

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

**BAZI AZOBENZEN TÜREVLERİNİN
SPEKTROSKOPİK ve LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet ÇINAR

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH

Şubat 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI AZOBENZEN TÜREVLERİNİN
SPEKTROSKOPİK ve LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

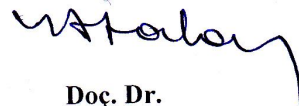
Mehmet ÇINAR

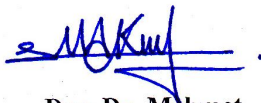
Enstitü Anabilim Dalı : Fizik

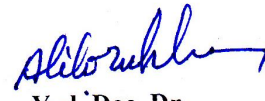
Bu tez 09/02/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
İbrahim OKUR
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa KURT
Üye


Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye


Doç. Dr. Mehmet
KARABACAK
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Ali ÇORUH
Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışma boyunca yardımını ve tecrübelerini esirgemeyen ve aynı zamanda gösterdiği anlayışla çalışmalarımı daha rahat bir şekilde sürdürmemi sağlayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH'a teşekkür ederim. Sadece bu çalışmada değil bugüne kadar gerçekleştirdiğim tüm akademik çalışmalarda maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan, bugüne kadar üzerimde ödenmesi çok zor hak ve emeği olan ve hem akademik kişiliğiyle hem de yaşantısıyla örnek ve ilham aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet KARABACAK'a teşekkür ederim. Tez İzleme Jürisi başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim OKUR'a hem çok faydalı tavsiye ve eleştirilerinden hem de moral ve motivasyon kazandıran değerli nasihatlerinden ve özellikle de alçakgönüllülüğü ve güleryüzünden dolayı teşekkür ederim. NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Faruk YILMAZ ve Gazi Osman Paşa Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim elemanı Sayın Uzm. Özkan ŞEN'e ve FT-IR spektrumlarının alınmasında laboratuvarını bizlere açan Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL'a teşekkür ederim. Gerçekleştirdiğim çalışmaları ilk okuyan, eleştiren ve değerlendiren sevgili eşime yardım ve katkılarından dolayı ve ayrıca bu süre içerisinde göstermiş olduğu anlayış ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışma süresi içerisinde sağlamış olduğu 9 aylık burs ile yurtdışı tecrübesi kazanmama vesile olan TÜBİTAK ve BİDEB'e teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca dualarıyla manevi desteklerini her zaman hissettiğim ama maalesef her zaman yanımda olamayan, tüm aileme ve sevgili anne ve babam Hatice-İsmet ÇINAR'a teşekkür ederim. Bu çalışmayı kırık testi misali onlara atfetmeyi bir vefa borcu sayıyor, kendilerine uzun ve sağlıklı bir ömür diliyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xviii
 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 1.	
AZOBENZENLER ve UYGULAMALARI.....	4
1.1. Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması.....	4
1.2. Dispers Azo Boyarmaddeleri.....	5
1.3. Azobenzen.....	6
1.4. Azo Koromoforlar.....	7
1.4.1. Azo koromoforların izomerizasyonu.....	9
1.4.2. İzomerizasyonun sonuçları.....	13
1.5. Azo Katkılı Polimerler.....	15
1.6. Azo Materyallerin Uygulamaları.....	16
 BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLER SEKTROSKOPİDE DENEYSEL YÖNTEMLER.....	23
2.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi.....	23
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi.....	24

2.3. Moraltı-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi.....	27
BÖLÜM 3.	
LİNEER OLMAYAN (NONLİNEER) OPTİK.....	29
3.1. Lineer Olmayan Optiğe Giriş.....	29
3.2. Lineer Olmayan Optik Etkinin Tanımlanması.....	34
3.3. Moleküler Alınganlıklar.....	37
BÖLÜM 4.	
MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK HESAPLAMALAR.....	41
4.1. Moleküler Dinamik.....	41
4.2. Kuantum Mekaniği.....	42
4.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	44
4.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı.....	46
4.5. Moleküler Orbitaller.....	50
4.6. Atomik Orbitaller ve Temel Setler.....	51
4.7. Roothaan-Hall Denklemleri.....	54
4.8. Elektron Korelasyonu.....	58
4.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)...	58
BÖLÜM 5.	
MATERYAL ve METOT.....	60
5.1. Deneysel Çalışmalar.....	60
5.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar.....	60
BÖLÜM 6.	
BULGULAR.....	63
6.1. Geometrik Optimizasyon.....	63
6.2. Titreşim Spektrumları ve Analizi.....	75
6.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları ve Analizi.....	118
6.4. Moraltı-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumlarının Analizi ve Elektronik Özellikler.....	142
6.5. Lineer Olmayan Optik Özellikler.....	165

BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	178
ÖZGEŞMİŞ.....	183
KAYNAKLAR.....	206

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

A:	Soğurma (veya soğurma şiddeti)
$\vec{B}$:	Manyetik alan
B3LYP:	Becke'nin LYP korelasyon enerjili üç parametrelili hibrit fonksiyonu
CDCl ₃ :	Kloroform
CIS(D):	Singles-doubles configuration interaction
DAB:	4-dimetilaminoazobenzen
DFT:	Yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory)
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DR-1:	Dispers kırmızı 1 (disperse red 1)
DR-13-AC:	Dispers kırmızı 13 akrilat (disperse red 13 acrylate)
DR-13-MC:	Dispers kırmızı 13 metakrilat (disperse red 13 methacrylate)
DR-1-AC:	Dispers kırmızı 1 akrilat (disperse red 1 acrylate)
DR-1-MC:	Dispers kırmızı 1 metakrilat (disperse red 1 methacrylate)
$\vec{E}$:	Elektrik alan
E_{xc} :	Değiş-tokuş ilişkisi (exchange-correlation) enerjisi
F:	Fock matrisi
FT-IR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi (Fourier Transform Infrared)
GIAO:	Gauge-Invariant Atomic Orbital
h :	Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js)

$\hbar$:	Planck sabiti/ 2π
H-F:	Hartree-Fock
$\hat{H}$:	Hamiltoniyen işlemcisi
HOMO:	En yüksek dolu moleküler orbital
I:	Gelen ışığın şiddeti
I_0 :	Örnekten geçen ışığın şiddeti
IR:	Kızılötesi (Infrared)
LC:	Sıvı kristal (Liquid Crystal)
LCAO:	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LUMO:	En düşük boş moleküler orbital
MD:	Moleküler dinamik
NAB:	4-nitrozobenzen
NDAB:	4-nitro,4'dimetilamino-azobenzen
NLO:	Lineer olmayan optik (Nonlinear Optics)
NMR:	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
$\vec{P}$:	Kutuplanabilirlik
PLC:	Polimer sıvı kristal (Polymer Liquid Crystal)
PQS:	Paralel kuantum sistemi (Paralel Quantum Systems)
QM	Kuantum mekaniği
RHF:	Sınırlandırılmış (restricted) Hartree-Fock
S:	Örtüşme matrisi
SHG:	İkinci harmonik üretim (Second Harmonic Generation)
SQM:	Ölçeklendirilmiş kuantum mekaniği (Scaled Quantum Mechanics)
T:	Geçirgenlik

$\hat{T}$:	Kinetik enerji operatörü
TD-DFT:	Zamana bağılı yoğunluk fonksiyonel teori (Time Dependent Density Functional Theory)
TED:	Toplam enerji dağılımı (Total Energy Distribution)
TMS:	Tetrametilsilan
UHF:	Sınırlandırılmamış Hartree-Fock denklemi (Unrestricted Hartree-Fock)
UV-Vis:	Moraltı-görünür bölge
$\hat{V}$:	Potansiyel enerji operatörü
$\langle \alpha \rangle$:	Ortalama kutuplanabilirlik
$\Delta \alpha$:	Anizotropik kutuplanabilirlik
ΔE :	Enerji farkı
β :	Birinci aşırı kutuplanabilirlik
γ :	Jiromanyetik katsayı
$\vec{\mu}$:	Elektrik dipol moment
χ :	Elektrik moleküler alınganlık
ψ :	Parçacığı temsil eden dalga fonksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Azo aromatiklerin spektral sınıflandırılması; a) azobenzen tipi, b) amino-azobenzen tipi, c) psuedo stilben tipi.....	8
Şekil 1.2.	Trans azobenzenler için tipik bir soğurma spektrumu (Yager, 2006)	9
Şekil 1.3.	Azo aromatiklerin izomerizasyonu (Rau, 1990).....	10
Şekil 1.4.	Azobenzen izomerizasyonunun dönme ve ters dönme mekanizması.....	11
Şekil 1.5.	Faz geçişi çalışmalarında kullanılan yan zincir sıvı kristal azo aromatik polimerler için bazı örnekler.....	18
Şekil 4.1.	Temel set kavramının gösterimi.....	53
Şekil 4.2.	Moleküler orbitallerin (MO) atomik orbitallerin bir lineer kombinasyonu olarak oluşturulması.....	53
Şekil 4.3.	Roothaan-Hall öz-uyumlu alan orbitallerinin optimizasyon prosedürünün akış şeması.....	57
Şekil 6.1.	DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) moleküllerinin B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik optimizasyonu	65
Şekil 6.2.	DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) moleküllerinin B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik optimizasyonu	66
Şekil 6.3.	DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) moleküllerinin yarı deneysel AM1 metodu kullanılarak fenil halkalarının N=N çift bağı etrafında (CNNC) 10° aralıklarla döndürülerek her bir konformasyon için elde edilen enerji değerleri ve minimum ve maksimum enerji değerlerine karşılık gelen konformasyonları.....	73

Şekil 6.4.	DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) moleküllerinin yarı deneysel AM1 metodu kullanılarak fenil halkalarının N=N çift bağı etrafında (CNNC) 10° aralıklarla döndürülerek her bir konformasyon için elde edilen enerji değerleri ve minimum ve maksimum enerji değerlerine karşılık gelen konformasyonlar.....	74
Şekil 6.5.	DR-1-AC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm ⁻¹ , (b) 1800-400 cm ⁻¹	76
Şekil 6.6.	DR-1-MC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm ⁻¹ , (b) 1800-400 cm ⁻¹	77
Şekil 6.7.	DR-13-AC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm ⁻¹ , (b) 1800-400 cm ⁻¹	78
Şekil 6.8.	DR-13-MC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm ⁻¹ , (b) 1800-400 cm ⁻¹	79
Şekil 6.9.	DR-1-AC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları.....	80
Şekil 6.10.	DR-1-MC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları	81
Şekil 6.11.	DR-13-AC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları.....	82
Şekil 6.12.	DR-13-MC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları.....	83
Şekil 6.13.	DR-1-AC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹ H NMR spektrumları.....	123
Şekil 6.14.	DR-1-AC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹³ C NMR spektrumları.....	124
Şekil 6.15.	DR-1-MC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹ H NMR spektrumları.....	125
Şekil 6.16.	DR-1-MC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹³ C NMR spektrumları.....	126
Şekil 6.17.	DR-13-AC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹ H NMR spektrumları.....	127
Şekil 6.18.	DR-13-AC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ¹³ C NMR spektrumları.....	128

Şekil 6.19.	DR-13-MC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücüleri içerisinde kaydedilmiş deneysel ¹ H NMR spektrumları.....	129
Şekil 6.20.	DR-13-MC bileşiğinin DMSO-d ₆ ve CDCl ₃ çözücüleri içerisinde kaydedilmiş deneysel ¹³ C NMR spektrumları.....	130
Şekil 6.21.	Azobenzen (a), Metil sarı (b), Dispers turuncu 3 (c), Dispers kırmızı 1(d) ve Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene (pDR1A) (e)'nin geometrik yapıları ve hidrojen atomlarının numaralandırılmaları	138
Şekil 6.22.	p-N,N-dimetilaminoazobenzen serisinin genel formülleri ve karbon atomlarının numaralandırılması (Koleva vd. 1997).....	138
Şekil 6.23.	DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) bileşiklerinin etanol ve metanol çözücüleri içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumları.....	145
Şekil 6.24.	DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) bileşiklerinin etanol ve metanol çözücüleri içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumları.....	146
Şekil 6.25.	DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) bileşiklerinin gaz fazında, etanol ve metanol çözücüleri içerisinde TD-DFT ve CIS metotlarıyla hesaplanan UV-Vis spektrumları.....	151
Şekil 6.26.	DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) bileşiklerinin gaz fazında, etanol ve metanol çözücüleri içerisinde TD-DFT ve CIS metotlarıyla hesaplanan UV-Vis spektrumları.....	152
Şekil 6.27.	DR-1-AC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri.....	157
Şekil 6.28.	DR-1-MC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri.....	158
Şekil 6.29.	DR-13-AC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri.....	159
Şekil 6.30.	DR-13-MC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri.....	160

Şekil 6.31. İncelenen moleküllerin gaz fazında dipol momentlerinin yönelimleri.....	173
Şekil 6.32. Azobenzen (a) ve bazı süstitüe azobenzenlerin (b, c, d) kimyasal yapıları.....	174

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 6.1.	DR-1-AC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması.....	67
Tablo 6.2.	DR-1-MC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması.....	68
Tablo 6.3.	DR-13-AC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması.....	69
Tablo 6.4.	DR-13-MC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması.....	70
Tablo 6.5.	DR-1-AC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri, indirgenmiş kütleler, kuvvet sabitleri, IR ve Raman soğurma şiddetleri, Raman saçılma aktiflikleri ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler.....	84
Tablo 6.6.	DR-1-MC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri, indirgenmiş kütleler, kuvvet sabitleri, IR ve Raman soğurma şiddetleri, Raman saçılma aktiflikleri ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler.....	90

Tablo 6.7.	DR-13-AC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri, indirgenmiş kütleler, kuvvet sabitleri, IR ve Raman soğurma şiddetleri, Raman saçılma aktiflikleri ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler.....	96
Tablo 6.8.	DR-13-MC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri, indirgenmiş kütleler, kuvvet sabitleri, IR ve Raman soğurma şiddetleri, Raman saçılma aktiflikleri ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler.....	102
Tablo 6.9.	DR-1-AC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri	131
Tablo 6.10.	DR-1-MC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri.....	132
Tablo 6.11.	DR-13-AC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri.....	133
Tablo 6.12.	DR-13-MC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri.....	134
Tablo 6.13.	Azobenzen, metil sarı (methyl yellow), dispers turuncu 3 (disperse orange 3), dispers kırmızı 1 (disperse red 1) ve Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene (pDR1A) bileşiklerinin trans ve cis izomerlerinin ^1H NMR kimyasal kaymalarının d6-benzen ve sikloheksan çözücüleri içerisinde işaretlenmesi.....	139
Tablo 6.14.	p-N,N-dimetilaminoazobenzen serisi için kloroform çözücüsü içerisinde deneysel olarak elde edilen ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ve işaretlenmesi (Koleva vd. 1997).....	139
Tablo 6.15.	İncelenen bileşikler için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^1H NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki.....	140

Tablo 6.16.	İncelenen moleküllerin deneysel olarak etanol ve metanol çözücülerinde kaydedilen soğurma dalga boyları (λ , nm), uyarılma enerjileri (E, eV), soğurma şiddetleri ve elektronik geçiş türlerinin işaretlenmesi.....	147
Tablo 6.17.	DR-1-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS(D)/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerleri.....	147
Tablo 6.18.	DR-1-MC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerler.....	148
Tablo 6.19.	DR-13-AC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerler.....	149
Tablo 6.20.	DR-13-MC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerler.....	150
Tablo 6.21.	DR-1-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment değerleri.....	155
Tablo 6.22.	DR-1-MC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment değerleri.....	155
Tablo 6.23.	DR-13-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment değerleri.....	156
Tablo 6.24.	DR-13-MC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment değerleri.....	156

Tablo 6.25.	DR-1-AC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	161
Tablo 6.26.	DR-1-MC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	162
Tablo 6.27.	DR-13-AC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	163
Tablo 6.28.	DR-13-MC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	164
Tablo 6.29.	DR-1-AC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri.....	171
Tablo 6.30.	DR-1-MC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri.....	171
Tablo 6.31.	DR-13-AC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri.....	172
Tablo 6.32.	DR-13-MC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri.....	172
Tablo 6.33.	Azobenzen (a), N,N-dimethyl-4-[(E)-phenyldiazenyl]aniline (b), 4-nitrozobenzen (c) ve 4'-nitro-4-dimetilaminoazobenzen (d) moleküllerinin deneysel ve teorik dipol moment ve birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri.....	175
Tablo 6.34.	İncelenen moleküllerin gaz fazı ve çözücü içerisinde (DMSO ve kloroform) hesaplanan ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleri ile gaz fazında hesaplanan dipol moment (μ) ve birinci hiperpolarizebilirlik (β) değerlerinin karşılaştırılması.....	177

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Dispers kırmızı 1 akrilat, Dispers kırmızı 1 metakrilat, Dispers kırmızı 13 akrilat, Dispers kırmızı 13 metakrilat, FT-IR, NMR, UV-Vis spektroskopisi, Kuantum kimyasal hesaplamalar; Nonlineer optik.

Bu çalışmada, ticari firmalardan temin edilen ve 4 ve 4' pozisyonlarında elektron alıcı-elektron verici grupların bağlı olduğu azobenzen türevlerinden dispers kırmızı 1 akrilat (disperse red 1 acrylate, $C_{19}H_{20}N_4O_4$, DR-1-AC), dispers kırmızı 1 metakrilat (disperse red 1 methacrylate, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, DR-1-MC), dispers kırmızı 13 akrilat (disperse red 13 acrylate, $C_{19}H_{19}ClN_4O_4$, DR-13-AC) ve dispers kırmızı 13 metakrilat (disperse red 13 methacrylate, $C_{20}H_{21}ClN_4O_4$, DR-13-MC) bileşiklerinin temel seviye denge geometrik yapıları, titreşim spektrumları, NMR kimyasal kayma değerleri, elektronik soğurma spektrumları ve bazı elektronik ve nonlineer optik özellikleri deneysel ve/veya teorik yöntemlerle elde edildi. Tüm bileşiklerin temel seviye geometrileri B3LYP (DFT)/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak elde edildi ve literatürde bu bileşiklere ait herhangi bir deneysel veriye rastlanmadığından, sonuçlar geometrik yapısı deneysel X-ışını dağılımı metoduyla aydınlatılmış olan benzer bir molekül ile karşılaştırıldı. Elde edilen optimize geometrik yapılar geriye kalan tüm hesaplamalarda giriş parametreleri olarak kullanıldı. Bileşiklerin titreşim spektrumları deneysel FT-IR tekniği ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde katı faz için kaydedildi ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanarak karşılaştırıldı. Titreşim modlarının işaretlenmesi, SQM (scaled quantum mechanics) metoduyla elde edilen toplam enerji dağılımı (TED) sonuçları ve deneysel veriler kullanılarak gerçekleştirildi. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları kloroform ($CDCl_3$) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde kaydedildi ve GIAO (gauge-invariant atomic orbital) metodu kullanılarak teorik olarak hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldı. Böylece her bir hidrojen ve karbon atomunun kimyasal kayma değerleri belirlenerek bileşiklerin yapıları değerlendirildi ve literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırıldı. Elektronik soğurma spektrumları mor ötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrometresi ile $200-800\text{ nm}$ aralığında etanol ve metanol çözücülerinde oda sıcaklığında kaydedildi ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori (time dependent density functional theory, TDDFT) ve CIS(D) (singles-doubles configuration interaction) metotlarıyla teorik olarak elde edildi. Ayrıca gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ve elektronik geçişlerde aktif rol aldıkları belirlenen diğer uyarılmış seviye moleküler orbital enerjileri, elektronik geçişler ve türleri, elektronik uyarılmaların gerçekleştiği dalga boyları ve dipol moment gibi bazı elektronik özellikler gaz fazı için ve çözücü içerisinde belirlendi ve bu sonuçların bir değerlendirilmesi verildi. İncelenen moleküllerin nonlineer optik özelliklerinden kutuplanabilirlik (polarizebilite) ve birinci aşırı kutuplanabilirlik (hiperpolarizebilite) değerleri tensörel bileşenleriyle birlikte teorik olarak hesaplandı ve sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırıldı. Buna göre gerçekleştirilen tüm deneysel ve teorik çalışmalardan, incelenen moleküllerin temel seviyede trans konformasyonunda yer aldıkları, molekül içi güçlü bir elektronik yük transferinin olduğu ve söz konusu moleküllerin gösterdikleri iyi NLO özelliklerinden dolayı nonlineer optiksel malzemeler olarak kullanılmaya güçlü birer aday oldukları görüldü.

THE INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOME AZOBENZENE DERIVATIVES

SUMMARY

Key Words: Disperse red 1 acrylate, Disperse red 1 methacrylate, Disperse red 13 acrylate, Disperse red 13 methacrylate; FT-IR, NMR, UV-Vis spectroscopy; Quantum chemical calculations; Nonlinear optics.

In this study, the ground state equilibrium structures, vibrational spectra, NMR chemical shift values, electronic absorption spectra and some electronic and nonlinear optical properties of commercially obtained selected azobenzene derivatives namely, disperse red 1 acrylate ($C_{19}H_{20}N_4O_4$, DR-1-AC), disperse red 1 methacrylate ($C_{20}H_{22}N_4O_4$, DR-1-MC), disperse red 13 acrylate ($C_{19}H_{19}ClN_4O_4$, DR-13-AC) and disperse red 13 methacrylate ($C_{20}H_{21}ClN_4O_4$, DR-13-MC) which are linked with electron withdrawing-electron donating groups on 4 and 4' positions were investigated. The ground state equilibrium structures of all compounds were determined by using B3LYP/6-311++G(d,p) method, and since we have not found any experimental data for these compounds in literature, the results were compared with a similar molecule's which the crystal structure was examined by XRD technique. The optimized geometrical structures were used as initial parameter for all remaining computations. The vibrational spectra of compounds were recorded by experimental FT-IR technique in 4000-400 cm^{-1} region for solid state, and compared with calculated ones using B3LYP/6-311++G(d,p) method. The vibrational modes were assigned with the help of experimental data and total energy distribution (TED) results obtained by SQM (scaled quantum mechanics) method. The 1H and ^{13}C NMR spectra were recorded in chloroform ($CDCl_3$) and dimethylsulfoxide (DMSO) solutions and compared with the calculated results obtained by using GIAO (gauge-invariant atomic orbital) method. Hence, the chemical shifts of hydrogen and carbon atoms were determined, and structures of the compounds were examined and compared with similar studies in literature. The electronic absorption spectra were recorded in ethanol and methanol solutions in 200-800 nm region using a UV-Vis spectrometer at room temperature, and obtained by time dependent-density functional theory (TD-DFT) and CIS(D) (singles-doubles configuration interaction) methods. Besides, some other electronic features such as energies of highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and some other excited level molecular orbitals, electronic excitations and species, the wavelengths that excitations are occurred and dipole moments were determined in vacuum and in solutions. The nonlinear optical properties such as polarizability and first hyperpolarizability of investigated molecules and their tensorial components were calculated and compared with the results of similar investigations in the literature. As a result, it was obtained from experimental and computational results that the all molecules exist in trans conformation in the ground state, they have a strong intramolecular charge transfer and therefore, they are strong candidates to be used in nonlinear optics.

GİRİŞ

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre veya boyama özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri; boyama güçlerinin yüksek olması, kolaylıkla sentezlenebilmeleri, ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebilmeleri, çok geniş bir renk aralığına sahip olmaları gibi özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilirler. Azobenzen veya kısaca azo terimi azobenzen yapısıyla beraber fenil halkasında bir fonksiyonel grup içeren oldukça fazla sayıda molekül yerine kullanılır. Bu bileşikler ışığı güçlü bir şekilde soğururlar ve öncelikle tekstil, basım ve matbaa, kimyasal ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda sentetik renklendirici ve/veya boya olarak kullanılmaktadırlar (Zollinger, 2003; 2006). Azobenzen boyalar aynı zamanda çok önemli fotoduyarlı malzemelerdir ve elektrografi, lazerle yazdırma, hologram ve organik *p-n* hetero eklemli güneş pillerinin üretimi gibi birçok alanda kullanılırlar (Xie vd. 2000; Hugel vd. 2002; Lucarelli vd. 2000; Kim vd. 2000; Feng vd. 2001; Seki vd. 2002; Ignes-Mullol vd. 2005; Yamamoto vd. 1995). Geometrik olarak rijit yapıları ve geniş en-boy oranı, azobenzen moleküllerini ideal mezojenler yapmaktadır: küçük azobenzen molekülleri ve azobenzen içeren polimerler sıvı kristal fazı göstermektedir (Kwalek, 1985; Möhlmann, 1989). Azobenzen moleküllerinin ışığa duyarlı (photo-responsive) özellikleri, farklı özelliklere sahip malzemelerin tasarım ve üretiminde büyük bir avantaj sağlar. Azobenzenlerin en şaşırtıcı ve en çok merak uyandıran karakteristik özelliği ise son derece etkili ve tamamen tersinir olan fotoizomerizasyonlarıdır. Özel olarak azobenzenlerin ışık ile uyarılmaları hızlı ve etkin olarak molekülün yapısında değişikliğe sebep olur. Bu fotoizomerizasyon, kromoforların şekillendirilmesinde veya tüm optiksel yüzeylerin topografya şablonunda foto-anahtarlama olarak kullanılma yeteneği sunar. Aynı zamanda azobenzen ve türevleri son zamanlarda foto-depolama, optik-anahtarlama ve optik sensörler gibi alanlara uygulanabilen ışığa duyarlı polimer blokların elde edilmesinde genişçe kullanılmışlardır (Natansohn ve Rochon, 2002; Delaire ve

Nakatani, 2000). Bu tür uygulamalar için güçlü birer aday olan azo katkılı polimerler, kolay üretimleri, düşük maliyetleri, emniyetli işlenebilmeleri ve nispi ısı ve foto-kararlılıklarından dolayı ilgi görmektedirler. Dolayısıyla, azobenzenlerin özellikle fotoizomerizasyon mekanizmalarının anlaşılması çok önemlidir ve bununla ilgili deneysel ve teorik birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu tür çalışmaların yanı sıra sahip olduğu farklı ve önemli özellikleri nedeniyle farklı uygulama alanlarında kullanılma potansiyeline sahip azobenzenler üzerine gerçekleştirilen çalışmaların kısa bir özeti bu çalışmanın birinci bölümünde verilecektir.

Azobenzenlerin bir diğer önemli karakteristik özelliği, gösterdikleri büyük ikinci derece lineer olmayan (nonlinear, NLO) optiksel özelliklerdir. Sadece azobenzenler değil genel olarak organik bileşikler birçok sebepten dolayı sahip oldukları avantajlar nedeniyle nonlinear optik (NLO) alanında ele alınmaktadırlar. Örneğin, organik sistemlerdeki nonlinear etkinin temeli moleküler düzeydeki elektronların elektronik kutuplanabilirliğine dayanır (Chemla ve Zyss, 1987). NLO etkisinin asıl elektronik doğası ise rezonant olmayan optik uyarılmalar için çok hızlı bir etkiyi içermesine dayanır. Bu da, organik fotonik aygıtlar için mükemmel bir avantaj sağlar. Aynı zamanda organik malzemelerin daha kolay üretilenmeleri ve işlenebilmeleri ve uygun maliyetleri de sahip oldukları farklı avantajlardır. Bu avantajlarından dolayı son derece fazla sayıda organik bileşik sentezlenebilir (Lipinski ve Hopkins, 2004; Ertl, 2003). Örneğin son yıllarda yapılan bir çalışma sadece ilaç sanayisi için kullanılabilecek organik yapıların sayısının Avagadro sayısından daha büyük olduğunu göstermektedir (Ertl, 2003). Dolayısıyla bu alanda hem deneysel hem de teorik çalışmalar için büyük bir potansiyel vardır ve nonlinear optik'in diğer disiplinler ve teknolojik gelişmeler üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulduğunda bu tür çalışmaların hem bilime hem de teknolojiye ciddi katkı sağlayabileceği açıktır.

Nonlinear optiğin yeni gelişmekte olan fotonik ve fotoelektronik teknolojisinde çok önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Yüksek π -elektron yerelliğinin bozulmasına sahip organik moleküller, optiksel aygıtlar, veri işlemcileri, yüksek hızlı optik anahtarlayıcılar, optiksel sınırlayıcılar vs. gibi uygulama potansiyellerinden dolayı güçlü nonlinear optiksel malzemeler olarak değerlendirilirler (Marks ve Ratner,

1995; Kaino ve Tomaru, 1993). Çeşitli NLO kromoforlar arasında azobenzen ve türevleri optiksel ve termal kararlılık, çözünebilirlik ve kolay hazırlanma gibi özelliklerinden dolayı eşsiz bir yere sahiptirler (Rochon vd. 1992; Kaino ve Tomaru, 1993).

Son derece geniş uygulama potansiyeline sahip azobenzenlerin yapısal ve spektroskopik karakterizasyonları ve böylece molekül içi ve moleküler çevre ile olan etkileşimlerin belirlenmesi, birçok yeni çalışmalara ve uygulamalara bir alt yapı hazırlaması açısından önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada, dispers azo boyarmaddelerinden seçilmiş dört tanesinin yapısal özellikleri, spektroskopik karakterizasyonu ve NLO özellikleri deneysel ve/veya teorik yöntemler kullanılarak araştırıldı. Elde edilen verilerin detaylı bir değerlendirilmesi yapıldı ve daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı.

Azobenzenlerin tanımlanması ve bugüne kadar bu molekül ailesi üzerinde gerçekleştirilen bir kısım çalışmalar göz önünde bulundurularak Bölüm 1’de kısa bir literatür özeti verildi. Bölüm 2’de kullanılan deneysel teknikler olan FT-IR, NMR ve UV-Vis spektroskopisi üzerinde durulurken, Nonlineer Optik’in etki alanı ve uygulanan dış elektrik alanı malzemenin göstermiş olduğu tepkinin nasıl tanımlanabileceği Bölüm 3’te verildi. Teorik olarak gerçekleştirilen hesaplamaların dayanağı olan bazı yaklaşım metotları Bölüm 4’te açıklandı. Gerçekleştirilen çalışmada deneysel çalışmalarda kullanılan spektrometreler ve deney şartları ile teorik hesaplamalar için kullanılan program, metot ve temel setler gibi detaylar Bölüm 5’te açıklandı. Bölüm 6’da, elde edilen deneysel ve hesaplama dayalı sonuçlar birer alt başlık şeklinde ele alınarak değerlendirildi. Bu bölümde, teorik olarak elde edilen temel seviye geometrik yapılar, FT-IR spektroskopisi ile kaydedilen titreşim spektrumlarının değerlendirilmesi ve DFT metoduyla elde edilen verilerle karşılaştırılması, deneysel ve teorik olarak elde edilen ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerinin yorumlanması, farklı metotlar kullanılarak elde edilen elektronik soğurma spektrumlarının ve NLO özelliklerin değerlendirilmesi verildi. Bölüm 7’de ise gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçların genel bir değerlendirilmesi verildi.

BÖLÜM 1. AZOBENZENLER ve UYGULAMALARI

1.1. Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, tekstil malzemelerinin yanı sıra kâğıt, plastik, deri, saç, kozmetik, gıda gibi maddeleri renklendirme işleminde kullanılan organik bileşiklerdir.

Temelde boyarmaddeler ile boyalar birbirinden ayrılmaktadır. Örneğin bir tekstil ürünü renklendirildiğinde, boyarmadde ile kimyasal olarak etkileşip, kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle renksizleştirilemez. Boyalar ise, özellikle anorganik pigmentlerin kuruyan yağlar veya uçucu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasıyla hazırlanırlar ve bu karışımların bir yüzeye sürülmesi durumunda yağların kuruması veya uçucu çözücülerin buharlaşıp uçmasıyla, yüzey oldukça kalın bir tabaka ile kaplanıp boya ile kimyasal olarak etkileşmez.

Sentetik boyarmadde üretimi 1856'da W.H. Perkin tarafından Mauve'in keşfiyle başlamış ve renk veren birkaç milyon adet bileşik sentezlenmiştir (Cristea ve Vilarem, 2006). Bunların on bin kadarı endüstriyel olarak üretilmektedir. 1920 yılına kadar sentetik boyarmadde üretimi sadece Almanca konuşan ülkelerle sınırlıyken, I. Dünya Savaşı sırasında Alman ticari ürünlerine uygulanan ambargo nedeniyle ABD ve İngiltere kendi endüstrilerini desteklemek amacıyla üretime başlamışlardır. FIAT ve BIOS raporlarının dünyada farklı bölgelere yayılmasıyla birlikte bu bölgelerde de sentetik boyarmadde üretimi başlamıştır. Ülkemizde ise boyarmadde üretimi hâlâ sınırlı miktardadır ve ihtiyacın büyük bir kısmı ithalat ile sağlanmaktadır (Akkurt vd. 2005). Sentetik boyarmadde üretimi, doğal boyarmaddelerin ihtiyacı karşılayamaması, bu boyarmaddelerin kullanılacağı alana uygun özelliklerde üretilmesi ve daha ekonomik olması nedeniyle her geçen gün daha da artmaktadır.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına veya uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosiyenin, nitro ve kükürt boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmaddeler gruplarıdır. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri; boyama güçlerinin yüksek olması (örneğin azo boyarmaddelerin boyama gücü antrakinon boyarmaddelerinin iki katı kadardır), kolaylıkla sentezlenebilmeleri, ucuz başlangıç maddelerinden elde edilebilmeleri, çok geniş bir renk aralığına sahip olmaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı olan mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleri, heterosiklik bileşenlerin kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir. Azo bileşiklerindeki azot atomları genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda aromatik heterosiklik halkalara ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir (Ertan ve Eyduran, 1995).

1.2. Dispers Azo Boyarmaddeleri

Dispers boyarmaddeler 1934 yılına kadar selüloz asetat boyarmaddeleri olarak bilinmekteydi. Bugün ise hidrofobik elyafa sulu süspansiyonlar şeklinde uygulanan, suda çözünürlüğü çok az olan boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Bu boyarmaddeler, polyester, poliamid, akrilik gibi sentetik elyaflara uygulanabildiği gibi selüloz esterlerine de uygulanabilmektedir. Bugün polyester boyamada sadece dispers boyarmaddeler kullanılmaktadır. Dispers boyarların %70'inden fazlasını da monoazo boyarmaddeleri oluştururken, yeni monoazo boyarmaddeleri sentezlendikçe antrakinon tipi dispers azo boyarmaddelerinin oranı da hızla azalmaktadır. Antrakinon tipi dispers azo boyarmaddelerinin boyama güçlerinin düşük oluşu, üretimlerinde çok kademe gerektirmeleri, Hg kullanılması gibi ekonomik dezavantajları vardır (Zollinger, 2003).

Dispers monoazo boyarmaddeleri, temel kromojen olan azobenzenin her iki benzen halkasında çeşitli süstitüentler bulunduran ya da heteroaromatik halkalar içeren bileşikler olarak karakterize edilebilirler. Dispers boyarmaddelerin gelişiminin yapısal sınıflarına göre bir özeti 1978 yılında Dawson (Dawson, 1978a) tarafından verilmiştir. Dawson bir diğer çalışmasında ise (Dawson, 1978b) 1934–1984 yılları arasında dispers azo boyarmaddelerinin gelişimini, elyaf gelişimi ve uygulama tekniklerini, boyama teorilerini, boyarmaddenin yapısı ile haslık özellikleri arasındaki ilişkileri, dispers boyarmaddelerin ticari kullanımları ve gelecekteki önemini özetlemiştir.

1.3. Azobenzen

Endüstride kullanılan boyarmaddelerin %80’inde azo grubu bulunmaktadır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyarmaddelerin yapısında bulunan azo grubu sp^2 melezleşmesi yapmış karbon atomları arasında köprü görevi ile konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor grup görevi de görür. Azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşikler, içerdikleri azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar (Zollinger, 1994). Azo grubunun yan taraflarına çeşitli aromatik grupların girmesiyle veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renklerin oluşması sağlanabilir.

Günümüzde boya uygulamaları, bir malzemenin boyanması için kullanımından çok daha ötededir. Örneğin fonksiyonel boyalar, optik anahtarlar, fotodiyotlar, fotovoltaiik aygıtlar ve boya lazerleri olarak kullanılmakta ve reprografi, fotodinamik tedavi ve daha birçok farklı uygulama alanında yer almaktadırlar (Zollinger, 2003; Kim, 2006). Ayrıca boya ve pigmentler, ısı transfer veya mürekkep püskürtmeli yazıcı, CD-R, DVD ve OPC gibi birçok teknolojik uygulama için de kilit role sahip malzemelerdir.

Birçok aromatik azo bileşiğin ana molekülü olan azobenzen, birbirine $N=N$ çift bağı ile bağılı iki fenil halkasından oluşur. Azobenzen veya kısaca azo terimi azobenzen yapısıyla beraber fenil halkasında bir fonksiyonel grup içeren oldukça fazla sayıda

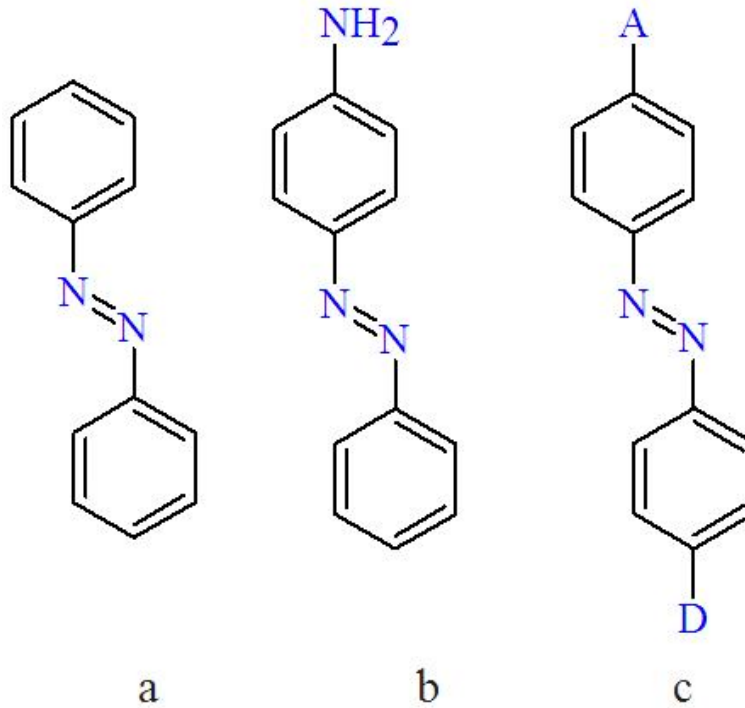
molekül yerine kullanılır. Bu bileşikler, ışığı güçlü bir şekilde soğururlar ve öncelikle tekstil, basım ve matbaa, kimyasal ve ilaç endüstrisi olmak üzere birçok alanda sentetik renklendirici ve/veya boya olarak kullanılmaktadırlar (Zollinger, 2003; 2006). Azobenzen boyalar çok önemli fotoduyar malzemelerdir ve elektrografi, lazerle yazdırma, hologram, ve organik p-n hetero eklemler güneş pillerinin üretimi gibi birçok alanda kullanılırlar (Xie vd. 2000; Hugel vd. 2002; Lucarelli vd. 2000; Kim vd. 2000; Feng vd. 2001; Seki vd. 2002; Iñes-Mullol vd. 2005; Yamamoto vd. 1995). Geometrik olarak rijit yapıları ve geniş en-boy oranı, azobenzen moleküllerini ideal mezojenler yapmaktadır: küçük azobenzen molekülleri ve azobenzen içeren polimerler sıvı kristal fazı göstermektedir (Kwolek, 1985; Möhlmann, 1989). Azobenzen moleküllerinin ışığa duyarlı (photo-responsive) özellikleri bu malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesinde büyük bir avantaj sağlar. Azobenzenlerin en şaşırtıcı ve en çok merak uyandıran karakteristik özelliği ise son derece etkili ve tamamen tersinir olan fotoizomerizasyonlarıdır. Özel olarak azobenzenlerin ışık ile uyarılmaları hızlı ve etkin olarak molekülün yapısında değişikliğe sebep olur. Bu fotoizomerizasyon, kromoforların şekillendirilmesinde veya tüm optiksel yüzeylerin topografya şablonunda foto-anahtarlama (photoswitching) olarak kullanılma yeteneği sunar.

Azobenzenler iki kararlı izomere sahiptir: termal olarak kararlı olan trans (eş yönlü) ve yarı-kararlı cis (ters yönlü) formu. Cis formunda azo grubun aromatik halkalarla yaptığı açı 120 derecedir. Azobenzenler bir foton soğurarak bu iki izomer arasında dönüşüm gösterirler. Birçok azobenzen için geniş bir soğurma bandı içerisinde molekül trans→cis izomerizasyonu yapar ve molekül sonradan tekrar termal olarak kararlı olduğu trans durumuna geçer.

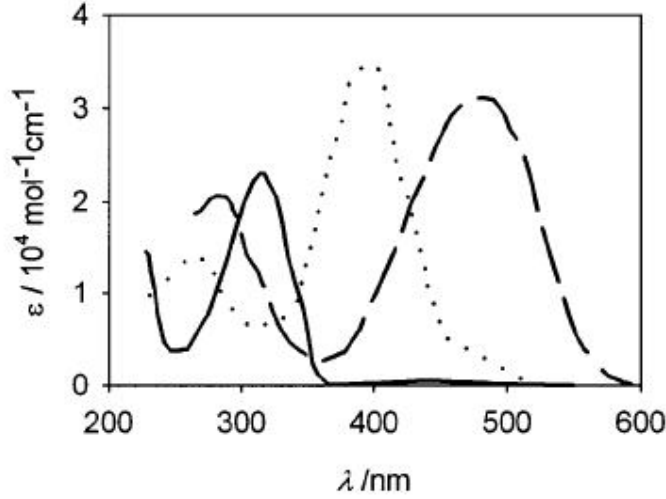
1.4. Azo Kromoforlar

Azo aromatik bileşikler, Şekil 1.1'de görüldüğü gibi fenil halkasına bağlanan sübstitüentlere göre spektral olarak azobenzen tipi, amino-azobenzen tipi ve yapay (pseudo) stilben tipi olmak üzere üç gruba ayrılabilirler. Bu azo aromatikler elektronik soğurma spektrumlarındaki (Şekil 1.2) küçük farklılıklardan dolayı

sırasıyla sarı, portakal rengi ve kırmızı renklidirler. Bu sınıflandırma Rau tarafından azo aromatik bileşiklerin karmaşık olan spektroskopik ve fotokimyasal özelliklerini daha basite indirgemek amacıyla gerçekleştirilmiştir (Rau, 1990). Azobenzen tipi moleküller (Şekil 1.1a) fenil halkasında herhangi bir sübstitüent veya spektral sonucu değiştirecek herhangi bir sübstitüent içermezler. Görünür bölgede zayıf bir $n \rightarrow \pi^*$ ve UV bölgesinde şiddetli bir $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurma bandı gösterirler. Orto veya para pozisyonuna NH_2 gibi bir elektron-verici grubun eklenmesi ile aminobenzen tipi (Şekil 1.1b) elde edilir. Bu tip moleküller için $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, yakın-görünür UV bölgesinde ya birbirlerine çok yakındır veya üst üste binmişlerdir. Pseudo stilben tipi moleküller (Şekil 1.1c) sırasıyla 4 ve 4' pozisyonlarında NH_2 ve NO_2 grubu gibi elektron-verici (D) ve elektron-alıcı (A) sübstitüent içerirler ki bu güçlü bir asimetrik yük dağılımına (bu tür sistemler push-pull sistemler olarak adlandırılır) sebep olur. Bu durum $\text{N}=\text{N}$ π -bağı orbitalinin enerjisini etkin olarak artırır ve π^* antibağ orbitalinin enerjisini düşürür, dolayısıyla genel olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisini düşürür. Azo aromatik bileşiklerin hiçbir türünde fosföresans gözlenmezken floresans ise sadece düşük sıcaklıklarda gözlenebilir (Rau, 1990).



Şekil 1.1. Azo aromatiklerin spektral sınıflandırılması; a) azobenzen tipi, b) amino-azobenzen tipi, c) psuedo stilben tipi (A; elektron-alıcı grup, D; elektron-verici grup)



Şekil 1.2. Trans azobenzenler için tipik bir soğurma spektrumu. Azobenzen tipi moleküller (sürekli çizgi) UV bölgesinde güçlü ve görünür bölgede düşük şiddetli, amino-azobenzenler (noktalı) ve pseudo stilbenler (kesikli) ise görünür bölgede güçlü ve örtüşmeli bir soğurma gösterirler (Yager, 2006)

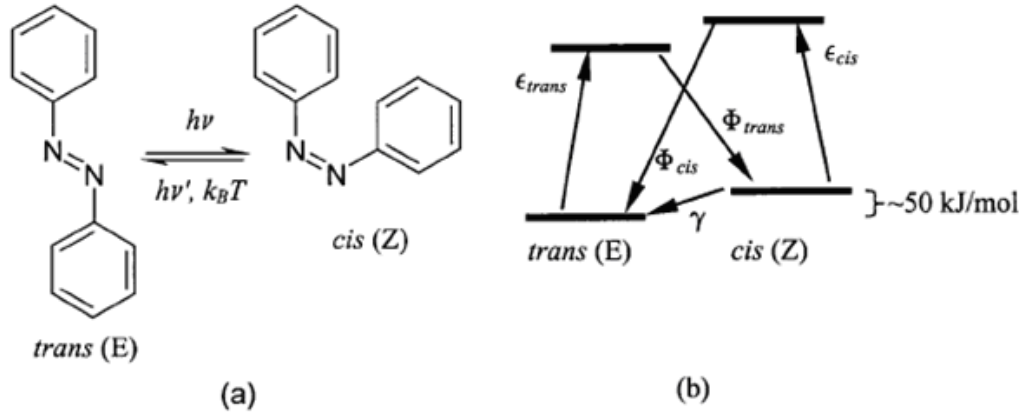
Elektron yoğunluğunun değişmesi doğal olarak dipol moment ve tüm yüksek derece çok kutuplu momentlere etki eder. Bu durum birçok NLO çalışmada çok önemlidir. Örneğin kromoforun dipol momenti, uygulanan bir elektrik alan ve daha yüksek derece momentlerle birlikte molekülün nonlineer etkisinin yönlendirilmesinde kullanılabilir (Delaire, 2000). Ayrıca bir push-pull sistemden kaynaklanan yerelleşmemiş elektronların güçlü asimetrik dağılımları mükemmel bir NLO kromoforu oluşturur.

1.4.1. Azo kromoforların izomerizasyonu

Azo bağı, azo aromatik bileşiklerin trans (E) veya cis (Z) geometrik yapılarından birinde bulunmalarına izin verir. Kromofor, maksimum soğurmanın gerçekleştiği dalga boyuna yakın ($\lambda_{\max}$) bir ışıkla uyarıldığında, cis ve trans izomerleri arasında hızlı ve tersinir olarak bir dönüşüm gerçekleşir (Şekil 1.3).

Trans→cis dönüşümü fotokimyasal olarak gerçekleşirken enerji olarak tercih edilen trans izomerine ters dönüşüm ise fotokimyasal veya termal olarak gerçekleştirilebilir. Kinetik ve reaksiyon düzenindeki farklılıklarla birlikte bu durum çözücü içerisinde,

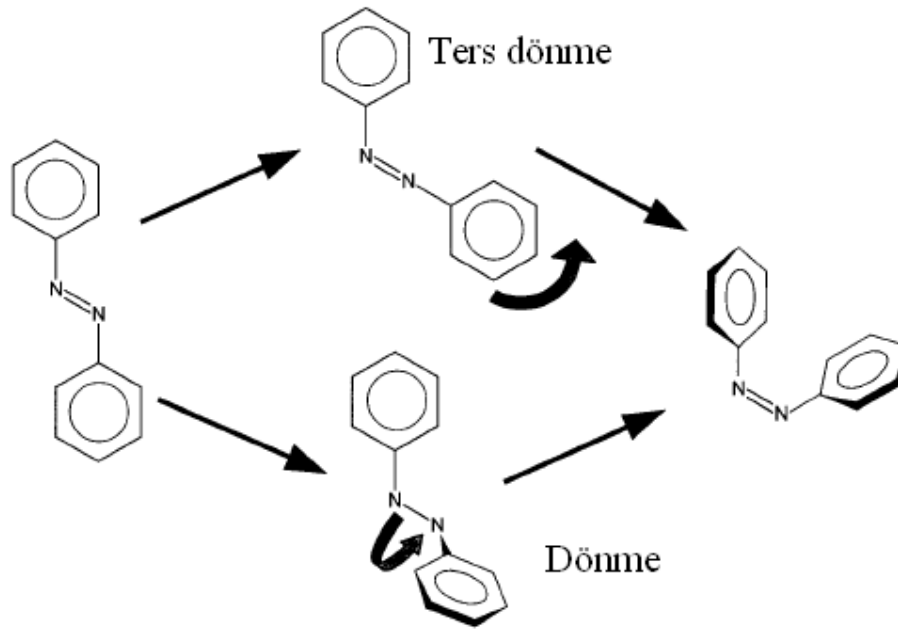
sıvı kristal, sol-jel sistemler, tek tabaka (monolayer) filmler ve polimerlerde dağıtılmış veya bağlanmış azo aromatlere uygulanır.



Şekil 1.3. Azo aromatiklerin izomerizasyonu: (a) azobenzen trans ve cis durumları arasında fotokimyasal olarak dönüşebilir ve termal olarak daha kararlı olan trans durumunda kalır. (b) Azobenzen'in durumlarını gösteren basit bir model, trans ve cis söndürme katsayıları ϵ_{trans} ve ϵ_{cis} ile gösterilmiştir. Φ , fotoizomerizasyonun kuantum verimliliğini gösterirken γ termal durulma hız sabitini göstermektedir (Rau, 1990).

İlk defa Wyman (Wyman, 1955) tarafından 1955'te ele alınmasından bu yana azo benzen ve türevlerinin izomerizasyon mekanizması ile ilgili birçok deneysel (Lehn, 1970; Asano vd. 1993; Paetzold vd. 1981; Lednev vd. 1996; Sanchez vd. 1999) ve teorik (Girmarc, 1970; Angeli vd. 1996; Sokalski vd. 2001; Wang ve Wang 2007a; 2007b; Wang vd. 2009; Cattaneo ve Persico, 1999) çalışma gerçekleştirilmiştir. Termal cis-trans izomerizasyonunun mekanizması üzerine yapılan çalışmalar, süstitüent (yer değiştirmiş grup), çözücü kutupluluğu ve basıncın bu reaksiyon üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Bu iki muhtemel dönüşüm, N=N azo bağı etrafında π -bağının kopmasıyla dönme veya azot atomlarından biri etrafında düzlem içi ters dönme ile gerçekleşir ki bu durumda π -bağında herhangi bir bozulma söz konusu değildir (Şekil 1.4). Tekrar termal kararlı duruma geri dönüş dönme (rotasyon) ile gerçekleşirken, fotokimyasal izomerizasyon için her iki mekanizmanın da görülmesi muhtemeldir (Xie vd. 1993). Push-pull veya pseudo stilben azo aromatiklerin termal izomerizasyon mekanizmaları için süstitüent etkileri tartışıldığında genel olarak azobenzen tipi moleküllerin termal bozunumunun (decay) yarılneer (semilinear) sp-hibritleşmesi geçiş durumu boyunca ilerlediği kabul edilir.

Bu durum Geigou ve arkadaşları tarafından (Geigou vd. 1968) gösterilmiştir ve söz konusu çalışmada azo benzen tipi moleküllerin termal relaksasyonunun rotasyon içeren mekanizmalarda beklenenin aksine çözücü ve halka süstitüentine çok az bağlı olduğu veya bağlı olmadığı görülmüştür. Oysa pseudo stilbenlerde önemli süstitüenlerin ve çözücünün termal relaksasyon hızı üzerindeki etkileri gözlenmiş ve bu tür moleküllerde dönme mekanizmasının gerçekleşebileceği önerilmiştir (Wildes vd. 1971). Ayrıca pikosaniye Raman ve femtosaniye floresans yöntemleri kullanılarak gösterilmiştir ki, uyarılmış durumda $N=N$ çift bağı ters dönme mekanizmasını doğrulamaktadır (Fujino ve Tahara, 2000; Fujino vd. 2001). Ho vd. ise aksine izomerizasyon mekanizmasının yönünün bileşiğe bağlı olarak değiştiğini, örneğin azobenzen süstitüent olarak bir nitro grubu bağlı ise fotoizomerizasyonun rotasyon ile gerçekleştiğini göstermişlerdir (Ho vd. 2001). Dahası, ab initio ve yoğunluk fonksiyonel teori (density functional theory, DFT) çalışmaları ters dönmenin tercih edilmesine rağmen enerji olarak her iki durumun da erişilebilir olduğunu göstermiştir (Angeli vd. 1996; Jursic, 1996).



Şekil 1.4. Azobenzen izomerizasyonunun dönme ve ters dönme mekanizması

Dolayısıyla her iki mekanizma, özellikle kromofor ve çevreye bağlı olmak üzere hangisinin daha baskın olacağı konusunda bir rekabet içerisindedirler. Bununla

birlikte azobenzenlerin çoğu için ters dönmenin baskın mekanizma olduğu konusunda bir fikir birliği vardır (Ikeda ve Tsutsumi, 1995). Bugün, böylesi çalışmalar için fotoizomerizasyon yönü deneysel olarak time-resolved spectroscopy (Nagele vd. 1997) tekniği ile belirlenebilmektedir.

Azobenzenlerin cis ve trans izomerleri spektral olarak iyi ayrılmış soğurma bantları gösterdiklerinden, iki tür arasındaki izomerizasyonun kinetiği, zamana bağlı olarak elektronik spektrumun şiddeti değiştirilerek kolayca kaydedilebilir. Aromatik halkadaki sübstitüentin elektron-verici ve elektron-alıcı karakterine bağlı olarak iki fotoizomerizasyonun dalga boyu yakın UV'den görünür bölgede yeşile uzatılarak uygun hale getirilebilir. Benzer olarak halkadaki sübstitüentle bağlı izomer dönüşümün hızı, genel olarak, ışıkla uyarılmayla gerçekleşen izomerizasyon için piko saniye (10^{-12} s) zaman ölçeğinde görülürken termal cis-trans izomerizasyonu daha yavaş bir süreçtir ve mili saniyeden (10^{-3} s) saatlere varan bir zaman ölçeğinde görülür. Hızın belirlenmesi trans-cis-trans döngüsünün tekrarlanmasıyla elde edilir (Kobayashi vd. 1979; Lednev vd. 1996). Bu süre azobenzen, aminoazobenzen ve pseudo stilbenler için genel olarak sırasıyla, birkaç saat, birkaç dakika ve birkaç saniye şeklindedir ve termal izomerizasyon için enerji bariyeri 90 kJ/mol'ün üzerindedir (Brown ve Granneman, 1975; Haberfield vd. 1975). Her iki durumun da kararlı ışınlama anahtarlanabilen (photoswitchable) sistemler elde edebilmek amacıyla cis süresinin uzatılabilmesi üzerine dikkate değer çalışmalar devam etmektedir. Örneğin poliüretan ana zincirli azobenzenler için bu süre dört gün, para pozisyonlarında bulk bir sübstitüent içeren azobenzenler için ise 60 gündür (Shirota vd. 1998).

$E \rightarrow Z$ ve $Z \rightarrow E$ izomerizasyonunun kuantum verimliliği Φ_{trans} ve Φ_{cis} , reaksiyon kinetiğinin –özel olarak hız sabiti ve sönüm katsayısının- değerlendirilmesiyle tahmin edilebilir (Rau, 1990). Aazobenzen tipi moleküllerde trans izomeri cis izomerinden daha kararlıdır ve temel seviye enerjilerindeki fark yaklaşık olarak 50 kJ/mol'dür (Rau, 1990). Ayrıca, cis izomeri saatlerce kararlı kalabilir ve sonuç olarak izole edilebilir ve karakterize edilebilir. Push-pull sistemlerde termal bozunum (decay) milisaniye mertebesinde (Rau, 1990) ve dolayısıyla kısa süreli cis izomerizasyonunun karakterizasyonu dolaylı olarak ele alınmayı gerektirir.

1967'de Fischer tarafından, fotoizomerizasyon sistemi için sürtünme ve sönüm katsayılarını tanımlayan bir metot yayımlanmış (Fischer, 1967) ve bu daha sonra Rau tarafından hızlı termal bozunum ile çözücü içerisindeki bir sistem için termal relaksasyonun yönünü, sönüm katsayısı ve kuantum verimliliği içerecek şekilde genelleştirilmiştir (Rau vd. 1990). Burada Rau bir sistemdeki foto-kararlı seviyenin (photostationary state, bir fotokimyasal reaksiyonla ulaşılan kararlı seviye) şiddete bağlı olduğu gerçeğini kullanmış ve fotokimyasal kuantum verimlilik için bir bilgisayarlı hesaplama yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntem sonsuz uyarma şiddeti ekstrapolasyonuna (bilinene dayanan kestirim) izin vermektedir ki burada termal reaksiyon fotokimyasal reaksiyonla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir ve pr (saf) fotokimyasal reaksiyonun foto-kararlı seviye soğurma değeri elde edilebilir. Bu veriler daha sonra Fischer'in metodunda trans ve cis izomerlerin fotokimyasal parametrelerini elde etmek için kullanılabilir.

1.4.2. İzomerizasyonun sonuçları

Azo aromatiklerin ışıkla uyarılmayla gerçekleşen izomerizasyonu, kromoforun geometri ve polaritesindeki değişimde yansıdığı gibi yapısal bir değişikliğe sebep olur (Kumar ve Neckers, 1989). Trans-cis dönüşümlerinde azobenzenlerde 4 ve 4' pozisyonları arasında 5.5-9.0 Å civarında bir azalma olur (DeLang vd. 1939). Trans azobenzen izomeri dipol momente sahip değilken polar olmayan cis bileşiğin dipol momenti 3.0 D'dir (DeLang vd. 1939). İki izomer arasındaki dipol momentteki bu değişim bazı modifiye azo polipeptidlerdeki sarmal ve rastgele sarımlı yapılara etki edecek kadar büyüktür (Sato vd. 1988). Bazı durumlarda, azo birimlerin fotoizomerizasyonu sarmal iskelet etrafındaki çevrenin yerel yk yoğunluğunda bir değişikliğe, dolayısıyla yapısal bir değişikliğe sebep olur (Pieroni vd. 1998). Azo aromatiklerin iki izomeri farklı soğurma spektrumu, farklı serbest hacim gereksinimi ve farklı elektrokimyasal özellikler gösterirler. Polimerler için bu değişiklikler ortaya konulduğunda, ışığa duyarlı polimer dizaynında olduğu gibi konformasyonel dinamikler ve makro moleküllerin serbest hacimlerinin tahmini açısından da kullanışlı araçlardır (Eisenbach, 1978).

Bazı araştırmalar sadece azo aromatiklerin kinetiğine odaklanmışken ilginin çok büyük bir kısmı doğrudan veya dolaylı olarak izomerizasyonun sonuçları üzerindedir. Trans-cis reaksiyonların polimerlerde faz, konformasyon ve optiksel özellikler gibi çok önemli değişikliklere eşlik ettikleri çok iyi bilinmektedir. İzomerizasyon süresince hem geometride hem de dipol seviyelerinde çok büyük yapısal değişiklikler gerçekleşir ki bu azobenzen birimini polimer yapıların fotokontrolü için potansiyel olarak kullanışlı kılar. Örneğin, sıvı kristal içerisinde izomerizasyon yıkıcı veya herhangi bir düzenli sistem için yeniden yapılandırıcı olarak bilinir. Çözücü içerisindeki izomerizasyon hızının, çözücünün polaritesi ve pH'ı, iyon ve polimer konsantrasyonunda olduğu gibi, azobenzen molekülünü saran yerel çevre üzerinde de duyarlı olduğu gösterilmiştir (Paik ve Morawetz, 1972; Rau, 1990; Barrett vd. 1994). Bu yüksek duyarlılık azobenzen moleküllerinin yerel polimer çevresinin mükemmel bir araştırma aracı olarak kullanımını kolaylaştırmıştır. Örneğin bu moleküller, kopolimerlerde ardışık dağılımları istatistiksel olarak belirlemede (Barrett vd. 1994), ince filmlerde serbest hacim dağılımında (Eisenbach, 1978) ve blok kopolimerlerle misellerin (protoplazmanın temel birimi) yapısal formasyonunda (Gille vd. 1999) kullanılmışlardır.

Azobenzenlerin sübstitüent olarak kullanıldığı farklı polimerlerin fotokimyasal ve termal cis-trans izomerizasyonunun araştırıldığı ilk çalışmalardan bir tanesi Paik ve Morawetz tarafından 1972'de yayımlanmıştır (Paik ve Morawetz, 1972). Burada katı fazda makromoleküllerin çevrelerinin küçük molekül sistemlerinde görülmeyen bir zorlamaya maruz kaldıkları gösterilmiştir. Örneğin yerel moleküler mobilite (hareket kabiliyeti) azo polimerlerde fotokimyasal ve fotofiziksel reaksiyonların yönlerini belirlemede kilit role sahiptir ve molekülün büyüklüğüne, polimer zincirinin esnekliğine, polimerin çözücü içerisinde mi yoksa katı fazda mı olduğuna bağlıdır (Kumar ve Neckers, 1989; Paik ve Morawetz, 1972; Barrett vd. 1994; Eisenbach, 1978). Daha önceleri çözücü içerisindeki polimerler için termal izomerizasyon kinetiğinin birinci derece kinetik (first order kinetics) ile karakterize edilebileceği kabul ediliyordu. Ancak Gille ve çalışma arkadaşları blok kopolimer misellerin sıvı çözücü içerisinde gösterilmesiyle azobenzenler için üstel olmayan bir hız elde etmişlerdir (Gille vd. 1999). Bu çalışmada, misellerde izomerizasyonun farklı

çevrelere sahip olmalarından ötürü hızın üstel olmadığı gösterilmiş ve yerel mikrofaz dağılımları için kullanışlı bilgiler sağlanmıştır.

1.5. Azo Katkılı Polimerler

Azo aromatik bileşikler, polyester, poliamid, poliürea, polisilan, polisiloksan, polikarbonat, polielektrolit, polipeptit vs. gibi birçok farklı polimer içerirler. Azo polimerler, azo bağının pozisyonuna bağlı olarak oldukça geniş bir sınıflandırılmaya ayrılabilirler ve bunlardan bazılarının sentezi Nucken tarafından yayımlanmıştır (Nucken, 1985). Azo aromatik moleküller, polimerik bileşikler kapsamında yer aldıklarından fotoizomerizasyonları bağlı oldukları makromoleküllerin yapısını ve fiziksel özelliklerini değiştirebilir (Eisenbach, 1978). Azo katkı polimerler kolay üretimleri, düşük maliyetleri, emniyetli işlenebilmeleri ve nispi ısı ve foto-kararlılıklarından dolayı ilgi görmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı azobenzen ve türevleri son zamanlarda foto-depolama (photo-storage), optik-anahtarlama ve optik sensörler gibi alanlara uygulanabilen ışığa duyarlı (photoresponsive) polimer blokların elde edilmesinde genişçe kullanılmışlardır (Natansohn ve Rochon, 2002; Delaire ve Nakatani, 2000). Başlangıçta, birçok azobenzen türevi polimer sistemlerinde, polimer özelliklerini değiştirmek amacıyla dopant olarak kullanılmıştır. Böylesi durumlarda, sonuçlar genel olarak azo dopantın konsantrasyonu ve karışımın uygunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Ancak, azo aromatikler ve polimerler arasında bir kovalent bağ ile bağlanma gerçekleşiyorsa yüksek kromofor yoğunluğu, işlenebilirlik ve ısı kararlılık elde etmek mümkündür. Azo aromatik bileşiklerin karakteristik reaksiyonu olan cis-trans izomerizasyonu fotoizomerize olabilen moleküler filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin veya fotoizomerize olabilen polimerlerin ışık ile kontrol edilmelerine izin verir. Birçok çalışma göstermiştir ki fotoizomerize olabilen özellikler iskelet kimyasal yapısı gibi moleküler geometri, kromofor tipi ve kromoforun bağlı olduğu pozisyona bağlıdır (Xie vd. 1993; Kumar ve Neckers, 1989; Kumar, 1993).

Azo aromatiklerin polimer içerisine bağlanmasına dair iki metot bulunmaktadır ve bunlar arzu edilen azo işlevselliğini taşıyan veya mevcut polimerin kimyasal olarak iyileştirilmesine izin veren polimerizasyon veya kopolimerizasyonu içerirler (Kumar, 1993). Bunlardan birincisi çok daha doğrudan bir uygulamadır ve yoğunlaştırma (condensation) tipi veya ek olarak radikal, katyonik, anyonik polimerizasyon gibi farklı bir polimerizasyon işlemi kullanarak pek çok lineer azo polimerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Yoğunlaştırma polimerizasyonu öncelikle ana zincir azo polimerlerin hazırlanmasında kullanılırken, yan zincirde azo birimi içeren katkılı polimerler genelde serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanır. İşlenmiş polimerler için doğrudan kopolimerizasyonun bir alternatifi de ilgilenilen polimerin kimyasal modifikasyonudur. Ancak bu metotta takip edilen basamak sayısı sınırlıdır ve daha fazla basamak sistemi reaksiyona karşı daha hassas kılar (Kumar, 1993).

Kutuplanmış bir ışıkla uyarılan azobenzen yan-zincirli polyesterler ise birçok önemli çalışmanın konusu olmuştur (Holme ve Ramanujam, 1996a; 1996b; Holme, 1997; Bian vd. 1999).

1.6. Azo Materyallerin Uygulamaları

Polimer katkılı fotoizomerize olabilen bileşenlerin sıvı kristal fazının (Ichimura vd. 1988; Ikeda vd. 1990; Ikeda vd. 1991; Aoki vd. 1992; Seki vd. 1993) ve sol-jel geçişlerinin (Irie ve Iga, 1985; Irie ve Iga, 1986; Irie ve Tanaka, 1983; Amiya ve Tanaka, 1987; Suzuki ve Tanaka, 1990) fotokimyasal kontrolü, yapının sinyal düzenlemesini ve mikroskopik ve makroskopik fazların özelliklerini gösterir. Fotoizomerize olabilen polimerlerin ve film ara yüzlerinin ıslanabilirliği (wettability) (Ishihara vd. 1982; Irie ve Schnabel, 1985; Ishihara vd. 1983; Irie ve Iga, 1987), etkin hacim viskozitesi (effective volume viscosity) (Kumar vd. 1984; Irie ve Hirano, 1981; Ishihara vd. 1981; Irie ve Suzuki, 1997), geçirgenlik (permeability) (Rahman vd. 1993) ve taşıma özelliklerinin (transport properties) ışık ile kontrol edilebildiği rapor edilmiştir (Shin ve Abbot, 1999). Azo aromatik fotokromizm (photochromism), polipeptid yapıları (Shin ve Abbot, 1999; Ueno vd. 1981; Houben

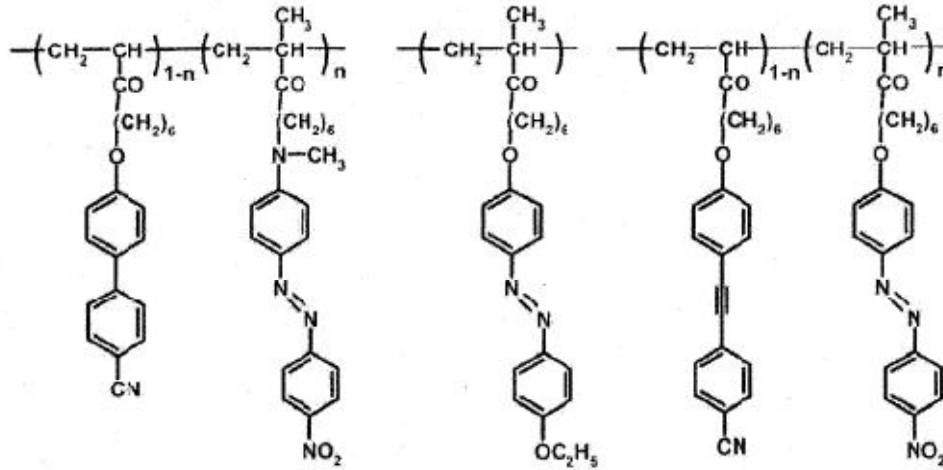
vd. 1978; Pieroni vd. 1980; Sato vd. 1988), enzimlerin katalitik aktiviteleri (Montagnoli vd. 1978; Willner vd. 1991), DNA çiftinin yapısı (Asanuma vd. 2001) ve siklodekstrin'in (cyclodextrin, CD) konak molekül bağlanma kabiliyeti (guest-binding ability) veya diğer konak-konuk sistemlerde (Ueno, 1979; Shinkai vd. 1982; Ueno, 1990; Lee ve Ueno, 2001) fotokontrol için kullanılmıştır. Taç eterler (crown-ethers) (Shinkai vd. 1983), siklodekstrin (Jung vd. 1996; Yamamura, 1996), bakteriyorodopsin gibi proteinler (Singh vd. 1996), küban (cubane) (Chen vd. 1997) ve adamantan (adamantane) (Chen vd. 1995) gibi 3D polisiklik içeren azobenzen katkılı birçok küçük molekül sentezlenmiştir.

Azobenzenler homojen olmayan, rijit moleküllerdir ve mezojen olarak davranabilme adına ideal adaylardır. Birçok sayıda küçük molekül azobenzen sıvı (likit) kristal (LC) çalışılmıştır. LC formundaki bazı azobenzen polimerlerinin tipik yapıları Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Polimer sıvı kristaller (PLC), hem polimer hem de sıvı kristal özelliği gösterebilen yüksek performanslı malzemelerdir. Azobenzen türevlerinin hem mezojen hem de ışığa duyarlı kromofor rolü oynadıkları azobenzen katkılı PLCler geliştirilmiştir. Azo kromoforların trans-cis izomerizasyonu polimer zincirine kovalent bağ ile bağlandığında kuvvetli bir yüzey ve içyapısal değişiklikler üretebilir; örneğin fotokimyasal olarak meydana gelen sıvı kristal polimerlerin faz geçişi (Ikeda vd. 1990; Ikeda vd. 1991), azo polimerlerin yan zincirinin yüzeyinde sıvı kristallerin yapısının değişmesi vs. (Ichimura vd. 1988; Seki ve Ichimura, 1989).

Optiksel görüntü kaydetme sistemlerine ilişkin fotokimyasal faz geçişleri geniş ölçüde çalışılmıştır. Ikeda vd. konak/PLC konuk sistemlerinde fotokimyasal olarak faz geçişini ilk kez rapor etmişlerdir (Ikeda vd. 1990). Boya katkılı sistemler kopolimer sistemlere genişletilmiş, detaylı çalışmalar kalorimetri, FT-IR dikroizm ve polarize mikroskopi gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda Tsutimu vd. yan zincirde mezojen ve bir alıcı-verici azobenzen içeren poliakrilat kopolimerleri hazırlamışlardır (Tsutimu vd. 1998). Nematik fazda PLC'nin ince filminin ışıkla uyarılması, trans-cis izomerizasyonundan dolayı nematikten homojen faz geçişine sebep olur. Işıklı uyarılma durdurulduğunda yan zincirin pseudo stilben tipi cis-trans termal izomerizasyonu tekrar nematik faza dönüş ile sonuçlanır ki bu yan zincirde alıcı-verici olmayan azobenzen içeren PLClerde gözlenene göre 10^3 kez

daha hızlıdır. Bu nematik faza hızlı dönüşüm alıcı-verici içeren PLCleri tüm optiksel anahtarlama ve real-time-holography materyaller için bir potansiyele sahip kılmaktadır.

Sıvı kristal yapısında fotokromik (photochromic, ışıkla uyarılma sonucu renk değiştirme) reaksiyondan kaynaklanan değişikliğin ilk örneğini 1971’de Sackmann yayımlamıştır (Sackmann, 1971). Sackmann bu çalışmasında, konuk kolestrik sıvı kristallerde (cholestric LCs) dağılan azobenzen moleküllerinin trans-cis fotoizomerizasyonunun yansıyan ışığın dalga boyundaki değişiklik ile ispatlandığı gibi kolestrik sıvı kristallerde küçük değişikliklere sebep olabileceğini göstermiştir.



Şekil 1.5. Faz geçişi çalışmalarında kullanılan yan zincir sıvı kristal azo aromatik polimerler için bazı örnekler

İlk yayından bu yana sıvı kristal yapılarının ışıkla uyarılmayla değişmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan en kapsamlılardan bir tanesi Ichimura tarafından yayımlanmıştır (Ichimura, 2000). Azo katkılı polimerlerde ışıkla uyarılma hareketlerini ele alan bir diğer kapsamlı çalışma ise Natanshon ve Rochon tarafından ele alınmıştır (Natanshon ve Rochon, 2002).

Işıklı anahtarlanabilen (photoswitchable) biyomalzemeler, biyolojik fonksiyonların düzenlenmesinde optik sinyallerin kullanıldığı yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu durum, fotoizomerize olabilen bir fonksiyonel grup ile biyomalzemelerin kimyasal modifikasyonu, tek-tabaka ve polimerler gibi fotoizomerize olabilen mikro çevrelerin

biyomalzemeleri içermesi ile gerçekleştirilebilir. Polipeptidler düzenli veya düzensiz yapıda bulunabilmelerinden ötürü oldukça ilginç biyopolimerlerdir ve tipik olarak α -helix ve β -sheet gibi yapıları polimerlerde bulunurlar. Azobenzen türevleri gibi fotokromik moleküller polipeptidlere kovalent bağ ile bağlandığında, bu tür makromoleküller zincirler, gönderilen ışığa yapıda büyük değişikliklerle cevap verirler (Willner ve Willner, 1993; Pieroni, 1985; Willner vd. 1991; Wilnwr vd. 1994, Ueda vd. 1994). Pieroni ve arkadaşları poly(L-glutamate) ve poly(L-lysine) gibi bazı polipeptid türlerini polielektrolitlere farklı oranlarda azo kromoforları ekleyerek modifiye etmişlerdir (Pieroni vd. 2001). Ueno ve arkadaşları (Ueno vd. 1981; 1990) yan zincirinde azobenzen içeren bir poly(L-aspartate) serisini izomerizasyonun makromolekül yapısı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla hazırlamışlardır. Bu çalışmalarında %50'den fazla azobenzen grubu içeren kopolimerlerin pozitif bir CD bandı ile karakterize edilen bir CD spektrumu verdiğini ve ışınlama devam ettiğinde CD bandının negatif olduğunu göstermişlerdir.

Işığa duyarlı (photoresponsive) biyomalzemeler üzerine yapılan araştırmalar polipeptidlerdeki yapısal değişikliklerle sınırlı değildir. Asanuma ve arkadaşları oligonükleotidlerin yan zincirlerine azobenzen ekleyerek ikili DNA sarmalını tekliye dönüştürmüşlerdir (Asanuma, 2001). Ayrıca azobenzen içeren peptid oligomerlerin silinebilir holografik veri depolama için ideal malzemeler oldukları kanıtlanmıştır (Berg vd. 1996).

Günümüzde, ikinci derece (second order) nonlinear optik (NLO) özellikler ile polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve özellikle bu tür malzemelerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesine çok büyük ve gerekli bir ilgi duyulmaktadır (Lindsay, 1997; Kajzar vd. 2003). Dispers kırmızı 1 (DR1) çok iyi bilinen bir nonlinear kromofordur ve polisitren (Brower ve Hayden, 1995; Miniewicz vd. 1998; Mendonca vd. 1998; Ushiwatta vd. 1999), poli(metil metakrilat) (Brower ve Hayden, 1995; Goodson ve Wang, 1996; Barry ve Soane, 1996; Labarhet ve Sourisseau, 1997; Bian vd. 2002; Wu vd. 2003; Banach vd. 2002) ve polikarbonat (Brower ve Hayden, 1995; Ham vd. 1997) gibi mekaniksel dayanıklılığı ve termal kararlılığı ile bazı optiksel şeffaf polimerlerin bağlanmasında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu azo boyanın elde edilen bileşimlerdeki optiksel özelliklerdeki değişimin, ışıkla

uyarma neticesinde trans-cis izomerizasyonundan kaynaklandığı gösterilmiştir (Labarhet ve Sourisseau, 1997; Bian vd. 2002; Wu vd. 2003).

İkinci derece NLO polimerik malzemeler, yüksek ikinci derece nonlinear optik makroskobik alınganlık ($\chi^{(2)}$) gösterebildiklerinde, iyi bir termal ve fotokimyasal kararlılığa sahip olduklarında, ayrıca film ve fiber optiklerde kolayca işlenebildiklerinde lazer ışığının elektro-optik modülasyonu ve hassas uygulamaları için cazip adaylar olabilirler. Böyle malzemeler simetri merkezli olmayan (non-centrosymmetric) uzay grubunda bir yapı formuna sahip olmalıdırlar (Sutherland vd. 2003).

