molekülün titreşimi iki atomu birleştiren moleküler bağ boyunca oluşur. Ancak çok atomlu bir molekül için durum oldukça karmaşıktır. Moleküllerin titreşimini incelerken her bir atomun hareketinden kaynaklanan kinetik

enerji ve atomlar arası etkileşmelerin sonucu oluşan potansiyel enerjiyi ve potansiyel enerji ifadelerini kullanarak karakteristik denklem elde edilmelidir.

Moleküllerin titreşimlerini incelerken birçok koordinat sistemi kullanılır. Bu titreşim koordinatları; kartezyen koordinatlar, iç koordinatlar, doğal iç koordinatlar ve normal koordinatlardan oluşur. Farklı koordinat sistemleri kullanılmasının nedenleri şunlardır.

- Kinetik enerji kartezyen koordinatlarda yazıldığında titreşim hareketlerini çizmek daha kolaydır.
- Ancak potansiyel enerji kartezyen koordinatlarda ifade edildiğinde çok karmaşık etkileşim terimleri ortaya çıkar. Bu hesaplamaları kartezyen koordinatlarda yapmak neredeyse imkânsızdır. Ancak bu işlemi iç koordinatlarda yapmak oldukça kolaydır. Çünkü iç koordinatlarda molekülün öteleme ve dönme hareketlerini hesaplamaya gerek kalmaz. Bu hesaplamalardan kurtulmak için iç koordinat kullanmak gerekir. İç koordinat kullanılarak moleküle ait kuvvet sabitleri hesaplanır.

N atomlu molekülün kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinatlarda,

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.17)$$

olarak yazılabilir. Kütle ağırlıklı genelleştirilmiş koordinatlar,

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad (3.18)$$

olarak verilir. Kinetik enerji ifadesi,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.19)$$

şeklinde yazılır. Potansiyel enerji ise,

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j + \dots \quad (3.20)$$

biçiminde gösterilir. Moleküle ait titreşimlerin hesaplanmasında normal koordinatlar kullanılır. Bir koordinat sisteminde, yer değiştirme koordinatı (q_i), normal koordinat Q şeklinde ifade edilir. Yani,

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad (3.21)$$

olarak verilir. Bu ifadedeki normal koordinatlar

$$Q_i = Q_i^0 \sin(2\pi\nu_i t + \phi_i) \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; ν_i : normal titreşimdeki normal koordinatın zaman ile değişimi ve ϕ : faz farkı olarak verilir.

N atomlu bir molekül için $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Üç eksen boyunca öteleme ve üç eksen etrafında dönme titreşimleri serbestlik derecesinden çıkarılırsa, molekülün $3N-6$ temel titreşimi bulunur. Normal titreşimlerin her biri değerinden bağımsız olarak hesaplanır. Bir normal titreşimin nasıl hesaplandığını görelim. Başlangıç şartları ($Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 \neq 0, Q_3^0 \neq 0$) şeklinde alındığında Eş. 3.21 ifadesi;

$$q_{|k} = B_{|k} Q_{|l} = B_{|k} Q_{|l}^0 \sin(2\pi\nu_{|l} t + \phi_{|l}) \quad (3.23)$$

$$q_k = A_k \sin(2\pi\nu_k t + \phi_k) \quad (3.24)$$

şeklinde verilir. Bu titreşim modunda bütün atomlar aynı frekansta ve aynı fazda titreşir. Bu nedenle Eş. 3.21 ifadesi bütün k 'lar için geçerlidir.

3.7. Toplam Enerji Dağılımı

Molekölün toplam enerji dağılımını kullanarak hesaplanan frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiği belirlenebilir [37]. Bu kısımda moleküle ait titreşim dalga sayılarının işaretlenmesinin nasıl yapıldığı incelenecektir.

İç koordinatlar (R) ile normal koordinat (Q) arasındaki ilişki,

$$R=LQ \tag{3.25}$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade açık formda,

$$\begin{array}{ccccccc} \mathbf{R}_1 = & \ell_{11}\mathbf{Q}_1 & + & \ell_{12}\mathbf{Q}_2 & + & \cdots & + & \ell_{1N}\mathbf{Q}_N \\ \mathbf{R}_2 = & \ell_{21}\mathbf{Q}_1 & + & \ell_{22}\mathbf{Q}_2 & + & & + & \ell_{2N}\mathbf{Q}_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & & & \vdots \\ \mathbf{R}_i = & \ell_{i1}\mathbf{Q}_1 & + & \ell_{i2}\mathbf{Q}_2 & + & & + & \ell_{iN}\mathbf{Q}_N \end{array} \quad (3.26)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Q_N normal koordinat değerleri v_N frekansı ile değiştiğinde R iç koordinatlar, ayrı ayrı $R_1, R_2, \dots, R_i$ frekansı ile değişecektir. Belli bir frekansa karşılık gelen R_i değerleri genlikleri oranında titreşim frekansı oluşturur.

Q_N 'e karşılık gelen bir normal titreşimde, iç koordinatların genliklerinin bağlı oranları,

$$\ell_{1N} : \ell_{2N} : \dots : \ell_{iN} \quad (3.27)$$

ifadesi ile verilir. Birbirleri ile karşılaştırıldığında genliklerinin oranı,

$$GF\ell_N = \ell_N \lambda_N \quad (3.28)$$

şeklindedir. Burada ℓ_N sütun matrisi olup, $\ell_{1N}, \ell_{2N}, \dots, \ell_{iN}$ elemanlarından oluşur ve i 'inci iç koordinatların sayısı olarak tanımlanır. Bu sütun matrisi G ve F matrisleri biliniyorsa hesaplanabilir. L sütun matrisi her bir λ için aşağıdaki ifadeden elde edilebilir.

$$GFL = LA \quad (3.29)$$

Burada, Λ : elemanları λ değerlerini oluşturduğu bir köşegen matrisidir. Buradan ℓ_{ij} 'lerin oranları elde edilir.

$$G = LL' \quad (3.30)$$

Bu ifade normalizasyon koşulu kullanılarak hesaplanır. Çünkü genlik değerleri, gerilme ve bükülme koordinatlarında farklı olması nedeniyle deneysel değerlerle uyumsuzluk göstermemektedir [11, 36].

Pulay ve Török tarafından toplam enerji dağılımının (TED) matris gösterimi şu şekilde karakterize edilmiştir.

$$[\text{TED}]_i^k = L_{ik} L'_{ik} \quad (3.31)$$

Herhangi bir k titreşim modu için $[\text{TED}]_i^k$ değerlerinin toplamı bire eşit olmalıdır. Titreşim moduna karşılık gelen işaretleme, toplam enerjisine katkı miktarı olarak tanımlanır. Bu nedenle titreşim frekanslarının işaretlenmesi, toplam enerji dağılımı dikkate alınarak yapılmalıdır. İşaretlemeler çoğu zaman potansiyel enerji dağılımı (PED) kullanılarak da yapılmaktadır. TED ile PED benzer sonuçlar vermesine karşın TED'in daha iyi sonuçlar verdiği kabul edilmektedir [21, 38].

3.8. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [16]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metodda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama % 10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [39].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [40]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış

hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [41, 42].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [43]. Pulay HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu model HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırılmıştır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [44]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$ SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [44].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. *İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.*

2. *Geometri optimizasyonun yapılması:* Önce hesaplama metodu ve kullanılacak temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen model çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevinden hesaplanır. Enerjinin birinci analitik türevi gradyent vektörü g'yi verir. g'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması demektir. Bu durumda molekülün yapısı hesaplanır.

3. *Molekölün titreşim frekansının hesaplanması:* Geometrik optimizasyon ile elde edilen geometri veri olarak girilir ve hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden de titreşim frekansları, harmonik yaklaşımda, hesaplanır.

4. *Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.*

4. İYON VE LİGAND TİTREŞİMLERİ

Bir molekülün simetrisi, atomlarının uzaydaki geometrik dağılımıyla oluşmaktadır. Molekülün simetrisindeki nokta, eksen ve düzlem gibi geometrik elemanlar bir grup oluşturur ve bunlara simetri işlemi uygulanarak moleküle ait nokta grubu bulunur.

Moleküle ait temel titreşim modlarının hangi simetri türlerine ait olduğu ve bu titreşimlerin infrared aktif olup olmadığı; grup teori yardımıyla karakter tabloları kullanılarak bulunabilir. Bunun için aşağıda verilen formül kullanılır.

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_s n_r \chi(R) \chi_i(R) \quad (4.1)$$

Burada,

n_i = i. simetri türündeki titreşim mod sayısı

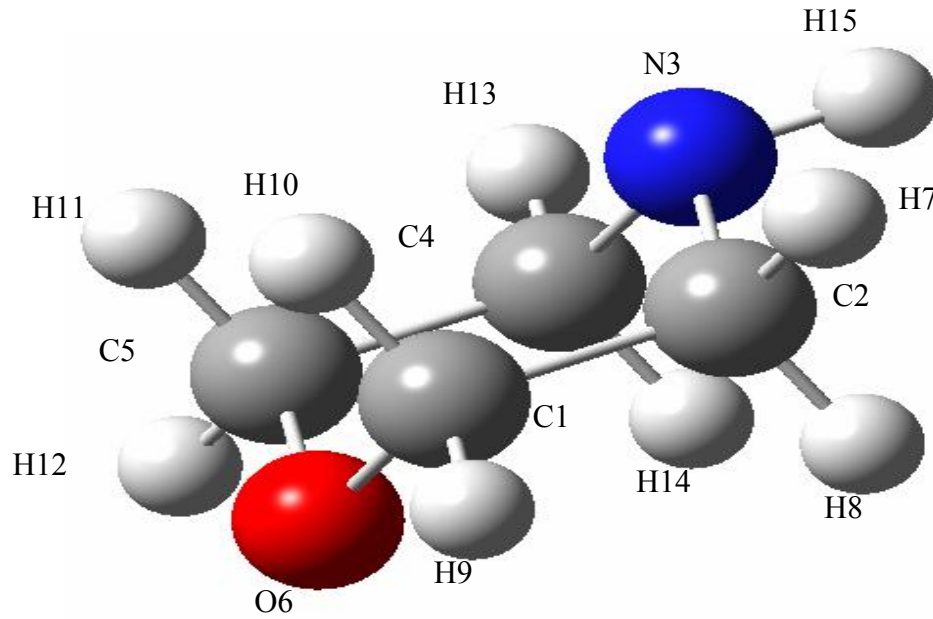
h = grubun derecesi (simetri elemanı sayısı)

n_r = R sınıfındaki simetri elemanı sayısı

$\chi(R)$ = R simetri elemanına ait indirgenebilir temsilin karakteri

$\chi_i(s)$ = i. simetri türündeki R elemanına ait indirgenemez temsilin karakteri'dir.

N tane atomdan oluşan bir molekülde, 3N tane temel titreşim olduğunu, Bu titreşimlerden dönme ve öteleme hareketlerinin molekülün şekline bağlı olarak çıkartıldığını ve molekül doğrusal ise 3N-5, değilse 3N-6 tane temel titreşim sayısı bulunduğunu daha önce belirtmiştik. İndirgeme formülünden bulunan sonuçlarla, moleküle ait temel titreşimlerin toplam sayısı bulunur.



Şekil 4.1 Morpholine molekülünün geometrik yapısı

4.1. Morpholine Molekülünün Temel Titreşimleri ve Simetri Türleri

Morpholine molekülü C_4H_9NO kapalı formülüne sahip 15 atomlu bir moleküldür. Açık formülü Şekil 3.1’de verilmiştir. Temel titreşim modları $3N-6$ ’dan 39 tane temel titreşimi vardır. Bu molekülün simetrisi incelendiğinde E ve σ_h simetri elemanlarına sahip olduğundan C_s nokta grubundadır. Nokta grubu Çizelge 3.1.’de verilmiştir.

$$N(A') = 1/2[3 \cdot 15 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 24 A' \quad (4.2)$$

$$N(A'') = 1/2[3 \cdot 4 \cdot 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 3] = 21 A'' \quad (4.3)$$

Molekülün temel titreşimlerine karşılık gelen simetri türleri $\Gamma_{3N}=24 A' + 21 A''$ şeklinde dağılır. Bu titreşimlerden öteleme ve dönme hareketleri çıkartılırsa molekülün temel titreşim modları bulunur. Dönme ve öteleme hareketleri, C_s nokta grup tablosundan

$$\Gamma_{\text{Dönme}}=A'+2A'' \text{ ve } \Gamma_{\text{Öteleme}}=2A'+A'' \quad (4.4)$$

şeklinde belirlenebilir. Bu durumda Morpholine molekülünün temel titreşimleri,

$$\Gamma_{3N}=\Gamma_{\text{Titreşim}}+\Gamma_{\text{Dönü}}+\Gamma_{\text{Öteleme}} \quad (4.5)$$

ifadesi de kullanılarak,

$$\Gamma_{\text{Titreşim}}=21A'+18A'' \quad (4.6)$$

şeklinde belirlenmiş olur.