Gelecekteki malzemelerin hazırlanmasında muhtemel bir yaklaşım, yüksek aşırıkutuplanabilirliğe (hyperpolarizability, β) sahip molekülleri seçmek ve onları nonlinear özelliklerini en iyi bir şekilde kullanmak amacıyla kutuplu yapıda uygun bir ortamın içerisine yerleştirmektir. Böyle bir yöntem değişik derecelerde moleküler aşırıkutuplanabilirliğin kullanımını sağlayabilir. Aşırıkutuplanabilirliğin makroskobik nonlinear alınganlığa tam bir katkısı fark edilebilir; triiodidlerin moleküler komplekslerinin ikinci derece oldukça nonlinear tek eksenli kristalleri (Samoc vd. 1992a; 1992b; Kelly vd. 2002; Samoc vd. 2004) örnek olarak verilebilir. Muhtemelen, moleküller arası zayıf etkileşimler bu moleküllerin (eklenen moleküller) bu kararlı durumda yapılanmalarında önemli bir rol oynar; örneğin, simetri merkezli olmayan düzende tüm triiodidlerin dipol momentleri kutuplanma eksenine paraleldir. Polar yerleşimdeki bir kısım NLO türleri, elektriksel, optiksel ve mekanik kutuplama ile elde edilebilir. Elektriksel kutuplama, malzemelerin iki paralel plaka elektrot arasına alınarak bir elektrik alanının uygulanması ile dipolar moleküllerin yerleşiminde uygun bir metottur (Eich vd. 1989; Mortazawi vd. 1989).

Nonlinear optiğin yeni gelişmekte olan fotonik ve fotoelektronik teknolojisinde çok önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Rosso vd. 2004; Jiang vd. 2006). Yüksek π -elektron delokalizasyonuna (yerelliğin bozulması) sahip organik moleküllere geniş nonlinearite, çok hızlı cevap verme ve optiksel aygıtlar, veri işlemcileri, yüksek hızlı optik anahtarlayıcılar, optiksel sınırlayıcılar vs. gibi uygulama potansiyellerinden dolayı (McEwan vd. 2003; Geethakrishnan vd. 2007; Cui vd. 2007; Udayakumar vd.

2006) umut vaat eden nonlinear optiksel malzemeler gözüyle bakılır (Marks ve Ratner, 1995; Kaino ve Tomaru, 1993). Çeşitli NLO kromoforları arasında azobenzen iyi optiksel ve termal kararlılık, çözünübilirlik ve kolay hazırlanma gibi özelliklere sahiptir (Rochon vd. 1992; Kaino ve Tomaru, 1993). Ayrıca eşsiz optiksel özelliklerinden dolayı iyi bilinen bir NLO aktif kromofordur (Chaput vd. 1993; Richehl vd. 1995; Choi vd. 2000). Azobenzen kromoforlarının ikinci ve üçüncü derece NLO özellikleri, çözücüde ve/veya polimer ortamında (örneğin sıkça kullanılan polimetil metakrilat ve polifenilen vinilin) geniş ölçüde çalışılmıştır (Planas vd. 1993; Rangel-Rojo vd. 1998; Yavrian vd. 2004; Correa vd. 2006; Brzozowski vd. 2001; Zhao vd. 2006). Ancak polimer ortamında her zaman zayıf optik ve termal kararlılıktan dolayı sıkıntı çekilir, çözücü ise pratik uygulamalar için uygun değildir. Son zamanlarda organik kromoforların ve inorganik ortamların avantajlarını birleştirmesinden, organik-inorganik hibrit malzemelerden türetilen sol-jel, silika ortamının doğasında var olan özelliklerinden dolayı optik ve fotonik uygulamalarda dikkate değer bir ilgiye sahiptir (Zhao vd. 2006; Sanchez vd. 2003; Min vd. 1998). Optik kromoforlar sol-jel ortamına iki yolla dâhil edilebilir: konak-konuk kimyası ile veya ortama yan-zincir veya ana-zincir şeklinde kovalent olarak bağlama ile (Zhang vd. 2006). Bir konak-konuk sisteminde kromoforun ortamdaki ayrılması her zaman yüksek konsantrasyonda olur. İkinci metotta ise kromoforlar silika ortamına nakledildiklerinde kolay bir kromofor konsantrasyonu uyarlamasına ve kimyasal ve proses parametrelerinin daha iyi kontrolüne izin verirler (Zhao vd. 2006).

Aslında optiksel özellikler hassas bir şekilde kromofor ve ortam arasındaki bağlanmaya bağlıdır. Dahası, önceki çalışmalarda kullanılan lazer dalgaboyu her zaman rezonant ve/veya yakın rezonant dalgaboyu olan 500 nm civarında tutulurak azo boyaların trans-cis izomerizasyonu boyunca güçlü rezonant etkisi kullanılırdı. Ancak rezonant uyarılma önemli ışık kaybına ve termal etkilere yol açar. Dolayısıyla rezonans bölgesi dışında termal ve optiksel kararlılığa sahip yüksek üçüncü derece nonlineariteye sahip bir sistem bulmak zorunludur. Jiangtian ve arkadaşları (Jiangtian vd. 2008) 1064 nm’de Z-tarama (Z-scan) tekniği ile kovalent olarak azobenzen boya-disperse red 1 (DR1)- katkılanmış hibrit silika filmlerin üçüncü derece non-lineeritesini incelemişlerdir.

Optiksel bilginin gerçek zamanlı yazılabildiği, silinebildiği ve yeniden yazılabildiği malzemeler; depolama, test etme, işleme ve görüntüleme gibi birçok fotonik uygulamalar için uygundurlar. Fotorefraktivite ve fotokromizm çeşitli organik malzeme sınıfı için optiksel veri depolamak ve işlemek için geniş çaplı kullanılmaktadır. (Volodin vd. 1996; Ho vd. 1995). DR1 ve diğer azo bileşikler birçok araştırma grubu tarafından polimerlere dopant olarak veya kovalent olarak bağlanan polimer zincirinin yan grubu olarak kullanılmıştır (Pedersen vd. 1998; Serak vd. 2001; Blanche vd. 2000). DR1 organik ince filmler Taunamang ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Taunamang vd. 2004).

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER SEKTROSKOPİDE DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi özellikle organik ve inorganik kimyacılar tarafından kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. Tüm spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi, IR spektroskopisi de moleküllerin veya atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır. Örnek üzerine gönderilen IR ışınları organik bileşiklerin atom veya atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genliklerle titreşimlerine neden olur. Bu titreşimler IR enerjisinin örnek tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantlaşmış titreşimlerdir.

IR spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir. Farklı fonksiyonel gruplar IR ışınması altında farklı karakteristik soğurulma frekanslarına sahiptirler. IR spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin, katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

IR ışınları elektromanyetik spektrumun dalga sayısı cinsinden $\sim 13000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ve dalga boyu cinsinden $\sim 0,78\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$ olduğu bir bölgesine karşılık gelir. Teknik olarak UV spektroskopisine çok benzemekle birlikte ikisi arasındaki en önemli fark soğurdukları ışının dalga boyudur. IR bölgesi görünür bölge ile mikrodalga bölgesinin arasında kalır. IR spektroskopisi dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın ($14300\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$), orta ($4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak ($600\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$) infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir (Skoog vd. 1998; Silverstien ve Weber, 1998; Schwedt, 1997).

2.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Bu kısımda verilen bilgiler ağırlıklı olarak Prof. Dr. Metin BALCI'nın "Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi" adlı kitabından alınmıştır (Balcı, 2004).

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, ilk kullanımı 1950'li yıllara dayanmasına rağmen bugün fizikçi ve kimyacıların başka hiçbir teknikle elde edemeyecekleri, moleküldeki yapısal ve bağlanma ile ilgili bilgilere ulaşılmasında çok sık kullandıkları bir analiz tekniğidir. Bu teknik küçük moleküllere uygulanabilmekle kalmayıp aynı zamanda polimerler, büyük, biyofiziksel ve biyokimyasal olarak ilişkili olunan bütün fonksiyonel birimler için de geçerliliğini korumaktadır. NMR spektroskopisi ile konfigürasyon ve konformasyon tayini yapmak da mümkündür. Bu yöntem ayrıca, molekülün bütünü ya da bir parçasının hareketi ile moleküler reaksiyonlar gibi dinamik süreçlerin çalışılmasında da kullanılabilmektedir. Son yıllarda spin tomografisi olarak isimlendirilen, konum-çözünürlüklü spin rezonansı ile genelde canlı (in vivo) bir biçimde kullanılan rezonans yöntemleri biyoloji ve tıpta oldukça önem kazanmıştır (Haken ve Wolf, 2004).

NMR spektroskopisi, nükleer enerji seviyelerinin, bir manyetik alan uygulamasına maruz kaldığında farklı enerji seviyelerine yarılması gerçeğini kullanır (Skoog vd. 1998; Silverstien ve Weber, 1998). Uygulanan manyetik alan tarafından oluşturulan bu seviyelerin sayısı çekirdeğin spin kuantum sayısına (I) bağlıdır ve $(2I+1)$ şeklindedir. Çekirdeğin spin kuantum sayısı I , çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre spin kuantum sayıları belirlenemez. Ancak proton ve nötronların sayısı ile spin kuantum sayısı arasında geçerli olan bazı kurallar vardır. Atom çekirdekleri içerdikleri proton ve nötron sayılarına göre üç grup altında toplanırlar;

- 1) *Çift-Çift Çekirdekler*: Kütle numarası ve atom numarası çift olan elementlerdir. Bu gruba dâhil olan tüm izotopların spin kuantum sayısı $I=0$ 'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildir.

- 2) a) *Tek-Tek Çekirdekler*: Kütle numarası ve atom numarası tek olan elementlerdir. Bu gruba dâhil olan elementlerin proton sayısı tek, nötron sayısı çifttir. ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P bu gruba ait olan izotoplardır.
- b) *Tek-Çift Çekirdekler*: Kütle numarası tek, atom numarası çift olan elementlerdir. Genel olarak ikinci gruba dâhil olan elementlerin spin kuantum sayıları $I=1/2$ ve tek katlarıdır.
- 3) *Çift-Tek Çekirdekler*: Kütle numarası çift, atom numarası tek olan elementlerdir. Bu gruba dâhil olan izotopların nötron ve proton sayısı tektir. Bu grupta bulunan elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılardan oluşur. $I=1, 2, 3, \dots$ gibi.

Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I>0$ olması gerekir (Balcı, 2004). NMR çalışmalarında en çok kullanılan iki çekirdek ^1H ve ^{13}C 'dir. ^{19}F , ^{31}P ve ^{15}N çekirdekleri ise daha az kullanım alanı bulan çekirdeklerdir. Bu beş çekirdeğin spin kuantum sayısı $1/2$ olduğundan, uygulanan manyetik alan bu çekirdeklerin iki seviyeye yarılmaya sebep olur; biri $a+1/2$ seviyesi (α) ve diğeri $a-1/2$ seviyesi (β).

Düşük olan α seviyesi β seviyesine göre biraz daha yüksek bir popülasyona sahiptir. İki seviye arasındaki enerji farkı $\Delta E(J)$, jromanyetik katsayıya ($\gamma, \text{rad.s}^{-1}\text{T}^{-1}$), Planck sabitine (h, Js) ve manyetik alanın şiddetine (B_0, T) bağlıdır. Bu bağıntı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'den anlaşıldığı gibi protonun enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı, doğrudan manyetik alan şiddetine bağlıdır. Ancak proton veya herhangi bir çekirdek manyetik alan içerisinde bulunmadığı zaman ($B_0=0$) enerji seviyeleri arasında herhangi bir fark da olmayacaktır. Böylece enerji seviyelerinin yozlaştığı ortaya çıkar. Protonların rezonans olabilmesi için alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçmeleri gerekir. Bunu için protona dışarıdan ΔE kadar bir enerjinin

elektromanyetik radyasyon olarak verilmesi gerekir. Buna göre rezonans koşulu yazılırsa;

$$E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0, \quad \nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (2.2)$$

ifadesi elde edilir (Skoog vd. 1998; Balcı, 2004).

Kendi eksenini etrafında dönmekte olan bir çekirdek üzerine kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında çekirdek iki kuvvetin etkisinde kalır ve presesyon hareketi (topaç hareketi) yapmaya başlar. Uygulanan alana dik yönde gönderilen radyo frekansı ile rezonans sağlanması meydana gelir. Yani alt seviyede bulunan proton (manyetik momenti dış manyetik alan ile paralel olan) enerji alarak üst seviyeye geçer ve protonun manyetik momenti dış manyetik alan ile antiparalel yönelir. Bu olaya spin çevrilmesi veya rezonans denir. Burada çok kısa bir süre kalan çekirdekler aldıkları enerjiyi vererek eski hallerine dönerler. Çekirdekler, etkisi altında bulundukları manyetik alan dış manyetik alandan farklı olduğundan bağlı oldukları atomlara ve uzaydaki konumlarına göre farklı bölgelerde rezonans olurlar. Buna kimyasal kayma denir.

Elektronlar yüklü cisimler olduklarından, manyetik alanın içine getirildiklerinde uygulanan manyetik alanın etkisiyle ilave hareketler yaparlar. Elektronların kendi ve çekirdek etrafında meydana getirdikleri dönme hareketleri, çekirdek etrafında küçük ilave alanlar meydana getirir. Lenz Yasası'na göre, dış manyetik alan elektron akımı ile ikinci bir manyetik alan meydana getirirse, oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alanın yönüne zıttır.

Elektron sirkülasyonu ile oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alan ile zıt yönde olduğundan, dış manyetik alanın şiddeti B_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına perdeleme denir. Böylece molekül her ne kadar homojen bir manyetik alan içerisine getirilirse de, çekirdekler, oluşan ikincil manyetik alandan dolayı genelde dış manyetik alandan daha düşük bir manyetik alanın etkisi altında kalırlar.

2.3. Moraltı-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Moraltı veya görünür bölgedeki bir elektromanyetik ışının soğurulması ile karakterizasyon en genel ve sık kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya soğurma denir. Soğurmada elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun moraltı (UV) ve görünür bölge (Vis) ışınlarının moleküller tarafından soğurulmasına dayanan yöntemle moleküler soğurma veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir. Yani UV-Vis spektrumölçeri, bir örneğin üzerine gönderilen ışığı soğurmasına dayanır. Soğurma spektroskopisinde elektromanyetik dalga, incelenecek malzeme üzerine gönderilir ve enerjisi malzeme içindeki atom veya molekülleri uyarabilecek mertebede olan fotonlar belli olasılıklarla soğurulurlar. Örneği geçen elektromanyetik dalgalar analiz edildiğinde, soğurulan fotonlara karşı gelen dalga boylarında sayım değeri azalır veya bu noktalarda karanlık bölgeler oluşur. Bu sayım değerlerinin azaldığı veya karanlık bölgelerin oluştuğu dalga boyları her atom veya molekül için farklıdır. Dolayısıyla, analiz sonucunda elde edilen değerler malzeme hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

Şiddetteki bu değişim bir referans ışına göre kaydedilir ve detektör tarafından kaydedilen sinyale bağlı olarak bir soğurma değeri olarak işaretlenir. Bir çözücü içerisindeki soğurma, doğrudan yoğunluğuyla ilgilidir. Bu durum aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$A = -\log T = \log(I/I_0) = \epsilon b C \quad (2.3)$$

Burada I_0 gelen ve I örnekten geçen ışığın şiddeti, ϵ analitin molar soğurganlığı ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve b ışının aldığı yol, bir başka deyişle kullanılan kabın genişliğidir (Skoog vd. 1998). Birçok soğurma spektroskopisi n veya π elektronlarının π^* uyarılmış seviyeye geçişine dayanır. Diğer geçişler ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$) çok nadir görülür. Çok az sayıda bileşik için UV-Vis bölgesinde $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi gözlenirken, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi genel olarak gözlenmez (Skoog vd. 1998; Haris, 1995).

Moraltı ve görünür bölgedeki elektromanyetik ışıma, çoklu bağlar içeren bir bileşiğin içinden geçtiğinde, ışmanın bir kısmı genelde bileşik tarafından soğurulur. Tam olarak ne kadar bir ışmanın soğurulduğu ışmanın dalga boyuna ve bileşiğin yapısına bağlıdır. UV-Vis spektroskopisinde ışmanın soğurulması, daha düşük enerjili yörüngedeki elektronların daha yüksek enerjili yörüngeye uyarılmasıyla ışmanın enerjisinde bir azalmaya yol açar.

UV-Vis spektroskopisi, verilen bir örnekte simetriklik bulunup bulunmadığını belirleyerek organik moleküllerin yapı aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Böylece UV-Vis spektroskopisinden alınan sonuçlar IR, NMR ve/veya kütle spektroskopisi ile elde edilen analizleri doğrulama niteliğindedir. UV-Vis spektroskopisinin daha geniş bir kullanımı da bilinmeyen bir örneğin derişimlerinin tayin edilmesidir. Bir örneğin belirli bir dalga boyunda yaptığı soğurma onun derişimine bağlıdır ($A = \epsilon Cl$). UV-Vis spektroskopisi biyokimyasal çalışmalarda enzimatik tepkimelerin hızını ölçmek için rutin olarak kullanılır. Tepkimede yer alan bir türün derişimi (UV-Vis soğurmasıyla ilişkili olarak) tepkimenin hızını tayin etmek için, zamana karşı grafiğe geçirilir. UV-Vis spektroskopisi, çeşitli metal iyonlarının (bazen metal içeren organik komplekslerin) derişimlerini tayin etmek için çevre kimyasında ve bir tayin yöntemi olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) de kullanılır.

BÖLÜM 3. LİNEER OLMAYAN (NONLİNEER) OPTİK

3.1. Lineer Olmayan Optiğe Giriş

Geçirme (transmisyon), yansıma, kırılma, süperpozisyon ve çiftkırınım gibi olaylar Optik'in "lineer optik" kategorisine girerler. Lineer optikten bahsederken, optiksel olayların bir lineer dalga fonksiyonuyla tanımlanabilen ortamda meydana geldiğini kabul ederiz. Bu kabulün sonucu olarak, ortam içerisinde üst üste gelme (süperpozisyon) prensibine uyan iki harmonik dalga, ışığın şiddetinden bağımsız olarak ortamın bizzat kendisinden veya dalgaların girişiminden dolayı herhangi bir bozulmaya uğramadan hareket edebilir. Ancak ışık şiddeti yeteri kadar büyük olduğu zaman, lineer optik durumu tanımlamak için yeterli değildir. Lazerlerle elde edilmesi mümkün olan yüksek şiddetli ve kohorent bir ışığın avantajıyla, ortamın optiksel özelliklerinin, örneğin kırıcılık indisinin, ışığın şiddetinin bir fonksiyonu olduğunu görürüz. Ortamda iki veya daha fazla dalga girişim yaparsa, bu durumda süperpozisyon ilkeleri daha fazla geçerliliklerini sürdüremezler ve ışık dalgaları birbirleriyle ve ortamla etkileşirler. Bu lineer olmayan olay, lineer teoremin optik malzemelerin elektromanyetik ışıma lineer olmayan etkisine izin verecek şekilde genişletilmesini gerektirmektedir.

Nonlineer olay optik ortamlarda dipollerin ışık ışımasıyla bağlantılı olarak değişen E elektrik alanına lineer biçimde yanıt vermesindeki yetersizliğinden kaynaklanır. Atomik çekirdeklerin çok ağır olması ve iç kabuk elektronlarının ışık frekansında ($\sim 10^{14}$ - 10^{15} Hz) değişen E-elektrik alanına cevap verebilmek için çok sıkı bağlı olmaları, bir malzemenin atomlarının dış kabuk elektronlarının optik ortamın ışının E-alanıyla kutuplanmasından birincil dereceden sorumlu olmaları anlamına gelir. Bu elektronların salınımları küçük olduğu zaman polarizasyon elektrik alanla orantılıdır, ancak E-alanının ışığın şiddetiyle birlikte artmasıyla, bu oran tıpkı bir yayın harmonik salınımının, salınımın genliğinin artmasıyla giderek anharmonik olması

gibi, bozulmaya başlar. Klasik olarak lineer ve nonlinear optik, sırasıyla harmonik osilatör ve anharmonik osilatör modelleri ile benzeşirler.

Lineer Bölge:

Dış alanların olmadığı durumlarda, bir malzeme içerisindeki pozitif ve negatif yükler arasındaki elektromanyetik kuvvetler genelde dengededir ve malzeme elektriksel olarak nötrdür. Ancak bir ışık ışını gönderildiğinde, malzeme içerisindeki yük dağılımı değişir ve malzeme kutuplanır. Malzemenin kutuplanması dipollerin makroskobik belirtilerinin mikroskobik seviyeye indirgenmeleridir.

Lineer optik bölgede, ortamın polarizasyonu ($\vec{P}$); birim hacim başına elektrik dipol moment, uygulanan elektrik alan ($\vec{E}$) ile orantılı olarak tanımlanır.

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (3.1)$$

Burada χ , orantı sabitidir ve malzemenin “elektrik alınganlığı” olarak adlandırılır. Elektrik alınganlık, elektrik alan etkileşiminde kutuplanmanın nasıl değişeceğini ölçen, malzemenin bir özelliğidir.

Harmonik Titreşici Modeli:

Bir atom veya molekül topluluğunun kutuplanmasının değişmesi Jackson tarafından iki farklı yolla tanımlanır (Jackson, 1998):

- 1) Yük dağılımı uygulanan alan tarafından değiştirilir
- 2) Başlangıçta gelişigüzel yönelmiş olan moleküllerin dipol momentleri alan etkisinde düzenlenir.

Harmonik osilatör modeli, kutuplanmanın elektrik alan tarafından nasıl indüklendiğinin kavranmasına yardımcı olur. Denge pozisyonundan bir ayrılma gerçekleştiğinde, elektronlara x yer değiştirmesiyle orantılı bir kuvvet etkir;

$$F_{harmonik} = -kx \quad (3.2)$$

Burada k pozitif bir katsayıdır. Bir elektrik alan uygulandığında ise elektronlara alanla orantılı bir kuvvet etkir;

$$F_{elektrik} = -eE \quad (3.3)$$

Burada $-e$ elektronun yüküdür ve E elektrik alanın büyüklüğüdür. Yeni denge konumuna iki kuvvetin toplamı sıfır olduğunda ulaşılır.

$$-eE - kx = 0 \quad (3.4)$$

Dolayısıyla elde edilen indüklenmiş dipol moment elektrik alan ile orantılıdır;

$$P = ex = \frac{e^2 E}{k} \equiv \alpha E \quad (3.5)$$

Burada P , indüklenmiş dipol momentin büyüklüğüdür. Harmonik osilatörün lineer kutuplanabilirliği (polarizebilitesi) şu şekilde verilir;

$$\alpha = \frac{e^2}{k} \quad (3.6)$$

e^2 bir sabit olduğundan, bu basit modelde kuvvet sabitinin artmasıyla (daha güçlü bağlanma kuvveti) lineer kutuplanabilirlik azalır. Bu da bağlanma kuvvetinin artmasıyla elektronun dış alandan daha az etkileneceğini gösterir (Perez-Moreno, 2007).

Linreer Olmayan Bölge:

Uygulanan alan şiddetinin artmasıyla, 10^8 V/m mertebesindeki değerlere ulaşıldığında nonlinearlik ölçülebilir olur ve nonlinear optik'in etki alanı başlar.

Artık ortamın polarizasyonu ile elektrik alan arasında doğrudan bir orantı yoktur. Bunun yerine, ortamın polarizasyonu $\vec{E}$ elektrik alanının bir seri açılımıdır:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}(\vec{E})^2 + \chi^{(3)}(\vec{E})^3 + \chi^{(4)}(\vec{E})^4 + \dots \quad (3.7)$$

Denklem 3.7 $\vec{P}$ 'nin, $\vec{E}$ 'nin farklı kuvvetlere bağıllığını kabaca ifade etmenin bir yoludur. Daha özenli bir şekilde, $\vec{P}$ 'nin i . bileşeni elektrik alanın bileşenleriyle şu şekilde ilişkilidir:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (3.8)$$

Seri açılımındaki n . terim $\vec{E}$ elektrik alanının n . kuvvetiyle orantılıdır ve seri açılımın bir noktaya ulaşabilmesi için her art arda gelen terim bir önceki terimden daha küçük olmalıdır. Dolayısıyla $\vec{E}$, tipik olarak 10^{11} V/m mertebesinde olan iç atomik ve moleküler alanlardan küçük olmalıdır. Bu, düşük ışık şiddetlerindeki optik etkide lineer etkilerin neden daha baskın olduğunu açıklar.

Harmonik Olmayan Titreşici Modeli:

Elektronlara zayıf bir elektrik alan uygulandığında denge pozisyonundan hafifçe kayarlar ve geri çağırıcı kuvvet ile elektronik yer değiştirme lineerdir. Bu, birçok durumda geri çağırıcı kuvvet için, yeteri kadar küçük bölgeler için denge pozisyonu civarında harmonik titreşici yaklaşımının kullanılabilmesinden dolayıdır. Ancak uygulanan elektrik alan şiddetinin artmasıyla, geri çağırıcı kuvvetteki yüksek dereceli terimler daha etkili olurlar ve artık elektronun hareketi alanla doğru orantılı olmaz. Bu durum gerçekleştiğinde, sistem bir nonlineer etki gösterir ve malzemenin kutuplanmasının doğru bir şekilde tanımlanabilmesi için yüksek dereceli terimler dâhil edilmelidir. Bu, geri çağırıcı kuvvet için bir sonraki terimin Taylor serisine dâhil edilmesiyle betimlenebilir.

$$F_{\text{harmonik}} = -kx - k'x^2 \equiv -m\omega_0^2 x - mbx^2 \quad (3.9)$$

Burada, $k'(b)$ geri çağırıcı kuvveti harmonik olmayan katkının şiddetini karakterize eder ve m , elektronun kütlesidir. Elektronun V hızıyla orantılı olan bir sönüm kuvvetinin varlığında:

$$F_{\text{sönüm}} = 2m\gamma V \quad (3.10)$$

olur ve burada γ , sönüm katsayısıdır. Şimdi hareket denklemi şu şekilde ifade edilebilir;

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} \omega_0^2 x + bx^2 = -e \frac{E}{m} \quad (3.11)$$

Elektrik alanın ω_1 frekansında salındığını kabul edilirse,

$$E(t) = E_1(e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) \quad (3.12)$$

Bu, x için pertürbasyon teorisi kullanılarak çözülebilir:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \dots \quad (3.13)$$

Burada $x^{(1)}$ küçük parametrelerle orantılıdır $(e \frac{E}{m})$, $x^{(2)}$, $(e \frac{E}{m})^2$ 'ye kuadratik olarak bağlıdır vs. Denklem 3.13'teki x 'in açılımının ilk terimi lineer çözümdür:

$$x^{(1)} = \frac{(e/m)E}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma} (e^{-i\omega_1 t} + e^{+i\omega_1 t}) \quad (3.14)$$

Ancak, x 'in açılımındaki sonraki terimler elektrik alana kuadratik olarak bağlıdır ve dolayısıyla $(2\omega_1)$ veya (0) frekansında salınırlar:

$$x^{(2)}(\omega \pm \omega) = \frac{-2b(e/m)^2 E^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma)(\omega_0^2 - \omega_1^2 \pm i\omega_1\gamma)} e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t} \quad (3.15)$$

Buradan görüldüğü gibi geri çağırıcı kuvvete bir harmonik olmayan terimin tanıtılması elektronun kutuplanması için elektrik alan üzerine bir nonlinear bağıllık üretir. Bu modelin ikinci derece nonlinear kutuplanabilirliği aşağıdaki gibi verilir:

$$\beta(\omega_1 \pm \omega_1) = \frac{-2b(e/m)^2 E^2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\gamma)(\omega_0^2 - \omega_1^2 \pm i\omega_1\gamma)} \quad (3.16)$$

3.2. Lineer Olmayan Optik Etkinin Tanımlanması

Genelde, polarizasyon zaman (t) ve konumun ($\vec{r}$) bir fonksiyonudur:

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (3.17)$$

Ancak burada uygulanan ışık ışınının dalga boyunun nonlinear etki için sorumlu moleküllerin boyutlarından çok daha büyük olduğu kabulüyle “elektrik dipol yaklaşımı” kullanılacaktır. Verilen herhangi bir zamanda, elektrik alan tüm molekül boyunca aynıdır ve polarizasyonun konuma bağıllığı ihmal edilebilir: $\vec{P} = \vec{P}(t)$.

Kutuplanmanın artan derecelerin toplamı şeklinde ifade etmek oldukça kullanışlıdır:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)}(t) + \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(t) + \dots \quad (3.18)$$

Burada $\vec{P}^{(0)}(t)$, $\vec{E}(t)$ dış elektrik alanından bağımsız statik kutuplanmadır, $\vec{P}^{(1)}(t)$, $\vec{E}(t)$ ile lineerdir, $\vec{P}^{(2)}(t)$, $\vec{E}(t)$ ile kuadrattır, $\vec{P}^{(3)}(t)$, $\vec{E}(t)$ ile kübiktir vs.

Frekans Etki Alanı:

Şimdiye kadar zaman etkisinin nicelikleri göz önünde bulunduruldu, ancak pratikte nonlinear nicelikleri frekans etkisiyle ifade edilir. Uygulanan ışık ışınının zamana bağlı elektrik alanı $\vec{E}(t)$, iki farklı frekans katkısına Fourier ayrıştırılabilir:

$$\vec{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{E}(\omega) \exp(-i\omega t) \Leftrightarrow \vec{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{E}(t) \exp(i\omega t) \quad (3.19)$$

Aynı zamanda Fourier dönüşüm, zaman etkisindeki kutuplanma $\vec{P}(t)$ ile frekans etkisindeki kutuplanma $\vec{P}(\omega)$ arasında bir ilişki kurar:

$$\vec{P}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{P}(\omega) \exp(-i\omega t) \Leftrightarrow \vec{P}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{P}(t) \exp(i\omega t) \quad (3.20)$$

veya Denklem 3.18 kullanılarak n . dereceden kutuplanmanın $\vec{P}^{(n)}(t)$, i . bileşeni Fourier karşılıklarının terimlerinde yazılabilir:

$$P_i^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega P_i^{(n)}(\omega) \exp(-i\omega t) \Leftrightarrow P_i^{(n)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt P_i^{(n)}(t) \exp(i\omega t) \quad (3.21)$$

Uygulanan ve yayımlanan ışık tekrenkli (monokromatik) olduğunda, elektrik alan farklı frekansların (ω_k), ayrı üst üste gelmesi olarak ifade edilebilir:

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} [\vec{E}^{\omega_k} e^{-i\omega_k t} + \vec{E}^{-\omega_k} e^{+i\omega_k t}] \quad (3.22)$$

Burada $\vec{E}^{\omega_k}$, ω_k frekansında salınan elektrik alanın genliğidir ve toplam sadece pozitif frekans bileşenleri üzerindendir. Aynı zamanda alanlar reel olduğundan, $(\vec{E}^{\omega_k})^* = \vec{E}^{-\omega_k}$ olmalıdır.

Eğer elektrik alan sadece ayrı frekansları içeriyorsa, etkiyle oluşan kutuplanma da ayrı frekansların toplamı olacaktır:

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\omega_k \geq 0} \left[\vec{P}^{(n)\omega_k} e^{-i\omega_k t} + \vec{P}^{(n)-\omega_k} e^{+i\omega_k t} \right] \quad (3.23)$$

Burada da benzer şekilde $\left(\vec{P}^{(n)\omega_k} \right)^* = \vec{P}^{(n)-\omega_k}$ olacaktır.

Frekans etkisi ile çalışmak oldukça kullanışlıdır, çünkü elektrik alan ve etkiyle oluşan kutuplanma arasındaki ilişki oldukça basit bir şekil alır:

$$P_i^{(n)\omega_\sigma} = K(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots E_{\alpha_n}^{\omega_n} \quad (3.24)$$

Burada $\chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ n . dereceden elektrik alınganlığın tensörel bileşenleridir ve $K(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ Fourier açılımı için $1/2$ olarak tanımlanan nümerik bir faktördür (Denklem 3.22 ve 3.23) ve çok terimli açılım katsayılarıdır. Burada vurgulanmalıdır ki Denklem 3.22 ve 3.23'ün aksine Denklem 3.24'te $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ pozitif, negatif veya sıfır olabilir ve sırasıyla giriş ve çıkış alanlarını gösterir. n . dereceden elektrik alınganlık optik malzemenin bir özelliğidir ve alanların etkisinde malzemenin nasıl kutuplanacağını söyler.

Aşağıdaki genel bağıntılar tüm elektrik alınganlıklar için geçerlidir.

1)

$$\chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(\omega_\sigma; -\omega_1, -\omega_2, \dots, -\omega_n) \quad (3.25)$$

Bu, alanların gerçek olmasının bir sonucudur.

2)

$$\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n \text{ olmadıkça } \chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = 0 \quad (3.26)$$

Bu, enerjinin korunumunun bir sonucudur.

$$\begin{aligned}
& 3) \\
& \chi_{i\alpha_1, \dots, j \dots k \dots \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_j, \dots, \omega_k, \dots, \omega_n) \\
& = \chi_{i\alpha_1, \dots, k \dots j \dots \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_k, \dots, \omega_j, \dots, \omega_n)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

(İlgili oldukları frekans değiştiği sürece herhangi iki indis değişebilir)

Nümerik katsayılar $K(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ aşağıdaki durumlar için sıfır ve tekrarlanan frekansların varlığına dayanır (Orr ve Ward, 1971):

$$K(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \frac{D}{2^{q-p}} \tag{3.28}$$

Burada,

- 1) q , $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ setindeki sıfır olmayan giriş frekanslarının sayısıdır.
- 2) p , $(\omega_\sigma = 0)$ ise 0'a ve diğer durumlarda 1'e eşittir.
- 3) D , giriş frekanslarında $(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$ farklı ayırt edilebilen düzenlemelerin sayısıdır (Perez-Moreno, 2007).

3.3. Moleküler Alınganlıklar

Denklem 3.24'te ifade edildiği gibi elektrik alınganlık tensörleri malzemenin kutuplanmasına elektrik alanların uygulanmasını anlatır:

$$P_i^{(n)\omega_\sigma} = K(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} \chi_{i\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E_{\alpha_1}^{\omega_1} \dots E_{\alpha_n}^{\omega_n} \tag{3.29}$$

Denklem 3.24'ün, frekans etkisi biçimi olan Denklem 3.18'de yazılmasıyla polarizasyonun i . bileşeninin elektrik alanların bir fonksiyonu olarak genel ifadesi şu şekilde elde edilir:

$$\begin{aligned}
P_i^{\omega_\sigma} &= \delta_{\omega_\sigma,0} P_i + \sum_j K(-\omega_\sigma; \omega) \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_\sigma; \omega) E_j^\omega \\
&+ \sum_{jk} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} \\
&+ \sum_{jkl} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} E_l^{\omega_3} \dots
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Burada malzeme uygulanan elektrik alandan bağımsız kalıcı bir P_i kutuplanmasına sahiptir ve $\delta_{\omega_\sigma,0}$ kroniker deltadır. Elektrik alınganlık malzemenin bir özelliğidir ve elektromanyetik yapısının bir göstergesidir. Örneğin bir malzeme merkezi simetriye sahip ise çift-mertebeli nonlinear etkileri izinli değildir.

Bir malzemenin yük dağılımı merkezi bir nokta etrafında simetrik bir yerleşime sahipse bu malzeme merkezi simetriye sahiptir denir. Başka bir ifadeyle, bir sistemin yük dağılımı kartezyen koordinatlar sisteminde $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ dönüşümünden sonra değişmez kalıyorsa bu sistem merkezi simetriye sahiptir. Eğer bir sistem merkezi simetriye sahip ise, elektrik alanları $\hat{x}, \hat{y}, \dots, \hat{z}$ yönlerinde $j, k, \dots, l$ indisleriyle tanımlanarak uygulanabilir ve sonuç kutuplanması i indisiyle tanımlı $\hat{\omega}$ yönünde ölçülebilir:

$$P_i^{(n)}(\omega_\sigma) = \sum \chi_{ijk\dots l}^{(n)} E_j^{\omega_1} \dots E_l^{\omega_n} \tag{3.31}$$

Diğer taraftan, aynı elektrik alanlar zıt yönde $-\hat{x}, -\hat{y}, \dots, -\hat{z}$ uygulanabilir ve malzeme merkezi simetriye sahip olduğundan $-\hat{\omega}$ yönünde ve aynı $P_i^{(n)}$ büyüklüğünde bir kutuplanma elde edilmelidir:

$$\begin{aligned}
-P_i^{(n)}(\omega_\sigma) &= \sum \chi_{ijk\dots l}^{(n)} (-E_j^{\omega_1}) (-E_j^{\omega_2}) \dots E_l^{\omega_n} = \sum \chi_{ijk\dots l}^{(n)} (-1)^n E_j^{\omega_1} E_j^{\omega_2} \dots E_l^{\omega_n} = \\
&(-1)^n P_i^{(n)}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

n çift olduğunda;

$$-P_i^{(n)}(\omega_\sigma) = P_i^{(n)}(\omega_\sigma) \Rightarrow P_i^{(n)}(\omega_\sigma) = 0 \quad (3.33)$$

Bu da merkezi simetriye sahip sistemlerde çift-mertebe kutuplanma gözlenemeyeceğini gösterir.

Daha önce belirtildiği gibi, indüklenmiş kutuplanma açılımının bir noktaya ulaşabilmesi için (Denklem 3.18) her art arda terim bir önceki terimden daha küçük olmalıdır. Pratikte bu, nonlinear optik olayların büyük bir çoğunluğunun ikinci veya üçüncü derece prosesler olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla $\chi_{ijk}^{(2)}$ ve $\chi_{ijkl}^{(3)}$ değerlerine sahip malzemelerin nonlinear optik bölgede incelenmeleri gerekir. Bir örnek olarak frekansın iki katına çıktığı bir sistem elde etme problemi ele alınabilir. Sisteme ω frekanslı bir giriş ışını verilir ve sistem 2ω frekanslı bir çıkış ışını yayımlar. Bu, ikinci derece nonlinear optik bir malzeme ile şu şekilde elde edilir:

$$\begin{aligned} P_x^{2\omega} &= K(-2\omega; \omega, \omega) \chi_{xxx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) (E_x^\omega)^2 \\ &= \frac{1}{2} \chi_{xxx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) (E_x^\omega)^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

Burada $\hat{x}$ yönündeki tüm alanlar keyfi bir biçimde seçilmiştir. 2ω frekansında salınan ve zaman ile değişen indüklenmiş kutuplanma, 2ω frekansında salınan bir elektromanyetik alan yayımlayacaktır.

Aygıtın çıkış gücünü yükseltmek için ya giriş ışınının şiddeti yükseltilmelidir, ya da yüksek $\chi_{xxx}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ değerine sahip bir malzeme bulunmalıdır. Burada, en iyi malzemenin belirlenmesi ile daha düşük giriş enerjisi ile aynı çıkış elde edilebilir.

Makroskobik kutuplanmanın elektrik alan bileşenleriyle ifade edildiği (Denklem 3.30) aynı durum için, şimdi indüklenmiş dipol moment $\vec{P}$ 'nin seri açılımını elde edilmeye çalışılacaktır. Ancak moleküler düzeyde, molekül etrafındaki dielektrik malzemenin varlığıyla uygulanan $\vec{E}$ elektrik alanı değişikliğe uğrar. Dolayısıyla molekülün indüklemiş dipol momentinin i . bileşeni P_i , dış elektrik alan ve çevre tarafından üretilen elektrik alanın kombinasyonundan doğan ve moleküle etki eden

gerçek elektrik alan olan yerel alanın $\vec{f}$ terimleriyle seriye açılır. Yerel alan ve indüklenmiş dipol moment birbirleriyle mikroskobik moleküler alınganlıklar ile ilişkilidirler:

$$\begin{aligned}
 P_i^{\omega\sigma} = & \delta_{\omega\sigma,0}\mu_i + \sum_j K(-\omega_\sigma; \omega)\alpha_{ij}(-\omega_\sigma; \omega)f_j^\omega \\
 & + \sum_{jk} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)f_j^{\omega_1}f_k^{\omega_2} \\
 & + \sum_{jkl} K(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)f_j^{\omega_1}f_k^{\omega_2}f_l^{\omega_3} \dots
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

Burada yine molekül yerel alana bağlı olmayan bir $\vec{\mu}$ kalıcı dipol momente sahiptir, $\alpha_{ij}(-\omega_\sigma; \omega)$ moleküler lineer kutuplanabilirliktir, $\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2)$ moleküler ikinci derece alınganlıktır ve $\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ moleküler üçüncü derece alınganlıktır vs. Moleküler ikinci derece alınganlık aynı zamanda birinci aşırıkutuplanabilirlik (first hyperpolarizability) ve üçüncü derece alınganlık ikinci aşırıkutuplanabilirlik (second hyperpolarizability) olarak bilinirler. Aynı durumda elektrik alınganlıklar malzemenin bir özelliği olduğu için birinci ve ikinci aşırıkutuplanabilirlikler molekülün yapısına bağlı özelliklerdir (Perez-Moreno, 2007).

BÖLÜM 4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE TEORİK HESAPLAMALAR

4.1. Moleküler Dinamik

Moleküler Dinamik'te temel yaklaşım çekirdeklerin klasik parçacıklar gibi davranmasıdır. Bu, çekirdek hareketlerinin Newton'un hareket denklemleriyle tanımlanması anlamına gelir.

$$F_n = m_n a_n = -\nabla_{x_n} V(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.1)$$

Burada F_n , n çekirdeği üzerindeki kuvvet, m_n çekirdek kütlesi ve a_n ise ivmesidir. V toplam potansiyel enerjidir ve sistemdeki tüm çekirdeklerin koordinatlarının bir fonksiyonudur. Çekirdekler üzerindeki kuvvetler, çekirdeklerin koordinatlarına göre potansiyel enerjinin gradientinin bulunmasıyla elde edilir.

Çekirdekler üzerine etki eden kuvvetler hesaplanabilir ve bu tüm çekirdekler için Δt gibi küçük bir zaman basamağı kullanılarak hareket denklemlerinin nümerik olarak integre edilmesiyle elde edilebilir. Buna ek olarak çekirdeklerin başlangıç pozisyonlarının $(x_0(t))$ bilinmesi gerekir ve genelde bir sistemin başlangıç koşulları sistemin X-ışını modelinden alınır. Bu nümerik integrasyonlar büyük ölçekli sistemler için bile bir bilgisayar yardımıyla kolaylıkla hesaplanabilir. Moleküler dinamik hesaplamalarının zor olan kısmı sistemdeki tüm atomların koordinatlarının bir fonksiyonu olan potansiyel enerjinin elde edilmesidir. Özellikle büyük ölçekli sistemler için atom sayısının artmasıyla beraber enerji fonksiyonu oldukça karmaşık bir hal alır ve büyük bir hesaplama problemi karşımıza çıkar. Dahası, bir etkileşimde ikiden fazla parçacık varsa potansiyel enerjinin tam olarak hesaplanması mümkün değildir ve bu durum bazı yaklaşımların yapılmasını gerektirir. Çok-parçacıklı

sistemlerin V potansiyel enerjisini hesaplamak için iki popüler yaklaşım vardır. Bunardan birincisi moleküler kuantum mekaniğine dayanır ve sistemdeki elektronik yapının detayları ile ilgilenir. Nükleer konfigürasyondan sistemin elektronik Hamiltoniyeni elde edilir ve elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılır. Daha sonra elektronik dalga fonksiyonlarına göre elektronik Hamiltoniyenin beklenen değerinin bulunmasıyla toplam potansiyel enerji elde edilir.

$$V(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int \psi_e^* \hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_n) \psi_e d\tau \quad (4.2)$$

Burada integral tüm elektronların koordinatları üzerindendir. Potansiyel enerjinin hesaplanmasında kullanılabilecek bir diğer yöntem ise Moleküler Dinamik (MD) simülasyonudur. Bu metot basit etkileşim fonksiyonlarının terimleriyle etkilerini potansiyel enerji üzerinde göstererek elektronları ihmal eder. Bu metot burada daha fazla tartışılmayacaktır

4.2. Kuantum Mekaniği

20. yüzyılın başlarına kadar elektron gibi atom altı parçacıklar için bile klasik mekaniğin genel olarak geçerli olduğu kabul ediliyordu. Elektronlar, güneş etrafında dolanan gezegenler gibi çekirdeğin etrafında bir yörüngeyi takip eden parçacıklar olarak değerlendiriliyorlardı. Ancak elektronik yapının bu tanımı, deneysel gözlemlerle geçerliliğinin yitirdi. Birçok deney, elektronların ve diğer elementer parçacıkların hem dalga hem de parçacık karakterinde olduğunu gösteriyordu. Örneğin elektron saçılma deneyleri, elektronların tıpkı ışıktaki olduğu gibi iki küçük yarıktan geçerek girişim deseni oluşturduklarını gösteriyordu. Dahası, spektroskopi deneyleri moleküllerin sadece belli dalga boylarında soğurma yaptıklarını ve molekül içerisindeki elektronların kesikli enerji seviyelerine sahip olabileceklerini gösteriyordu. Bu dalga benzeri davranış ve enerjinin kuantumlanması Newton'un hareket denklemleriyle açıklanamazdı ve bu etkilerin tanımlanması için daha genel bir teoriye gereksinim vardı. İhtiyaç duyulan bu teori Kuantum Mekaniği (QM) olarak adlandırılır ve bu teori parçacıkların dalga gibi davrandığını ve enerjinin kuantumlandığını söylemektedir. Burada bir parçacığın özelliklerini belirlemek için

dalga fonksiyonu notasyonu tanıtılır. Parçacık hakkındaki tüm statik ve dinamik bilgiler bu dalga fonksiyonundan türetilir. Dalga fonksiyonu terimi, tüm maddelerin dalga gibi davrandığı gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Bir parçacığın dalga karakterinin kapsamı de Broglie tarafından formüle edildiği gibi momentumunun azalmasıyla artar:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.3)$$

Burada λ parçacığın dalga boyu, h Planck sabiti, m parçacığın kütlesi ve v ise hızıdır. Bu ilişki, eğer bir parçacığın kütlesi veya hızı yeteri kadar büyükse parçacığın kuantum mekaniksel doğasının ele alınmasına ihtiyaç olmadığını, dalga boyunun parçacığın fiziksel boyutlarından küçük olacağını söyler. Bu durumda klasik mekanik, kuantum mekaniği ile benzer sonuçlar verdiği için iyi bir yaklaşımdır. Diğer taraftan, eğer parçacığın kütlesi ve hızı çok küçükse parçacığın dalga boyu yaklaşık olarak klasik boyutları civarında olacaktır. Bu durumda parçacığın özelliklerini sadece kuantum mekaniği doğru bir şekilde tanımlar.

Newton'un klasik dalga denklemlerinin kuantum mekaniksel karşılığı zamana bağlı Schrödinger denklemidir. Bu diferansiyel denklemin çözümü sistemin zamana bağlı dalga fonksiyonlarını $\psi(x, t)$ verir:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t) \quad (4.4)$$

Burada $\hbar$, h Planck sabitinin 2π 'ye bölümüdür ($\hbar = h/2\pi$), $\hat{H}$ Hamiltoniye'nin işlemci versiyonudur. Hamiltoniye'nin bir klasik mekanik kavramıdır ve sistemin toplam enerjisini gösterir.

$$H = T + V \quad (4.5)$$

Burada T ve V sırasıyla kinetik ve potansiyel enerjidir. Klasik mekanikten kuantum mekaniğine geçildiğinde nicelikler yerlerini işlemci karşılıklarına bırakırlar. Zamana bağlı dalga fonksiyonuna etki eden Hamiltoniye'nin, dalga fonksiyonunun zamana göre

bir birinci türevini verir. Zamana bağlı dalga fonksiyonu klasik mekanikteki yörüngenin kuantum mekaniksel karşılığı olarak düşünülebilir. Schrödinger denkleminin zamana bağlı olan versiyonu ise bir özdeğer denklemdir:

$$H\psi = E\psi \quad (4.6)$$

Burada E özdeğeri sistemin toplam enerjisidir. Zamandan bağımsız dalga fonksiyonu, Hamiltoniyen işlemcisinin bir özfonksiyonudur ve enerjisi de özdeğere karşılık gelir. Klasik mekaniğin aksine özdeğer enerjileri kuantumludur ve izinli tüm enerji değerleri özdeğer probleminin bir çözümü değildir. Enerji seviyeleri arasındaki fark ise çok küçüktür hatta dejenere olmuşlardır yani aynı değere sahiptirler. Bu, parçacığın kütlesi çok büyükse veya parçacık tamamen serbest ve çevre ile herhangi bir etkileşim içerisinde değil ise geçerli bir durumdur. Bu durumlarda enerji yine sürekli bir fonksiyondur ve klasik mekanik geçerli tanımlar sağlar.

4.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Küçük ölçülerinden dolayı elektronlar ve çekirdekler gibi atom altı parçacıklar için kuantum mekaniksel bir tanımlama gerekir. Ancak fazla parçacık içeren bir sistem için Schrödinger denklemini tam olarak çözmek mümkün değildir. Çünkü ancak iki parçacık etkileşim halinde ise analitik bir çözüm vardır. Dolayısıyla denklemlerin çözülebilir hale getirilebilmesi için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Ancak bu yaklaşımlara rağmen analitik bir çözüm yine bulunmayabilir ve bunun yerine nümerik metotlar kullanılır. İlk yaklaşım ise rölativistik etkileri ihmal etmektir ki birçok sistem için elektron ve çekirdeklerin hızları rölativistik etkilerin önemli olması için yeteri kadar yüksek değildir. İkinci yaklaşım; elektron hareketlerini çekirdeklerden ayırmaktır. Bu, Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir (Born ve Oppenheimer, 1927) ve çok daha büyük kütlelerinden dolayı çekirdeklerin elektronlardan çok daha yavaş hareket ettikleri düşüncesine dayanır. Bu nedenle elektronların sabit çekirdekler alanında, çekirdeklerin ise elektronlar tarafından oluşturulan potansiyel enerji yüzeylerinde hareket ettikleri düşünülür. Born-Oppenheimer yaklaşımı kuantum mekaniği için temel yaklaşımdır ve elektronik ve

nükleer dalga fonksiyonlarının birbirinden bağımsız olarak çözülmesine olanak tanır. Bu kabul her ne kadar moleküler Schrödinger denkleminin genel karmaşıklığından arındırılmasına hatırı sayılır bir katkıda bulunmuş olsa da, hâlâ iki-parçacık dalga fonksiyonunun hesaplanması gerekir. Üçüncü bir yaklaşım, çekirdeklerin kuantum mekaniksel karakterini ihmal eder ve hareketlerini tanımlamak için klasik mekanik kurallarından yararlanır. Bu yaklaşımda eğer kinetik enerjileri yüksekse ve farklı potansiyel enerji yüzeyleri arasındaki enerji farkı kinetik enerjiyle karşılaştırıldığında yeteri kadar büyükse, çekirdekler klasik parçacıklar olarak ele alınır. Oda sıcaklığında birinci durum genelde doğrudur ve birçok temel seviye işlemleri için ikinci durum da geçerlidir. Ancak fotokimyasal prosesler için üçüncü yaklaşım geçerliliğini sürdürmez.

Bu üç temel yaklaşım, moleküllerin kuantum mekaniksel olarak tanımlanması için bir yol açar. Nükleer konfigürasyondan $\hat{H}_e$ elektronik Hamiltoniyen oluşturulur ve zamandan bağımsız ψ_e elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında kullanılır. Daha sonra çekirdekler üzerindeki kuvvetler, nükleer koordinatlara bağlı olarak elektronik enerjinin negatif gradienti ile elde edilir:

$$F_e = -\nabla_{R_n} \int \psi_e^* \hat{H}_e(R_1, R_2, \dots, R_N) \psi_e d\tau \quad (4.7)$$

Burada integral tüm uzay üzerindendir. $\hat{H}_e$ elektronik Hamiltoniyen işlemcisi sabit çekirdek alanında hareket eden elektronların enerjisini tanımlar. Hamiltoniyen; bir elektronik kinetik enerji terimi, çekirdeklerin elektrostatik etkileşimini tanımlayan bir terim ve elektronlar arasındaki elektrostatik itme terimlerinden oluşur:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{n_e} \sum_A^{N_n} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i^{n_e} \sum_j^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.8)$$

Burada n_e elektronların sayısı, N_n çekirdeklerin sayısı, m_e elektron kütlesi, e birim yük, Z_A , A çekirdeğinin yükü, r_{ij} , i ve j elektronları arasındaki mesafe, r_{iA} , i elektronu ile A çekirdeği arasındaki mesafedir. Birçok kitapta her ne kadar bir

elektronik operatör olmasa da elektronik Hamiltoniyene çekirdek-çekirdek itme terimi de eklenir, ancak bu terim sadece E enerjisine sonradan eklenen bir sabittir:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{n_e} \sum_A^{N_n} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_i^{n_e} \sum_j^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_A^{N_n} \sum_B^{N_n} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Burada R_{AB} , A ve B çekirdekleri arasındaki mesafedir. Elektronik dalga fonksiyonları Schrödinger dalga denkleminin bu Hamiltoniyen ile çözülmesiyle elde edilir:

$$\hat{H}_e(R_1, R_2, \dots, R_N) \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = E \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (4.10)$$

Burada e alt indisi elektronu betimler ve r_i sistemdeki elektronların koordinatlarıdır. Her ne kadar Hamiltoniyen ifadesinde açıkça görünse de, Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonları parametrik olarak nükleer koordinatlara bağlıdır. Elektronik dalga fonksiyonunu çözmek, kesin bir sonucun olmadığı bir çok-parçacık problemidir. Dolayısıyla pratikte dalga fonksiyonu nümerik olarak hesaplanır. Takip eden kısımlarda bazı popüler nümerik metotlardan bahsedilecektir.

4.4. Hartree-Fock (HF) Yaklaşımı

Sistemdeki elektronların tümü arasında bir etkileşim olduğundan elektronlar bağımsız parçacıklar değildir. Bu çok-parçacık etkisi analitik olarak tanımlanamaz ve dolayısıyla amaç, bunun yerine tatmin edici doğrulukta yaklaşık çözümler bulmaktır.

Çok-parçacık dalga fonksiyonlarını elde etmek için en popüler yaklaşımlardan biri bir başlangıç kabulüne dayanan ve Hartree tarafından önerilen yaklaşımdır. Hartree, dalga fonksiyonu yaklaşımı için orbitaller adı verilen bağımsız bir-elektron dalga fonksiyonlarının çarpını önermiştir:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) = \prod_i^n \phi_i(r_i) \quad (4.11)$$

Burada 1 nolu elektron birinci orbitaldedir, 2 nolu elektron ikinci orbitaldedir vs. Buradan eğer bir elektron-elektron etkileşmesi yoksa bağımsız bir-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımının elektronik Schrödinger denkleminin (Denklem 4.10) tam bir çözümü olacağı görülebilir. Gerçekte elektronlar bağımsız olmasalar da bu çarpım (Denklem 4.11) elektronik yapı hesaplamaları için iyi bir başlangıç noktası sağlar.

Hartree, her bir elektron orbitalini, bunların çarpımları bir muhtemel en düşük enerji ile elektronik Hamiltoniyenin (Denklem 4.8 ve 4.9) bir öz fonksiyonu oluncaya kadar optimize etmeyi önermiştir. Buna göre herhangi bir zamanda bir orbital optimize edilirken diğerlerinin sabit tutulduğu bir dögüsel optimizasyon şeması önermiştir. Göz önünde bulundurulan orbitaldeki elektron, çekirdeklerin çekim etkisi altındadır ve diğer orbitallerdeki statik elektronlar tarafından itilir. Dolayısıyla Denklem 4.8' deki açık çok-parçacık elektron-elektron etkileşmesi yerini elektron ve diğer elektronların ortalama yoğunluğu arasındaki bir efektif etkileşmeye bırakır. Bu, ortalama-alan (mean-field) yaklaşımı olarak adlandırılır. i elektronu tarafından hissedilen $U_i(r)$ ortalama-alan potansiyeli

$$U_i(r) = \frac{\rho'(r)}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.12)$$

olur ki burada $\rho'(r)$, r konumundaki diğer elektronların yoğunluğudur. Elektronlar kuantum mekaniksel parçacıklar olduklarından herhangi bir r noktasındaki toplam elektron yoğunluğu dalga fonksiyonlarının ve kompleks eşleniklerinin bir çarpımı olarak tanımlanır.

$$\rho_e(r) = \psi_e^*(r)\psi_e(r) \quad (4.13)$$

Bu nedenle Hartree çarpımı türünden $U_i(r)$,

$$U_i(r) = \frac{\prod_{k \neq i} \phi_k^*(r) \prod_{k \neq i} \phi_k(r)}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{\prod_{k \neq i} \phi_k^*(r) \phi_k(r)}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.14)$$

şeklinde yazılır ve burada i elektronunun orbitali çarpım dışında bırakılmıştır. Birinci orbitalin optimizasyonundan sonra diğer kalan orbitaller sabit tutularak ikinci orbital optimize edilir. Bu prosedür iki art arda gelen tekrarlama döngüsündeki orbitaldeki değişim seçilen bir eşik değerinin altına düşünceye kadar tekrarlamalı olarak sürdürülür ve bu durumda çözümler öz uyumlu olurlar.

Kuantum mekaniğinin önemli teoremlerinden biri de varyasyon prensibi'dir. Varyasyon prensibi, bir keyfi deneme dalga fonksiyonunun enerjisinin her zaman gerçek dalga fonksiyonunun enerjisinden büyük olduğunu, ancak bu iki dalga fonksiyonu eşit ise enerjilerinin de eşit olacağını söyler

$$E_{deneme} \geq E_{gerçek} \quad (4.15)$$

Varyasyon prensibinden dolayı Hartree çarpımının (Denklemler 4.11) optimizasyonu enerji minimizasyonu olarak kullanılabilir. Bütün atom altı parçacıklar spin adı verilen bir özelliğe sahiptirler. Elektronlar 1/2 spinine sahiptir ve dolayısıyla fermiyonlar olarak adlandırılan parçacıklar sınıfına dâhildirler. Kuantum mekaniğinin önemli postülalarından biri olan *Pauli prensibi* herhangi iki fermiyonun pozisyonlarının değiştirilmesiyle fermiyon dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerektiğini söyler:

$$\psi_e(\dots, r_i, r_j, \dots) = -\psi_e(\dots, r_j, r_i, \dots) \quad (4.16)$$

Aşağıdaki iki-elektron örneğinde görülebileceği gibi basit bir Hartree çarpımı antisimetrik değildir.

$$\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \neq \phi_1(r_2)\phi_2(r_1) \quad (4.16)$$

Bunu Slater ile aynı zamanda ilk fark eden Fock olmuştur ve Hartree çarpımını antisimetrik yapmak için basit ve zarif bir çözüm önermiştir. Bir tek Hartree

çarpımını ele almak yerine Fock, tüm orbitaller üzerindeki izinli elektronlar tarafından oluşturulan tüm Hartree çarpımlarının lineer bir kombinasyonunu ele almayı önermiştir:

$$\begin{aligned}
 \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) &= \sum_{i=1}^{n!} (-1)^{P_i} \hat{P}_i [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n)] \\
 &= [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n)] - [\phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \dots \phi_n(r_n)] + \dots \\
 &\quad - [\phi_1(r_n) \phi_2(r_{n-1}) \dots \phi_n(r_1)]
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Burada $\hat{P}_i$ bir elektron dalga fonksiyonları üzerinden elektronların i . permütasyonunu üreten bir işlemcidir, P_i bu permütasyonu elde etmek için gerekli değiş-tokuşların sayısıdır. Mümkün kombinasyonların sayısı $n!$ olduğundan, bu açılımda $n!$ tane eleman vardır. Bu kombinasyon aşağıda verilen basit bir iki-elektron örneğinde görülebileceği gibi Pauli prensibini ihlal etmez:

$$\psi_e(r_1, r_2) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \tag{4.18}$$

Burana normalizasyonun ihmal edildiği belirtilmelidir ve bu lineer kombinasyonun antisimetrik olduğu görülebilir:

$$\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) = -[\phi_1(r_2) \phi_2(r_1) - \phi_1(r_1) \phi_2(r_2)] \tag{4.19}$$

Bu antisimetrik lineer kombinasyon daha uygun bir şekilde Slater determinantının terimleri şeklinde ifade edilir:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \tag{4.20}$$

Ancak pratikte bu determinantın sadece köşegen elemanları yazılır:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = |\phi_1(r_2)\phi_2(r_1) - \phi_n(r_n)| \quad (4.21)$$

Orijinal Hartree çarpımında (Denklem 4.11) her bir orbitalde tek bir elektron vardır. Diğer taftan, Slater determinantında her bir elektron $n!$ eş bölüme yarılr ve her bir orbitalde bu tür $n!$ bölüm yer alır. Dalga fonksiyonunun elektron yoğunluğu ve enerji gibi fiziksel özellikleri, elektronların özdeşliğine bağlı değildir, bunun yerine sadece orbitallerdeki yerleşime bağlıdır. Dolayısıyla, fiziksel bir bakış açısıyla, orijinal Hartree çarpımı ve Slater determinantı özdeştir.

4.5. Moleküler Orbitaller

Elektronlar bir spine sahip olduklarından durumları sadece kartezyen koordinatlarla (x,y,z) değil aynı zamanda spin (s) değişkeni ile tanımlanır. Elektronların spini 1/2 olduğundan spin değişkeni sadece iki değer alabilir, spin yukarı ($s_z = 1/2$) veya spin aşağı ($s_z = -1/2$). Dolayısıyla bir-elektron orbitalleri dört değişkenin (x,y,z,s_z) fonksiyonu olarak yazılır. Rölativistik etkiler ihmal edildiğinden, elektronik Hamiltoniyen (Denklem 4.9) elektronların spin durumlarına etki eden terimler içermez. Dolayısıyla, rölativistik olmayan yaklaşımda uzaysal serbestlik dereceleri spin serbestlik derecelerinden bağımsızdırlar. Bu nedenle toplam bir-elektron dalga fonksiyonu uzaysal orbital (φ_i) ile spin orbitalinin (σ) çarpımı olur:

$$\phi_i(x_i, y_i, z_i, s_i) = \varphi_i(x_i, y_i, z_i)\sigma(s_i) \quad (4.22)$$

Bir-elektron dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı *moleküler orbital* diye adlandırılır ve rölativistik olmayan yaklaşımda spin orbitali sadece elektronun spin durumunu belirten bir etikettir. Her ne kadar elektronik Hamiltoniyende spine açık bir bağıllık görünmese de elektron spini elektronik yapı ile ilgilidir. Pauli prensibinin çok önemli sonuçlarından biri, tek bir uzaysal orbitalde ikiden fazla elektronun bulunamayacağıdır. Dahası, eğer aynı uzaysal orbitalde iki elektron bulunuyorsa bunların spinleri birbirlerine göre zıt olmak zorundadır. Bu sebeple, eğer her iki elektronun dört değişkeni de eşitse bu iki elektron da tamamen eş olacaktır ve Pauli prensibi göre izinli olan tek bir dalga fonksiyonu vardır, o da her yerde sıfırdır.

Bir moleküler orbitalde en fazla iki elektron bulunabileceği gerçeği, bir Hartree-Fock dalga fonksiyonunun optimizasyonunda gerçekleştirilen hesaplamaları azaltmak için kullanılabilir. Sınırlandırılmış Hartree-Fock (restricted Hartree-Fock, RHF) uygulamalarında, bir moleküler orbital iki zıt spinli elektron yerleştirilerek sınırlandırılır:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_{n-1}, r_n) = \left| \varphi_1(r_1) \bar{\varphi}_1(r_2) \varphi_2(r_3) \bar{\varphi}_2(r_4) \dots \varphi_{\frac{n}{2}}(r_{n-1}) \bar{\varphi}_{\frac{n}{2}}(r_n) \right| \quad (4.23)$$

Burada moleküler orbitaller üzerindeki çizgi, elektronun spininin aşağı yönde olduğunu göstermektedir. RHF dalga fonksiyonu temel seviyede kapalı-kabuk (closed-shell) moleküllerin uygulamaları için oldukça iyi bir yaklaşımdır.

Özetle, verilen bir moleküler sistemin n elektron dalga fonksiyonunu bulma problemi, bir $n/2$ bir-elektron uzaysal dalga fonksiyonunun optimizasyon problemine indirgenebilir. Bu dalga fonksiyonlarının veya moleküler orbitallerin nasıl optimize edildikleri, takip eden kısımlarda anlatılacaktır.

4.6. Atomik Orbitaller ve Temel Setler

Bir bir-elektron dalga fonksiyonu veya moleküler orbital φ_i , genelde χ_i atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) olarak tanımlanır:

$$\varphi_j(x, y, z) = \sum_j c_{ji} \chi_{ji}(x, y, z) \quad (4.24)$$

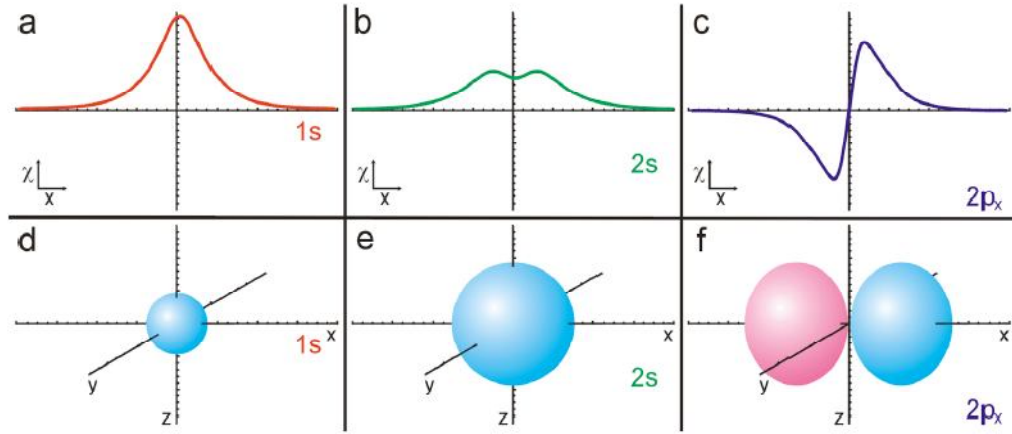
Burada seri açılım katsayılar c_{ji} moleküler orbital katsayıları olarak adlandırılır. Atomik orbitaller, çekirdekler üzerinde merkezlenen bir-elektron dalga fonksiyonlarıdır. Atomik orbitaller, orbitallerin tam olarak hesaplanabildiği hidrojen atomunun (bir proton ve bir elektron) bir-elektron orbitallerini taklit ederler. Hidrojen dalga fonksiyonları s,p,d,... orbitaller olarak adlandırılır ve bu adlandırma

fonksiyonların sahip oldukları düğümlerin (dalga fonksiyonunun sıfır olduğu yerler) sayısına bağlı olarak gerçekleştirilir. Kuantum kimyasal hesaplama programlarında kullanılmak üzere atomik orbitaller, eksponansiyeller veya Gaussiyenler gibi basit matematiksel fonksiyonların terimlerine açılırlar. Bu fonksiyonlar *primitifler* olarak adlandırılırlar. Gaussiyenlerin terimleri cinsinden bir atomik orbitalin tipik tanımı şu şekildedir:

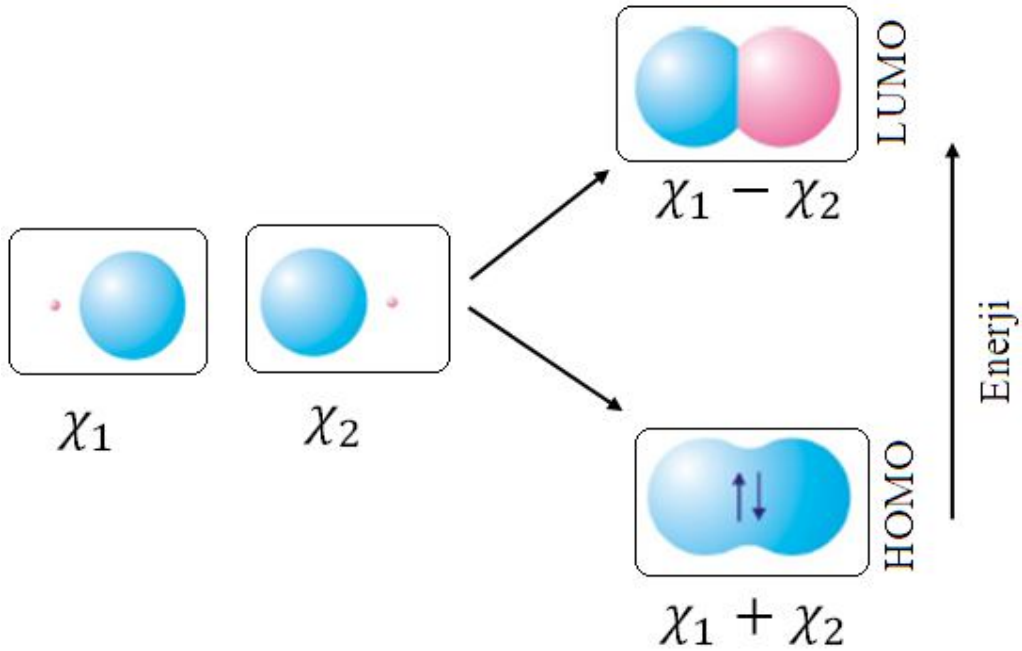
$$\chi_j = \sum_k a_{kj} e^{-b_{kj}|r-R_j|^2} \quad (4.25)$$

Burada a_{kj} ve b_{kj} sırasıyla seri açılım ve eksponansiyel katsayıları ve R_j , j atomunun konumudur. Her atom tipi izole atom için optimize edilmiş kendisine has katsayılar setine sahiptir. Sonrasındaki moleküler orbital optimizasyonlarında atomik orbital katsayıları sabit tutulur. Dolayısıyla moleküler orbitallerin optimizasyonu sadece hesaplanan en uygun c_{ij} moleküler orbital setini içerirler.

Önceden belirlenen atomik orbital setleri temel setler olarak adlandırılırlar. Bu setler, verilen bir seri açılım şeması için tüm atom tiplerinin optimize edilmiş seri açılım ve eksponansiyel katsayılarını (a_{kj}, b_{kj}) içerirler. Bir temel setin niteliği seri açılımdaki primitiflerin sayısına bağlıdır. En küçük temel set en düşük primitif sayısına sahiptir ve hesaplamaların en kısa sürede ve en kolay şekilde tamamlanması için en etkili olanıdır, ancak aynı zamanda en düşük doğruluğu veren de bu temel settir. Diğer taraftan, birçok primitife sahip büyük temel setler daha doğru sonuçlar verirken hesaplamalarda en fazla zaman ve efor gerektiren temel setlerdir. Polarizasyon gibi daha karmaşık temel setler minimal temel setlerden daha iyi bir sonuç verirler, ancak bu durumda incelenen sistemlerin ölçekleri daha küçük tutulmalıdır. Temel set kavramı Şekil 4.1'de verilmiştir ve 1s, 2s ve 2p hidrojen benzeri atomik orbitallerin uzaysal davranışlarının sadece üç Gaussiyen'in seri açılımı olarak nasıl hesaplanacağını göstermektedir. Şekil 4.2 ise hidrojen molekülü için minimal bir temel set ile moleküler orbitallerinin elde edilmesini göstermektedir. Atomik orbitallerin lineer bir kombinasyonu ile iki moleküler orbital oluşturmak mümkündür.



Şekil 4.1. Temel set kavramının gösterimi. Buradaki örnekte en küçük STO-3G (3 Gaussiyen fonksiyonundan oluşan Slater tipi orbitaller) atomik orbital temel seti gösterilmektedir. Paneller, üç Gaussiyen fonksiyonunun kombinasyonunun 1s, 2s ve 2p_x hidrojen benzeri orbitallerini nasıl modelleyeceklerini göstermektedir. Üstteki paneller, dalga fonksiyonunun uzaysal koordinatların (burada x) bir fonksiyonu olarak iki boyutlu çizimini göstermektedir. Aşağıdaki paneller ise bunlara karşılık gelen üç boyutlu orbitalleri göstermektedir. Bu orbitaller uzayın elektron yoğunluğunun yerleştiği kısmı olan %90'nını sarmalar. Moleküldeki her bir çekirdek atomik orbital setine bir katkıda bulunur ve bir-elektron moleküler orbitaller bunların lineer kombinasyonları alınarak oluşturulurlar. Bu moleküler orbitallerin optimizasyonu bireysel orbitallerin katkılarının değiştirilmesiyle elde edilir.



Şekil 4.2. Moleküler orbitallerin (MO) atomik orbitallerin bir lineer kombinasyonu olarak oluşturulması. Bu örnekte, H₂ molekülünün iki moleküler orbitalinin her ikisi de iki atomik orbitalin eklenmesi veya çıkarılmasıyla oluşturulmuştur. En düşük enerji konfigürasyonu toplam kombinasyonunda iki anti-paralel elektrona sahiptir. Bu moleküler orbital en yüksek dolu MO, ve fark kombinasyonu ile elde edilen ve daha yüksek bir enerjiye sahip olan ise en düşük boş MO olarak adlandırılır.

4.7. Roothaan-Hall Denklemleri

Bir kere bir temel set seçildiğinde (veya oluşturulduğunda), RHF dalga fonksiyonu c_{ij} moleküler orbital kat sayılarının enerji sabit olana kadar optimize edilmesiyle elde edilir. Daha sonra enerji minimizasyonu için varyasyon prensibi (Denklem 4.15) uygulanır.

$$\frac{\partial E^{HF}}{\partial c_{ij}} = \frac{\partial \int \psi_e^* H \psi_e d\tau}{\partial c_{ij}} \quad (4.26)$$

Burada ψ_e moleküler orbitallerin sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) Slater determinantıdır (Denklem 4.23). Denklem 4.26'da Slater determinantının açılması ve ardından takip eden bazı işlemlerden sonra single moleküler orbitaller için Hartree-Fock denklemleri elde edilir (bu işlemlerin detayları için (Szabo ve Ostlund, 1982) kitabına bakılabilir).

$$\left[h_i + \sum_j^{\frac{1}{2}n_e} (2J_j - K_j) \right] \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (4.27)$$

Burada ε_i , φ_i moleküler orbitalindeki i elektronunun enerjisidir. Ayrıca burada çekirdek-çekirdek itmeleri ihmal edilmiştir ve bir-elektron Hamiltoniyeni h_i , Coulomb integrali J_j ve değiş-tokuş ilişkisi (exchange) integrali K_j bir grup terim yerine kullanılmıştır ve her birinin açık ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad (4.28)$$

$$J_j \varphi_i(r_i) = \left[\int \varphi_j^*(r_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \varphi_j(r_j) dr_j \right] \varphi_i(r_i) \quad (4.29)$$

$$K_j \varphi_i(r_i) = \left| \int \varphi_j^*(r_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \varphi_i(r_j) dr_j \right| \varphi_j(r_i) \quad (4.30)$$

Bir-elektron Hamiltoniyeni (Denklem 4.28) kinetik ve nükleer çekim operatörleri gibi tüm bir-elektron terimlerini içerir. Coulomb işlemcisi (Denklem 4.29) i ve j elektroları arasındaki elektrostatik itmeyi tanımlarken değiş-tokuş işlemcisi (Denklem 4.30) Slater determinantının antisimetrik doğasından kaynaklanır. Değiş-tokuş işlemcisi aynı spine sahip elektronlar arasında etkili bir itmeyi tanımlar ve bu elektronlar etrafında Fermi-çukuru (Fermi-hole) sebep olur. Fermi-çukuru, Pauli prensibinden dolayı eş spinli elektronların birbirine yakın olamayacağı gerçeğinden kaynaklanır. Bu nedenle bu itme genelde Pauli itmesi olarak adlandırılır. Bir Hartree-Fock dalga fonksiyonunun toplam elektronik enerjisi:

$$E^{HF} = \sum_i^{n_e} \varepsilon_j - \sum_{i < j}^{n_e} (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{A < B}^{N_n} \frac{e^2 Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (4.31)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 4.27’de görüldüğü gibi, i moleküler orbitalindeki i elektronunun ε_i enerjisi diğer tüm elektronlarla olan etkileşmeyi içermektedir. Dolayısıyla, birinci terimdeki orbital enerjileri üzerinden gerçekleştirilen toplamda elektron-elektron etkileşmeleri iki defa sayılır ve ikinci terim bu durumun düzeltilmesi içindir. Son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşmelerinden dolayıdır ve elektronların serbestlik derecesine bağlı bir ifade olmadığından sonradan bir sabit olarak eklenmiştir. Coulomb ve değiş-tokuş integralleri (Denklem 4.29 ve 4.30) tüm moleküler orbitallerin bir fonksiyonu olduklarından tekli (single) moleküler orbitaller için Hartree-Fock denklemleri nonlineerdir. Nonlinear denklemler en uygun bir şekilde dögüsel tarzda çözülürler.

Denklem 4.27’de moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazılmasıyla ve bu denklemdeki köşeli parantez içerisindeki ifade yerine aşağıdaki gibi f Fock operatörü kullanılarak:

$$f = h_i + \sum_j^{\frac{1}{2}n_e} (2J_j - K_j) \quad (4.32)$$

elde edilir ve buna göre bu ifade yeniden yazılırsa (Szabo ve Ostlund, 1982):

$$f \varphi_a(r_a) = f \sum_j^M c_{ja} \chi_j(r_a) = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ja} \chi_j(r_a) = \varepsilon_a \varphi_a(r_a) \quad (4.33)$$

elde edilir ve burada M seri açılım için kullanılan atomik orbitallerin sayısıdır. Bu terimlerin atomik orbitallerin kompleks eşleniği χ_k ile soldan çarpılıp tüm uzay üzerinden integre edilmesiyle Roothaan-Hall denklemleri elde edilir:

$$\sum_j^M c_{ja} \int \chi_a^*(r_a) f \chi_j(r_a) dr_a = \varepsilon_a \sum_j^M c_{ja} \int \chi_a^*(r_a) \chi_j(r_a) dr_a \quad (4.34)$$

Bunlar atomik orbiatllerde tanımlanan Hartree-Fock denklemleridir (Denklem 4.27). M tane denklemin bir matris notasyonunda toplanmasıyla:

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (4.35)$$

Burada c, c_{ja} elemanlarından oluşan bir $M \times M$ matrisidir ve $\varepsilon, \varepsilon_a$ orbital enerjilerinin bir $M \times M$ köşegen matrisidir. Fock (F) ve S örtüşme (overlap) matrislerinin elemanları ise şu şekilde tanımlanır:

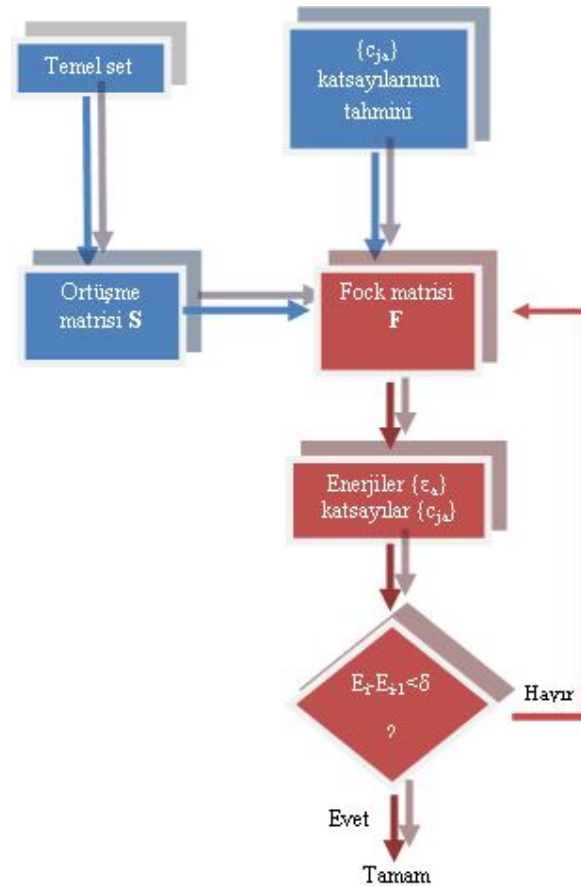
$$F_{kj} = \int \chi_a^*(r) f \chi_j(r) dr \quad (4.36)$$

$$S_{kj} = \int \chi_a^*(r) \chi_j(r) dr \quad (4.37)$$

Roothaan-Hall denklemleri ancak aşağıdaki ifadenin geçerli olduğu durumda bir çözüme sahiptirler:

$$\det|F - \varepsilon_a S| = 0 \quad (4.38)$$

Fock matrisi nonlinear olduğundan özdeğer denklemleri analitik olarak çözülemezler ve dolayısıyla bunun yerine öz-uyumlu alan (self-consistent field) yaklaşımı kullanılır. Bir başlangıç tahmini moleküler orbital katsayısı (c) ile Fock (F) ve örtüşme (S) matrisleri oluşturulur. Daha sonra orbital enerjilerinin ve yeni bir moleküler orbital katsayıları setini verecek olan Denklem 4.38'deki matris köşegen hale getirilir. Yeni katsayılarla Fock matrisi bir kez daha oluşturulur ve sonraki köşegenleştirmede kullanılır. Bu prosedür çözüm öz-uyumlu olana kadar yani birbirini izleyen döngülerde enerji ve orbitaller aynı kalana kadar döngüsel olarak sürdürülür. Şekil 4.3, öz-uyumlu alan kavramının akış şemasını göstermektedir.



Şekil 4.3. Roothaan-Hall öz-uyumlu alan orbitallerinin optimizasyon prosedürünün akış şeması. Bir temel set seçilmesiyle örtüşme matrisi S oluşturulur. MO katsayıları için bir tahmin gerçekleştirilir ve S matrisi ile birlikte F Fock matrisi oluşturulur ve köşegen hale getirilir. Bu yeni bir MO katsayıları ve enerji seti verir. Yeni katsayılar yeni Fock matrisinin oluşturmak için kullanılır. Köşegen hale getirme ve Fock matrisinin yeniden oluşturulması iki döngü arasındaki enerji farkı seçilen bir eşik değerinin altına düşüncüye kadar işlemler tekrarlanarak sürdürülür.

4.8. Elektron Korelasyonu

Ortalama-alan (mean-field) yaklaşımında elektronlar arasındaki doğrudan etkileşim yerini ortalama etkileşime bırakmıştır. Elektronlar arasındaki doğrudan etkileşim, bireysel elektronların konum ve hızları arasındaki korelasyon için önemli bir sonuca sahiptir. Ortalama-alan yaklaşımı tanımlamasında bu korelasyon yoktur. Hartree-Fock dalga fonksiyonu ise sadece paralel spinlere sahip elektronların korelasyonunu içerir. Bu korelasyon eş spine sahip elektronlar arasında etkili bir itmeyi tanımlayan Slater determinantının antisimetrik doğasından kaynaklanır. Statik ve dinamik korelasyon birçok olayda kritik bir rol oynadıklarından, Hartree-Fock yaklaşımı her koşul için kullanılamaz. Ancak Hartree-Fock dalga fonksiyonu bu korelasyonu içeren birçok yaklaşım için iyi bir başlangıç noktası sağlar. Takip eden kısımda bu yaklaşımların en popüler olan yoğunluk fonksiyonel teori (density functional theory, DFT) için kısa bir tanımlama verilecektir.

4.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)

Hartree-Fock yaklaşımının bir alternatifi olan DFT, bu yaklaşımda yapıldığı gibi dalga fonksiyonları yerine elektronların yoğunluğunu hesaplar. Bir yaklaşıma dayanan (ortalama-alan yaklaşımı) Hartree-Fock'un aksine, DFT sağlam bir teorik zemine sahiptir. DFT'nin bu sağlam zemini Hohenberg-Kohn teoremi (Hohenberg ve Kohn, 1963) ile sağlanan temellere dayanır. Bu teorem, bir moleküler sistemin temel seviye özelliklerinin elektron yoğunluğundan türetilbileceğini söyler. Teoreme göre kartezyen koordinatların bir fonksiyonu olan bir $\rho_e(r)$ elektron yoğunluğu vardır ve yoğunluğun bir fonksiyoneli olan (bir fonksiyonun fonksiyonu) $E_e[\rho_e(r)]$ temel seviye enerjisini minimize eder:

$$\frac{\partial E_e[\rho_e(r)]}{\partial \rho_e(r)} = 0 \quad (4.39)$$

Bu teoremi pratikte kullanılabilir kılmak için Kohn ve Sham tek amacı toplam elektron yoğunluğunu tanımlamak olan bir optimize olabilen bir-elektron dalga fonksiyonu tanıttılar (Kohn ve Sham, 1965):

$$\rho_e(r) = \sum_i^{n_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (4.40)$$

Bu Kohn-Sham orbitalleri Hartree-Fock'taki moleküler orbitallere benzer orbitallerdir, ancak elektron yoğunluğunu üretmenin haricinde herhangi bir fiziksel anlamları yoktur. Orbitaller, elektron yoğunluğunu optimize olabilen fonksiyonların terimleri cinsinden ifade etmeyi sağlarlar. Enerji fonksiyoneli tipik olarak bir T kinetik enerji terimi, V_{n-e} nükleer çekim terimi, bir J ortalama-alan elektron-elektron etkileşim terimi ve bir E_{XC} değiş-tokuş—korelasyon teriminden oluşur:

$$E_e[\rho_e(r)] = T[\rho_e(r)] + V_{n-e}[\rho_e(r)] + J[\rho_e(r)] + E_{XC}[\rho_e(r)] \quad (4.41)$$

Burada da Hartree-Fock'ta olduğu gibi elektronlar açıkça etkileşmezler, bunun yerine ortalama bir yol ile etkileşimler göz önünde bulundurulur. Kohn-Sham orbitallerinin atomik orbitallerde tanımlanmasıyla tekrarlamalı olarak çözülmesi gereken Roothaan-Hall denklemlerine benzer denklemler elde edilir. DFT metodu oldukça geniş ve kapsamlı bir metot olduğundan burada daha fazla yer ayrılmayacaktır, ancak bu metot için daha detaylı tartışmalar için verilen referanslara bakılabilir (Parr ve Yang, 1989; Bartolotti ve Flurchick, 1996; St-Amant, 1996; Ziegler, 1991).

BÖLÜM 5. MATERYAL ve METOT

5.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada dispers kırmızı 1 akrilat (disperse red 1 acrylate, $C_{19}H_{20}N_4O_4$, DR-1-AC), dispers kırmızı 1 metakrilat (disperse red 1 methacrylate, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, DR-1-MC), dispers kırmızı 13 akrilat (disperse red 13 acrylate, $C_{19}H_{19}ClN_4O_4$, DR-13-AC) ve dispers kırmızı 13 metakrilat (disperse red 13 methacrylate, $C_{20}H_{21}ClN_4O_4$, DR-13-MC) bileşikleri Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın kullanıldı. Bu moleküllerin FT-IR spektrumları bileşikler katı fazda olduklarından KBr disk tekniği ile Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi. 1H ve ^{13}C NMR spektrumları kloroform ($CDCl_3$) çözücüsü için Varian UNITY INOVA 500 MHz spektrometresi ve dimetilsülfoksit ($DMSO-d_6$) çözücüsü için Bruker DPX 600 MHz spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında tetrametilsilan (TMS) referans maddesine göre kaydedildi. Bileşiklerin UV-Vis (moraltı-görünür bölge) spektrumları ise, oda sıcaklığında etanol ve metanol çözücülerinde Shimadzu UV-1800 PC spektrometresi kullanılarak 200-800 nm aralığında kaydedildi.

5.2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Kuantum kimyasal hesaplamalarda ilk basamak olarak incelenen moleküllerin geometrik optimizasyonu gerçekleştirildi. Optimizasyon için Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonu olan B3LYP (Becke, 1993; Lee vd. 1988) yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) metodu ve 6-31 G(d,p) temel seti kullanıldı. Elde edilen bu

geometrik parametreler; titreşim frekansları, kimyasal kayma değerleri ve elektronik geçiş hesaplamalarında kullanıldı. Teorik titreşim spektrumları ve titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d, p) metodu ile hesaplandı. Bu hesaplamalarla aynı zamanda geometrik optimizasyon yeniden gerçekleştirildi ve bu parametrelerin yanı sıra IR soğurma şiddeti, Raman saçılma aktiflikleri, indirgenmiş kütle ve kuvvet sabitleri gibi parametreler de elde edilmiş oldu. Potansiyel enerjinin ikinci türevleri kullanılarak elde edilen titreşim frekanslarının hepsinin pozitif değerler vermesi en düşük enerji değerinin elde edildiğini, başka bir ifade ile geometrik optimizasyonunun gerçekleştirildiğini ispatlamış oldu. Ancak literatürden bilinmektedir ki DFT metodu frekans değerlerini deneyselle göre daha büyük değerlerde hesaplar (Foresman ve Frisch, 1993). Bu uyumsuzluk, hesaplamalarda harmonik olmayan etkiler göz önünde bulundurularak aşılabileceği gibi elde edilen sonuçların uygun bir ölçeklendirme katsayısıyla çarpılmasıyla da aşılabılır (Scott ve Radom, 1996). Literatürde 0-1700 cm^{-1} aralığı için 0.983 ve 1700-4000 cm^{-1} aralığı için 0.958 ölçeklendirme katsayılarının kullanılmasıyla deneysel sonuçlarla daha uyumlu değerlerin elde edildiği gösterilmiştir (Sundaraganesan vd. 2005; Karabacak vd. 2009a; 2009b, Coruh vd. 2011). Bu nedenle, bu çalışmada da 6-311++G(d,p) temel seti için bahsedilen ölçeklendirme katsayıları kullanıldı. Elde edilen her bir titreşim modunun işaretlemesi deneysel spektrumlardan ve SQM (scaled quantum mechanics) metodu (Baker vd. 1998) kullanılarak frekans hesaplamaları sonucundan elde edilen çıktıdan yararlanılarak PQS (paralel quantum systems) programı (SQM version 1.0) yardımıyla hesaplanan toplam enerji dağılımı (total energy distribution, TED) kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin NMR proton (^1H) ve karbon (^{13}C) kimyasal kayma değerleri *gauge-invariant atomic orbital* (GIAO) metodu (Ditchfield, 1972; Wolinski vd. 1990) kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setinde gaz fazında, kloroform ve DMSO çözücüler için hesaplandı. Bu hesaplamalar için giriş parametreleri optimize edilen moleküllerin sonuçları kullanılarak gerçekleştirildi. Elektronik geçişler için zamana bağlı (time-dependent) DFT (TD-DFT) (Runge ve Gross, 1984; Petersilka vd. 1966; Bauernschmitt ve Ahlrichs, 1996; Jamorski vd. 1996) ve *singles-doubles configuration interaction* (CIS(D)) (Head-Gordon vd. 1994, 1995) metotları kullanıldı ve hesaplamalar bu metotlar için sırasıyla 6-311++G(d,p) ve 6-31G(d) temel setlerinde, gaz fazında, etanol ve metanol çözücüler için gerçekleştirildi. Ayrıca bu hesaplamalardan yararlanarak her bir molekülün en

yüksek dolu moleküler orbital (highest occupied molecular orbital, HOMO) enerjisi, en düşük boş moleküler orbital (lowest virtual molecular orbital, LUMO) enerjisi, elektronik geçiş enerji değerleri, elektronik geçişlerin gerçekleştiği dalga boyları ve dipol momentler hesaplandı ve elektronik geçişlerde aktif rol alan moleküler orbitaller GaussView (Frisch ve Nielsen, Gaussview Users Manual) programı kullanılarak çizdirildi. Titreşim frekans hesaplamalarında çıktı dosyasından elde edilen veriler kullanılarak incelenen moleküllerin ortalama kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik, birinci aşırı kutuplanabilirlik ve vektörel bileşeni gibi nonlineer optik özellikleri hesaplandı. Hesaplamalar için Gaussian 03/09 programı kullanıldı (Frisch vd. 2003; 2009).

BÖLÜM 6. BULGULAR

Bu bölümde, incelenen bileşikler için elde edilen deneysel ve teorik bulguların bir değerlendirmesi her bir bileşik için ve karşılaştırılmalı olarak ele alındı ve literatürde yer alan benzer çalışmaların referansında sonuçların detaylı bir analizi gerçekleştirildi. Deneysel ve hesaplama dayalı bulgular bir arada verilip zaman zaman bunlar arasındaki ilişki veya farklılıklar ve bu farklılıkların muhtemel sebepleri tartışılarak ve araştırılan her bir özellik bir alt başlık şeklinde sunuldu.

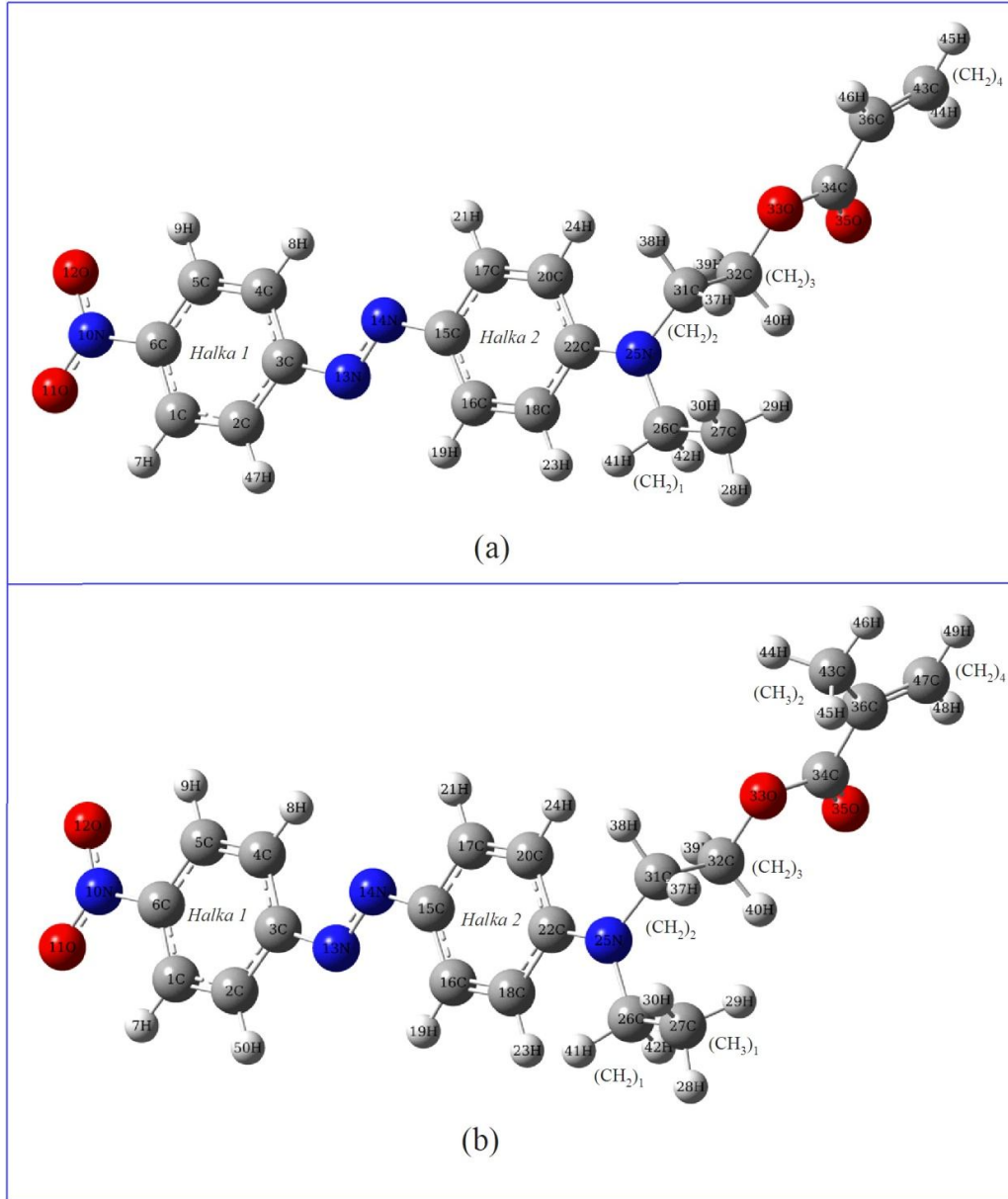
6.1. Geometrik Optimizasyon

İncelenen moleküllerin temel seviye geometrik parametreleri sadece teorik olarak elde edildi. Her bir molekülün optimizasyonu öncelikle DFT (B3LYP) metodu ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar kullanılarak titreşimsel hesaplamalar gerçekleştirilirken aynı zamanda moleküller yeniden optimize edildi. Bu hesaplamalar aynı metot ve difüz ve polarizasyon fonksiyonlarının yer aldığı 6-311++G(d,p) temel setinde gerçekleştirildi. Literatürden bilinmektedir ki kullanılan temel sete difüz fonksiyonların eklenmesiyle birlikte azot atomlarının çiftlenmeyen (lone-pair) elektronları ve iki fenil halkasında yer alan orto pozisyonundaki hidrojen atomları arasındaki itici etkileşim çok daha doğru bir şekilde hesaplanabilmektedir (Kurita vd. 2000). Dolayısıyla bu çalışmada 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan değerler kullanıldı ve tartışmalar bu değerlere göre yapıldı. Bildiğimiz kadarıyla literatürde incelenen bileşiklerin geometrik yapılarına ait herhangi bir deneysel çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla hesaplamalar neticesinde elde edilen veriler benzer bir bileşik olan ve kristal yapısı deneysel X-ışını saçılması ile belirlenen dispers kırmızı 65 (disperse red 65) (Lee vd. 2009) molekülüne ait sonuçlarla karşılaştırıldı. DFT (B3LYP) hesaplamaları sonucunda elde edilen temel seviye geometrileri, atom numaralandırılmaları ve

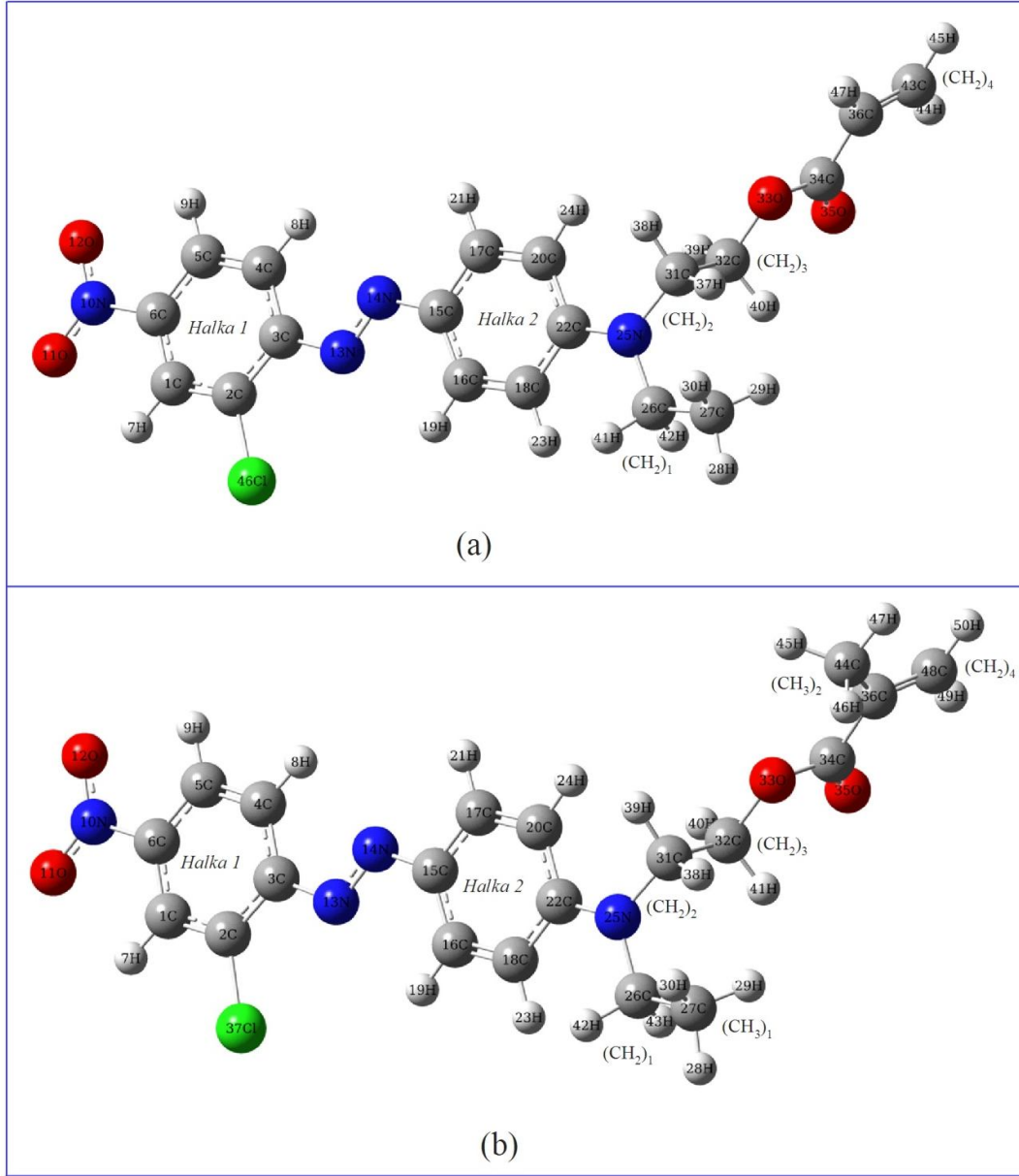
titreşim frekanslarının işaretlenmelerinde kullanılan fonksiyonel grup adlandırılmalarıyla birlikte Şekil 6.1 ve 6.2’de verildi. Her bir molekül için elde edilen geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları ve bazı düzlemsel açıları) deneysel verilerle (Lee vd. 2009) karşılaştırılarak Tablo 6.1-6.4’te verildi. Ancak X-ışını metoduyla gerçekleştirilen deneylerde hidrojen atomlarının pozisyonları yine teorik hesaplamalara bağlı olarak belirlendiğinden ve literatürde güvenilir deneysel veriler olarak kabul görmediğinden, hidrojen atomlarıyla diğer atomların gerçekleştirdiği bağlar ve dolayısıyla bağ açıları tablolarda verilmedi. Tabloların altında teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyonu gösteren r.m.s. (root mean square) değerleri bağ uzunlukları ve bağ açıları için verildi. Böylece bu çalışmada incelenen bileşiklerin henüz deneysel olarak kristal yapıları belirlenmediğinden, yapılan karşılaştırma daha sonraki çalışmalar için teorik değerlerin deneysel veriler yerine kullanılıp kullanılamayacağı hususunda bir fikir vermektedir. Buna göre mevcut veriler ile yapılan karşılaştırmada DFT metoduyla hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerden ortalama sapması 0.01 Å olarak bulunurken bağ açıları için bu değer DR-1-AC ve DR-1-MC için 1.7°, DR-13-AC ve DR-13-MC için ise 1.6° olarak bulundu. Deneysel değerlerin bağ uzunlukları için 1.225-1.539 Å ve bağ açıları için 111.3-125.2° aralığında kaydedildiği göz önünde bulundurulursa her bir parametre için hesaplamaya dayalı hata oranının sırasıyla yaklaşık %3 ve %12 olduğu görülür. Ayrıca deneysel verilerin kristal yapıdaki farklı bir bileşiğe ait olduğu, buna karşılık hesaplamaların gaz fazında ve izole edilmiş molekül için gerçekleştirildiği ve dolayısıyla atomlar arası Coulomb itme-çekme kuvvetlerinin ihmal edildiği de unutulmamalıdır. Buna rağmen hata oranının literatürde kabul gören bir aralıkta çıkması DFT metodunun çok sayıda atoma sahip nispeten büyük moleküller için de iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Şekil 6.1 ve 6.2 ve Tablo 6.1-6.4’ten görüleceği gibi incelenen dört molekülde de fenil halkaları düzlemsel yapıdan hafifçe sapmalar göstermektedir. İki fenil halkası arasındaki düzlemsel açı DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için sırasıyla 2.1, 1.9, 1.4 ve 1.2° olarak hesaplandı. Bu düzlemsele yakın yapıların elde edilmesi molekül içi hidrojen bağlarından, örneğin C-H...O veya C-H...N, kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir (Lee vd. 2009). Süstitüe (bir fonksiyonel grubun bağlandığı) azobenzen tipi boyaların karakteristik bir özelliği

olarak hesaplanan bu düzlemsellik, aynı zamanda molekül içi veya moleküller arası çeşitli etkileşimlerin gözlenebileceğinin de bir göstergesidir (Lee vd. 2009).



Şekil 6.1. DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) moleküllerinin B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik optimizasyonu ve atomların ve fonksiyonel grupların adlandırılması



Şekil 6.2. DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) moleküllerinin B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik optimizasyonu ve ve atomların ve fonksiyonel grupların adlandırılması

Tablo 6.1. DR-1-AC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Angstrom (Å) cinsinden ve bağ açıları ile düzlemsel açılar derece (°) cinsinden verildi. Atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Den. ^a	Bağ Açıları	B3LYP	Den. ^a
C(1)-C(2)	1.388	1.379	C(5)-C(6)-N(10)	119.1	119.0
C(1)-C(6)	1.392	1.369	C(6)-N(10)-O(11)	117.8	118.4
C(2)-C(3)	1.402	1.397	C(6)-N(10)-O(12)	117.8	118.6
C(3)-C(4)	1.406	1.396	O(11)-N(10)-O(12)	124.4	123.0
C(3)-N(13)	1.414	1.415	C(3)-N(13)-N(14)	114.6	113.5
C(4)-C(5)	1.384	1.380	N(13)-N(14)-C(15)	116.2	113.3
C(5)-C(6)	1.396	1.396	N(13)-C(15)-C(16)	125.4	124.1
C(6)-N(10)	1.473	1.471	N(13)-C(15)-C(17)	116.4	117.3
N(10)-O(11)	1.227	1.231	C(16)-C(15)-C(17)	118.1	118.6
N(10)-O(12)	1.227	1.225	C(15)-C(16)-C(18)	120.8	122.1
N(13)-N(14)	1.261	1.276	C(15)-C(17)-C(20)	121.5	118.8
N(14)-C(15)	1.397	1.394	C(16)-C(18)-C(22)	121.6	120.7
C(15)-C(16)	1.406	1.406	C(17)-C(20)-C(22)	121.1	122.6
C(15)-C(17)	1.402	1.417	C(18)-C(22)-C(20)	116.9	117.2
C(16)-C(18)	1.380	1.358	C(18)-C(22)-N(25)	121.2	120.1
C(17)-C(20)	1.382	1.386	C(20)-C(22)-N(25)	121.9	122.7
C(18)-C(22)	1.423	1.417	C(22)-N(25)-C(26)	119.0	121.7
C(20)-C(22)	1.418	1.412	C(22)-N(25)-C(31)	120.1	122.8
C(22)-N(25)	1.384	1.371	C(26)-N(25)-C(31)	119.3	115.3
N(25)-C(26)	1.474	1.460	N(25)-C(26)-C(27)	115.4	112.0
N(25)-C(31)	1.459	1.458	N(25)-C(31)-C(32)	112.8	111.3
C(26)-C(27)	1.526	1.525	C(31)-C(32)-O(33)	106.5	-
C(31)-C(32)	1.529	1.539	C(32)-O(33)-C(34)	116.3	-
C(32)-O(33)	1.441	-	O(33)-C(34)-O(35)	123.2	-
O(33)-C(34)	1.358	-	O(33)-C(34)-C(36)	110.6	-
C(34)-O(35)	1.208	-	O(35)-C(34)-C(36)	126.2	-
C(34)-C(36)	1.484	-	C(34)-C(36)-C(43)	120.9	-
C(36)-C(43)	1.332	-	r.m.s.		1.7
r.m.s.		0.010	<u>Düzlemsel Açılar</u>		
<u>Bağ Açıları</u>		118.0	C(1)-C(6)-N(10)-O(11)	0.4	-
C(2)-C(1)-C(6)	118.6	121.4	C(1)-C(6)-N(10)-O(12)	-179.7	-
C(1)-C(2)-C(3)	120.6	118.4	C(5)-C(6)-N(10)-O(11)	-179.7	-
C(2)-C(3)-C(4)	119.7	116.4	C(5)-C(6)-N(10)-O(12)	0.2	-
C(2)-C(3)-N(13)	115.6	125.2	C(3)-N(13)-N(14)-C(15)	-179.6	-
C(4)-C(3)-N(13)	124.7	121.0	N(13)-N(14)-C(15)-C(16)	2.1	-
C(3)-C(4)-C(5)	120.0	118.0	N(13)-N(14)-C(15)-C(17)	-178.6	-
C(4)-C(5)-C(6)	119.2	123.1	N(14)-C(15)-C(16)-C(18)	179.9	-
C(1)-C(6)-C(5)	121.9	117.9	N(14)-C(15)-C(16)-H(19)	0.5	-
C(1)-C(6)-N(10)	119.1				

^a Deneysel veriler Lee ve arkadaşlarının çalışmasından alındı (Lee vd. 2009)

Tablo 6.2. DR-1-MC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Angstrom (Å) cinsinden ve bağ açıları ile düzlemsel açılar derece (°) cinsinden verildi. Atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Den. ^a	Bağ Açıları	B3LYP	Den. ^a
C(1)-C(2)	1.391	1.379	C(5)-C(6)-N(10)	119.1	119.0
C(1)-C(6)	1.396	1.369	C(6)-N(10)-O(11)	117.9	118.6
C(2)-C(3)	1.405	1.397	C(6)-N(10)-O(12)	117.9	118.4
C(3)-C(4)	1.410	1.396	O(11)-N(10)-O(12)	124.2	123.0
C(3)-N(13)	1.415	1.415	C(3)-N(13)-N(14)	114.5	113.5
C(4)-C(5)	1.388	1.380	N(13)-N(14)-C(15)	116.0	113.3
C(5)-C(6)	1.400	1.382	N(14)-C(15)-C(16)	125.5	124.1
C(6)-N(10)	1.468	1.471	N(14)-C(15)-C(17)	116.4	117.3
N(10)-O(11)	1.234	1.231	C(16)-C(15)-C(17)	118.1	118.6
N(10)-O(12)	1.234	1.225	C(15)-C(16)-C(18)	120.8	122.1
N(13)-N(14)	1.266	1.276	C(15)-C(17)-C(20)	121.5	118.8
N(14)-C(15)	1.398	1.394	C(16)-C(18)-C(22)	121.6	120.7
C(15)-C(16)	1.410	1.406	C(17)-C(20)-C(22)	121.1	122.6
C(15)-C(17)	1.406	1.417	C(18)-C(22)-C(20)	116.9	117.2
C(16)-C(18)	1.383	1.358	C(18)-C(22)-N(25)	121.2	120.1
C(17)-C(20)	1.385	1.386	C(20)-C(22)-N(25)	121.9	122.7
C(18)-C(22)	1.426	1.417	C(22)-N(25)-C(26)	118.9	121.7
C(20)-C(22)	1.421	1.412	C(22)-N(25)-C(31)	120.1	122.8
C(22)-N(25)	1.386	1.371	C(26)-N(25)-C(31)	119.5	115.3
N(25)-C(26)	1.475	1.460	N(25)-C(26)-C(27)	115.5	112.0
N(25)-C(31)	1.460	1.458	N(25)-C(31)-C(32)	112.7	111.3
C(26)-C(27)	1.528	1.525	C(31)-C(32)-O(33)	106.5	-
C(31)-C(32)	1.531	1.539	C(32)-O(33)-C(34)	116.1	-
C(32)-O(33)	1.442	-	O(33)-C(34)-O(35)	122.5	-
O(33)-C(34)	1.360	-	O(33)-C(34)-C(36)	111.7	-
C(34)-O(35)	1.216	-	O(35)-C(34)-C(36)	125.8	-
C(34)-C(36)	1.498	-	C(34)-C(36)-C(43)	119.2	-
C(36)-C(43)	1.508	-	C(34)-C(36)-C(47)	117.1	-
C(36)-C(47)	1.341	-	C(43)-C(36)-C(47)	123.7	-
r.m.s.		0.010	r.m.s.		1.7
<u>Bağ Açıları</u>			<u>Düzlemsel Açılar</u>		
C(2)-C(1)-C(6)	118.6	118.0	C(1)-C(6)-N(10)-O(11)	0.3	-
C(1)-C(2)-C(3)	120.7	121.4	C(1)-C(6)-N(10)-O(12)	-179.7	-
C(2)-C(3)-C(4)	119.7	118.4	C(5)-C(6)-N(10)-O(11)	-179.8	-
C(2)-C(3)-N(13)	115.5	116.4	C(5)-C(6)-N(10)-O(12)	0.2	-
C(4)-C(3)-N(13)	124.8	125.2	C(3)-N(13)-N(14)-C(15)	-179.6	-
C(3)-C(4)-C(5)	120.0	121.0	N(13)-N(14)-C(15)-C(16)	1.9	-
C(4)-C(5)-C(6)	119.2	118.0	N(13)-N(14)-C(15)-C(17)	-178.8	-
C(1)-C(6)-C(5)	121.9	123.1	N(14)-C(15)-C(16)-C(18)	179.8	-
C(1)-C(6)-N(10)	119.1	117.9	N(14)-C(15)-C(16)-H(19)	0.4	-

^a Deneysel veriler Lee ve arkadaşlarının çalışmasından alındı (Lee vd. 2009)

Tablo 6.3. DR-13-AC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Angstrom (Å) cinsinden ve bağ açıları ile düzlemsel açılar derece (°) cinsinden verildi. Atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Den. ^a	Bağ Açıları	B3LYP	Den. ^a
C(1)-C(2)	1.388	1.379	C(1)-C(6)-C(5)	122.0	123.2
C(1)-C(6)	1.389	1.369	C(1)-C(6)-N(10)	118.6	117.9
C(2)-C(3)	1.410	1.397	C(5)-C(6)-N(10)	119.3	119.0
C(2)-Cl(46)	1.749	1.740	C(6)-N(10)-O(11)	117.8	118.4
C(3)-C(4)	1.407	1.396	C(6)-N(10)-O(12)	117.6	118.6
C(3)-N(13)	1.407	1.415	O(11)-N(10)-O(12)	124.6	123.0
C(4)-C(5)	1.383	1.380	C(3)-N(13)-N(14)	114.5	113.5
C(5)-C(6)	1.395	1.382	N(13)-N(14)-C(15)	115.9	113.3
C(6)-N(10)	1.475	1.471	N(14)-C(15)-C(16)	125.3	124.1
N(10)-O(11)	1.226	1.231	N(14)-C(15)-C(17)	116.5	117.3
N(10)-O(12)	1.226	1.225	C(16)-C(15)-C(17)	118.2	118.6
N(13)-N(14)	1.263	1.276	C(15)-C(16)-C(18)	120.8	122.1
N(14)-C(15)	1.393	1.394	C(15)-C(17)-C(20)	121.5	118.8
C(15)-C(16)	1.408	1.406	C(16)-C(18)-C(22)	121.6	120.7
C(15)-C(17)	1.403	1.417	C(17)-C(20)-C(22)	121.0	122.6
C(16)-C(18)	1.379	1.358	C(18)-C(22)-C(20)	116.9	117.2
C(17)-C(20)	1.381	1.386	C(18)-C(22)-N(25)	121.2	120.1
C(18)-C(22)	1.424	1.417	C(20)-C(22)-N(25)	121.9	122.7
C(20)-C(22)	1.418	1.412	C(22)-N(25)-C(26)	119.0	121.7
C(22)-N(25)	1.382	1.371	C(22)-N(25)-C(31)	120.1	122.8
N(25)-C(26)	1.475	1.460	C(26)-N(25)-C(31)	119.4	115.3
N(25)-C(31)	1.459	1.458	N(25)-C(26)-C(27)	115.4	112.0
C(26)-C(27)	1.526	1.525	N(25)-C(31)-C(32)	112.7	111.3
C(31)-C(32)	1.529	1.539	C(31)-C(32)-O(33)	106.4	-
C(32)-O(33)	1.441	-	C(32)-O(33)-C(34)	116.3	-
O(33)-C(34)	1.358	-	O(33)-C(34)-O(35)	123.2	-
C(34)-O(35)	1.208	-	O(33)-C(34)-C(36)	110.6	-
C(34)-C(36)	1.484	-	O(35)-C(34)-C(36)	126.3	-
C(36)-C(43)	1.332	-	C(34)-C(36)-C(43)	120.9	-
r.m.s.		0.010	r.m.s.		1.6
<u>Bağ Açıları</u>			<u>Düzlemsel Açılar</u>		
C(2)-C(1)-C(6)	118.6	118.0	C(1)-C(6)-N(10)-O(11)	0.3	-
C(1)-C(2)-C(3)	121.1	121.4	C(1)-C(6)-N(10)-O(12)	-179.8	-
C(1)-C(2)-Cl(46)	118.1	118.5	C(5)-C(6)-N(10)-O(11)	-179.8	-
C(3)-C(2)-Cl(46)	120.8	120.2	C(5)-C(6)-N(10)-O(12)	0.1	-
C(2)-C(3)-C(4)	118.2	118.4	C(3)-N(13)-N(14)-C(15)	-179.2	-
C(2)-C(3)-N(13)	117.7	116.4	N(13)-N(14)-C(15)-C(16)	1.4	-
C(4)-C(3)-N(13)	124.0	125.2	N(13)-N(14)-C(15)-C(17)	-179.1	-
C(3)-C(4)-C(5)	121.4	121.0	N(14)-C(15)-C(16)-C(18)	179.9	-
C(4)-C(5)-C(6)	118.6	118.0	N(14)-C(15)-C(16)-H(19)	0.4	-

^a Deneysel veriler Lee ve arkadaşlarının çalışmasından alındı (Lee vd. 2009)

Tablo 6.4. DR-13-MC molekülünün B3LYP metodu ve 6-311++G(d, p) temel seti kullanılarak elde edilen geometrik parametreleri ve deneysel verilerle karşılaştırılması. Bağ uzunlukları Angstrom (Å) cinsinden ve bağ açıları ile düzlemsel açılar derece (°) cinsinden verildi. Atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı

Bağ Uzunlukları	B3LYP	Den. ^a	Bağ Açıları	B3LYP	Den. ^a
C(1)-C(2)	1.388	1.379	C(1)-C(6)-N(10)	118.6	117.9
C(1)-C(6)	1.389	1.369	C(5)-C(6)-N(10)	119.3	119.0
C(2)-C(3)	1.410	1.397	C(6)-N(10)-O(11)	117.8	118.4
C(2)-Cl(37)	1.749	1.740	C(6)-N(10)-O(12)	117.6	118.6
C(3)-C(4)	1.408	1.396	O(11)-N(10)-O(12)	124.6	123.0
C(3)-N(13)	1.407	1.415	C(3)-N(13)-N(14)	114.6	113.5
C(4)-C(5)	1.382	1.380	N(13)-N(14)-C(15)	115.9	113.3
C(5)-C(6)	1.395	1.382	N(14)-C(15)-C(16)	125.3	124.1
C(6)-N(10)	1.475	1.471	N(14)-C(15)-C(17)	116.5	117.3
N(10)-O(11)	1.226	1.231	C(15)-C(16)-C(18)	120.8	122.1
N(10)-O(12)	1.226	1.225	C(15)-C(17)-C(20)	121.5	118.8
N(13)-N(14)	1.263	1.276	C(16)-C(18)-C(22)	121.6	120.7
N(14)-C(15)	1.393	1.394	C(17)-C(20)-C(22)	121.0	122.6
C(15)-C(16)	1.408	1.406	C(18)-C(22)-C(20)	116.9	117.2
C(15)-C(17)	1.403	1.417	C(18)-C(22)-N(25)	121.2	120.1
C(16)-C(18)	1.378	1.358	C(16)-C(15)-C(17)	118.2	118.6
C(17)-C(20)	1.381	1.386	C(20)-C(22)-N(25)	121.9	122.7
C(18)-C(22)	1.424	1.417	C(22)-N(25)-C(26)	119.0	121.7
C(20)-C(22)	1.419	1.412	C(22)-N(25)-C(31)	120.2	122.8
C(22)-N(25)	1.382	1.371	C(26)-N(25)-C(31)	119.5	115.3
N(25)-C(26)	1.475	1.460	N(25)-C(26)-C(27)	115.4	112.0
N(25)-C(31)	1.459	1.458	N(25)-C(31)-C(32)	112.7	111.3
C(26)-C(27)	1.526	1.525	C(31)-C(32)-O(33)	106.4	-
C(31)-C(32)	1.529	1.539	C(32)-O(33)-C(34)	116.2	-
C(32)-O(33)	1.441	-	O(33)-C(34)-O(35)	122.6	-
O(33)-C(34)	1.358	-	O(33)-C(34)-C(36)	111.5	-
C(34)-O(35)	1.208	-	O(35)-C(34)-C(36)	125.9	-
C(34)-C(36)	1.498	-	C(34)-C(36)-C(44)	119.3	-
C(36)-C(44)	1.506	-	C(34)-C(36)-C(48)	117.0	-
C(36)-C(48)	1.336	-	C(44)-C(36)-C(48)	123.7	-
r.m.s.		0.010	r.m.s.		1.6
<u>Bağ Açıları</u>			<u>Düzlemsel Açılar</u>		
C(2)-C(1)-C(6)	118.6	118.0	C(1)-C(6)-N(10)-O(11)	0.1	-
C(1)-C(2)-C(3)	121.1	121.4	C(1)-C(6)-N(10)-O(12)	-180.0	-
C(1)-C(2)-Cl(37)	118.1	118.5	C(5)-C(6)-N(10)-O(11)	-180.0	-
C(3)-C(2)-Cl(37)	120.8	120.2	C(5)-C(6)-N(10)-O(12)	0.0	-
C(2)-C(3)-C(4)	118.2	118.4	C(3)-N(13)-N(14)-C(15)	-179.5	-
C(2)-C(3)-N(13)	117.7	116.4	N(13)-N(14)-C(15)-C(16)	1.2	-
C(4)-C(3)-N(13)	124.1	125.2	N(13)-N(14)-C(15)-C(17)	-179.3	-
C(3)-C(4)-C(5)	121.4	121.0	N(14)-C(15)-C(16)-C(18)	-180.0	-
C(4)-C(5)-C(6)	118.6	118.0	N(14)-C(15)-C(16)-H(19)	0.5	-
C(1)-C(6)-C(5)	122.0	123.1			

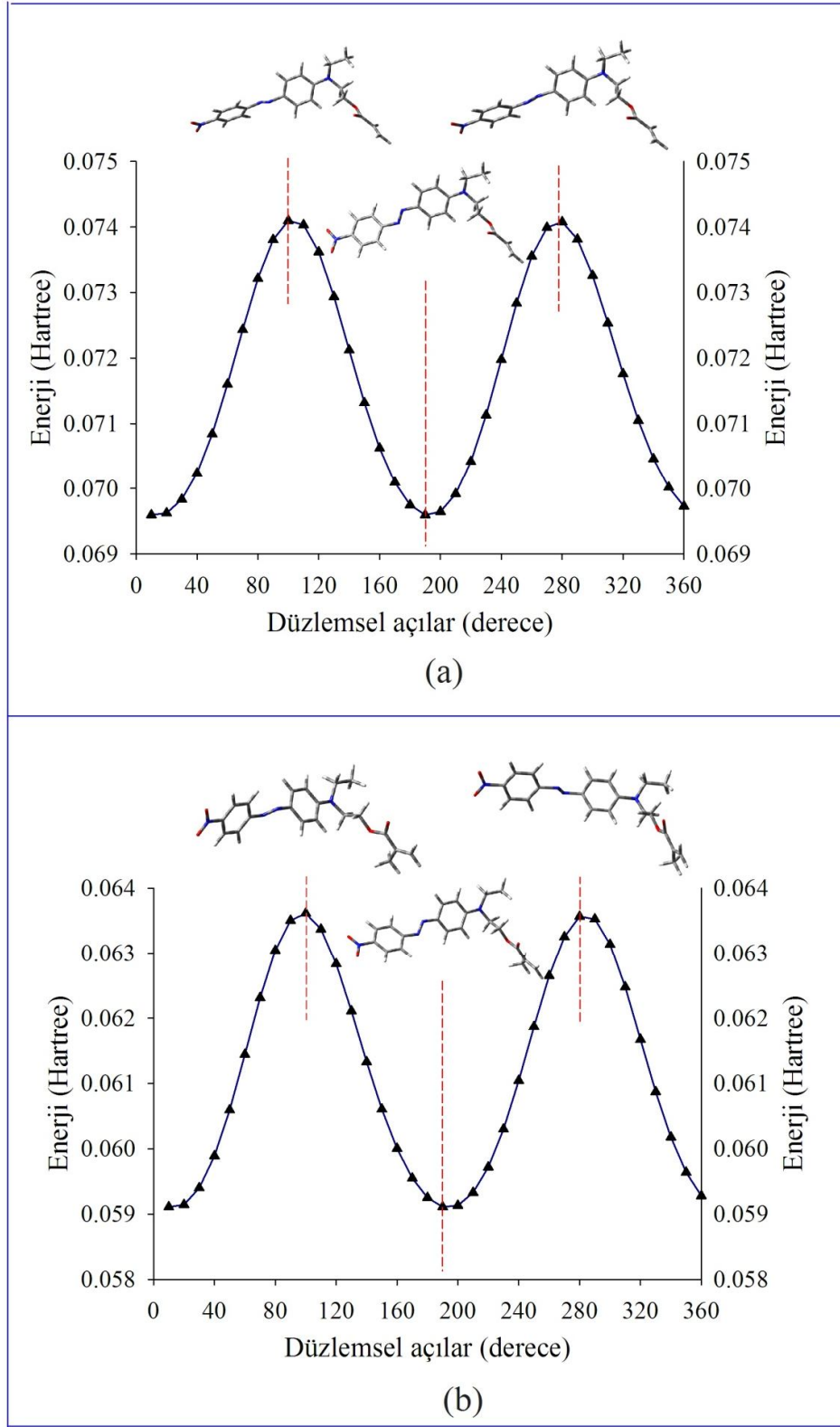
^a Deneysel veriler Lee ve arkadaşlarının çalışmasından alındı (Lee vd. 2009)

Azobenzen tipi boyalarda özellikle temel seviyeden birinci uyarılmış seviyeye gerçekleşen elektronik geçişler azo grubunun ($N=N$) yapısıyla yakından ilgilidir. Dolayısıyla daha sonraki başlıklarda ele alınacak olan elektronik özelliklerin doğru tahmin edilebilmesindeki hassasiyet, özellikle $N=N$ bağ uzunluklarının doğru tahmin edilmesine bağlıdır. Deneysel olarak 1.276 Å olarak kaydedilen (Lee vd. 2009) azot atomları arasındaki çift bağ; DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için sırasıyla 1.261, 1.266, 1.263 ve 1.263 Å olarak hesaplandı. Bu sonuçların 0.010-0.015 Å sapma oranıyla deneysel veriyle gayet iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Dolayısıyla elektronik hesaplamaların veya kalan diğer hesaplamaların bu tür moleküller için çok önemli olan bu bağın iyi bir şekilde belirlenememesinden dolayı ciddi bir hataya sebep olmayacağı söylenebilir. *Trans*-azobenzen için $N=N$ bağ uzunluğu deneysel olarak X-ışını ve elektron saçılma teknikleriyle sırasıyla 1.247 ve 1.268 Å olarak ölçülmüştür (Bouwstra vd. 1983; Traetteberg vd. 1977). *Cis*-azobenzen için ise X-ışını saçılma tekniği ile bu bağ 1.253 Å olarak kaydedilmiştir (Mostad ve Romming, 1971). Aynı şekilde azo grupta yer alan her bir azot atomunun fenil halkalarıyla gerçekleştirdiği tekli bağ (C-N) gayet yüksek bir hassasiyetle tahmin edilmiştir. Azo grubu ve fenil halkaları arasındaki bağ açılarının da buna bağlı olarak deneyselle çok yakın sonuçlar verildiği Tablo 6.1-6.4'ten görülebilir. Yukarıda belirtilen sıralamaya göre çalışılan her bir molekül için C3-N13 bağı 1.414, 1.415, 1.407 ve 1.407 Å olarak hesaplanırken N14-C15 bağı 1.397, 1.398, 1.393 ve 1.293 Å olarak tahmin edildi. Karşılaştırma amacıyla verilen dispers kırmızı 65 (Lee vd. 2009) bileşiği için bu bağlar deneysel olarak sırasıyla 1.414 ve 1.394 Å olarak elde edilmiştir. *Trans*-azobenzen için kaydedilen 1.428 ve 1.427 Å değerleri sırasıyla X-ışını ve elektron saçılma teknikleriyle elde edilmiştir (Bouwstra vd. 1983; Traetteberg vd. 1977). X-ışını saçılma metoduyla *cis*-azobenzen için ise C-N bağı 1.449 Å olarak bulunmuştur (Mostad ve Romming, 1971). DFT hesaplamalarına bakarak birinci fenil halkasında hidrojen atomu yerine elektron çekici özellikte bir atom olan klor atomunun bağlanmasının C-N bağında kısalmaya sebep olduğu görülmektedir. Yine de hesaplamaların kararlı yapıyı karakterize ederken deneysel sonuçların ortalama titreşimsel yapıya karşılık geldiği akılda bulundurulmalıdır. Ayrıca gaz ve katı fazlarda kararlı yapının farklılık gösterebileceği de unutulmamalıdır. Örneğin, azobenzen için gaz ve katı fazlarda gerçekleştirilen deneylerde farklı simetri grupları elde edilmiştir (Fliegl vd. 2003).

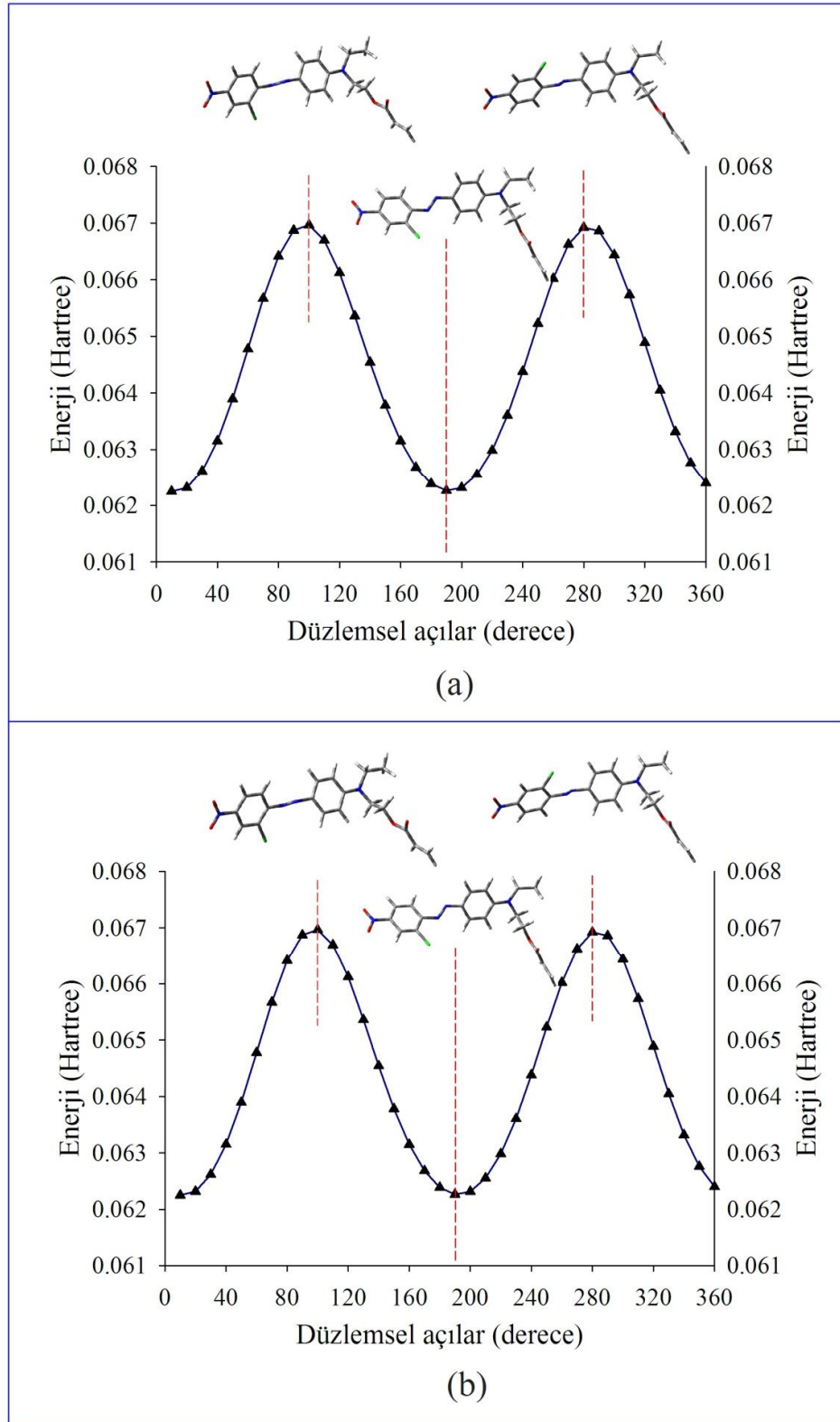
Geometrik veriler üzerindeki değerlendirmelere son vermeden önce DR-13-AC ve DR-13-MC moleküllerinde DR-1-AC ve DR-1-MC moleküllerinden farklı olarak birinci fenil halkasına hidrojen yerine klor atomunun bağlanması C2-C3 bağı üzerindeki küçük değişikliğin haricinde ciddi bir etkisinin olmadığını ve tüm moleküller için nitro (NO₂) grubun fenil halkasına çok küçük sapmaların ihmal edilmesiyle düzlemsel olarak hesaplandığını vurgulamak gerekir.

Azobenzen ve türevlerinin temel ve uyarılmış seviyede *cis* veya *trans* izomerizasyonlarının hangisinde bulundukları ve izomerizasyonlar arası geçişler uzun yıllardır araştırma konusudur. Bu çalışmada incelenen moleküller nispeten büyük olmaları ve kullanılan programın bu tür çalışmalar için bir üst sınıra sahip olması izomerizasyon karakterizasyonu ve izomerizasyonlar arası geçişlerin incelenmesine olanak tanımamaktadır. Ancak yine de temel seviye konformasyonları hakkında bilgi sahibi olmak için farklı izomerizasyonlar için enerji taraması yapmak mümkündür. Buna göre, temel seviyede optimum yapıların tayini için, halkaların N=N çift bağı etrafında 10° aralıklarla döndürülerek her bir konfigürasyonda sahip oldukları enerjileri, yarı deneysel (semi-empirical) AM-1 (Austin Model 1) metodu ile belirlendi. Böylece moleküllerin *cis-trans* konformasyonlarından hangisinde bulundukları tespit edilerek geometrik optimizasyonun da sağlanması yapılmış oldu. Söz konusu hesaplamalar sonucunda elde edilen enerjiye karşılık düzlemsel açı grafikleri ve minimum ve maksimum enerji durumlarına karşılık gelen geometrik yapılar Şekil 6.3 ve 6.4'te verildi.

Şekil 6.3 ve 6.4'e göre tüm bileşikler için benzer sonuçlar elde edilirken aynı konformasyon için enerji değerlerinin birbirinden farklı olduğu görölmektedir. Bu sonuçlara göre C-N=N-C dihedral açılarının 0° (=360°) ve yaklaşık 190° olduğu durumlarda çalışılan moleküllerin iki farklı kararlı yapıya sahip oldukları görölmektedir. Şekil 6.3 ve 6.4'ten görölebileceği gibi çok küçük sapmaların ihmali durumunda çalışılan tüm bileşikler temel seviyede düzlemsel ve *trans* yapıya sahiptirler.



Şekil 6.3. DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) moleküllerinin yarı deneysel AM1 metodu kullanılarak fenil halkalarının N=N çift bağı etrafında (CNNC) 10° aralıklarla döndürülerek her bir konformasyon için elde edilen enerji değerleri ve minimum ve maksimum enerji değerlerine karşılık gelen konformasyonları



Şekil 6.4. DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) moleküllerinin yarı deneysel AM1 metodu kullanılarak fenil halkalarının N=N çift bağı etrafında (CNNC) 10° aralıklarla döndürülerek her bir konformasyon için elde edilen enerji değerleri ve minimum ve maksimum enerji değerlerine karşılık gelen konformasyonlar

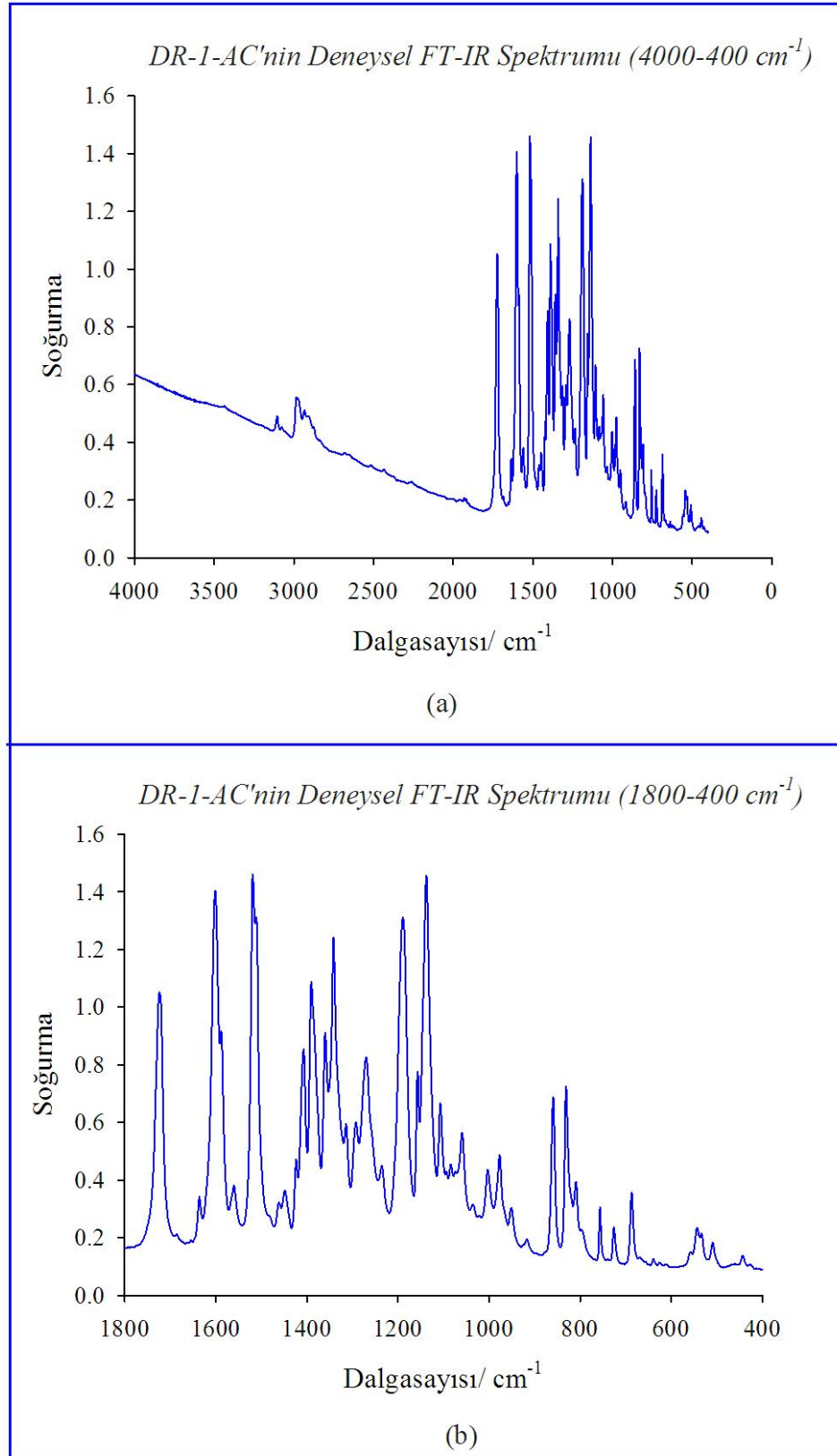
6.2. Titreşim Spektrumları ve Analizi

Çalışılan moleküllerin titreşim modlarının tespiti için deneysel FT-IR spektroskopisi ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanıldı. Deneysel olarak kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 6.5-6.8’de verildi. B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen teorik IR ve Raman spektrumları ise Şekil 6.9-6.12’de verildi. Burada IR spektrumları IR soğurma şiddetine karşılık dalgasayıları için çizilirken Raman spektrumları saçılma aktifliklerine karşılık dalgasayılarına karşılık çizildi. Her iki spektrum için de elde edilen değerler 1’e normlanarak verildi. Her bir molekül için kaydedilen deneysel ve teorik titreşim frekansları, hesaplamalar neticesinde elde edilen her bir titreşim moduna karşılık gelen indirgenmiş kütle, kuvvet sabiti, IR soğurma şiddeti, Raman saçılma aktiflikleri gibi değerler ile TED yardımıyla gerçekleştirilen titreşim modlarının işaretlenmeleri Tablo 6.5-6.8’de verildi. İşaretlenmeler yapılırken % 5 ve daha büyük değerler göz önünde bulunduruldu.

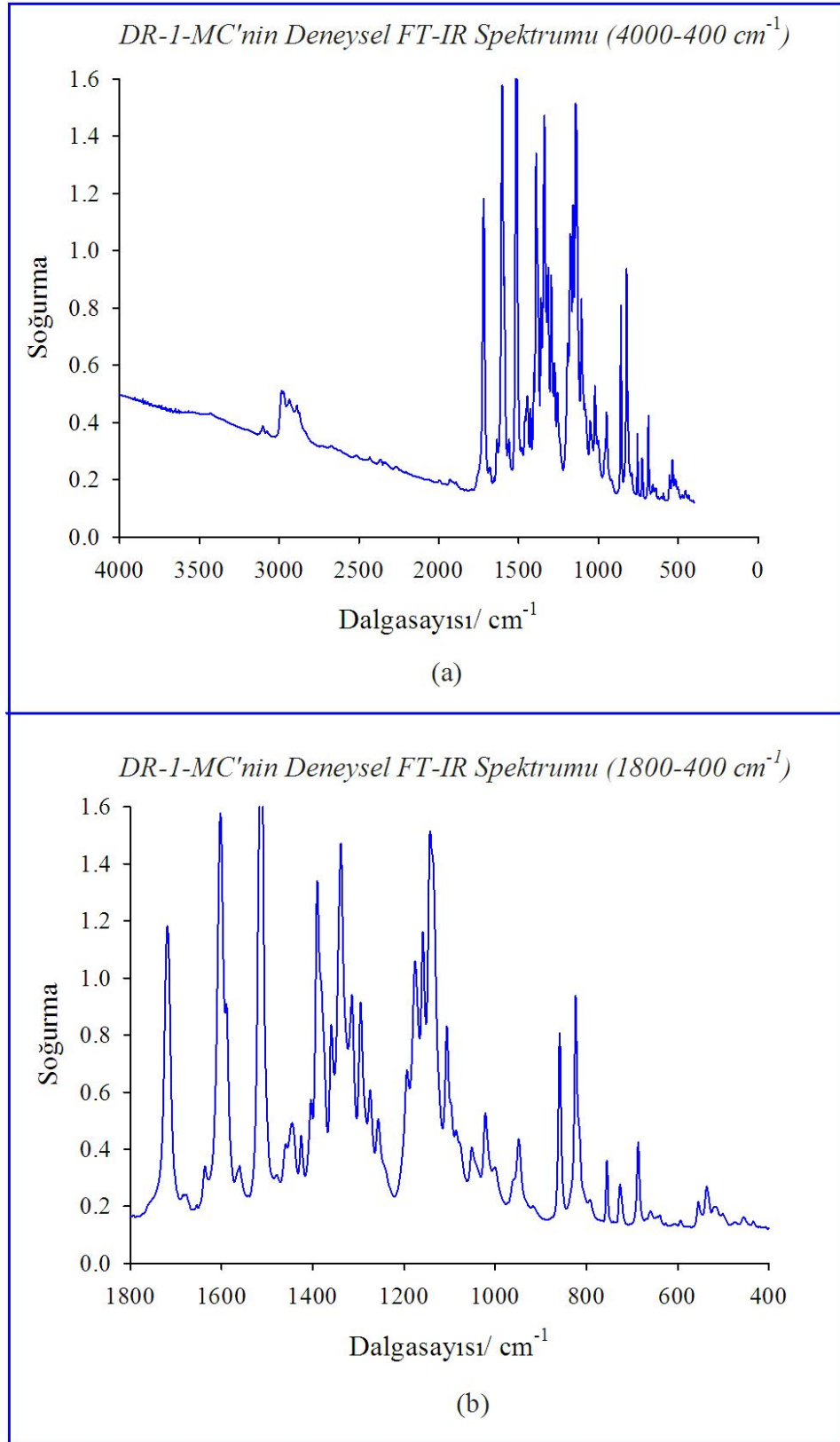
Gaussian programıyla elde edilen Raman spektrumlarında dalga sayılarına karşılık Raman saçılma aktiflikleri hesaplanabilmektedir. Tablo 6.5-6.8’de verilen Raman saçılma şiddetleri, Raman saçılma teorisi (Keresztury vd. 1993a; 1993b; Keresztury, 2002) kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar için ilgili formül aşağıdaki gibidir:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i [1 - \exp(-hcv_i/kT)]} \quad (6.1)$$

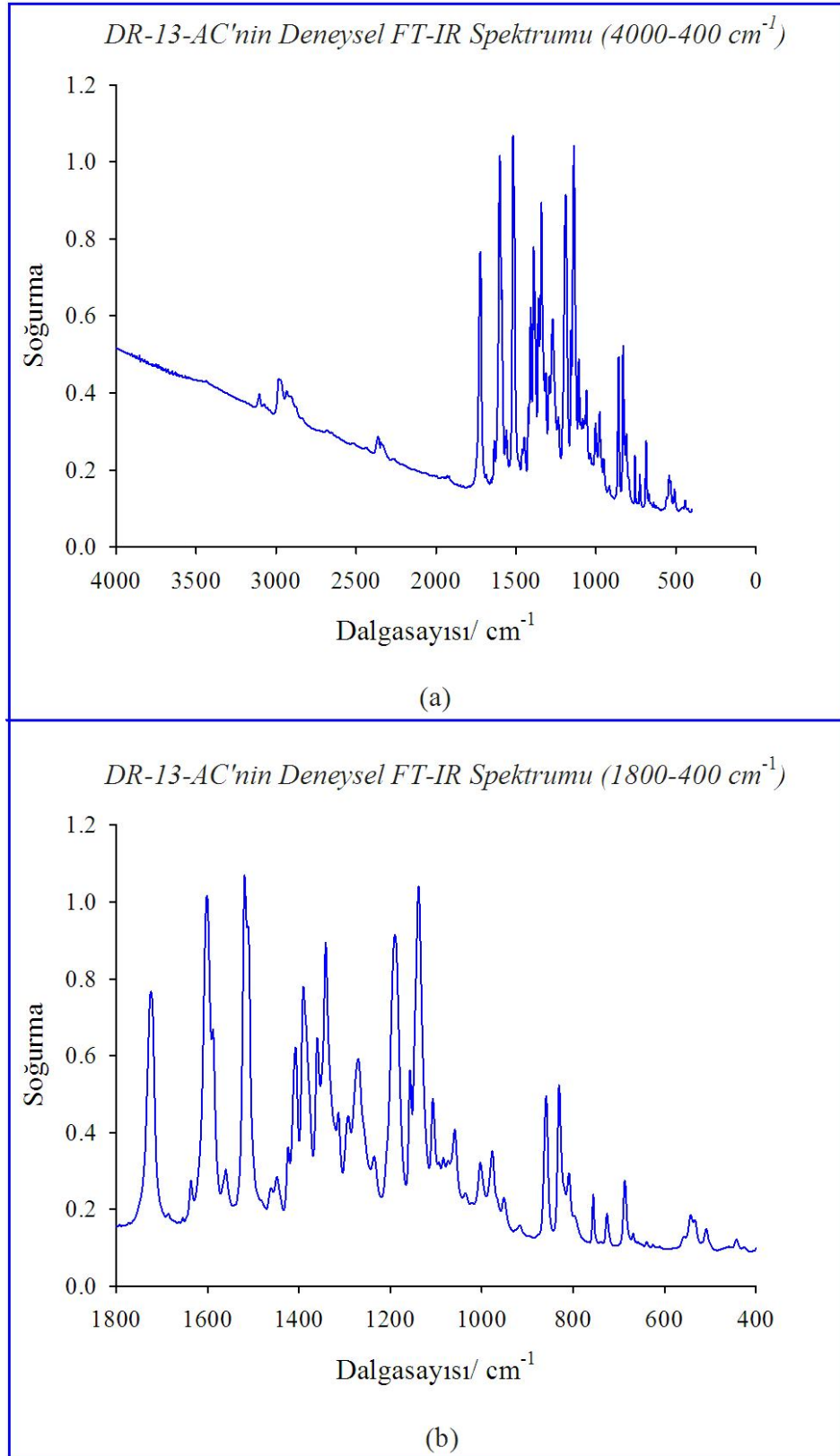
Burada v_0 cm^{-1} biriminde lazer uyarma dalga sayısı (bu çalışmada, 1064 nm dalga boylu Nd:YAG lazerine karşılık gelen $v_0 = 9398.5 \text{ cm}^{-1}$ kullanıldı), S_i , normal modların Raman saçılma aktiflikleri, f , tüm piklerin şiddetleri için seçilmiş uygun bir normalizasyon katsayısı (bu değer 10^{-12} ’dir), h , k , c ve T sırasıyla Planck sabiti, Boltzman sabiti, ışık hızı ve Kelvin cinsinden sıcaklıktır.