Morpholine molekülünün A' simetri türünde 21 tane düzlem içi ve A'' simetri türünde ise 18 düzlem dışı titreşim kipleri $21A'$ (IR, Ra) + $18A''$ (IR, Ra) şeklinde dağılmıştır. Tüm titreşimin modları Çizelge 4.1.'den görüldüğü gibi hem infrared aktif hem de Raman aktiftir. Çizelge 4.2.'de ligand molekülün bağ gerilme ve açılı bükülme titreşimlerinin dağılımı detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. C_s nokta grubuna ait karakter tablosu

C_s	E	σ_h	IR	Raman
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, zx

Çizelge 4.2. Morpholine molekülünün bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri

Titreşim	E	σ_h	İşaretleme
$\Gamma(\text{C-H})$	8	0	$4a' + 4a''$
$\Gamma(\text{C-C})$	2	0	$1a' + 1a''$
$\Gamma(\text{C-N})$	2	0	$a' + a''$
$\Gamma(\text{N-H})$	1	1	a'
$\Gamma(\text{C-C-H})$	16	0	$8a' + 8a''$
$\Gamma(\text{C-C-C})$	4	0	$2a' + 2a''$
$\Gamma(\text{H-C-H})$	4	0	$2a' + 2a''$
$\Gamma(\text{C-N-H})$	2	0	$a' + a''$
$\Gamma(\text{C-N-C})$	1	1	a'
$\Gamma(\text{C-O})$	2	0	$a' + a''$
$\Gamma(\text{C-O-H})$	4	0	$2a' + 2a''$

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Morpholine Molekülü

Morpholine molekülü, kapalı formülü C_4H_9NO ve endüstriyel önemi olan basit heterocyclic kimyasal bir bileşiktir. Morpholine yaygın olarak fosil yakıtları ve nükleer güç santrallerinin buhar sistemlerinde kullanılır. Morpholine gibi birçok organik bileşikler benzer olarak, organik kimyasal sentezler için katalizör olarak kullanılır. Örneğin, antibiyotik ve anti kanserojen ilaçların farmakolojik hazırlığında kullanılır [45].

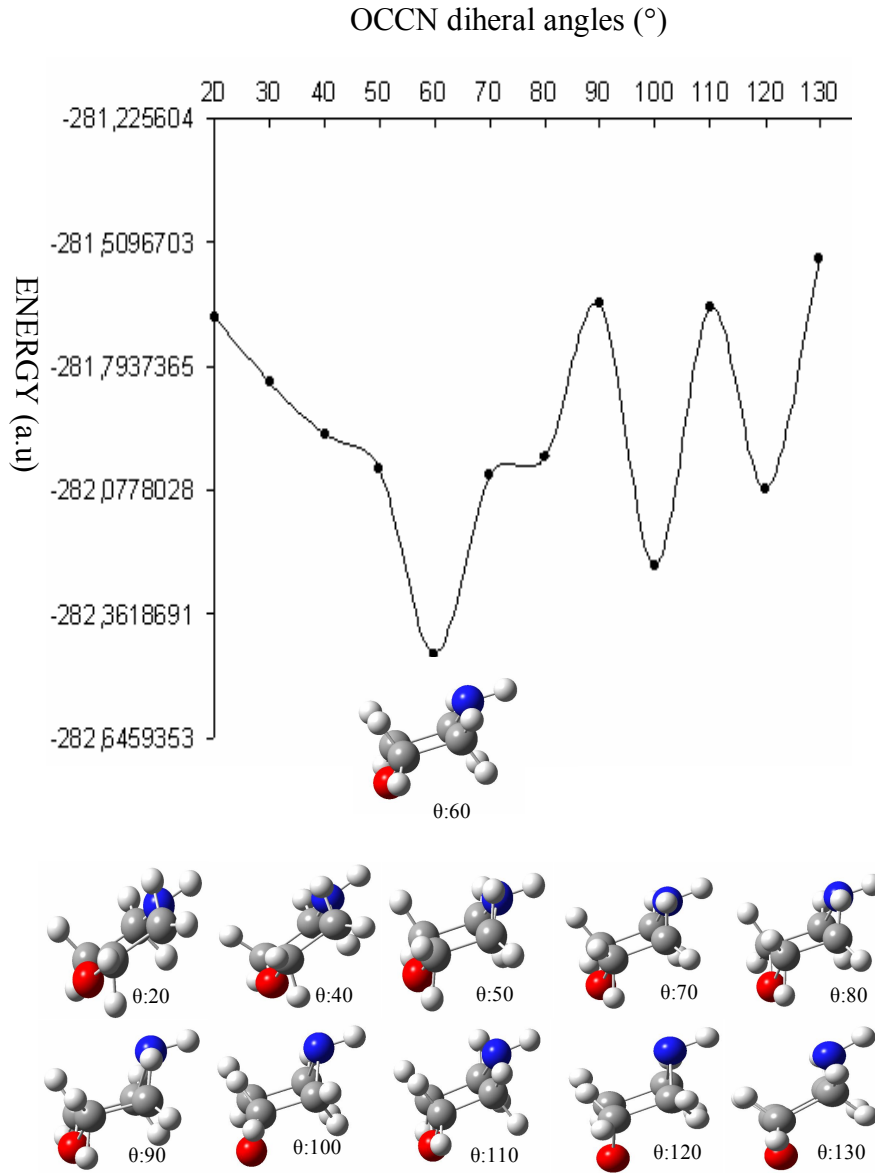
Morpholine çok yönlü olarak birçok alanda kullanılan önemli bir moleküldür. Morpholine boyalar, balmumu ve çam sakızı gibi maddelerin çözülmesinde, çözücü olarak kullanılır. Özellikle Morpholinenin alkyl türevleri poliüretan köpüklerin üretiminde katalizör olarak kullanılır. Son zamanlarda, morpholin molekülünün uygulamaları boya, bölgesel anestezi ve morpholine molekülünün türevlerinin de biyosensörlerin ara maddesi olarak kullanılması yaygın bir araştırma olmaktadır. Morpholine antioksidanlar için çözücü, değişik farmakolojik ve pestisidlerin üretiminde de kullanılır. Morpholine ve onun türevleri metaller ve onların birçok alaşımlarında korozyonu yavaşlatıcı olarak kullanılır. Bu alanda hem deneysel hemde teorik metodlar heterocyclic bileşiklerin yapısal kararlılıkların incelenmesi yıllardan beri ilgi çekmektedir [46, 47].

Morpholine ve onun türevlerinin moleküler yapısı ve titreşim spektrumu birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmaların en kapsamlı olanları; Morpholine molekülünün ve onun türevlerinin ilk kez detaylı işaretlemesi Vedal ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada morpholine ve türevlerinin axial ve equatorial konformasyondaki normal titreşimlerin deneysel olarak Morpholine molekülünün ve N-deuterated türevinin spektrumu sıvı olarak kaydedilmiştir. Morpholine infrared spektrumu gaz, sıvı, amorf ve kristal olarak 200-4000 cm^{-1}

aralığında kaydedilmiştir [48]. Morpholine ve türevlerinin mikrodalga spektrumu ilk defa Sloan ve Kewly tarafından ölçülmüştür [49].

5.1.1. Morpholine molekülünün geometrik parametreleri

Çalışmamızda, Morpholinenin geometrik yapısı literatürden alınmıştır. Morpholinenin başlangıç geometrisi çizilerek OCCN dihedral açısı için torsiyon potansiyel fonksiyonu hesaplandı. Bu hesaplamada her 10 derecelik artışlar ile moleküler geometrik optimizasyonu yapıldı. Bu şekilde morpholine molekülünün OCCN dihedral açısıya bağlı olarak enerji profili tanımlandı. Sonuç olarak en kararlı konformasyon Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Morpholine molekülünün OCCN dihedral açığa bağlı enerji profili

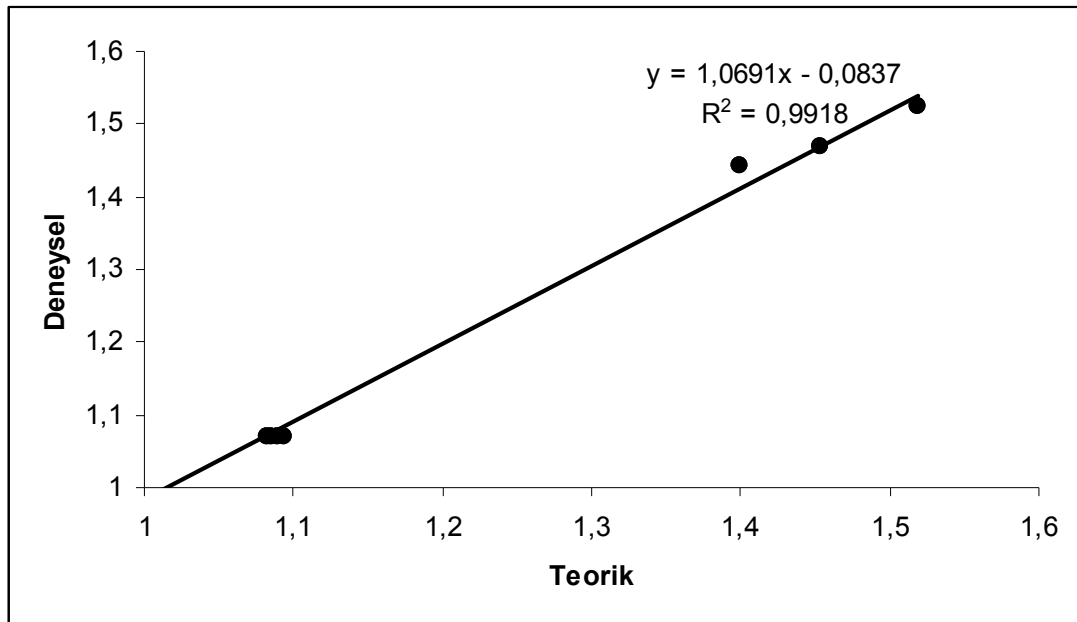
Gundersen ve arkadaşları morpholine molekülünün geometrik parametrelerini deneysel olarak hesaplamışlardır. Elektron kırınım yöntemi kullanılarak morpholine molekülünün gaz fazındaki geometrik parametreleri verilmiştir [50]. Bu çalışmada, Morpholine molekülünün teorik olarak 6-31 G(d) baz setinde, HF, BLYP ve B3LYP yöntemleriyle hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar ile gaz fazındaki geometrik parametreler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Morpholine molekülünün hesaplanan geometrik parametreleri

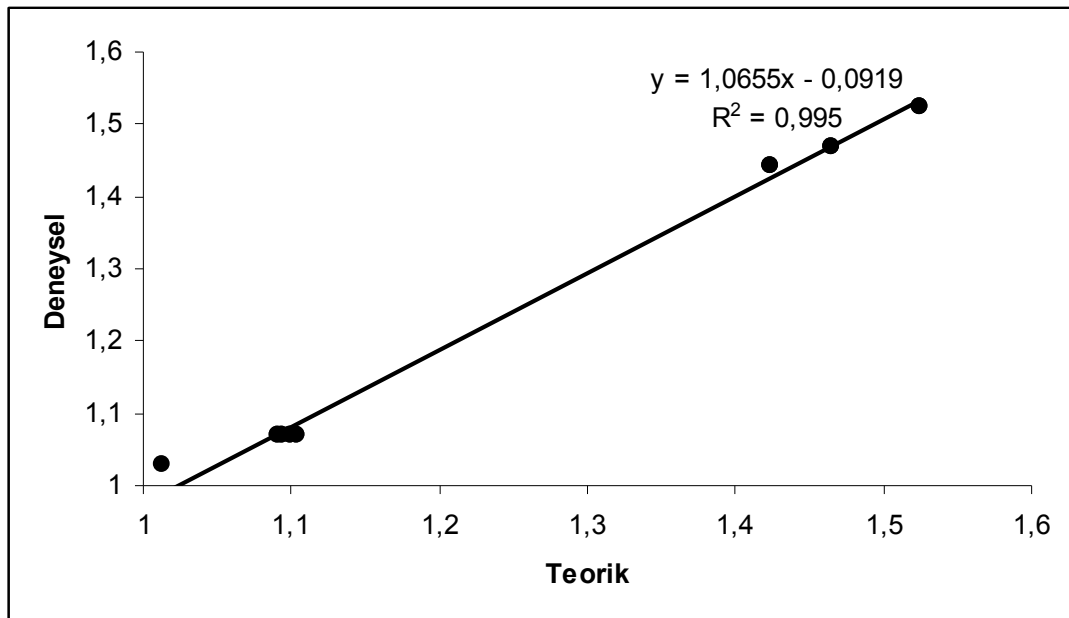
	EQUATORIAL			AXIAL				
Bağ uzunluğu (Å)	HF	B3LYP	BLYP	HF	B3LYP	BLYP	Micro- dalga	X-Ray [51]
C ₁ -C ₂	1,519	1,525	1,537	1,522	1,531	1,542	1,524	1,516
C ₁ -H ₇	1,094	1,104	1,112	1,086	1,097	1,102	1,070	0,980
C ₁ -H ₈	1,085	1,094	1,101	1,085	1,096	1,101	1,070	0,980
C ₁ -N ₁₅	1,453	1,465	1,479	1,456	1,469	1,484	1,470	1,466
C ₂ -H ₅	1,089	1,100	1,107	1,090	1,105	1,110	1,070	0,980
C ₂ -H ₆	1,082	1,091	1,098	1,083	1,095	1,099	1,070	0,980
C ₂ -O ₁₄	1,400	1,424	1,443	1,401	1,423	1,443	1,442	1,432
C ₃ -C ₄	1,519	1,525	1,537	1,522	1,531	1,542	1,524	1,510
C ₃ -H ₉	1,089	1,100	1,107	1,090	1,105	1,110	1,070	0,980
C ₃ -H ₁₀	1,082	1,091	1,098	1,083	1,095	1,099	1,070	0,980
C ₃ -O ₁₄	1,400	1,424	1,443	1,401	1,423	1,443	1,442	1,424
C ₄ -H ₁₁	1,085	1,094	1,101	1,085	1,096	1,101	1,070	0,980
C ₄ -H ₁₂	1,094	1,104	1,112	1,086	1,097	1,102	1,070	0,980
C ₄ -N ₁₅	1,453	1,465	1,479	1,456	1,469	1,484	1,470	1,468
H ₁₃ -N ₁₅	0,998	1,013	1,022	1,001	1,021	1,026	1,029	0,890
Bağ Açısı (°)								
C ₂ -C ₁ -H ₇	108,7	108,4	108,4	108,9	108,8	108,8		109,6
C ₂ -C ₁ -H ₈	109,6	109,6	109,7	110,4	110,6	110,5		109,6
C ₂ -C ₁ -N ₁₅	108,6	108,4	108,3	112,3	112,8	113,0	107,8	108,6
H ₇ -C ₁ -H ₈	108,0	108,1	108,1	107,4	107,5	107,6	109,4	109,4
H ₇ -C ₁ -N ₁₅	112,4	112,8	112,9	108,1	107,7	107,7		109,6
H ₈ -C ₁ -N ₁₅	109,3	109,2	109,0	109,3	109,0	108,8		109,6
C ₁ -C ₂ -H ₅	109,4	109,3	109,3	110,0	109,7	109,8		109,0
C ₁ -C ₂ -H ₆	110,9	111,1	111,1	111,3	111,6	111,7		109,0
C ₁ -C ₂ -O ₁₄	110,8	111,0	111,1	110,7	111,0	111,0	110,8	111,3
H ₅ -C ₂ -H ₆	108,6	108,9	109,1	108,0	108,1	108,4	109,4	109,4
H ₅ -C ₂ -O ₁₄	109,9	109,9	109,9	109,7	109,8	109,7		108,9
H ₆ -C ₂ -O ₁₄	106,8	106,3	105,9	106,8	106,2	105,8		108,9
C ₄ -C ₃ -H ₉	109,4	109,3	109,3	110,0	109,7	109,8		108,9