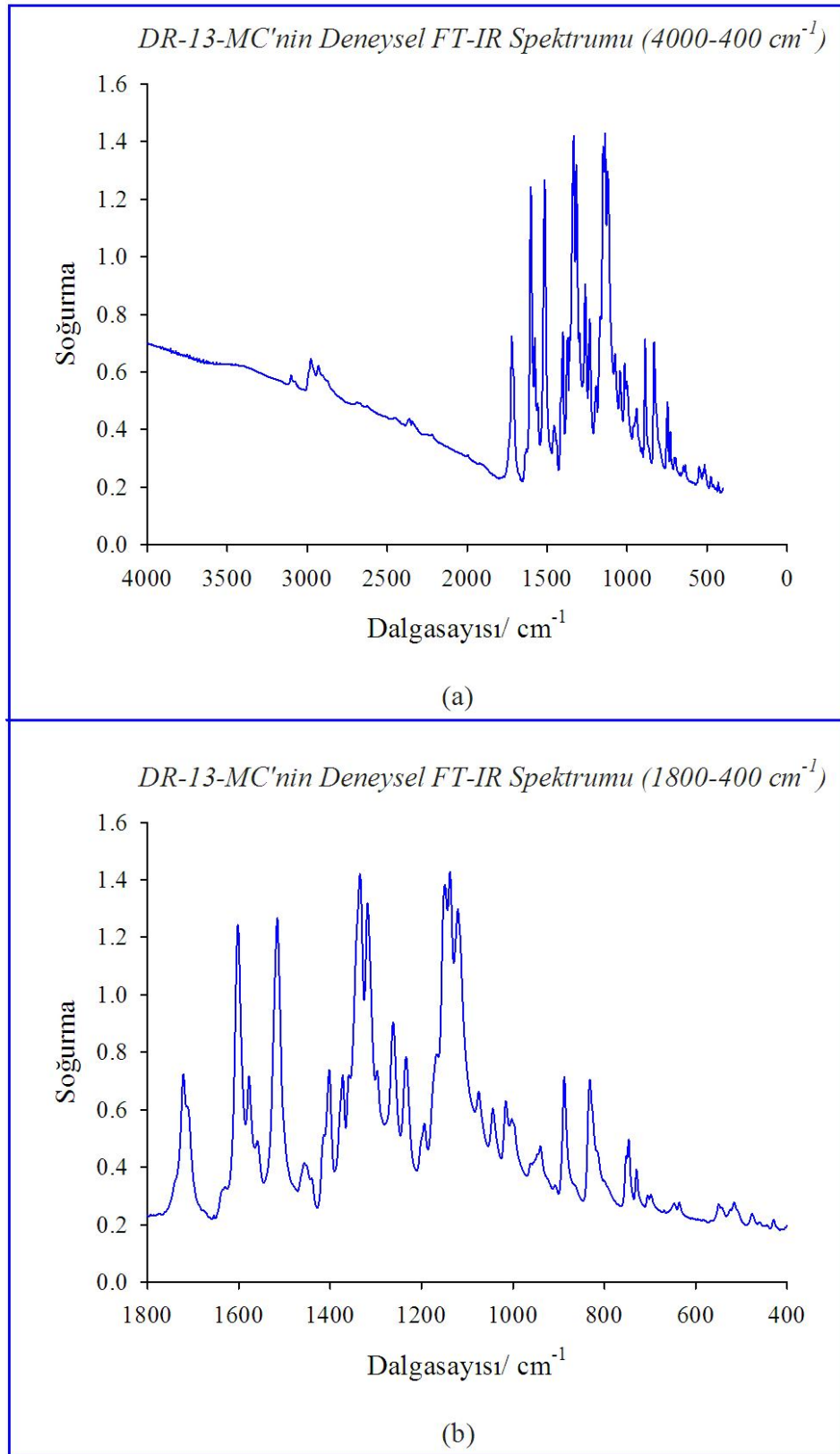
Şekil 6.5. DR-1-AC bileşiğinin deneyel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm^{-1} , (b) 1800-400 cm^{-1}



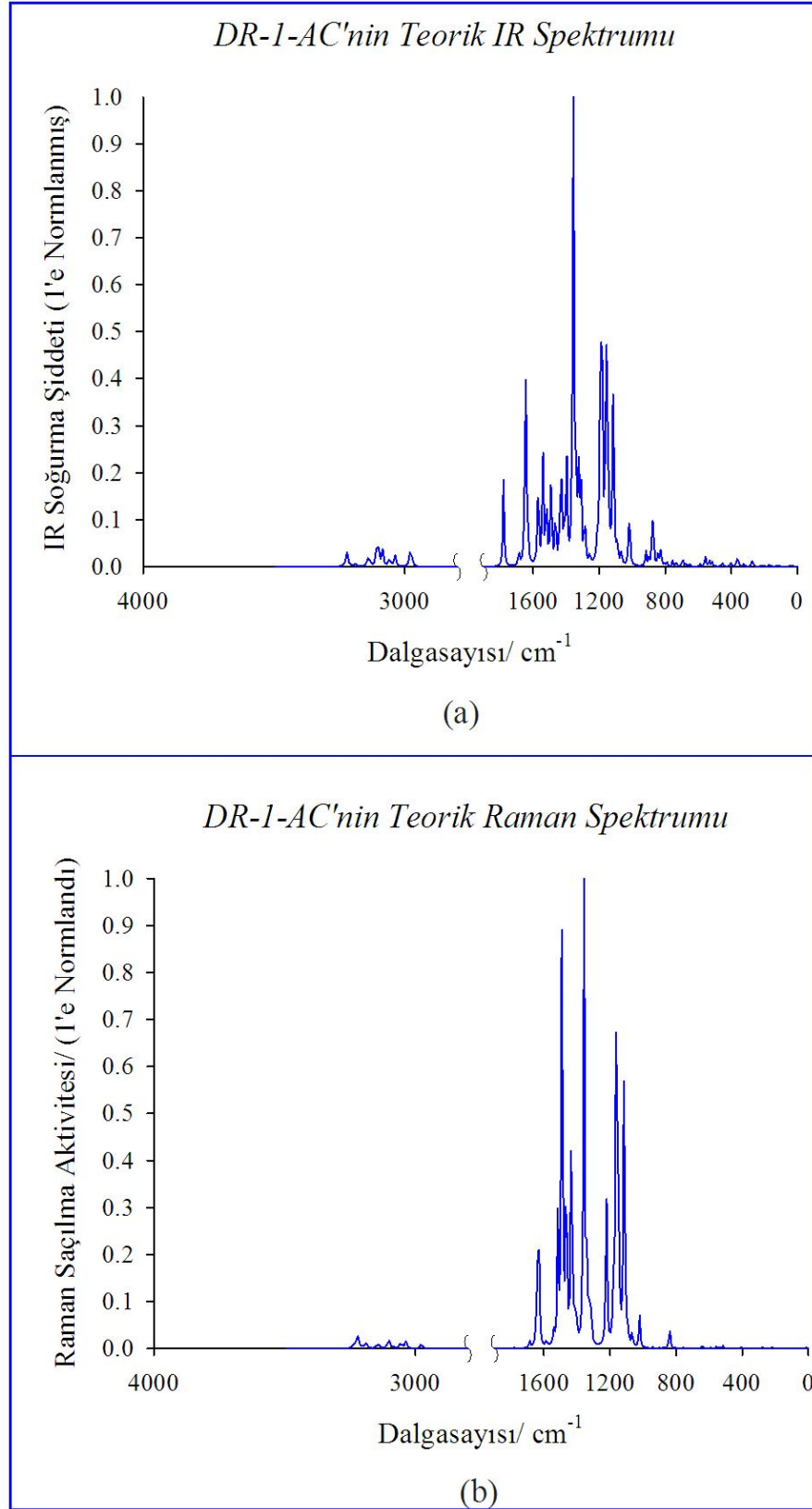
Şekil 6.6. DR-1-MC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm^{-1} , (b) 1800-400 cm^{-1}



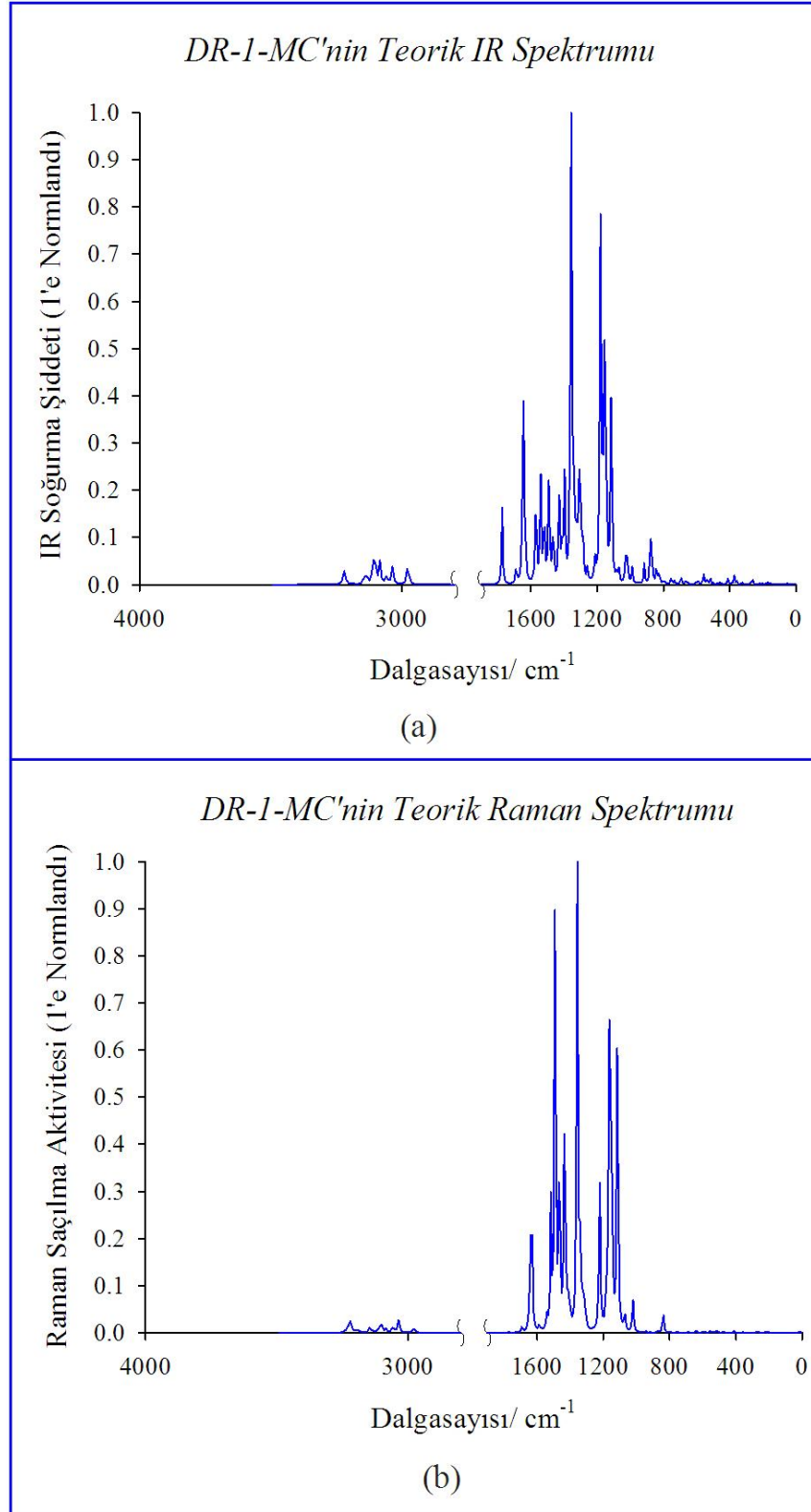
Şekil 6.7. DR-13-AC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm^{-1} , (b) 1800-400 cm^{-1}



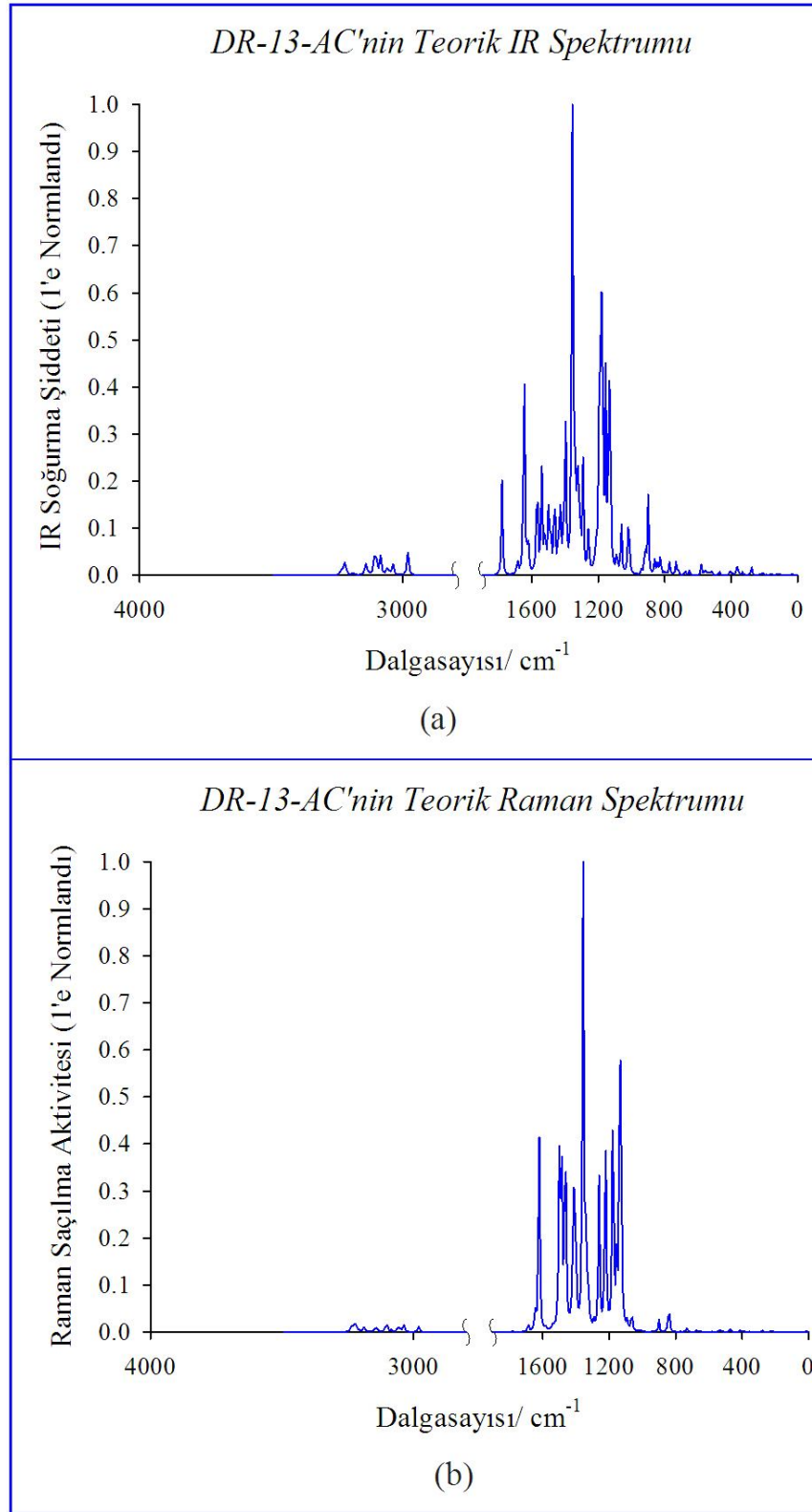
Şekil 6.8. DR-13-MC bileşiğinin deneysel FT-IR spektrumu; (a) 4000-400 cm^{-1} , (b) 1800-400 cm^{-1}



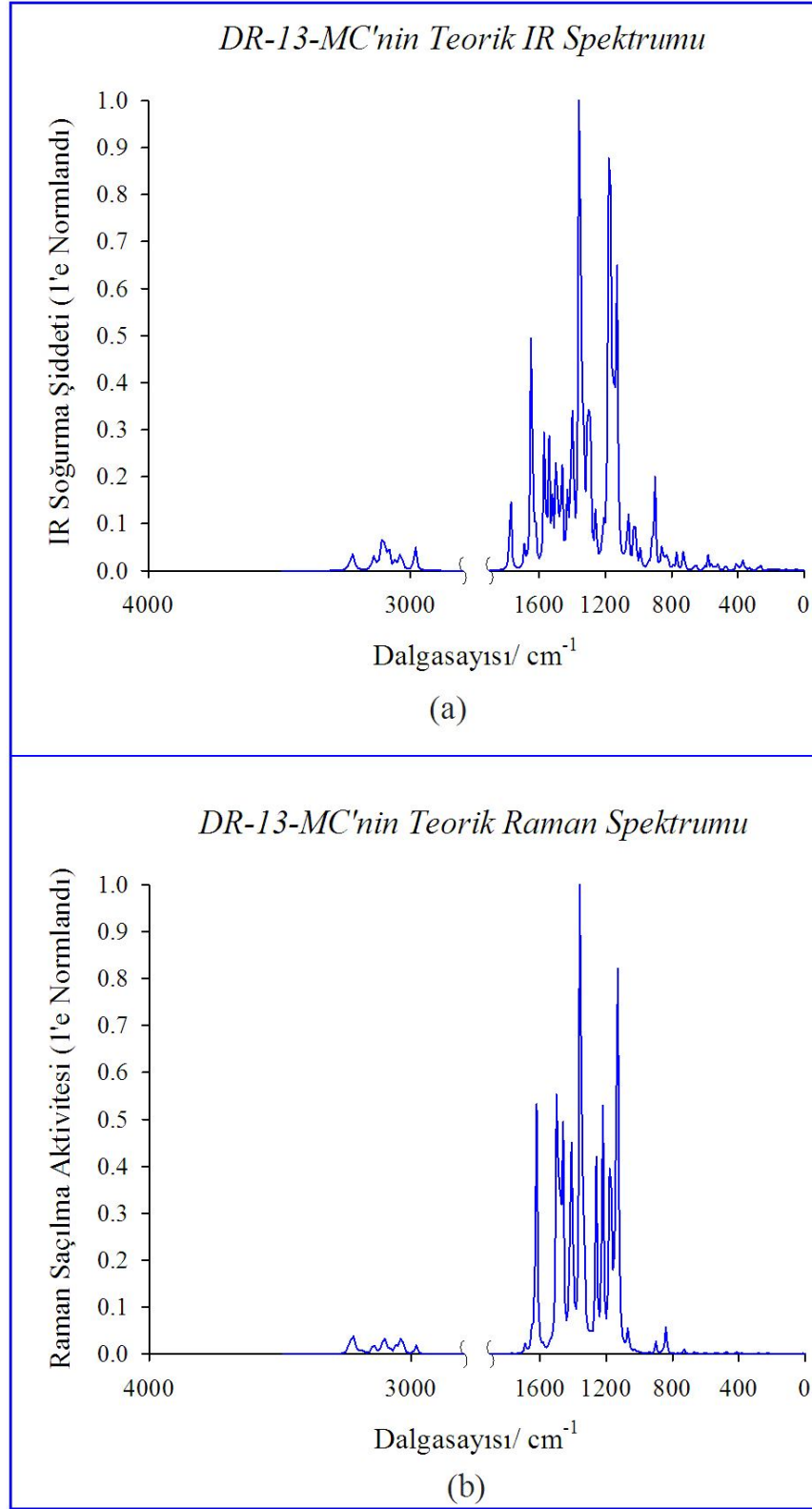
Şekil 6.9. DR-1-AC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları



Şekil 6.10. DR-1-MC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları



Şekil 6.11. DR-13-AC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları



Şekil 6.12. DR-13-MC molekülünün teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edilen IR ve Raman spektrumları

Tablo 6.5. DR-1-AC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri (cm^{-1}), indirgenmiş kütleler (amu, atomik kütle birimi), kuvvet sabitleri (mDyne/A), IR ve Raman soğurma şiddetleri (KM/Mol), Raman saçılma aktiflikleri ($\text{\AA}^4/\text{amu}$) ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)				I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}			
1	11	11	6.057	0.000	0.028	7.456	0.011		γ CCC ₃₁ N ₂₅ (44) + γ CCN ₁₃ N ₁₄ (28)
2	12	12	5.678	0.001	0.176	8.409	0.011		γ CCN ₁₃ N ₁₄ (34) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (23)
3	24	24	5.201	0.002	0.037	1.191	0.001		γ (O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁) (23) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (23) + γ CCN ₁₃ N ₁₄ (10)
4	30	30	5.871	0.003	1.097	1.250	0.001		γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (50) + γ (O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁) (8)
5	34	34	4.597	0.003	2.020	3.163	0.001		γ (NCCC) _{R2} (22) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (21) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (15) + γ (C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅) (12)
6	44	43	6.457	0.007	0.961	0.361	0.000		β CN ₁₃ N ₁₄ (44) + β CCN _{13,14} (28)
7	53	52	5.962	0.010	0.080	0.194	0.000		t NO ₂ (70)
8	54	53	4.379	0.008	0.697	0.359	0.000		r (CH ₂ -CH ₃) (33) + t NO ₂ (22)
9	70	69	4.229	0.012	0.947	3.336	0.001		γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (38) + γ (O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁) (26)
10	77	75	5.978	0.021	0.192	0.868	0.000		γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (18) + β (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (12) + β C ₃₂ C ₃₁ N ₂₅ (6)
11	109	107	2.399	0.017	1.966	1.948	0.000		γ (C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅) (55)
12	118	116	2.641	0.022	1.157	1.267	0.000		γ (C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄) (44) + γ (C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅) (8)
13	127	125	3.518	0.033	2.237	1.547	0.000		r(CH ₂ -CH ₃) (30) + β (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (12) + β (O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁) (7) + β (C ₃₆ C ₃₄ O ₃₃) (7)
14	136	134	5.946	0.065	0.582	3.017	0.000		β CCN _{13,14} (28) + β CNN (15)
15	161	158	5.841	0.090	2.446	2.083	0.000		γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (15) + γ (CCN ₁₀) (13) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (6)
16	173	170	6.859	0.121	3.844	1.778	0.000		γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (37) + γ (CCN ₁₀) (10)
17	202	198	3.661	0.088	1.370	6.792	0.001		γ (C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄) (38) + γ (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₃) (13)
18	210	207	3.635	0.095	2.704	4.587	0.000		γ (C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄) (25) + r NO ₂ (6)
19	221	217	4.967	0.143	2.444	15.929	0.001		r NO ₂ (22) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (12)
20	270	266	4.553	0.196	9.365	0.953	0.000		β O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁ (15) + β C _{18,20} C ₂₂ N ₂₅ (12) + r NO ₂ (11)
21	277	273	3.930	0.178	9.049	19.128	0.001		β C ₃₄ C ₃₆ (C ₄₃ H ₂) (35) + β O ₃₃ C ₃₄ C ₃₆ (23) + β O ₃₃ C ₃₂ C ₃₁ (9)
22	311	305	4.361	0.248	0.450	3.270	0.010		β CCN _{13,14} (30) + r NO ₂ (22)
23	319	314	2.025	0.121	0.455	2.785	0.008		τ CH ₃ (41) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (14)
24	326	320	2.351	0.147	6.389	2.058	0.006		τ CH ₃ (33) + γ (C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂) (10) + γ (CCNO) (7)

Tablo 6.5. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥ %5))
25	357	351	5.402	0.405	9.485	6.819	0.016		β C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄ (10) + ν C-NO ₂ (8) + β N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇ (7) + ν C ₂₂ N ₂₅ (6)
26	366	360	5.412	0.428	18.399	4.347	0.010		β C ₃₂ C ₃₁ N ₂₅ (8) + β C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄ (7) + β O ₃₃ C ₃₄ O ₃₅ (6) + β C ₃₄ C ₃₆ C ₄₃ (6)
27	394	388	2.926	0.268	0.348	0.616	0.001		β N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇ (22) + β C _{18,20} C ₂₂ N (13) + β C ₂₆ NC ₃₁ (7)
28	403	396	4.253	0.407	8.127	20.562	0.037		γ (CCC) _{H2} (27) + β N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇ (5) + β N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂ (5)
29	423	416	3.077	0.324	0.074	2.389	0.004		γ (CCC) _{H1} (88)
30	439	432	3.441	0.391	0.382	1.519	0.002		γ (CCC) _{H2} (74)
31	454	447	5.317	0.647	9.898	5.790	0.008	443	β CCN ₂₅ (10) + β C ₂₆ NC ₂₂ (10) + C-NO ₂ (8)
32	471	463	3.598	0.471	0.505	10.232	0.013		β C ₃₁ NC ₂₂ (20) + β C ₂₆ NC ₃₁ (13) + ν C-NO ₂ (8) + ν (CC) _{H2} (7)
33	498	489	3.083	0.450	1.734	0.748	0.001		γ (CCC) _{H1} (37) + γ (CCC) _{H2} (15)
34	516	508	7.369	1.158	9.139	38.401	0.040	509	r NO ₂ (37) + β CNN (11) + β CCN _{13,14} (10)
35	525	516	1.651	0.269	0.481	1.722	0.002		γ C ₃₆ H (42) + t (CH ₂) ₄ (41) + γ C=O (16)
36	534	525	3.242	0.544	14.011	15.113	0.015	534	γ (CNNC) (8) + β CCO (6)
37	554	544	3.973	0.718	4.912	34.776	0.031	543	r NO ₂ (16) + β CCN _{13,14} (9) + β CNN (8)
38	558	549	3.467	0.637	23.190	0.532	0.000		β CCN _{13,14} (10)
39	589	579	5.396	1.104	5.400	15.517	0.012		ν (CC) _{H2} (16) + ν C-NO ₂ (7)
40	640	629	7.149	1.726	0.967	48.669	0.031		H ₂ halka şekil bozulması (46)
41	654	643	7.161	1.803	5.420	0.814	0.000	639	H ₂ halka şekil bozulması (47)
42	673	662	3.975	1.062	7.637	11.825	0.007		β C=O (35) + ν C ₃₄ C ₃₆ (15) + r (CH ₂) ₄ (15)
43	691	679	4.811	1.353	1.281	4.132	0.002		β (CCC) _{H1} (8) + ν C-NO ₂ (6) + ρ NO ₂ (6)
44	695	683	3.843	1.094	19.085	1.363	0.001	687	γ (CCC) _{H1} (55) + γ (ONO) (27)
45	734	722	5.597	1.778	8.863	5.956	0.003	726	γ (ONO) (46) + γ (CCC) _{H2} (6)
46	748	735	4.775	1.574	0.105	1.802	0.001		γ (CCC) _{H2} (23) + γ (ONO) (16)
47	755	742	4.346	1.460	13.546	15.719	0.007	756	ν C _{22,26,31} N (21) + ν (CC) _{H2} (10) + β (CCC) _{H2} (6)
48	790	777	1.181	0.435	10.258	6.050	0.002		r (CH ₂) ₃ (58) + r (CH ₂) ₂ (28)
49	806	792	1.255	0.480	5.486	8.914	0.003		γ (CH) _{H2} (84)
50	825	811	1.397	0.560	27.971	0.554	0.000	809	γ (CH) _{H2} (27) + r CH ₃ (17) + r (CH ₂) ₁ (7)

Tablo 6.5. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel FT-IR	İşaretlemeler İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}		
51	830	816	3.502	1.421	16.342	1.463	0.001		γ (O-C=O) (86)
52	837	823	5.212	2.154	4.494	287.388	0.098		ν C _{3,15} N (15) + ν (CC) _{H2} (12) + ρ NO ₂ (10) + ν (CC) _{H1} (9)
53	845	831	1.499	0.631	15.889	46.919	0.016	831	γ (CH) _{H2} (27) + γ (CH) _{H1} (7)
54	846	831	1.324	0.558	8.315	29.812	0.010		γ (CH) _{H1} (75)
55	873	858	9.200	4.131	102.667	14.363	0.004	859	ρ NO ₂ (50) + ν (CC) _{H1} (15) + ν C-NO ₂ (8)
56	880	865	1.710	0.780	57.671	1.111	0.000		γ (CH) _{H1} (79)
57	899	884	4.139	1.972	14.503	11.490	0.003		ν C ₃₃ C ₃₄ (37) + ν C ₃₄ C ₃₆ (14) + r (CH ₂) ₄ (12) + ν C ₃₁ C ₃₂ (9)
58	918	902	2.747	1.364	38.072	7.069	0.002		ν C ₂₆ C ₂₇ (17) + ν C ₂₅ C ₂₆ (16) + ν (CC) _{R2} (11) + β CCH ₂₈ (7)
59	940	924	7.045	3.666	1.137	22.802	0.006	917	β CNN (71)
60	970	953	1.334	0.740	1.861	0.461	0.000	951	γ (CH) _{H2} (81)
61	985	968	1.316	0.752	2.514	3.092	0.001		γ (CH) _{H2} (65) + γ (CH) _{H1} (7)
62	987	970	1.298	0.744	0.426	2.885	0.001	977	γ (CH) _{H1} (64) + γ (CH) _{H2} (12)
63	1002	985	1.336	0.791	0.014	7.108	0.002		γ (CH) _{H1} (82)
64	1010	993	2.389	1.437	10.550	15.869	0.003		H ₂ halka şekil bozulması (87)
65	1012	995	1.387	0.837	23.516	4.566	0.001		ω (CH ₂) ₄ (98)
66	1016	999	6.525	3.968	49.005	11.695	0.003		ν C ₃₂ C ₃₃ (78) + ν C ₃₄ C ₃₆ (8)
67	1021	1004	1.071	0.658	28.927	0.232	0.000	1003	γ C ₃₆ H (90) + γ C ₄₃ H ₄₄ (8)
68	1021	1004	2.599	1.598	3.850	553.202	0.117		H ₁ halka şekil bozulması (92)
69	1022	1005	2.189	1.348	35.354	12.126	0.003		ν C _{26,31} N (25) + ν C ₂₇ CH ₃ (16) + β CCH ₂₈ (13)
70	1065	1047	2.643	1.767	33.150	261.193	0.050	1035	ν C ₃₁ C ₃₂ (65) + r (CH ₂) ₄ (15)
71	1084	1065	2.343	1.622	11.976	4.356	0.001	1059	ν C ₂₇ CH ₃ (42) + β CCH _{28,30} (13) + ν C ₃₁ N (8)
72	1091	1073	1.955	1.372	32.383	178.006	0.032		r (CH ₂) ₄ (31) + β C ₃₆ H (66) + ν C ₃₁ C ₃₂ (13) + ν C ₃₆ C ₃₄ (11) + ν C=O (6)
73	1114	1095	2.947	2.153	467.709	5860.380	1.000	1084	ν C-NO ₂ (74)
74	1122	1103	1.275	0.945	10.500	10.651	0.002	1107	β (CH) _{H1} (66) + ν (CC) _{H1} (23)
75	1137	1118	1.867	1.422	73.951	306.671	0.050		γ (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂) (46) + r CH ₃ (9)
76	1147	1128	1.574	1.220	132.793	1405.163	0.222		β (CH) _{H2} (25) + ν (CC) _{H2} (10) + t CH ₂ of CH ₃ (10)

Tablo 6.5. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
77	1155	1135	1.635	1.284	430.652	2938.035	0.457	1138	β (CH) _{H2} (24) + ν (CC) _{H2} (12)
78	1165	1146	1.828	1.463	126.057	5115.700	0.778		ν C _{3,15} N (14) + β (CH) _{H1} (14)
79	1181	1161	1.377	1.132	353.065	761.849	0.112	1157	β (CH) _{H1} (27) + β (CH) _{H2} (21) + ν (CC) _{H1} (8) + ν C ₁₅ N (8)
80	1192	1171	3.856	3.227	673.913	16.189	0.002		ν C ₃₄ O (68) + C ₃₆ H (8)
81	1210	1190	2.112	1.822	48.557	56.557	0.008	1189	ν C _{26,31} -N (33) + t (CH ₂) ₃ (9) + t (CH ₂) ₂ (8)
82	1222	1201	2.000	1.759	7.435	3030.803	0.408		ν C ₃ -N (24) + ν (CC) _{H1} (14) + β (CH) _{H2} (13) + β (CH) _{H1} (12)
83	1257	1236	1.474	1.372	23.154	9.236	0.001	1236	t (CH ₂) ₃ (54) + ν C _{22,26,31} N (16) + t (CH ₂) ₂ (7)
84	1287	1266	2.952	2.883	121.113	3.208	0.000	1270	ν C _{3,15} N (40) + ν (CC) _{H2} (13) + β (CH) _{H2} (13)
85	1310	1288	1.289	1.305	207.223	215.840	0.024		t (CH ₂) ₃ (28) + t (CH ₂) ₂ (15) + ν C ₂₂ -N (7)
86	1315	1293	1.359	1.385	7.264	394.431	0.044	1292	β (CH) _{H1} (76)
87	1323	1300	1.429	1.473	123.864	143.523	0.016		β C ₃₆ H (16) + β CH of (CH ₂) ₄ (21) + ν C ₃₆ -C ₄₃ (15)
88	1327	1305	1.317	1.368	122.105	665.737	0.072		t (CH ₂) ₁ (39)
89	1339	1316	1.503	1.588	124.243	1323.913	0.141	1314	β (CH) _{H2} (28) + ν (CC) _{H2} (11) + β CH of (CH ₂) ₁ (16)
90	1348	1325	2.611	2.793	80.817	254.740	0.027		ν (CC) _{H1} (40) + β CH of (CH ₂) ₂ (8)
91	1350	1327	1.474	1.582	37.723	2.618	0.000		ω (CH ₂) ₂ (18) + β (CH) _{R2} (13) + ω (CH ₂) ₃ (6)
92	1357	1334	10.059	10.917	1014.147	8658.450	0.888	1341	ν _{sim} NO ₂ (84)
93	1365	1342	9.036	9.921	26.597	75.774	0.008		ν (CC) _{H2} (80)
94	1396	1372	2.202	2.528	200.367	117.846	0.011	1360	ν C ₂₂ N (23) + t (CH ₂) ₂ (14)
95	1408	1384	1.321	1.543	111.795	806.973	0.075	1390	ω CH ₃ (45) + ω (CH ₂) ₁ (20)
96	1422	1398	1.345	1.603	6.333	48.502	0.004		ω (CH ₂) ₂ (17) + ω (CH ₂) ₃ (19) + ρ (CH ₂) ₄ (8)
97	1427	1402	1.430	1.715	162.905	1329.864	0.119		ω CH ₃ (45) + ω (CH ₂) ₁ (20)
98	1435	1411	3.371	4.093	43.221	3133.548	0.277	1407	ν (CC) _{H1} (30) + β (CH) _{H1} (23) + ν N=N (11)
99	1439	1415	1.300	1.586	89.667	30.024	0.003	1424	ρ (CH ₂) ₄ (61)
100	1464	1440	3.579	4.522	134.648	3821.823	0.320	1448	ν (CC) _{H2} (34) + β (CH) _{H2} (18) + ν N=N (14)
101	1490	1465	3.483	4.555	200.112	9351.998	0.747	1461	ν N=N (26) + ν (CC) _{R2} (11) + β (CH) _{H1} (11)
102	1501	1475	1.058	1.403	7.200	18.881	0.001		t CH ₃ (54) + γ (H _x C ₂₆ C ₂₇ H _x) (19)

Tablo 6.5. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)				Deneysel		İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq$ %5))
103	1504	1479	1.076	1.435	7.981	18.264	0.001		ρ CH ₂ of CH ₃ (49) + γ (H _x C ₂₆ C ₂₇ H _x) (23)
104	1515	1489	1.148	1.552	10.374	320.843	0.024		γ (C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃) (38) + ρ (CH ₂) ₃ (25)
105	1515	1490	2.386	3.228	58.560	1971.188	0.150		β (CH) _{H1} (31) + ν (CC) _{H1} (13) + ν N=N (13)
106	1521	1495	1.184	1.614	91.199	64.204	0.005		γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (46) + ρ (CH ₂) ₁ (24)
107	1534	1508	1.105	1.532	9.111	33.659	0.002	1511	γ (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂) (36) + ρ (CH ₂) ₂ (22) + ρ CH ₂ of CH ₃ (9)
108	1541	1515	2.294	3.211	252.925	267.188	0.019	1519	β (CH) _{H2} (39) + ν (CC) _{H2} (16) + ν C ₂₂ -N (9)
109	1569	1542	11.811	17.126	220.368	14.796	0.001		ν_{asim} NO ₂ (74) + ν (CC) _{H1} (14)
110	1585	1558	6.026	8.921	6.965	122.687	0.008	1560	ν (CC) _{H2} (73)
111	1631	1603	6.586	10.324	47.236	2697.835	0.168	1601	ν (CC) _{H1} (62) + ν_{asim} NO ₂ (8)
112	1638	1610	7.769	12.286	75.429	848.886	0.052		ν (CC) _{H1} (62) + ν_{asim} NO ₂ (11)
113	1647	1619	6.057	9.674	502.358	516.688	0.031	1636	ν (CC) _{H2} (75)
114	1687	1658	4.794	8.038	34.188	180.275	0.010		ν C ₄₃ -C ₃₆ (86)
115	1779	1704	11.082	20.656	200.367	18.676	0.001	1724	ν C=O (86)
116	2977	2852	1.073	5.600	49.546	154.310	0.001		ν CH of (CH ₂) ₁ (97)
117	3037	2909	1.036	5.627	23.884	193.561	0.002		ν_{sim} CH ₃ (100)
118	3055	2927	1.058	5.817	8.743	143.192	0.001		ν_{sim} (CH ₂) ₃ (97)
119	3061	2932	1.090	6.017	9.021	44.264	0.000	2933	ν CH of (CH ₂) ₁ (91)
120	3085	2955	1.070	5.997	35.602	47.750	0.000		ν_{asim} (CH ₂) ₂ (91)
121	3099	2969	1.103	6.243	0.870	68.211	0.001		ν_{asim} (CH ₂) ₃ (64) + ν_{asim} CH ₂ of CH ₃ (25) + ν CH of (CH ₂) ₂ (10)
122	3101	2971	1.102	6.243	33.013	129.577	0.001		ν_{asim} CH ₂ of CH ₃ (72) + ν_{asim} (CH ₂) ₃ (24)
123	3107	2977	1.103	6.275	28.421	66.618	0.001	2984	ν_{asim} CH ₂ of CH ₃ (93)
124	3137	3005	1.099	6.368	25.591	69.383	0.001		ν_{asim} (CH ₂) ₂ (96)
125	3145	3013	1.059	6.167	4.616	114.938	0.001		ν_{sim} (CH ₂) ₄ (98)
126	3185	3052	1.090	6.515	1.796	61.562	0.000		ν (CH) _{H2} (99)
127	3187	3053	1.094	6.548	2.921	80.909	0.001		ν C ₃₆ -H (99)
128	3196	3062	1.090	6.560	1.585	43.373	0.000		ν (CH) _{H1} (99)

Tablo 6.5. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥ %5))
129	3202	3068	1.088	6.576	0.315	27.547	0.000		ν (CH) _{H2} (99)
130	3211	3076	1.088	6.612	1.149	34.271	0.000		ν (CH) _{H1} (99)
131	3219	3084	1.091	6.660	17.745	117.859	0.001		ν (CH) _{H2} (98)
132	3222	3087	1.092	6.680	16.446	124.277	0.001		ν (CH) _{H2} (98)
133	3223	3088	1.094	6.697	0.415	63.424	0.000		ν (CH) _{H1} (99)
134	3224	3089	1.094	6.698	0.618	162.266	0.001		ν (CH) _{H1} (95)
135	3238	3102	1.117	6.900	1.901	89.329	0.001	3104	ν _{asim} (CH ₂) ₄ (97)

Ölçekl—Ölçeklendirilmiş; İnd. Kütle—İndirgenmiş kütle; Kuv. Sbt—Kuvvet sabiti; I_{IR}—IR soğurma şiddeti; SA_{Ra}—Raman saçılma aktivitesi; I_{Ra}—Raman soğurma şiddeti; ν_{sym}—simetrik gerilme; ν_{asym}—asimetrik gerilme; β—düzlem-içi eğilme; γ—düzlem-dışı eğilme; ρ—makaslama; ω—aynı yönde sallanma; t—burulma; r—düzleme dikey sallanma; τ—kıvrılma; Ham ve Ölçekl. — sırasıyla hesaplanmış ham ve 0-1700 cm⁻¹ için 0.983 ve 1700-4000 cm⁻¹ için 0.958 ölçeklendirme katsayıları ile çarpılmış titreşim dalgasayılarını göstermektedir. Raman Saçılma şiddetleri Denklem 6.1 kullanılarak hesaplandı. Halkaların ve fonksiyonel grupların pozisyonları Şekil 6.1'e göre belirlendi. Son sütunda, düzlem dışı eğilme titreşimlerinde (γ) ilgili atom altı çizili olarak verildi.

Tablo 6.6. DR-1-MC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri (cm^{-1}), indirgenmiş kütleler (amu, atomik kütle birimi), kuvvet sabitleri (mDyne/A), IR ve Raman soğurma şiddetleri (KM/Mol), Raman saçılma aktiflikleri ($\text{Å}^4/\text{amu}$) ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I_{IR}	SA_{Ra}	I_{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq \%5$))
1	12	12	6.593	0.001	0.227	7.715	0.010		$\gamma \text{ C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (24) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (11) + $\gamma \text{ C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (8) + $\gamma \text{ C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18}$ (8)
2	16	16	4.994	0.001	0.061	8.318	0.008		$\gamma \text{ N}=\text{NC}_3\text{C}_4$ (46) + $\gamma \text{ C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (15)
3	17	17	4.028	0.001	0.753	3.775	0.003		$\gamma \text{ O}_{35}\text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (40) + $r (\text{CH}_2)_3$ (30) + $\gamma \text{ N}=\text{NCC}$ (7)
4	25	25	5.165	0.002	0.176	0.984	0.001		$\gamma \text{ C}_{15}\text{N}=\text{NC}_3$ (24) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (22) + $\gamma \text{ CCCN}_{13,14}$ (13)
5	33	32	4.297	0.003	0.934	2.219	0.001		$\gamma \text{ C}_{26}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (30) + $\gamma \text{ N}=\text{NC}_3\text{C}_2$ (21) + $r (\text{CH}_2)_1$ (15)
6	44	44	6.315	0.007	0.893	0.363	0.000		$\beta \text{ CN}=\text{N}$ (44) + $\beta \text{ CCN}_{13,14}$ (28)
7	53	52	4.327	0.007	0.927	0.740	0.000		$\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{47}$ (15) + $\gamma \text{ Q}_{11}\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1$ (11) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (11) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (7) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{43}$ (9)
8	54	53	6.298	0.011	0.185	0.333	0.000		$t \text{ NO}_2$ (60) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{47}$ (13) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{43}$ (8)
9	56	55	4.484	0.008	1.176	1.378	0.000		$\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (14) + $\gamma \text{ Q}_{12}\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1$ (14) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{47}$ (11) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (8) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{43}$ (6)
10	74	73	5.265	0.017	0.412	0.253	0.000		$\beta \text{ C}_{32}\text{O}_{33}\text{C}_{34}$ (17) + $\beta \text{ C}_{31}\text{C}_{32}\text{O}_{33}$ (9) + $\beta \text{ N}_{25}\text{C}_{31}\text{C}_{32}$ (6)
11	89	88	5.709	0.027	0.531	0.547	0.000		$\gamma \text{ C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (21) + $\gamma \text{ C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (18) + $\gamma \text{ C}_{43}\text{C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{35}$ (14) + $\gamma \text{ C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (9)
12	107	105	3.073	0.021	1.315	2.709	0.000		$\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (20) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (19) + $\gamma \text{ C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{18,20}$ (15) + $\beta (\text{C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{33} + \text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32})$ (13)
13	114	112	2.549	0.020	1.708	0.592	0.000		$\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (62) + $\gamma \text{ C}_{27}\text{C}_{26}\text{N}_{25}$ (9) + $\beta \text{ C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{33}$ (6)
14	136	134	6.152	0.067	1.039	3.175	0.000		$\beta \text{ CCN}_{13,14}$ (28) + $\beta \text{ CN}=\text{N}$ (11) + $v \text{ CN}_{13,14}$ (8) + $\beta \text{ C}_{18}\text{C}_{22}\text{N}_{25}$ (7)
15	158	155	5.612	0.082	3.320	2.256	0.000		$\gamma \text{ CCN}_{13}\text{C}$ (16) + $\gamma \text{ N}_{10}\text{CCC}$ (11) + $\gamma \text{ N}_{25}\text{CCC}$ (7)
16	173	170	7.095	0.125	4.153	1.504	0.000		$\gamma \text{ CCN}_{13,14}\text{C}$ (42) + $\gamma \text{ N}_{10}\text{CCC}$ (13)
17	176	173	1.820	0.033	0.592	1.447	0.000		$\gamma \text{ O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (37) + $\tau (\text{CH}_3)_2$ (29)
18	186	183	1.311	0.027	1.461	0.225	0.000		$\tau (\text{CH}_3)_2$ (73) + $\gamma \text{ C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (15)
19	205	201	5.272	0.130	1.928	10.226	0.001		$v \text{ CN}_{13,14}$ (10) + $\gamma \text{ C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}$ (7) + $r \text{ NO}_2$ (6)
20	221	217	5.156	0.149	1.915	14.906	0.001		$r \text{ NO}_2$ (31) + $\beta \text{ C}_{26}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (13)
21	263	259	4.816	0.196	14.740	8.721	0.000		$\beta \text{ C}_{43}\text{C}_{36}\text{C}_{34}$ (9) + $\beta \text{ C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (9) + $\beta \text{ O}_{35}\text{C}_{34}\text{C}_{36}$ (6)
22	275	270	4.220	0.188	2.663	9.548	0.000		$\beta \text{ O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (17) + $\beta \text{ C}_{47}\text{C}_{36}\text{C}_{34}$ (11) + $\beta \text{ C}_{43}\text{C}_{36}\text{C}_{34}$ (10)

Tablo 6.6. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
23	310	305	4.648	0.264	0.732	3.477	0.011		β CCN _{13,14} (30) + r NO ₂ (22) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (6)
24	321	315	2.558	0.155	0.043	2.244	0.006		τ (CH ₃) ₁ (22) + γ CN ₁₃ =N ₁₄ (18) + γ C $\overline{\text{N}}$ OO (12)
25	327	321	1.735	0.109	4.463	2.355	0.006		τ (CH ₃) ₁ (58)
26	357	351	5.309	0.399	7.107	8.766	0.020		ν C- NO ₂ (12) + β C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅ (10) + ν C ₂₂ N ₂₅ (7)
27	373	367	5.164	0.423	19.053	0.648	0.001		β C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂ (12) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄ (12) + β C ₃₂ C ₃₁ C ₂₅ (9)
28	387	380	3.001	0.265	1.236	2.274	0.004		β C ₄₃ C ₃₆ C ₄₇ (50) + β O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (9) + ν C ₃₆ C ₃₄ (8)
29	393	387	3.055	0.279	0.919	0.392	0.001		β C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅ (15) + β N ₂₅ C ₂₂ C ₁₈ (8) + β C ₃₁ N ₂₅ C ₂₂ (8)
30	400	393	3.604	0.340	0.352	1.283	0.002		γ C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄ (54) + γ O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (13)
31	411	404	3.601	0.358	12.631	25.174	0.042		γ (CCC) _{H2} (32) + β C ₃₂ C ₃₁ N ₂₅ (8) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄ (8) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₄₇ (7)
32	424	417	3.094	0.328	0.240	2.769	0.004		γ (CCC) _{H1} (87)
33	440	432	3.452	0.393	0.799	2.452	0.004	434	γ (CCC) _{H2} (76)
34	457	449	5.446	0.670	7.036	3.595	0.005	455	β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (17) + ν C- NO ₂ (11) + β C ₂₆ N ₂₅ C _{18,20} (8) + β CN=N (6)
35	475	467	3.491	0.464	1.547	14.853	0.018		β C ₂₂ N ₂₅ C ₃₁ (31)
36	500	491	3.140	0.462	2.879	5.166	0.006		γ (CCC) _{H1} (39) + γ (CCC) _{H1} (14)
37	517	508	7.628	1.201	12.075	30.012	0.030	519	r NO ₂ (42) + β CN=N (20) + ν (CC) _{H1} (7)
38	537	527	3.225	0.547	12.767	9.170	0.009		γ (CCC) _{H2} (15) + β C ₃₆ C ₃₄ O ₃₃ (11)
39	554	545	4.084	0.738	5.978	32.964	0.028	536	r NO ₂ (16) + β CCN ₁₃ (9) + β CN=N (9)
40	558	549	3.636	0.668	19.879	0.226	0.000	554	β CCN _{13,14} (8) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (8)
41	591	581	5.494	1.132	7.982	22.066	0.016		β (CCC) _{R2} (18) + ν C-NO ₂ (7)
42	601	591	3.647	0.776	5.027	12.313	0.009	593	ν C ₃₄ C ₃₆ (29) + β O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (29) + ν C ₄₃ C ₃₆ (11) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₄₇ (7)
43	640	629	7.147	1.726	0.935	48.845	0.030		H ₁ halka şekil bozulması (52)
44	654	643	7.163	1.805	4.538	1.036	0.001	639	H ₂ halka şekil bozulması (47)
45	665	654	1.357	0.354	7.943	1.020	0.001		t (CH ₂) ₄ (57) + γ C ₃₆ C ₃₄ O ₃₃ (31) + r (CH ₃) ₂ (7)
46	688	676	5.486	1.529	1.282	9.473	0.005		β (CCC) _{H1} (20) + ρ NO ₂ (7)
47	695	683	3.819	1.087	18.736	1.305	0.001	686	γ (CCC) _{H1} (57) + γ (C $\overline{\text{N}}$ OO) (27)
48	734	722	5.580	1.772	8.769	5.751	0.003	726	γ (C $\overline{\text{N}}$ OO) (46) + γ (CCC) _{H2} (6)

Tablo 6.6. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)				I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler	
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _R	SA _{Ra}			İşaretlemeler (TED (≥%5))	
49	748	735	4.816	1.586	0.393	2.004	0.001		γ (CCC) _{H2} (26) + γ (C $\overline{\text{N}}\text{OO}$) (16)	
50	753	741	4.559	1.525	15.875	16.916	0.007	755	ν (CH) _{H2} (10) + ν C ₃₁ N ₂₅ (8) + ν C ₂₆ N ₂₅ (7) + ν C ₂₂ N ₂₅ (6) + β (CH) _{H2} (6)	
51	792	778	1.170	0.432	7.896	5.629	0.002		r (CH ₂) ₃ (59) + r (CH ₂) ₂ (28)	
52	804	791	1.256	0.479	4.575	7.841	0.003	792	γ (CH) _{H2} (85)	
53	825	811	1.334	0.535	25.927	0.874	0.000		γ (CH) _{H2} (29) + r (CH ₃) ₁ (25) + r (CH ₂) ₁ (14)	
54	833	819	2.579	1.055	9.309	6.030	0.002		γ C ₃₆ C ₃₄ O ₃₃ (49) + r (CH ₂) ₄ (36)	
55	837	823	4.952	2.044	3.156	266.346	0.089	824	ν (CC) _{H1,H2} (29) + ν CN _{13,14} (15) + ρ NO ₂ (10)	
56	844	830	1.637	0.688	25.235	68.856	0.023		γ (CH) _{H2} (37) + r (CH ₃) ₁ (10)	
57	846	832	1.255	0.530	1.708	6.614	0.002		γ (CH) _{H1} (96)	
58	864	849	5.801	2.552	10.243	31.602	0.010		β O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (21) + ν C ₃₄ O ₃₃ (17) + ν C ₃₆ C ₄₃ (17) + ν C ₃₁ C ₃₂ (9) + ν C ₃₄ C ₃₆ (7)	
59	873	858	9.091	4.084	100.114	16.248	0.005	858	ρ NO ₂ (56) + ν (CC) _{H1} (18)	
60	881	866	1.704	0.778	56.734	0.728	0.000		γ (CH) _{H1} (79)	
61	916	900	2.753	1.361	42.281	5.542	0.001		ν C ₂₇ C ₂₆ (19) + ν N ₂₅ C ₂₆ (18) + ν (CC) _{H2} (15)	
62	940	924	7.074	3.681	1.107	22.933	0.006		β (CN=N) (44) + ν CC _{H1,H2} (27)	
63	952	936	2.010	1.073	3.119	1.999	0.000		r (CH ₂) ₄ (43) + ν C ₃₆ -(CH ₃) ₂ (29) + ν C ₃₄ O ₃₃ (7)	
64	969	952	1.337	0.739	1.897	0.515	0.000	948	γ (CH) _{H2} (83)	
65	985	968	1.318	0.754	2.417	2.921	0.001		γ (CH) _{H2} (70)	
66	987	970	1.294	0.743	0.282	2.364	0.001		γ (CH) _{H2} (68)	
67	989	972	1.332	0.767	33.436	3.753	0.001		ω (CH ₂) ₄ (98)	
68	1003	986	1.334	0.791	0.023	4.613	0.001		γ (CH) _{H1} (82)	
69	1010	993	2.372	1.427	9.102	14.269	0.003		H ₂ halka şekil bozulması (50) + ν (CC) _{H2} (36)	
70	1015	998	3.701	2.248	18.627	15.712	0.003		ν C ₃₂ O ₃₃ (62) + ν C ₃₄ C ₃₆ (7)	
71	1022	1004	2.552	1.569	9.825	532.805	0.110	1001	H ₁ halka şekil bozulması (58) + ν (CC) _{H1} (28)	
72	1022	1005	2.199	1.353	39.035	44.641	0.009		ν C ₃₁ N ₂₅ (18) + ν C ₂₆ C ₂₇₅ (14) + r (CH ₃) ₁ (12)	
73	1030	1012	1.631	1.019	48.746	25.732	0.005	1021	r (CH ₃) ₂ (60) + ν C ₃₂ O ₃₃ (14) + r (CH ₂) ₄ (11) + ν C ₃₆ C ₄₇ (6)	
74	1071	1053	3.774	2.549	39.877	338.645	0.062	1051	ν C ₃₁ C ₃₂ (82)	

Tablo 6.6. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
75	1071	1053	1.493	1.009	0.149	5.309	0.001		r (CH ₃) ₂ (97)
76	1084	1066	2.358	1.633	13.545	5.663	0.001		ν C-(CH ₃) ₁ (39) + r (CH ₃) ₁ (16) + ν C ₃₁ N ₂₅ (8)
77	1114	1095	2.983	2.180	483.830	5994.709	1.000	1086	ν C-NO ₂ (56) + β (CH) _{H1} (18)
78	1121	1102	1.270	0.941	8.960	2.710	0.000	1106	β (CH) _{H1} (89)
79	1138	1118	1.866	1.423	75.996	312.614	0.049		r (CH ₂) ₂ (15) + r (CH ₂) ₃ (12) + r (CH ₃) ₁ (9) + ν (CC) _{H2} (7)
80	1148	1128	1.581	1.226	140.439	1414.215	0.219		β (CH) _{H2} (25) + r (CH ₃) ₁ (23) + ν (CC) _{H2} (10)
81	1155	1135	1.647	1.294	472.263	3074.296	0.468		β (CH) _{H2} (23) + r (CH ₃) ₁ (17) + ν (CC) _{H2} (16)
82	1165	1146	1.830	1.464	139.849	5048.278	0.751	1143	β (CH) _{H1} (19) + ν C ₃ N ₁₃ (10)
83	1179	1159	2.410	1.973	717.973	260.865	0.038	1158	ν C ₃₄ O ₃₃ (39)
84	1184	1163	1.856	1.532	159.663	443.264	0.063	1176	β (CH) _{H2} (20) + ν C ₃₄ O ₃₃ (17) + ν C ₁₅ N ₁₄ (7)
85	1210	1190	2.130	1.839	46.894	47.526	0.006	1193	ν C ₂₆ N ₂₅ (19) + ν C ₃₁ N ₂₅ (15) + t (CH ₂) ₃ (9) + t (CH ₂) ₂ (8)
86	1222	1201	1.992	1.752	7.696	3074.567	0.405		ν C ₃ N ₁₃ (25) + ν (CC) _{H1} (16) + β (CH) _{H2} (16) + β (CH) _{H1} (12)
87	1259	1237	1.467	1.370	30.185	7.459	0.001	1256	t (CH ₂) ₃ (54) + ν C _{22,26,31} -C ₂₅ (40) + t (CH ₂) ₂ (7)
88	1287	1265	2.955	2.886	131.073	5.498	0.001	1274	ν CN _{13,14} (40) + β (CH) _{H2} (13) + ν (CC) _{H2} (13)
89	1304	1282	3.011	3.015	263.898	173.467	0.019		ν C ₃₆ C ₄₃ (40) + ν C ₃₆ C ₃₄ (40)
90	1311	1289	1.298	1.315	156.813	168.828	0.019		t (CH ₂) ₃ (28) + t (CH ₂) ₂ (15)
91	1315	1293	1.356	1.382	4.239	353.589	0.039	1295	β (CH) _{H1} (72)
92	1328	1305	1.304	1.354	132.221	713.083	0.076		t (CH ₂) ₁ (40)
93	1339	1316	1.530	1.616	137.163	1357.836	0.141	1314	β (CH) _{H2} (25) + t (CH ₂) ₁ (16) + ν (CC) _{H2} (12)
94	1348	1325	2.587	2.768	91.033	311.012	0.032		ν (CC) _{H2} (40) + ω (CH ₂) ₂ (8)
95	1350	1327	1.538	1.652	44.146	4.436	0.000		β (CH) _{H2} (18) + ω (CH ₂) ₂ (17)
96	1357	1334	10.046	10.902	1003.435	8680.320	0.871	1338	ν _{sim} NO ₂ (83)
97	1365	1342	8.974	9.853	25.888	80.070	0.008	1359	ν (CC) _{H1} (83)
98	1396	1372	2.226	2.556	211.371	132.346	0.012		ν C ₂₂ N ₂₅ (28) + t (CH ₂) ₂ (15) + ν (CC) _{H2} (8)
99	1409	1385	1.316	1.539	94.277	757.774	0.069		(CH ₃) ₁ şemsiye (44) + ω (CH ₂) ₁ (24)

Tablo 6.6. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}		İşaretlemeler (TED (≥%5))
100	1411	1387	1.185	1.391	8.005	12.136	0.001	1390	(CH ₃) ₂ şemsiye (67) + ω (CH ₂) ₄ (28)
101	1425	1401	1.402	1.677	5.462	133.578	0.012		ω (CH ₂) ₃ (36) + ω (CH ₂) ₃ (18)
102	1427	1403	1.452	1.742	169.654	1311.625	0.115	1404	(CH ₃) ₁ şemsiye (36) + ω (CH ₂) ₁ (25)
103	1435	1411	1.302	1.579	27.040	243.696	0.021		ρ (CH ₂) ₄ (41) + (CH ₃) ₂ şemsiye (27)
104	1436	1411	3.122	3.792	22.426	2904.445	0.251	1425	ν (CC) _{H1} (26) + β (CH) _{H1} (17) + ν N=N (10)
105	1465	1440	3.573	4.515	141.830	3927.280	0.321	1445	ν (CC) _{H2} (34) + β (CH) _{H2} (18) + ν N=N (15)
106	1477	1452	1.043	1.342	9.222	6.959	0.001		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₂ (90)
107	1490	1465	3.480	4.551	199.981	9376.458	0.732	1459	ν N=N (25) + ν (CC) _{R1, R2} (15) + β (CH) _{H1, H2} (15)
108	1493	1467	1.057	1.387	44.568	5.804	0.000		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₂ (93)
109	1501	1476	1.060	1.407	7.430	18.277	0.001		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₁ (74)
110	1505	1479	1.074	1.433	7.920	17.033	0.001	1479	ρ CH ₂ of (CH ₃) ₁ (72)
111	1515	1490	1.785	2.415	36.943	1627.825	0.121		β (CH) _{H1} (24) + ν (CC) _{H1} (17) + ν N=N (14)
112	1516	1490	1.369	1.853	30.120	664.532	0.050		ρ (CH ₂) ₃ (74)
113	1521	1495	1.185	1.615	89.510	67.540	0.005		ρ (CH ₂) ₁ (70)
114	1534	1508	1.106	1.534	9.060	36.479	0.003		ρ (CH ₂) ₂ (58) + ρ CH ₂ of (CH ₃) ₁ (9)
115	1542	1515	2.290	3.207	251.844	266.115	0.019	1512	β (CH) _{H2} (36) + ν (CC) _{H2} (16) + ν C ₂₂ N ₂₅ (9) + ν N=N (6)
116	1569	1542	11.822	17.143	220.243	15.071	0.001		ν _{asim} NO ₂ (74) + ν (CC) _{R1} (14)
117	1585	1559	6.041	8.947	6.938	125.176	0.008	1560	ν (CC) _{H2} (73)
118	1631	1603	6.589	10.329	47.336	2727.525	0.166	1602	ν (CC) _{H1} (66)
119	1638	1610	7.765	12.280	75.208	839.088	0.050		ν (CC) _{H1} (62) + ν _{asim} NO ₂ (11)
120	1647	1619	6.052	9.669	502.145	517.301	0.031	1636	ν (CC) _{H2} (75)
121	1689	1660	5.484	9.218	40.019	137.155	0.008	1678	ν C=(CH ₂) ₄ (73)
122	1773	1699	11.390	21.100	173.347	11.014	0.001	1718	ν C=O (84)
123	2977	2852	1.073	5.602	48.716	150.457	0.001		ν CH of (CH ₂) ₁ (97)
124	3034	2907	1.036	5.618	15.373	164.695	0.001		ν _{sim} (CH ₃) ₂ (100)
125	3037	2909	1.036	5.627	23.801	192.260	0.002	2889	ν _{sim} (CH ₃) ₁ (100)

Tablo 6.6. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
126	3056	2928	1.058	5.821	9.554	139.028	0.001		$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)_3$ (96)
127	3060	2931	1.090	6.012	9.235	44.811	0.000	2935	ν CH of $(\text{CH}_2)_1$ (91)
128	3083	2954	1.069	5.989	37.892	46.020	0.000		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_2$ (92)
129	3086	2956	1.100	6.170	11.576	55.853	0.000		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_2$ (100)
130	3100	2970	1.103	6.244	2.208	75.348	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_3$ (51) + $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_1$ (38)
131	3102	2971	1.102	6.248	31.769	122.371	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_1$ (59) + $\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_3$ (37)
132	3107	2977	1.103	6.274	28.521	65.830	0.000		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_1$ (93)
133	3112	2981	1.103	6.291	24.930	90.662	0.001	2985	$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_2$ (100)
134	3136	3004	1.098	6.365	26.315	64.620	0.000		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_2$ (91)
135	3146	3014	1.060	6.182	8.576	144.713	0.001		$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)_4$ (99)
136	3185	3051	1.090	6.514	1.818	62.072	0.000		ν $(\text{CH})_{\text{H}_2}$ (99)
137	3196	3062	1.090	6.561	1.584	43.245	0.000		ν $(\text{CH})_{\text{H}_1}$ (99)
138	3202	3068	1.088	6.576	0.315	27.482	0.000		ν $(\text{CH})_{\text{H}_2}$ (99)
139	3211	3076	1.088	6.612	1.145	34.494	0.000		ν $(\text{CH})_{\text{H}_1}$ (99)
140	3218	3083	1.091	6.655	18.804	124.532	0.001		ν $(\text{CH})_{\text{H}_2}$ (99)
141	3222	3087	1.092	6.679	15.921	119.759	0.001		ν $(\text{CH})_{\text{H}_2}$ (99)
142	3223	3088	1.094	6.697	0.423	63.522	0.000		ν $(\text{CH})_{\text{H}_1}$ (99)
143	3224	3089	1.094	6.698	0.605	162.433	0.001		ν $(\text{CH})_{\text{H}_1}$ (99)
144	3239	3103	1.117	6.904	1.665	76.952	0.000	3102	$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_4$ (100)

Ölçekl—Ölçeklendirilmiş; İnd. Kütle—İndirgenmiş kütle; Kuv. Sbt—Kuvvet sabiti; I_{IR}—IR soğurma şiddeti; SA_{Ra}—Raman saçılma aktivitesi; I_{Ra}—Raman soğurma şiddeti; ν_{sym} —simetrik gerilme; ν_{asym} —asimetrik gerilme; β —düzlem-İçi eğilme; γ —düzlem-dışı eğilme; ρ —makaslama; ω —aynı yönde sallanma; t —burulma; r —düzleme dikey sallanma; τ —kırılma; Ham ve Ölçekl. — sırasıyla hesaplanmış ham ve 0-1700 cm^{-1} için 0.983 ve 1700-4000 cm^{-1} için 0.958 ölçeklendirme katsayıları ile çarpılmış titreşim dalgasayılarını göstermektedir. Raman Saçılma şiddetleri Denklem 6.1 kullanılarak hesaplandı. Halkaların ve fonksiyonel grupların pozisyonları Şekil 6.1'e göre belirlendi. Son sütunda, düzlem dışı eğilme titreşimlerinde (γ) ilgili atom altı çizili olarak verildi.

Tablo 6.7. DR-13-AC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri (cm^{-1}), indirgenmiş kütleler (amu, atomik kütle birimi), kuvvet sabitleri (mDyne/A), IR ve Raman soğurma şiddetleri (KM/Mol), Raman saçılma aktiflikleri ($\text{Å}^4/\text{amu}$) ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler

No	B3LYP/6-311++G(d,p)							Deneysel	İşaretlemeler
	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I_{IR}	SA_{Ra}	I_{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
1	8	7	8.680	0.000	0.272	2.778	0.007		$\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (83)
2	11	11	6.901	0.001	0.183	7.587	0.013		$\gamma \text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}$ (32) + $\gamma \text{C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (32)
3	21	21	4.757	0.001	0.089	3.462	0.003		$\gamma \text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}$ (27) + $\gamma \text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (16) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (15) + $\gamma \text{CC}_{26}\text{NC}$ (6)
4	29	28	6.099	0.003	1.382	1.653	0.001		$\gamma \text{O}_{35}\text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (63)
5	33	32	4.648	0.003	1.453	3.076	0.002		$\gamma \text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (19) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (18) + r $(\text{CH}_2)_1$ (11) + r CH_3 (7)
6	41	40	7.519	0.007	1.155	0.620	0.000		$\beta \text{N}=\text{NC}_{3,15}$ (46) + $\beta \text{CCN}_{13,14}$ (28)
7	45	44	9.411	0.011	0.025	1.593	0.001		t NO_2 (75)
8	55	54	4.433	0.008	0.828	0.470	0.000		$\gamma \text{CC}_{26}\text{NC}$ (20) + $\gamma \text{C}_{27}\text{CNC}$ (17) + γCCNO (12) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (11)
9	69	67	4.323	0.012	1.223	4.264	0.001		$\gamma \text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (34) + $\gamma \text{C}_{43}\text{C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{33}$ (17) + $\gamma \text{O}_{33}\text{C}_{34}\text{C}_{36}\text{H}_{47}$ (9) + $\gamma \text{CC}_{26}\text{NC}$ (9)
10	78	76	5.829	0.021	0.285	0.786	0.000		$\text{CCN}=\text{N}$ (16) + $\beta \text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (13) + $\beta \text{C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}$ (7) + $\beta \text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (6)
11	107	106	2.224	0.015	1.798	1.713	0.000		$\gamma \text{CC}_{26}\text{NC}$ (66) + $\gamma \text{C}_{31}\text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (9)
12	117	115	2.810	0.023	1.246	1.110	0.000		$\gamma \text{CCC}_{36}\text{OC}$ (42) + $\gamma \text{CC}_{26}\text{NC}$ (8) + $\gamma \text{COC}_{32}\text{C}$ (7)
13	125	123	3.974	0.037	2.084	1.883	0.000		$\beta \text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (14) + $\gamma \text{CCN}_{25}\text{C}$ (9) + $\beta \text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (8) + $\beta \text{C}_{36}\text{C}_{34}\text{O}_{33}$ (8) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (6)
14	131	129	6.487	0.066	0.389	2.846	0.000		$\beta \text{CCN}_{13,14}$ (35) + $\beta \text{N}=\text{NC}_{3,15}$ (11) + r NO_2 (9)
15	156	153	5.570	0.080	1.562	2.297	0.000		$\beta \text{C-Cl}$ (16) + $\beta \text{C}_{26}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (6)
16	164	161	7.454	0.119	2.074	3.665	0.000		$\gamma (\text{CCC})_{\text{H}1}$ (53) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (12)
17	168	165	6.350	0.106	0.621	2.070	0.000		$\gamma \text{C-Cl}$ (48) + $\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (11)
18	185	182	9.623	0.195	1.706	3.238	0.000		$\gamma \text{CCN}=\text{N}$ (28) + $\gamma \text{C-Cl}$ (18) + r NO_2 (12)
19	203	199	3.835	0.093	2.434	4.958	0.000		$\gamma \text{CCO}_{33}\text{C}$ (37) + $\gamma \text{CC}_{36}\text{CO}$ (12) + r NO_2 (11)
20	210	206	3.816	0.099	3.483	2.728	0.000		$\gamma \text{CCO}_{33}\text{C}$ (21) + r NO_2 (13)
21	224	220	4.502	0.133	2.463	34.809	0.003		$\beta \text{C}_{26}\text{N}_{25}\text{C}_{22}$ (15) + $\gamma \text{CCN}_{25}\text{C}$ (10)
22	277	272	4.273	0.193	14.988	16.793	0.001		$\beta \text{C}_{34}\text{C}_{36}\text{C}_{43}$ (27) + $\beta \text{O}_{35}\text{C}_{34}\text{C}_{36}$ (14) + $\beta \text{C}_{34}\text{C}_{36}\text{O}_{33}$ (10) + $\beta \text{C}_{32}\text{C}_{31}\text{N}_{25}$ (6)
23	280	276	4.288	0.199	4.676	13.034	0.001		$\beta \text{O}_{33}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ (15) + $\beta \text{N}_{25}\text{C}_{22}\text{C}_{18,20}$ (14) + $\beta \text{C}_{46}\text{C}_{36}\text{C}_{34}$ (6) + $\beta \text{C}_{34}\text{O}_{33}\text{C}_{32}$ (6)

Tablo 6.7. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
24	323	318	1.783	0.110	0.697	4.050	0.014		τ CH ₃ (51) + γ CCCN ₁₃ (6)
25	331	326	2.387	0.154	6.666	1.492	0.005		τ CH ₃ (29) + γ CCCN ₁₃ (8)
26	344	338	7.961	0.554	0.856	6.203	0.018		r NO ₂ (34) + β C-Cl (15)
27	356	350	5.764	0.430	5.161	6.327	0.017		ν C-NO ₂ (10) + ν C ₂₂ N ₂₅ (8) + β C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅ (7)
28	366	360	5.395	0.426	19.981	1.182	0.003		β C ₃₄ O ₃₃ C ₃₂ (11) + β C ₃₂ C ₃₁ N ₂₅ (10) + β O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (8) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄ (6)
29	386	379	3.875	0.340	2.338	15.153	0.035		β C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅ (19) + ν C-Cl (11)
30	402	395	3.901	0.371	8.922	14.814	0.031		γ (CCC) _{H2} (27) + γ CCNC (17)
31	411	404	5.713	0.568	4.553	23.894	0.048		ν C-Cl (18) + β CCN ₁₄ (9) + β (CCC) _{H1} (6)
32	441	433	3.386	0.387	0.251	0.351	0.001	442	γ (CCC) _{H1} (74)
33	467	459	5.105	0.657	5.126	25.197	0.038		β N ₂₅ C ₂₂ C _{18,20} (13) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (9)
34	470	462	3.853	0.500	2.096	18.482	0.028		γ (CCC) _{H1} (61)
35	477	468	3.814	0.510	1.698	14.712	0.021		β C ₃₁ N ₂₅ C ₂₂ (17) + β C ₂₆ N ₂₅ C ₂₂ (13) + ν C-NO ₂ (7)
36	519	510	3.310	0.524	10.101	13.294	0.016	509	γ (CH) _{H2} (22)
37	526	517	1.656	0.270	0.514	1.448	0.002		t (CH ₂) ₄ (83) + γ C ₃₆ H ₄₇ (16)
38	535	526	6.036	1.018	5.944	41.403	0.047		r NO ₂ (32)
39	545	535	4.309	0.753	5.739	3.722	0.004		γ (CCC) _{H1} (37)
40	559	549	2.976	0.547	12.071	5.970	0.006	543	γ (CH) _{H2} (15)
41	579	569	5.390	1.066	22.366	7.257	0.007		β CCN _{13,14} (24) + β CN=N (10) + r NO ₂ (9)
42	608	597	5.476	1.192	0.761	9.581	0.008		ν (CC) _{H2} (9) + β N=NC ₃ (8) + β CNO (6)
43	651	640	7.097	1.775	9.405	12.712	0.009	639	H ₂ halka şekil bozulması (76)
44	666	655	6.319	1.651	0.314	20.173	0.014		H ₁ halka şekil bozulması (53)
45	678	667	3.875	1.050	10.156	25.329	0.017	668	β O ₃₅ C ₃₄ O ₃₃ (22) + β O ₃₅ C ₃₄ C ₃₆ (20) + ν C ₃₄ C ₃₆ (16) + r (CH ₂) ₄ (11) + β C ₄₃ C ₃₆ C ₃₄ (6)
46	718	706	4.860	1.476	7.594	2.217	0.001	687	γ (CCC) _{H1} (39) + γ C $\overline{\text{N}}$ OO (27)
47	730	717	4.777	1.498	20.125	66.802	0.037		ν C-Cl (9) + ν C ₃₁ N ₂₅ (6) + ν C ₂₂ N ₂₅ (6)
48	733	720	5.775	1.827	11.756	9.071	0.005	726	γ C $\overline{\text{N}}$ OO (46)

Tablo 6.7. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq\%5$))
49	750	737	4.468	1.481	1.485	7.074	0.004		γ (CCC) _{H2} (40)
50	771	757	5.784	2.024	29.099	9.325	0.005	756	ρ NO ₂ (11) + ν C-Cl (10) + ν C ₂₆ N ₂₅ (6)
51	792	778	1.193	0.441	7.140	3.807	0.002		r (CH ₂) ₃ (58) + r (CH ₂) ₂ (28)
52	804	791	1.256	0.479	3.966	5.322	0.002		γ (CH) _{H2} (86)
53	825	811	1.378	0.553	30.616	1.042	0.000	809	γ (CH) _{H2} (22) + r CH ₃ (22) + r (CH ₂) ₁ (14)
54	830	816	3.601	1.460	16.482	1.529	0.001		γ O ₃₃ C ₃₄ O ₃₅ (87)
55	839	824	5.312	2.202	4.847	389.993	0.157		ρ NO ₂ (15) + ν CN _{13,14} (14) + ν CC _{H2} (11)
56	846	832	1.631	0.687	23.347	121.953	0.048	831	γ (CH) _{H2} (42) + r CH ₃ (11)
57	861	846	1.515	0.662	29.657	10.958	0.004	859	γ (CH) _{H1} (80)
58	899	884	4.220	2.010	36.305	8.520	0.003		ν C ₃₄ O ₃₃ (35) + r (CH ₂) ₄ (11) + ν C ₃₄ C ₃₆ (13) + ν C ₃₁ C ₃₂ (9)
59	901	886	8.320	3.979	131.332	195.059	0.066		ρ NO ₂ (31) + ν C- NO ₂ (12) + ν CC _{H1} (9)
60	918	902	2.758	1.369	41.003	8.780	0.003		ν C ₂₆ C ₂₇ (17) + ν C ₂₆ N ₂₅ (16) + ν CC _{H2} (12) + r CH ₃ (7)
61	921	906	1.384	0.693	20.999	1.216	0.000	917	γ (CH) _{H1} (86)
62	940	924	7.631	3.973	8.695	19.540	0.006		β CN=N (34) + ν CC _{H1} (12) + ν CC _{H2} (11)
63	970	954	1.337	0.741	1.511	0.955	0.000	951	γ (CH) _{H2} (86)
64	991	974	1.326	0.767	2.489	2.694	0.001	977	γ (CH) _{H2} (87)
65	997	980	1.309	0.767	0.028	7.259	0.002		γ (CH) _{H1} (92)
66	1010	993	2.383	1.431	10.005	13.341	0.003		H ₂ halka şekil bozulması (88)
67	1013	995	1.379	0.833	25.951	4.436	0.001		ω (CH ₂) ₄ (99)
68	1016	999	6.628	4.034	50.432	12.219	0.003		ν C ₃₂ O ₃₃ (79) + ν C ₃₄ C ₃₆ (8)
69	1020	1003	1.074	0.659	25.342	0.280	0.000	1003	t (CH ₂) ₄ (81) + γ C ₃₆ H ₄₇ (16)
70	1022	1004	2.163	1.331	41.250	4.020	0.001		ν C ₃₁ N ₂₅ (20) + r CH ₃ (17) + ν C ₂₆ C ₂₇ (16) + ν C ₂₆ N ₂₅ (6)
71	1061	1043	2.427	1.609	88.050	115.353	0.026	1036	H ₁ halka şekil bozulması (93)
72	1065	1047	2.661	1.777	23.119	225.237	0.051		ν C ₃₁ C ₃₂ (64) + r (CH ₂) ₄ (15)
73	1085	1066	2.363	1.638	12.309	4.798	0.001	1059	ν C ₂₆ C ₂₇ (39) + r CH ₃ (13) + ν C ₃₁ N ₂₅ (8)
74	1091	1072	1.931	1.354	27.537	140.216	0.030	1084	r (CH ₂) ₄ (32) + β C ₃₆ H ₄₇ (20) + ν C ₃₁ C ₃₂ (12) + ν C ₃₄ C ₃₆ (11) + ν C ₃₄ O ₃₅ (6)

Tablo 6.7. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
75	1129	1109	4.301	3.227	359.120	4154.304	0.809	1107	ν C-NO ₂ (44) + ν CC _{H1} (29)
76	1135	1116	1.723	1.309	277.465	3276.595	0.629		β (CH) _{H1} (27)
77	1140	1121	1.639	1.256	33.157	1202.357	0.228		β (CH) _{H1} (19) + r CH ₃ (11) + r (CH ₂) ₃ (10) + r (CH ₂) ₂ (7)
78	1150	1131	1.429	1.114	3.017	12.019	0.002		β (CH) _{H2} (40) + ν CC _{H2} (14)
79	1156	1136	1.583	1.246	373.203	1014.234	0.186	1138	r CH ₃ (34) + β (CH) _{H2} (13) + r (CH ₂) ₁ (8)
80	1177	1157	1.685	1.375	753.694	5095.677	0.892	1157	β (CH) _{H2} (28) + ν CN _{13,14} (15)
81	1192	1171	3.775	3.159	639.726	14.761	0.003		ν O ₃₃ C ₃₄ (66) + β C ₃₆ H ₄₇ (8)
82	1210	1189	2.125	1.833	46.366	64.176	0.010	1190	ν C ₂₆ N ₂₅ (19) + ν C ₃₁ N ₂₅ (15) + r (CH ₂) ₃ (9) + r (CH ₂) ₂ (8)
83	1223	1202	2.050	1.805	20.571	4205.704	0.668		ν C ₃ N ₁₃ (26) + β (CH) _{H2} (18) + ν CC _{H1} (14) + β (CH) _{H1} (8)
84	1258	1236	1.472	1.372	63.336	528.263	0.078	1235	r (CH ₂) ₃ (43)
85	1262	1240	1.475	1.384	37.089	2584.141	0.379		β (CH) _{H1} (52) + ν CC _{R1} (11)
86	1292	1270	3.303	3.250	220.329	127.003	0.017	1270	ν CN _{13,14} (40) + β (CH) _{R2} (13) + ν CC _{R2} (13) + ν CC _{R1} (6)
87	1312	1290	1.273	1.292	157.097	50.985	0.007	1292	t (CH ₂) ₃ (31) + t (CH ₂) ₂ (21) + ν C ₂₂ N ₂₅ (7)
88	1323	1300	1.428	1.472	124.584	144.502	0.019		β C ₃₆ H ₄₇ (43) + β CH of (CH ₂) ₄ (18) + ν C ₄₃ C ₃₆ (15)
89	1328	1306	1.287	1.338	123.028	737.374	0.094		t (CH ₂) ₁ (40)
90	1339	1316	1.579	1.667	160.306	1503.332	0.189	1314	β (CH) _{H2} (22) + β CH of (CH ₂) ₁ (15) + ν CC _{H2} (10)
91	1348	1325	1.805	1.932	28.574	217.199	0.027		ω (CH ₂) ₂ (22) + ν CC _{H2} (16) + ω (CH ₂) ₃ (14)
92	1350	1327	2.532	2.719	175.586	447.544	0.055		ν CC _{H2} (22) + β (CH) _{H2} (18)
93	1354	1331	4.171	4.506	25.544	644.790	0.079		ν (CC) _{H1} (61)
94	1357	1334	9.227	10.015	933.441	8261.659	1.000	1342	ν_{sym} NO ₂ (82)
95	1396	1372	2.312	2.656	277.526	566.561	0.064	1360	ν C ₂₂ N ₂₅ (21) + r (CH ₂) ₂ (10)
96	1407	1383	1.480	1.727	131.835	2300.990	0.253		şemsiye CH ₃ (25) + ω (CH ₂) ₁ (22)
97	1415	1391	2.683	3.167	17.060	2584.408	0.280	1390	ν CC _{R1} (25) + β (CH) _{R1} (17) + şemsiye CH ₃ (14)
98	1423	1399	1.358	1.620	5.375	22.034	0.002		ω (CH ₂) ₃ (29) + ω (CH ₂) ₂ (18) + ρ (CH ₂) ₄ (8)
99	1428	1404	1.420	1.706	110.346	95.303	0.010	1407	şemsiye CH ₃ (44) + ω (CH ₂) ₁ (26)
100	1439	1415	1.288	1.572	99.951	28.285	0.003	1424	ρ (CH ₂) ₄ (63) + β C ₃₆ H ₄₇ (12)

Tablo 6.7. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
101	1464	1439	3.847	4.855	213.367	4935.279	0.488	1448	ν CC _{H2} (28) + ν N=N (23) + β (CH) _{H2} (15)
102	1484	1458	2.852	3.699	53.621	2602.631	0.248		β (CH) _{H1} (32) + ν CC _{H1} (15) + ν CC _{H2} (15)
103	1497	1472	3.126	4.127	172.736	4603.914	0.428	1461	ν N=N (31) + β (CH) _{H1} (11) + ν CC _{H1} (7)
104	1502	1476	1.104	1.467	15.854	196.322	0.018		ρ CH ₂ of CH ₃ (71)
105	1505	1480	1.115	1.488	9.630	226.526	0.021		ρ CH ₂ of CH ₃ (72)
106	1515	1489	1.080	1.460	10.682	9.457	0.001		ρ (CH ₂) ₃ (87)
107	1521	1495	1.164	1.586	96.871	25.882	0.002		ρ (CH ₂) ₁ (72)
108	1534	1508	1.111	1.540	9.783	37.029	0.003		ρ (CH ₂) ₂ (59) + ρ CH ₂ of CH ₃ (9)
109	1541	1515	2.256	3.159	227.222	80.170	0.007	1519	β (CH) _{H2} (35) + ν CC _{H2} (24)
110	1568	1541	11.641	16.859	258.956	7.446	0.001		ν_{asim} NO ₂ (66) + ν CC _{H1} (24)
111	1583	1556	5.955	8.793	9.580	86.143	0.007	1560	ν CC _{R2} (73)
112	1620	1592	7.259	11.222	50.025	3526.619	0.264		ν CC _{R1} (73)
113	1628	1600	8.748	13.659	27.248	725.540	0.054	1601	ν CC _{R1} (52) + ν_{asim} NO ₂ (24)
114	1647	1619	6.021	9.619	552.274	445.441	0.032	1636	ν CC _{R2} (76)
115	1687	1658	4.788	8.029	34.598	185.796	0.012		ν C ₃₆ C ₄₃ (90)
116	1779	1704	11.088	20.679	199.088	19.172	0.001	1724	ν C=O (86)
117	2980	2855	1.073	5.613	46.333	151.871	0.002		ν_{sim} (CH ₂) ₁ (99)
118	3037	2910	1.036	5.629	23.806	194.268	0.002		ν_{sim} CH ₃ (100)
119	3055	2927	1.058	5.817	8.641	145.575	0.001		ν_{sim} (CH ₂) ₃ (97)
120	3060	2932	1.091	6.018	8.783	42.607	0.000	2933	ν CH of (CH ₂) ₁ (91)
121	3084	2955	1.070	5.996	36.645	49.130	0.000		ν_{sim} (CH ₂) ₂ (91) + ν CH of (CH ₂) ₃ (9)
122	3100	2969	1.104	6.247	1.111	63.102	0.001		ν_{asim} (CH ₂) ₃ (74) + ν_{asym} CH ₂ of CH ₃ (15) + ν CH of (CH ₂) ₂ (10)
123	3102	2972	1.102	6.244	32.112	135.418	0.001		ν_{asim} CH ₂ of CH ₃ (83) + ν_{asim} (CH ₂) ₃ (15)
124	3108	2977	1.103	6.276	27.677	68.631	0.001	2984	ν_{asim} CH ₂ of CH ₃ (93)
125	3138	3006	1.098	6.371	25.084	75.291	0.001		ν_{asim} (CH ₂) ₂ (92)
126	3145	3013	1.059	6.168	4.577	115.942	0.001		ν_{sim} (CH ₂) ₄ (98)

Tablo 6.7. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
127	3186	3052	1.090	6.516	1.626	64.903	0.001		ν (CH) _{R2} (99)
128	3187	3053	1.094	6.547	2.918	80.872	0.001		ν C ₃₆ H ₄₇ (95)
129	3203	3069	1.089	6.582	0.268	23.217	0.000		ν (CH) _{H2} (99)
130	3211	3076	1.088	6.610	1.762	20.246	0.000		ν (CH) _{H1} (100)
131	3218	3083	1.091	6.656	18.770	133.344	0.001		ν (CH) _{H2} (99)
132	3223	3088	1.092	6.684	15.237	110.345	0.001		ν (CH) _{H2} (99)
133	3225	3090	1.094	6.706	1.239	114.946	0.001		ν (CH) _{H1} (99)
134	3233	3097	1.092	6.726	7.698	94.204	0.001		ν (CH) _{H1} (99)
135	3238	3102	1.117	6.901	1.859	90.914	0.001	3104	ν _{asim} (CH ₂) ₄ (97)

Ölçekl—Ölçeklendirilmiş; İnd. Kütle—İndirgenmiş kütle; Kuv. Sbt—Kuvvet sabiti; I_{IR}—IR soğurma şiddeti; SA_{Ra}—Raman saçılma aktivitesi; I_{Ra}—Raman soğurma şiddeti; ν_{sym}—simetrik gerilme; ν_{asym}—asimetrik gerilme; β—düzlem-içi eğilme; γ—düzlem-dışı eğilme; ρ—makaslama; ω—aynı yönde sallanma; t—burulma; r—düzleme dikey sallanma; τ—kıvrılma; Ham ve Ölçekl. — sırasıyla hesaplanmış ham ve 0-1700 cm⁻¹ için 0.983 ve 1700-4000 cm⁻¹ için 0.958 ölçeklendirme katsayıları ile çarpılmış titreşim dalgasayılarını göstermektedir. Raman Saçılma şiddetleri Denklem 6.1 kullanılarak hesaplandı. Halkaların ve fonksiyonel grupların pozisyonları Şekil 6.2'ye göre belirlendi. Son sütunda, düzlem dışı eğilme titreşimlerinde (γ) ilgili atom altı çizili olarak verildi.