Çizelge 5.1. (Devam) Morpholine molekülünün hesaplanan geometrik parametreleri

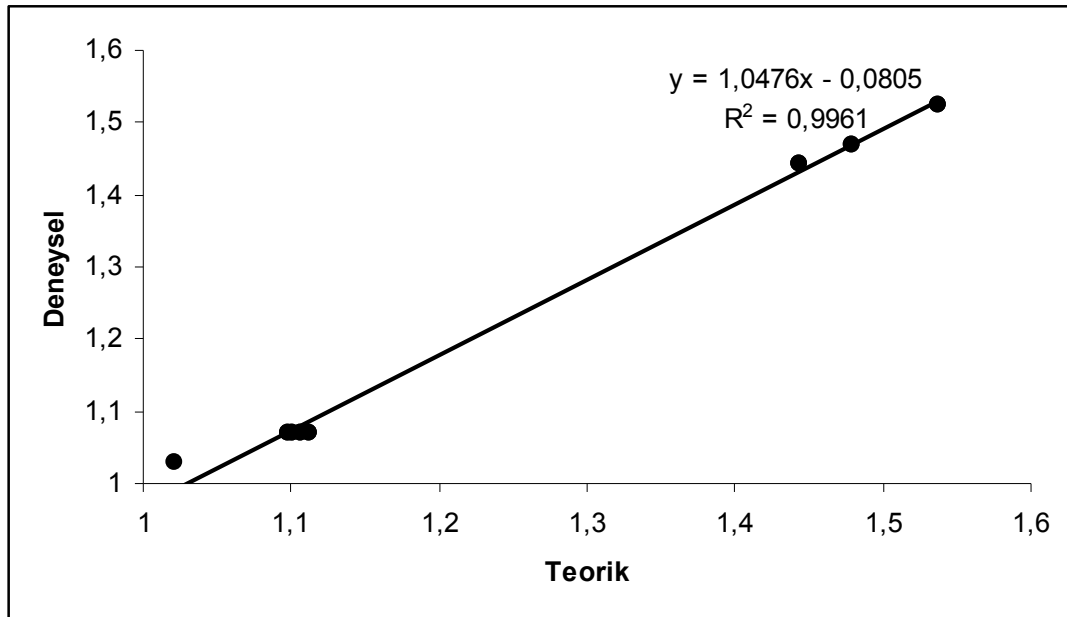
C ₄ -C ₃ -H ₁₀	110,9	111,1	111,1	111,3	111,6	111,7		108,9
C ₄ -C ₃ -O ₁₄	110,8	111,0	111,1	110,7	111,0	111,0	110,8	111,4
H ₉ -C ₃ -H ₁₀	108,6	108,9	109,1	108,0	108,1	108,4	109,4	109,4
H ₉ -C ₃ -O ₁₄	109,9	109,9	109,9	109,7	109,8	109,7		108,9
H ₁₀ -C ₃ -O ₁₄	106,8	106,3	105,9	106,8	106,2	105,8		108,9
C ₃ -C ₄ -H ₁₁	109,6	109,6	109,7	110,4	110,6	110,5		109,7
C ₃ -C ₄ -H ₁₂	108,7	108,4	108,4	108,9	108,8	108,8		109,7
C ₃ -C ₄ -N ₁₅	108,6	108,4	108,3	112,3	112,8	113,0	107,8	108,4
H ₁₁ -C ₄ -H ₁₂	108,0	108,1	108,1	107,4	107,5	107,6	109,4	109,4
H ₁₁ -C ₄ -N ₁₅	109,3	109,2	109,0	109,3	109,0	108,8		109,7
H ₁₂ -C ₄ -N ₁₅	112,4	112,8	112,9	108,1	107,7	107,7		109,7
C ₂ -O ₁₄ -C ₃	112,7	111,3	110,9	113,0	110,5	111,3	108,9	110,3
C ₁ -N ₁₅ -C ₄	111,3	110,9	110,7	111,1	108,6	110,7	110,0	109,2
C ₁ -N ₁₅ -H ₁₃	110,5	110,3	109,9	109,5	108,6	108,5	108,5	108,1
C ₄ -N ₁₅ -H ₁₃	110,5	110,3	109,9	109,5	111,6	108,5	108,5	110,7



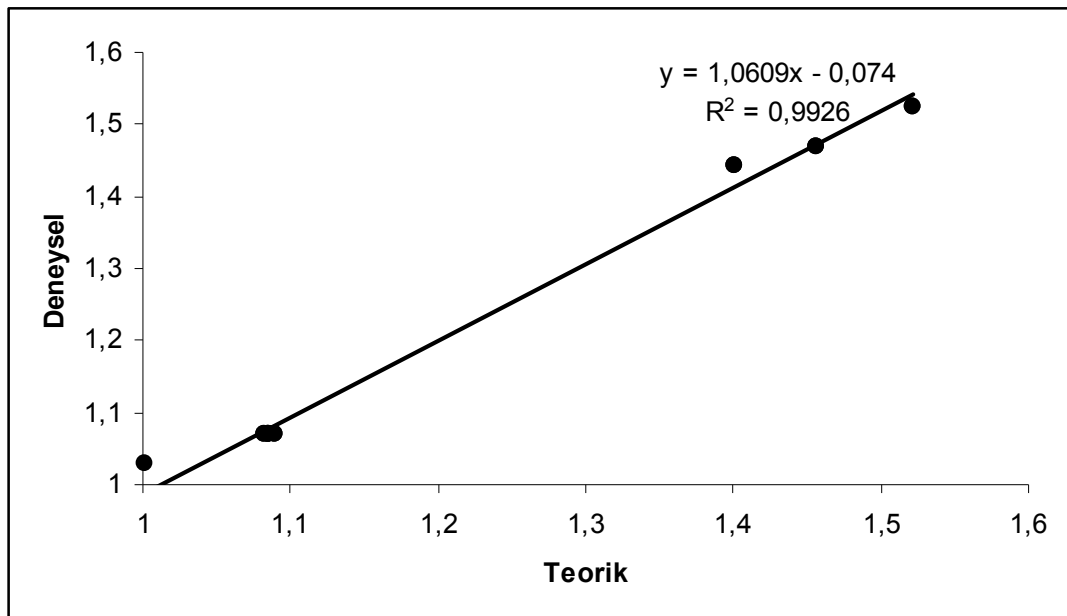
Şekil 5.2. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



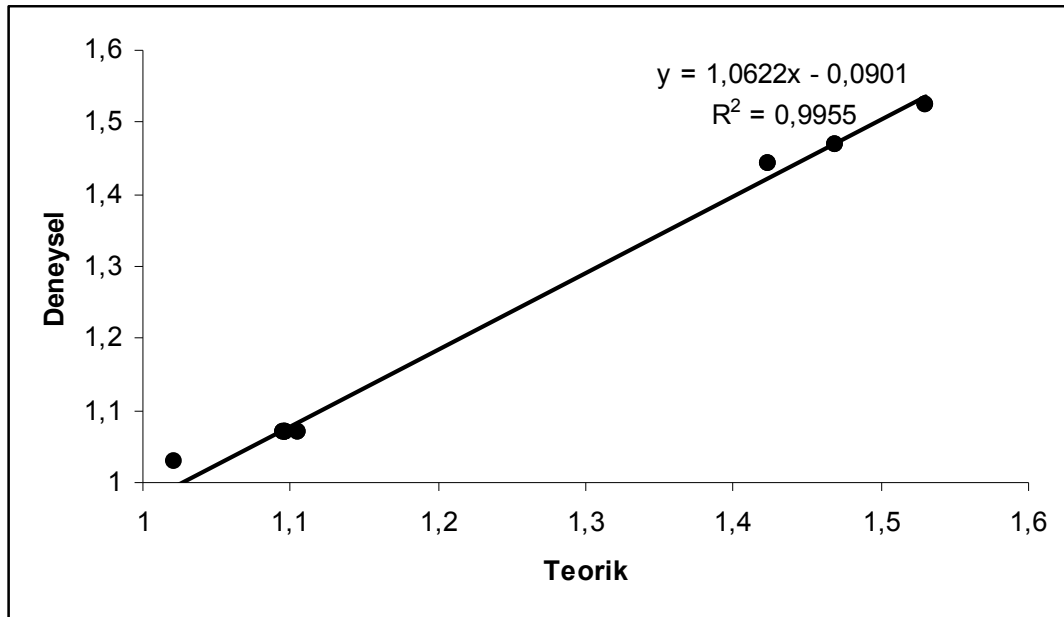
Şekil 5.3. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



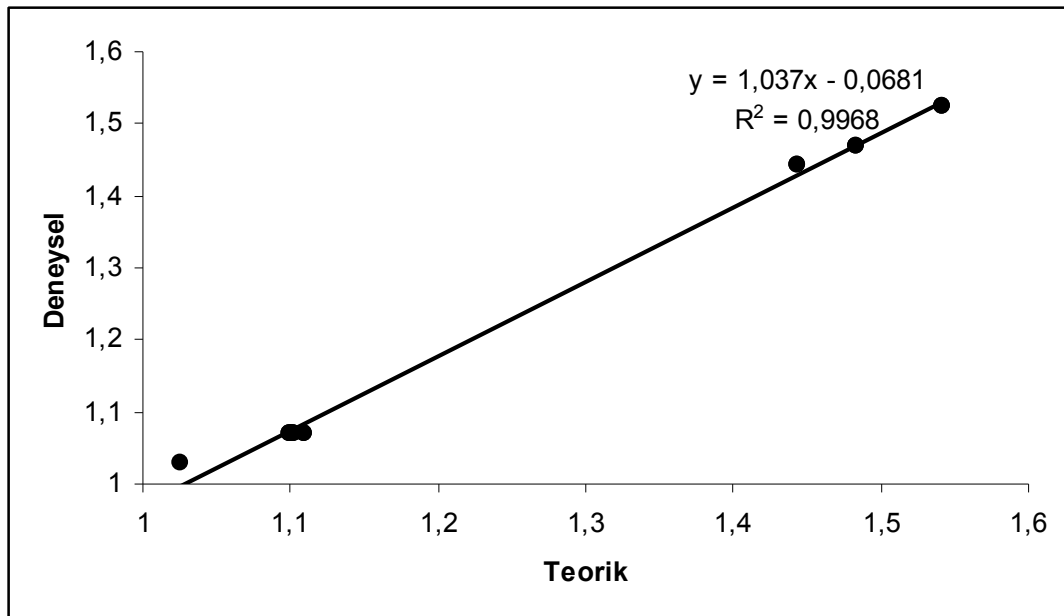
Şekil 5.4. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



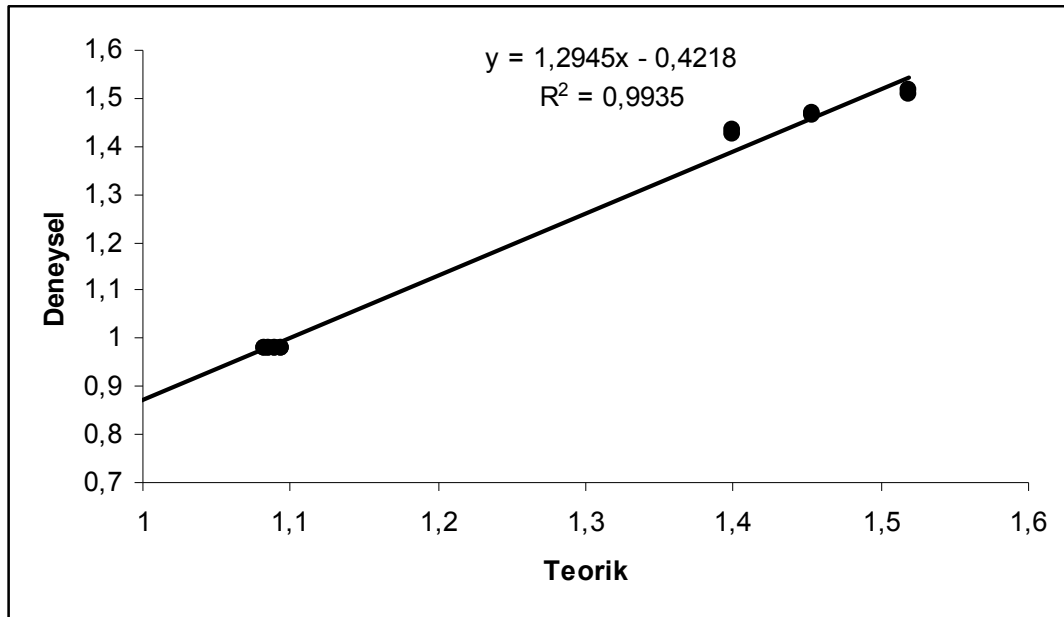
Şekil 5.5. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



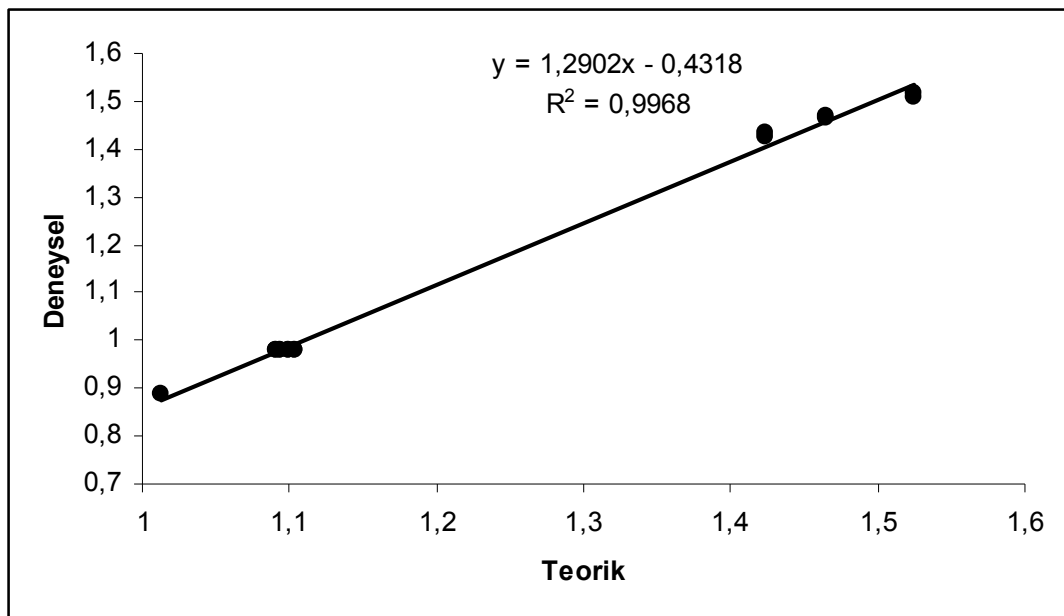
Şekil 5.6. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



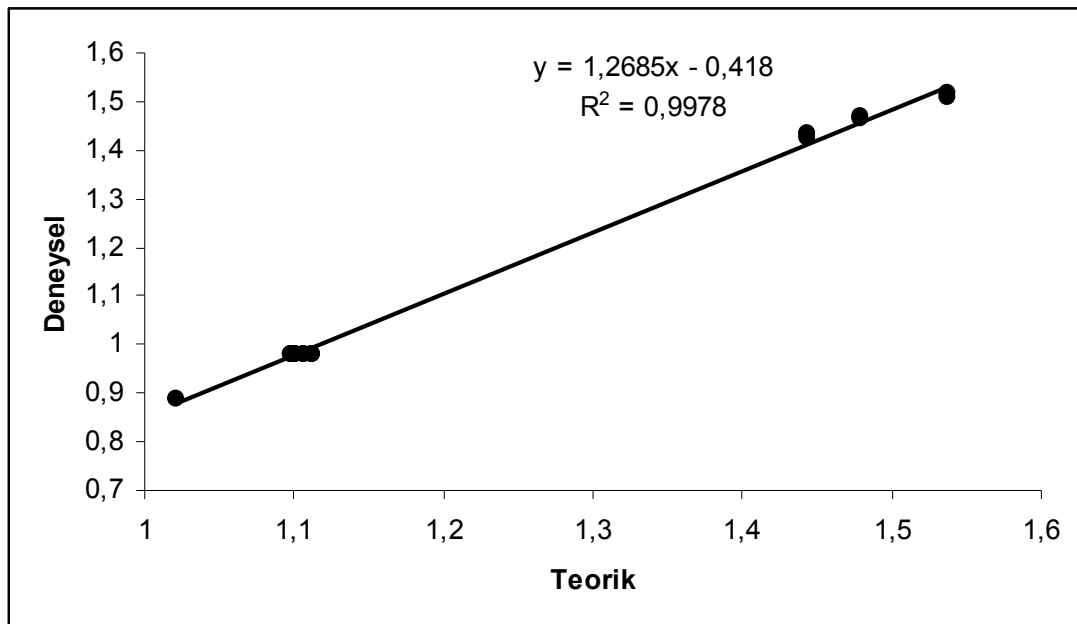
Şekil 5.7. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (Mikrodalga) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



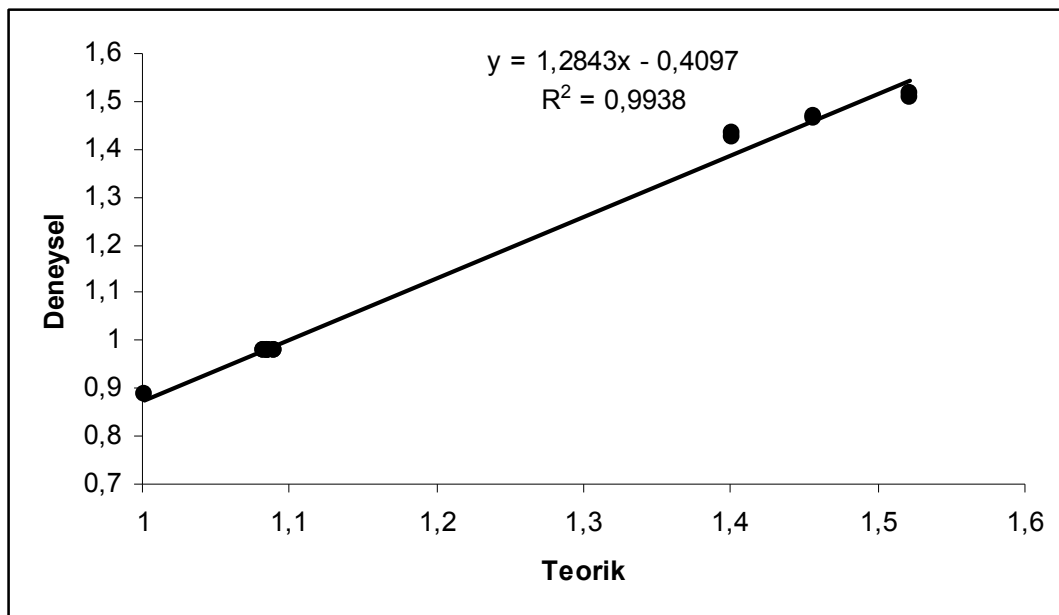
Şekil 5.8. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



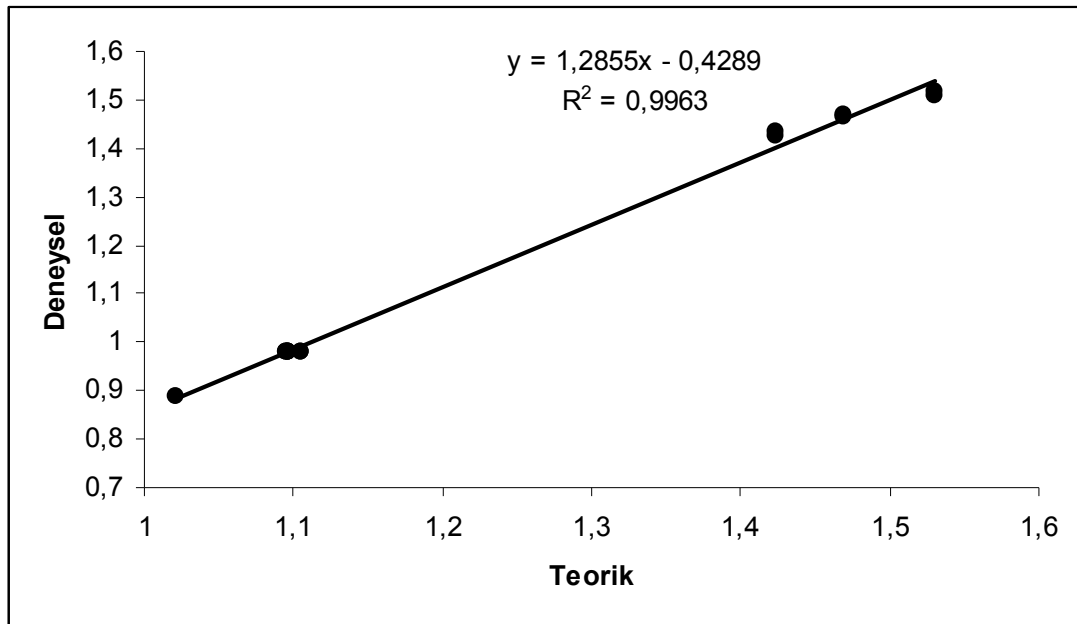
Şekil 5.9. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



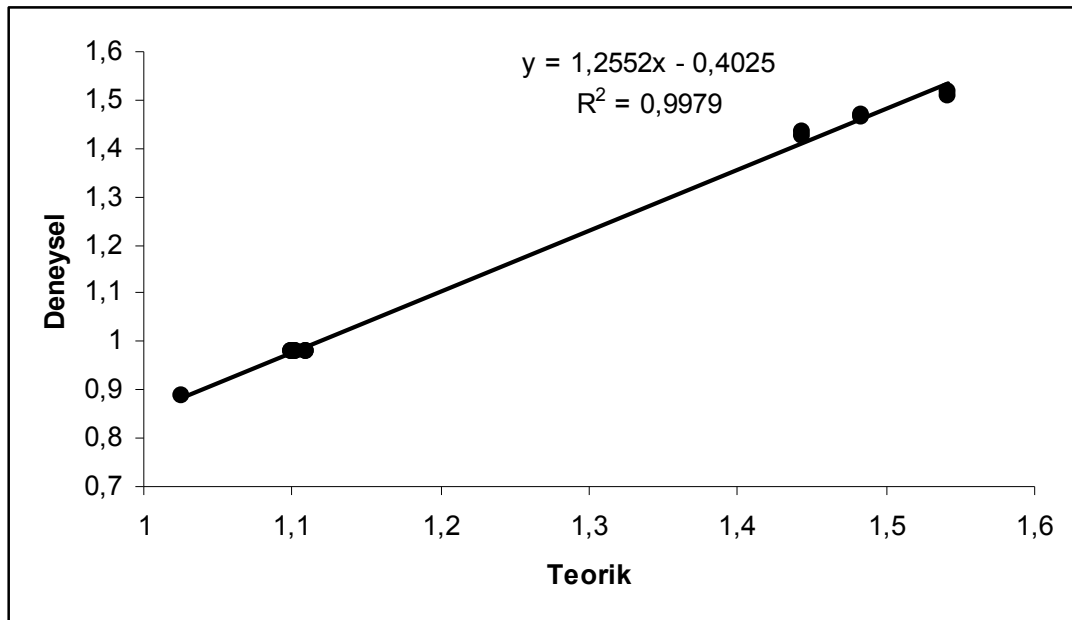
Şekil 5.10. Morpholine (Equatorial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.11. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (HF/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.12. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.13. Morpholine (Axial) molekülünün deneysel (X-Ray) ve teorik (BLYP/6-31G(d))olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri

5.1.2. Morpholine molekülünün teorik hesaplama sonuçları

Bu çalışmada, Morpholine molekülünün literatürdeki temel çalışmaları dikkatle incelenerek en olası şekli Gauss-view yardımıyla çizildi. Çizilen bu yapının geometrik parametreleri Gaussian 2003 paket programına otomatik olarak giriş verileri olarak verildi. Bu yapının en kararlı yapısını hesaplamak için 6-31 G(d) baz setinde, HF, BLYP ve B3LYP yöntemleri kullanılarak minimum enerji durumu hesaplandı. Bu hesaplanan optimize konfigürasyonun titreşimleri deneysel değerlere uydurmak için frekansları ölçekleme faktörleri ile çarpılarak düzeldi. Morpholine molekülünün optimize edilmiş en kararlı geometrik yapısı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Morpholine NH’nin equatorial pozisyonda sandalye konformasyonunda deneysel veriler ile daha uyumludur [49, 50]. Bu hesaplamalar sonucunda, morpholine’nin NH’nin equatorail pozisyonda sandalye konformasyonda en kararlı yapıda olduğu tespit edilmiştir. Atomların numaralandırılması Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Morpholinede NH grubundaki H atomu yerine Detoron atomu bağlanarak (D-morpholine) şeklinde yeniden optimize edildi. Optimize edilen yapıların dipol moment ve enerjileri Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Morpholine ve D-Morpholinenin seçilmiş moleküler yapı parametreleri