Tablo 6.8. DR-13-MC molekülü için deneysel FT-IR tekniğiyle elde edilen ve B3LYP metodu ile 6-311++G(d, p) temel setinde hesaplanan ham ve ölçeklendirilmiş dalga sayısı değerleri (cm^{-1}), indirgenmiş kütleler (amu, atomik kütle birimi), kuvvet sabitleri (mDyne/A), IR ve Raman soğurma şiddetleri (KM/Mol), Raman saçılma aktiflikleri ($\text{\AA}^{-4}/\text{amu}$) ve her bir titreşim modu için muhtemel işaretlemeler

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I_{IR}	SA_{Ra}	I_{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
1	6	6	8.189	0.000	0.352	3.583	0.011		γ NNCC (80)
2	10	10	6.131	0.000	0.322	7.356	0.013		γ C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄ (39) + γ C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃ (8)
3	16	16	4.143	0.001	0.289	2.404	0.003		γ C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄ (60) + r (CH ₂) ₃ (23)
4	20	20	4.532	0.001	0.384	4.169	0.004		γ C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃ (32) + γ CNN (17) + γ (NCC _{18,20}) (15)
5	32	32	4.461	0.003	0.781	1.581	0.001		γ CNN (25) + γ (NCC _{18,20}) (18) + γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (11) + γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (7)
6	40	39	7.534	0.007	0.862	0.518	0.000		β NNC (47) + β CCN _{13,14} (29)
7	44	44	8.534	0.010	0.042	1.711	0.001		t NO ₂ (69)
8	50	49	5.007	0.007	1.383	1.326	0.000		γ (C ₃₆ C ₃₄ O ₃₃) (57)
9	54	53	4.533	0.008	1.287	1.370	0.000		γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (15) + γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (13) + γ NO (11)
10	73	72	5.125	0.016	0.474	0.287	0.000		β (NCC + CCO + COC + OCC) (35)
11	84	83	5.756	0.024	0.407	0.856	0.000		γ COC (23) + γ C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃ (17) + γ CC=O (14)
12	106	105	2.831	0.019	1.575	2.585	0.000		γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (30) + γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (21) + γ (NCC _{18,20}) (14) + β COC (6)
13	112	110	2.798	0.021	1.304	0.508	0.000		γ (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (53) + β (CNC + CCO + COC + OCC) (27)
14	131	129	6.636	0.068	0.873	2.647	0.000		β CCN _{13,14} (36) + β CNN (11) + r NO ₂ (9) + β CCN ₂₅ (6)
15	154	151	5.403	0.075	2.676	2.509	0.000		γ (CN=N) (12) + β (C ₂₂ N ₂₅ C ₂₆) (6)
16	164	161	7.733	0.122	1.863	1.468	0.000		γ (CCC) _{H1} (31) + γ (CN=N) (14) + β C-Cl (12)
17	167	164	5.554	0.091	0.182	1.778	0.000		γ C-Cl (51) + γ (CCC) _{H1} (16)
18	173	170	2.652	0.047	1.912	1.256	0.000		γ (C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃) (39) + γ (O ₃₃ C ₃₄ =O ₃₅) (15) + γ (CN=N) ()
19	183	180	4.522	0.089	1.566	1.070	0.000		γ (CN=N) (22) + β C-Cl (15) + r NO ₂ (9)
20	186	183	1.245	0.025	1.153	0.234	0.000		τ (CH ₃) ₂ (81)
21	205	202	7.083	0.175	3.963	4.550	0.000		r NO ₂ (32)
22	224	220	4.622	0.137	1.595	30.933	0.002		β (C ₂₂ N ₂₅ C ₂₆) (17) + β (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (6)
23	264	260	4.731	0.194	12.777	7.984	0.000		β (O ₃₃ C ₃₄ =C ₃₅) (14) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₄) (13) + β (C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄) (7)

Tablo 6.8. Devam

B3LYP/6-311++G(d,p)								Deneysel	İşaretlemeler
No	Ham	Ölçekl.	İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
24	282	277	4.046	0.189	4.191	17.800	0.001		β (C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃) (18) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₈) (9) + β (C ₁₈ C ₂₂ N ₂₅) (7) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₄) (6)
25	322	316	1.463	0.089	1.230	1.357	0.004		τ (CH ₃) ₁ (70)
26	330	324	3.202	0.205	3.945	1.926	0.006		γ (CN=N) (21) + γ (CCC) _{H1} (16) + τ (CH ₃) ₁ (11)
27	343	338	7.837	0.544	1.166	6.262	0.018		r NO ₂ (31) + β C-Cl (14)
28	356	350	5.674	0.424	4.900	7.588	0.020		ν C-NO ₂ (11) + ν C ₂₂ N ₂₅ (9)
29	371	365	5.084	0.413	17.328	1.593	0.004		β (C ₃₂ O ₃₃ C ₃₄) (14) + β (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂) (9) + β (O ₃₃ C ₃₄ =O ₃₅ + C ₃₆ C ₃₄ =O ₃₅) (9)
30	381	375	3.388	0.290	3.143	9.418	0.021		β (C ₄₄ C ₃₆ C ₄₈) (14) + β (N ₂₅ C ₂₆ C ₂₇) (13) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₈) (12)
31	389	382	3.454	0.308	1.906	2.910	0.006		β (C ₄₄ C ₃₆ C ₄₈) (22) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₈) (10)
32	398	391	3.654	0.341	0.363	1.637	0.003		γ (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₄) (41) + γ (O ₃₃ C ₃₄ =O ₃₅) (32)
33	407	400	3.697	0.360	14.062	3.191	0.006		β (C ₂₇ C ₂₆ N ₂₅) (12) + ν C-Cl (8) + β (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂) (6)
34	414	407	5.394	0.545	2.371	47.069	0.089		ν C-Cl (12) + β (C ₃₄ C ₃₆ C ₄₄) (7) + β (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂) (6)
35	441	433	3.361	0.385	0.328	0.147	0.000	430	γ (CCC) _{H2} (72)
36	469	461	4.352	0.564	4.164	28.486	0.041		γ (CCC) _{H1} (32)
37	471	463	4.738	0.618	2.300	4.763	0.007		γ (CCC) _{H1} (8) + ν C-NO ₂ (6)
38	481	473	3.663	0.499	4.072	14.965	0.020	476	β C ₂₂ N ₂₅ C ₃₁ (29)
39	521	513	3.396	0.544	10.115	4.780	0.005	516	γ (CCC) _{H2} (22)
40	535	526	6.306	1.063	7.405	41.983	0.045		r NO ₂ (33)
41	546	537	4.212	0.741	3.446	1.709	0.002		γ (CCC) _{H1} (32)
42	558	549	3.127	0.575	10.277	4.612	0.005	550	γ (CCC) _{H2} (18) + β (N ₂₅ C ₃₁ C ₃₂ + O ₃₃ C ₃₄ C ₃₆ + C ₃₄ =O ₃₅ C ₃₆) (16)
43	580	570	5.445	1.079	25.759	7.056	0.006		β CCN _{13, 14} (25) + β CN=N (10) + r NO ₂ (9)
44	601	590	3.638	0.773	5.878	19.644	0.016		ν C ₃₄ C ₃₆ (30) + β (COC+OC=O) (30) + ν C ₃₆ -(CH ₃) ₂ (12) + β (C ₄₈ C ₃₆ C ₄₄) (11)
45	609	599	5.544	1.212	0.955	10.110	0.008		β (CCC) _{H2} (16) + β CN=N (16)
46	652	641	7.078	1.771	8.532	11.632	0.008	636	H ₂ halka şekil bozulması (76)
47	664	653	1.352	0.351	7.843	0.970	0.001	647	t (CH ₂) ₄ (58) + γ (O ₃₃ C ₃₄ =O ₃₅) (31)

Tablo 6.8. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel FT-IR	İşaretlemeler İşaretlemeler (TED ($\geq 5\%$))
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}		
48	668	656	6.844	1.797	0.361	32.732	0.021		H ₁ halka şekil bozulması (63)
49	718	706	4.842	1.470	7.573	1.742	0.001	705	γ (CCC) _{H1} (40) + γ C $\overline{\text{N}}$ OO (26)
50	728	716	4.880	1.524	23.528	78.343	0.042		ν C-Cl (9) + ν C ₂₂ N ₂₅ (6)
51	732	720	5.885	1.859	11.337	7.301	0.004		γ C $\overline{\text{N}}$ OO (53)
52	750	737	4.435	1.470	1.135	3.702	0.002	730	γ (CCC) _{H1} (41)
53	770	757	6.122	2.138	29.241	10.696	0.005	746	ρ NO ₂ (14) + ν C-Cl (10)
54	791	778	1.182	0.436	6.180	3.613	0.002		r (CH ₂) ₃ (59) + r (CH ₂) ₂ (29)
55	804	790	1.260	0.479	3.016	4.200	0.002		γ (CH) _{H2} (88)
56	825	811	1.336	0.535	28.791	2.518	0.001		r (CH ₃) ₁ (27) + r (CH ₂) ₁ (18) + γ (CH) _{H2} (18)
57	833	819	2.567	1.050	9.332	3.354	0.001		γ CO=O (61) + t (CH ₂) ₄ (26)
58	838	824	5.437	2.252	2.565	400.183	0.154		ρ NO ₂ (16) + ν CN _{13, 14} (15) + ν (CC) _{H2} (11)
59	846	831	1.637	0.690	25.766	92.971	0.035		γ (CH) _{H2} (40) + r (CH ₃) ₁ (10)
60	861	846	1.514	0.661	30.356	4.242	0.002		γ (CH) _{H1} (81)
61	864	849	5.660	2.489	6.990	37.318	0.013		β (COC+OC=O) (25) + ν O ₃₃ C ₃₄ (17) + ν C ₃₆ -(CH ₃) ₂ (17) + ν C ₃₁ C ₃₂ (8)
62	901	885	8.691	4.155	155.077	194.526	0.063	887	ρ NO ₂ (34) + ν (CC) _{H1} (18) + ν C- NO ₂ (13)
63	915	900	2.764	1.365	45.140	6.098	0.002		ν (CH ₂) ₁ -(CH ₃) ₁ (19) + ν N-(CH ₂) ₁ (18) + ν (CC) _{H2} (15)
64	922	906	1.381	0.691	20.706	1.095	0.000	907	γ (CH) _{H1} (86)
65	940	924	7.696	4.008	8.268	16.894	0.005		β CN=N (62)
66	951	935	2.009	1.072	2.841	1.856	0.001	940	r (CH ₂) ₄ (43) + ν C ₃₆ -(CH ₃) ₂ (29) + ν O ₃₃ C ₃₄ (7)
67	970	954	1.336	0.741	1.832	0.969	0.000		γ (CH) _{R2} (86)
68	988	971	1.333	0.767	33.283	3.846	0.001		ω (CH ₂) ₄ (98)
69	991	974	1.325	0.767	2.309	2.786	0.001		γ (CH) _{R2} (87)
70	997	980	1.308	0.767	0.035	3.646	0.001		γ (CH) _{H1} (92)
71	1010	992	2.370	1.423	8.613	11.963	0.003		H ₂ halka şekil bozulması (87)
72	1016	999	3.656	2.222	18.821	15.836	0.004		ν C ₃₂ O ₃₃ (62) + r (CH ₃) ₁ (9) + ν C ₃₄ C ₃₆ (7)
73	1022	1004	2.145	1.319	50.681	6.020	0.001	1002	ν N ₂₅ C _{26, 31} (26) + r (CH ₃) ₁ (17) + ν (CH ₂) ₁ -(CH ₃) ₁ (15)

Tablo 6.8. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)				I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt							İşaretlemeler (TED (≥%5))
74	1030	1013	1.648	1.030	50.996	29.243	0.007	1015			r (CH ₃) ₂ (70) + v C ₃₂ C ₃₃ (14) + v C ₃₆ =C ₄₈ (6)
75	1061	1043	2.425	1.607	80.773	89.020	0.019	1044			H ₁ halka şekil bozulması (95)
76	1071	1053	1.515	1.023	1.480	6.809	0.001				t CH ₂ of (CH ₃) ₁ (92)
77	1071	1053	3.632	2.456	30.191	302.879	0.064				v (CH ₂) ₂ -(CH ₂) ₃ (78)
78	1085	1066	2.374	1.646	13.942	6.945	0.001	1075			v (CH ₂) ₁ -(CH ₃) ₁ (39) + r (CH ₃) ₁ (15) + v N ₂₅ C ₃₁ (8)
79	1128	1109	4.243	3.183	386.086	4460.544	0.832				v C-NO ₂ (54) + v C-Cl (14)
80	1136	1116	1.699	1.291	285.883	3426.000	0.629				β (CH) _{H1} (41) + v CN _{13,14} (8)
81	1141	1121	1.676	1.285	20.284	781.985	0.142	1120			γ (C ₃₁ C ₃₂ O ₃₃) (16) + β (CH) _{H1} (16) + r (CH ₃) ₁ (10)
82	1150	1131	1.429	1.114	0.628	27.681	0.005				β (CH) _{H2} (60)
83	1155	1135	1.585	1.246	408.312	995.526	0.175	1138			r (CH ₂) ₁ (30) + r (CH ₃) ₁ (16) + β (CH) _{H2} (11)
84	1175	1155	2.212	1.798	1024.920	3827.730	0.645	1149			v O ₃₃ C ₃₄ (22) + β (CH) _{H2} (8) + v C ₁₅ N ₁₄ (8)
85	1183	1163	2.679	2.207	255.921	1081.991	0.179	1166			v O ₃₃ C ₃₄ (37) + β (CH) _{H2} (9) + v C ₁₅ N ₁₄ (6)
86	1210	1189	2.099	1.809	46.117	55.336	0.009	1194			v N ₂₅ C _{26, 31} (33) + r (CH ₂) ₃ (10) + r (CH ₂) ₂ (8)
87	1222	1201	2.050	1.804	22.042	4294.542	0.654				v C ₃ N ₁₃ (26) + β (CH) _{H2} (18) + v (CC) _{H1} (14) + β (CH) _{H1} (8)
88	1256	1234	1.464	1.360	45.263	195.150	0.028	1234			r (CH ₂) ₃ (51) + v C ₃₁ N ₂₅ (6)
89	1261	1240	1.484	1.391	58.431	2927.505	0.411				β (CH) _{R1} (76)
90	1292	1270	3.325	3.272	250.031	126.407	0.017	1262			v CN _{13,14} (40) + β (CH) _{R2} (13) + v (CC) _{R2} (13)
91	1304	1281	3.030	3.034	231.698	105.957	0.014				v C ₄₄ C ₃₆ (26) + v C ₃₄ C ₃₆ (21) + r (CH ₂) ₄ (20)
92	1311	1289	1.287	1.304	119.611	32.355	0.004				t (CH ₂) ₃ (28) + t (CH ₂) ₂ (26) + v CN ₂₅ (7)
93	1328	1306	1.289	1.340	135.132	809.241	0.099	1297			t (CH ₂) ₁ (41) + t (CH ₂) ₂ (6)
94	1338	1316	1.639	1.730	167.153	1516.106	0.182	1318			β (CH) _{H2} (21) + v CH of (CH ₂) ₁ (16) + v (CC) _{H2} (12)
95	1348	1326	1.865	1.998	41.571	219.149	0.026				ρ (CH ₂) ₂ (22) + ρ (CH ₂) ₃ (10)
96	1350	1327	2.563	2.753	162.607	419.141	0.049				v (CC) _{H2} (24) + β (CH) _{H2} (19)
97	1354	1331	3.812	4.121	21.914	625.935	0.073				v (CC) _{H1} (61)
98	1357	1334	9.286	10.077	948.081	8629.120	1.000	1334			v _{sim} NO ₂ (82)
99	1397	1373	2.351	2.701	303.120	578.686	0.062	1372			v (CC) _{R2} (32) + r (CH ₂) ₂ (10)

Tablo 6.8. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneyisel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}		İşaretlemeler (TED (≥%5))
100	1407	1383	1.496	1.746	111.758	2240.614	0.236		şemsiye (CH ₃) ₁ (26) + ω (CH ₂) ₁ (21)
101	1411	1387	1.184	1.390	8.071	12.199	0.001		şemsiye (CH ₃) ₂ (67) + ρ (CH ₂) ₄ (28)
102	1415	1391	2.629	3.102	16.828	2499.361	0.259		ν (CC) _{R1} (40) + şemsiye (CH ₃) ₁ (15)
103	1424	1399	1.423	1.699	3.747	13.371	0.001		ω (CH ₂) ₃ (30) + ω (CH ₂) ₂ (27)
104	1428	1404	1.435	1.724	113.302	87.105	0.009	1402	şemsiye (CH ₃) ₁ (35) + ω (CH ₂) ₁ (29)
105	1435	1411	1.253	1.520	17.938	31.423	0.003		ρ (CH ₂) ₄ (48) + şemsiye (CH ₃) ₂ (41)
106	1463	1439	3.862	4.873	231.456	4740.644	0.449	1438	ν (CC) _{R2} (43) + ν N=N (23)
107	1478	1453	1.043	1.342	9.119	6.570	0.001		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₂ (90)
108	1484	1459	2.857	3.707	53.111	2613.772	0.239		β (CH) _{R1} (32) + ν (CC) _{R1} (15) + ν (CC) _{R2} (9)
109	1493	1468	1.058	1.389	45.268	7.075	0.001		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₂ (93)
110	1497	1472	2.969	3.920	167.209	4366.552	0.389	1457	ν N=N (30) + ν (CC) _{R1} (15)
111	1501	1476	1.133	1.505	16.530	310.192	0.027		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₁ (74)
112	1505	1480	1.104	1.474	8.539	189.655	0.017		ρ CH ₂ of (CH ₃) ₁ (72)
113	1514	1488	1.080	1.458	9.017	10.263	0.001		ρ (CH ₂) ₃ (86)
114	1521	1495	1.165	1.589	97.722	25.801	0.002		ρ (CH ₂) ₁ (73)
115	1533	1507	1.102	1.525	7.614	32.502	0.003		ρ (CH ₂) ₂ (61)
116	1542	1516	2.286	3.202	227.539	75.090	0.006	1516	β (CH) _{H2} (37) + ν (CC) _{R2} (29)
117	1568	1541	11.629	16.842	259.119	7.064	0.001		ν _{asim} NO ₂ (66) + ν (CC) _{R1} (24)
118	1583	1556	6.039	8.912	9.117	85.453	0.007	1559	ν (CC) _{H2} (73)
119	1620	1592	7.282	11.257	50.829	3549.041	0.254	1578	ν (CC) _{H1} (73)
120	1628	1600	8.716	13.611	27.193	756.771	0.053	1602	ν (CC) _{H1} (55) + ν _{asim} NO ₂ (20)
121	1647	1619	6.017	9.613	553.992	418.010	0.029		ν (CC) _{H2} (76)
122	1689	1660	5.496	9.233	40.044	142.409	0.009		ν C=(CH ₂) ₄ (69)
123	1774	1699	11.407	21.141	173.729	12.033	0.001	1721	ν C=O (84)
124	2982	2857	1.072	5.618	45.296	150.322	0.002		ν CH of (CH ₂) ₁ (96)
125	3034	2907	1.036	5.619	15.249	165.583	0.002		ν _{sim} (CH ₃) ₂ (100)

Tablo 6.8. Devam

No	Ham	Ölçekl.	B3LYP/6-311++G(d,p)					Deneysel	İşaretlemeler
			İnd. Kütle	Kuv. Sbt	I _{IR}	SA _{Ra}	I _{Ra}	FT-IR	İşaretlemeler (TED (≥%5))
126	3037	2909	1.036	5.628	23.782	191.632	0.002	2930	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_3)_1$ (100)
127	3055	2927	1.057	5.814	9.834	142.449	0.001		$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)_3$ (97)
128	3059	2930	1.091	6.014	9.081	43.301	0.000		ν CH of $(\text{CH}_2)_1$ (95)
129	3084	2954	1.070	5.993	39.129	50.006	0.000		$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)_2$ (91)
130	3086	2956	1.100	6.170	11.575	55.806	0.000		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_2$ (100)
131	3099	2969	1.104	6.247	2.125	57.990	0.001	2977	$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_3$ (80) + ν CH of $(\text{CH}_3)_2$ (10)
132	3102	2972	1.101	6.242	32.203	140.784	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_1$ (90)
133	3107	2976	1.103	6.275	27.223	67.486	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_1$ (94)
134	3113	2982	1.102	6.293	25.217	92.252	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_3)_2$ (100)
135	3137	3005	1.098	6.368	24.966	72.457	0.001		$\nu_{\text{asim}}(\text{CH}_2)_2$ (92)
136	3146	3014	1.060	6.181	8.504	146.367	0.001	3101	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)_4$ (99)
137	3186	3052	1.090	6.516	1.632	65.924	0.001		ν (CH) _{H2} (99)
138	3204	3069	1.089	6.584	0.244	22.857	0.000		ν (CH) _{H2} (99)
139	3210	3075	1.088	6.609	1.791	20.289	0.000		ν (CH) _{H1} (100)
140	3218	3083	1.091	6.654	19.432	139.180	0.001		ν (CH) _{H2} (99)
141	3224	3089	1.092	6.686	15.154	109.430	0.001	3101	ν (CH) _{H2} (99)
142	3225	3089	1.094	6.705	1.241	114.780	0.001		ν (CH) _{H1} (99)
143	3233	3097	1.092	6.725	7.676	93.961	0.001		ν (CH) _{H1} (99)
144	3239	3103	1.117	6.902	1.640	78.212	0.001		$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)_4$ (100)

Ölçekl—Ölçeklendirilmiş; İnd. Kütle—İndirgenmiş kütle; Kuv. Sbt—Kuvvet sabiti; I_{IR}—IR soğurma şiddeti; SA_{Ra}—Raman saçılma aktivitesi; I_{Ra}—Raman soğurma şiddeti; ν_{sym} —simetrik gerilme; ν_{asym} —asimetrik gerilme; β —düzlem-içi eğilme; γ —düzlem-dışı eğilme; ρ —makaslama; ω —aynı yönde sallanma; t —burulma; r —düzleme dikey sallanma; τ —kıvrılma; Ham ve Ölçekl. — sırasıyla hesaplanmış ham ve 0-1700 cm⁻¹ için 0.983 ve 1700-4000 cm⁻¹ için 0.958 ölçeklendirme katsayıları ile çarpılmış titreşim dalgasayılarını göstermektedir. Raman Saçılma şiddetleri Denklem 6.1 kullanılarak hesaplandı. Halkaların ve fonksiyonel grupların pozisyonları Şekil 6.2'ye göre belirlendi. Son sütunda, düzlem dışı eğilme titreşimlerinde (γ) ilgili atom altı çizili olarak verildi.

Tablo 6.5-6.8'e bakıldığında hesaplanan titreşim frekansları ölçeklendirildikten sonra dahi deneysel veriler ile bazı farklılıklar göstermektedir. Deneysel veriler katı fazdaki bileşik için kaydedilirken hesaplamalar gaz fazı için ve çevresel faktörlerden (Coulomb etkileşimleri vs.) izole edilmiş molekül için gerçekleştirildi. Dahası hesaplamalarda harmonik olmayan etkiler ihmal edildi ve bazı titreşim modları düşük IR soğurma şiddetleri nedeniyle teorik olarak hesaplanmasına karşılık deneysel spektrumda gözlenemedi. Dolayısıyla deneysel-hesaplanan değerler arasındaki farklılığın temel sebebi olarak bahsedilen etkiler gösterilebilir. Ayrıca kullanılan programın katı faz için hesaplamalara izin vermediği de belirtilmelidir. Aşağıda bazı alt başlıklar altında titreşim modları tartışılırken bazen bu etkiler göz önünde bulundurularak deneysel verilere ve literatür bilgisine göre değerlendirilmeler yapılacaktır.

Bu çalışmada incelenen DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC moleküllerinin kimyasal olarak kapalı formülleri sırasıyla, $C_{19}H_{20}N_4O_4$, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, $C_{19}H_{19}ClN_4O_4$ ve $C_{20}H_{21}ClN_4O_4$ şeklindedir. Her bir bileşiğin içerdiği atom sayısı ise sırasıyla 47, 50, 47 ve 50'dir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Çizgisel olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, $3N-6$ tane temel titreşim elde edilir (Wilson vd. 1955). Ancak bu titreşimlerin hepsi IR aktif olmadığından deneysel olarak kaydedilen titreşimlerin sayısı daha azdır.

C-H Titreşimleri:

Bu çalışmada incelenen bileşiklerde olduğu gibi, bir veya daha fazla aromatik halka içeren bileşiklerin yapıları genelde C-H ve C=C-C titreşimleri ile belirlenir. Aromatik halka içeren bileşiklerde halkaya ait C-H gerilmeleri genelde $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ve düşük soğurma şiddetleri ile gözlenir (Silverstein vd. 1981; Varsanyi, 1974). Bazı overton ve kombinasyon etkilerinden dolayı bu titreşim modu zaman zaman 3000 cm^{-1} 'in aşağısında da gözlenebilmektedir. 3000 cm^{-1} 'in üzerinde C-H gerilmesi boyunca C ve H atomları radyal olarak zıt yönde hareket ederler. 3000 cm^{-1} 'in altındaki diğer tüm titreşimlerde karbon ve ona bağlı hidrojen atomu radyal olarak aynı yönde hareket ederler ve bağ uzunluklarında çok küçük bir değişiklik

gözlenir. Yukarıda verilen sıralamaya göre her bir bileşik sırasıyla 20, 22, 19 ve 21 karbon-hidrojen bağı içermektedir. Doğal olarak her bir bileşiğin bu bağ sayısı kadar C-H gerilme titreşimi göstermesi beklenmektedir. Tablo 6.5-6.8'e bakıldığında teorik olarak beklenen sayıda C-H gerilme titreşim frekansı hesaplandığı ve işaretlendiği görülebilir. Ancak deneysel olarak kaydedilen veriler çok daha azdır. DR-1-AC için 3104, 2984 ve 2933 cm^{-1} 'de kaydedilen değerler diğer bileşikler için de yaklaşık olarak aynı yerde gözlenmiştir. Ancak DR-1-MC için diğerlerinden farklı olarak 2889 cm^{-1} 'de bir titreşim gözlenmiş ve metil (CH_3) grubunun simetrik C-H gerilmesi olarak işaretlenmiştir. Halkaya bağlı hidrojen atomlarının bağ gerilmeleri tüm moleküller için 3051-3097 cm^{-1} (ölçeklendirilmiş değerler) aralığında ve saf titreşimler olarak hesaplandı. İlgili tabloların son sütunlarında verilen TED değerlerine bakıldığında halka C-H gerilmelerinin %95-100 arası değerlerde hesaplandığı görülmektedir. Şekil 6.5-6.12'de verilen deneysel ve teorik titreşim spektrumlarından da görüldüğü gibi tüm aromatik C-H gerilme titreşimleri zayıf soğurma şiddetleri ile gözlemlendi. Bunun sebebi karbon atomları üzerindeki negatif yükün azalmasıyla dipol momentin küçülmesidir.

Tüm moleküller için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerle mükemmel bir uyum gösteren en büyük titreşim frekansı CH_2 grubunun antisimetrik bağ gerilmesi olarak işaretlendi. Literatürden CH_2 , CH_3 ve NH_2 gruplarının antisimetrik bağ gerilmelerinin simetrik olana göre daha yüksek değerlerde elde edildiği bilinmektedir (Lin-Vien vd. 1991). Böylece bizim çalışmamızda elde ettiğimiz değerlerin beklendiği gibi literatür bilgisi ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. İncelenen moleküllerin kuyruk kısmına ait C-H titreşimlerinin değerleri ve işaretlenmeleri ilgili tablolardan görülebilir.

Aromatik bileşiklerde C-H düzlem içi eğilme titreşimleri 1000-1300 cm^{-1} aralığında gözlenirken düzlem dışı titreşimler 700-1000 cm^{-1} bölgesine karşılık gelmektedir (Silverstein vd. 1981; Varsanyi, 1974). Düzlem içi titreşimler genelde ve bazen güçlü bir şekilde halka C-C gerilme titreşimleriyle karışır. Bu çalışma için gerçekleştirilen işaretlemelerde C-H düzlem içi eğilme titreşimlerinin birçoğunun diğer titreşim modlarıyla karıştığı görülmektedir. Buna karşılık düzlem dışı eğilme modlarının birçoğu saf titreşimler olarak işaretlendi. Söz konusu işaretlemeler beklenen spektral

aralıkta hesaplanırken bazı modların deneysel olarak gözlenemediği görülmektedir. C-H eğilme titreşimleriyle ilgili diğer detaylar ilgili tablolardan görülebilir.

C-C Titreşimleri:

Parmakizi bölgesi olarak adlandırılan $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında moleküllerin karakteristik titreşimleri belirlenir ve bu bölgede titreşimlerin bir çoğu diğer titreşim modlarıyla karıştığından işaretleme yapmak çok daha zordur. Parmakizi bölgesinin biraz daha yukarısındaki $1400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesi karbon-karbon (C-C) gerilme titreşimlerinin gözlemlendiği bölgedir. Varsanyi, bu bölgede $1625\text{--}1590$, $1590\text{--}1575$, $1540\text{--}1470$, $1465\text{--}1430$ ve $1380\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ şeklinde beş bant gözlemiştir (Varsanyi, 1974). DR-1-AC molekülü için gerçekleştirilen işaretlemelere bakıldığında, deneysel olarak 1448 ve 1519 cm^{-1} 'de kaydedilen iki pikin C-C halka gerilmesi olarak işaretlendiği ve düzlem içi C-H halka eğilmeleriyle birlikte gözlemlendiği, deneysel olarak 1601 cm^{-1} 'de kaydedilen ve 1542 ve 1610 cm^{-1} 'de hesaplandığı halde deneysel olarak buna karşılık gelecek bir pik elde edilemeyen titreşimlerin de yine C-C halka gerilmelerinden kaynaklandığı ve antisimetrik NO_2 gerilmeleriyle karıştığı görülmektedir. 1560 ve 1636 cm^{-1} 'de gözlenen ve saf C-C halka gerilmeleri olarak işaretlenen frekans değerleri sırasıyla 1558 ve 1619 cm^{-1} 'de hesaplandı. Kaydedilen spektrumda gözlenemeyen ve yine C-H eğilme titreşimiyle karışan titreşim modu 1325 cm^{-1} 'de hesaplanırken teorik olarak elde edilen 1342 cm^{-1} deneysel veriden yoksun olarak saf C-C titreşimi olarak belirlendi. DR-13-AC molekülü için deneysel verilerin ve işaretlemelerin DR-1-AC ile karşılaştığı görülmektedir. DR-1-MC molekülünde 1512 cm^{-1} 'de kaydedilen değer düzlem içi C-H halka titreşiminin yanı sıra diğer titreşim modlarıyla da karışmaktadır. 1542 ve 1610 cm^{-1} 'de hesaplanan ve deneysel karşılığı elde edilemeyen pikler diğer moleküllerde olduğu gibi antisimetrik NO_2 gerilme titreşimiyle birlikte görülürken 1359 , 1560 , 1602 ve 1636 cm^{-1} 'de kaydedilen değerler saf halka C-C gerilmeleri olarak işaretlendi. Benzer şekilde 1325 cm^{-1} 'de hesaplanan değer başka bir titreşim moduyla karıştığı görülmektedir. Buna karşılık DR-13-MC molekülünde deneysel verilerde bir farklılık görülmektedir. 1516 , 1559 ve 1602 cm^{-1} 'de gözlenen değerler diğer bileşikler için kaydedilen değerlerle karşılaştırırken, farklı olarak 1592 cm^{-1} 'de hesaplanan değere karşılık 1578 cm^{-1} 'de deneysel bir pik elde edildi. Ayrıca 1619

cm^{-1} 'de hesaplanan ve diğer üç molekülde gözlenen 1636 cm^{-1} 'deki deneysel pik bu bileşik için kaydedilmedi. Yine 1331 cm^{-1} 'de hesaplanan ve saf C-C gerilmesi olarak işaretlenen titreşim moduna deneysel spektrumda rastlanmadı. Bu bölgede deneysel veriler ile ölçeklendirilmiş hesaplamalar arasında büyük bir uyumun olduğu da vurgulanmalıdır. 4-nitroazobenzen (NAB) bileşiği için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda iskelet C-C gerile titreşimlerinin yoğun olarak C-C ve C-H düzlem içi eğilme titreşimleriyle karıştığı gözlenmiştir. Bu deneysel çalışmalarda FT-IR ile kaydedilen $1607, 1523, 1590, 1487, 1467, 1408, 1180, 1161, 1103, 1072$ ve 928 cm^{-1} pikleri ile Raman spektrumunda bu değerlere karşılık gelen $1602, 1495, 1473, 1413, 1314, 1180, 1109$ ve 928 cm^{-1} pikleri C-C bağ gerilmesi olarak işaretlenmiştir (Biswas ve Umapathy, 2000). 4-dimetilamino-azobenzen (DAB) bileşiği için ise, FT-IR (Raman) spektrumlarında kaydedilen beş pik; 1605 (1608), 1443 (1444), 1370 (1367), 1311 (1314) ve 1194 (1195) cm^{-1} , sadece FT-IR'de kaydedilen altı pik; $1560, 1517, 1458, 1154, 1065$ ve 916 cm^{-1} ve sadece Raman spektrumunda kaydedilen bir pik; 1470 cm^{-1} C-C gerilme pikleri olarak işaretlenmiş ve bunların büyük bir kısmının genelde C-C, C-H ve C-N düzlem içi eğilmeleri ve bunlara ek olarak diğer titreşim türleri ile karıştığı gözlenmiştir (Biswas ve Umapathy, 2000). FT-IR (Raman) spektrumlarında kaydedilen 1601 (1595), 1442 (1445), 1422 (1427), 1364 (1369), 1198 (1197) ve 1101 (1106) cm^{-1} pikleri ve sadece FT-IR spektrumunda kaydedilen $1590, 1557, 1515$ ve 921 cm^{-1} pikleri, C-C/C-N/C-H düzlem içi eğilmeleriyle birlikte 4-nitro,4'dimetilamino-azobenzen (NDAB) bileşiği için C-C gerilmelerine karşılık geldiği bildirilmiştir (Biswas ve Umapathy, 2000).

Aromatik halkalarda önemli olan bir diğer titreşim modu ise halka şeklinin bozulmasıdır. DR-1-AC ve DR-1-MC moleküllerinin her ikisi için de $629, 643, 993$ ve 1004 cm^{-1} 'de hesaplanan değerler halka şeklinin bozulması olarak işaretlendi. Bu hesaplamalara karşılık DR-1-AC için 639 cm^{-1} 'de ve DR-1-MC için 639 ve 1001 cm^{-1} 'de deneysel pikler kaydedildi. DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için $640, 655, 993$ ve 1043 cm^{-1} civarında hesaplanan teorik değerlere karşılık DR-13-AC için $639, 1036 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve DR-13-MC için ise $636, 1044 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen pikler benzer şekilde halka şeklinin bozulması olarak işaretlendi.

Düzlem dışı halka eğilmeleri tıpkı düzlem içi eğilmelerde olduğu gibi C-C gerilme titreşimlerine göre daha küçük kuvvet sabitlerine sahiptir ve dolayısıyla daha düşük spektral bölgede gözlenirler. Bu çalışmada DR-1-AC ve DR-1-MC için işaretlenen düzlem dışı CCCC eğilmelerinin hiçbiri için deneysel bir değer kaydedilemedi. Söz konusu titreşimin gözlemlendiği hesaplanan dalga sayıları ise ölçeklendirildikten sonra DR-1-AC ve DR-1-MC için sırasıyla aşağıdaki değerlerde elde edildiler; 396, 416, 432, 489 cm^{-1} ve 404, 417, 432, 491 cm^{-1} . DR-13-AC için söz konusu düzlem dışı eğilmeleri 161, 395, 433, 462 ve 535 cm^{-1} 'de hesaplanırken, bunlara 442 cm^{-1} 'de kaydedilen tek bir deneysel veri eşlik etmektedir. DR-13-MC için ise 161, 433, 461, 513, 537 ve 549 cm^{-1} 'de hesaplanan teorik değerlerin yanı sıra 430, 516 ve 550 cm^{-1} 'de elde edilen deneysel değerler karşılık gelmektedir.

NO₂ Grup Titreşimleri:

Karakteristik nitro (NO₂) grup frekansları molekülün geri kalan kısmından bağımsızdır ve bu grubun tespitini oldukça kolaylaştırır. Nitrobenzen için NO₂ gerilme titreşimleri 1548 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} 'de sırasıyla antisimetrik ve simetrik modlar için görülür (Varsanyi vd. 1967). Ancak bu titreşimler nitro grubundan başka sübstituentlerin de bağlı olduğu benzen halkalarında indüktif etki, rezonans etkisi ve hidrojen atomunun bağlanma şeklinden etkilenirler (Nakanishi ve Solomon, 1976). Genel olarak ise antisimetrik ve simetrik NO₂ gerilmeleri sırasıyla 1555-1587 cm^{-1} ve 1318-1357 cm^{-1} aralıklarında işaretlenirler (Lin-Vien vd. 1991). Perjessy ve arkadaşları bir çalışmalarında 33 nitropiridin bileşiği için NO₂ gerilme titreşimlerini ölçmüş ve antisimetrik ve simetrik gerilme için sırasıyla 1485-1543 cm^{-1} ve 1336-1370 cm^{-1} aralıklarını belirlemişlerdir (Perjessy vd. 1985). Bu çalışmada TED hesaplamalarına dayanılarak yapılan işaretlemelerde teorik olarak elde edilen 1541 (ve 1542) cm^{-1} frekans değerleri tüm bileşikler için antisimetrik NO₂ gerilmesi olarak işaretlendi. Deneysel veriler ve teorik hesaplamalar arasında yapılan eşleştirmelerde bu titreşim moduna karşılık gelen herhangi bir pik gözlenemedi. Ancak deneysel olarak 1560 cm^{-1} 'de elde edilen ve halka C-C gerilmesiyle eşleştirilen frekans değerinin antisimetrik NO₂ gerilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Simetrik NO₂ gerilmesi için hesaplanan değer 1334 cm^{-1} 'e karşılık gelirken DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC için bu titreşim sırasıyla 1341, 1338, 1342 ve 1334 cm^{-1}

¹'de kaydedildi. NAB bileşiği için 1343/1348 cm⁻¹'de (FT-IR/Raman) ve aynı şekilde NDAB bileşiği için FT-IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla 1331 ve 1340 cm⁻¹'de kaydedilen pikler C-NO₂ gerilmesiyle birlikte simetrik NO₂ gerilmesi olarak işaretlenmiştir (Biswas ve Umapathy, 2000). Çalışılan tüm bileşikler için hesaplanan değerlerin literatürde belirtilen aralıklarla ve deneysel karşılıkları ile çok uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

Aromatik nitro bileşiklerde C-N gerilme modu 830-875 cm⁻¹ aralığında, orta şiddetli bir IR bandı olarak görülür. Ancak son dönemlerde normal koordinat analizi ile gerçekleştirilen titreşimsel işaretlemelerde nitro bileşikler için C-N gerilme frekanslarının bu titreşim modunun diğer halka titreşimleriyle çiftleniminden dolayı 865-1177 cm⁻¹ aralığında gözlemlendiği görülmüştür (Lin-Vien vd. 1991). Bizim çalışmamızda 1084, 1086 ve 1107 cm⁻¹'de tespit edilen pikler sırasıyla DR-1-AC, DR-1-MC ve DR-13-AC için C-NO₂ gerilme titreşimi olarak işaretlendi. DFT metoduyla tahmin edilen değerler ise sırasıyla 1095, 1095 ve 1109 cm⁻¹ olarak elde edildi. DR-13-MC için yine 1109 cm⁻¹'de tahmin edilen değere karşılık herhangi bir deneysel veri kaydedilemedi.

NO₂ şekil bozulma titreşimleri olarak nitelendirilen NO₂ makaslama (düzlem içi), düzlem dışı NO₂ sallanma (wagging) ve düzlem içi NO₂ sallanma (rocking) genel olarak 900 cm⁻¹'in aşağısında gözlenir. Bu üç titreşim modu arasında en karakteristik bozulma titreşimi olan makaslama en yüksek bölgede gözlenirken düzlem içi sallanma en düşük bölgede gözlenir. Aromatik nitro bileşikler için NO₂ makaslama titreşimi 800-890 cm⁻¹ aralığında gözlenir. Örneğin 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen için NO₂ makaslama titreşimi karakteristik bölgenin biraz daha aşağısında 872 cm⁻¹'de kaydedilmiştir (Towns, 1983). Bizim çalışmamızda kaydettiğimiz 859, 858 ve 1107 cm⁻¹ değerleri sırasıyla DR-1-AC, DR-1-MC ve DR-13-AC için nitro grubun makaslama titreşimine karşılık gelmektedir. DR-13-MC molekülü için bu titreşim modu 1109 cm⁻¹'de hesaplandığı halde buna eşlik eden deneysel bir değere rastlanmamıştır. Düzlem içi sallanma titreşimi için DR-1-AC bileşiğinde 509 ve 543 cm⁻¹'de elde edilen iki pik işaretlenirken DR-1-MC için bu pikler 519 ve 536 cm⁻¹'de elde edilmiştir. DR-13-AC ve DR-13-MC için ise deneysel olarak elde edilemeyen frekans değeri teorik olarak 526 cm⁻¹'de tahmin edildi ve saf

düzlem içi NO_2 sallanma olarak işaretlendi. FT-IR ile gözlenebilen spektral bölgenin dışında kaldığı için deneysel olarak gözlenemeyen ancak DFT tarafından 52, 53, 44 ve 44 cm^{-1} 'de hesaplanan frekans değerleri her bir molekül için TED hesaplamaları sonucu NO_2 kıvrılma (twisting) modu olarak işaretlendi.

Azo Grup ($-\text{N}=\text{N}-$) Titreşimleri:

Bu çalışmada incelenen moleküllere benzer şekilde azo bileşikler titreşim spektroskopisinde $\text{N}=\text{N}$ çift bağının gerilme titreşimi ile belirlenir. Birçok alifatik azo bileşikler daha kararlı olan $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ için trans yapıda bulunur. Ancak cis izomerleri de özellikle aromatik azo bileşiklerde bazı durumlarda görülebilir. $\text{N}=\text{N}$ çift bağının gerilme titreşimi bağlandığı gruba bağlı olarak farklılık gösterir. Örneğin $\text{N}=\text{N}$ grubuna bağlı bir karbonil grubu içeren bileşikler IR'de 1550 cm^{-1} civarında düşük şiddetli bir pik verirler. Diğer yandan, eğer söz konusu grup bir fenil halkasıyla bağlıysa bu değer çok daha alçak bölgelere kayar. Trans azobenzenler $1380-1463\text{ cm}^{-1}$ aralığında bir $\text{N}=\text{N}$ bağ gerilmesi verirler ki bu değer trans azoalkenler için yaklaşık 150 cm^{-1} daha düşüktür (Colthup vd. 1990). Cis azobenzenler için ise bu titreşim modu 1511 cm^{-1} civarında elde edilir. Bir cis azoalkan olan 1-pyrozolin ile karşılaştırıldığında bu değer sadece 50 cm^{-1} daha düşüktür (Lin-Vien vd. 1991). Trans ve cis azobenzenler arasındaki bu frekans kayması sterik engelleme etkisinden kaynaklanabilir. İki fenil halkası arasındaki sterik etkileşme, iki halkanın düzlemsel olmasını engeller ve bu konjugasyonun azalmasına ve dolayısıyla $\text{N}=\text{N}$ gerilme frekansının cis alifatik azo bileşiklerinkine yaklaşacak şekilde yükselmesine sebep olur. Trans-azobenzen ve cis-azobenzen molekülleri için gerçekleştirilen erken çalışmalarda $\text{N}=\text{N}$ gerilmesi deneysel olarak sırasıyla 1443 (Raman) ve 1511 cm^{-1} 'de (IR) kaydedilmiştir (Kellerer vd. 1971; Kubler vd. 1960). DR-1-AC için FT-IR sonucundan elde edilen 1448 ve 1461 cm^{-1} 'de iki zayıf pik 1440 ve 1465 cm^{-1} şeklindeki teorik karşılıklarıyla $\text{N}=\text{N}$ çift bağının gerilmesinden kaynaklanan titreşimler olarak işaretlendi. Burada, bu titreşimin diğer modlarla karıştığı ve TED sonuçlarına göre sırasıyla %14 ve %26 gibi değerler elde edildiği görülmektedir. DR-1-MC için benzer şekilde kaydedilen iki zayıf pik, hafif bir kaymayla 1445 ve 1459 cm^{-1} 'de kaydedildi ve $\text{N}=\text{N}$ gerilme titreşimi olarak işaretlendi. Teorik olarak bu piklere sırasıyla 1440 ve 1465 cm^{-1} değerleri eşlik

etmektedir. DR-13-AC bileşiğinde 1448 ve 1461 cm^{-1} deneysel verilerine karşılık 1439 ve 1472 cm^{-1} frekansları hesaplanırken DR-13-MC bileşiğinde bu titreşim için 1438 cm^{-1} 'de omuz şeklinde elde edilen bir pik ve teorik değerinden (1472 cm^{-1}) biraz uzakta 1457 cm^{-1} 'de elde edilen ikinci bir pik TED hesaplamalarına göre $\text{N}=\text{N}$ gerilmesi olarak belirlendi. Söz konusu gerilme titreşimi NAB, DAB ve NDAB bileşikleri için deneysel olarak FT-IR ve Raman teknikleriyle kaydedilmiştir. Her üç bileşik için FT-IR spektrumunda gözlenen orta şiddetli pikler 1443 , 1408 ve 1390 cm^{-1} değerlerine karşılık gelirken, bu titreşim modlarına Raman spektrumunda gözlenen 1449 , 1423 ve 1399 cm^{-1} pikleri karşılık gelmektedir (Biswas ve Umapathy, 2000).

İskelet titreşimleri olarak da adlandırılan fenil halkasındaki karbon atomu ile azo grup arasındaki titreşim (C-N) sırasıyla 1270 , 1274 , 1270 ve 1262 cm^{-1} 'de orta şiddetli-şiddetli pikler olarak kaydedilirken DFT metodunun deneysel verilere çok yakın olarak tahmin ettiği frekans değerleri sırasıyla 1266 , 1265 , 1270 ve 1270 cm^{-1} olarak belirlendi. Trans-azobenzen için antisimetrik C-N gerilmesi 1223 cm^{-1} 'de bir IR bandı (Kubler vd. 1960) ve simetrik C-N gerilmesi 1146 cm^{-1} 'de bir Raman bandı (Kellerer vd. 1971) olarak kaydedilmiştir. Cis-azobenzen için 1067 cm^{-1} 'de gözlenen IR piki C-N gerilmesinden dolayı işaretlenmiştir (Kubler vd. 1960). NAB bileşiği için 1216 cm^{-1} (FT-IR) ve 1143 cm^{-1} 'de (FT-IR ve Raman) kaydedilen titreşim pikleri sırasıyla antisimetrik ve simetrik C-N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $1231/1239\text{ cm}^{-1}$ (FT-IR/Raman) ve 1138 cm^{-1} 'de (FT-IR ve Raman) kaydedilen pikler, DAB bileşiği için sırasıyla antisimetrik ve simetrik C-N gerilmesi olarak C-C gerilme ve C-C düzlem içi eğilme modları ile birlikte işaretlenmişlerdir. NDAB bileşiği için ise antisimetrik ve simetrik C-N gerilme modu olarak işaretlenen titreşim bantları FT-IR (Raman) spektrumlarında 1234 (1245) ve 1133 (1137) cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Biswas ve Umapathy, 2000).

C-Cl Titreşimleri:

DR-13-AC ve DR-13-MC bileşiklerinde diğerlerinden farklı olarak birinci halkada hidrojen atomu yerine klor bağlanmıştır. Mooney C-X grup ($\text{X}=\text{Cl}$, Br veya I) titreşimlerini $480-1129\text{ cm}^{-1}$ aralığında işaretlemiştir (Mooney, 1963; 1964). Halojen

atomları birbirleriyle karşılaştırılınca farklı kütlelere sahip olduklarından bağ uzunlukları ve kuvvet sabitleri gibi değerler de farklı olacaktır ve bunun sonucu olarak C-halojen titreşimleri yukarıda belirlenen geniş spektral bölgede farklı yerlerde yer alacaklardır. Örneğin karbon-flor gerilme titreşimleri $1100-1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir (Bellamy, 1980; Rao, 1963). Daha ağır bir halojen olan brom için C-Br gerilme titreşimleri daha uzun dalga boyu ($200-480\text{ cm}^{-1}$) bölgesine kayarken, halka C-Cl gerilme ve eğilme titreşimleri $200-800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde işaretlenirler (Varsanyi, 1974). Bu çalışmada C-Cl için işaretlemeler deneysel spektral bölgenin aşağısında ($<400\text{ cm}^{-1}$) gerçekleştirildiğinden sadece hesaplanan frekanslara göre değerlendirme yapılabilmektedir. C-Cl gerilme titreşimi DR-13-AC için 404 cm^{-1} 'de ve DR-13-MC için 407 cm^{-1} 'de hesaplandı ve her ikisinin de TED değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlemlendi. Düzlem içi C-Cl eğilme titreşimi NO_2 düzlem içi sallanma moduyla birlikte her iki molekül için 338 cm^{-1} olarak hesaplandı. 164 ve 168 cm^{-1} 'de elde edilen zayıf teorik pikler ise sırasıyla DR-13-AC ve DR-13-MC için düzlem dışı C-Cl eğilme olarak işaretlendi.

Kuyruk Bölümüne Ait Bazı Titreşimler:

Burada çok fazla detaya girilmeden çalışılan moleküllerin kuyruk kısmında görülen bazı titreşimler vurgulanacaktır. Bunlardan en önemlisi ve karakteristik olanı $\text{C}=\text{O}$ çift bağından kaynaklanan gerilmedir. $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi dipol momentte oldukça büyük bir değişikliğe sebep olduğunda şiddetli ve belirgin bir pik olarak elde edilir. Beklendiği gibi bizim çalışmamızda da her bir bileşik için oldukça şiddetli ve belirgin bir pik $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşiminden dolayı elde edildi. Deneysel olarak kaydedilen pikler DR-1C, DR-1-MC, DR13-AC ve DR-13-MC molekülleri için sırasıyla 1724 , 1718 , 1724 ve 1721 cm^{-1} 'de kaydedildi. DFT metoduyla gerçekleştirilen hesaplamalarda bu pikler DR-1-AC ve DR-13-AC için 1704 cm^{-1} olarak belirlenirken DR-1-MC ve DR-13-MC molekülleri için 1699 cm^{-1} olarak hesaplandı. TED hesaplamaları da tüm moleküller için bu titreşimin saf bir mod olduğunu göstermektedir. C-O tek bağ gerilmesi ise daha düşük bir bölgede gözlenmiştir. Örneğin TED değerinin %68 olarak hesaplandığı ve DR-1-AC için C-O gerilmesi olarak işaretlenen titreşim 1171 cm^{-1} 'de hesaplandı. Her ne kadar deneysel verilerle yapılan eşleştirmede bu moda karşılık gelen bir deneysel pik görülmesi de

1157 cm^{-1} 'de bulunan pikin C-O gerilme titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir. Burada söylenenlerin aynı şekilde DR-13-AC molekülü için de geçerli olduğu Tablo 6.6'dan görülebilir. DR-1-MC molekülü için bu titreşim modu 1158 cm^{-1} 'de hesaplandı ve 1159 cm^{-1} 'de kaydedildi. DR-13-MC bileşiğinde yaklaşık 8 cm^{-1} 'lik bir kayma ile bu pik 1166 cm^{-1} 'de elde edildi ve teorik hesaplamalar da bu farklılıkla uygun bir şekilde 1163 cm^{-1} 'de elde edilmesi muhtemel bir pikin C-O gerilme titreşiminden kaynaklanacağını göstermektedir. Ayrıca her bir molekül için saf bir titreşim olarak elde edilen ve yaklaşık 1660 cm^{-1} 'de hesaplanan frekansın TED verilerine göre C-(CH₂)₄ arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklandığı görülmektedir. Söz konusu titreşim için yalnızca DR-1-MC bileşiği 1678 cm^{-1} 'de bir deneysel değer vermiştir.

1400-1500 cm^{-1} aralığında, kuyruk kısmında yer alan grupların (CH₂ ve CH₃) düzlem içi eğilme ve düzlem dışı bozulma titreşimlerinin işaretlendiği görülmektedir. Buna karşılık düzlem dışı eğilmelerin 650-1000 cm^{-1} bölgesine karşılık geldiği görülmektedir. Diğer titreşim modları ve detaylar Tablo 6.5-6.8'den görülebilir. Bu bölüm ile ilgili son söz olarak özellikle temel titreşim modlarında veya deneysel olarak gözlenebilen ve göreceli olarak çok küçük soğurma şiddetine sahip olmayan titreşim modlarında gözlenen ve hesaplanan frekans değerleri arasında çok büyük bir uyumun olduğu görülmektedir. Söz konusu titreşimler göz önüne alındığında sapma miktarının birçok titreşim modu için 10 cm^{-1} 'in altındadır. Buradan hareketle DFT metodunun nispeten büyük ve çok atomlu moleküller için de titreşim spektrumlarının tahmininde iyi bir metot olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada incelen dört molekül için teorik olarak elde edilen temel seviye optimizasyonlarından tüm moleküllerin düzlemsel yapıdan hafifçe sapsmalar gösterdikleri görülmektedir. Bu tamamen düzlemsel olmayan yapılarından dolayı titreşim spektrumlarında düzlem içi ve düzlem dışı eğilme modlarının biririyle karıştığı görülmektedir. Ayrıca düzlemsellikten ayrılmayla beraber π -konjugasyonunun artmasıyla N=N bağ merkezindeki π -elektron yoğunluğu ile N=N çift bağ karakteri azalır. Bu da N=N çift bağ gerilme titreşimlerinin daha düşük değerlerde gözlenmesine sebep olur. DFT sonuçlarına bakıldığında, DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için sırasıyla fenil halkaları arasındaki

düzlemsel açı (CNNC) 179.6, 179.6, 179.2 ve 179.5° olarak hesaplanmıştır. Buna rağmen N=N çift bağ gerilme titreşimi yaklaşık 1440 cm⁻¹'de (ölçeklendirilmiş değer) tahmin edilmiştir. Yukarıda belirtilen sıraya göre N=N gerilmesi için kaydedilen deneysel FT-IR değerleri 1448, 1445, 1448 ve 1438 cm⁻¹ şeklindedir. Buradan hareketle düzlemsellikten sapmanın en çok gözlemlendiği bileşiğin DR-13-MC olduğu söylenebilir. Ayrıca tamamen düzlemsel olan NAB bileşiği için bu değer 1462 cm⁻¹'de ve beklendiği gibi daha yüksek bir frekansta elde edildiğinin de bildirilmesi gerekir (Biswas ve Umapathy, 2000).

6.3. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrumları ve Analizi

NMR spektroskopisi azobenzen ve stilbenlerin moleküler yapılarının aydınlatılmasında oldukça başarılı sonuçlar vermiştir (Simova vd. 1982; Kawasaki, 1990). Bu çalışmada da incelenen moleküllerin yapılarının ve spektroskopik özelliklerinin aydınlatılmasında, kullanılan diğer spektroskopi tekniklerine ek olarak NMR spektroskopisinden yararlanıldı ve bildiğimiz kadarıyla söz konusu bileşiklerin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ilk defa kaydedildi.

İncelenen moleküllerin kloroform (CDCl₃) ve dimetilsülfoksit (DMSO-d₆) çözücüleri içerisinde ve TMS referans maddesine göre kaydedilen deneysel proton ve karbon NMR (¹H ve ¹³C NMR) spektrumları Şekil 6.13-6.20'de verildi. Aynı zamanda her bir molekülün manyetik özellikleri GIAO metodu ile gaz fazı, kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri için 6-311++G(d,p) temel seti ve B3LYP (DFT) metodu kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar, deneysel çalışmada olduğu gibi TMS referans maddesine göre gerçekleştirildi. Bunun için aynı temel set ve metot kullanılarak TMS'nin (Si(CH₃)₄) gaz fazı, kloroform ve DMSO çözücüleri içerisinde proton ve karbon NMR kimyasal kayma değerleri hesaplandı ve incelenen moleküller için gerçekleştirilen hesaplamalar bu sonuçlara göre değerlendirildi. TMS için gerçekleştirilen hesaplamalarda ¹H NMR sonuçları gaz fazı, kloroform ve DMSO çözücüleri için sırasıyla 31.6702, 31.6706 ve 31.7615 ppm olarak elde edildi. Yukarıda verilen sıraya göre ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri ise 178.5432, 178.9865 ve 179.1808 ppm olarak hesaplandı. TMS için deneysel olarak proton ve

karbon kimyasal kayma değerleri sırasıyla 30.84 ve 188.1 ppm olarak kaydedilmiştir (Cheeseman vd. 1996). Buna göre gerçekleştirilen hesaplamalarda her bir hidrojen veya karbon atomu için elde edilen rezonans frekansı, referans madde frekansından çıkarılarak kullanıldı ($\delta_{\text{TMS}} - \delta_{\text{C}}$ veya $\delta_{\text{TMS}} - \delta_{\text{H}}$). Hesaplamalarda kullanılan program titreşim veya elektronik soğurma spektrumlarında olduğu gibi bir spektrumun doğrudan çizdirilmesine müsaade etmediğinden deneysel ve teorik spektrumların karşılaştırılması gerçekleştirilemedi. Ancak teorik hesaplamalardan ve deneysel verilerden elde edilen kimyasal kayma değerleri her bir bileşik için Tablo 6.9-6.12’de verildi. Burada atom numaralandırılmalarının Şekil 6.1 ve 6.2’ye göre yapıldığının ve her bir atom için belirtilen deneysel değerlerin muhtemel kimyasal kayma değerleri olduğunun vurgulanması gerekir. Başka bir ifade ile elde edilen kimyasal kayma değerlerinin hangi atoma ait olduğunun kesinlikle belirlenmesi çok zordur. Ayrıca Şekil 6.13-6.20’de verilen NMR spektrumlarında yarılmaların detaylı bir şekilde görülemediğinin de altının çizilmesi gerekir. Şekil 6.21 ve 6.22’de geometrik yapıları verilen bileşikler için daha önce gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen deneysel kimyasal kayma değerleri ve işaretlemeleri bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmak amacıyla Tablo 6.13 ve 6.14’te verildi.

Tüm bileşikler için kaydedilen NMR spektrumlarından açıkça görüldüğü gibi ^1H NMR spektrumları için yaklaşık 7.27 ve 2.50 ppm’de gözlenen sinyaller, sırasıyla CDCl_3 ve $\text{DMSO-}d_6$ çözücülerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü için kaydedilen ^1H NMR spektrumlarında 3.38-3.40 ppm civarlarında gözlenen keskin pik çözücü içerisinde yer alan su’dan kaynaklanmaktadır. ^{13}C NMR spektrumlarında ise CDCl_3 çözücüsü 77.0 ppm’de ve $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü 39.5 ppm’de birer pik vermişlerdir. İncelenen tüm bileşikler etil grubundan (CH_2CH_3) dolayı bir metil grubu içermektedirler. Deneysel olarak tüm bileşikler için eş metil grubu hidrojen atomlarının CDCl_3 çözücüsü içerisinde 1.27-1.28 ppm’de ve $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü için 1.16-1.17 ppm’de rezonans oldukları ve iki komşu hidrojen atomundan dolayı elde edilen piklerin üçe yarıldıkları görülmektedir. Tablo 6.13’te görüldüğü gibi pDR1A bileşiğinin CDCl_3 içerisinde kaydedilen proton NMR spektrumunda söz konusu metil grubundan kaynaklanan sinyal 1.30 ppm’de kaydedilmiştir (Natansohn vd. 1992). Trans ve cis formundaki dispers kırmızı 1 (DR1) için siklohegzan çözücüsünde kaydedilen NMR spektrumunda, söz konusu

pik sırasıyla 1.22 ve 1.12 ppm'de gözlenmiştir (Tait vd. 2003b). Etil grubunda yer alan metilen (CH_2) grubu ise tüm bileşiklerde ve her iki çözücü içerisinde 3.54-3.57 ppm arasında beklendiği gibi dörde yarılmış bir pik olarak gözlemlendi. Bu pikin pDR1A için gözlenen (Natansohn vd. 1992) sinyal ile örtüştüğü Tablo 6.13'ten görülebilir. DR1 için bu sinyalin daha yukarı bölgede 3.17 ppm'de kaydedildiği görülmektedir (Tait vd. 2003a). Metakrilat bileşiklerindeki ikinci metil grubu ise 1.90 ppm civarlarında karakteristik bir pik verir. Bu çalışmada incelenen DR-1-MC ve DR-13-MC bileşikleri için kloroform çözeltilisinde 1.94 ppm'de ve $\text{DMSO-}d_6$ içerisinde sırasıyla 1.86 ve 1.85 ppm'de birer tekli pik gözlemlendi. Bu sinyal için kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen değerlerin gözlenen değerlere yakın olduğu görülmektedir.

İncelenen bileşiklerin kuyruk kısmında yer alan iki metilen grubundan $\{(\text{CH}_2)_2$ ve $(\text{CH}_2)_3\}$ biri oksijen atomuna bağlı iken diğeri azot atomuna bağlıdır. Ancak azot oksijene göre daha az elektronegatif bir atomdur. Azot bağ yapmayan elektronları oksijen kadar sıkı tutamaz ve elektronların delokalizasyonu daha kolay sağlanmış olur. Böylece elektron yoğunluğunu oksijene göre daha fazla artırır ve protonların rezonansları daha yukarı alanda gözlenir (Balcı, 2004). Sonuç olarak azota bağlı metilen grubu hidrojen atomlarının, oksijene bağlı metilen hidrojen atomlarına göre daha yüksek bölgede sinyal verdikleri görülmektedir. Azota bağlı CH_2 grubu hidrojen atomlarının tüm bileşikler için kloroform çözücüsü içerisinde 3.74-3.76 ppm ve $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü içerisinde 3.77-3.80 ppm aralığında rezonans oldukları görülmektedir. Oksijene bağlı CH_2 grubu hidrojen atomları beklendiği gibi daha düşük alanda sinyal verdiler. Tüm bileşikler için söz konusu sinyal kloroform ve $\text{DMSO-}d_6$ çözücülerini için 4.40 ve 4.34 ppm civarlarında kaydedildi. Her iki gruba ait sinyaller, komşuluklarından dolayı üçe yarılmış olarak elde edildi. pDR1A molekülü için sırasıyla azot ve oksijene bağlı gruplardan dolayı 3.75 ve 4.40 ppm'de birer sinyalin kaydedilmesi (Natansohn vd. 1992) işaretlemelerimizin doğruluğunu güçlendirmektedir.

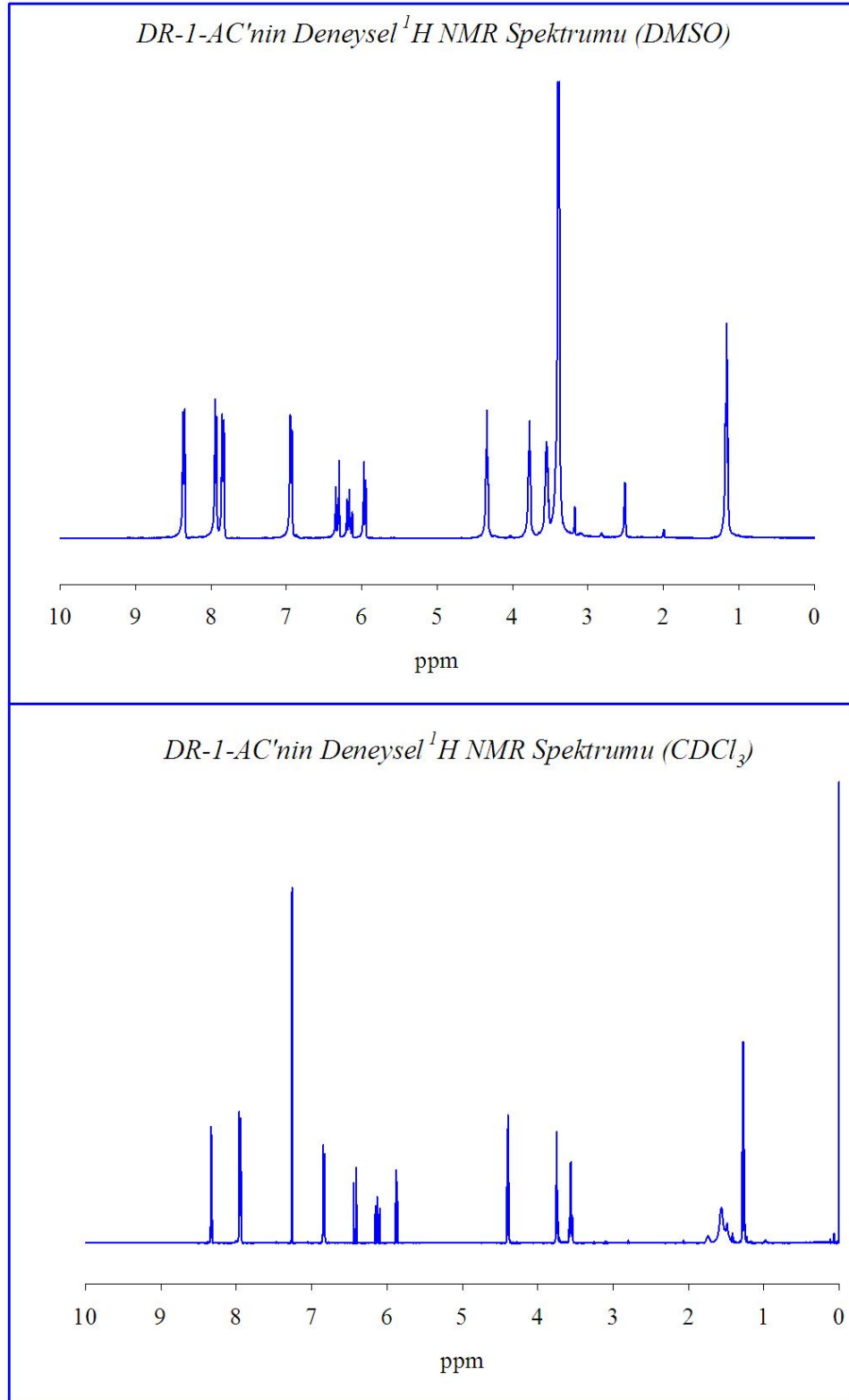
Karbon-karbon çift bağ ($\text{C}=\text{C}$) elektronlarının manyetik alan içerisindeki sirkülasyonu sonucu ikincil bir manyetik alan oluşur ve çift bağ etrafında manyetik bir homojensizlik oluşur. Buna göre çift bağı oluşturan düzlemin altında ve üstünde

bir perdeleme konisi oluşurken, bu bölgenin dışında kalan kısımlarda antiperdeleme gözlenir. Oluşan perdeleme bölgesinde bulunan protonların rezonansları aşağı alana kayar. C=C çift bağına bağlı olan protonlar karbon atomları ile aynı düzlem üzerinde bulunduklarından, antiperdeleme bölgesine girerler. Bu nedenle çift bağa bağlı protonlar genellikle 5.0-6.5 ppm arasında rezonans olurlar (Balcı, 2004). Bu çalışmada incelen DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için C=C çift bağına bağlı protonlar kloroform çözücüsü içerisinde sırasıyla 6.13/5.88, 6.11/5.60, 6.14/5.89, 6.11/5.60 ppm'de, DMSO-_{d6} çözücüsü içerisinde ise 6.17/5.96, 6.02/5.68, 6.16/5.96, 6.01/5.61 ppm'de rezonans oldukları görülmektedir.

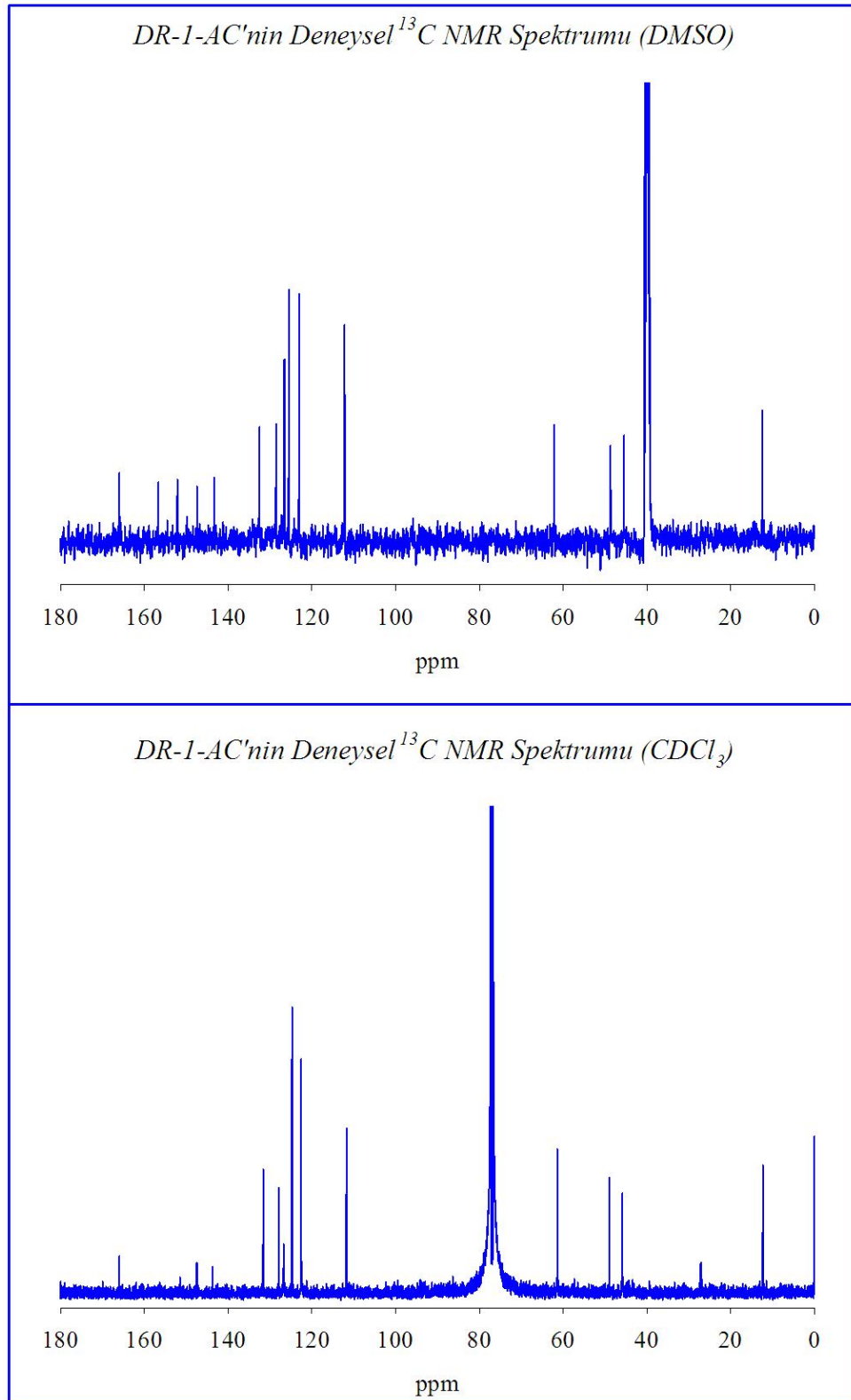
Bu çalışmada incelediğimiz moleküllerde olduğu gibi azobenzen molekülüne 4 ve 4' pozisyonlarında asimetrik süstitüentlerin bağlanması fenil halkalarının kimyasal ve manyetik olarak eşdeğer olmaktan çıkaracaktır. Bu durumda 3/5, 2/6, 8/12 ve 9/11 atom çiftlerinin sahip oldukları eşdeğer çevreden dolayı aynı frekans değerinde, eşdeğer olarak rezonans olması beklenmektedir. Dolayısıyla iki fenil halkasına bağlı hidrojenlerden kaynaklanan dört farklı rezonans pikinin kaydedilmesi beklenir. Ayrıca 4 ve 4' pozisyonlarındaki hidrojen atomlarının yerine süstitüentlerin bağlanması azobenzene göre 3/5 ve 9/11 protonlarının komşu protonlarının sayısının azalmasından dolayı üçlü yarılmalar yerine ikili yarıлма şeklinde gözlenen pikler vereceği de açıkça görülmektedir. Bu dört pik için hem şiddetlerinin hem de yarıлма sayılarının eşit çıkacak olması işaretlemeyi oldukça güçleştirmektedir ve dolayısıyla sadece ¹H NMR sonuçlarına bakarak hangi pikin hangi proton çiftinden kaynaklandığını kesin olarak söylemek zordur.

Aromatik halkaya bağlı protonların rezonansları, aromatik halkada bulunan π -elektronlarının dış manyetik alanın etkisiyle oluşturdukları halka akımından dolayı aşağı alana kayar ve aromatik protonların kimyasal kayma değerleri aromatiklik için en geçerli kriterlerden biridir (Balcı, 2004). Aromatik halkaya bağlı protonlar genelde 7-9 ppm arasında rezonans olurlar. Örneğin tüm protonları eşdeğer olan benzen halkasında altı proton 7.27 ppm'de rezonans olur. Ancak benzen halkasına bir süstitüentin bağlanmasıyla süstitüentin elektronik yapısına bağlı olarak halkada elektron yoğunluğu azalır veya artar. Çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlı olarak oluşacak ikincil manyetik alanın şiddeti ve dolayısıyla perdeleme

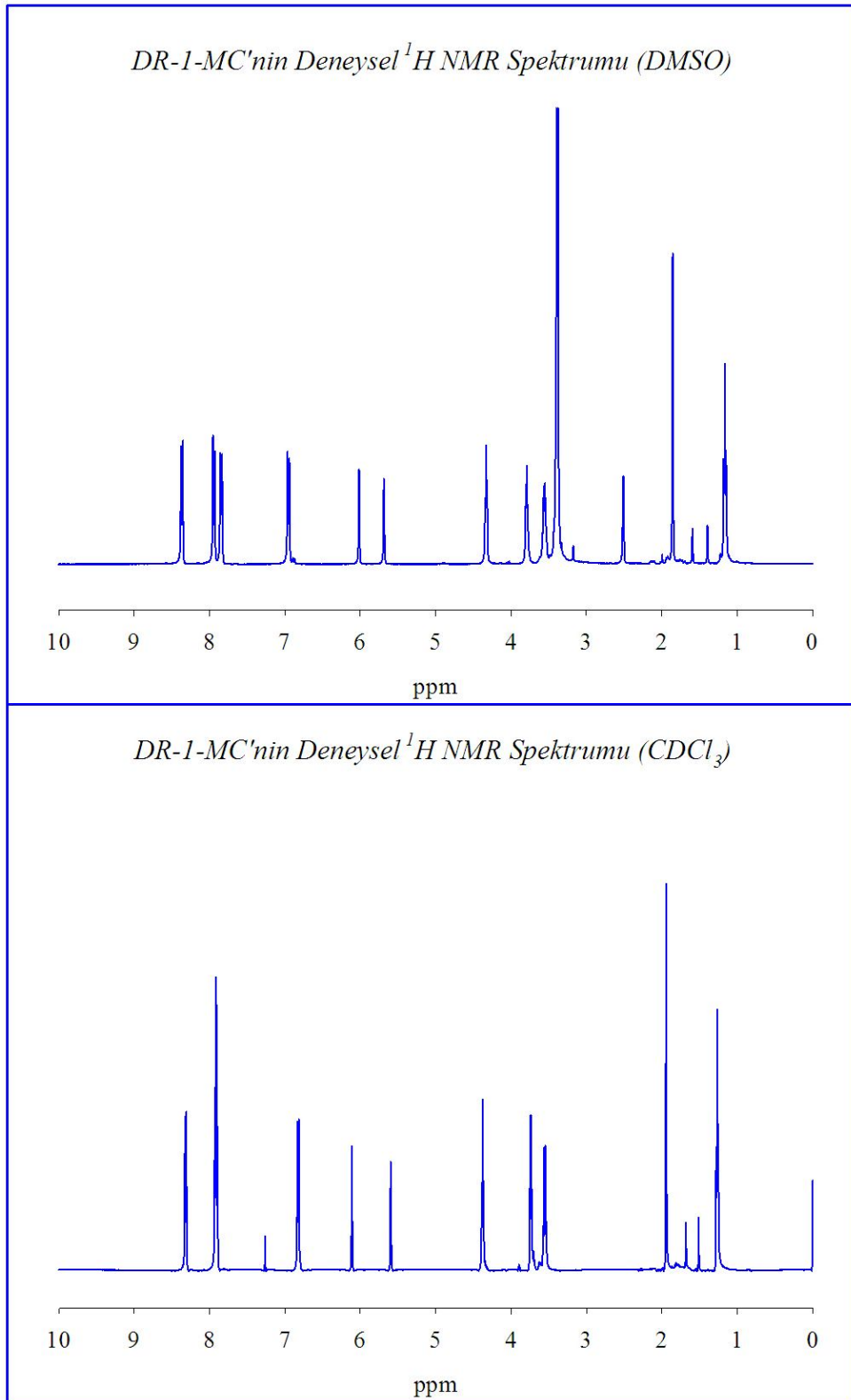
değişecektir. Eğer bağlanan gruplar elektron çekici özelliğe sahip ise, proton etrafında elektron yoğunluğu azalır ve proton daha az perdelendiğinden rezonans frekansı aşağı alana kayar. Elektron verici bir grup bağlanırsa artan elektron yoğunluğundan dolayı kimyasal kayma yukarı alana doğru kayar. İncelenen bileşiklerin tümünde birinci fenil halkasına bir nitro grubu bağlıdır. Nitro grubunun güçlü elektron çekici özelliğinden dolayı oluşacak ikincil manyetik alan nedeniyle birinci halkaya bağlı protonların, özellikle nitro grubuna yakın protonların, kimyasal kayma değerlerinin benzene göre aşağı bölgeye kayması beklenir. Nitro grubuna en yakın iki hidrojen olan H(7) ve H(9)'un kimyasal kayması, DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri için kloroform çözücüsü içerisinde sırasıyla 8.34 ve 8.33 ppm'de ve DMSO-_{d6} içerisinde 8.36 ve 8.37 ppm'de gözlemlendi. DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için ise H(7)'den kaynaklanan sinyal kloroform için 8.40 ve 8.38 ppm olarak elde edilirken DMSO-_{d6} için 8.39 ve 8.42 ppm olarak kaydedildi. DR-13-AC ve DR-13-MC bileşiklerinde olduğu gibi birden fazla sübstitüentin bağlı olduğu durumlarda bu grupların etkisi toplamsal olur. Ayrıca sübstitüentin halkanın her bir protonunun (orto, meta, para protonları) kimyasal kayma değerini de farklı etkileyeceğini de belirtmek gerekir. Ancak hidrojen atomu yerine klorun bağlanmasının kimyasal kaymayı çok fazla etkilemeyeceği de bilinmektedir (Balcı, 2004). DR-1-AC ve DR-1-MC'ye göre bu protonun (H7) kimyasal kaymasında gözlenen aşağı bölgeye kayma hidrojen yerine elektron çekici özelliğe sahip klor atomunun bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık H(9) protonu için gözlenen deneysel pik yukarı bölgeye kayarak kloroform içerisinde 8.16 ve 8.14 ppm, DMSO-_{d6} içerisinde ise 8.21 ve 8.23 ppm olarak gözlemlendiği görülmektedir. Şekil 6.21 ve Tablo 6.13'ten görüleceği gibi, birinci fenil halkasına NO₂ grubunun bağlı olduğu dispers turuncu 3, dispers kırmızı 1 (sikloheksan çözücüsünde) ve pDR1A (kloroform çözücüsünde) molekülleri için söz konusu protonlara ait kimyasal kayma değerleri trans konformasyonları için sırasıyla 8.24, 8.22 ve 8.33 ppm olarak kaydedilmiştir (Tait vd. 2003b; Natansohn vd. 1992). Ana bileşik olan azobenzen için ise herhangi bir sübstitüent etkisinin söz konusu olmadığı bu protonlar Şekil 6.21(a)'ya göre 9/11 pozisyonundaki protonlarla beraber 7.17 ppm'de, üçe yarılmış ve hafifçe çözücü piki tarafından gölgelendirilmiş bir sinyal şeklinde kaydedilmiştir (Tait vd. 2003a).



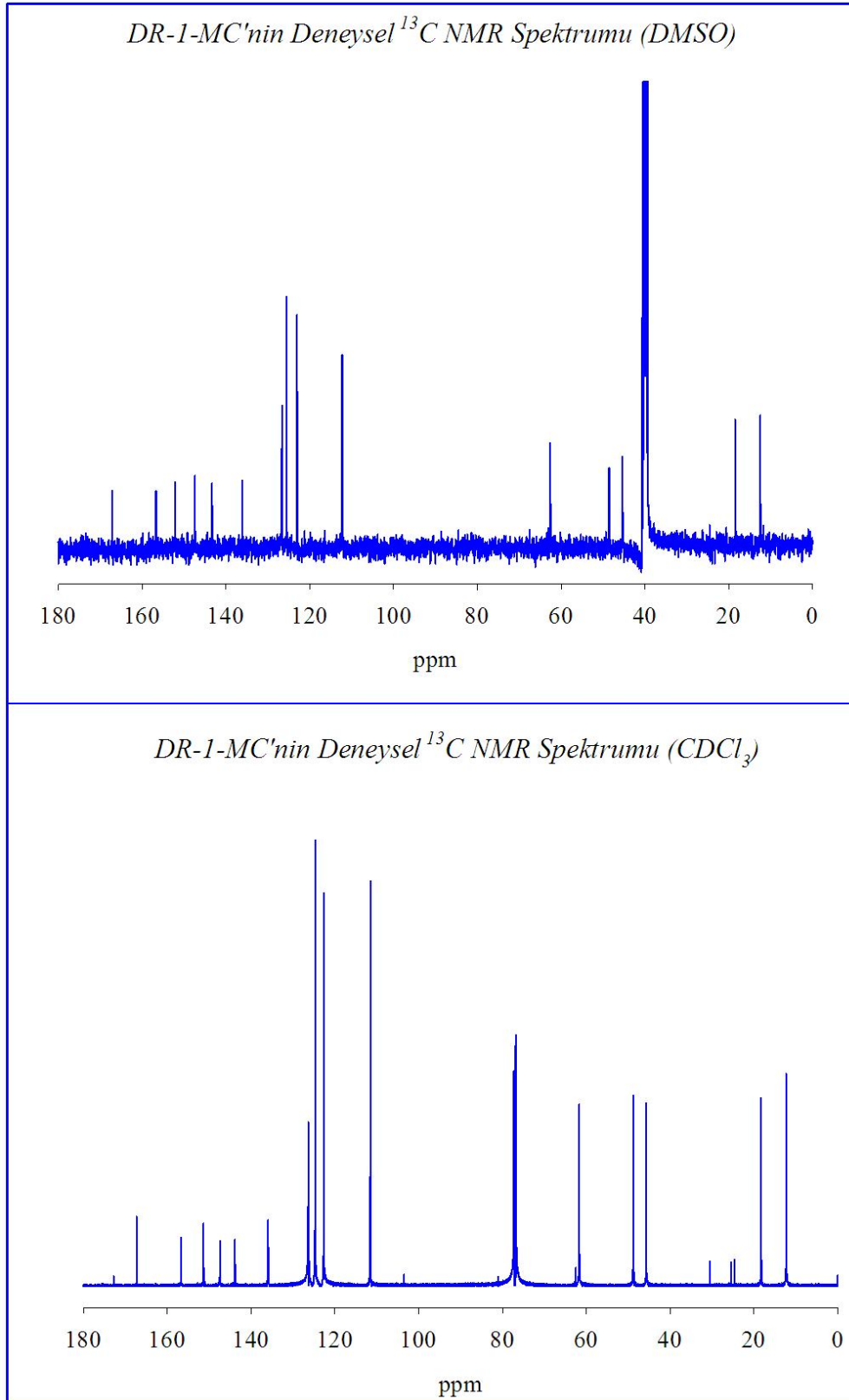
Şekil 6.13. DR-1-AC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ^1H NMR spektrumları



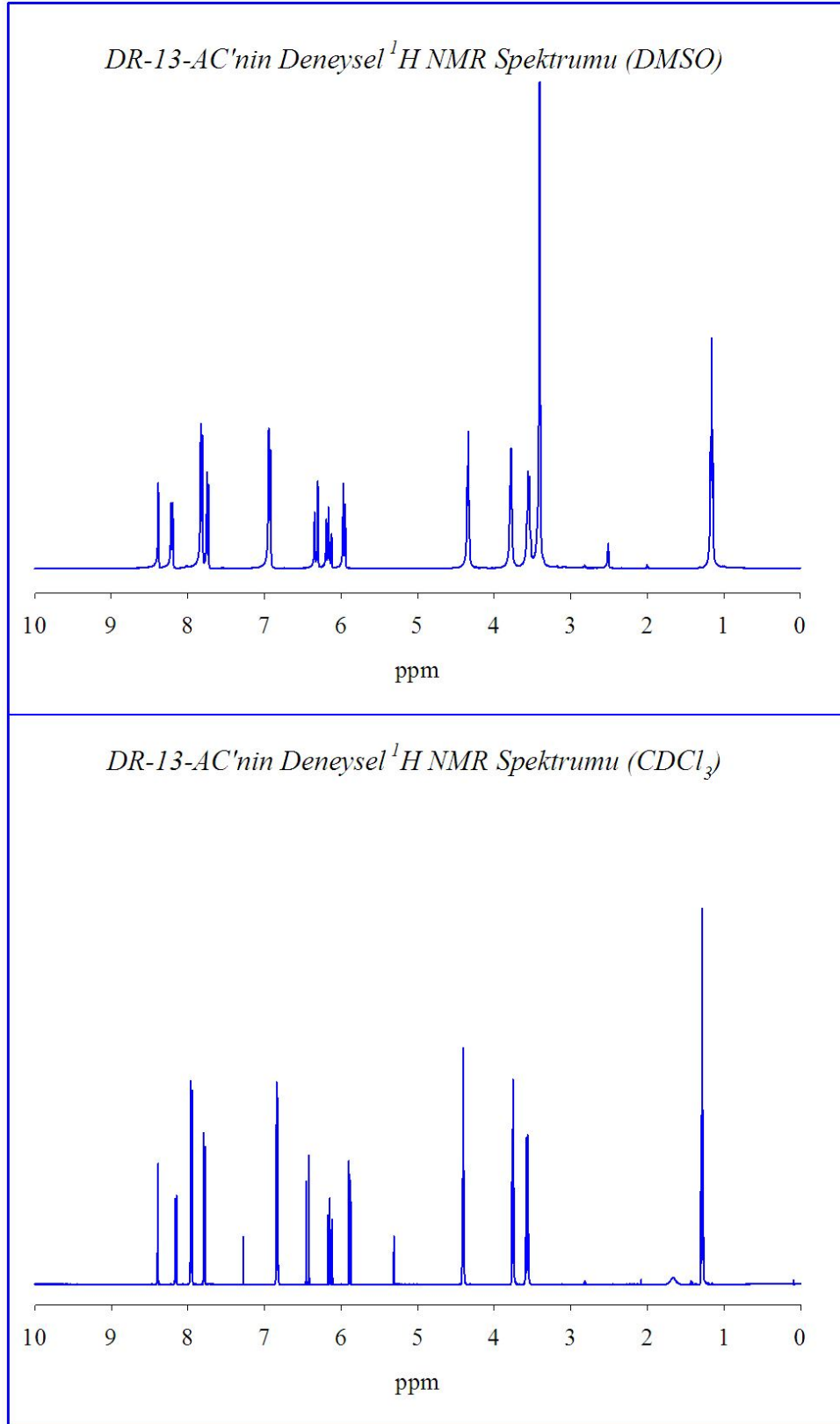
Şekil 6.14. DR-1-AC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ^{13}C NMR spektrumları



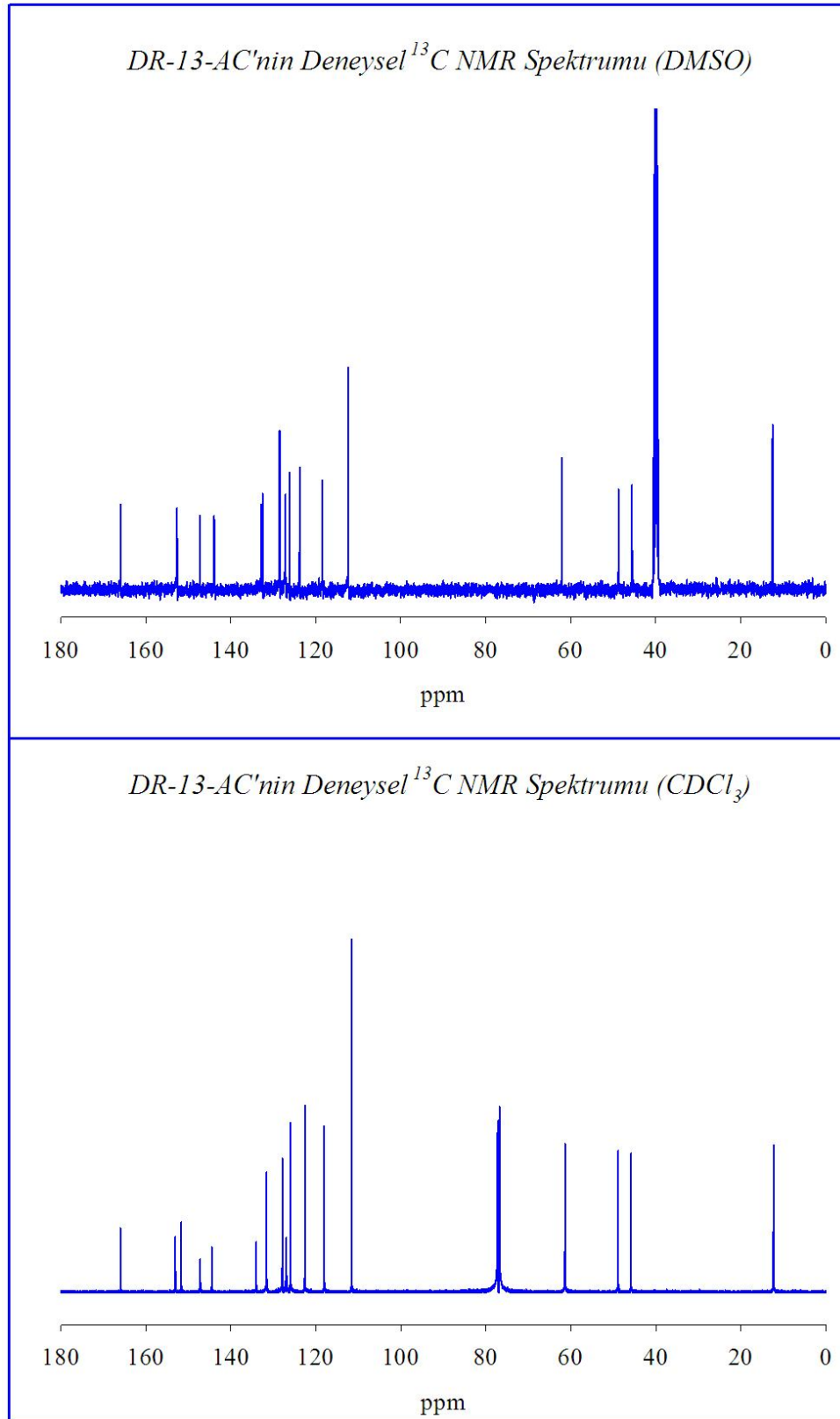
Şekil 6.15. DR-1-MC bileşiğinin DMSO-_{d6} ve CDCl₃ çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ^1H NMR spektrumları



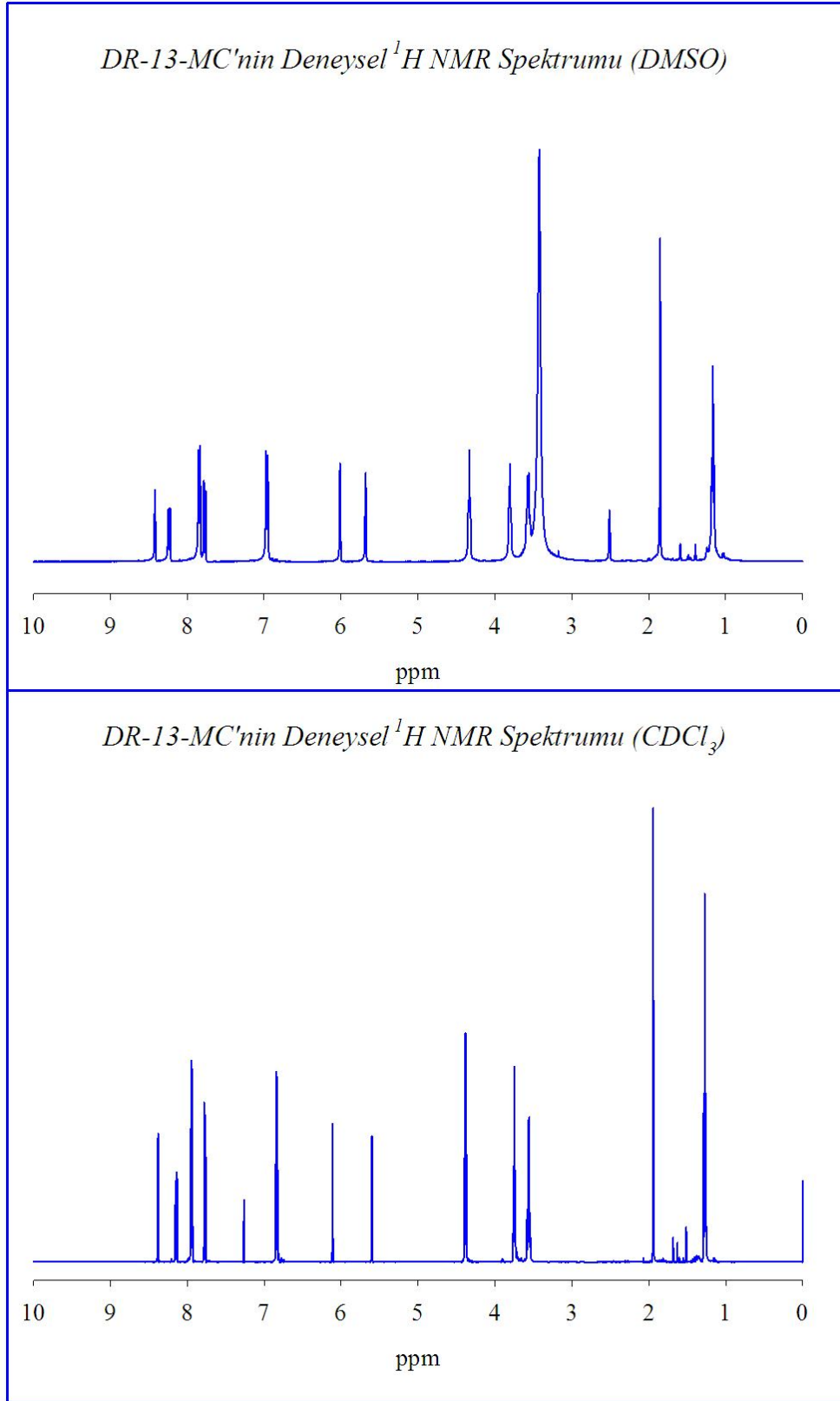
Şekil 6.16. DR-1-MC bileşiğinin $\text{DMSO-}d_6$ ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneyel ^{13}C NMR spektrumları



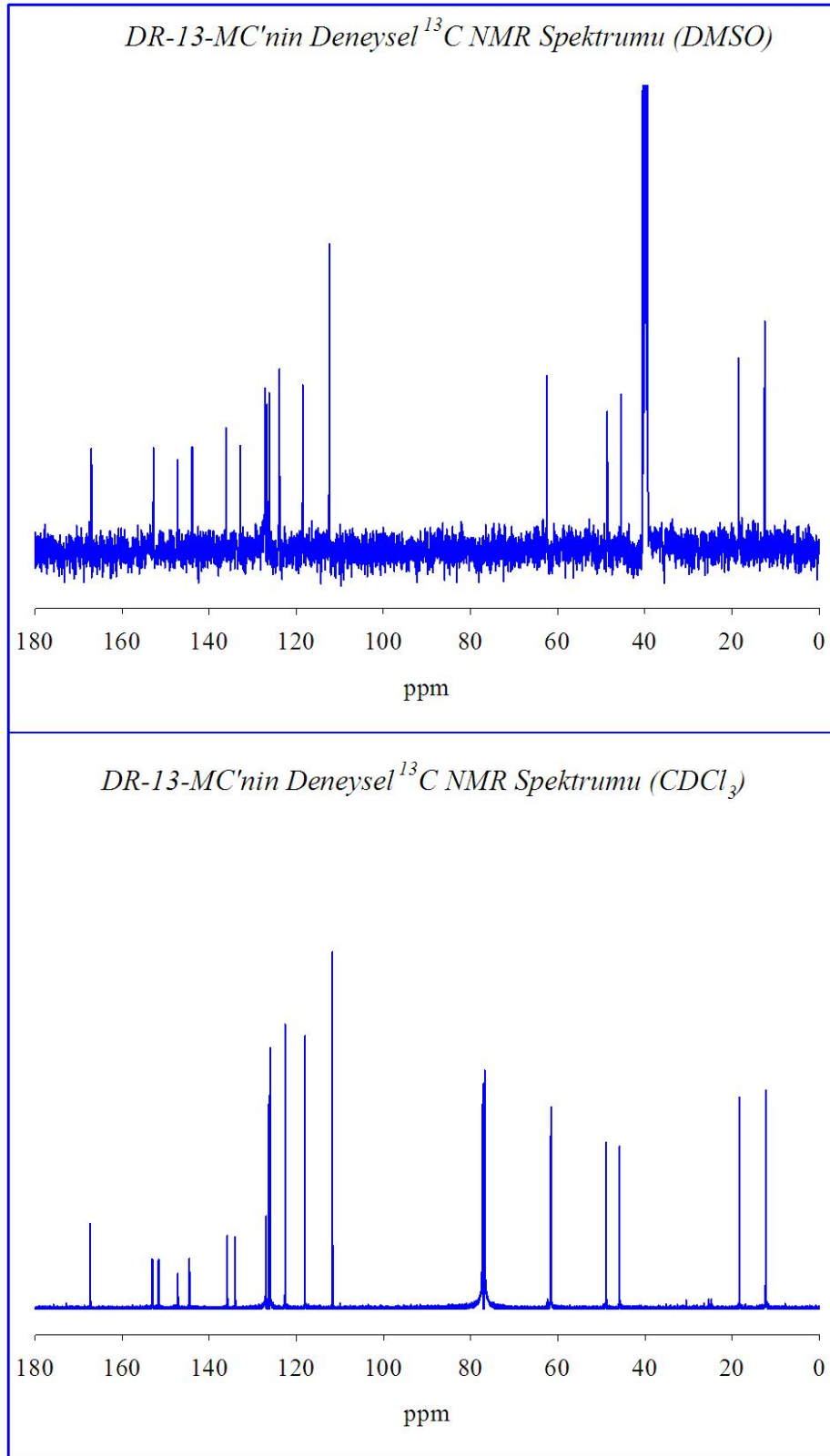
Şekil 6.17. DR-13-AC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneyel ^1H NMR spektrumları



Şekil 6.18. DR-13-AC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneyel ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 6.19. DR-13-MC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneyel ^1H NMR spektrumları



Şekil 6.20. DR-13-MC bileşiğinin DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedilmiş deneysel ^{13}C NMR spektrumları

Tablo 6.9. DR-1-AC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri (DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedildi ve referans madde olarak TMS kullanıldı, atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı)

Atom	Deneysel (^{13}C NMR)		6-311++G(d,p)			Atom	Deneysel (^1H NMR)		6-311++G(d,p)		
	CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO		CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO
C(1)	124.7	126.5	127.0	128.1	128.6	H(7)	8.34	8.36	8.52	8.57	8.69
C(2)	122.6	123.0	132.8	132.9	133.0	H(8)	7.96	7.91	8.04	8.08	8.19
C(3)	-	156.8	159.7	161.0	161.4	H(9)	8.34	8.36	8.19	8.24	8.35
C(4)	122.6	123.0	114.2	114.8	115.0	H(19)	-	7.84	8.16	8.17	8.26
C(5)	124.7	126.5	127.1	128.0	128.4	H(21)	-	7.84	7.98	8.01	8.10
C(6)	147.4	147.4	150.0	150.7	151.1	H(23)	6.85	6.94	6.63	6.83	7.01
C(15)	143.7	143.3	148.5	149.0	149.1	H(24)	6.85	6.94	6.90	7.06	7.23
C(16)	124.7	125.5	117.7	117.9	118.0	H(28)	1.28	1.16	1.22	1.28	1.38
C(17)	124.7	125.5	140.3	140.8	140.9	H(29)	1.28	1.16	1.27	1.32	1.44
C(18)	111.7	112.2	111.8	113.6	114.4	H(30)	1.28	1.16	1.10	1.14	1.24
C(20)	111.7	112.2	110.7	112.3	113.1	H(37)	3.75	3.77	3.45	3.60	3.76
C(22)	-	152.1	154.5	156.7	157.5	H(38)	3.75	3.77	3.86	3.93	4.05
C(26)	48.9	48.7	41.6	42.5	42.8	H(39)	4.40	4.34	3.88	3.86	3.93
C(27)	12.3	12.5	9.6	9.7	9.8	H(40)	4.40	4.34	3.82	3.91	4.03
C(31)	45.9	45.5	39.1	39.5	39.7	H(41)	3.56	3.54	3.44	3.51	3.63
C(32)	61.4	62.1	57.2	58.1	58.5	H(42)	3.56	3.54	3.05	3.13	3.27
C(34)	166.0	165.9	169.0	171.0	171.9	H(44)	6.13	6.17	6.76	6.78	6.86
C(36)	131.6	132.5	130.1	130.5	130.8	H(45)	5.88	5.96	5.87	6.06	6.22
C(43)	-	128.5	135.8	137.6	138.1	H(46)	6.40	6.32	6.16	6.27	6.42
						H(47)	7.96	7.91	7.86	7.92	8.03
r.m.s. (CDCl_3)			6.3	6.4	6.5				0.30	0.28	0.30
r.m.s. (DMSO)			6.3	6.3	6.4				0.28	0.26	0.28

Tablo 6.10. DR-1-MC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri (DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedildi ve referans madde olarak TMS kullanıldı, atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı)

Atom	Deneysel (^{13}C NMR)		6-311++G(d,p)			Atom	Deneysel (^1H NMR)		6-311++G(d,p)		
	CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO		CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO
C(1)	126.3	126.6	125.7	128.2	127.3	H(7)	8.33	8.37	8.47	8.61	8.64
C(2)	122.6	123.0	131.8	133.0	132.1	H(8)	7.91	7.94	7.99	8.08	8.14
C(3)	156.7	156.6	158.7	161.0	160.4	H(9)	8.33	8.37	8.08	8.22	8.24
C(4)	122.6	123.0	113.3	114.8	114.1	H(19)	-	7.84	8.14	8.20	8.24
C(5)	126.3	126.6	125.8	128.1	127.0	H(21)	-	7.84	7.93	8.02	8.05
C(6)	147.4	147.3	149.7	150.4	150.7	H(23)	6.82	6.95	6.58	6.84	6.95
C(15)	143.8	143.3	147.5	149.0	148.1	H(24)	6.82	6.95	6.85	7.09	7.18
C(16)	124.7	125.5	117.0	118.1	117.2	H(28)	1.27	1.16	1.16	1.27	1.31
C(17)	124.7	125.5	139.2	140.7	139.8	H(29)	1.27	1.16	1.23	1.34	1.40
C(18)	111.5	112.2	110.8	113.7	113.3	H(30)	1.27	1.16	1.05	1.15	1.19
C(20)	111.5	112.2	109.7	112.4	112.0	H(37)	3.74	3.79	3.42	3.63	3.74
C(22)	151.3	152.1	153.7	156.8	156.7	H(38)	3.74	3.79	3.77	3.92	3.96
C(26)	48.8	48.5	41.1	42.5	42.3	H(39)	4.38	4.33	3.79	3.81	3.83
C(27)	12.3	12.4	9.1	9.7	9.4	H(40)	4.38	4.33	3.67	3.83	3.87
C(31)	45.7	45.3	38.4	39.2	38.9	H(41)	3.55	3.56	3.38	3.50	3.58
C(32)	61.7	62.6	56.8	58.4	58.0	H(42)	3.55	3.56	2.98	3.14	3.20
C(34)	167.3	167.0	168.1	172.4	171.0	H(44)	1.94	1.86	1.93	2.02	2.06
C(36)	135.9	136.1	141.0	143.2	142.9	H(45)	1.94	1.86	1.84	1.94	1.99
C(43)	18.3	18.5	16.2	16.7	16.4	H(46)	1.94	1.86	1.61	1.79	1.85
C(47)	-	-	129.4	131.6	129.9	H(48)	6.11	6.02	6.36	6.42	6.38
						H(49)	5.60	5.68	5.57	5.81	5.85
						H(50)	7.91	7.94	7.77	7.90	7.94
r.m.s. (CDCl_3)			5.9	6.3	6.1				0.30	0.25	0.25
r.m.s. (DMSO)			5.8	6.2	6.0				0.30	0.24	0.24

Tablo 6.11. DR-13-AC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri (DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedildi ve referans madde olarak TMS kullanıldı, atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı)

Atom	Deneysel (^{13}C NMR)		6-311++G(d,p)			Atom	Deneysel (^1H NMR)		6-311++G(d,p)		
	CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO		CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO
C(1)	126.0	126.2	129.5	130.2	130.5	H(7)	8.40	8.39	8.57	8.59	8.69
C(2)	122.6	123.8	147.4	146.1	145.5	H(8)	7.96	7.82	7.97	8.04	8.16
C(3)	153.1	152.6	155.2	156.4	156.9	H(9)	8.16	8.21	7.98	8.07	8.20
C(4)	122.6	123.8	115.9	116.8	117.2	H(19)	7.78	7.74	8.30	8.28	8.34
C(5)	126.9	127.1	124.6	126.0	126.6	H(21)	7.78	7.74	7.99	8.03	8.13
C(6)	147.2	147.2	149.0	149.6	150.0	H(23)	6.83	6.93	6.68	6.87	7.05
C(15)	144.5	143.9	149.5	150.1	150.3	H(24)	6.83	6.93	6.91	7.08	7.26
C(16)	118.0	118.4	119.4	119.4	119.3	H(28)	1.28	1.16	1.23	1.29	1.38
C(17)	127.9	128.5	140.6	141.2	141.4	H(29)	1.28	1.16	1.27	1.32	1.44
C(18)	111.6	112.3	112.3	114.2	115.0	H(30)	1.28	1.16	1.11	1.15	1.25
C(20)	111.6	112.3	110.8	112.6	113.5	H(37)	3.76	3.78	3.47	3.62	3.78
C(22)	151.7	152.6	155.0	157.3	158.2	H(38)	3.76	3.78	3.78	3.85	3.97
C(26)	48.9	48.7	41.9	42.8	43.2	H(39)	4.40	4.34	3.87	3.85	3.92
C(27)	12.3	12.5	9.5	9.6	9.7	H(40)	4.40	4.34	3.73	3.82	3.95
C(31)	45.8	45.6	38.9	39.2	39.4	H(41)	3.57	3.55	3.44	3.52	3.64
C(32)	61.4	62.1	57.7	58.5	58.9	H(42)	3.57	3.55	3.07	3.16	3.29
C(34)	166.0	165.9	169.1	171.1	172.0	H(44)	6.14	6.16	6.78	6.80	6.88
C(36)	131.6	132.5	130.0	130.4	130.8	H(45)	5.89	5.96	5.89	6.08	6.23
C(43)	134.0	132.9	136.1	137.8	138.3	H(47)	6.44	6.32	6.13	6.25	6.39
r.m.s. (CDCl_3)			7.3	7.3	7.3				0.33	0.31	0.33
r.m.s. (DMSO)			7.2	7.1	7.1				0.32	0.30	0.33

Tablo 6.12. DR-13-MC molekülünün deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C NMR izotropik kimyasal kayma değerleri (DMSO-d_6 ve CDCl_3 çözücülerinde kaydedildi ve referans madde olarak TMS kullanıldı, atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı)

Atom	Deneysel (^{13}C NMR)		6-311++G(d,p)			Atom	Deneysel (^1H NMR)		6-311++G(d,p)		
	CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO		CDCl_3	DMSO	Gaz	CDCl_3	DMSO
C(1)	126.3	126.7	129.2	129.2	129.6	H(7)	8.38	8.42	8.53	8.49	8.59
C(2)	122.6	124.0	147.3	145.6	145.1	H(8)	7.94	7.81	7.98	7.95	8.07
C(3)	153.1	152.7	155.2	155.3	155.8	H(9)	8.14	8.23	8.00	8.02	8.15
C(4)	112.6	124.0	115.7	115.9	116.3	H(19)	7.77	7.81	8.34	8.22	8.28
C(5)	126.0	126.2	124.2	125.0	125.7	H(21)	7.77	7.81	7.98	7.98	8.08
C(6)	147.2	147.2	148.4	149.3	149.6	H(23)	6.84	6.97	6.70	6.85	7.02
C(15)	144.5	144.0	149.4	149.0	149.2	H(24)	6.84	6.97	6.89	7.04	7.21
C(16)	118.0	118.5	119.3	118.6	118.5	H(28)	1.27	1.17	1.25	1.24	1.33
C(17)	126.9	127.1	140.3	140.6	140.7	H(29)	1.27	1.17	1.25	1.26	1.39
C(18)	111.7	112.4	111.8	113.3	114.1	H(30)	1.27	1.17	1.13	1.08	1.18
C(20)	111.7	112.4	110.4	111.8	112.6	H(38)	3.75	3.80	3.49	3.57	3.73
C(22)	151.6	152.7	154.9	156.5	157.4	H(39)	3.75	3.80	3.71	3.78	3.91
C(26)	48.9	48.6	41.7	42.1	42.5	H(40)	4.38	4.33	3.79	3.67	3.74
C(27)	12.3	12.5	9.4	9.4	9.5	H(41)	4.38	4.33	3.64	3.71	3.84
C(31)	45.8	45.4	38.5	38.5	38.7	H(42)	3.57	3.57	3.42	3.49	3.61
C(32)	61.6	62.5	57.6	57.9	58.3	H(43)	3.57	3.57	3.07	3.09	3.22
C(34)	167.3	167.0	169.7	170.3	171.2	H(45)	1.94	1.85	1.99	1.97	2.08
C(36)	135.9	136.1	141.0	142.0	142.7	H(46)	1.94	1.85	1.91	1.90	2.01
C(44)	18.3	18.5	16.3	16.3	16.4	H(47)	1.94	1.85	1.72	1.77	1.90
C(48)	134.0	132.8	131.1	130.9	130.9	H(49)	6.11	6.01	6.49	6.37	6.43
						H(50)	5.60	5.68	5.61	5.71	5.84
r.m.s. (CDCl_3)			7.3	7.1	7.2				0.30	0.28	0.29
r.m.s. (DMSO)			7.3	7.1	7.1				0.30	0.27	0.27

Tait ve arkadaşları (Tait vd. 2003a) azobenzen için Şekil 6.21(a)'ya göre 2/6 pozisyonlarında yer alan protonları trans formundaki azobenzen, metil sarı, dispers turuncu 3 ve DR1 molekülleri için benzen çözücüsü içerisinde sırasıyla 8.02, 8.17, 7.64 ve 7.74 ppm olarak kaydetmişlerdir. Metil sarı, dispers turuncu 3 ve DR1 moleküllerinin siklohegzan çözücüsü içerisinde kaydedilen ^1H NMR spektrumlarında ise bahsedilen protonlar için sırasıyla 7.81, 7.87 ve 7.87 ppm'de birer sinyal elde edilmiştir (Tait vd. 2003b). Benzer şekilde pDR1A molekülünün kloroform çözücüsünde kaydedilen spektrumda gözlenen 7.91 ppm'deki sinyal 2/6 pozisyonundaki protonlardan dolayı işaretlenmiştir (Natansohn vd. 1992). Bu çalışmada DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri için kloroform çözücü içerisinde sırasıyla 7.96 ve 7.91 ppm'de gözlenen sinyaller 2/6 pozisyonundaki protonlardan dolayı işaretlendi. Söz konusu sinyaller $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü için sırasıyla 7.91 ve 7.94 ppm'de gözlemlendi. DR-13-AC ve DR-13-MC moleküllerinde ise kloroform çözücüsünde kaydedilen 7.96 ve 7.94 ppm değerindeki sinyaller ile $\text{DMSO-}d_6$ 'da kaydedilen 7.82 ve 7.81 ppm değerindeki sinyaller 2 pozisyonundaki protonun rezonans değeri olarak işaretlendi.

DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için sırasıyla kloroform/ $\text{DMSO-}d_6$ çözücülerinde kaydedilen 6.85/6.94, 6.82/6.95, 6.83/6.93 ve 6.84/6.97 ppm değerindeki sinyaller 9/11 pozisyonlarındaki protonlara ait rezonans frekansları olarak işaretlendi. 8/12 pozisyonlarındaki protonlara ait NMR sinyalleri ise $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü için yukarıda belirtilen sıraya göre her bir bileşik için 7.84, 7.84, 7.74 ve 7.81 ppm olarak kaydedildi. Kloroform çözücüsünde kaydedilen spektrumlara bakıldığında DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri için belirtilen sinyale karşılık gelen bir pik elde edilemediği görülmektedir. Bu pikin, muhtemelen 7.96 ve 7.91 ppm'de gözlenen ve 2/6 pozisyonlarındaki protonlardan kaynaklanan sinyal ile üst üste bindiği tahmin edilmektedir. DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için ise 7.78 ve 7.77 ppm'de $\text{DMSO-}d_6$ çözücüsü için kaydedilenler ile uyumlu bir şekilde birer sinyal gözlenmiştir.

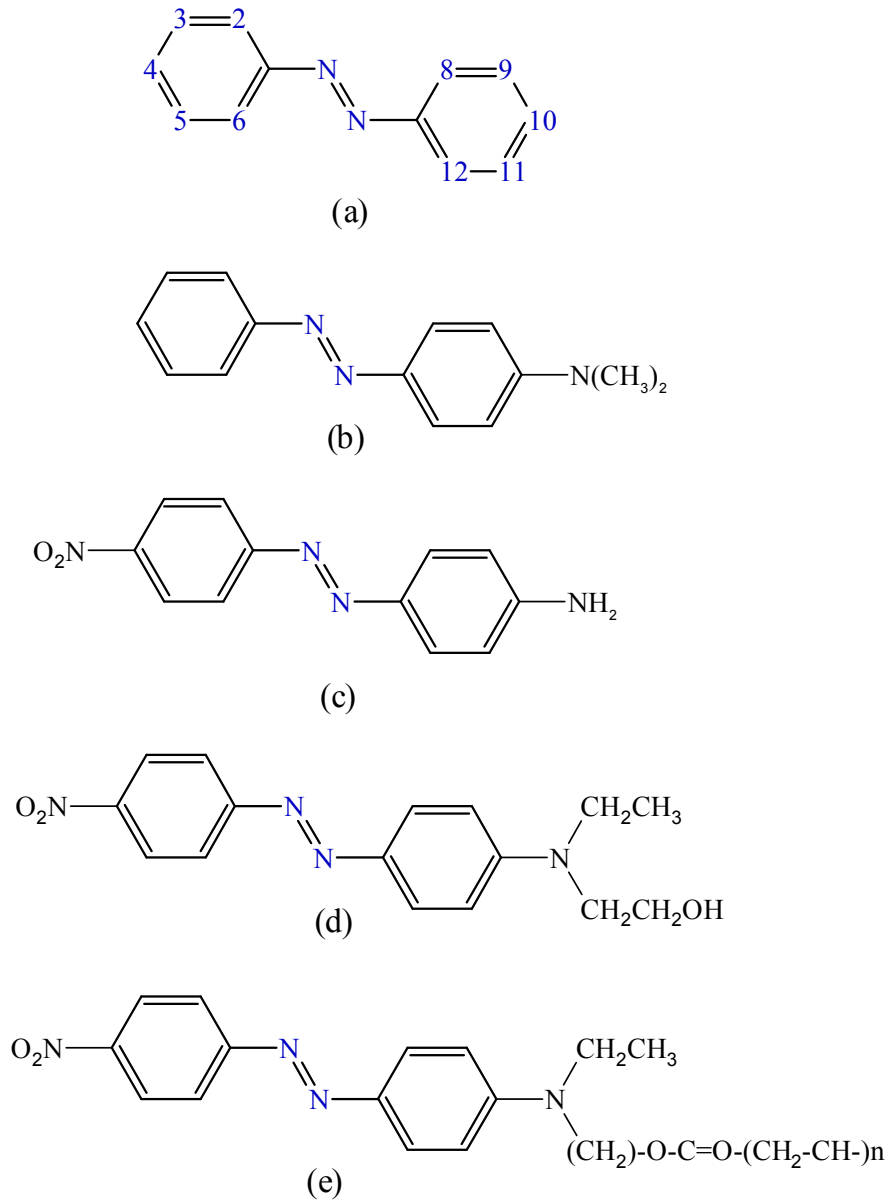
Tait ve arkadaşları tarafından azobenzen için gerçekleştirilen çalışmalarda (Tait vd. 2003a; 2003b) her bir halkaya bağlı protonlar için üç rezonans setinin elde edilmesi (üçüncüsü 4 pozisyonundaki proton için elde edilmiştir) ve fenil halkalarının

kimyasal ve manyetik özelliklerinin eşdeğer olması, genel olarak kabul edildiği gibi (Griffiths, 1972; Rabek, 1990) azobenzenin termal dengede trans izomerine sahip olduğunu göstermektedir. 457 nm’lik bir lazer ışını kullanılarak numunenin 8, 12 ve 120 dakikalık lazer ışınlamına maruz kalmasıyla kaydedilen NMR spektrumlarından azobenzenin cis izomeri için rezonans frekanslarının yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. Yukarıda trans izomeri için elde edildiği belirtilen 8.02 ve 7.17 ppm’deki frekanslar cis izomeri için sırasıyla 6.68 ve 6.81 ppm olarak kaydedildiği belirtilmiştir (Tait vd. 2003a). Bu çalışmada incelenen bileşikler için benzer sonuçların elde edilmesi, geometrik konformasyon optimizasyonundan elde edildiği gibi bu moleküllerin temel seviyede trans formunda bulunduklarını desteklemektedir.

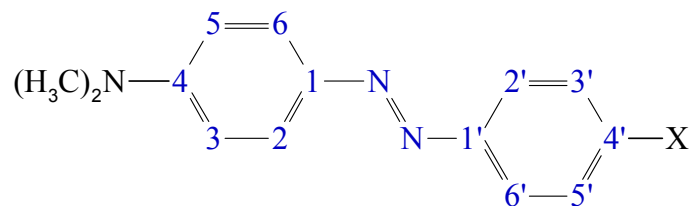
Aromatik halkalara bağlı protonlar için deneysel ve teorik değerler karşılaştırıldığında hesaplanan kimyasal kayma değerlerinin genel olarak deneysel verilerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu, kullanılan program ve metottaki bazı yetersizliklerden veya deneysel verilerde çözücü etkisinden veya her ikisinden birden kaynaklanıyor olabilir. Burada gerçekleştirilen çalışmada deneysel ve teorik ^1H NMR kimyasal kayma değerleri arasında lineer bir bağıntı olduğu görülmektedir ve bu bağıntı genel olarak $\delta_{\text{hes}} = a + b\delta_{\text{den}}$ şeklinde tanımlanmaktadır. İncelenen her bir molekül için bu bağıntı kloroform ve DMSO- d_6 çözücüler için Tablo 6.15’te verildi.

Aromatik karbonların rezonansları genel olarak 100-150 ppm arasındaki bölgede gerçekleşir. Ancak ^1H NMR’da olduğu gibi aromatlarda ^{13}C atomlarının rezonanslarını aromatik halkaya bağlı süstitüenler belirler. Dolayısıyla aromatik halkaya birden fazla elektron çekici veya elektron verici grubun bağlanmasıyla kimyasal kayma değerleri belirtilen bölgenin dışında, 90-180 ppm arasında kaydedilir. Örneğin benzen molekülünde karbon atomları 128.5 ppm’de rezonans olurken süstitüte benzenlerde bağlı grup veya grupların elektron alma ve/veya verme özelliklerine ve pozisyonlarına göre karbon atomlarının rezonansları aşağı veya yukarı bölgeye kayar. Nitrobenzen’de nitro grubu $-M$ etkisi ile (mezomerik etki) aromatik halkada elektron yoğunluğunu azaltır. Mezomerik etkinin yanı sıra gözlenen elektrik alan etkisi, süstitüentlerin oluşturduğu elektrik alanın π -elektron sistemini kutuplandırmasıyla oluşur ve bu etki bağ üzerinde olmayıp tamamen uzay

üzerindedir. Dolayısıyla nitrobenzen molekülünde nitro grubu elektron çekici bir grup olmasına rağmen orto pozisyonundaki karbon atomunun rezonansını yukarı alana kaydırır. Klor ise bağlı bulunduğu karbon atomu haricinde (yaklaşık 6.4 ppm) çok ciddi bir etki göstermez (Balcı, 2004). Aromatik halkaya bağlı grupların etkileri ^1H NMR’da olduğu gibi toplamsaldır. Bu çalışmada incelenen tüm bileşikler için aromatik halkaya bağlı karbon atomlarının rezonansları her iki çözücü için yaklaşık 110-160 ppm arasında kaydedildi. Nitro grubun bağlı olduğu karbon atomunun (C6) kimyasal kayma değeri tüm bileşikler için 147.2-147.4 ppm arasında kaydedildi. Buradan açıkça görülmektedir ki söz konusu karbon atomu etrafındaki elektron yoğunluğunun azalmasıyla rezonans frekansı aşağı alana kaymıştır. Koleva ve arkadaşlarının (Koleva vd. 1997) nitroazobenzen için kaydettikleri 147.4 ppm değerindeki sinyal bizim elde ettiğimiz ile çakışmaktadır. Nitrobenzen için ise beklenen değer 149.1 ppm’dir (Balcı, 2004). Azo gruba bağlı C3 atomunun ise toplamsal etki göz önünde bulundurulduğunda daha aşağı bölgede rezonans olması beklenir ki DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri için bu değer DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde 156.8 ve 156.6 ppm’de kaydedildi. DR-13-AC ve DR-13-MC bileşiklerinde ise C3 karbon atomunun yaklaşık 153.0 ppm’de rezonans olduğu görülmektedir. DR-1-AC için kloroform çözücüsünde kaydedilen spektrumlarda bahsedilen pikin elde edilemediği de vurgulanmalıdır. DR-1-MC için ise 156.7 ppm’de gözlenen sinyal DMSO- d_6 çözücüsü için kaydedileni desteklemektedir. İkinci fenil halkasında azo grubuna bağlı bulunan C15 atomu için tüm bileşiklere ait spektrumlarda 144 ppm civarlarında bir sinyal kaydedildi. Benzer şekilde C22 atomu için DR-1-AC bileşiğinin kloroform çözücüsünde kaydedilen spektrumunda beklenen pik gözlenemedi. DMSO- d_6 çözücüsünde bu pik 152.1 ppm’de kaydedilirken DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC bileşiklerinde kloroform/DMSO- d_6 çözücülerini için sırasıyla 151.3/152.1, 151.7/152.6 ve 151.6/152.7 ppm’de kaydedilen pikler C22 atomunun rezonansından dolayı işaretlendi. Nitroazobenzen için sırasıyla C3 ve C22 atomlarının dolayı gözlenen sinyaller 156.8 ve 153.3 ppm şeklindedir (Koleva vd. 1997). C1/C5 ve C2/C4 eşdeğer karbonları ise benzen ile karşılaştırıldığında rezonans frekansları yukarı alana kaymış olarak yaklaşık 123 ve 126 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 6.21. Azobenzen (a), Metil sarı (b), Dispers turuncu 3 (c), Dispers kırmızı 1(d) ve Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene (pDR1A) (e)'nin geometrik yapıları ve hidrojen atomlarının numaralandırılmaları (Azobenzen için belirtilen atom numaralandırılmaları tüm moleküller için kullanıldı)



Şekil 6.22. *p*-N,N-dimetilaminoazobenzen serisinin genel formülleri ve karbon atomlarının numaralandırılması (Koleva vd. 1997)

Tablo 6.13. Azobenzen, metil sarı (methyl yellow), dispers turuncu 3 (disperse orange 3), dispers kırmızı 1 (disperse red 1) ve Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitrozobenzen (pDR1A) bileşiklerinin *trans* ve *cis* izomerlerinin ^1H NMR kimyasal kaymalarının d_6 -benzen ve siklohegzan çözücülerinde işaretlenmesi

Pozisyon	Azobenzen ^a		Metil sarı ^a		Dispers turuncu 3 ^a		Dispers kırmızı 1 ^a		Metil sarı ^b		Dispers turuncu 3 ^b		Dispers kırmızı 1 ^b		<i>pDR1A</i> ^c
	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	
2/6	8.02	6.68	8.17	6.89	7.64	6.35	7.74	6.47	7.81	6.72	7.87	6.80	7.87	6.82	7.91
3/5	7.17	6.81	7.24	6.98	7.89	7.62	7.94	7.71	7.31	7.13	8.24	8.07	8.22	8.10	8.33
4	7.09	6.7	7.1	6.82	—	—	—	—	7.54	7.27	—	—	—	—	—
8/12	8.02	6.68	8.23	6.15	7.96	6.77	8.13	6.99	7.83	6.83	7.81	6.75	7.85	6.90	7.91
9/11	7.17	6.81	6.46	6.1	6.12	5.82	6.44	6.09	6.66	7.37	6.58	6.31	6.71	6.44	6.82
10	7.09	6.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(CH ₃) ₂	—	—	2.35	2.23	—	—	—	—	3.00	2.86	—	—	—	—	—
NH ₂	—	—	—	—	2.94	2.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ CH ₃	—	—	—	—	—	—	0.75	0.66	—	—	—	—	1.22	1.12	1.30
CH ₂ CH ₃	—	—	—	—	—	—	3.17	3.08	—	—	—	—	3.78	3.67	3.56
CH ₂ CH ₂ OH	—	—	—	—	—	—	2.89	2.78	—	—	—	—	3.53	3.38	—
-NCH ₂ -	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.75
-CH ₂ O-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.40
-CH=CH ₂ -	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.15

^a d_6 -benzen çözücüsünde (Tait vd. 2003a), ^b siklohegzan (C_6D_{12}) çözücüsünde (Tait vd. 2003b), ^c CDCl_3 çözücüsünde (Natansohn vd. 1992)

Tablo 6.14. *p*-N,N-dimetilaminoazobenzen serisi için kloroform çözücüsü içerisinde deneysel olarak elde edilen ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ve işaretlenmesi (Koleva vd. 1997)

X	$\delta(\text{C}_4')$	$\delta(\text{C}_{3',5'})$	$\delta(\text{C}_{2',6'})$	$\delta(\text{C}_{1'})$	$\delta(\text{C}_1)$	$\delta(\text{C}_{2,6})$	$\delta(\text{C}_{3,5})$	$\delta(\text{C}_4)$	$\delta(\text{CH}_3)$
CH ₃	136.92	129.55	122.23	150.24	139.62	124.78	111.61	150.26	40.25
OCH ₃	160.86	114.11	123.75	143.57	136.26	124.78	111.83	152.07	40.47
Br	142.27	132.96	124.56	154.20	142.27	125.36	112.31	152.89	40.26
OH	159.18	115.84	124.18	143.90	138.10	124.56	111.88	152.36	40.31
NO ₂	147.40	126.02	122.55	156.80	143.70	124.62	111.44	153.30	40.25

Tablo 6.15. İncelenen bileşikler için deneysel ve teorik olarak elde edilen ^1H NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki

Deneysel	<u>Kloroform</u>		
Teorik	<u>Gaz</u>	<u>Kloroform</u>	<u>DMSO</u>
DR-1-AC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.030\delta_{\text{den}}-0.264$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.034\delta_{\text{den}}-0.202$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.037\delta_{\text{den}}-0.090$
DR-1-MC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.023\delta_{\text{den}}-0.267$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.029\delta_{\text{den}}-0.155$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.028\delta_{\text{den}}-0.100$
DR-13-AC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.051\delta_{\text{den}}-0.338$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.053\delta_{\text{den}}-0.267$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.054\delta_{\text{den}}-0.153$
DR-13-MC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.042\delta_{\text{den}}-0.274$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.042\delta_{\text{den}}-0.258$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.042\delta_{\text{den}}-0.140$
Deneysel	<u>DMSO</u>		
Teorik	<u>Gaz</u>	<u>Kloroform</u>	<u>DMSO</u>
DR-1-AC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.06\delta_{\text{den}}-0.198$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.027\delta_{\text{den}}-0.127$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.021\delta_{\text{den}}+0.011$
DR-1-MC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.015\delta_{\text{den}}-0.196$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.017\delta_{\text{den}}-0.074$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.021\delta_{\text{den}}+0.011$
DR-13-AC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.037\delta_{\text{den}}-0.239$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.039\delta_{\text{den}}-0.171$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.041\delta_{\text{den}}+0.058$
DR-13-MC	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.022\delta_{\text{den}}-0.164$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.022\delta_{\text{den}}-0.151$	$\delta_{\text{hes}}(\text{ppm})=1.022\delta_{\text{den}}+0.034$

Nitrozobenzen için C16/C17 atomlarının eşdeğer olarak 124.62 ppm’de bir sinyal verdikleri kaydedilmiştir (Koleva vd. 1997). Ancak bu çalışmada gerçekleştirdiğimiz kuantum kimyasal hesaplamalar DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri için C16’nın yaklaşık 118 ppm ve C17’nin ise yaklaşık 140 ppm’de birer sinyal vermeleri gerektiğini söylemektedir. Bu bileşikler için bahsedilen değerlerde deneysel sinyallerin elde edilememesinden dolayı ve literatürde yer alan çalışmalara bakılarak her iki karbon atomunun 124.7 ppm’de rezonans olabilecekleri tahmin edildi. DR-13-AC ve DR-13-MC için ise her iki çözücüde de 118 ppm civarlarında kaydedilen deneysel pik teorik olarak hesaplanan ile gayet iyi bir uyum göstermektedir ve bu sinyalin C16’dan dolayı gözlemlendiği düşünülmektedir. C17 için ise 128 ppm civarlarında gözlenen değer bu atomun rezonans frekansına karşılık gelebileceği sanılmaktadır. Yine de bu işaretlemelerin tam bir kesinlikle gerçekleştirilemeyeceğinin bildirilmesi gerekir. C18 ve C20 atomları için ise diğer aromatik halka karbon atomlarıyla karşılaştırılınca yüksek bölgede (yaklaşık 112 ppm civarlarında) kaydedilen deneysel sinyalleri işaretlemede şüpheye yer bırakmaktadır. Ayrıca bu değer hem literatürde verilen (111.44 ppm) (Koleva vd. 1997) değer ile hem de hesaplanan değer ile (112 ppm civarı) iyi bir uyum göstermektedir. Şekil 6.22’de geometrik yapıları verilen *p*-N,N-dimetilaminoazobenzen serisi için kaydedilen ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri ve işaretlemeleri bu çalışmada incelenen bileşiklerin aromatik halka karbonlarıyla karşılaştırılmak amacıyla Tablo 6.14’te verildi.

Tüm bileşikler ve her iki çözücü için yaklaşık 166 ppm'de kaydedilen deneysel pikin, 150-220 ppm gibi özel bir bölgede rezonans olmalarından dolayı (Stothers ve Lauterbur, 1972) karbonil grubuna ait olduğu kesinlikle söylenebilir. Karbonil (C=O) grubundan kaynaklanan piklerinin hem bahsedildiği gibi özel bir bölgede gözlenmeleri, hem de pik şiddetlerinin küçük olması kaydedilen spektrumlarda ayırt edilmelerini oldukça kolaylaştırmaktadır. Metil grupları aynı şekilde çok düşük alanda sinyal vermelerinden dolayı spektrumda belirlenmeleri oldukça kolaydır. Bu çalışmada etilen grubuna (CH₂CH₃) ait metil karbonu (C27) tüm bileşikler için kloroform çözücüsünde 12.3 ve DMSO-d₆'da 12.5 ppm'de kaydedildi. Metakrilat bileşiklerindeki ikinci metil grubu karbon atomu ise (C43 veya C44) 6 ppm'lik bir kayma ile kloroformda 18.3 ve DMSO-d₆'da 18.5 ppm olarak gözlemlendi. Etilen grubuna ait CH₂ grubu 48 ppm civarlarında rezonans olurken, sırasıyla azot ve oksijen atomlarına bağlı CH₂ grupları yaklaşık 45 ve 61 ppm'de birer NMR sinyali verdiler. C36 atomu için gerçekleştirilen işaretlemelerde DR-1-AC bileşiğinde kloroformda gözlenen 131.6 ve DMSO-d₆'da gözlenen 132.5 ppm değerlerindeki pikler değerlendirildi. DR-13-AC için de her iki çözücüde kaydedilen sinyaller DR-1-AC için elde edilenlerle çakışmaktadır. DR-1-MC ve DR-13-MC bileşikleride C36 karbonu için aynı değerlerde birer sinyal vermişlerdir ve bu sinyal kloroform/DMSO-d₆ çözücüleride için 135.9/136.1 ppm şeklindedir.

Tablo 6.9-6.12'de kloroform ve DMSO-d₆ çözücüleride içerisinde çözünen bileşiklere ait deneysel ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri ile kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen değerlerin bir karşılaştırılması verildi. Buna göre her bir çözücü için teorik değerlerin deneysel değerlerden sapma miktarları hesaplandı (r.m.s). rms değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül aşağıdaki gibidir.

$$\sigma = \left[\sum_i^N (X_{hesaplanan,i} - X_{deneysel,i})^2 / N \right]^{\frac{1}{2}}$$

Burada *X* proton veya karbona ait kimyasal kayma değeridir. Bu sonuçlara göre proton NMR için ortalama 0.30 ppm'lik bir sapma gözlenirken karbon NMR için bu sapma yaklaşık 7 ppm civarındadır. Bu çalışmada ¹H NMR spektrumlarının 0-9 ppm ve ¹³C NMR spektrumlarının ise 0-170 ppm arasında kaydedildikleri göz önünde

bulundurulursa hata payının yaklaşık %3.5-4.5 civarlarında olduğu görülür ki bu da hesaplamaların deneysel verilerle iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Diğer tüm hesaplamaya dayalı çalışmalarda olduğu gibi burada da izole edilmiş molekülün göz önünde bulundurulduğu unutulmalıdır.

6.4. Moraltı-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumlarının Analizi ve Elektronik Özellikler

Azobenzen türevlerinin elektronik spektrumlarının belirlenmesi, hem 1. Bölümde bahsedildiği gibi teknolojik uygulamalardaki kullanım potansiyelleri, hem de bu bileşiklerin boya olarak kullanılmaları nedeniyle hâlâ büyük bir ilgiye sahiptir. Ancak bu bileşiklerin cis ve trans ikili geometrik yapıları ve $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ (singlet ve triplet) gibi birçok düşük elektronik seviyelerinin bulunması spektroskopik karakterizasyonlarının ve buna bağlı olarak fotokimyasal özelliklerinin aydınlatılmasında bazı güçlükler doğurmaktadır.

Bu çalışmada incelenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları etanol ve metanol çözücülerinde 200-800 nm aralığında kaydedildi. Deneysel olarak kaydedilen soğurma spektrumları Şekil 6.23 ve 6.24'te verildi. Ayrıca, diğer elektronik özelliklerin anlaşılabilmesi için zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teori (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) (Runge ve Gross, 1984; Petersilka vd. 1966; Bauernschmitt ve Ahlrichs, 1996; Jamorski vd. 1996) ve Singles Doubles Configuration Interaction (CIS(D)) (Head-Gordon vd. 1994; Head-Gordon vd. 1995) metotları kullanılarak teorik elektronik soğurma spektrumları gaz fazı, etanol ve metanol çözücülerinde elde edildi ve en düşük altı singlet $\rightarrow$ singlet elektronik geçiş ele alındı. TD-DFT metodu, DFT ve zamandan bağımsız formalizmin avantajlarının bir kombinasyonunu içerir ve bu da uyarılmış seviye özelliklerini doğru bir şekilde belirlenmesine izin verir (Casida, 1995; van Gisbergen vd. 1996; Adamo vd. 1999; Casida, 1998). Üstelik TD-DFT hesaplamaları nispeten orta ve büyük ölçekli moleküller için aynı doğrulukta sonuçlar vermektedir. Ancak daha çok büyük moleküllerde gerçekleşen, yük transferinin gözlenmesi durumunda TD-DFT metodu başarısız sonuçlar verir (Dreuw ve Head-Gordon, 2004). Dolayısıyla TD-

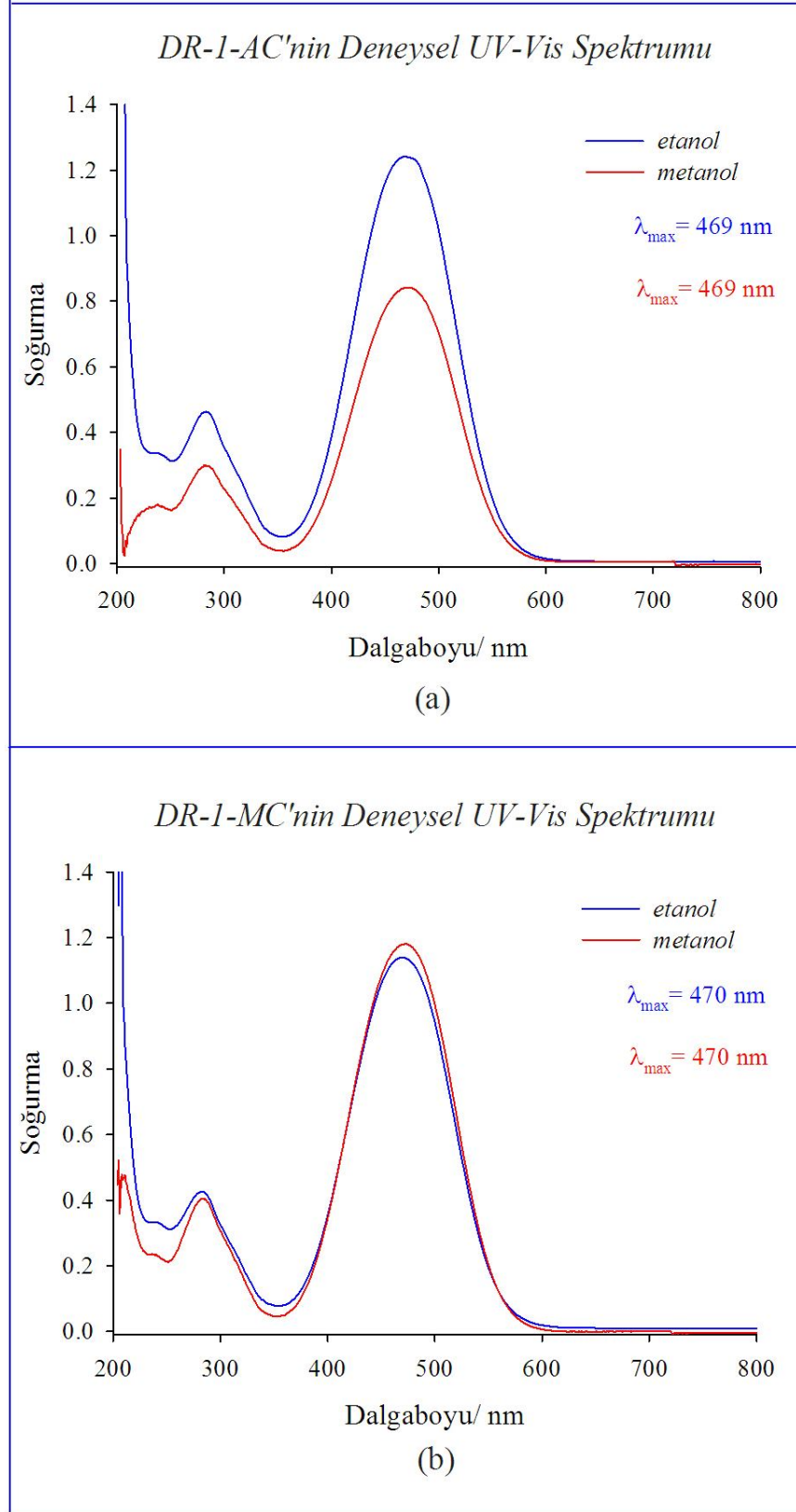
DFT metodu kullanılırken dikkatli olmak gerekir. Bu nedenle uyarılmış seviye hesaplamalarında TD-DFT metodunun yanı sıra CIS(D) metodu da kullanıldı. TD-DFT hesaplamaları B3LYP/6-311++G(d,p) temel setinde gerçekleştirirken, CIS(D) hesaplamaları için 6-31G(d) temel seti kullanıldı. Belirtilen metotlar ile elde edilen teorik soğurma spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.25 ve 6.26’da verildi. Deneysel olarak elde edilen soğurma dalga boyları (λ , nm), uyarılma enerjileri (E, eV) ve soğurma şiddetleri ile her bir uyarılmaya karşılık gelen muhtemel işaretlemeler etanol ve metanol çözücülerini için karşılaştırılarak Tablo 6.16’da verildi. Teorik olarak iki farklı metotla hesaplanan elektronik özellikler –soğurma dalga boyları, uyarılma enerjileri, osilatör şiddetleri- her bir molekül için ayrı olarak Tablo 6.17-6.20’de verildi.

Azobenzen ve türevlerinin UV spektrumları genel olarak yaklaşık 350 nm (3.55 eV) civarında gözlenen bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile karakterize edilirler. Diğer bir geçiş ise daha düşük soğurma şiddeti ve yüksek dalga boyunda (~ 440 nm, 2.82 eV) $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak detekte edilir ve simetriden dolayı yasak bir pikdir. Trans-azobenzen için düşük enerjili bant 450 nm civarında, 320 nm civarında gözlenen izinli banda göre daha düşük şiddetli olarak gözlenir (Rau, 1973; Forber vd. 1985). Moleküler zincirlerde UV’de ışığın soğurulması bağların değişmesine bağlı olarak daha uzun dalga boylarına kayabilir. Dolayısıyla, molekülün uzunluğunun artmasıyla π -elektronlarının yerellikleri daha çok bozulur ve bu etki HOMO-LUMO enerji aralığını daraltır.

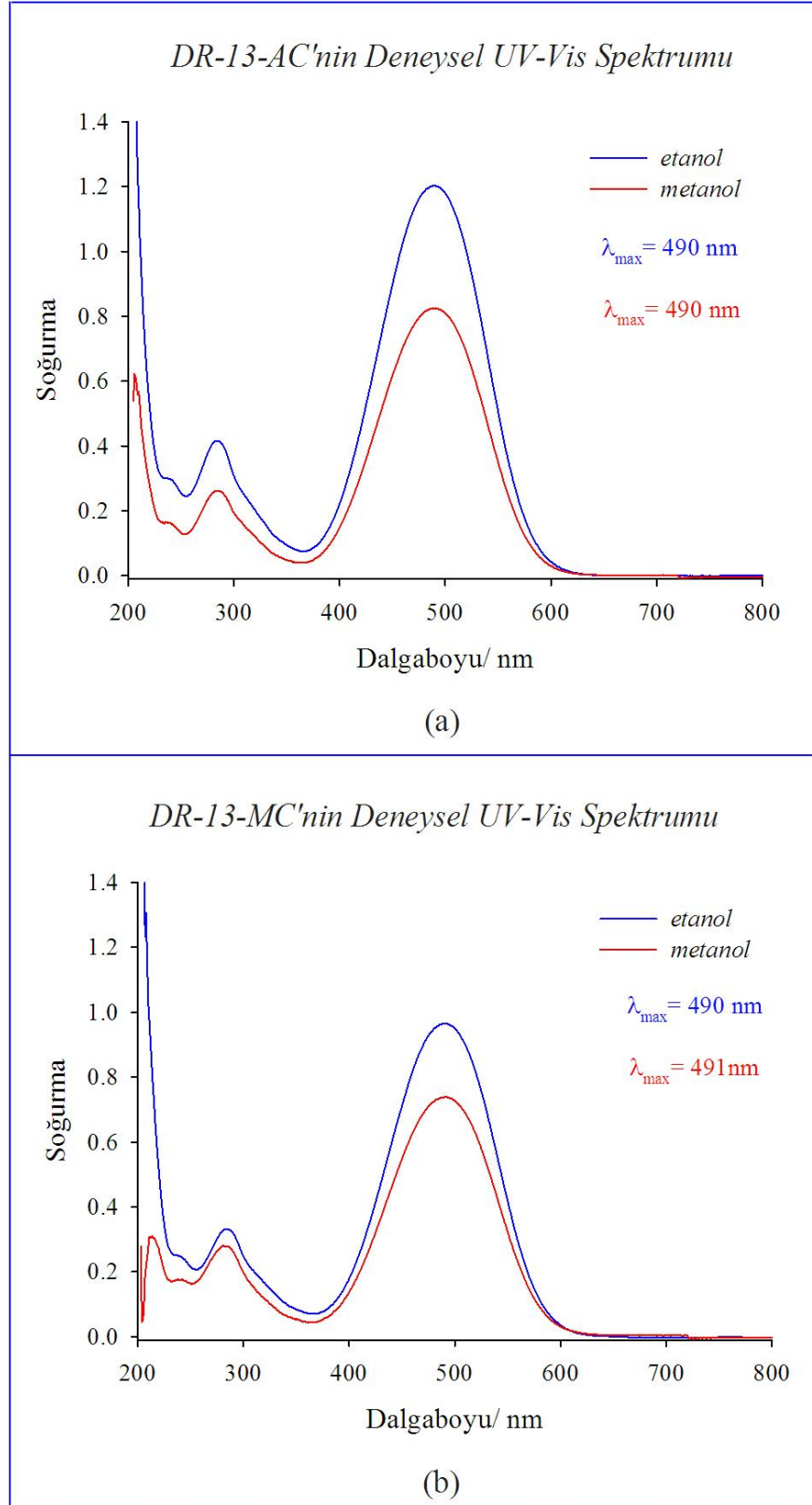
Bu çalışmada etanol ve metanol çözücülerinde kaydedilen UV-Vis spektrumlarında her iki çözücü için de tüm bileşiklerin 284 ve 238 nm civarında birer pik verdikleri görülmektedir. Bu piklerin her ikisi de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlendi. Buna karşılık görünür bölgede DR-1-AC ve DR-1-MC bileşikleri 470 nm civarında bir soğurma gösterirken DR-13-AC ve DR-13-MC bileşikleri için bu pikler yaklaşık 20 nm’lik kırmızıya kayma ile 490 nm civarında gözlemlendi. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlenen bu soğurma bantlarına benzer şekilde dispers kırmızı 1 (DR1) bileşiğinin metanol ve tetrahidrofuran (THF) çözücülerinde sırasıyla 487 ve 490 nm’de bir soğurma piki verdiği gözlenmiştir (Toro vd. 2008; Li vd. 2008). Sırasıyla trans ve cis azobenzen için $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiş enerjisi gaz fazı için 2.82/2.92 eV (Andersson

vd. 1982), etanol çözücüsü içerisinde ise 2.95/2.80 (Jaffe vd. 1958) ve 2.80/2.87 eV olarak kaydedilmiştir (Birnbaum vd. 1953). Aynı çalışmalarda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisi gaz fazı için 4.12/4.68 eV (Andersson vd. 1982), etanol çözücüsü içerisinde ise 3.86/4.40 (Jaffe vd. 1958) ve 3.89/4.42 eV olarak kaydedilmiştir (Birnbaum vd. 1953). Azobenzen molekülünde fenil halkalarına elektron-alıcı ve elektron-verici grupların bağlanmasıyla $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin kırmızıya, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin ise maviye kaydığı görülmektedir.

Teorik olarak hesaplanan soğurma spektrumlarına bakıldığında UV bölgesinde CIS metodunun deneysel ile çok daha iyi bir uyum gösterdiği görülebilir. Örneğin tüm bileşikler için deneysel olarak yaklaşık 284 nm'de kaydedilen soğurma pikine karşılık 308 nm'de (DR-1-MC için 303 nm) bir maksimum soğurma piki hesaplanmıştır. Bu maksimum yaklaşık 1.5 değerindeki osilatör şiddeti ile HOMO $\rightarrow$ LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik uyarılmaya karşılık gelen bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlendi. 238 nm civarında elde edilen deneysel pike ise 225 nm civarında hesaplanan bir pik karşılık gelmektedir. Hesaplanan söz konusu pikler oldukça zayıf osilatör şiddetlerine sahip olup $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak tahmin edildiği görülmektedir. TD-DFT metoduyla karşılaştırıldığında UV bölgesinde uyumlu sonuçlar vermesinden dolayı CIS sonuçları değerlendirilmeye değerlidir. Görünür bölgede 470 ve 490 nm civarlarında kaydedilen deneysel pikler $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlendi ve beklendiği gibi n yörüngeleri (bağ yapmayan elektronlardan kaynaklanan yörüngeler) çiftlenmemiş azot elektronlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 6.27-6.30). Ancak görünür bölgede kaydedilen bu soğurma bantlarının CIS metodu ile hesaplanamadığı görülmektedir. UV bölgesinde, gözlenen değerlerden oldukça uzakta soğurma pikleri tahmin eden TD-DFT metodu ise görünür bölgede gaz fazında gerçekleştirilen hesaplamalarda 463 ve 471 nm'de hesapladığı maksimum piklerle deneysel verilere oldukça uygun sonuçlar vermiştir. Ancak etanol ve metanol çözücülerinde gerçekleştirilen hesaplamalarda bu dalga boylarının düşük enerji bölgesine kaydığı ve hata oranının da arttığı görülmektedir. Deneysel ve teorik çalışmalar arasındaki farkın muhtemelen çözücü etkilerinden kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü hesaplamalara çözücünün dahil edilmesi, molekülün kimyasal çevresini oldukça kompleks kılmakta ve dolayısıyla beklenenden farklı sonuçlar vermektedir.



Şekil 6.23. DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) bileşiklerinin etanol ve metanol çözücülerinde kaydedilen UV-Vis spektrumları



Şekil 6.24. DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) bileşiklerinin etanol ve metanol çözücülerinde kaydedilen UV-Vis spektrumları

Tablo 6.16. İncelenen moleküllerin deneysel olarak etanol ve metanol çözücülerinde kaydedilen soğurma dalga boyları (λ , nm), uyarılma enerjileri (E, eV), soğurma şiddetleri ve elektronik geçiş türlerinin işaretlenmesi

DR-1-AC							DR-13-AC						
İşaretleme	λ (nm)	Etanol		λ (nm)	Metanol		İşaretleme	λ (nm)	Etanol		λ (nm)	Metanol	
		E (eV)	Abs.		E (eV)	Abs.			E (eV)	Abs.		E (eV)	Abs.
$n \rightarrow \pi^*$	469	2.6439	1.240	472	2.6271	0.842	$n \rightarrow \pi^*$	490	2.5306	1.202	490	2.5306	0.825
$\pi \rightarrow \pi^*$	283	4.3816	0.463	283	4.3816	0.299	$\pi \rightarrow \pi^*$	284	4.3662	0.416	284	4.3662	0.262
$\pi \rightarrow \pi^*$	238	5.2101	0.336	238	5.2101	0.180	$\pi \rightarrow \pi^*$	237	5.2321	0.301	237	5.2321	0.166
DR-1-MC							DR-13-MC						
İşaretleme	λ (nm)	Etanol		λ (nm)	Metanol		İşaretleme	λ (nm)	Etanol		λ (nm)	Metanol	
		E (eV)	Abs.		E (eV)	Abs.			E (eV)	Abs.		E (eV)	Abs.
$n \rightarrow \pi^*$	470	2.6383	1.139	470	2.6383	0.714	$n \rightarrow \pi^*$	490	2.5306	0.965	491	2.5255	0.739
$\pi \rightarrow \pi^*$	283	4.3816	0.426	283	4.3816	0.253	$\pi \rightarrow \pi^*$	284	4.3662	0.332	284	4.3662	0.179
$\pi \rightarrow \pi^*$	240	5.1667	0.333	240	5.1667	0.153	$\pi \rightarrow \pi^*$	238	5.2101	0.251	238	5.2101	0.177

Tablo 6.17. DR-1-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS(D)/6-31G(d) metodlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerleri

TD-DFT/ 6-311++G(d,p)									CIS(D)/ 6-31G(d)				
λ (nm)	Gaz E (eV)	f (a.u.)	λ (nm)	Etanol E (eV)	f (a.u.)	λ (nm)	Metanol E (eV)	f (a.u.)	λ (nm)	CIS E (eV)	f (a.u.)	CIS(D) Düzeltme λ (nm)	E (eV)
505.46 (96 $\rightarrow$ 98)	2.4529	0.0008	540.80 (97 $\rightarrow$ 98)	2.2926	0.9728	540.36 (97 $\rightarrow$ 98)	2.2945	0.9625	364	3.4058	0.0007	396 (92 $\rightarrow$ 98)	3.1281
463.02 (97 $\rightarrow$ 98)	2.6777	0.9489	509.26 (96 $\rightarrow$ 98)	2.4346	0.0009	509.15 (96 $\rightarrow$ 98)	2.4351	0.0009	308	4.0295	1.5470	349 (97 $\rightarrow$ 98)	3.5540
354.05 (97 $\rightarrow$ 100)	3.5019	0.0038	382.32 (97 $\rightarrow$ 99)	3.2429	0.3377	382.46 (97 $\rightarrow$ 99)	3.2417	0.3425	247	5.0150	0.0000	321 (87 $\rightarrow$ 98)	3.8575
346.48 (97 $\rightarrow$ 99)	3.5784	0.2173	349.84 (97 $\rightarrow$ 100)	3.5440	0.0013	349.77 (97 $\rightarrow$ 100)	3.5447	0.0013	234	5.3063	0.0001	272 (86 $\rightarrow$ 99)	4.5532
343.99 (92 $\rightarrow$ 98)	3.6043	0.0000	347.92 (97 $\rightarrow$ 99)	3.5636	0.0002	348.10 (97 $\rightarrow$ 99)	3.5617	0.0002	225	5.5050	0.0196	271 (94 $\rightarrow$ 98)	4.5810
327.26 (96 $\rightarrow$ 99)	3.7885	0.0003	341.92 (95 $\rightarrow$ 98)	3.6261	0.0264	342.23 (95 $\rightarrow$ 98)	3.6228	0.0264	223	5.5477	0.0226	275 (97 $\rightarrow$ 102)	4.5057

97 no'lu orbital, en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) göstermektedir, CIS hesaplamalarının sonuçları gaz fazı içindir

Tablo 6.18. DR-1-MC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerleri

TD-DFT/ 6-311++G(d,p)									CIS(D)/ 6-31G(d)				
<u>λ</u> (nm)	<u>Gaz</u> E (eV)	<i>f</i> (a.u.)	<u>λ</u> (nm)	<u>Etanol</u> E (eV)	<i>f</i> (a.u.)	<u>λ</u> (nm)	<u>Metanol</u> E (eV)	<i>f</i> (a.u.)	<u>λ</u> (nm)	<u>CIS</u> E (eV)	<i>f</i> (a.u.)	<u>CIS(D) Düzeltme</u> <u>λ</u> (nm)	E (eV)
512.55 (100→102)	2.4190	0.0026	542.39 (101→102)	2.2859	0.9622	541.98 (101→102)	2.2876	0.9511	365.54	3.3918	0.0014	397.34 (96→102)	3.1204
463.15 (101→102)	2.6770	0.9438	516.31 (100→102)	2.4013	0.0052	516.21 (100→102)	2.4018	0.0051	302.51	4.0986	1.5533	343.51 (101→102)	3.6093
346.38 (95→102)	3.5794	0.0924	382.08 (101→103)	3.2450	0.3558	382.20 (101→103)	3.2439	0.3605	249.67	4.9659	0.0000	325.76 (91→103)	3.8060
346.27 (101→103)	3.5806	0.1419	351.94 (100→103)	3.5228	0.0009	352.12 (100→103)	3.5210	0.0009	234.03	5.2978	0.0001	273.20 (90→103)	4.5382
335.39 (101→104)	3.6967	0.0009	342.82 (99→102)	3.6166	0.0246	343.15 (99→102)	3.6131	0.0246	224.61	5.5201	0.0173	269.09 (98→102)	4.6076
331.01 (100→103)	3.7456	0.0015	335.67 (101→104)	3.6937	0.0019	335.66 (101→104)	3.6938	0.0018	223.25	5.5536	0.0250	274.60 (101→106)	4.5151

101 no'lu orbital, en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) göstermektedir, CIS hesaplamalarının sonuçları gaz fazı içindir

Tablo 6.19. DR-13-AC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerleri

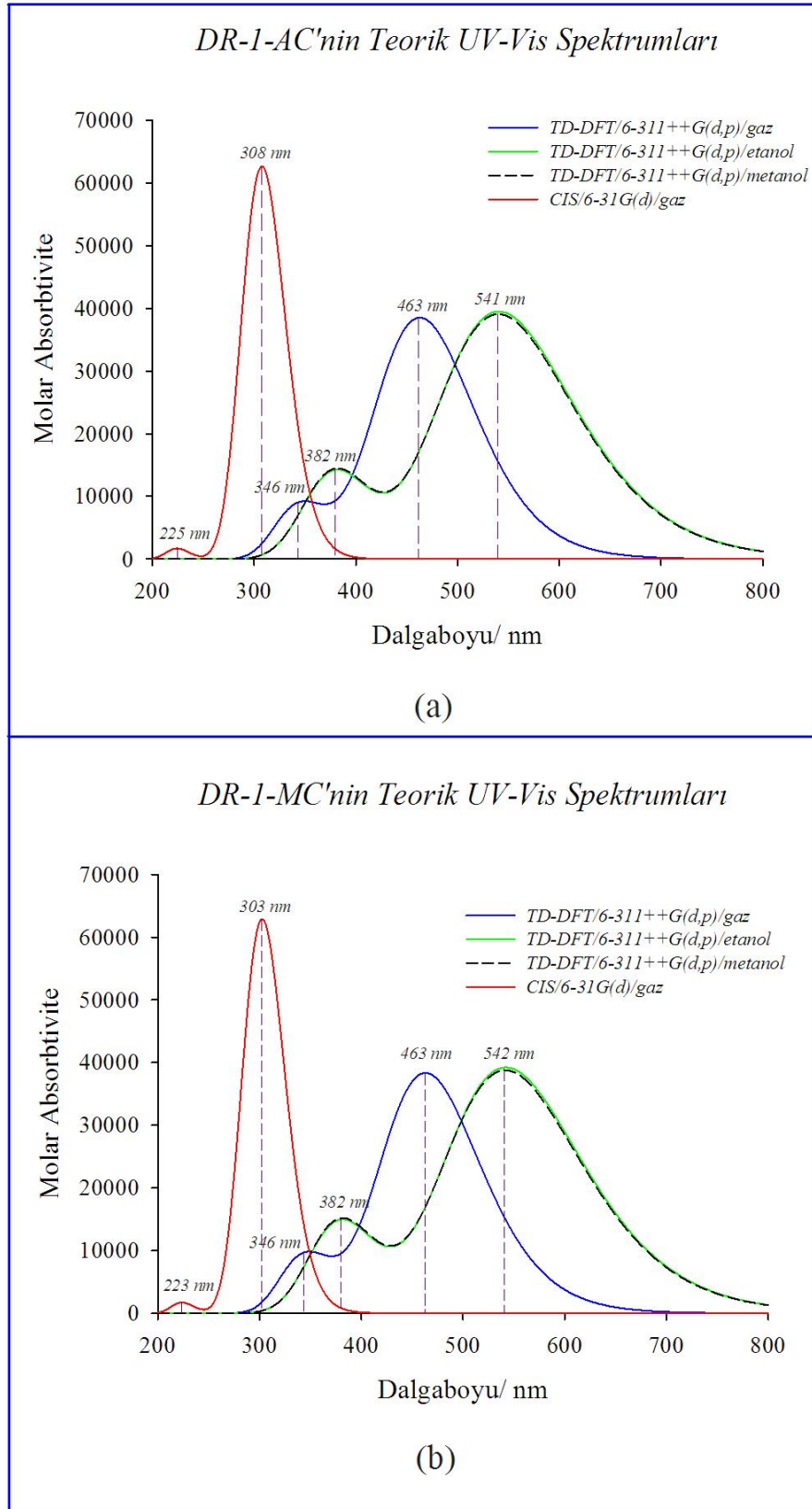
TD-DFT/ 6-311++G(d,p)									CIS(D)/ 6-31G(d)				
λ (nm)	Gaz	f (a.u.)	Etanol			Metanol			λ (nm)	CIS	f (a.u.)	CIS(D) Düzeltme	
	E (eV)		λ (nm)	E (eV)	f (a.u.)	λ (nm)	E (eV)	f (a.u.)		E (eV)		λ (nm)	E (eV)
531.99 (104→106)	2.3306	0.0048	546.06 (105→106)	2.2705	0.9570	545.43 (105→106)	2.2731	0.9465	371.19	3.3402	0.0034	409.63 (100→106)	3.0267
471.28 (105→106)	2.6308	0.9357	531.77 (104→106)	2.3315	0.0279	531.55 (104→106)	2.3325	0.0277	307.91	4.0266	1.5102	359.06 (105→106)	3.4530
354.28 (105→107)	3.4996	0.1450	385.44 (105→107)	3.2167	0.3121	385.57 (105→107)	3.2156	0.3162	245.43	5.0517	0.0000	316.33 (93→107)	3.9195
347.06 (105→108)	3.5724	0.0007	355.49 (104→107)	3.4877	0.0053	355.58 (104→107)	3.4868	0.0049	231.52	5.3551	0.0001	268.28 (92→107)	4.6214
341.87 (103→106)	3.6267	0.0722	353.64 (103→106)	3.5059	0.0142	353.69 (103→106)	3.5054	0.0142	227.48	5.4505	0.0317	281.31 (104→106)	4.4074
338.59 (100→106)	3.6618	0.0032	344.84 (102→106)	3.5954	0.0210	345.11 (102→106)	3.5926	0.0214	223.52	5.5469	0.0069	277.05 (105→110)	4.4752

105 no'lu orbital, en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) göstermektedir, CIS hesaplamalarının sonuçları gaz fazı içindir

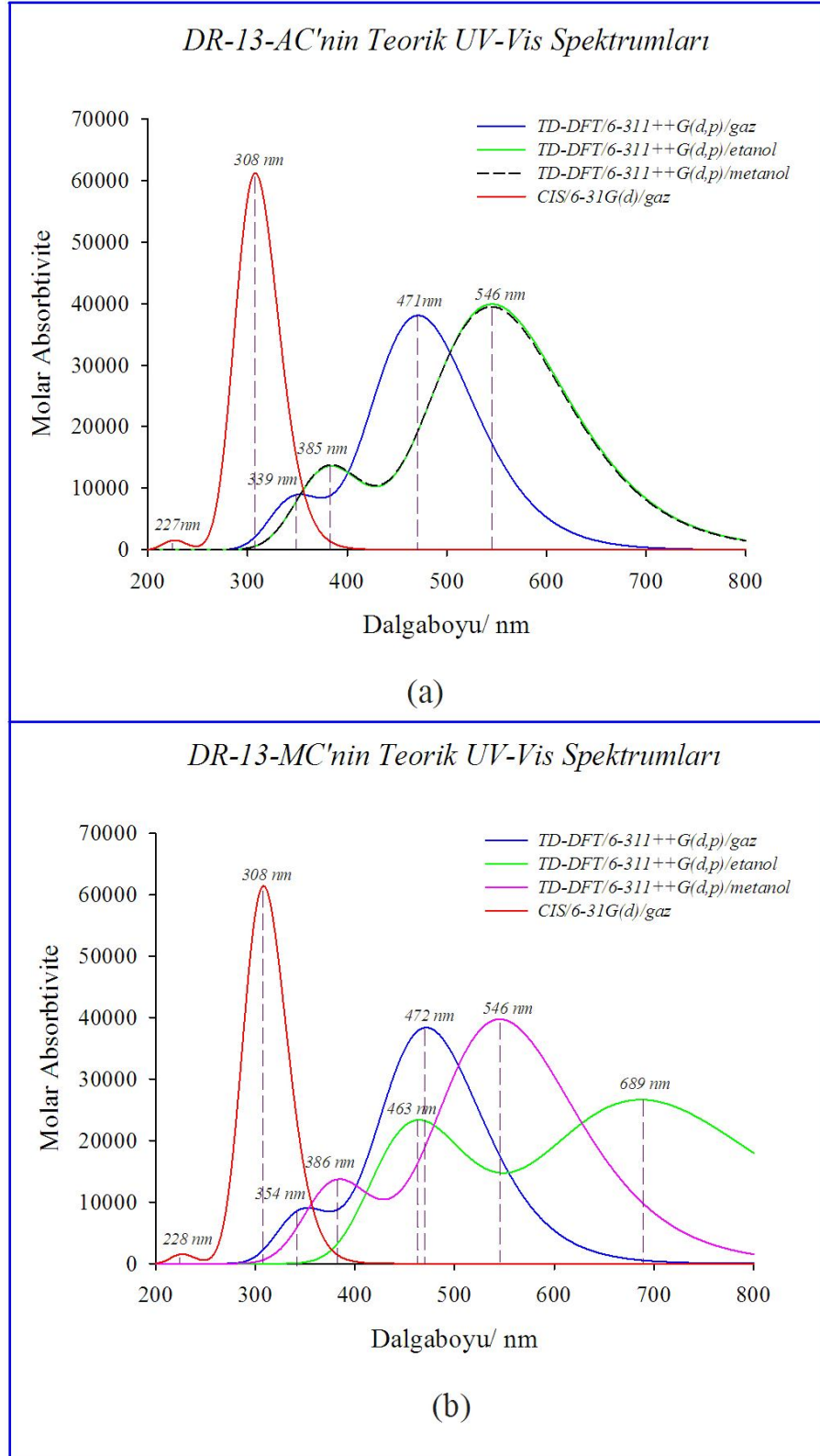
Tablo 6.20. DR-13-MC molekülünün TD-DFT/ 6-311++G(d,p) ve CIS(D)/ 6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan soğurma dalga boyu (λ , nm), uyarılma enerjisi (E, eV) ve osilatör şiddeti (f, a.u.) değerleri

λ (nm)	Gaz E (eV)	f (a.u.)	TD-DFT/ 6-311++G(d,p)			λ (nm)	Metanol E (eV)	f (a.u.)	λ (nm)	CIS E (eV)	f (a.u.)	CIS(D) Düzeltme	
			Etanol λ (nm)	E (eV)	f (a.u.)							CIS(D) λ (nm)	E (eV)
532.72 (108→110)	2.3274	0.0021	770.69 (108→110)	1.6087	0.0002	545.83 (109→110)	2.2715	0.9648	371.24	3.3398	0.0016	409.87 (104→110)	3.0250
471.76 (109→110)	2.6281	0.9454	689.34 (109→110)	1.7986	0.6532	532.77 (108→110)	2.3272	0.0158	308.32	4.0213	1.5159	359.49 (109→110)	3.4489
354.43 (109→111)	3.4981	0.1435	476.34 (108→111)	2.6029	0.0038	385.89 (109→111)	3.2130	0.3154	245.45	5.0513	0.0000	316.36 (97→111)	3.9191
341.89 (107→110)	3.6264	0.0764	463.10 (109→111)	2.6772	0.5604	355.50 (108→111)	3.4876	0.0029	231.54	5.3549	0.0001	268.30 (96→111)	4.6212
338.67 (102→110)	3.6609	0.0015	439.00 (109→112)	2.8243	0.0014	354.02 (107→110)	3.5022	0.0151	227.57	5.4482	0.0318	281.51 (108→110)	4.4042
335.55 (108→111)	3.6949	0.0024	432.08 (106→110)	2.8695	0.0079	345.26 (106→110)	3.5910	0.0219	223.54	5.5463	0.0071	277.06 (109→114)	4.4750

109 no'lu orbital, en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) göstermektedir, CIS hesaplamalarının sonuçları gaz fazı içindir



Şekil 6.25. DR-1-AC (a) ve DR-1-MC (b) bileşiklerinin gaz fazında, etanol ve metanol çözücülerinde TD-DFT ve CIS metodlarıyla hesaplanan UV-Vis spektrumları



Şekil 6.26. DR-13-AC (a) ve DR-13-MC (b) bileşiklerinin gaz fazında, etanol ve metanol çözücülerinde TD-DFT ve CIS metodlarıyla hesaplanan UV-Vis spektrumları

Bir moleküldeki en önemli orbitaller HOMO ve LUMO olarak adlandırılan sınır moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller molekül içi etkileşmeleri betimlerler. HOMO enerjisi elektron verme yatkınlığını, LUMO enerjisi ise elektron alma yatkınlığını belirler. Bu iki orbital arasındaki enerji farkı ise molekülün kimyasal kararlılığının bir ölçüsüdür ve elektron iletkenliğinin bir ölçümü olmasından dolayı moleküler elektriksel taşıma özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir parametredir. Dolayısıyla bu enerji farkı, moleküllerin kimyasal ve spektroskopik özelliklerinde büyük ölçüde sorumludur (Atkins 2001). TD-DFT ve CIS metotları ile belirlenen HOMO, LUMO ve elektronik geçişlerde aktif rol aldıkları belirlenen diğer önemli moleküler orbital enerjileri ile bu geçişlerin enerji değerleri (iki seviye arasındaki enerji farkı) her bir molekül için Tablo 6.21-6.24'te verildi. TD-DFT metodu ile bu hesaplamalar gaz fazının yanı sıra etanol ve metanol çözücülerini için de gerçekleştirilirken CIS metodu için sadece gaz fazında hesaplamalar gerçekleştirildi. DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için TD-DFT metodu ile HOMO enerji değerleri sırasıyla, -5.949, -5.955, -6.011 ve -6.011 eV olarak hesaplandı. Aynı metot için LUMO enerji değerleri -3.120, -3.126, -3.235 ve -3.237 eV olarak hesaplandı. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark ise ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) -2.829, -2.829, -2.776 ve -2.773 eV olarak tahmin edildi. CIS metodu ile hesaplanan HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO enerjileri incelenen moleküller için yukarıda verilen sıralamaya göre şu şekilde tahmin edildi; E_{HOMO} : -7.611, -7.652, -7.716 ve -7.719 eV, E_{LUMO} : 0.664, 0.673, 0.500 ve 0.493 eV, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$: -8.275, -8.325, -8.217 ve -8.212 eV.

Bahsedilen moleküler orbitallerin CIS metodu ile tahmin edilen şekilleri Şekil 6.27-6.30'da verildi. UV bölgesinde CIS metodunun daha iyi sonuçlar vermesinden dolayı sadece bu metoda ait sonuçlar verildi, ancak TD-DFT metoduyla elde edilen yapıların farklı enerji değerlerinde hesaplanmalarının haricinde molekül yörüngelerinin CIS metoduyla elde edilenlerden farklı olmadıklarının da belirtilmesi gerekir. Buradan hareketle DR-1-AC ile DR-1-MC ve DR-13-AC ile DR-13-MC moleküllerinin neredeyse eş elektronik dağılıma sahip oldukları görülmektedir. DR-13-AC ve DR-13-MC moleküllerinde diğerlerinden farklı olarak birinci fenil halkasında hidrojen atomu yerine elektron çekici bir atom olan klorun bağlanmasıyla yük dağılımının ve dolayısıyla molekül yörüngelerinin şeklinin değiştiği görülmektedir.

Ayrıca her bir durum için hesaplanan dipol moment değerleri Tablo 6.21-6.24'te verildi. Sonuçlara bakıldığında CIS metodunun dipol moment değerlerini TD-DFT metoduna göre daha düşük olarak tahmin ettiği görülmektedir. TD-DFT hesaplamalarında ise sırasıyla gaz fazı, etanol ve metanol çözücülerini için dipol moment değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu da hesaplamalara çözücünün dâhil edilmesinin molekülün yük dağılımını değiştirdiğini göstermektedir. İncelenen moleküllerde iki fenil halkasına bağlı elektron alıcı ve elektron verici grupların bağlanması yük dağılımını kutuplaştırdığı ve buna bağlı olarak da yüksek dipol momentlerin hesaplandığı görülmektedir.

Bir moleküldeki yük dağılımı tüm moleküler özelliklerini etkiler. Mulliken popülasyon analizi her bir atomun elektron popülasyonunu tanımlar. Tablo 6.25-6.28, bu çalışmada incelenen izole moleküllerin TD-DFT/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan vakum ortamında ve çözücü içerisindeki atomik yüklerini göstermektedir. Tablolardan da görülebileceği gibi azot atomlarına bağlı C(3), C(6), C(15) ve C(31) karbon atomları ile etil grubu karbonu C(27) çok yüksek ve net bir negatif yüke sahip iken tüm hidrojen atomları net bir pozitif yüke sahiptir. Ayrıca metakrilat moleküllerinde H atomu yerine bir CH₃ grubunun bağlanması C(36) atomunda büyük bir pozitif yük artışına sebep olmuştur. Buna karşılık söz konusu metil karbonunda C(43 veya 44) büyük bir negatif yük görülmektedir. Ayrıca tüm moleküller için fenil halkaları (NO₂ grubu dâhil) ve köprü (N=N) üzerindeki toplam negatif yükün kuyruk bölümünde yerleşen pozitif yük tarafından dengelendiği görülmektedir. Bu durum yük transferinin yönünün de fenil halkalarından kuyruk bölümüne doğru olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.21. DR-1-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment (μ) değerleri (Debye)

	TD-DFT						CIS	
	Gaz		Etanol		Metanol		Gaz	
	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV
$E_{MO\ 102}$	-0.03129	-0.85145	-0.02767	-0.75294	-0.02766	-0.75267	0.13078	3.55873
$E_{LUMO\ (98)}$	-0.11464	-3.11954	-0.12305	-3.34839	-0.12321	-3.35274	0.02439	0.66369
$E_{HOMO\ (97)}$	-0.21861	-5.94873	-0.21430	-5.83145	-0.21426	-5.83036	-0.27969	-7.61081
$E_{MO\ 94}$	-0.27891	-7.58959	-0.27729	-7.54550	-0.27732	-7.54632	-0.35893	-9.76706
$E_{MO\ 92}$	-0.29684	-8.07749	-0.29962	-8.15314	-0.29954	-8.15096	-0.40216	-10.94342
$\Delta E_{MO92-LUMO}$	-0.18220	-4.95795	-0.17657	-4.80475	-0.17633	-4.79822	-0.42655	-11.60711
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	-0.10397	-2.82919	-0.09125	-2.48306	-0.09105	-2.47762	-0.30408	-8.27450
$\Delta E_{MO94-LUMO}$	-0.16427	-4.47005	-0.15424	-4.19712	-0.15411	-4.19358	-0.38332	-10.43075
$\Delta E_{HOMO-MO102}$	-0.18732	-5.09728	-0.18663	-5.07850	-0.18660	-5.07768	-0.41047	-11.16955
μ_x	1.0285		1.2997		1.3046		1.3311	
μ_y	1.2146		1.6443		1.6533		1.1897	
μ_z	11.9003		15.5506		15.6107		10.7033	
μ_{top}	12.0062		15.6912		15.7521		10.8512	

Tablo 6.22. DR-1-MC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment (μ) değerleri (Debye)

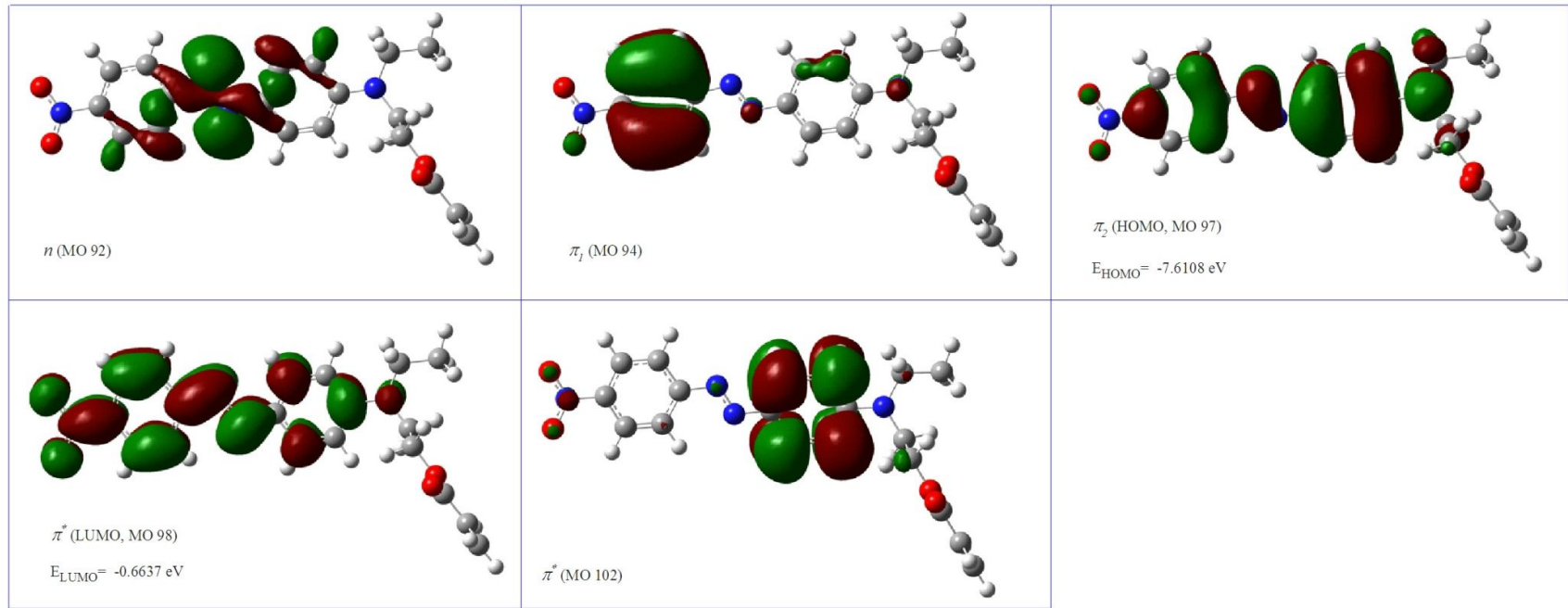
	TD-DFT						CIS	
	Gaz		Etanol		Metanol		Gaz	
	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV
$E_{MO\ 106}$	-0.03189	-0.86778	-0.02811	-0.76492	-0.02809	-0.76437	0.12992	3.53533
$E_{LUMO\ (102)}$	-0.11488	-3.12607	-0.12339	-3.35764	-0.12355	-3.36199	0.02473	0.67294
$E_{HOMO\ (101)}$	-0.21885	-5.95526	-0.21441	-5.83444	-0.21438	-5.83362	-0.28119	-7.65163
$E_{MO\ 98}$	-0.27887	-7.58850	-0.27748	-7.55067	-0.27751	-7.55149	-0.36018	-9.80107
$E_{MO\ 96}$	-0.28763	-7.82687	-0.28602	-7.78306	-0.28610	-7.78524	-0.40083	-10.90723
$\Delta E_{MO96-LUMO}$	-0.17275	-4.70080	-0.16263	-4.42542	-0.16255	-4.42325	-0.42556	-11.58017
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	-0.10397	-2.82919	-0.09102	-2.47680	-0.09083	-2.47163	-0.30592	-8.32457
$\Delta E_{MO98-LUMO}$	-0.16399	-4.46243	-0.15409	-4.19304	-0.15396	-4.18950	-0.38491	-10.47402
$\Delta E_{HOMO-MO106}$	-0.18696	-5.08748	-0.18630	-5.06952	-0.18629	-5.06925	-0.41111	-11.18696
μ_x	0.9843		1.2561		1.2613		1.0394	
μ_y	1.6063		2.1684		2.1797		1.4782	
μ_z	11.9162		15.5986		15.6595		10.512	
μ_{top}	12.0642		15.7986		15.8607		10.6662	

Tablo 6.23. DR-13-AC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment (μ) değerleri (Debye)

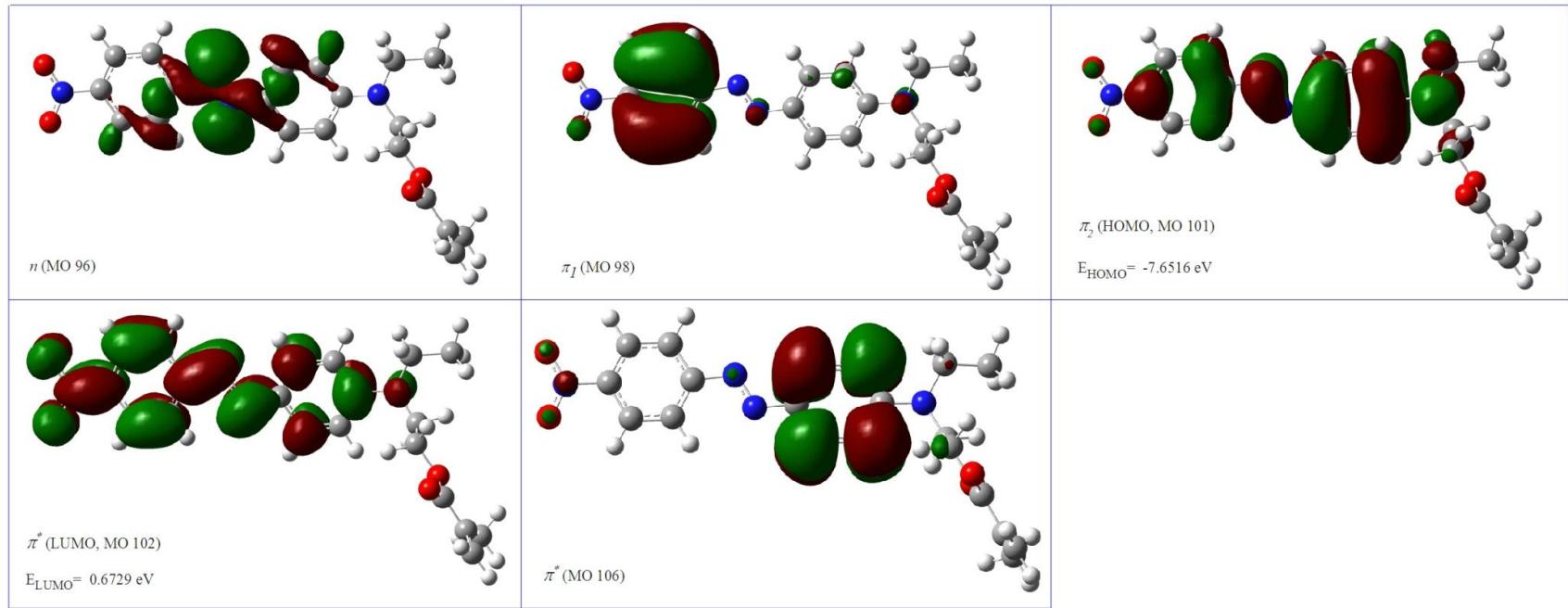
	TD-DFT						CIS	
	Gaz		Etanol		Metanol		Gaz	
	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV
E_{MO110}	-0.03287	-0.89445	-0.02834	-0.77118	-0.02833	-0.77090	0.12960	3.52662
$E_{LUMO(106)}$	-0.11887	-3.23464	-0.12558	-3.41723	-0.12572	-3.42104	0.01839	0.50042
$E_{HOMO(105)}$	-0.22090	-6.01104	-0.21592	-5.87553	-0.21588	-5.87444	-0.28356	-7.71612
E_{MO104}	-0.24517	-6.67147	-0.24827	-6.75582	-0.24838	-6.75882	-0.35564	-9.67753
E_{MO100}	-0.30292	-8.24294	-0.30008	-8.16566	-0.29999	-8.16321	-0.40184	-10.93471
$\Delta E_{MO100-LUMO}$	-0.18405	-5.00829	-0.17450	-4.74842	-0.17427	-4.74217	-0.42023	-11.43513
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	-0.10203	-2.77640	-0.09034	-2.45830	-0.09016	-2.45340	-0.30195	-8.21654
$\Delta E_{MO104-LUMO}$	-0.12630	-3.43683	-0.12269	-3.33859	-0.12266	-3.33777	-0.37403	-10.17795
$\Delta E_{HOMO-MO110}$	-0.18803	-5.11660	-0.18758	-5.10435	-0.18755	-5.10354	-0.41316	-11.24274
μ_x	2.5157		3.2949		3.3095		2.9348	
μ_y	1.159		1.565		1.5731		1.1566	
μ_z	11.7686		15.2925		15.3493		10.164	
μ_{top}	12.0901		15.7215		15.7806		10.6422	

Tablo 6.24. DR-13-MC molekülünün TD-DFT/6-311++G(d,p) ve CIS/6-31G(d) metotlarıyla hesaplanan elektronik geçişlerde etkin rol alan temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleri ve temel seviye dipol moment (μ) değerleri (Debye)

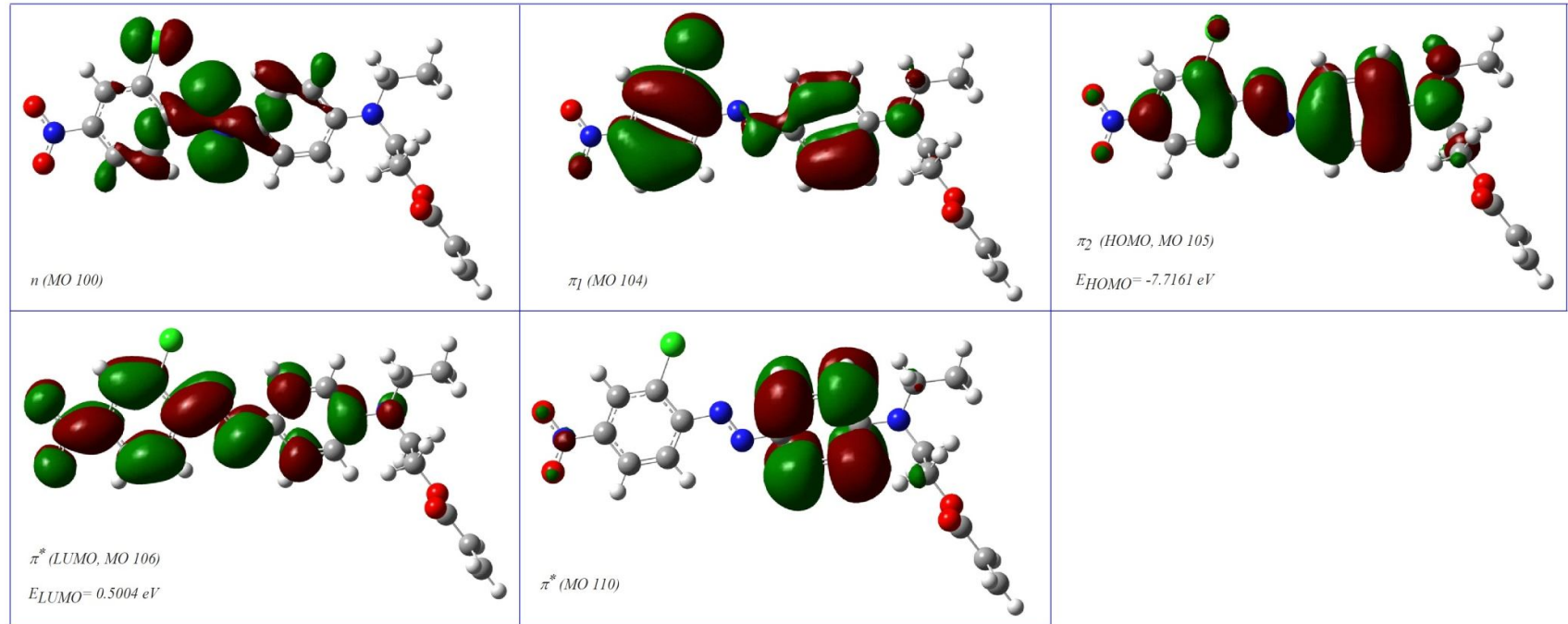
	TD-DFT						CIS	
	Gaz		Etanol		Metanol		Gaz	
	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV	Hartree	eV
E_{MO114}	-0.03292	-0.89581	-0.06686	-1.81937	-0.02824	-0.76846	0.12935	3.51982
$E_{LUMO(110)}$	-0.11896	-3.23709	-0.15504	-4.21889	-0.12572	-3.42104	0.01812	0.49307
$E_{HOMO(109)}$	-0.22088	-6.01050	-0.20484	-5.57402	-0.21572	-5.87009	-0.28368	-7.71939
E_{MO108}	-0.24517	-6.67147	-0.21222	-5.77485	-0.24826	-6.75555	-0.35585	-9.68325
E_{MO104}	-0.28890	-7.86143	-0.26139	-7.11284	-0.28413	-7.73163	-0.40189	-10.93607
$\Delta E_{MO104-LUMO}$	-0.16994	-4.62434	-0.10635	-2.89395	-0.15841	-4.31059	-0.42001	-11.42914
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	-0.10192	-2.77341	-0.04980	-1.35514	-0.09000	-2.44904	-0.30180	-8.21246
$\Delta E_{MO108-LUMO}$	-0.12621	-3.43438	-0.05718	-1.55596	-0.12254	-3.33451	-0.37397	-10.17632
$\Delta E_{HOMO-MO114}$	-0.18796	-5.11469	-0.13798	-3.75466	-0.18748	-5.10163	-0.41303	-11.23921
μ_x	2.5118		3.3337		3.3201		2.8273	
μ_y	1.578		2.1548		2.1465		1.4671	
μ_z	11.7304		17.0274		15.3279		10.0624	
μ_{top}	12.0997		17.484		15.8296		10.5546	



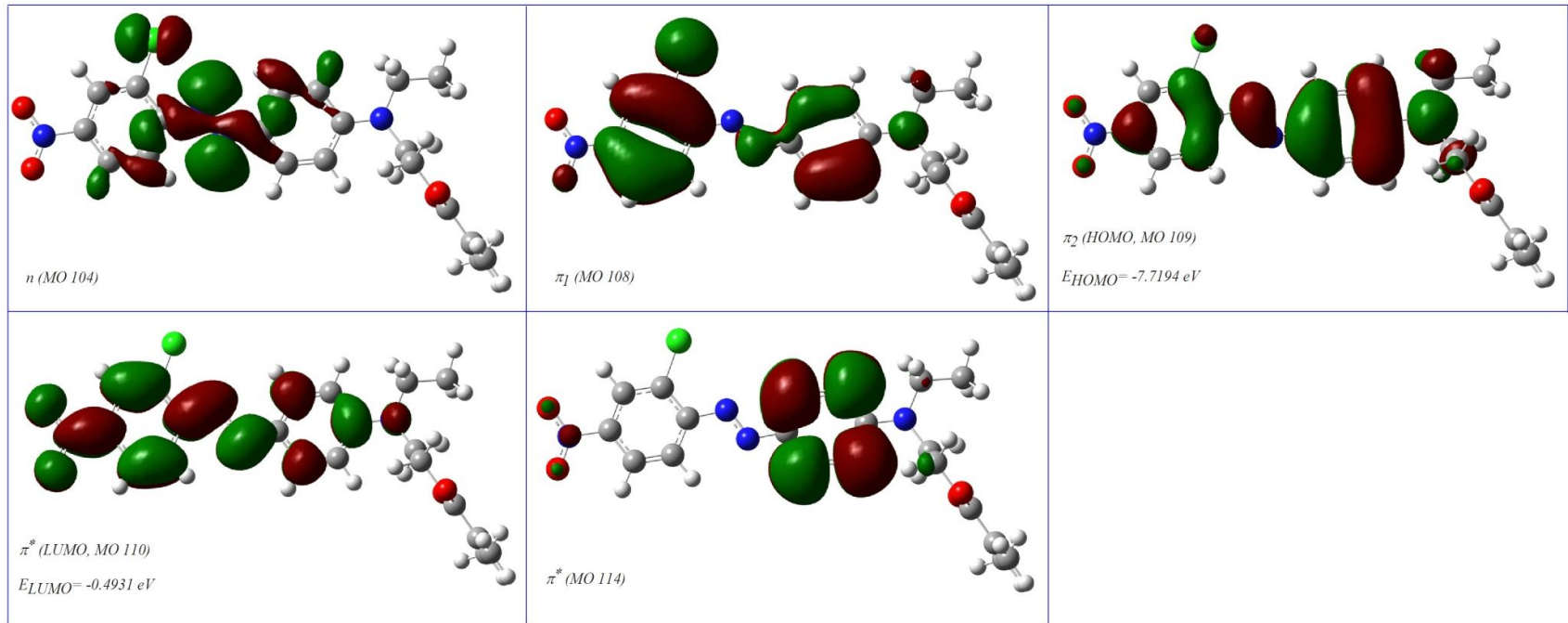
Şekil 6.27. DR-1-AC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri



Şekil 6.28. DR-1-MC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri



Şekil 6.29. DR-13-AC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri



Şekil 6.30. DR-13-MC molekülünün CIS(D)/6-31G(d) metoduyla elde edilen ve elektronik geçişlerde etkin olan molekül yörüngeleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri

Tablo 6.25. DR-1-AC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri (atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı)

Atom	Gaz	Etanol	Metanol	Atom	Gaz	Etanol	Metanol
C(1)	-0.111	-0.110	-0.110	N(25)	0.375	0.369	0.369
C(2)	-0.224	-0.243	-0.244	C(26)	-0.088	-0.089	-0.089
C(3)	-0.536	-0.486	-0.485	C(27)	-0.689	-0.715	-0.715
C(4)	0.416	0.380	0.379	H(28)	0.160	0.169	0.169
C(5)	-0.146	-0.138	-0.137	H(29)	0.160	0.166	0.166
C(6)	-0.338	-0.345	-0.345	H(30)	0.172	0.178	0.178
H(7)	0.258	0.269	0.269	C(31)	-0.670	-0.652	-0.651
H(8)	0.215	0.223	0.223	C(32)	-0.345	-0.385	-0.386
H(9)	0.267	0.279	0.279	O(33)	0.000	-0.007	-0.007
N(10)	-0.200	-0.145	-0.144	C(34)	-0.189	-0.129	-0.128
O(11)	-0.007	-0.062	-0.063	O(35)	-0.251	-0.318	-0.320
O(12)	-0.010	-0.065	-0.066	C(36)	0.395	0.390	0.390
N(13)	0.076	0.024	0.023	H(37)	0.192	0.215	0.215
N(14)	0.113	0.084	0.084	H(38)	0.176	0.192	0.193
C(15)	-0.917	-0.873	-0.872	H(39)	0.236	0.235	0.235
C(16)	0.063	0.036	0.036	H(40)	0.220	0.235	0.235
C(17)	-0.217	-0.218	-0.218	H(41)	0.152	0.163	0.163
C(18)	-0.075	-0.102	-0.102	H(42)	0.188	0.202	0.202
H(19)	0.234	0.238	0.238	C(43)	-0.535	-0.558	-0.559
C(20)	0.238	0.204	0.203	H(44)	0.168	0.168	0.168
H(21)	0.195	0.213	0.213	H(45)	0.172	0.197	0.198
C(22)	-0.017	-0.036	-0.037	H(46)	0.195	0.215	0.216
H(23)	0.174	0.215	0.215	Toplam	0.193	0.241	0.241
H(24)	0.173	0.209	0.210				
H(47)	0.183	0.206	0.206				
Toplam	-0.193	-0.241	-0.241				

Tablo 6.26. DR-1-MC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri (atom numaralandırılmaları Şekil 6.1'e göre yapıldı)

Atom	Gaz	Etanol	Metanol	Atom	Gaz	Etanol	Metanol
C(1)	-0.112	-0.112	-0.112	N(25)	0.389	0.380	0.380
C(2)	-0.220	-0.240	-0.240	C(26)	-0.092	-0.094	-0.094
C(3)	-0.535	-0.483	-0.482	C(27)	-0.676	-0.703	-0.703
C(4)	0.416	0.381	0.380	H(28)	0.160	0.169	0.169
C(5)	-0.132	-0.124	-0.124	H(29)	0.159	0.166	0.166
C(6)	-0.351	-0.358	-0.358	H(30)	0.173	0.178	0.179
H(7)	0.258	0.269	0.269	C(31)	-0.673	-0.640	-0.639
H(8)	0.214	0.222	0.222	C(32)	-0.338	-0.386	-0.386
H(9)	0.267	0.279	0.279	O(33)	0.013	0.012	0.012
N(10)	-0.202	-0.146	-0.145	C(34)	-0.429	-0.362	-0.361
O(11)	-0.007	-0.062	-0.063	O(35)	-0.241	-0.310	-0.311
O(12)	-0.010	-0.066	-0.067	C(36)	0.997	1.003	1.004
N(13)	0.076	0.023	0.022	H(37)	0.192	0.216	0.217
N(14)	0.112	0.083	0.082	H(38)	0.175	0.191	0.192
C(15)	-0.922	-0.876	-0.875	H(39)	0.241	0.239	0.238
C(16)	0.061	0.035	0.035	H(40)	0.226	0.240	0.240
C(17)	-0.206	-0.208	-0.208	H(41)	0.150	0.162	0.162
C(18)	-0.099	-0.126	-0.126	H(42)	0.189	0.204	0.204
H(19)	0.233	0.237	0.237	C(43)	-0.552	-0.579	-0.580
C(20)	0.245	0.209	0.208	H(44)	0.165	0.172	0.172
H(21)	0.197	0.215	0.215	H(45)	0.161	0.169	0.169
C(22)	0.000	-0.025	-0.026	H(46)	0.155	0.169	0.169
H(23)	0.173	0.214	0.214	H(47)	-0.700	-0.721	-0.722
H(24)	0.160	0.201	0.202	H(48)	0.210	0.204	0.204
H(50)	0.184	0.206	0.207	H(49)	0.145	0.172	0.172
Toplam	-0.201	-0.252	-0.253	Toplam	0.201	0.252	0.253

Tablo 6.27. DR-13-AC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri (atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı)

Atom	Gaz	Etanol	Metanol	Atom	Gaz	Etanol	Metanol
C(1)	-0.068	-0.031	-0.030	N(25)	0.372	0.369	0.369
C(2)	0.313	0.316	0.316	C(26)	-0.091	-0.093	-0.093
C(3)	-0.723	-0.726	-0.727	C(27)	-0.675	-0.701	-0.701
C(4)	0.119	0.138	0.139	H(28)	0.160	0.169	0.169
C(5)	-0.302	-0.291	-0.291	H(29)	0.161	0.168	0.168
C(6)	-0.672	-0.707	-0.708	H(30)	0.172	0.178	0.178
H(7)	0.278	0.286	0.286	C(31)	-0.649	-0.628	-0.627
H(8)	0.220	0.231	0.231	C(32)	-0.348	-0.389	-0.390
H(9)	0.255	0.269	0.269	O(33)	-0.007	-0.014	-0.014
N(10)	-0.196	-0.137	-0.136	C(34)	-0.193	-0.134	-0.132
O(11)	-0.002	-0.055	-0.056	O(35)	-0.251	-0.318	-0.319
O(12)	-0.004	-0.055	-0.056	C(36)	0.395	0.390	0.390
N(13)	0.211	0.182	0.181	H(37)	0.195	0.217	0.217
N(14)	0.090	0.037	0.036	H(38)	0.171	0.188	0.188
C(15)	-0.759	-0.702	-0.700	H(39)	0.235	0.234	0.234
C(16)	-0.054	-0.061	-0.061	H(40)	0.222	0.237	0.237
C(17)	-0.151	-0.175	-0.175	H(41)	0.149	0.160	0.160
C(18)	-0.049	-0.083	-0.083	H(42)	0.191	0.205	0.205
H(19)	0.232	0.226	0.226	C(43)	-0.535	-0.559	-0.559
C(20)	0.202	0.174	0.173	H(44)	0.168	0.168	0.167
H(21)	0.193	0.213	0.213	H(45)	0.170	0.196	0.196
C(22)	-0.071	-0.094	-0.094	H(47)	0.195	0.215	0.216
H(23)	0.178	0.218	0.219	Toplam	0.207	0.258	0.259
H(24)	0.171	0.208	0.209				
Cl(46)	0.384	0.361	0.361				
Toplam	-0.207	-0.258	-0.259				

Tablo 6.28. DR-13-MC molekülü için TD-DFT (B3LYP)/6-311++G(d,p) metoduyla gaz fazında ve çözücü içerisinde hesaplanan Mulliken atomik yükleri (atom numaralandırılmaları Şekil 6.2'ye göre yapıldı)

Atom	Gaz	Etanol	Metanol	Atom	Gaz	Etanol	Metanol
C(1)	-0.066	-0.122	-0.028	N(25)	0.387	0.385	0.382
C(2)	0.301	0.293	0.304	C(26)	-0.092	-0.085	-0.094
C(3)	-0.720	-0.682	-0.726	C(27)	-0.675	-0.735	-0.703
C(4)	0.122	0.060	0.142	H(28)	0.161	0.162	0.170
C(5)	-0.303	-0.328	-0.292	H(29)	0.159	0.171	0.167
C(6)	-0.670	-0.496	-0.707	H(30)	0.172	0.177	0.178
H(7)	0.279	0.279	0.287	C(31)	-0.683	-0.635	-0.651
H(8)	0.220	0.232	0.231	C(32)	-0.329	-0.409	-0.377
H(9)	0.256	0.255	0.270	O(33)	0.012	0.013	0.011
N(10)	-0.196	-0.270	-0.137	C(34)	-0.422	-0.402	-0.355
O(11)	-0.001	-0.014	-0.055	O(35)	-0.239	-0.281	-0.309
O(12)	-0.004	-0.015	-0.056	C(36)	0.991	1.049	0.999
N(13)	0.205	0.184	0.178	H(38)	0.193	0.231	0.218
N(14)	0.101	0.035	0.045	H(39)	0.176	0.200	0.193
C(15)	-0.793	-0.653	-0.729	H(40)	0.239	0.249	0.238
C(16)	-0.046	-0.109	-0.055	H(41)	0.225	0.249	0.239
C(17)	-0.151	-0.128	-0.177	H(42)	0.149	0.165	0.160
C(18)	-0.055	-0.033	-0.090	H(43)	0.192	0.212	0.206
H(19)	0.233	0.241	0.227	C(44)	-0.543	-0.586	-0.572
C(20)	0.218	0.165	0.188	H(45)	0.164	0.170	0.171
H(21)	0.195	0.200	0.215	H(46)	0.161	0.168	0.169
C(22)	-0.040	-0.123	-0.068	H(47)	0.155	0.162	0.169
H(23)	0.179	0.212	0.220	C(48)	-0.705	-0.741	-0.727
H(24)	0.161	0.210	0.202	H(49)	0.209	0.199	0.202
Cl(37)	0.378	0.356	0.356	H(50)	0.144	0.164	0.171
Toplam	-0.200	-0.252	-0.255	Toplam	0.200	0.252	0.255

6.5. Lineer Olmayan Optik Özellikler

Lineer olmayan (nonlinear) optiksel (NLO) malzemeler, ışımaya ait frekans ve faz gibi özellikleri değiştirerek yeni elektromanyetik alanlar oluştururlar. Fotonik sinyal işlemlerinde etkin olan bu malzemeler, optik iletişim ve hesaplama, optik anahtarlama ve sınırlama, veri saklama ve kurtarma, dinamik görüntü işlemleri ve benzer daha birçok sebepten ötürü çok sayıda teknolojik uygulama için ilgi kaynağıdır (Prasad ve Williams, 1991). NLO malzemelerin bütün bu teknolojilere uygulanabilirliği mümkün iken yüksek derecede NLO etkiye (response) sahip uygun malzemelerin yokluğu, bu teknolojilerin tamamının optik işlemlere uygulanmasının önünde bir engeldir. Burada “uygun malzemeler” ile kastedilen; yüksek verimli malzemeler (yüksek NLO etki ve/veya bulk malzemelerin absorpsiyon/bozulmasında sınırlı elektromanyetik ışıma kaybı) ve/veya uygun üretim maliyetleridir ki özellikle elektromanyetik ışımanın elde edilmesi için çok pahalı lazerlerin gücüne ihtiyaç vardır. Yüksek enerjili uygulamalar için NLO malzemelerin çoğu ya moleküler kristallerdir -ki molekül ve kristal çevresindeki moleküler yönelimden NLO özellikleri türetilir-, ya da inorganik kristallerdir. Geliştirilmiş NLO etkiye sahip yeni veya modifiye edilmiş malzemelerin tasarımı için inorganik katıların ve moleküler kristallerin optiği detaylı bir şekilde ele alınmakta ve önemli bir başlangıç noktası sunmaktadır. Moleküler yapı ve NLO etki arasındaki ilişki tamamen anlaşılırsa, ardından gözlenen nonlinear etkinin seçici olarak kromoforun kimyasal yapısının kullanımıyla ayarlanması mümkündür. Dolayısıyla yapısal-optiksel özellikler arasındaki detaylı ilişkinin doğrudan anlaşılabilmesi ve dizayn edilmiş optiksel modülatörlerin deneysel olarak sentezlenmesi ve NLO özelliklerinin ölçümü üzerine yoğun bir ilgi ve çalışma vardır. Bu önemli ilişkilerin belirlenmesi üzerine, başta organik sistemler için olmak üzere hem teorik hem deneysel çalışmalar devam etmektedir (Chemla ve Zyss, 1987).

Moleküler NLO malzemeler, alışılmış çok katmanlı (multilayered) NLO yarıiletken ve katı inorganiklerin aksine, çok çok hızlı cevaplama zamanı (ultra-fast response time), daha düşük dielektrik sabiti, geliştirilmiş işlenebilirlik, kolay üç boyutlu tasarım kapasitesi ve çok gelişmiş NLO etki gibi oldukça fazla çekici özelliğe sahiptir (Blau, 1987). Yeni moleküler NLO malzemelerin tasarımları için öncelikle,

elektronik verici, alıcı ve köprü elemanlarını içeren çok fazla sayıdaki moleküler yapının varlığından yararlanılır ve malzeme kararlılığının uyarlaması, post-sentetik yapıların kontrolü ve NLO etki için büyük bir esneklik sağlar. Tasarım bakış açısından, moleküler NLO teorisinin en önemli yönü moleküler kromoforu izole olarak ele almaktır. Moleküler kristal NLO etkisini tek-molekül özelliklerine indirmek, tasarımında çok büyük kolaylık sağlar. Optiksel uygulamalar için büyük ikinci-derece etkiye (second-order response) sahip yeni malzemelerin tasarım ve sentezi çok geniş çaplı çalışmaların ilgi odağıdır. Yeni NLO malzemeler oluşturma süreci moleküler NLO proseslerin deneysel ve teorik olarak anlaşılmasına yeni bir bakış açısı kazandırmaktadır.

Herhangi bir malzemede nonlinear etkinin gözlenebilmesi için, elektronik sistemin bir asimetric etkisi gereklidir. Örneğin, push/pull süstitüentlere sahip pseudo-stilbenler, güçlü bir asimetric elektron dağılımına sahiptirler ve bu pseudo-stilbenleri oldukça ideal NLO moleküller kılar. Bir bulk NLO etki için ise merkezi simetriye sahip olmayan malzemeler gereklidir. Bu nedenle organik sistemlerde simetrisinin bozulması belli bir sıcaklıkta elektrik alan uygulanmasıyla sağlanır ve böylece moleküler dipoller uygulanan alan ile düzenlenebilir. Ayrıca, ikinci derece NLO etki genellikle molekül içi yük transferinin gözlemlendiği moleküllerde görülür. Bu molekül içi yük transferi genelde bir boyutlu bir karakterdir ve “yük transfer seviyesi” olarak adlandırılan temel seviye ile birinci uyarılmış seviye arasındaki dipol moment değışikliğı ile ilgilidir (Oudar, 1977; Kanis vd. 1994). Bu tür özellikler gösteren tipik bileşikler genelde D- π -A (verici- π -alıcı) yapısına sahip π -konjüge sistemlerdir. Büyük birinci aşırı kutuplanabilirlik (β) değerine sahip kromoforların birbirleriyle bir π -elektron köprüsüyle bağlı oldukları (Kanıs vd. 1994) ve organik bileşiklerin NLO özelliklerinde bu grupların çok önemli bir role sahip oldukları bilinmektedir (Kanıs vd. 1994; Moura vd. 1996).

NLO etki tipik olarak ikinci harmonik üretimi (SHG, kullanılan ışının frekansının iki katı frekansa sahip bir ışınım salınımı), elektro-optik etki (kırıcılık indisinin uygulanan elektrik alanla değışimi) veya dalga karıştırma deneyleri (ışığın birçok frekansı elde edilebilir veya güçlendirilebilir) ile betimlenir. Bunlar aynı zamanda NLO malzemelerin temel uygulamalarını oluştururlar; ışığın farklı frekanslarının

elde edilmesinde, ışının elektriksel anahtarlanmasında veya iki ışının birbirleriyle etkileşmesi ve çiftlenimi için kullanılırlar (Eaton, 1991). Bahsedilen metotlar göz önünde bulundurularak bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar azo-polimerlerin mükemmel NLO malzemeler olduklarını göstermiştir (Delaire ve Nakatani, 2000; Burland vd. 1994; Dalton vd. 1995; Yesodha vd. 2004; Rosso vd. 2004; Jiang vd. 2006; Marks vd. 1995; Kaino vd. 1993; McEwan vd. 2003; Geethakrishnan vd. 2007; Cui vd. 2007; Udayakumar vd. 2006; Rochon vd. 1992; Chaput vd. 1993; Richehl vd. 1995; Choi vd. 2000).

Bu çalışmada incelenen monomerik moleküllerin NLO özelliklerinden indüklenmiş dipol moment, ortalama kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik, birinci aşırıkutuplanabilirlik ve birinci aşırıkutuplanabilirliğin vektör bileşeni kuantum kimyasal hesaplama metotlarından B3LYP (DFT) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak teorik olarak elde edildi.

Bir ε dış elektrik alanının uygulandığı molekül göz önünde bulundurulduğunda, bu alan yeteri kadar büyük ise nonlinear etkilerin gözlenmeye başlanacağı daha önce belirtilmişti. Bu etkileşme sonucunda molekülün dipol moment, kutuplanabilirlik ve birinci aşırıkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla enerjinin 1., 2. ve 3. türevlerinden elde edilebilir.

$$\text{Dipol moment } (\mu) \cong \left. \frac{dE}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0}$$

$$\text{Polarizebilite } (\alpha) \cong \left. \frac{d^2E}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0}$$

$$\text{Birinci hiperpolarizebilite } (\beta) \cong \left. \frac{d^3E}{d\varepsilon^3} \right|_{\varepsilon=0}$$

Bir molekülün, kartezyen koordinatlar göz önünde bulundurularak elektronik dipol momentleri $\{\mu_i (i = x, y, z)\}$ ve toplam dipol momentleri $(\mu_{toplama})$ arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir:

$$\mu_{toplama} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (6.2)$$

Kutuplanabilirlik ise basitçe, uygulanan bir elektrik alanın bir molekülün yük dağılımını değiştirmesi şeklinde ifade edilir ve dolayısıyla molekülün dipol momentinin uygulanan elektrik alana gösterdiği tepki şeklinde yorumlanır. Dipol moment değişimleri lineer optik bölgesinde değerlendirilir ve bu nedenle bu tepki lineerdir. Eğer kutuplanabilirlik uygulanan alanın yönüne bağlı ise anizotropik, alanın yönünden bağımsız ise izotropik kutuplanabilirlik olarak adlandırılır. Buna göre gerçekleştirilen hesaplamalardan ortalama kutuplanabilirlik (α_{toplam}) ve anizotropik kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) sırasıyla 6.3 ve 6.4 denklemleri ile elde edilir:

$$\alpha_{toplam} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6.3)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.4)$$

Burada $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{yy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz}$ kutuplanabilirlik tensörleridir ve teorik olarak Gaussian 09 programıyla gerçekleştirilen titreşim frekansları hesaplamalarının çıktı dosyasından elde edilir.

Uygulanan bir dış alanın varlığında, sistemin enerjisi elektrik alanın bir fonksiyonudur. Eğer bir moleküle uygulanan dış alana dipol momentin tepkisi nonlinear ise bu tepki aşırıkutuplanabilirlik diye adlandırılır ve alanın yüksek dereceden mertebeleriyle orantılıdır. Denklem 3.8'de belirtildiği gibi kutuplanabilirlik ve elektrik alan arasındaki ilişkiyi veren seri açılımda, elektrik alanın kuvvet derecesi arttıkça ilgili terimlerin katkıları giderek azalacaktır. Dolayısıyla bir malzemenin NLO özelliği göstermesinde birinci ve ikinci aşırıkutuplanabilirlik değerleri önemli rol alırlar. Bunlardan birinci aşırıkutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) bir atom veya molekülün nonlinear etkisini tanımladığından, ilgili malzemenin ikinci harmonik üretim, frekans toplamı, parametrik amplifikasyon gibi ikinci derece nonlinear etki üretebilme kapasitesi hakkında bilgi verir (Prasad, 1991). Elektron alıcı-verici grupların bağlı olduğu bir sistemde kutuplanabilirlik ve birinci statik aşırıkutuplanabilirliğin büyüklükleri bu

elektron alıcı ve verici gruplar arasındaki elektronik alış-verişe bağlıdır ve bu da molekül içi yük transferinde anahtar rol oynar (Jeevandara, 2004). Dolayısıyla aşırıkutuplanabilirliğin, genellikle elektron alıcı-verici grupların bağlı olduğu sistemlerde π -elektron yoğunluğu tarafından molekül üzerinde yerel yük dağılımının bozulmasından dolayı gözlemlendiği söylenebilir.

Birinci aşırıkutuplanabilirlik bir üçüncü derece tensördür ve bir 3x3x3 matrisi ile tanımlanır. Ancak Kleinman simetrisinden dolayı (Kleinman, 1962) bu bileşenlerin sayısı 10'a indirgenebilir. Buna göre birinci aşırıkutuplanabilirlik değeri:

$$\langle \beta \rangle = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

ifadesi ile hesaplanır (Kanis vd. 1994; Buckingham, 1967; Maroulis, 1991; Hinchliffe ve Soscun, 1994; 1995; Sugino vd. 1996; Kamada vd. 2000) ve burada:

$$\begin{aligned} \beta_x &= (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \\ \beta_y &= (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}) \\ \beta_z &= (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

olarak tanımlanır. Kutuplanabilirlik tensörlerinde olduğu gibi birinci aşırıkutuplanabilirlik tensörleri ($\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{yyy}, \beta_{xxz}, \beta_{xyz}, \beta_{yyz}, \beta_{xzz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$) frekans hesaplamaları sonucundan elde edilir. Birinci aşırıkutuplanabilirliğin vektör bileşeni ise şu şekilde hesaplanır (Kanis vd. 1994):

$$\beta_{vek} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|} \quad (6.7)$$

Burada $|\mu_i|$, taban durum moleküler elektronik dipol moment ve μ_i söz konusu dipol momentin vektörel bileşenleridir. β_i ise Denklem 6.6'da tanımlanmıştır. Ayrıca burada belirtilmelidir ki, Gaussian hesaplamaları sonucu kutuplanabilirlik ve birinci

aşırıkutuplanabilirlik değerleri atomik birimlerde (a.u.) verilir ve dolayısıyla bunların elektronik birimlere (esu) dönüştürülmeleri gerekir. Bu dönüştürme işleminde α için; $1 \text{ a.u.} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$, ve β için; $1 \text{ a.u.} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$ katsayıları kullanılır.

Bu çalışmada incelenen moleküller için kutuplanabilirliğin tensör bileşenleri, ortalama kutuplanabilirlik (α_{toplaml}), anizotropik kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$), birinci aşırıkutuplanabilirliğin tensör bileşenleri, birinci aşırıkutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) ve vektör bileşeni (β_{vek}), atomik ve elektronik birimlerde Tablo 6.29-6.32’de verildi. Ayrıca bu tablolarda gaz fazında hesaplanan taban durum moleküler elektronik dipol moment bileşenleri (μ_x , μ_y , μ_z) ve toplam dipol moment (μ_{tot}) Debye (D) biriminde verildi. Nonlineer etkilerde çok önemli rol oynayan dipol moment değerleri DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için sırasıyla 11.86, 11.82, 12.09 ve 12.10 D olarak hesaplandı. Hesaplanan bu yüksek değerler pozitif ve negatif yük merkezlerinin birbirlerinden oldukça uzakta pozisyonlandıklarının ve moleküller üzerinde yerel yük dağılımının bozulduğunun ve dolayısıyla yük polarizasyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla bu sonuçlar, çalışılan bileşiklerin NLO aktif bileşikler olarak değerlendirilebilecek NLO özellikler göstereceğinin ilk işareti olarak yorumlanabilir. Çünkü yüksek değerlerde elde edilen dipol moment, birinci aşırıkutuplanabilirlik değerlerinin de yüksek çıkacağını bir ifadesidir. Burada her ne kadar elektronik dipol moment değerleri arasında ciddi bir fark gözlenmese de özellikle DR-1-AC/DR-1-MC ve DR-13-AC/DR-13-MC molekül çiftleri için benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bölüm 6.4’te verilen Mulliken atomik yük değerleri de moleküllerin kuyruk kısmındaki toplam pozitif yükün fenil halkaları ve köprü atomları üzerindeki toplam negatif yük tarafından dengelendiğini göstermektedir. DR-13-AC ve DR-13-MC bileşiklerinde birinci fenil halkasına hidrojen atomu yerine daha elektronegatif bir atom olan klorun bağlanmasıyla beklendiği gibi dipol moment değeri yükselmiştir. C-Cl arasında oluşan kovalent bağda klor atomunun elektronegatifliğinin karbona göre daha yüksek olması klorun kısmi negatif ve karbonun kısmi pozitif yüke sahip olacağını gösterir. Bu durum C-H kovalent bağından daha kutuplu bir bağa sebep olacağından molekülün dipol momentinden bir artış gözlenecektir.

Tablo 6.29.DR-1-AC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri (Debye)

	a.u.	esu (x 10 ⁻²⁴)		a.u.	esu (x 10 ⁻³⁰)
α_{xx}	286.5858	42.4720	β_{xxx}	35.8837	0.3100
α_{xy}	-19.0331	-2.8207	β_{xxy}	-37.4378	-0.3234
α_{yy}	176.9234	26.2200	β_{xyy}	74.4511	0.6432
α_{xz}	79.3080	11.7534	β_{yyy}	-36.7722	-0.3177
α_{yz}	-20.9146	-3.0995	β_{xxz}	25.4795	0.2201
α_{zz}	643.1015	95.3076	β_{xyz}	84.1849	0.7273
α_{tot}	368.8702	54.6666	β_{yyz}	133.9796	1.1575
$\Delta\alpha$	446.6475	66.1932	β_{zzz}	-3098.1464	-26.7658
μ_x	11.2742		β_{yzz}	650.8938	5.6233
μ_y	3.2069		β_{zzz}	-23681.6664	-204.5930
μ_z	-1.4986		β_x	-2987.8116	-25812.6008
μ_{tot}	11.8168		β_y	576.6838	4982.1444
			β_z	-23522.2073	-203215.4055
			β_{tot}	23718.2170	204.9088
			β_{vek}	288.9582	2.4964

Tablo 6.30. DR-1-MC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri (Debye)

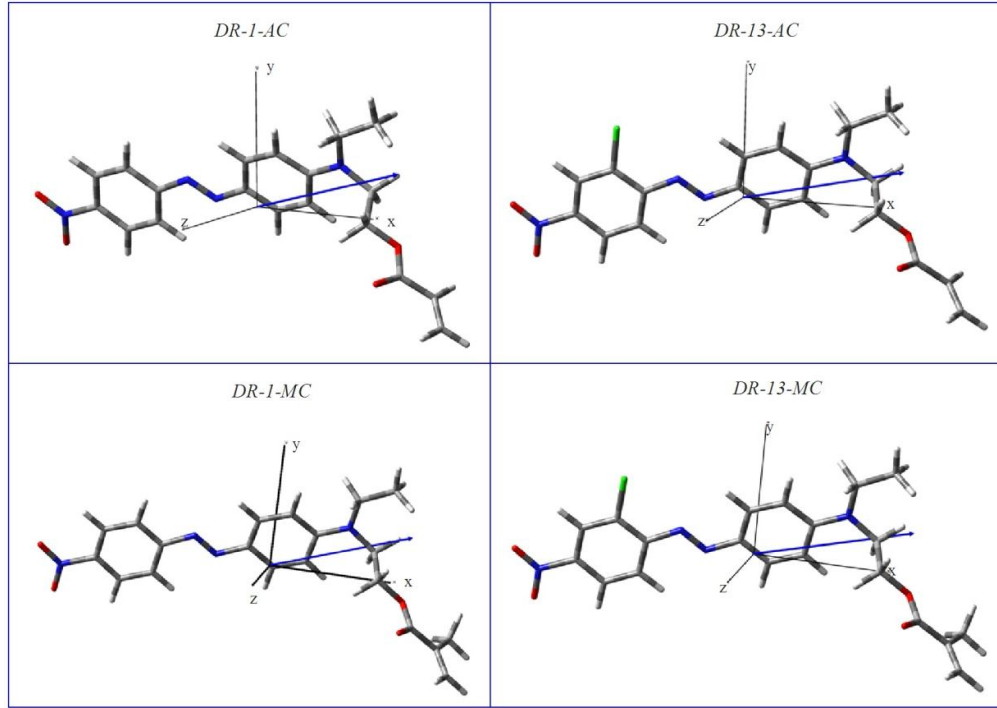
	a.u.	esu (x 10 ⁻²⁴)		a.u.	esu (x 10 ⁻³⁰)
α_{xx}	292.45409	43.3417	β_{xxx}	11.5844	0.1001
α_{xy}	-17.333622	-2.5688	β_{xxy}	-11.1777	-0.0966
α_{yy}	191.99018	28.4529	β_{xyy}	58.9815	0.5096
α_{xz}	72.442555	10.7360	β_{yyy}	-59.8453	-0.5170
α_{yz}	-18.833245	-2.7911	β_{xxz}	143.5587	1.2402
α_{zz}	657.50584	97.4424	β_{xyz}	81.2662	0.7021
α_{top}	380.6500	56.4123	β_{yyz}	128.1792	1.1074
$\Delta\alpha$	444.6791	65.9014	β_{zzz}	-2590.8262	-22.3829
μ_x	11.1545		β_{yzz}	587.1557	5.0726
μ_y	3.6042		β_{zzz}	-24038.1610	-207.6729
μ_z	-1.8115		β_x	-2520.2603	-21773.2848
μ_{top}	11.8615		β_y	516.1327	4459.0252
			β_z	-23766.4231	-205325.2591
			β_{top}	23905.2499	206.5246
			β_{vek}	1416.4210	12.2369

Tablo 6.31. DR-13-AC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri (Debye)

	a.u.	esu (x 10 ⁻²⁴)		a.u.	esu (x 10 ⁻³⁰)
α_{xx}	313.4723	46.4566	β_{xxx}	385.4995	3.3304
α_{xy}	-21.6849	-3.2137	β_{xxy}	-160.1403	-1.3835
α_{yy}	182.4490	27.0389	β_{xyy}	222.5716	1.9229
α_{xz}	82.3965	12.2112	β_{yyy}	-169.2072	-1.4618
α_{yz}	-20.4922	-3.0369	β_{xxz}	-28.5484	-0.2466
α_{zz}	665.9830	98.6987	β_{xyz}	105.2996	0.9097
α_{top}	387.3014	57.3981	β_{yyz}	126.3141	1.0913
$\Delta\alpha$	458.9728	68.0198	β_{xzz}	-3432.5198	-29.6546
μ_x	11.6827		β_{yzz}	671.1908	5.7986
μ_y	2.3655		β_{zzz}	-25095.8326	-216.8104
μ_z	-2.0246		β_x	-2824.4487	-24401.2597
μ_{top}	12.0905		β_y	341.8433	2953.2868
			β_z	-24998.0669	-215965.7994
			β_{top}	25159.4460	217.3600
			β_{vek}	1523.7194	13.1639

Tablo 6.32. DR-13-MC molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan NLO özellikleri ve taban durumuna ait elektronik dipol moment değerleri (Debye)

	a.u.	esu (x 10 ⁻²⁴)		a.u.	esu (x 10 ⁻³⁰)
α_{xx}	323.6937	47.9714	β_{xxx}	256.3189	2.2144
α_{xy}	-18.4254	-2.7306	β_{xxy}	-12.2245	-0.1056
α_{yy}	196.9775	29.1921	β_{xyy}	88.7937	0.7671
α_{xz}	85.1416	12.6180	β_{yyy}	-65.2984	-0.5641
α_{yz}	-20.6646	-3.0625	β_{xxz}	-54.2478	-0.4687
α_{zz}	677.8370	100.4554	β_{xyz}	119.2706	1.0304
α_{top}	399.5027	59.2063	β_{yyz}	130.0747	1.1238
$\Delta\alpha$	458.6905	67.9779	β_{xzz}	-3620.4192	-31.2779
μ_x	11.5579		β_{yzz}	725.4689	6.2675
μ_y	2.6969		β_{zzz}	-25704.4075	-222.0681
μ_z	-2.3576		β_x	-3275.3066	-28296.3563
μ_{top}	12.1002		β_y	647.9460	5597.7999
			β_z	-25628.5806	-221412.9964
			β_{top}	25845.1468	223.2840
			β_{vek}	2009.3652	17.3595

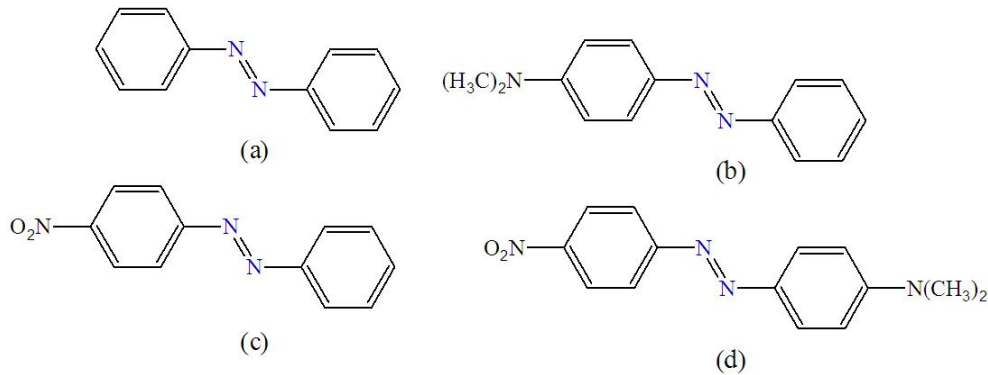


Şekil 6.31. İncelenen moleküllerin gaz fazında dipol momentlerinin yönelimleri

Ayrıca tüm moleküller için en büyük dipol moment bileşeninin x yönünde elde edildiği ve z yönündeki bileşenin tüm moleküller için negatif bir değer verdiği de burada vurgulanmalıdır. Şekil 6.31’de incelenen moleküllerin x, y, z kartezyen koordinatlardaki yerleşimi ve dipol momentlerinin yönelimi görülmektedir. Hesaplanan kutuplanabilirlik ve birinci aşırıkutuplanabilirlik tensörlerinin tüm yönelimler için sıfırdan farklı değerler vermesi incelenen moleküllerin NLO aktif olduklarını belirtir. Tüm moleküller için en büyük kutuplanabilirlik tensörel değerinin α_{zz} üzerinden yöneldiği görülürken, α_{xz} ve α_{yz} yönelimlerinde en küçük ve negatif değerler hesaplandı. Toplam kutuplanabilirlik değerleri DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için sırasıyla 56.41, 56.67, 57.40 ve 59.21 esu olarak hesaplandı. Aynı sıralama için anizotropik kutuplanabilirlik değerleri ise; 65.90, 66.19, 68.02 ve 67.98 ($\times 10^{-24}$ esu) şeklinde tahmin edildi. Beklendiği gibi incelenen moleküllerin yapısal özellikler arasındaki benzerlikler, NLO özellikler için de benzer sonuçlar vermiştir.

Yüksek birinci aşırıkutuplanabilirlik değerlerine sahip moleküller ikinci derece NLO malzemeler olarak adlandırılırlar ve söz konusu özellik teknolojik uygulamalarda çok önemli bir yere sahiptir. İkinci aşırıkutuplanabilirlik değerleri de bir o kadar

önemlidir ve her ikisinin birden tanımlanması gelecekteki çalışmalar için uygun bir altyapı hazırlar. Ancak burada teorik olarak incelenen NLO özelliklerden ikinci aşırı kutuplanabilirliğin elde edilmesine kullanılan program izin vermemektedir ve dolayısıyla sonuçlar sadece birinci aşırı kutuplanabilirlik üzerinden değerlendirilecektir. Kutuplanabilirlik değerlerinde olduğu gibi burada da tüm moleküller için benzer sonuçların elde edilmesi beklenmektedir ve DR-1-AC, DR-1-MC, DR-13-AC ve DR-13-MC için sırasıyla birinci aşırı kutuplanabilirlik şu şekilde hesaplanmıştır; 204.91, 206.52, 217.36 ve 223.28 ($\times 10^{-30}$ esu). İyi bir NLO aktif molekül olarak bilinen kristal yapıdaki üre için gerçekleştirilen deneysel çalışmada birinci ve ikinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 2.3×10^{-30} ve 2.7×10^{-30} esu olarak bulunmuştur (Cassidy vd. 1979). Buna göre bu çalışmada incelenen moleküller üre'ye göre 89-97 kat daha büyük birer birinci aşırı kutuplanabilirlik değerlerine sahiptirler. van Walree ve arkadaşlarının (van Walree vd. 1997) Şekil 6.32'de verilen azobenzen ve sübtitüe azobenzenler için deneysel olarak EFISH (Electric Field Induced Second-Harmonic Generation) tekniğini ve teorik olarak PM3 metodunu kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmanın sonuçları Tablo 6.33'te verildi. Bu sonuçlara göre bu çalışmada yer alan moleküllerde olduğu gibi güçlü bir elektron verici grubun bağlanmasıyla molekülün dipol moment ve birinci aşırı kutuplanabilirlik değerlerinde ciddi bir farklılık gözlenmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlarla söz konusu çalışmadaki teorik değerler karşılaştırıldığında bu çalışmada incelenen moleküllerin β değerlerinin, azobenzen (a), N,N-dimethyl-4-[(E)-phenyldiazenyl]aniline (b), 4-nitroazobenzen (c) ve 4'-nitro-4-dimetilaminoazobenzen'e (d) göre yaklaşık 5.5 kat ve deneysel çalışmaya göre ise yaklaşık 4 kat daha büyük hesaplandığı görülmektedir.



Şekil 6.32. Azobenzen (a) ve bazı sübtitüe azobenzenlerin (b, c, d) kimyasal yapıları

Daniel ve Dupuis ise (Daniel ve Dupuis, 1990) p-N,N-dimetilaminoazobenzen için SCF metodunu kullanarak kutuplanabilirlik, birinci ve ikinci aşırı kutuplanabilirlik değerlerini atomik birimler cinsinden sırasıyla 122.82, 902.79 ve 6352.8 olarak hesaplamışlardır.

Tablo 6.33. Azobenzen (a), N,N-dimethyl-4-[(E)-phenyldiazenyl]aniline (b), 4-nitroazobenzen (c) ve 4'-nitro-4-dimetilaminoazobenzen (d) moleküllerinin deneysel ve teorik dipol moment ve birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri

Molekül	$\mu_g(D)^a$	$\mu_{hes}(D)^b$	$\beta(0) \times 10^{-30} esu^c$	$\beta_{top} \times 10^{-30} esu^d$
a	7.4	7.75	56	37.5
b	8.00	6.90	44	28.0
c	8.6	7.62	35	36.8
d	8.2	7.73	58	30.2

^a McClellan vd. (1963) çalışmasından alınan deneysel temel seviye dipol moment değeri, ^b PM3 metoduyla hesaplanan temel seviye dipol moment değeri, ^c EFISH tekniği kullanılarak elde edilen statik birinci aşırı kutuplanabilirlik değeri, ^d PM3 metoduyla hesaplanan toplan birinci aşırı kutuplanabilirlik değeri

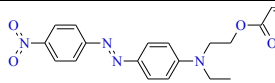
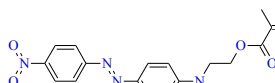
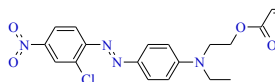
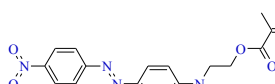
Bir C=C çift bağı üzerinde yük kutuplanması, bir tarafına elektron alıcı ve diğer tarafına ise elektron verici bir grubun bağlanmasıyla elde edilir (Forni ve Destro, 2003) ve daha önce belirtildiği gibi böylesi bir sistem push-pull kromofor olarak adlandırılır. Bu tür push-pull sistemlerin belirlenmesinde $d_{C=C}$ bağ uzunluğu (Sandstroom, 1983) veya ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki fark ($\delta_{^{13}C}$) (Kleinpeter vd. 1993) bir parametre olarak kullanılabilir. Push-pull karakterinin artması yük kutuplanmasına sebep olur ve bu da hem $d_{C=C}$ bağ uzunluğunun hem de $\delta_{^{13}C}$ kimyasal kayma değerleri arasındaki farkın artmasıyla sonuçlanır (Kleinpeter, 2006).

Son yıllarda Kleinpeter ve arkadaşları (Kleinpeter vd. 2010) deneysel ve teorik olarak inceledikleri 71 azo boya molekülü için ^{13}C NMR kimyasal kayma değerlerindeki farkta olduğu gibi ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleriyle söz konusu push-pull karakteri arasında bir ilişki olup olmadığını araştırmışlardır. Buna göre, tüm bileşikler göz önünde bulundurulduğunda böyle bir yargıya varmanın mümkün olmadığını, ancak incelenen bileşiklerin özelliklerine göre sınıflandırıldıktan sonra böyle bir uygulamaya tabi tutulmasıyla, $d_{N=N}$ ile $\delta_{^{15}N}$ arasında tutarlı bir ilişkinin olduğunu ve dolayısıyla da $\delta_{^{15}N}$ 'in push-pull karakterizasyonunda kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada da $\delta_{^{15}N}$ ile birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri

arasındaki ilişki teorik olarak incelendi. Bu yöntemin NLO özelliklerinin belirlenmesi için tek başına kullanılmasının yeterli olmadığı açıkça görülmektedir. Ancak, yine de bu ilişkinin araştırılması için bu çalışmada incelenen dört molekülün ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı. Azo grubu azot atomlarının ^{15}N NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması için hesaplamalar gaz fazı, DMSO ve kloroform çözücülerini için gerçekleştirildi ve NH_3 referans maddesine göre değerlendirildi. Bu amaçla aynı metod kullanılarak NH_3 'ün kimyasal kayma değerleri hesaplandı. Buna göre, gaz fazı, DMSO ve kloroform çözücülerinde hesaplanan NH_3 ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla şu şekildedir; 264.8837, 266.2428 ve 265.8895 ppm. NLO özellikleri titreşim frekanslarının hesaplanmasından elde edildiğinden ve çözücü içerisinde gerçekleştirilecek bir hesaplamanın çözücü etkisiyle yanıltıcı sonuçlar verebileceği göz önünde bulundurularak birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri sadece gaz fazı için hesaplandı. Gerçekleştirilen hesaplamaların sonuçları Tablo 6.34'te verildi.

Buradan elde edilen sonuçlara bakıldığında $\delta_{^{15}\text{N}}$ kimyasal kayma farkına dayanarak, birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri için doğrudan bir yargıya varmanın pek mümkün olmadığı görülmektedir. Ancak DR-1-AC ve DR-1-MC molekülleri için hesaplanan 50 ppm civarındaki kimyasal kayma farkına karşılık yaklaşık 205×10^{-30} esu değerinde bir birinci aşırı kutuplanabilirlik değeri hesaplanırken, DR-13-AC ve DR-13-MC molekülleri için kimyasal kayma farkının 60 ppm civarında olduğu ve aşırı kutuplanabilirlik değerlerinin ise sırasıyla 217×10^{-30} esu ve 223×10^{-30} esu olduğu görülmektedir. Dolayısıyla genel olarak incelenen bir grup bileşik için ^{15}N NMR kimyasal kayma değerlerindeki farka karşılık birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri arasında lineer bir ilişkinin elde edilebileceği, ancak bu verinin kesin bir hüküm vermek için yeterli olmadığı söylenebilir. Ayrıca çözücü içerisinde gerçekleştirilen hesaplamalarda $\delta_{^{15}\text{N}}$ için gaz fazına benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla deneysel çalışmalarda bu özellikten faydalanılabileceği sonucuna varılabilir. $\delta_{^{15}\text{N}}$ ile $\text{N}=\text{N}$ bağ uzunlukları arasındaki ilişkinin ise DR-1-MC için beklenende farklı bir sonuç verdiği görülmektedir.

Tablo 6.34. İncelenen moleküllerin gaz fazı ve çözücü içerisinde (DMSO ve kloroform) hesaplanan ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleri ile gaz fazında hesaplanan dipol moment (μ) ve birinci hiperpolarizebilite (β) değerlerinin karşılaştırılması

Kısaltma	Molekül	<i>Gaz</i>						<i>DMSO</i>			<i>Kloroform</i>		
		δN_1	δN_2	$\Delta\delta$	$d_{N=N} (\text{\AA})$	$\mu (D)$	$\beta (x10^{-30} \text{ esu})$	δN_1	δN_2	$\Delta\delta$	δN_1	δN_2	$\Delta\delta$
DR-1-AC		574.3	523.2	51.1	1.266	11.8168	204.9088	575.7	524.6	51.1	570.1	508.4	61.7
DR-1-MC		569.3	519.3	50.0	1.261	11.8615	206.5246	562.1	498.9	63.2	569.9	508.3	61.6
DR-13-AC		576.4	516.3	60.1	1.269	12.0905	217.3600	568.2	491.2	77.0	571.5	498.9	72.6
DR-13-MC		574.5	514.4	60.0	1.270	12.1002	223.2840	565.1	489.3	75.8	568.4	496.8	71.7

BÖLÜM 7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, deneysel ve teorik metotlar kullanılarak elektron alıcı-elektron verici grupların bağlı olduğu azobenzen türevlerinden dispers kırmızı 1 akrilat, dispers kırmızı 1 metakrilat, dispers kırmızı 13 akrilat ve dispers kırmızı 13 metakrilat bileşiklerinin temel seviye geometrik yapıları, titreşim spektrumları ve titreşim modlarının işaretlenmesi, NMR kimyasal kayma değerlerinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak yapılarının aydınlatılması, elektronik soğurma spektrumları ve bazı nonlineer optik özelliklerinin incelenmesi gibi çalışmalara yer verildi. Deneysel ve teorik olarak elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı. Ayrıca, incelenen bileşikler için elde edilen sonuçların bir değerlendirilmesi kendi içerisinde ve literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırılarak gerçekleştirildi. Bu çalışmada dispers kırmızı 1 akrilat için elde edilen sonuçlar diğer moleküllerden bağımsız olarak yayımlandı (Cinar vd. 2011).

Teorik çalışmaların ilk basamağı olarak incelenen moleküllerin temel seviye geometrileri yoğunluk fonksiyonel teori metotlarından Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyonu (B3LYP) ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak elde edildi. İncelenen bileşikler için literatürde herhangi bir deneysel veriye rastlanmadığından, teorik hesaplamalar kristal yapısı deneysel X-ışını saçılması tekniğiyle aydınlatılan benzer bir molekül olan dispers kırmızı 65 (disperse red 65) (Lee vd. 2009) ile karşılaştırıldı. Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açılarından söz konusu moleküle ait parametrelerle karşılaştırılabilenler arasında bağ uzunluklarının sapması ortalama 0.01 Å olarak bulunurken bağ açıları için sapma miktarı yaklaşık 1.6° olarak hesaplandı. Bu durum, kullanılan metodun geometrik yapıların tahmininde oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Elde edilen kabul edilebilir oranlardaki hata oranı, ilerideki çalışmalarda, burada incelenen ve deneysel veriden yoksun bileşikler için temel seviye geometrileri için hesaplanan parametrelerin

rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada verilen bazı seçilmiş düzlemsel açı değerlerine bakıldığında temel seviyede bu moleküllerin trans formunda yer aldıkları görülmektedir. Ancak, azobenzenlerin fotoizomerizasyon mekanizmalarından dolayı böylesi bir kanaate varmak için sadece bu verilerle yetinmek doğru değildir. Ne var ki, hesaplamalar için kullandığımız program, bu tür çalışmalar için bir üst sınıra sahip olmasından ve incelenen moleküllerin relatif olarak büyük ölçeklerde olmasından dolayı uygun bir metot kullanarak izomerizasyonlarının hesaplanmasına izin vermemektedir. Buna karşılık, en kararlı yapının tespit edilmesi amacıyla yarı-deneysel hesaplama metotlarından AM1 (Austin Model 1) kullanılarak fenil halkalarının $-N=N-$ çift bağı etrafında 0° 'den başlayarak 360° 'ye kadar 10° aralıklarla döndürülmesiyle elde edilen geometrik yapıların enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Sözü edilen hesaplamaların sonucundan bazı küçük sapmaların ihmal edilmesi durumunda kararlı yapının yine trans konformasyonunda elde edildiği görüldü. Azobenzen bileşiklerinin yarı-kararlı cis formundaki ömürlerinin çok kısa olduğu ve genelde termal olarak yeniden trans formuna döndükleri göz önünde bulundurulduğunda hesaplamaların bizi yanıltmadığı söylenebilir. Ayrıca deneysel olarak gerçekleştirilen FT-IR, NMR ve UV-Vis çalışmalarının sonuçları da hesaplamaları desteklemektedir.

Bileşiklerin titreşim spektrumları deneysel olarak FT-IR tekniği ile ve teorik olarak B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla elde edildi. Teorik hesaplamalar sonucunda IR ve Raman spektrumlarının çizdirilmesinin yanı sıra indirgenmiş kütle değerleri, IR soğurma şiddetleri, Raman saçılma aktiflikleri ve kuvvet sabitleri de elde edildi. Raman saçılma teorisi kullanılarak saçılma aktifliklerine karşılık gelen saçılma şiddetleri hesaplandı. Ayrıca deneysel sonuçlardan ve teorik olarak toplam enerji dağılımı hesaplamalarından yararlanılarak her bir titreşim modunun işaretlenmesi gerçekleştirildi. Hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuçlara göre daha yüksek değerlerde çıktığı literatürde yer alan çalışmalardan bilindiğinden, bu sonuçlar belli birer katsayı ile çarpılarak deneysel verilerle karşılaştırıldı ve her iki sonuca bakıldığında aralarında gayet iyi bir uyumun olduğu görüldü. Ayrıca deneysel verilerin katı fazdaki örnekler için gerçekleştirildiği, buna karşılık hesaplamaların izole moleküller için ve gaz fazında yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda kullanılan metodun titreşim frekanslarının hesaplanmasında ve değerlendirilmesinde

de gayet iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. Titreşim modlarının işaretlenmesinin bir değerlendirilmesi belli gruplar için birer alt başlık şeklinde detaylı olarak gerçekleştirildi ve literatürde yer alan verilerle ve incelenen moleküller için kendi içerisinde karşılaştırıldı. Buna göre elde edilen sonuçların beklenen aralıklarda ve önceki çalışmalarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin; trans azobenzenler için $1380-1463\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilen karakteristik simetrik ve antisimetrik N=N gerilmesi, bu çalışmada sırasıyla 1440 ve 1460 cm^{-1} civarlarında kaydedildi ve hesaplandı. Ayrıca birinci fenil halkasında hidrojen atomu yerine bağlanan klor atomunu titreşim spektrumu üzerindeki etkisi tartışılarak açık bir değerlendirilmesi verildi. Buna göre hidrojene göre daha elektronegatif bir atom olan klorun C-Cl bağ gerilmesi ve eğilmesine ait piklerin haricinde diğer titreşimlere çok ciddi bir etkisinin olmadığı gözlemlendi.

Bir bileşiğin yapısının tayininde kullanılan en etkili spektroskopik tekniklerden biri olan NMR spektroskopisi, bu çalışmada kloroform ve dimetilsülfoksit çözücüleri içerisinde çözünen bileşiklere uygulandı. Deneysel ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarının sonuçlarına dayanarak hidrojen ve karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri belirlendi ve buradan hareketle her bir atomun komşulukları tespit edilmeye çalışılarak bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında yararlanıldı. Titreşim spektrumlarında olduğu gibi tüm bileşikler için NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak hesaplandı ve deneysel verilerle karşılaştırıldı. Ancak kullanılan programın doğrudan bir NMR spektrumu elde edilmesine izin vermemesi ve piklerde beklenen yarılmalar yerine bunu her bir atom için ayrı bir sinyal şeklinde kabul etmesi, programın yetersizlikleri arasında sayılabilir. Dahası, deneysel olarak aynı çevreye sahip olmalarından dolayı bazı atomlar için beklenen aynı rezonans değeri program tarafından farklı hesaplanmaktadır. Hesaplanan sonuçların deneysel verilerle gösterdiği uyum kabul edilebilir sınırlar içerisinde ancak beklenenden daha büyük bazı sapmalar hesaplamalarda çözücü etkisinin göz önünde bulundurulmasından ve bunun da molekülün çevresini oldukça kompleks kılmasından kaynaklanabilir. Bu nedenlerle, bu çalışmada NMR spektrumları için hesaplamalardan ziyade deneysel veriler göz önünde bulunduruldu ve benzer sistemler için daha önce gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla karşılaştırılmalı olarak bir değerlendirilmesi verildi.

İncelenen bileşiklerin elektronik geçişleri hakkında bir bilgi edinebilmek için, bu bileşiklerin etanol ve metanol çözücülerindeki UV-Vis spektrumları kaydedildi. DR-1-AC/DR-1-MC bileşikleri için yaklaşık 470 nm ve DR-13-AC/DR-13-MC bileşikleri için ise yaklaşık 490 nm dalga boylarında kaydedilen maksimum soğurma pikleri $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olarak işaretlendi. Bu karakteristik elektronik uyarılmanın yanı sıra kaydedilen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin bir değerlendirilmesi yapıldı. Ayrıca en düşük altı singlet uyarılmış seviyeler göz önünde bulundurularak elektronik soğurma spektrumlarının hesaplanması TD-DFT ve CIS(D) metotları kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplamalardan TD-DFT ile gerçekleştirilenlerin deneysel verilerin biraz uzağında olduğu görülürken, CIS(D) ultraviyole bölgede gayet uyumlu sonuçlar verdi. Ancak bu metodun görünür bölgede kaydedilen ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak işaretlenen azobenzenler için karakteristik soğurma pikini hesaplayamadığı görülmektedir. Dolayısıyla UV bölgesinde CIS(D) sonuçlarını ve görünür bölge için TD-DFT sonuçlarını göz önünde bulundurmak faydalı olacaktır. TD-DFT hesaplamalarına göre görünür bölgede tahmin edilen ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine karşılık geldiği belirlenen uyarılmaların büyük bir osilatör şiddeti değeriyle birlikte hesaplandığı ve HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık geldiği görülmektedir. Franck-Condon prensibine göre de bu geçişler dikey (vertical) geçişlerdir yani temel seviyeden doğrudan elektronik seviyeye uyarılma gerçekleşmiştir. CIS(D) hesaplamaları ise görünür bölge geçişlerini tahmin etmekte yetersiz kalsa da UV bölgesinde $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelen ve deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gösteren elektronik uyarılmalar için oldukça yüksek osilatör şiddetleri hesaplamıştır. Ancak deneysel verilere ve literatürde yer alan benzer çalışmalara bakıldığında azobenzenler görünür bölgede kaydedilen karakteristik soğurma pikinin tahmininde yetersiz kalan bu metot ile elde edilen sonuçları göz önünde bulundurmak pek mümkün değildir. Bu çalışmada yer alan sınırlı sayıdaki hesaplamalara dayanarak CIS(D) metodunun görünür bölge hesaplamalarında yetersiz kaldığı ancak UV bölgesi için iyi sonuçlar verdiği söylenebilir. TD-DFT metodu için ise tam tersi geçerlidir. Dolayısıyla azobenzenler veya görünür bölgede bir elektronik uyarılmanın beklendiği moleküler sistemler için her iki metodun birlikte kullanılabileceği hibrit bir metot önerilebilir.

Ayrıca hesaplamalara dayanarak en yüksek dolu moleküler orbital, en düşük boş moleküler orbital ve elektronik geçişlerde aktif rol aldıkları belirlenen diğer elektronik uyarılmış seviye enerjileri ile uyarılmaların gerçekleştiği seviyeler arasındaki enerji farkı, uyarılmaların gerçekleştiği dalga boyları ve osilatör şiddetleri ile elektrik dipol moment değerleri verildi. Molekül yörüngeleri hesaplamalar sonucundan belirlenerek yük geçişinin hangi atom veya gruplar arasında gerçekleştiği belirlendi. Ayrıca elektron alıcı-elektron verici grupların bağlı olduğu azobenzenlerde molekül içi güçlü bir yük transferinin olduğu bilinmektedir. Temel seviyede Mulliken atomik yüklerinin belirlenmesiyle yük transferinin yönü belirlendi ve her bir molekül için belirlenen elektrik dipol moment yönü ile bir sağlaması yapıldı.

Her bir molekülün nonlinear optik özelliklerinden ortalama kutuplanabilirlik, anizotropik kutuplanabilirlik ve birinci aşırı kutuplanabilirlik tensörel bileşenleriyle birlikte hesaplanarak literatürde yer alan benzer moleküller için gerçekleştirilen deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırıldı. Buna göre incelenen moleküller için hesaplanan oldukça yüksek birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri bu molekülleri güçlü birer nonlinear optiksel malzeme adayı kılmaktadır. Ayrıca incelenen moleküllerin teorik olarak hesaplanan azo grubu ^{15}N NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki fark ile birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri arasındaki ilişki incelendi. Bu sonuçlar, ^{15}N NMR kimyasal kayma farkına dayanarak birinci aşırı kutuplanabilirlik değerleri için bir yorum yapmanın zor olduğu ancak aralarındaki lineer ilişkiden dolayı bir değerlendirmenin yapılabilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

ADAMO, C., SCUSERIA, G.E., BARONE, V., Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model, *J. Chem. Phys.*, 1999; 111: 2889–2899.

AKKURT, F., BENLİ, S., ALICILAR, A., Dispers Kırmızı 1 Tekstil Boyasının Karakterizasyonu ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 2005; 20: 429-432.

AMIYA, T., TANAKA T., Phase transitions in crosslinked gels of natural polymers, *Macromolecules*, 1987; 20: 1162-1164.

ANDERSSON, J.-A., PETTERSON, R., TEGNER, L., Flash photolysis experiments in the vapour phase at elevated temperatures I: spectra of azobenzene and the kinetics of its thermal cis-trans isomerization. *J. Photochem.*, 1982; 20: 17-32.

ANGELI, C., CIMIRAGLIA, R., HOFMANN, H.-J., On the competition between the inversion and rotation mechanisms in the cis-trans thermal isomerization of diazene, *Chemical Physics Letters*, 1996; 259: 276-282.

AOKI, K., SEKI, T., SUZUKI, Y., TAMAKI, T., HOSOKI, A., ICHIMURA, K., Factors affecting photoinduced alignment regulation of cyclohexanecarboxylate-type nematic liquid crystals by azobenzene molecular films, *Langmuir*, 1992; 8: 1007-1013.

ASANO, T., FURUTA, H., HOFMANN, H.J., CIMIRAGLIA, R., TSUNO, Y., FUJIO, M., Mechanism of thermal Z/E isomerization of substituted N-benzylideneanilines. Nature of the activated complex with an sp-hybridized nitrogen atom, *J. Org. Chem.*, 1993; 58: 4418-4423.

ASANUMA, H., LIANG, X., YOSHIDA, T., KOMIYAMA, M., Photocontrol of DNA Duplex Formation by Using Azobenzene-Bearing Oligonucleotides, *Chembiochem*, 2001; 2: 39-44.

ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001.

BAKER, J., JARZECKI, A.A., PULAY, P., Direct Scaling of Primitive Valence Force Constants: An Alternative Approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields, *J. Phys. Chem. A*, 1998; 102: 1412-1424.

BALCI, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, 2004.

BANACH, M.J., CLARSON, S.J., BEAUCAGE, G., BENKOSKI, J., MATES, T., KRAMER, E.J., VAIA, R.A., Fabrication and characterization of planar and channel polymer waveguides. III. Compositional distribution and solute loss in polymer thin films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002; 86: 2021-2024.

BARRETT, C., NATANSSOHN, A., ROCHON, P., Thermal Cis-Trans Isomerization Rates of Azobenzenes Bound in the Side Chain of Some Copolymers and Blends, *Macromolecules*, 1994; 27: 4781-4786.

BARRY, S.E., SOANE, D.S., Second Harmonic Generation in Carbon Dioxide Processed Thin Polymer Films, *Macromolecules*, 1996; 29: 3565-3573.

BARTOLOTTI, L.J., FLURCHICK, K., An Introduction to Density Functional Theory. *Rev. Comput. Chem.*, 1996; 7: 187-216.

BAUERNSCHMITT, R., AHLRICHS, R., Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, 1996; 256: 454-464.

BECKE, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993; 98(7): 5648-5652.

BELLAMY, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, vol. 2, Chapman and Hall, London, 1980.

BERG, R.H., HVILSTED, S., RAMANUJAM, P.S., Peptide oligomers for holographic data storage, *Nature*, 1996; 383: 505-508.

BIAN, S., WILLIAMS, J.M., KIM, D.Y., LI, L., BALASUBRAMANIAN, S., KUMAR, J., TRIPATHY, S., Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films, *J. Appl. Phys.*, 1999; 86: 4498-4508.

BIAN, S., ZHANG, W., KIM, S.I., EMBAYE, N.B., HANNA, G. J., PARK, J.J., CANFIELD, B.K., KUZYK, M.G., High-efficiency optical phase conjugation by degenerate four-wave mixing in volume media of disperse red 1-doped poly(methyl methacrylate), *J. Appl. Phys.*, 2002; 92: 4186-4193.

BIRNBAUM, P.P., LINFORD, J.H., STYLE, D.W.G., The absorption spectra of azobenzene and some derivatives, *Trans. Faraday Soc.* 1953; 49: 735-744.

BISWAS, N., UMAPATHY, S., Structures, Vibrational Frequencies, and Normal Modes of Substituted Azo Dyes: Infrared, Raman, and Density Functional Calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2000; 104: 2734-2745.

BLANCHE, P.-A., LEMAIRE, PH.C., MAERTENS, C., DUBOIS, P., JEROME, R., Polarization holography reveals the nature of the grating in polymers containing azo-dye, *Opt. Commun.*, 2000; 185(1-3), 1-12.

BLAU, W., Organic materials for nonlinear optical devices, *Phys. Technol.*, 1987; 18: 250-257.

BLOEMBERGEN, N., *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, 1964.

BORN, M., OPPENHEIMER, R., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik. Leipzig*, 1927; 84: 457-484.

BOUWSTRA, J.A., SCHOUTEN, A., KROON, J., Structural studies of the system trans-azobenzene/trans-stilbene. I. A reinvestigation of the disorder in the crystal structure of trans-azobenzene, $C_{12}H_{10}N_2$, *Acta Crystallogr. C*, 1983; 39: 1121-1123.

BOYD, R.W., *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.

BROWER, S.C., HAYDEN, L.M., Activation volumes associated with chromophore reorientation in corona poled guest-host and side-chain polymers, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 1995; 33: 2391-2404.

BROWN E.V., GRANNEMAN G.R., Cis-trans isomerism in the pyridyl analogs of azobenzene. Kinetic and molecular orbital analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975; 97: 621-627.

BRZOZOWSKI, L., SARGENT, E.H., Azobenzenes for photonic network applications: Third-order nonlinear optical properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2001; 12(9): 483-489.

BUCKHINGAM, A.D., Permanent and induced molecular moments and longrange intermolecular forces, *Adv. Chem. Phys.*, 1967; 12: 107-142.

BURLAND, D.M., MILLER, R.D., WALSH, C.A., Second-order nonlinearity in poled-polymer systems, *Chem. Rev.*, 1994; 94: 31-75.

CASIDA, M.E., JAMORSKI, C., CASIDA, K.C., SALAHUB, D.R., Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, *J. Chem. Phys.* 1998; 108: 4439-4449.

CASIDA, M.E., in: D.P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods. Part 1*, World Scientific, Singapore, 1995.

CASSIDY, C., HALBOUT, J.M., DONALDSON, W., TANG, C.L., Nonlinear Optical Properties Of Urea, *Optics Comm.*, 1979; 39: 243-246.

CATTANEO, P., PERSICO, M., An ab initio study of the photochemistry of azobenzene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999; 1: 4739-4743.

CHAPUT, F., RICHEHL, D., LEVY, Y., BOILOT, J.P., Azo oxide gels for optical storage, *Chemistry of Materials*, 1993; 5(5): 589-591.

CHEESEMAN, J.R., TRUCKS, G.W., KEITH, T.A., FRISCH, M.J., A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors, *J. Chem. Phys.*, 1996; 104: 5497-5509.

CHEMLA D. S., ZYSS J., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic, Orlando, FL, 1987.

CHEN, S.H., MASTRANGELO, J.C., SHI, H., BASHIR-HASHEMI, A., LI, J., GELBER, N., Novel Glass-Forming Organic Materials. 1. Adamantane with Pendant Cholesteryl, Disperse Red 1, and Nematogenic Groups Novel Glass-Forming Organic Materials. 1. Adamantane with Pendant Cholesteryl, Disperse Red 1, and Nematogenic Groups, *Macromolecules*, 1995; 28: 7775-7778.

CHEN, S.H., MASTRANGELO, J.C., SHI, H., BLANTON, T.N., BASHIR-HASHEMI, A., Novel Glass-Forming Organic Materials. 3. Cubane with Pendant Nematogens, Carbazole, and Disperse Red 1, *Macromolecules*, 1997; 30: 93-97.

CHOI, D.H., CHO, K.J., CHA, Y.K., OH, S.J., Optically induced anisotropy in photoresponsive sol-gel matrix bearing a silylated disperse red 1, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2000; 21(12): 1222-1226.

CINAR, M., CORUH, A., KARABACAK, M., FT-IR, UV-vis, ^1H and ^{13}C NMR spectra and the equilibrium structure of organic dye molecule disperse red 1 acrylate: A combined experimental and theoretical analysis. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011; 83: 561– 569.

COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLY, L.J., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Ed., Academic Press, New York, 1990.

CORREA, D.S., GONCALVES, V.C., BALOGH, D.T., MENDONCA, C.R., DE BONI L., Induced transparency in polythiophene bearing azobenzene moieties, *Polymer*, 2006; 47(21): 7436-7440.

CORUH, A., YILMAZ, F., SENGEZ, B., KURT, M., CINAR, M., KARABACAK, M., Synthesis, molecular conformation, vibrational, electronic transition, and chemical shift assignments of 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile: A combined experimental and theoretical analysis. *Struct. Chem.*, 2011; 22: 45–56.

CRISTEA, D., VILAREM, G., Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn, *Dyes and Pigments*, 2006; 70: 238-245.

CUI, Y., QIAN, G., CHEN, L., GAO, J., WANG, M., Enhanced thermal stability of optical nonlinearity for anilino-silane derived inorganic-organic hybrid thin films, *Optics Communications*, 2007; 270 (2): 414-418.

DALTON, L.R., HARPER, A.W., GHOSN, R., STEIER, W.H., ZIARI, M., FETTERMAN, H., SHI, Y., MUSTACICH, R.V., JEN, A.K-Y., SHEA, K.J., Synthesis and Processing of Improved Organic Second-Order Nonlinear Optical Materials for Applications in Photonics, *Chem. Mater.*, 1995; 7: 1060-1081.

DANIEL, C., DUPUIS, M., Nonlinear optical properties of organic solids: ab initio polarizability and hyperpolarizabilities of nitroaniline derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, 1990; 171: 209-216.

DAWSON, J.F., Developments in disperse dyes, *Rev.Prog. Coloration*, 1978a; 9: 25-35.

DAWSON, J.F., Fifty years of disperse dyes (1934-1984), *Rev.Prog. Coloration*, 1978b; 14: 90-97.

DE LANGE J.J., ROBERTSON J. M., WOODWARD I., X-Ray Crystal Analysis of Trans-Azobenzene, *Proc. R. Soc. London. Sect. A.*, 1939, 171, 398-410.

DELAIRE, J.A., NAKATANI, K., Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials, *Chem. Rev.*, 2000; 100: 1817-1846.

DITCHFIELD, R., Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility, *J. Chem. Phys.* 1972; 56: 5688-5691.

DREUW, A., HEAD-GORDON, M., Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004; 126: 4007–4016.

EATON, D.F., Nonlinear Optical Materials, *Science*, 1991; 253: 281-287.

EICH, M., SEN, A., LOOSER, H., BJORKLUND, G.C., SWALEN, J.D., TWIEG, R., YOON, D.Y., Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer, *J. Appl. Phys.*, 1989; 66: 2559-2567.

EISENBACH, C.D., Effect of polymer matrix on the cis-trans isomerization of azobenzene residues in bulk polymers, *Makromol. Chem.*, 1978; 179: 2489-2506.

ERTAN, N., EYDURAN, F., The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes and Pigments*, 1995; 27(4): 313-320.

ERTL, P., Cheminformatics Analysis of Organic Substituents: Identification of the Most Common Substituents, Calculation of Substituent Properties, and Automatic Identification of Drug-like Bioisosteric Groups, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2003, 43: 374- 380.

FENG, C.L., ZHANG, Y.J., JIN, J., SONG, Y.L., XIE, L.Y., QU, G.R., JIANG, L., ZHU, D.B., Reversible Wettability of Photoresponsive Fluorine-Containing Azobenzene Polymer in Langmuir–Blodgett Films, *Langmuir*, 2001; 17: 4593-4597.

FISCHER, E., Calculation of photostationary states in systems A $\rightleftharpoons$ B when only A is known, *J. Phys. Chem.*, 1967; 71(11): 3704-3707.

FLIEGL, H., KOHN, A., HATTIG, C., AHLRICHS, R., Ab Initio Calculation of the Vibrational and Electronic Spectra of trans- and cis-Azobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003; 125: 9821-9827 (ve burada geçen referanslar).

FORBER, C.L., KELUSKY, E.C., BUNCE, N.J., ZERNER, M.C., Electronic spectra of cis- and trans-azobenzenes: consequences of ortho substitution, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985; 107: 5884–5890.

FORESMAN, B., FRISCH, E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1993.

FORNI, A., DESTRO, R., Electron density investigation of a push-pull ethylene(C(14)H(12)NO(2))center dot H(2)O) by x-ray diffraction at T=21 K, *Chem. A Eur. J.*, 2003; 9: 5528-5537.

FRANKEN, P.A., HILL, A.E., PETERS, C.W., WEINREICH, G., Generation of Optical Harmonics, *Phys. Rev. Lett.*, 1961; 7: 118-119.

FRISCH, A., NIELSEN, A.B., HOLDER, A.J., Gaussview Users Manual, Gaussian Inc., Pittsburg.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., et. al., Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

FUJINO, T., ARZHANTSEV, S.Y., TAHARA, T., Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of Photoisomerization of trans-Azobenzene, *J. Phys. Chem. A*, 2001; 105: 8123-8129.

FUJINO, T., TAHARA, T., Picosecond Time-Resolved Raman Study of trans-Azobenzene, *J. Phys. Chem. A*, 2000; 104: 4203-4210.

GEETHAKRISHNAN, T., PALANISAMY, P.K., Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of a triphenylmethane dye using 633 nm He–Ne laser, *Optics Communications*, 2007; 270 (2): 424-428.

GEIGOU, D., MUSZKAT, K. A., FISCHER, E., Temperature dependence of photoisomerization. V. Effect of substituents on the photoisomerization of stilbenes and azobenzenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968; 90: 3907-3918.

GILLE K., KNOLL H., RITTING F., FLEISCHER G., KARGER J., Study of Structure Formation in Aqueous Solutions of Poly(ethylene oxide)–Poly(propylene oxide)–Poly(ethylene oxide) Block Copolymers by Measuring Rate Constants of the Thermal Cis–Trans Isomerization of an Azobenzene Dye and Self-Diffusion of Copolymer Molecules, *Langmuir*, 1999; 15: 1059-1066.

GIMARC, B.M., Shapes of simple polyatomic molecules and ions. I. Series HAAH and BAAB, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970; 92: 266-275.

GOODSON, T., WANG, C.H., Dispersion and dipolar orientational effects on the linear electroabsorption and electro-optic responses in a model guest/host nonlinear optical system, *J. Appl. Phys.*, 1996; 80: 6602-6609.

GRIFFITHS, J., II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives, *J. Chem. Soc. Rev.*, 1972; 1: 481-493.

GROSS, E.K.U., DOBSON, J.F., PETERSILKA, M., Density functional theory of time-dependent phenomena, *Top. Curr. Chem.*, (Density Functional Theory II), 1996; 181: 81-172.

HABERFIELD, P., BLOCK, P.M., LUX, M.S., Enthalpies of solvent transfer of the transition states in the cis-trans isomerization of azo compounds. Rotation vs. the nitrogen inversion mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975; 97: 5804-5806.

HAKEN, H., WOLF, H.C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, 2004, Springer, Heidelberg (Çeviri: İ. Okur, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, Değişim Yayınları, 2009, Sakarya).

HAM, S.K., CHOI, S.H., LEE, B.H., SONG, K., Synthesis of nonlinear optical polycarbonate for optical device applications, *Polym-Korea*, 1997; 21: 201-207.

HARIS D., *Quantative Chemical Analysis*, 4th Ed. W.H. Freeman and Company, New York, 1995.

HEAD-GORDON, M., RICO, R.J., OUMI, M., LEE, T.J., A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions, *Chem. Phys. Lett.*, 1994; 219: 21–29.

HEAD-GORDON, M., MAURICE, D., OUMI, M., A perturbative correction to restricted open shell configuration interaction with single substitutions for excited states of radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 1995; 246: 114–121.

HINCHLIFFE, A., SOSGUN, M.H.J., Ab-initio studies of the dipol polarizabilities of conjugated molecules, Part 2. Monocyclic Azines. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1994; 304: 109-120.

HINCHLIFFE, A., SOSGUN, M.H.J., Ab-initio studies of the dipol polarizabilities of conjugated molecules, Part 5. The five membered heterocyclics C_4H_4E ($E=BH$, AlH , CH_2 , SiH_2 , NH , PH , O and S). *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1995; 331: 109-125.

HO, C-H., YANG, K-N., LEE, S-N, Mechanistic study of trans $\rightleftharpoons$ cis isomerization of the substituted azobenzene moiety bound on a liquid-crystalline polymer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001; 39: 229-2307.

HO, M.S., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups, *Macromolecules*, 1995; 28: 6124-6127.

HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 1963; 136: 864-871.

HOLME, N.C.R., Ph.D. thesis, Riso National Laboratory Roskilde, Denmark, 1997.

HOLME, N.C.R., RAMANUJAM, P.S., HVILSTED, S., 10,000 optical write, read, and erase cycles in an azobenzene sidechain liquid-crystalline polyester, *Opt. Lett.*, 1996; 21: 902-904.

HOLME, N.C.R., RAMANUJAM, P.S., HVILSTED, S., Photoinduced anisotropy measurements in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters, *Appl. Opt.*, 1996; 35: 4622-4627.

HOUBEN, J.L., PIERONI, O., FISSI, A., CIARDELLI, F., Optical activity and photochromism of the azo chromophore bound to poly(L-glutamic acid), *Biopolymers*, 1978; 17: 799-804.

HUGEL, T, HOLLAND, N.B., CATTANI, A., MORODER, L., SEITZ, M., GAUB, H.E., Single-Molecule Optomechanical Cycle, *Science*, 2002; 296: 1103-1106.

ICHIMURA, K., Photoalignment of Liquid-Crystal Systems, *Chem. Rev.* 2000; 100: 1847-1874.

ICHIMURA, K., SUZUKI, Y., SEKI, T., HOSOKI, A., AOKI, K., Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer, *Langmuir*, 1988; 4: 1214-1216.

IGNES-MULLOL, J., CLARET, J., ALBALAT, R., CRUSATS, J., REIGADA, R., ROMERO, M.T.M., SAGUES, F., Texture Changes inside Smectic-C Droplets in Azobenzene Langmuir Monolayers, *Langmuir*, 2005; 21: 2948-2955.

IKEDA, T. HORIUCHI, S., KARANJIT, D.B., KURIHARA, S., TAZUKE, S., Photochemically induced isothermal phase transition in polymer liquid crystals with mesogenic phenyl benzoate side chains. 2. Photochemically induced isothermal phase transition behaviors, *Macromolecules*, 1990; 23: 42-48.

IKEDA, T., HASEGAWA, S., SASAKI, T., MIYAMOTO, T., LIN, M-P., TAZUKE, S., Photoresponsive liquid crystals prepared from poly(biphenyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)s, *Makromol. Chem.*, 1991; 192: 215-221.

IKEDA, T., TSUTSUMI, O., Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-Crystal Films, *Science*, 1995; 268: 1873-1875.

IRIE M., IGA R., Photostimulated reversible sol-gel transition of polystyrene with pendant azobenzene groups in carbon disulfide, *Macromol. Rapid Commun.*, 1985; 6: 403-405.

IRIE, M. HIRANO, Y., HASHIMOTO, S., HAYASHI, K., Photoresponsive polymers. 2. Reversible solution viscosity change of polyamides having azobenzene residues in the main chain, *Macromolecules*, 1981; 14: 262-267.

IRIE, M., IGA, R., Photoresponsive polymers. 9. Photostimulated reversible sol-gel transition of polystyrene with pendant azobenzene groups in carbon disulfide, *Macromolecules*, 1986; 19: 2480-2484.

IRIE, M., IGA, R., Photoresponsive polymers. Reversible wettability change of poly[butyl methacrylate-co- α -(2-hydroxyphenyl)- α -(4-vinylphenyl)benzyl alcohol], *Macromol. Rapid Commun.*, 1987; 8: 569-572.

IRIE, M., SCHNABEL, W., On the dynamics of photostimulated conformational changes of polystyrene with pendant azobenzene groups in solution On the dynamics of photostimulated conformational changes of polystyrene with pendant azobenzene groups in solution, *Macromolecules*, 1985; 18: 394-398.

IRIE, M., TANAKA, H., Bulk crystallization of isotactic polystyrene near its melting point: a neutron scattering study of the chain trajectory, *Macromolecules*, 1983; 16: 210-214.

ISHIARA, K., NEGESHI, N., SHINOHARA, I., Photoregulated binding ability of azoaromatic polymer for surfactant, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1981; 19: 3039-3046.

ISHIHARA, K., HAMADA, N., KATO, S., SHINOHARA, I., Photo-induced change in surface free energy of azoaromatic polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1983; 21: 1551-1555.

ISHIHARA, K., OKAZAKI, A., NEGESHI, N., SHINOHARA, I., OKANA, T., KATAOKA, K., SAKURAI, Y., Photo-induced change in wettability and binding ability of azoaromatic polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982; 27: 239-245.

JACKSON, J.D., *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1999.

JAFFE, H.H., YEH, S.-J., GARDNER, R.W., The electronic spectra of azobenzene derivatives and their conjugate acids, *J. Mol. Spectrosc.*, 1958; 2: 120-136.

JAMORSKI, C., CASIDA, M.E., SALAHUB, D.R., Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study, *J. Chem. Phys.*, 1996; 104 (13): 5134-5147.

JAMORSKI, C., CASIDA, M.E., SALAHUB, D.R., Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study, *J. Chem. Phys.* 1996; 104: 5134-5147.

JEEWANDARA, A.K., DE SILVA, K.M.N., Are donor-acceptor self organised aromatic systems NLO (non-linear optical) active?, *J. Mol. Strut. (Theochem)*, 2004; 686: 131-136.

JIANG, L., CHANG, Q., OUYANG, Q., LIU, H., WANG, Y., ZHANG, X., SONG, Y., LI Y., Fabrication and nonlinear optical properties of an ultrathin film with acceptor-donor periodically overlapping structure, *Chemical Physics*, 2006; 324(2-3): 556-562.

JIANG, L., CHANG, Q., OUYANG, Q.Y., LIU, H.B., WANG, Y.X., ZHANG, X.R., et al. Fabrication and nonlinear optical properties of an ultrathin film with acceptor-donor periodically overlapping structure, *Chemical Physics*, 2006; 324(2-3): 556-562.

JIANGTIAN, L., PENG, J., CHENYANG, W., JIANLIN, S., Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film, *Dyes and Pigments*, 2008; 78: 219-224.

JUNG, J.H., TAKEHISA, C., SAKATA, Y., KANEDA T., p-(4-Nitrophenylazo)phenol Dye-bridged Permethylated α -Cyclodextrin Dimer: Synthesis and Self-aggregation in Dilute Aqueous Solution, *Chem. Lett.*, 1996; 25: 147-148.

JURSIC, B.S., Ab initio and density functional theory study of the diazene isomerization, *Chemical Physics Letters*, 1996; 261: 13-17.

KAINO, T., TOMARU S., Organic materials for nonlinear optics, *Advanced Materials*, 1993; 5(3): 172-178.

KAJZAR, F., LEE, K-S., JEN, A.K-Y., Polymeric Materials and Their Orientation Techniques for Second-Order Nonlinear Optics, Special Issue for Polymers for Photonic Applications II, *Adv. Polym. Sci.*, 2003; 161: 1-85.

KAMADA, K., UEDA, M., NAGAO, H., TAWA, K., SUGINO, T., SHIMIZU, Y., OHTA, K., Molecular design for organic nonlinear optics: Polarizability and hyperpolarizabilities of furan homologues investigated by ab-initio molecular orbital method. *J. Phys. Chem. A.*, 2000; 104: 4723-4734.

KANIS, D.R., RATNER, M.A., MARKS. T.J., Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Nonlinearities. *Quantum Chemical Aspects*, *Chem. Rev.*, 1994; 94: 195-242.

KARABACAK, M., CINAR, M., CORUH, A., KURT, M., Theoretical investigation on the molecular structure, Infrared, Raman and NMR spectra of para-halogen benzenesulfonamides, 4-X-C₆H₄SO₂NH₂ (X = Cl, Br or F). *J. Mol. Struct.* 2009a; 919: 26–33.

KARABACAK, M., KURT, M., CINAR, M., CORUH, A., Experimental (UV, NMR, IR and Raman) and theoretical spectroscopic properties of 2-chloro-6-methylaniline, *Mol. Phys.* 2009b; 107: 253–264.

KAWANISHI, Y., TAMAKI, T., SEKI, T., SAKURAGI, M., ICHIMURA, K., Nematic Homogeneous Alignment Regulated by the Polarization Photochromism of Surface Azobenzenes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1992; 218(1): 153-158.

KAWANISHI, Y., TAMAKI, T., SEKI, T., SAKURAGI, M., SUZUKI, Y., ICHIMURA, K., AOKI, K., Multifarious liquid crystalline textures formed on a photochromic azobenzene polymer film, *Langmuir*, 1991; 7: 1314-1315.

KAWASAKI, A., Effect of substituents on the ¹³C chemical shifts of the azomethine carbon atom of N-benzylideneanilines and 2-N-arylimino-2-p-nitrophenylethanenitriles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990; 2: 223-228.

KELLERER, B., HACKER, H.H., BRANDMULLER, J., *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 1971; 9: 903-909.

KELLY, J.F., KRAUSZ, E.R., SAMOC, A., SAMOC, M., WILLIS, A.C., Crystal Structure of the Second-Order Nonlinear Optical Addition Complex AsI₃·3S₈, *Aust. J. Chem.*, 2002; 55: 709-714.

KERESZTURY, G., HOLLY, S., BESENYEI, G., VARGA, J., WANG, A., DURIG, J.R., Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *Spectrochim. Acta A*, 1993; 49: 2007-2017, 2019-2026.

KERESZTURY, G., in: Chalmers JM, Griffith PR (eds.), *Raman Spectroscopy: Theory*, in *Hand book of Vibrational Spectroscopy*, vol. 1, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2002.

KIM, S.H., *Functional dyes*, Elsevier, 2006, Amsterdam.

KIM, J.J., FUNABIKI, K., MURAMATSU, H., SHIBATA, K., KIM, S.H., SHIOZAKI, H., HARTMANN, H., MATSUI, M., Negative solvatochromism of azo dyes derived from (dialkylamino)thiazole dimers, *Chem. Commun.*, 2000; 9: 753-754.

KLEINMAN, D.A., Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media, *Phys. Rev.* 1962; 126: 1977-1979.

KLEINPETER, E., BOLKE, U., KREICBERGA, J., Quantification of the push-pull character of azo dyes and a basis for their evaluation as potential nonlinear optical materials, *Tetrahedron*, 2010; 66: 4503-4509.

KLEINPETER, E., Push-pull alkenes: structure and π -electron distribution (Review), *J. Serb.Chem.Soc.*, 2006; 71: 1-18.

KLEINPETER, E., THOMAS, S., UHLIG, G., RUDORF, W.-D., Studies of the π -electron distribution in push-pull alkenes by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy—II, *Magn. Reson. Chem.* 1993, 31, 714-721.

KOBAYASHI, T., DEGENKOLB, E.O., RENTZEPIS, P.M., Picosecond spectroscopy of 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene, *J. Phys. Chem.*, 1979; 83: 2431-2434.

KOHN, W., SHAM, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 1965; 140: 1133-1138.

KOLEVA, V., DUDEV, T., WAWER, I., ^1H and ^{13}C NMR study and AM1 calculations of some azobenzenes and N-benzylideneanilines: effect of substituents on the molecular planarity, *Journal of Molecular Structure*, 1997; 412: 153–159.

KUBLER, V.R., LUTTKE, W., WECKHERLIN, S., *Z. Elektrochem.*, 1960; 64: 650-654.

KUMAR G.S., NECKERS D.C., Photochemistry of azobenzene-containing polymers, *Chem. Rev.*, 1989; 89: 1915-1925.

KUMAR, G.S., Azo Functional Polymers: Functional Group Approach in Macromolecular Design; Technomic Publishing Company Inc.: Lancaster, 1993.

KUMAR, G.S., DEPRA, P., NECKERS, D.C., Chelating copolymers containing photosensitive functionalities, *Macromolecules*, 1984; 17: 1912-1917.

KURITA, N., TANAKA, S., ITOH, S., Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Studies on the Stable Structures and Vibrational Properties of trans- and cis-Azobenzenes, *J. Phys. Chem. A*, 2000; 104: 8114-8120, ve burada geçen referanslar.

KUZYK, M.G., DIRK, C.W., Eds., Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials, Marcel Dekker, Inc., (1998)

KWOLEK, S., MORGAN, P., SCHAEFFGEN, J., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; John-Wiley: New York, 1985; Vol. 9.

LABARTHET, F.L., SOURISSEAU, C., Transient absorption spectroscopy and angular reorientation of azobenzene molecules in a DR1-doped PMMA polymer matrix, *New J. Chem.*, 1997; 21: 879-887.

LEDNEV, I.K., YE, T-Q., HESTER, R.E., MOORE, J.N., Femtosecond Time-Resolved UV-Visible Absorption Spectroscopy of trans-Azobenzene in Solution, *J. Phys. Chem.*, 1996; 100: 13338-13341.

LEE, C., YANG, W., PARR, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 1988; 37: 785-789.

LEE, J-E., KIM, H.J., HAN, M.R., LEE, S.Y., JO, W.J., LEE, S.S., LEE, J.S., Crystal structures of C.I. Disperse Red 65 and C.I. Disperse Red 73, *Dyes and Pigments*, 2009; 80: 181-186.

LEE, W-S., UENO, A., Photocontrol of the Catalytic Activity of a β -Cyclodextrin Bearing Azobenzene and Histidine Moieties as a Pendant Group, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001; 22: 448-450.

LEHN J.M., Nitrogen inversion Experiment and theory, *Topics in Current Chemistry (Dynamic Stereochemistry)*, 1970; 15: 1970, 311-377.

LI, J., JINAG, P., WEI, C., SHI, J., Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film, *Dyes and Pigments*, 2008; 78: 219-224.

LINDSAY, G.A., Aging in Second-Order Nonlinear Optical Polymers, *Trends Polym. Sci.*, 1997; 5: 91-96.

LIN-VIEN, D., COLTHUP, N.B., FATELEY, W.G., GRASSELLI, J.G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, MA, 1991.

LIPINSKI, C., HOPKINS, A., Navigating chemical space for biology and medicine, *Nature*, 2004; 432: 855-861.

LUCARELLI, L., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Orange II, *Langmuir*, 2000; 16: 1102-1108.

MAIMAN, T.H., Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, 1960; 187: 493-494.

MARKS, T.J., RATNER, M.A., Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995; 34(2): 155-173.

MAROULIS, G., Hyper polarizability of H₂O, *J. Chem. Phys.*, 1991, 94: 1182-1190.

McCLELLAN, A.L., *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco, 1963.

McEWAN, K., LEWIS, K., YANG, G.Y., CHNG, L.L., LEE, Y.W., LAU, W.P., et al. Synthesis, characterization, and nonlinear optical study of metalloporphyrins, *Advanced Functional Materials*, 2003; 13(11): 863-867.

MENDONCA, C.R., COSTA, M.M., GIACOMETTI, J.A., NUNES, F.D., ZILIO, S.C., Nonlinear refractive indices of polystyrene films doped with azobenzene dye Disperse Red 1, *Electron Lett.*, 1998; 34: 116-117.

MIN, Y.H., LEE, K-S., YOON, C.S., DO, L.M., Surface morphology study of corona-poled thin films derived from sol-gel processed organic-inorganic hybrid materials for photonics applications, *Journal of Materials Chemistry*, 1998; 8(5): 1225-1232.

MINIEWICZ, A., BARTKIEWICZ, S., SWORAKOWSKI, J., GIACOMETTI, J.A., COSTA, M.M., On optical phase conjugation in polystyrene films containing the azobenzene dye Disperse Red 1, *Pure Appl. Opt.*, 1998; 7: 709-721.

MOHLMANN, G., VAN DER VORST C., *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, C. Mcardle ed.; Plenum and Hall: Glasgow, 1989.

MONTAGNOLI, G., MONTT, S., NANNICINI, L., GIOVANNITTI, M.P., RISTROI, M.G., Photomodulation of Azoaldolase Activity, *Photochem. Photobiol.*, 1978; 27: 43-49.

MOONEY, E.F., The infra-red spectra of chloro- and bromobenzene derivatives—II. Nitrobenzenes, *Spectrochimica Acta*, 1964; 20: 1021-1032.

MOONEY, E.F., The infrared spectra of chloro- and bromobenzene derivatives—I: Anisoles and phenetoles, *Spectrochimica Acta*, 1963; 19: 877-887.

MORTAZAWI, M. A., KNOESEN, A., KOWEL, S.T., HIGGINS, B.G., DIENES, A., Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989; 6: 733-741.

MOSTAD, A., ROMMING, C., A Refinement of the Crystal Structure of cis-Azobenzene. *Acta Chem. Scand.*, 1971; 25: 3561-3568.

MOURA, G.L.C., SIMAS, A.M., MILLER, J., Mesoionic rings as efficient asymmetric bridges for the design of compounds with large optical nonlinearities, *Chem. Phys. Lett.*, 1996; 257: 639-646.

NAGELE, T., HOCHÉ, R., ZINTH, W., WACHTVEITL, J., Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene, *Chemical Physics Letters*, 1997; 272: 489-495.

NAKANISHI, K., SOLOMON, P.H., *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc. San Francisco, pg. 45-46, 1976.

NALWA, H.S., MIYATA, S., Eds. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 1997.

NATANSOHN, A., ROCHON, P., Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 4139-4176.

NATANSOHN, A., ROCHON, R., GOSSELIN, J., XIE, S., Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene], *Macromolecules*, 1992; 25: 2268-2273.

NUCKEN, O., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons: New York, 1985, vol. 2, p 156.

ORR, B.J., WARD, J.F., Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system, *Mol. Phys.*, 1971; 20: 513-526.

LOUDAR, J.L., Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds, *J. Chem. Phys.*, 1977; 67: 446-457.

PAETZOLD, R., RICHENBACHER, M., APPENROTH, K., The Carbon Nitrogen Double-Bond -Spectra, Structure, Thermal and Photochemical E/Z Isomerization, *Zeitschrift Fur Chemie*, 1981; 21: 421-430.

PAIK, C.S., MORAWETZ, H., Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk, *Macromolecules*, 1972; 5: 171-177.

PARR, R.G., YANG, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.

PEDERSEN, T.G., JOHANSEN, P.M., ROMER HOLME, N.C., RAMANUJAM, P.S., HVILSTED S., Theoretical model of photoinduced anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998; 15(3): 1120-1129.

PEREZ-MORENO, J., Theoretical and Experimental Characterization of the First Hyperpolarizability, PhD Thesis, Washington State University, Washington, 2007.

PERJESSY, A., RASALA, D., TOMASIK, P., GAWINECKI, R., The wavenumbers of NO₂ stretching vibrations and transmission of substituent effects in 2- and 4-substituted 3-nitropyridine series, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1985; 50: 2443-2452.

PETERSILKA, M., GOSSMANN, U.J., GROSS, E.K.U., Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.*, 1966; 76(8): 1212-1215.

PIERONI, O., FISSI, A., ANGELINI, N., LENCI, F., Photoresponsive Polypeptides, *Acc. Chem. Res.*, 2001; 34: 9-17

PIERONI, O., FISSI, A., HOUBEN, J.L., CIARDELLI, F., Photoinduced aggregation changes in photochromic polypeptides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985; 107: 2990-2991.

PIERONI, O., FISSI, A., POPOVA, G., Photochromic polypeptides, *Prog. Polm. Sci.*, 1998; 23: 81-123.

PIERONI, O., HOUBEN, J.L., FISSI, A., COSTANTINO, P., CIARDELLI, F., Reversible conformational changes induced by light in poly(L-glutamic acid) with photochromic side chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980; 102: 5913-5915.

PLANAS, S.A., DUARTE, A.S., MAZZALI, C., PALANGE, E., FRAGNITO, H.L., CARDOSO, V.L., SANCHES, M.P.R., VILLANI, M.F., REGGIANI, A.E., Nonlinear refractive index of dye-doped organic polymers, *SPIE*, 1993; 2025: 381-387.

RABEK, J.F. (Ed.), *Photochemistry and Photophysics*, vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 1990, Chapter 4.

RAHMAN, S.M.F., FUKURISHI, K., KUWABARA, M., YAMANAKA, H., NOMURA M., Photocontrolled Binding of Metal Ions with Thioindigo Derivatives Containing Oxyethylene Chains, *Bull. Soc. Jpn.*, 1993; 66: 1461-1465.

RANGEL-ROJO, R., YAMADA, S., MATSUDA, H., YANKELEVICH, D., Large near-resonance third-order nonlinearity in an azobenzene-functionalized polymer film, *Applied Physics Letters*, 1998; 72(9): 1021-1023.

RAO, C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963.

RAU, H., GREINER, G., GAUGLITZ, G., MEIER, H., Photochemical quantum yields in the A (+h.nu.) .dblarw. B (+h.nu., DELTA.) system when only the spectrum of A is known, *J. Phys. Chem.*, 1990; 94: 6523-6524.

RAU, H., in: RABEK, J.F. (Ed.), *Photochemistry and Photophysics*, vol. 2, CRC Press Inc., Boca Raton, 1990, pp. 119-141 (Chapter 4).

RAU, H., *Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973; 12: 224-235.

RICHEHL, D., CHAPUT, F., LEVY, Y., BOILOT, J.P., KAJZAR, F., CHOLLET, P.A., Secondorder optical nonlinearities of azo chromophores covalently attached to a solgel matrix, *Chemical Physics Letters*, 1995; 245(1): 36-40.

ROCHON, P., GOSSELIN, J., NATANSOHN, A., XIE, S., Optically Induced and Erased Birefringence and Dichroism in Azoaromatic Polymers, *Applied Physics Letters*, 1992; 60(1): 4-5.

ROSSO, V., LOICQ J, RENOTTE, Y., LION, Y., Optical non-linearity in Disperse Red 1 dye-doped sol-gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004; 342: 140-145.

RUNGE, E., GROSS, E.K.U., Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.*, 1984; 52: 997-1000

SACKMANN, E., Photochemically induced reversible color changes in cholesteric liquid crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971; 93: 7088-7090.

SAMOC, A., SAMOC, M., KOHLER, D., STAHELIN, M., FUNFSCHILLING, J., ZSCHOKKE-GRANACHER, I., Linear and Second Order Optical Properties of the Trigonal Adducts of Triiodomethane with Sulfur and Quinoline, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.-Sec. B*, 1992; 2: 13-27.

SAMOC, A., SAMOC, M., LUTHER-DAVIES, B., KELLY, J.F, KRAUSZ, E.R, WILLIS, A., New Second-Order Nonlinear Octupolar Materials, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004; 415: 179-195.

SAMOC, A., SAMOC, M., PRASAD, P.N., KRAJEWSKA-CIZIO, A. Second-harmonic generation in the crystalline complex antimony triiodide-sulfur, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992; 9: 1819-1824.

SANCHEZ, A.M., BARA, M., DE ROSSI, R.H., On the Mechanism of the Acid/Base-Catalyzed Thermal Cis-Trans Isomerization of Methyl Orange, *J. Org. Chem.*, 1999; 64: 1604-1609.

SANCHEZ, C., LEBEAU, B., CHAPUT, F., BOILOT J.P., Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites, *Advanced Materials*, 2003; 15(23): 1969-1994.

SANDSTREOM, J., Static and Dynamic Stereochemistry of Push-Pull and Strained Ethylenes, *Top.Stereochem.*, 1983, 14, 83-181.

SATO, M., KINOSHITA, T., TAKIZAWA, A., TSJUIT, Y., Photoinduced conformational transition of polypeptide membrane composed of poly(L-glutamic acid) containing pararosanine groups in the side chains, *Macromolecules*, 1988, 21, 3419-3424.

SATO, M., KINOSHITA, T., TAKIZAWA, A., TSUJITA, Y., Photoinduced conformational transition of polypeptides containing azobenzenesulfonate in the side chains, *Macromolecules*, 1988; 21: 1612-1616.

SCHWEDT, G., *The Essential Guide to Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Toronto, 1997.

SCOTT, A.P., RADOM, L., Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.*, 1996; 100(41): 16502-16513.

SEKI, T., FUKUCHI, T., ICHIMURA, K., Role of Hydrogen Bonding in Azobenzene-Urea Assemblies. The Packing State and Photoresponse Behavior in Langmuir Monolayers, *Langmuir*, 2002; 18; 5462 -5467.

SEKI, T., ICHIMURA, K., Formation and Langmuir-Blodgett Deposition of Monolayers of Poly(vinyl-Alcohol) Having Azobenzene Side-Chains, *Polym. Commun.*, 1989; 30: 108-110.

SEKI, T., SAKURAGI, M., KAWANISHI, Y., TAMAKI, T., FUKUDA, R., ICHIMURA, K., SUZUKI, Y., "Command surfaces" of Langmuir-Blodgett films. Photoregulations of liquid crystal alignment by molecularly tailored surface azobenzene layers, *Langmuir*, 1993; 9: 211-218.

SERAK, S., KOVALEV, A., AGASHKOV, A., GLEESON, H.F., WATSON, S.J., RESHETNYAK, V., YAROSHCHUK, O., Laser-induced surface and bulk reorientation of the director in azo-dye-doped liquid crystal cells, *Opt. Commun.*, 2001; 187(1-3), 235-247.

SHEN, Y.R., *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

SHIN, J.Y., ABBOT, N.L., Using Light to Control Dynamic Surface Tensions of Aqueous Solutions of Water Soluble Surfactants, *Langmuir*, 1999; 15: 4404-4410.

SHINKAI, S., MINAMI, T., KUSANO, Y., MENABE, O., Photoresponsive crown ethers. 8. Azobenzenophane-type switched-on crown ethers which exhibit an all-or-nothing change in ion-binding ability, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983; 105: 1851-1856.

SHINKAI, S., OGAWA, T., KUSANO, Y., MANABE, O., KIKUKAWA, K., GOTO, T., MATSUDA, T., Photoresponsive crown ethers. 4. Influence of alkali metal cations on photoisomerization and thermal isomerization of azobis(benzocrown ethers), *J. Am. Chem. Soc.*, 1982; 104: 1960-1967.

SHIROTA, Y., MORIWAKI, K., YOSHIKAWA, S., UJIKE, T., NAKANO, H., 4-[Di(biphenyl-4-yl)amino]azobenzene and 4,4'-bis[bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino]azobenzene as a novel family of photochromic amorphous molecular materials, *J. Mater. Chem.*, 1998; 8: 2579-2581.

SILVERSTEIN, M., BASSELER, G.C., MORILL, C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1981.

SILVERSTEIN, R., WEBER, F., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th Ed., John Wiley & Sons, Toronto, 1998.

SIMOVA, S., RADEGLIA, R., FANGHANEL, E., 1,2,3-Triazabutadiene. XV. Einfluss der Substituenten auf die ^{15}N - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen in Triazabutadienen und Azobenzenen, *J. Prakt. Chem.*, 1982; 324: 777-786.

SINGH, A.K., DAS, J., MAJUMDAR, N., Novel Bacteriorhodopsin Analogues Based on Azo Chromophores, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996; 118: 6185-6191.

SKOOG, D., HOLLER, J., NIEMAN, T., Principles of Instrumental Analysis, 5th Ed., Saunders College Publishing, Montreal, 1998.

SOKALSKI, W.A., GORA, R.W., BARTKOWIAK, W., KOBYLINSKI, P., SWARAKOWSKI, J., CHYLA, A., LESZCZYŃSKI, J., New theoretical insight into the thermal cis–trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier, *J. Chem. Phys.*, 2001; 114: 5504-5508.

SQM version 1.0, Scaled Quantum Mechanical Force Field, 2013 Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.

STOHHERS, J.B., LAUTERBUR, P.C., ^{13}C Chemical Shifts in Organic Carbonyl Groups, *Can. J. Chem.*, 1964; 42: 1563-1576.

ST-AMANT, A., Density Functional Methods in Biomolecular Modeling. *Rev. Comput. Chem.*, 1996; 7: 217-259.

SUGINO, T., KAMBE, N., SONODA, N., SAKAGUCHI, T., OHTA, K., Ab-initio molecular orbital calculations of the static polarizabilities of xanthone analogues. *Chem. Phys. Lett.*, 1996; 251: 125-131.

SUNDARAGANESAN, N., ILAKIAMANI, S., SALEEM, H., WOJCIECHOWSKI, P.M., MICHALSKA, D., FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine, *Spectrochim. Acta A*, 2005; 61: 2995–3001.

SUTHERLAND, R. L., MCLEAN, D. G., & SEAN, K. (2003). Handbook of Nonlinear Optics. Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker: New York.

SUZUKI, A., TANAKA, T., Phase transition in polymer gels induced by visible light, *Nature*, 1990; 346: 345-347.

SZABO, A., OSTLUND, N.S., Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, 1982.

TAIT, K.M., PARKINSON, J.A., BATES, S.P., EBENEZER, W.J., JONES, A.C., The novel use of NMR spectroscopy with in situ laser irradiation to study azo photoisomerisation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003a; 154: 179–188.

TAIT, K.M., PARKINSON, J.A., JONES, A.C., EBENEZER, W.J., BATES, S.P., Comparison of experimental and calculated ^1H NMR chemical shifts of geometric photoisomers of azo dyes, *Chemical Physics Letters*, 2003b; 374: 372–380.

TAUNAUMANG, H., SOLYGA, M., TIJA, M.O., MINIEWICZ, A., On the efficient mixed amplitude and phase grating recording in vacuum deposited Disperse Red 1, *Thin Solid Films*, 2004; 461: 316–324.

TORO, C., THIBERST, A., DE BONI, L. MASUNOV, A.E., HERNANDEZ, F.E., Fluorescence Emission of Disperse Red 1 in Solution at Room Temperature, *J. Phys. Chem. B*, 2008; 112: 929-937.

TOWNS, T.G., Vibrational spectrum of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene, *Spectrochim. Acta A*, 1983; 39: 801-804.

TRAETTEBERG, M., HILMO, I., HAGEN, K., A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-azobenzene. *J. Mol. Struct.*, 1977; 39: 231-239.

TSUTIMU, O., DEMACHI, Y., KANAZAWA, A., SHIONO, T., IKEDA, T., NAGASE, Y., Photochemical Phase-Transition Behavior of Polymer Liquid Crystals Induced by Photochemical Reaction of Azobenzenes with Strong Donor–Acceptor Pairs, *J. Phys. Chem. B*, 1998; 102: 2869-2874.

UDAYAKUMAR, D., KIRAN, A.J., ADHIKARI, A.V., CHANDRASEKHARAN, K., UMESH, G., SHASHIKALA, H.D., Third-order nonlinear optical studies of newly synthesized polyoxadiazoles containing 3,4-dialkoxythiophenes, *Chemical Physics*, 2006; 331(1): 125-130.

UDAYAKUMAR, D., KIRAN, A.J., ADHIKARI, A.V., CHANDRASEKHARAN, K., UMESH, G., SHASHIKALA, H.D., Third-order nonlinear optical studies of newly synthesized polyoxadiazoles containing 3,4-dialkoxythiophenes, *Chemical Physics*, 2006; 331(1): 125-130.

UEDA, T., MURAYAMA, K., YAMAMOTO, T., KIMURA, S., IMANISHI, Y., Photo-regulation of hydrolysis activity of semisynthetic mutant phospholipases A2 replaced by non-natural aromatic amino acids, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994; 225-230.

UENO, A., ADACHI, K., NAKAMURA, J., OSA, T., Photoinduced conformational changes of azoaromatic polyaspartates containing octadecyl side chains, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1990; 28: 1161-1170.

UENO, A., FUKUSHIMA, M., OSA, T., Inclusion Complexes and Z-E Photoisomerization of Beta-Cyclodextrin Bearing An Azobenzene Pendant, *J. Chem. Perkin. Trans. 2*, 1990; 2: 1067-1072.

UENO, A., TAKAHANSHI, K., ANZAI, J., OSA T., Photocontrol of polypeptide helix sense by cis-trans isomerism of side-chain azobenzene moieties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981; 103: 6410-6415.

UENO, A., YOSHIMURA, H., SAKA, R., OSA, T., Photocontrol of binding ability of capped cyclodextrin Photocontrol of binding ability of capped cyclodextrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979; 101: 2779-2780.

USHIWATA, T., KOMATSU, K., OKADA, S., KAINO, T., Synthesis and Optical Properties of Monodisperse Side-Chain Electro-Optic Polymers, *Mol. Liq. Cryst. A.*, 1999; 327: 13-18.

VAN GISBERGEN, S.J.A., OSINGA, V.P., GRITSENKO, O.V., VAN LEEUWEN, R., SNIJDERS, J.G., BAERENDS, E.J., Improved density functional theory results for frequency-dependent polarizabilities, by the use of an exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior, *J. Chem. Phys.*, 1996; 105: 3142-3151.

VAN WALREE, C.A., FRANSSSEN, O., MARSMAN, A.W., FLIPSEB, M.C., JENNESKENS, L.W., Second-order nonlinear optical properties of stilbene, benzylidenedianiline and azobenzene derivatives. The effect of π -bridge nitrogen insertion on the first hyperpolarizability, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997; 709-807.

VARSANYI, G., Assignments of Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives, Wiley, New York, 1974.

VARSANYI, G., HOLLY, S., IMRE, L., Some characteristic vibration patterns of the organic nitro group, *Spectrochim. Acta A*, 1967; 23: 1205-1210.

VOLODIN, B.L., KIPPELEN, B., MEERHOLZ, K., JAVIDI B., PEYGHAMBARIAN, N., A polymeric optical pattern-recognition system for security verification, *Nature*, 1996; 383: 58-60.

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*, 1980; 58(8): 1200-1211.

WANG, L., WANG, X., Ab initio study of photoisomerization mechanisms of push-pull p,p'-disubstituted azobenzene derivatives on S1 excited state, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007; 847: 1-9.

WANG, L., WANG, X., An ab initio study of stable conformation and thermal isomerization of p-aminoazobenzene, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007; 806: 179-186.

WANG, L., XU, J., ZHOU, H., YI, C., XU, W., Cis-trans isomerization mechanism of 4-aminoazobenzene in the S0 and S1 states: A CASSCF and DFT study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009; 205: 104-108.

WHITTEN, D.G., WILDES, P.D., PASIFICI, J. G., IRICK, G. Jr., Solvent and substituent on the thermal isomerization of substituted azobenzenes. Flash spectroscopic study, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971; 93: 2004-2008.

WILLNER, I., RUBIN, S., COHEN, Y., Photoregulated binding of spiropyran-modified concanavalin A to monosaccharide-functionalized self-assembled monolayers on gold electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 4937-4938.

WILLNER, I., RUBIN, S., RIKLIN, A., Photoregulation of papain activity through anchoring photochromic azo groups to the enzyme backbone, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991; 113: 3321-3325.

WILLNER, I., RUBIN, S., ZOR, T., Photoregulation of .alpha.-chymotrypsin by its immobilization in a photochromic azobenzene copolymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991; 113: 4013-4014.

WILLNER, I., WILLNER, B., In *Bioorganic Photo-Chemistry-Biological Applications of Photochemical Switches*; Morrison H., Ed., Wiley: New York, 1993, Vol. 2, pp 1-110.

WILSON, E.B., DECIUS, J.C., CROSS, P.C., *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mc Graw Hill, NewYork, 1955.

WOLINSKI, K., HINTON, J.F., PULAY, P., Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990; 112: 8251-8260.

WU, S., LUO. S., SHE, W., LUO, D., WANG, H., All-optical switching effects in poly(methyl methacrylate) composites, *React Funct. Polym.*, 2003; 56: 83-88.

WYMAN, G.M., The Cis-Trans isomerization of conjugated compounds, *Chem. Rev.*, 1955; 55: 625-657.

XIE, S., NATANSHON, A., ROCHON, P., Recent developments in aromatic azo polymers research, *Chem. Mater.*, 1993; 5: 403-411.

XIE, T.F., WANG, D.J., ZHU, L.J., WANG, C., LI, T.J., Application of surface photovoltage technique to the determination of conduction types of azo pigment films, *J. Phys. Chem.*, 2000; B104: 8177-8181.

YAGER, K.G., *Investigation of Photomechanical Surface Patterning in Azobenzene Materials*, PhD Thesis, McGill University, Montreal, 2006.

YAMAMOTO, T., UMEMURA, Y., SATO, O., EINAGA, Y., Photoswitchable Magnetic Films: Prussian Blue Intercalated in Langmuir–Blodgett Films Consisting of an Amphiphilic Azobenzene and a Clay Mineral, *Chem. Mater.*, 2004; 16: 1195-1201.

YAMAMURA, H., KAWAI, H., YOTSUYA, T., HIGUCHI, T., BUTUSGAN, Y., ARAKI, S., KAWAI, M., FUJITA, K., A Cyclodextrin Derivative with Cation Carrying Ability: Heptakis(3,6-anhydro)- β -cyclodextrin 2-O-p-Phenylazobenzoate, *Chem. Lett.*, 1996; 25: 799-800.

YARIV, A., YEH, P., *Optical Waves in Crystals*, John Wiley & Sons, New York, 1984.

YAVRIAN, A., GALSTIAN, T.V., PICHE, M., Photoinduced absorption and refraction in azo dye doped PMMA films: the aging effect, *Optical Materials*, 2004; 26(3): 261-265.

YESODHA, S.K., PILLAI, C.K.S., TSUTSUMI, N., Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems, *Prog. Polym. Sci.*, 2004; 29: 45-74.

ZHANG, H.X., LU, D., FALLAHI, M., Nonlinear optical and electro-optic properties of hybrid sol-gels doped with organic chromophores, *Optical Materials*, 2006; 28(8-9): 992-999.

ZHAO, L., WANG, S, XU, Z, FU J., WU C., CHENG S., Organic and inorganic hybrid film with second-order nonlinear optical and pyroelectric properties, *Thin Solid Films*, 2006; 515(4): 1748-1752.

ZIEGLER, T., Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and Dynamics. *Chem. Rev.*, 1991; 91: 651-667.

ZOLLINGER, H., Color chemistry. In: *Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3rd revised ed.. Zürich: Verlag Helvetica Chimia Acta, Wiley VCH; 2003.

ZOLLINGER, H., *Diazo Chemistry –I*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. D-69451, 1994.

ÖZGEŞMİŞ

Mehmet ÇINAR, 27.10.1981’de Sivas’ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya’da tamamladı. 2005 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fizik Bölümü’nden mezun oldu ve 2007 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisansını tamamladı.