Parameters	Methods	Morpholine	D-Morpholine
Enerji (a.u.)	B3LYP	-287,793415256	-287,793452116
	BLYP	-287,660249165	-287,660293333
	HF	-285,997718308	-285,997718177
Dipole Moment (Debye)	B3LYP	1,5720	1,5985
	BLYP	1,5283	1,5558
	HF	1,6127	1,6119
Sıfır- nokta düzeltmesi (Hartree/Parçacık)	B3LYP	0,135916	0,132495
	BLYP	0,131451	0,128152
	HF	0,146289	0,142488
Elektronik ve sıfır nokta enerjisinin toplamı	B3LYP	-287,528798	-287,660957
	BLYP	-287,657500	-287,532142
	HF	-285,851429	-285,855230
Elektronik ve termal entalpinin toplamı	B3LYP	-287,651268	-287,654621
	BLYP	-287,522415	-287,525656
	HF	-285,845504	-285,849188
Elektronik ve termal serbest enerjinin toplamı	B3LYP	-287,685941	-287,689491
	BLYP	-287,557343	-287,560774
	HF	-285,879689	-285,883602

Morpholine molekülünün Deneysel olarak C-N-C (110,7°) bağ açısı C-C-C (109,6°) ve N-C-C (110,5°) bağ açılarından büyüktür. B3LYP / 6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N-C (112,070°) bağ açısı, C-C-C (110,629°) ve N-C-C (109,591°) bağ açılarından büyük hesaplanmıştır. Aynı durum B3LYP / 6-31 G(d) ve HF / 6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak, C-N-C bağ açıları C-C-C ya da N-C-C bağ açılarından çok az küçük olabilir.

Deneysel olarak C-N ($1,469 \text{ Å}^\circ$) bağ uzunluğu C-C ($1,530 \text{ Å}^\circ$) bağ uzunluğundan daha kısadır. B3LYP / 6-31 G(d) hesaplama metodunda C-N ($1,464 \text{ Å}^\circ$) bağ uzunluğu C-C ($1,532 \text{ Å}^\circ$) bağ uzunluğundan daha kısa hesaplanmıştır. Aynı durum B3LYP / 6-31 G(d) ve HF / 6-31 G(d) hesaplama metotları için de geçerlidir. Genel olarak C-N bağ uzunluğu C-C bağ uzunluğundan çok küçük olabilir. Morpholine molekülü için HF metodu 6-31 / G(d) baz setinde N-C bağ uzunluğu deneysel değerlerde daha kısadır. N-C deneysel bağ uzunluğu $1,469 \text{ Å}^\circ$ iken hesaplanan bağ uzunluğu $1,453 \text{ Å}^\circ$ olarak belirlenmiştir. HF / 6-31 G(d) metodu bazı bağ uzunlukları hesaplamada iyi sonuçlar veremeye bilir. Bu durum, inceleme moleküle, teoriye ve baz setine bağlı olarak değişmektedir. Benzer durum Phtalazine ve 1,2 Bis(4-pyrdiy) ethane molekülü için de geçerlidir. Deneysel değerler ile hesaplanan değerler arasındaki en büyük fark HF medodunda ortaya çıkmıştır. Bu fark yaklaşık olarak $0,016 \text{ Å}^\circ$ civarındadır.

5.1.3. Morpholine molekülünün titreşim frekansları

Çizelgedeki deneysel değerler ile hesaplanan geometrik parametre değerlerinin her ikisi de gaz fazı için verilmiştir. B3LYP, BLYP ve HF metotları ile hesaplanmış teorik değerler ile deneysel değerler karşılaştırıldı. Morpholine molekülünün bağ uzunlukları için teorik değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması sonucunda çizilen korelasyon grafikleri Şekil 5.2-13 aralığında verilmiştir. Aynı işlem harmonik ve anharmonik frekans değerleri için yapılmış ve korelasyon grafikleri Şekil 5.14-24 aralığında verilmiştir.

Morpholine molekülü 15 atomludur. Molekül Cs simetri grubuna sahiptir. 39 temel titreşim türlerinin dağılımı $21A' + 18A''$ olarak verilir. Ölçeklenen titreşim frekansları, infrared intensiteleri, normal modların potansiyel enerji dağılımları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Morpholin molekülüne ait infrared ve Raman deneysel spektrumları Şekil 4.2 ve 4.3 gibi tarafımızdan kaydedilmiştir. HF, B3LYP ve BLYP hesaplama yöntemleri kullanarak yaptığımız teorik hesaplamalar, bizim ve Vedat tarafından yapılmış deneysel çalışmalarla bire bir karşılaştırılmıştır.

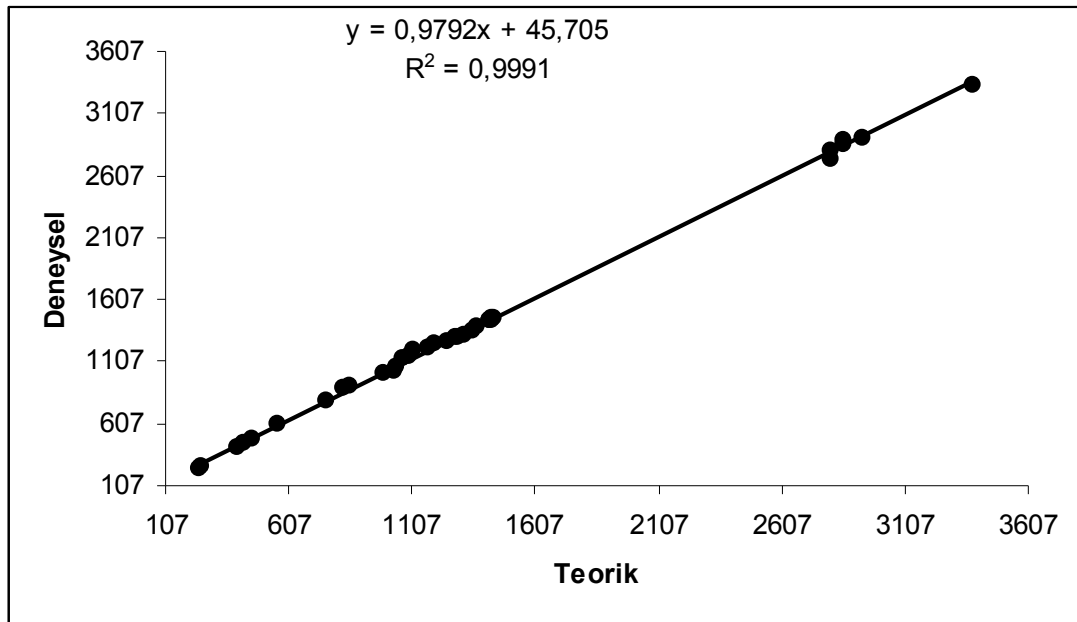
Morpholine halkası bir sandelye şekline sahip olup N-H grubu equatorial pozisyonda en kararlı olarak bulunur. Bu sandelye şekli diğer birçok molekülünde (Piperidine ve 4-metlylpiperidine) benzer şekilde gözlenir [21]. Bu yapıların sandelye şeklinin kararlı yapılarının N—hidrojen equatorial pozisyonda bulunmaktadır [20]. Morpholin molekülünün NH gerilmeleri piperidine molekülünün NH gerilmeleri ile karşılaştırıldı. Piperidine ait NH gerilme titreşimleri deneysel olarak 3364 ve 3359 cm^{-1} gözlemlendi [5]. Bu moleküllerin teorik NH gerilmeleri 3367 cm^{-1} (piperidine) [21], 3371 cm^{-1} (morpholine) (yöntem B3LYP) hesaplandı. Hesaplanan bu titreşimler deneysel olarak 3359 cm^{-1} (morpholine) ve D-morpholine için 2465 cm^{-1} , gözlenmektedir. Bu çalışmada NH gerilmeleri bu titreşimler 3371 ve 2467 cm^{-1} olarak gözlemlendi. N-D gerilmesi B3LYP hesaplaması,

NH'nin infrared yoğunluğu $1,14\text{ km/mol}$ olarak hesaplanmışken, ND için bu değer $0,17\text{ km/mole}$ olarak B3LYP hesaplama metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

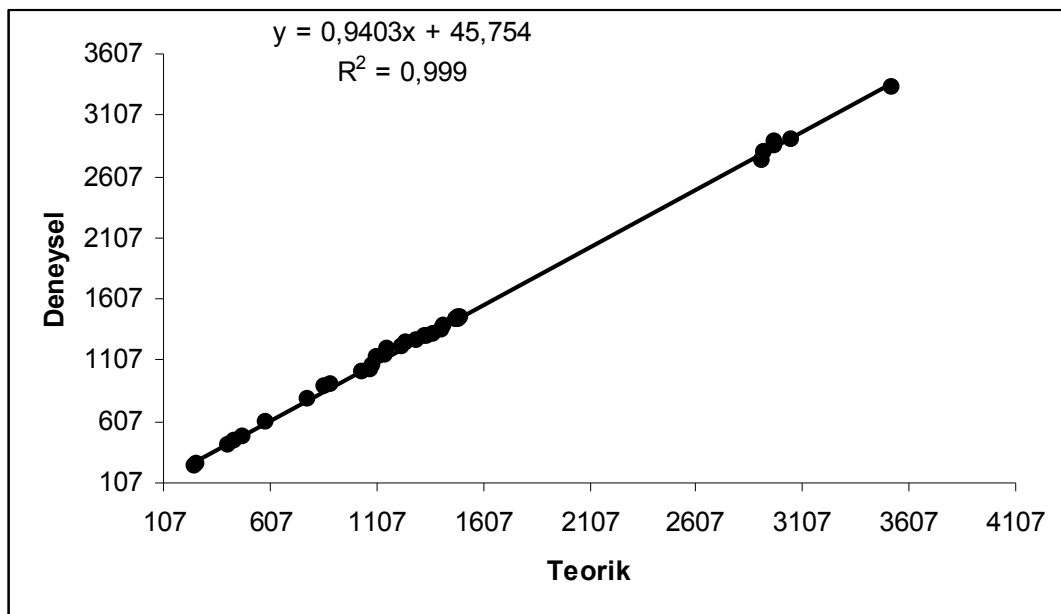
$\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$ oranı hidrojen bağ kuvvetinin tanımlanmasında kullanılan önemli bir parametredir. Bu parameter genel olarak $1,36$ olarak belirlenmiştir.

CH ve CH_2 ve gerilme titreşimleri deneysel olarak $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (morpholine) ve $2830\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (D-morpholine) olarak B3LYP hesaplama metodu ile hesaplanmıştır.

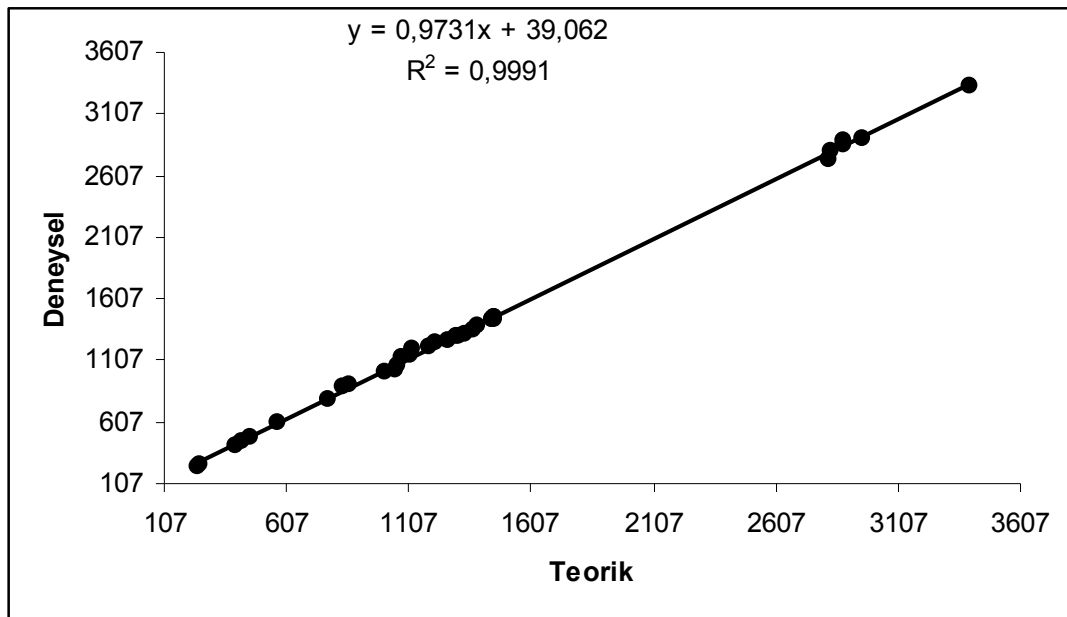
Morpholine'nin halka gerilme titreşimleri (CC-CN-OC) $868, 893, 1008, 1092$ ve 1124 cm^{-1} B3LYP hesaplama metodu ile belirlenmiştir. Bu titreşimler D-morpholine için $871, 965, 1001, 1107$ ve 1172 cm^{-1} olarak B3LYP hesaplama metodu belirlenmiştir. Bu pikler deneysel olarak $880\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenmiştir.



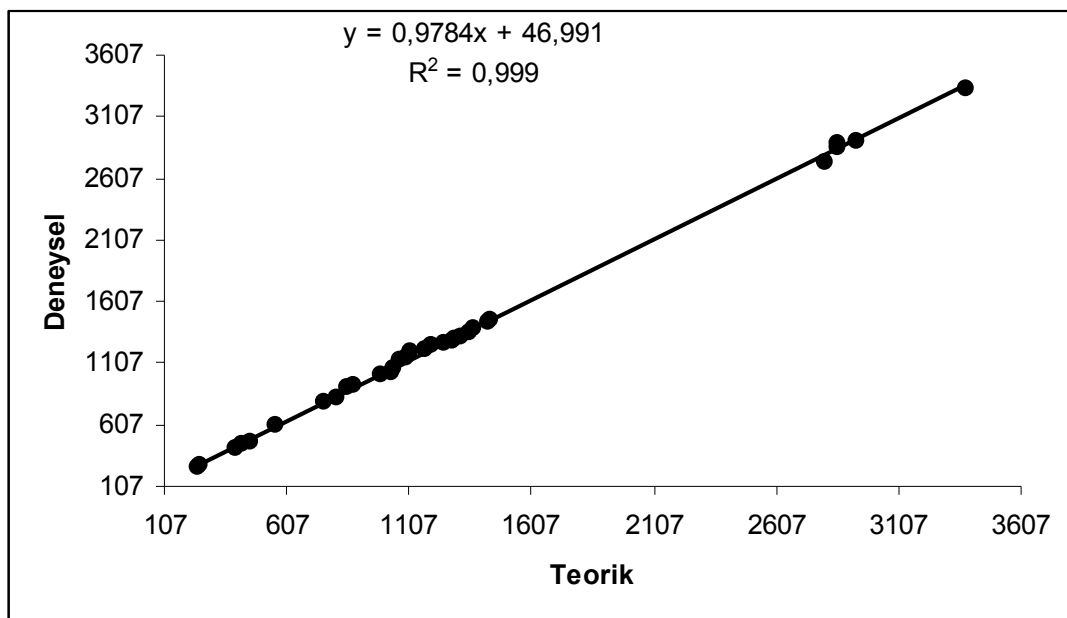
Şekil 5.14. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



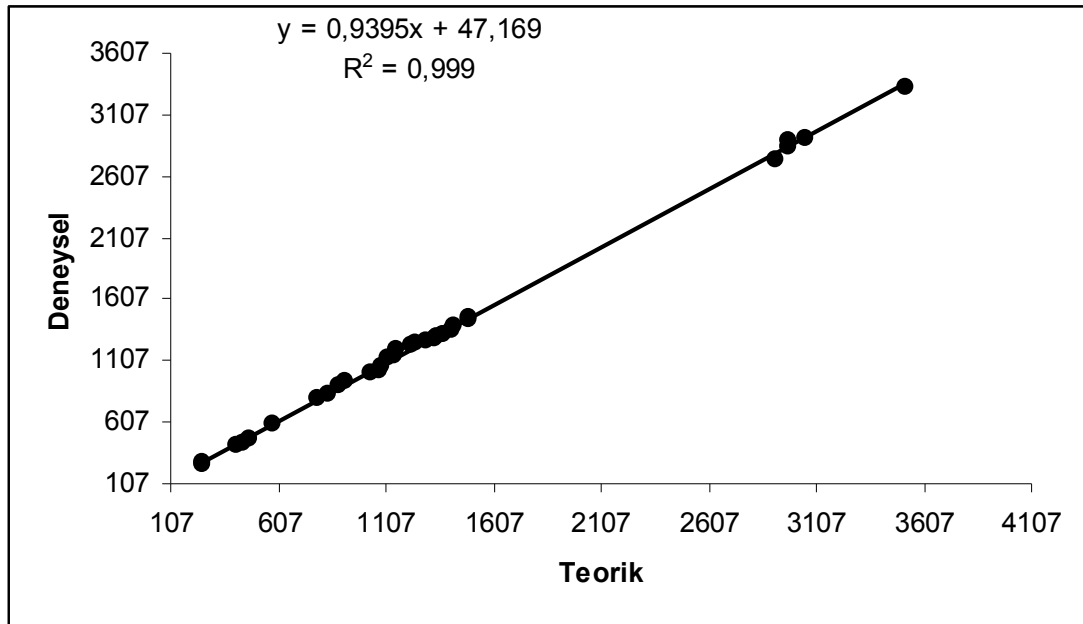
Şekil 5.15. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



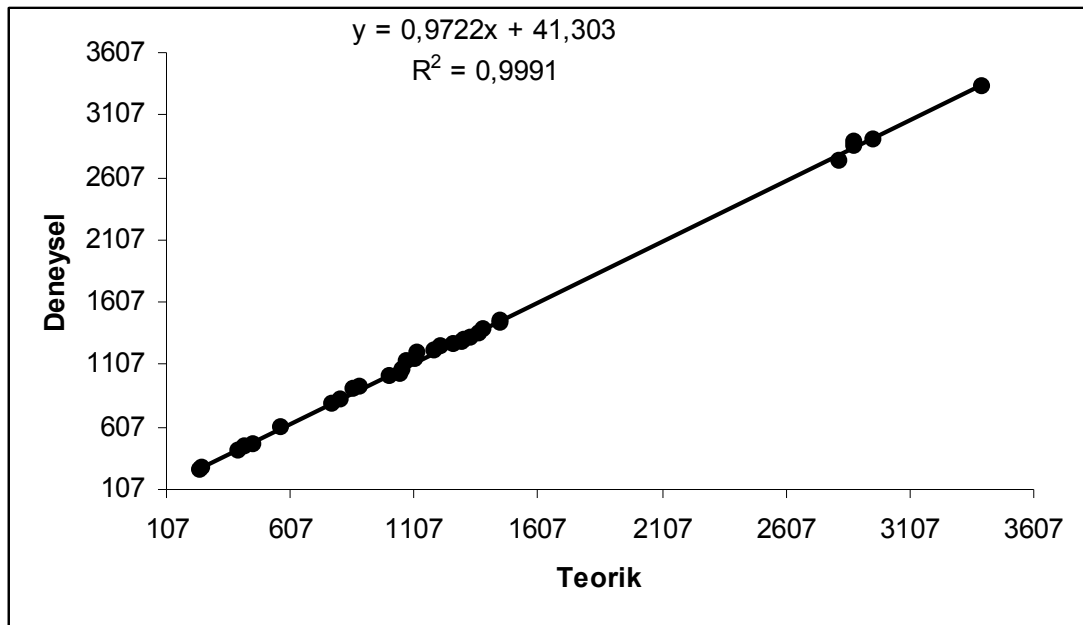
Şekil 5.16. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



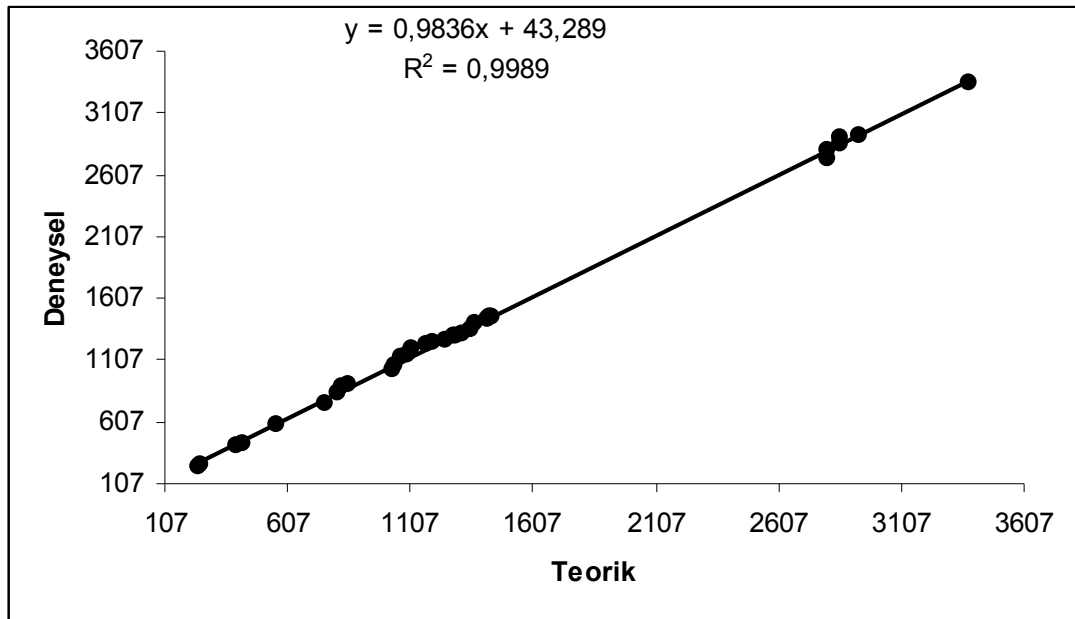
Şekil 5.17. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



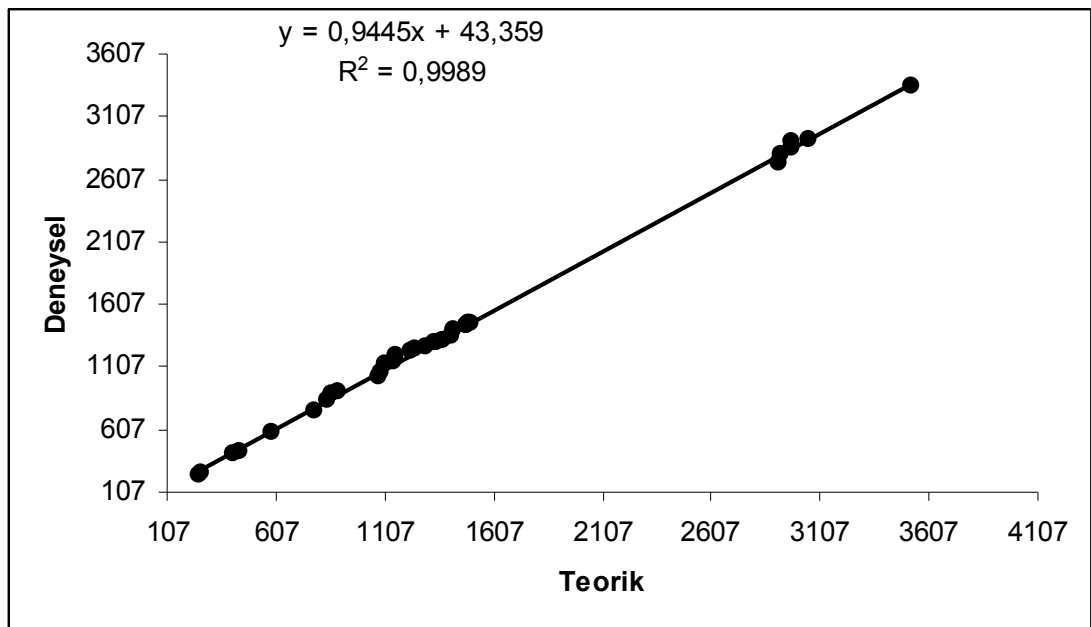
Şekil 5.18. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



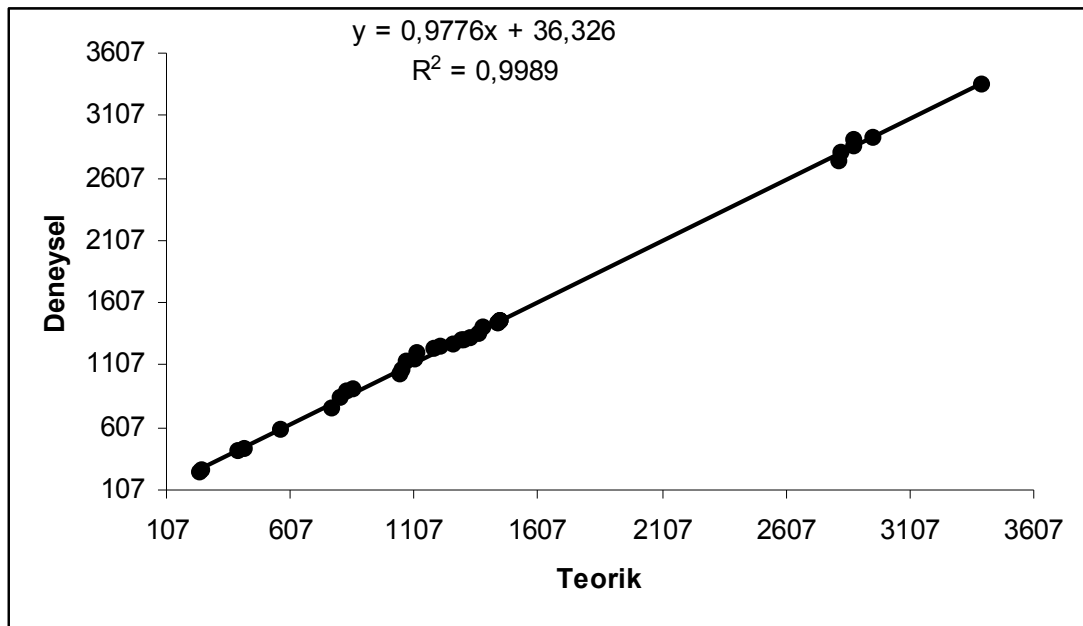
Şekil 5.19. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı NH-Raman) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



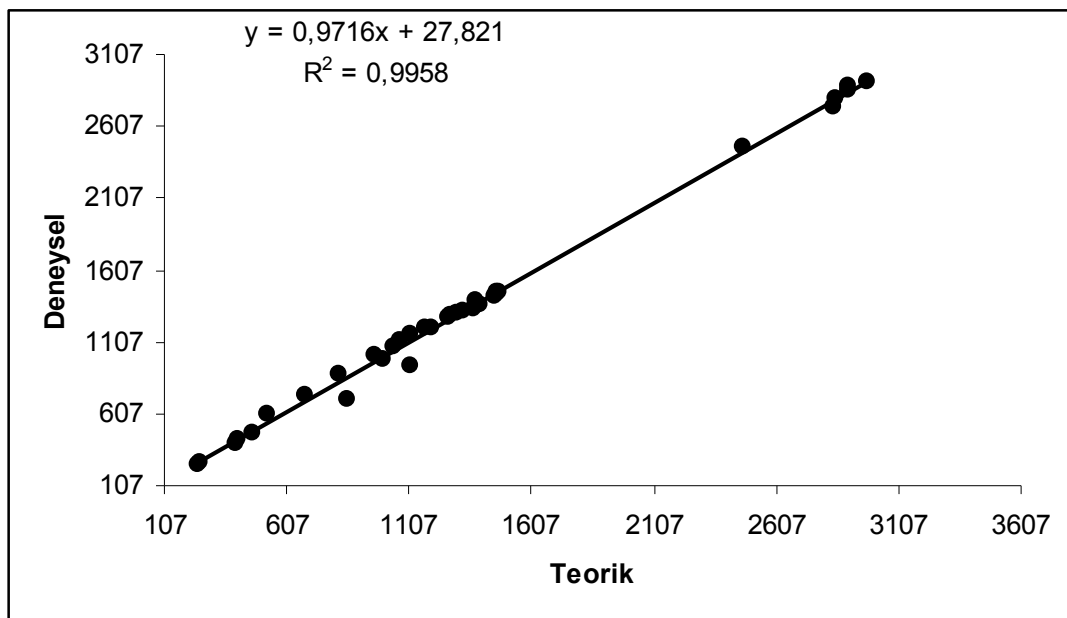
Şekil 5.20. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



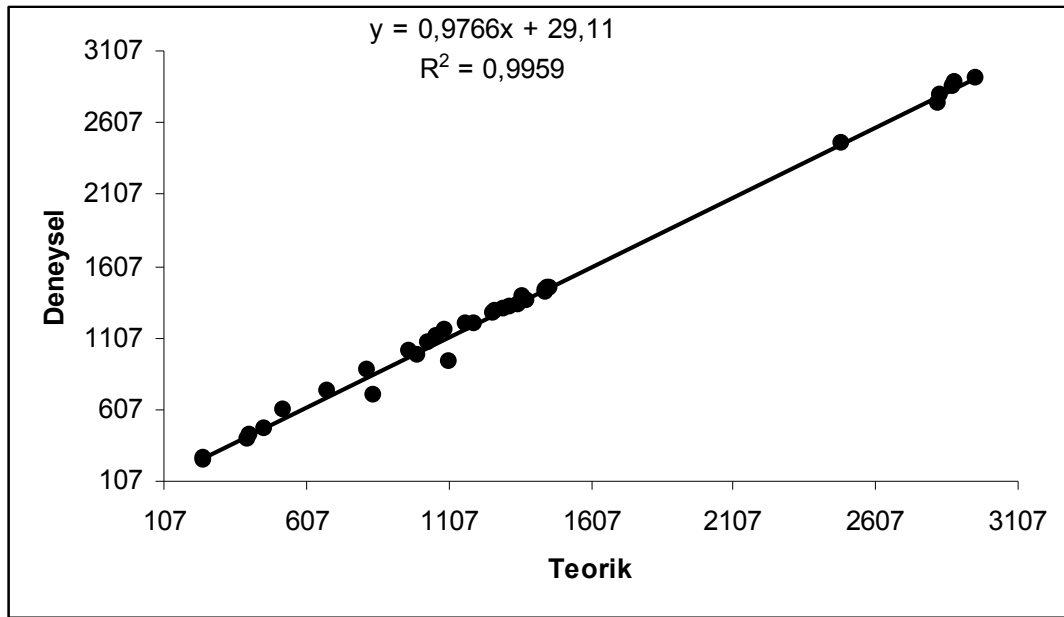
Şekil 5.21. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan anharmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



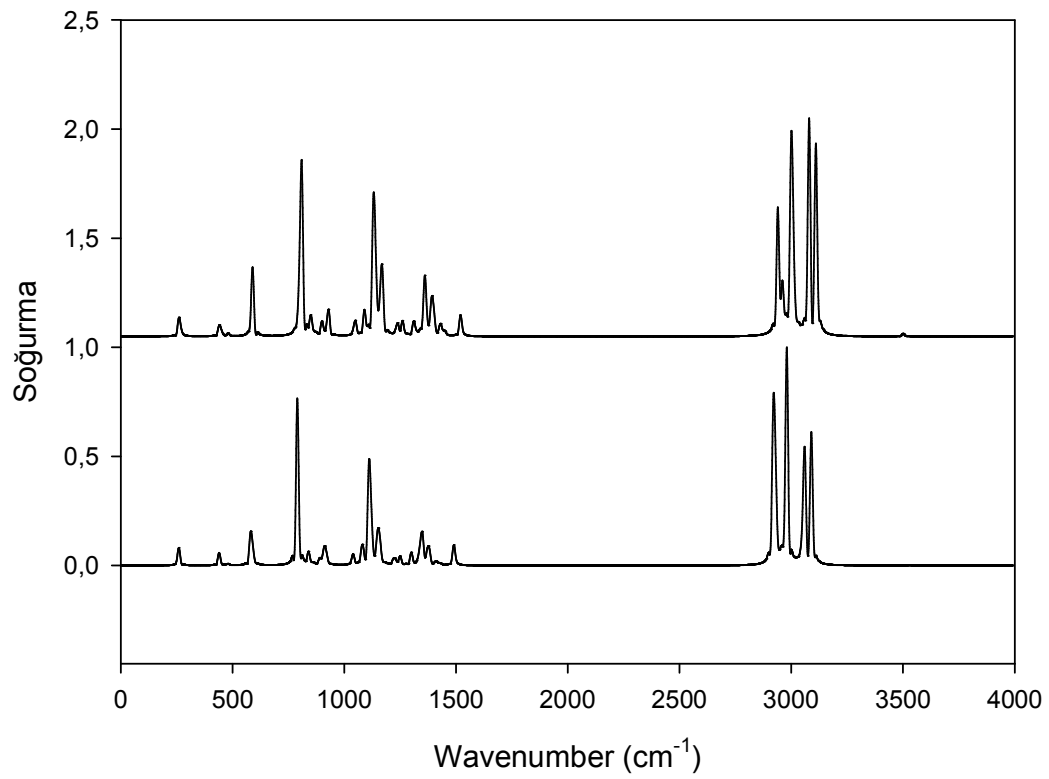
Şekil 5.22. Morpholine molekülünün deneysel (Gaz NH-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



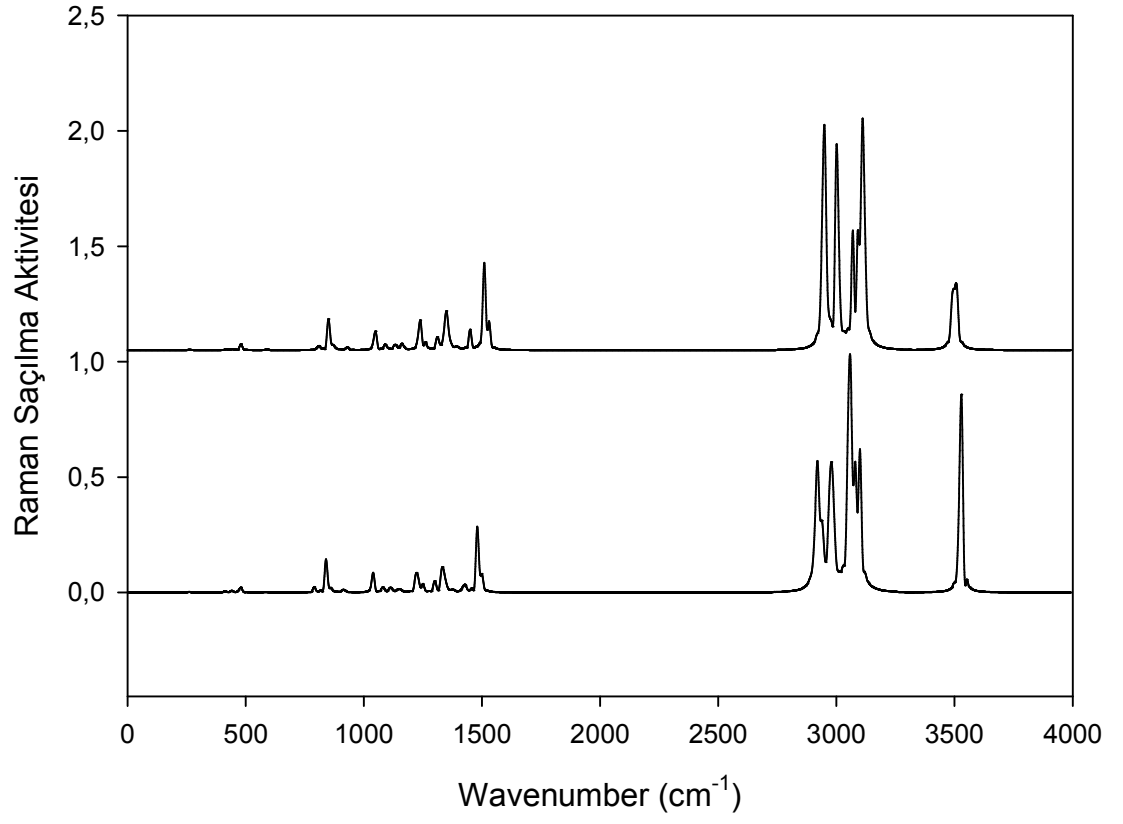
Şekil 5.23. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı ND-IR) ve teorik (B3LYP/6-31G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.24. Morpholine molekülünün deneysel (Sıvı ND-IR) ve teorik (B3LYP/6-311G(d))olarak hesaplanan harmonik frekanlarının korelasyon grafikleri



Şekil 5.25. Serbest morpholine molekülünün teorik olarak hesaplanan IR spektrumları (B3LYP 6-31 G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri)



Şekil 5.26. Serbest morpholine molekülünün teorik olarak hesaplanan Raman spektrumları (B3LYP 6-31 G(d) ve 6-311G(d,p) temel setleri)

Çizelge 5.2. Morpholine molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları

	B3LYP/6-31g(d)					B3LYP/6-311g(d)			Experimental [vedal]				
	Serbest Morpholine (EQ)					Serbest Morpholine (EQ)			Sıvı		Gaz		
	NH				ND	NH	ND	NH	ND	NH	NH		
	Freq.	IR	RA	Freq*.	Freq.	Freq.	Freq.	Infrared	Infrared	Raman	Infrared		
A''	243	1,282	0,009	253	247	246	245	251 w	251	255 vw sh	252 w	$\Gamma_{\text{OCH}}(11)+\Gamma_{\text{HCCN}}(11)+\Gamma_{\text{HCCC}}(11)+\Gamma_{\text{NCCH}}(11)+\Gamma_{\text{OCCN}}(10)$	
A'	249	10,13	0,247	260	250	253	246	268 m	268	272 w	267 m	$\Gamma_{\text{COCH}}(25)+\Gamma_{\text{CNCH}}(22)+\Gamma_{\text{COCC}}(21)+\Gamma_{\text{CNCC}}(19)$	
A'	397	0,087	0,584	413	401	402	400	414 w	405	420 s	420 vw	$\Gamma_{\text{OCH}}(13)+\Gamma_{\text{HCCO}}(13)+\Gamma_{\text{HCCN}}(11)+\Gamma_{\text{NCCH}}(11)$	
A'	423	7,563	0,693	440	412	427	410	440 m	430	442 m	435 m	$\Gamma_{\text{COCH}}(21)$	
A''	458	1,069	2,783	477	464	463	462	475 w	475	472 s		$\delta_{\text{OCC}}(17)+\Gamma_{\text{COCH}}(17)+\Gamma_{\text{CNCH}}(11)+\delta_{\text{CCN}}(10)+\delta_{\text{NCC}}(10)$	
A'	561	32,93	0,302	584	526	568	524	595 s	601	600 w	592 m	$\delta_{\text{HCC}}(16)+\delta_{\text{OCC}}(14)+\Gamma_{\text{HNCC}}(14)$	
A'	759	100,3	2,205	790	685	774	682	794 s	740	794 w	763 m	$\Gamma_{\text{HNCH}}(36)+\nu_{\text{NC}}(22)$	
A'	808	7,678	14,88	841	819	815	811			832 vs	833 w	$\nu_{\text{CC}}(32)+\nu_{\text{OC}}(37)+\nu_{\text{CN}}(17)$	
A''	826	0,773	1,028	861	823	836	819	891 m	880		900 m	$\nu_{\text{OC}}(39)+\nu_{\text{CC}}(32)+\nu_{\text{NC}}(16)$	
A'	859	5,742	0,063	894	852	866	846	906 m	705	910 m	907 m	$\nu_{\text{CC}}(50)+\nu_{\text{NC}}(13)+\delta_{\text{CCH}}(11)$	
A''	878	18,44	1,783	914	874	887	865			932 w,sh		$\nu_{\text{OC}}(11)+\delta_{\text{CCH}}(10)$	
A''	997	7,348	9,839	1038	968	1006	966	1010 w	1010	1010 s		$\nu_{\text{CC}}(32)+\nu_{\text{OC}}(8)+\nu_{\text{CN}}(21)+\delta_{\text{CCH}}(8)$	
A'	1037	9,939	1,913	1080	1005	1049	998	1031 m	980	1033 s	1030 w	$\nu_{\text{OC}}(36)+\nu_{\text{NC}}(26)$	
A'	1045	0,392	0,443	1088	1045	1059	1039	1062 m	1070	1062 m	1063 m	$\delta_{\text{NCH}}(9)+\Gamma_{\text{HCCH}}(47)+\Gamma_{\text{OCCN}}(8)$	
A''	1070	99,35	2,951	1114	1071	1081	1062	1129 m,sh	1115	1127 m	1132 s	$\nu_{\text{CC}}(8)+\nu_{\text{OC}}(69)$	
A''	1098	1,831	1,175	1144	1112	1113	1098	1141 vs	1165	1144 m	1145 s	$\delta_{\text{CCH}}(17)+\Gamma_{\text{HCCH}}(22)+\Gamma_{\text{COCC}}(9)+\Gamma_{\text{CNCC}}(7)+\Gamma_{\text{OCCN}}(8)$	
A''	1109	33,70	1,483	1154	1117	1119	1110	1201 m	935	1201 s	1202 w	$\nu_{\text{CC}}(15)+\nu_{\text{NC}}(67)$	
A''	1176	6,432	13,91	1225	1176	1193	1167	1225 m	1203	1225 w	1227 m	$\delta_{\text{OCH}}(10)+\delta_{\text{NCH}}(26)+\delta_{\text{CCH}}(24)+\Gamma_{\text{OCCH}}(7)$	
A'	1199	5,215	3,141	1249	1198	1217	1197	1248 s	1203	1248 vw	1249 m	$\nu_{\text{OC}}(7)+\delta_{\text{OCH}}(22)+\delta_{\text{CCH}}(7)+\Gamma_{\text{HCCH}}(14)+\Gamma_{\text{HNCH}}(8)$	
A'	1249	7,117	4,416	1300	1268	1265	1264	1272 m	1272	1273 m	1276 m	$\delta_{\text{CCH}}(18)+\delta_{\text{NCH}}(35)+\Gamma_{\text{OCCH}}(14)+\Gamma_{\text{NCCH}}(7)$	

Çizelge 5.2. (Devam) Morpholine molekülünün deneysel ve teorik titreşim frekansları

A'	1281	3,444	16,35	1334	1273	1300	1269	1294 w	1294	1284 m,sh	1294 w	$\delta_{\text{CCH}}(21) + \delta_{\text{OCH}}(37)$
A'	1293	30,23	3,522	1346	1301	1309	1299	1303 m	1301	1304 vs	1305 m	$\delta_{\text{CCH}}(31) + \delta_{\text{NCH}}(9) + \Gamma_{\text{HCCH}}(8) + \Gamma_{\text{CNCH}}(7)$
A''	1321	17,64	1,188	1376	1331	1339	1324	1319 s	1317	1320 s, sh	1320 s	$\delta_{\text{CCH}}(30) + \delta_{\text{OCH}}(25) + \Gamma_{\text{COCH}}(10)$
A''	1355	1,798	0,299	1411	1368	1373	1355	1349 m	1331	1350 vw	1349 m	$\delta_{\text{CCH}}(32) + \delta_{\text{OCH}}(10) + \Gamma_{\text{COCH}}(13)$
A'	1369	1,651	5,036	1425	1382	1387	1371	1395 m	1395	1395 w	1398 vw	$\nu_{\text{CC}}(7) + \delta_{\text{NCH}}(7) + \delta_{\text{CCH}}(25) + \Gamma_{\text{COCH}}(8) + \Gamma_{\text{CNCH}}(12)$
A''	1422	0,719	18,27	1481	1398	1445	1383	1433 m, sh	1365		1435 w	$\delta_{\text{HCH}}(29) + \Gamma_{\text{NCCH}}(7) + \Gamma_{\text{COCH}}(6) + \Gamma_{\text{NCCH}}(7)$
A''	1423	0,166	11,69	1482	1459	1446	1445	1437 s,sh	1430		1447 m	$\delta_{\text{HCH}}(26) + \delta_{\text{CNH}}(13) + \Gamma_{\text{HCCH}}(23) + \Gamma_{\text{HNCH}}(8)$
A''	1429	0,285	0,112	1489	1463	1454	1447	1442 s	1440	1445 vs	1455 s	$\delta_{\text{HCH}}(6) + \delta_{\text{CNH}}(31) + \Gamma_{\text{CNCH}}(9) + \Gamma_{\text{HNCC}}(3) + \Gamma_{\text{HNCH}}(21)$
A'	1432	12,57	0,267	1492	1470	1455	1455	1453 vs	1453		1459 s	$\delta_{\text{HCH}}(26) + \Gamma_{\text{HCCH}}(29) + \Gamma_{\text{NCCH}}(13)$
A''	1439	1,024	6,378	1498	1478	1461	1461	1460 s, sh	1460	1463 s	1463 m	$\delta_{\text{HCH}}(28) + \Gamma_{\text{HCCH}}(31) + \Gamma_{\text{OCCH}}(4)$
A'	2803	39,67	21,51	2919	2845	2826	2825	2737 m	2737	2738 m	2735 w	$\nu_{\text{CH}}(97)$
A''	2809	119,6	260,1	2925	2851	2832	2832	2799 s,sh	2799		2804 m	$\nu_{\text{CH}}(98)$
A'	2856	17,06	18,76	2974	2898	2882	2882	2851 vs	2851	2850 vs	2864 s	$\nu_{\text{CH}}(94)$
A'	2862	122,0	143,8	2980	2905	2888	2888	2893 s	2893	2890 s	2902 m	$\nu_{\text{CH}}(95)$
A''	2936	58,04	90,31	3057	2977	2959	2959					$\nu_{\text{CH}}(98)$
A'	2936	29,99	148,1	3058	2978	2959	2959	2911 vs	2911	2912	2924 m	$\nu_{\text{CH}}(97)$
A''	2967	51,93	88,22	3089	3007	2992	2992					$\nu_{\text{CH}}(96)$
A''	2969	28,96	155,5	3092	3009	2994	2994					$\nu_{\text{CH}}(96)$
A'	3386	0,144	123,9	3526	2476	3400	2487	3336 s	2465	3336 s	3359 vw	$\nu_{\text{NH}}(100)$

ν : gerilme, δ : aç bükölme, Γ : burulma, vs: çok şiddetli; s:şiddetli; m:orta; w:zayıf; vw:çok zayıf ; ^a skala faktörsüz; ^b skala faktörlü 0.8900; ^c skalafaktörlü 0.9781.

KAYNAKLAR

1. Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, **Oxford**, 21-77 (1972).
2. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", **Mc Graw-Hill**, New York, 1-100 (1971).
3. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed. ", **Longman**, London, 50-60 (1971).
4. Kurt, M., "Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi ", **Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 30-86 (2003).
5. Güllüoğlu, M. T., " Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 50-126 (2000).
6. Banwell, C. N., "Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3.ed. ", **Mc.Graw Hill**, London, 60-81 (1983).
7. Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarendon press, **Oxford**, 25-70(1985).
8. Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", **Longman**, London, 5-82 (1983).
9. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2 nd ed." **Wiley**, London, 27-64 (1971).

10. Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., “Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra”, **Mc Graw Hill**, NewYork, 2-92 (1955).
11. Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5 th ed. ”, **Wiley**, New York, 7-51 (1997).
12. Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, **Academic Pres Inc.**, NewYork, 50-85 (1963).
13. Gans, P., “Vibrating Molecules”, **Chapman and Hall**, London, 18-59 (1971).
14. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., “C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde 130 edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması”, **Gazi University Journal of Science**, 16(1): 27-35 (2003).
15. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, **John Wiley and SonsInc.**, NewYork, 5-67 (1999).
16. Pulay, P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, **Molecular Physic**, 17(2): 197-204 (1969).
17. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., **International Journal of Quantum Chemistry Symposium**, 13: 225 (1979)
18. Pulay, P., “Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry”, by K. P. Lawley 11nd ed., **John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 (1987).

19. Cramer, C. J., “Essentials of Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons**, University of Minnesota, 70-98 (2002).
20. Atkins, P. W., Freidman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, **Oxford University Press**, New York, 240-254 (1997).
21. Koch, W., Holthausen, M. C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, **Wiley-VCH**, Amsterdam, 40-90 (2000).
22. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-45 (2000).
23. Gill, P. M. W., “DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons Ltd**, New York, 80-105 (1996).
24. Parr, R.G., Yang, W., “Density Functional Theory”, **Oxford University Press**, England, 60-101 (1989).
25. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, **Physical Review**, 136 (3B): 864-871 (1964).
26. Kohn, W., Sham, L. J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects”, **Physical Review**, 140 (4A): 1113 -1138 (1965).
27. Becke, A. D., “Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior”, **Physical Review A**, 38(6): 3098-3100 (1988). 131

28. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, 58(8): 1200-1211 (1980).
29. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., "Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density", *Physical Review*, B 37(2): 785-789 (1988).
30. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", *Chemical Physics Letter*, 157(3): 200-206 (1989).
31. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange", *Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648-5652 (1993).
32. Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., "Molecular Modelling, 2nd ed. ", *Wiley-VCH*, 18-78 (2003).
33. Leach, A. E. "Molecular modelling principles and applications", *Paerson Education Limited*, England, 455-501 (2001).
34. Csizmadia, G. L. "Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity", Ed. by Ögretir, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series. *Kluwer Academic Publishers*, USA, 15-74 (1981).
35. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V., Pople, J., "Ab initio molecular orbital theory", *Wiley-Interscience*, New York, 55-80 (1986).
36. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra", *McGraw Hill*, NewYork, 2-92 (1995).

37. Arslan, H. “p-toluidino-p-klorofenilglioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin termel davranışlarının incelenmesi ve normal koordinat analizi”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 29-32 (1998).
38. Keresztury, G. Jalsovszky, G., “An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution”, *Journal of Molecular Structure*, 10 (2): 304-305 (1971).
39. Pulay, P. Fogarasi, G. Pang, F. Bogs, J. E. “Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives”, *Journal of the American Chemical Society*, 101(10): 2550-2560 (1979).
40. Pulay, P. Meyer, W. “Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene”, *Molecular Physics*, 27(2): 473-490 (1974).
41. Botschvina, P. Bleicher, W. “Quantum chemical calculations of formyl radicals”, *Molecular Physics*, 30(4): 1029-1036 (1975).
42. Blom, Altona C. E., C. ” Geometry of the substituted cyclohexane ring : X-ray structure determinations and empirical valence-force calculations”, *Molecular Physics*, 31(5): 1377-1391 (1976).
43. Pulay, Fogarasi P., Pongor G., Boggs G, J. E, Vargha, A, “Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene”, *Journal of the American Chemical Society*, 105(24): 7037-7047 (1983).

44. Rauhut, Pulay G., P. “Transferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields”, *Journal of Physical Chemistry*, 99(10): 3094 (1995).
45. Internet: Wiki Pedia “Morpholine”,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Morpholine> (2009)
46. Biatek B., Gielzak-Kocwin K., *Chemia Ochrona Srodowiska*, 19- 24 (1976)
47. Neupokova E. I., Kaluzhina S. A., *The Electrochemical Society*, 205 Meeting. Abs. 131 (2004)
48. D. Vedal, Ellestad O. H. and Klaboe P., *Spectrochim Acta*, 32A: 877 -890 (1976)
49. **Bilgisayar yazılım programı:** J. J. Sloan and R. Kewley, Can. J. Chem, 47, 3453 – 3462, 1969 Frisch M. J. Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A. Jr., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cami R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D, Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., 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., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian 03W (Revision C. 02), Gaussian, Inc., **Pittsburgh PA**, (2003).

50. Gundersen, G. and Rankin, D. W. H., "The gas phase molecular structure of piperidine studied by electron diffraction", *Acta Chem. Scand. A.*, 37: 865 (1983).
51. Indris O., Stahl W. and Kretschmer U.; *J. Molecular Spectroscopy*, 190, 372-378 (1998).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YUNA, İlhan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.10.1965 Mersin
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (324) 327 16 73
 e-mail : ilhanyuna@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	1990
Lise	Mersin Atatürk Lisesi	1984

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1992 - 1993	Özel İçel Lisesi	Öğretmen
1993 - 1996	Nevşehir-Avonos Mahmattatar İ.Ö.O.	Öğretmen
1996 – 2002	Nevşehir Özel Kardelen Koleji	Öğretmen
2002 – 2009	Mersin Karaca İlyas İ.Ö.O.	Öğretmen
2009-	Mersin Üç Ocak İ.Ö.O.	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce