

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**METİL 2 AMİNO 5 BROMOBENZOAT MOLEKÜLÜNÜN  
YAPISININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ  
YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ**

**Hazırlayan  
Elif KARAGÖZ ASLAN**

**Danışman  
Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Mayıs 2017  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**METİL 2 AMİNO 5 BROMOBENZOAT MOLEKÜLÜNÜN  
YAPISININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ  
YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK  
İNCELENMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan  
Elif KARAGÖZ ASLAN**

**Danışman  
Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

**Mayıs 2017  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



**Elif KARAGÖZ ASLAN**



## YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

**‘Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Yapısının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi’** adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



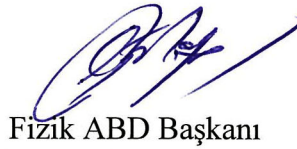
Tezi Hazırlayan

**Elif KARAGÖZ ASLAN**



Tez Danışmanı

**Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**



Fizik ABD Başkanı

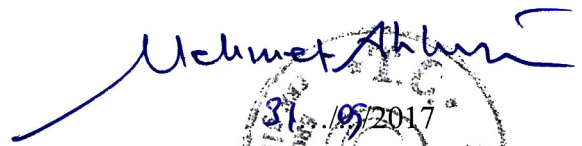
**Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR** danışmanlığında **Elif KARAGÖZ ASLAN** tarafından hazırlanan ‘**Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Yapısının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi**’ adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

12 /05 /2017

**JÜRİ:****Danışman** : Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**Üye** : Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR**Üye** : Doç. Dr. Ahmet Alper BİLLUR**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30/05/2017.. tarih ve 2017-05.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT  
Enstitü Müdürü



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, bilimsel çalışmaya yönlendirerek teşvik eden saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca, maddi ve manevi desteğini esirgemeyip hep yanımda olan annem, babam ve abime, hayatım boyunca olduğu gibi tüm çalışmalarımda bana yol arkadaşı olan, beni cesaretlendiren ve bu çalışmamın tamamlanmasında beni teşvik ederek desteğini esirgemeyen sevgili eşim Çağlar ASLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmamın son dokuz ayında bana eşlik eden, şuan yolunu beklediğimiz oğlum Asrın ASLAN'a ithafen...

Elif KARAGÖZ ASLAN

Kayseri, Mayıs 2017

# METİL 2 AMİNO 5 BROMOBENZOAT MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Elif KARAGÖZ ASLAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2017  
Danışman: Doç. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR

## ÖZET

Bu tez çalışmasında Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün fiziksel ve kimyasal yapısı deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün moleküler yapısı, moleküler titreşim spektroskopisi, Raman ve IR Spektroskopisi metotları ile araştırılmıştır. Molekülün Natural Bond Orbital (NBO) analizi bir simülasyon yazılımı olan Gaussian 09 programı kullanılarak 6-311++G(d,p) baz setinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılmıştır.

Bu çalışma sonucunda Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün en uygun geometrik parametreleri, Kartezyen koordinatları ve korelasyon grafiği, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) enerji düzeyleri ve molekülünün imaj analizi elde edilmiştir.

Sonuç olarak teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması yapılmış ve karşılaştırma sonuçlarının iyi bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülü, IR Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi.

**ANALYSING THE STRUCTURE OF METIL 2 AMINO 5 BROMOENZOAT  
MOLECULE THEORETICALLY AND EXPERIMENTALLY WITH THE  
VIBRATIONAL SPECTROSCOPY METHOD**

**Elif KARAGÖZ ASLAN**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Master's Thesis, May 2017  
Consultant: Assoc. Prof. Dr. Sevim TÜRKTEKİN ÇELİKESİR**

**ABSTRACT**

In this thesis study, the physical structure and chemical properties of Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molecule have been analyzed experimentally and theoretically. For this purpose, Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat compound's molecular structure, molecular vibrational spectroscopy, Raman and IR spectrums have been researched experimentally and theoretically. Gaussian 09, which is a simulation software has tested the molecule's natural bond orbital (NBO) analysis using density functional theory (DFT) in 6-311++G(d,p) base set with Gaussian 09 programme.

As a result of this study, the most appropriate geometrical parameters of Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molecule, correlation graphic, bond length, bond angles, vibration frequency, energy levels and shapes of HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) orbitals have been obtained.

Consequently, theoretical and experimental results have been compared and it has been observed that the results of the comparison are compatible.

**Keywords:** Methyl 2 Amino 5 Bromobenzoat molecule, IR and Raman Spectroscopy.

## İÇİNDEKİLER

### METİL 2 AMİNO 5 BROMOBENZOAT MOLEKÜLÜNÜN YAPISININ TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI .....	iii
KABUL VE ONAY .....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER .....	xiii
<b>GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

<b>1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1. Molekül Spektroskopisi .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.2.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisinin Uygulama Alanları.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2.2. Kızılötesi Harmonik Osilatörün İncelenmesi .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.2.3. Kızılötesi Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1.3. Raman Spektroskopisi .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2. Moleküler Titreşimler.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2.1. Temel Titreşim Modları.....</b>	<b>20</b>

1.2.2. Grup Frekansları.....	21
1.3.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching) .....	25
1.3.2. Açık Bükülme Titreşimleri (Bending) .....	25
1.4. Moleküler Enerji için Kuramsal Hesaplama Yöntemleri .....	27
1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler .....	27
1.4.1.1. Schrödinger Denklemi.....	27
1.4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı .....	29
1.4.3. Ab-initio Metodu .....	31
1.4.4. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (SCF).....	33
1.4.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory) .....	36
1.4.6. B3LYP Karma Fonksiyon Teorisi .....	38
1.4.7. Temel Setler .....	39
1.4.8. Gaussian 09 Programı.....	41
1.4.9. NBO Analiz .....	42

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METODLAR

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar .....	43
2.1.1. Kızılötesi Spektrometresi.....	43
2.1.1.1. IR Işın Kaynakları.....	44
2.1.1.2. Monokromatörler .....	46
2.1.1.3. Kızılötesi Algılayıcılar .....	46
2.1.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR).....	48
2.1.3. Raman Spektrometresi .....	50
2.1.3.1. Katıların Kızılötesi Spektrumu .....	51
2.1.3.2. Sıvıların Kızılötesi Spektrumu .....	52
2.1.3.3. Çözeltilerin Kızılötesi Spektrumu .....	52
2.1.3.4. Gazların Kızılötesi Spektrumu .....	53
2.2. Teorik Hesaplama Kullanılan Hesaplama Yöntemleri .....	53

<b>2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin Uygulanması.....</b>	<b>53</b>
--	-----------

### **3. BÖLÜM**

#### **BULGULAR**

<b>3.1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Simetri Nokta Grubunun Hesaplanması.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün En Uygun Geometrisinin Bulunması .....</b>	<b>55</b>
<b>3.3. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Geometrik Parametreleri .....</b>	<b>58</b>
<b>3.5. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleleri.....</b>	<b>61</b>
<b>3.6. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün NBO Analizi.....</b>	<b>64</b>

### **4. BÖLÜM**

<b>TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>68</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>71</b>

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri .....	5
Tablo 1.2. Kızılötesi spektral bölgeleri .....	7
Tablo 1.3. Kızılötesi spektrometrenin önemli uygulama alanları .....	11
Tablo 1.4. Bazı organik grupların grup frekansı. ....	22
Tablo 3.1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları. ....	56
Tablo 3.2. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.....	60
Tablo 3.3. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri. ....	63
Tablo 3.4. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün Lewis ve Lewis olmayan orbitallerin biçimini gösteren NBO sonuçları. ....	65
Tablo 3.5. B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile çalışılan Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün donör (verici) ve acceptor (alıcı) arasındaki yük transferlerinden bazılarının ilişkisini gösteren $E^{(2)}$ ikinci dereceden pertürbasyon enerjisi. ....	66

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Elektromanyetik dalga spektrumu.....	5
Şekil 1.2.	% Geçirgenlik türünden spektrum.....	10
Şekil 1.3.	Soğurma türünden spektrum .....	10
Şekil 1.4.	Harmonik hareket gösterimi (i) Yayın denge boyu (ii) Yayın gerilmesi ile ok yönlerinde oluşan yay kuvveti (iii) Yayın sıkışması ile ok yönlerinde oluşan yay kuvveti (iv) Yay kuvvetleri etkisinde harmonik salınım .....	11
Şekil 1.5.	Basit harmonik hareket yapan molekül için yatay ekseninde çekirdekler arası uzaklığa göre, dikey ekseninde titreşim enerji düzeyleri gösterimi.....	14
Şekil 1.6.	Harmonik olmayan hareket yapan molekül için potansiyel enerji düzeyleri .....	15
Şekil 1.7.	Rayleigh, Stokes, Anti Stokes saçılması şiddet pikleri .....	16
Şekil 1.8.	Raman saçılması enerji geçişleri .....	17
Şekil 1.9.	Grup frekansları bölgesi ve parmak izi bölgesi.....	23
Şekil 1.10.	Molekül titreşim hareketleri (a) Simetrik gerilme (b) Asimetrik gerilme....	25
Şekil 1.11.	Molekül titreşim hareketleri (a) Açık bükülmesi (b) Makaslama (c) Sallanma (d) Düzlem dışı açı bükülmesi.....	26
Şekil 2.1.	Kızılötesi spektroskopisinin şematik gösterimi .....	43
Şekil 2.2.	FT-IR cihazının şematik gösterimi.....	49
Şekil 2.3.	Raman spektrometresi .....	50
Şekil 2.4.	KBr'ın IR spektrumu.....	51
Şekil 3.1.	Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün en uygun geometrisi.....	56
Şekil 3.2.	Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün elektron yoğunluk doluluk oranları (a) LUMO enerji değerleri (ilk uyarılmış seviye) (b) HOMO enerji değerleri (taban durumu).....	57
Şekil 3.3.	Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri.....	58
Şekil 3.4.	Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri.....	59
Şekil 3.5.	Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları (a) IR Spektrumu (b) Raman Spektrumu .....	62

## KISALTMALAR ve SİMGELER

### Semboller

### Açıklamalar

 $\bar{\nu}$ 

Dalga sayısı

 $D_d$ 

Ayrışma enerjisi

**H**

Hamiltonyen

**h**

Planck sabiti

**k**

Yay sabiti

**n**

Titreşim kuantum sayısı

 $\beta$ 

Eğilme titreşimi

 $\gamma$ 

Düzlem dışı açı bükülme titreşimi

 $\lambda$ 

Dalga boyu

 $\mu$ 

İndirgenmiş kütle

 $\nu$ 

Gerilme titreşimi

 $\nu$ 

Frekans

 $\rho$ 

Parçacık yoğunluğu

 $\tau$ 

Burulma titreşimi

 $\psi$ 

Dalga fonksiyonu

### Kısaltmalar

**B3LYP**Becke tipi 3– parametrelili yoğunluk fonksiyonu  
(Lee–Yang–Parr korelasyon modelini kullanır)**BD**

Çift merkezli bağ (2– Center Bond)

**BD\***

Çift merkezli antibağ (2– Center Antibond)

**CR**

Bir merkezli çekirdek çifti (1– Center Core Pair)

**DFT**

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory)

**HF**

Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi

<b>IR</b>	Kızılötesi
<b>LP</b>	Tek merkezli valans bağı (1– Center Valance Lone Pair)
<b>NBO</b>	Doğal bağ orbitali (Natural Bond Orbital)
<b>RMS</b>	Kare ortalama karekök (Root Mean Square)
<b>RY*</b>	Tek merkezli Rydberg bağı (1– Center Rydberg)
<b>TED</b>	Toplam enerji dağılımı



## GİRİŞ

Bileşiklerin kimyasal yapısı hakkındaki bilgiler başta farmakoloji olmak üzere tarım ve endüstride kullanılacak ilaçların geliştirilmesinde veya hali hazırda kullanılmakta olan ilaçların yan etkilerinin araştırılmasında önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada da moleküler kapalı formülü  $C_8H_8BrNO_2$  olan Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat bileşiğinin fiziksel ve kimyasal yapısı deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. Bileşiğin moleküler ağırlığı 230,05862 g/mol, kimyasal özelliği açık sarı kristal toz beyaz, erime noktası 72–74  $^{\circ}C$ 'dir. Ayrıca bileşik ilaçlarda metil salisilat olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülü

Bileşiklerin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkındaki bilgiler moleküler titreşim spektroskopisi yöntemi kullanılarak elde edilebilmektedir. Bu yöntemin temelinde kuantum teorisi kullanılarak bir bileşiğin yapısı ve kimyasal özellikleri deneysel ve nümerik hesaplama yöntemleriyle belirlenebilmektedir. Elde edilen deneysel verilerin doğruluğu veya öngörüsü bu tür hesaplama yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir.

Bu tür hesaplama yöntemleri bileşik sentezlenmeden önce istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için deneysel verilerle uyumlu sonuçlar elde etmek için kullanılmaktadır. Bu da para ve zaman kaybını önler.

Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat bileşiminin moleküler yapısı moleküler titreşim spektroskopisi, Raman ve IR Spektrumları teorik ve deneysel olarak araştırılmıştır.

Bir simülasyon yazılımı olan Gaussian 09 programı ile 6-311++G(d,p) baz setinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak molekülün NBO analizi yapılmıştır.

Bu çalışma sonucunda Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün en uygun geometrik parametreleri ve korelasyon grafiği, bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ve şekilleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması yapılmış ve karşılaştırma sonuçlarının iyi bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

# 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER

### 1.1. Molekül Titreşim Spektroskopisi

#### 1.1.1. Molekül Spektroskopisi

Molekül titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektron dağılımı gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir [1].

Yeni bir birim oluşturmak için iki veya daha fazla sayıda atomların bir araya gelerek oluşturdukları bağımsız en küçük parçacık molekül olarak tanımlanır. Bir araya gelerek düzenli ve kararlı bir yapı oluşturan atomların incelenmesinde yararlanılan yöntem moleküler spektroskopidir. Atom, molekül ve iyonların özelliklerini incelemek için herhangi bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişi sırasında parçacıkların soğurulan ve salınan elektromanyetik dalgalar ile ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Spektroskopik yöntemlerle ışının maddeyle etkileşmesi ile ışının geçmesi ve kırılması, dispersiyonu, yansımaları, dağılması, saçılması ve soğurulması sonucunda molekülün özellikleri hakkında analitik olarak bilgiler tayin edilir [2].

Elektromanyetik dalganın maddeyi oluşturan moleküllerle etkileşmesi, molekülün değişik enerji düzeyleri arasındaki geçişe sebep olur. Bu geçişler gelen elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak değişik spektrum bölgelerine ayrılır [3].

Şekil 1.1’de elektromanyetik dalga spektrumu ve Tablo 1.1’de elektromanyetik spektrum bölgeleri belirtilmektedir. Şekilde atom veya moleküllerin elektron geçişleri gözlenir.

Elektromanyetik dalga spektrum bölgeleri şöyle tanımlanır:

**Radyo Dalgaları Bölgesi:** Elektron ve çekirdeğin spinlerinin toplam açısal momentumlarından kaynaklanan enerji değişimleri bu bölgede incelenir. Radyo dalgaları bölgesi, Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadrupol Rezonans (NQR) spektrumlarını içerir.

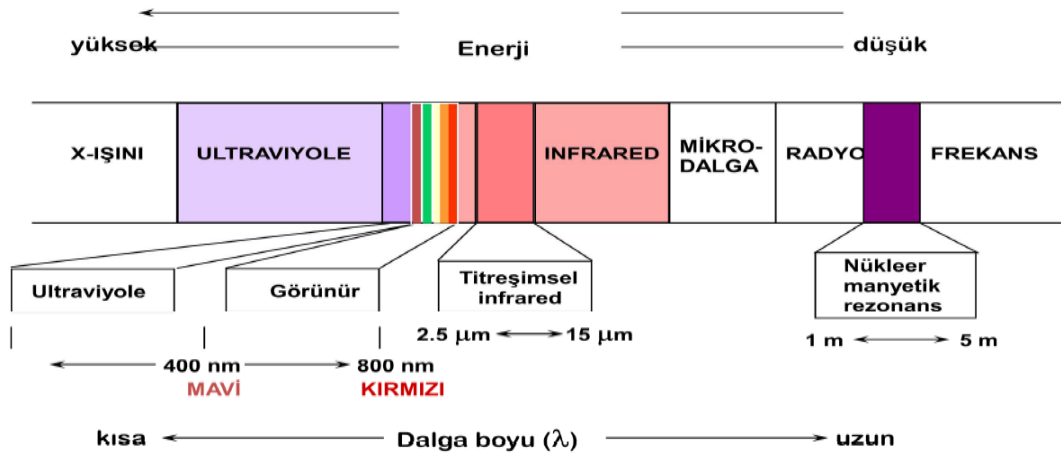
**Mikrodalga Bölgesi:** Molekülün dönme enerji seviyelerinin değişimi incelenir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Ayrıca çiftlenmemiş elektrona sahip sistemin manyetik özelliklerindeki değişimlerin de incelendiği bölgedir.

**Kızılötesi(Infrared) Bölgesi:** Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Molekülün titreşim frekansları bu bölgede, kızılötesi soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

**Görünür ve Mor Ötesi Bölgesi:** Atom veya molekülde bulunan dış kabuktaki elektronların yer değiştirmesi incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi türü (elektron spektroskopisi), molekül veya atomun en dış orbitalindeki elektronların çeşitli enerji seviyeleri arasındaki geçişlerine dayanır.

**X-Işınları Bölgesi:** Bir atom veya molekülde iç orbitaldeki elektronların geçişleri bu bölgede olur. X-ışınları bölgesindeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi adını alır. X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar [3].

**$\gamma$ -Işınları Bölgesi:** Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler incelenir. Bu geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Çekirdek uyarılmış seviyede çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel hale geri döner.



Şekil 1.1. Elektromanyetik dalga spektrumu.

Tablo 1.1. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Bölge	Dalga Boyu (m)	Frekans (Hz)	Spektroskopi Türü
Radyo frekansı	$10^3 - 10^{-3}$	$10^5 - 10^{11}$	NMR ve NQR
Mikrodalga	$10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$	$10^{11} - 10^{13}$	ESR ve Moleküler dönme
Kızılötesi	$3 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-7}$	$10^{13} - 4 \cdot 10^{15}$	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür bölge	$7 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{15} - 10^{15}$	Elektronik geçişler (Dış elektronlar)
Morötesi	$4 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-9}$	$10^{15} - 4 \cdot 10^{17}$	Elektronik geçişler (İç elektronlar)
X-ışınları	$7 \cdot 10^{-9} - 7 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{20}$	Nükleer geçişler

Serbest bir molekülün toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, uyarılma, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [5].

Molekülün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı mertebelerde olduğunu varsayan Born–Oppenheimer yaklaşımına göre incelenir.

Bu enerjilerin aralarındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir.

O halde bir molekülün toplam enerjisi;

$$E_{\text{top}} = E_{\text{tit}} + E_{\text{dön}} + E_{\text{elek}} \quad (1.1)$$

titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir [6].

Bir moleküldeki toplam enerjinin değişimi;

$$\Delta E_{\text{top}} = \Delta E_{\text{tit}} + \Delta E_{\text{dön}} + \Delta E_{\text{elek}} \quad (1.2)$$

ile verilir. Toplam enerjiyi oluşturan titreşim, dönme ve elektronik enerjilerinin birbirleri arasındaki değişim ilişkileri ise,

$$\Delta E_{\text{elek}} = \Delta E_{\text{tit}} \cdot 10^3 = \Delta E_{\text{dön}} \cdot 10^6 \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir [7].

Molekülün dönme enerji seviyeleri düşük frekanslarda oluşur. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri 1cm-1µm dalga boyu aralığına düşen Mikrodalga spektroskopisi ve uzak IR spektrum bölgesinde incelenir. Titreşim enerji seviyesi arasındaki geçişler IR ve Raman spektroskopisi ile incelenir.

### 1.1.2. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, moleküler titreşimleri analiz eden bir tekniktir. Bu spektroskopi tekniğinde, örnek, kızılötesi bölgede tüm frekansları içeren elektromanyetik dalga ile ışınlanarak geçen veya soğurulan elektromanyetik ışınım incelenir [9].

Kızılötesi spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayanır. Soğurulan elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile molekülün elektriksel dipol momentinin etkileşmesi incelenir. Kızılötesi spektroskopisi ile molekül simetrisi, elektron dağılımı, bağ kuvveti gibi özellikler hakkında bilgi edinilebilir.

Kızılötesi ışınların enerjileri, moleküllerin titreşim enerji seviyelerinde olduğundan ve bir molekülde birden çok titreşim merkezi olduğundan dolayı bir maddenin kızılötesi spektrumu karmaşık olabilir. Molekül içindeki atomlar arasındaki uzaklık sürekli büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşimden kaynaklı elektriksel alan oluşur.

Molekülün titreşim frekansı, kızılötesi ışının elektriksel alanının titreşimiyle birleşince dipol moment oluşur. Bir molekülün dipol momentinde değişim olduğunda IR ışınması meydana gelir. Molekülün titreşim frekansı, molekül üzerine gönderilen IR ışınmasının frekansına eşit olduğunda ancak bir soğurma oluşur. Simetrik bir yük dağılımı olmayan atomlarda net bir dipol momentten bahsedilebilir. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi moleküllerin hareketleri esnasında net bir dipol moment değişimi meydana gelmediğinden kızılötesi ışınmasını soğuramazlar [2].

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.78 µm ile 1000 µm arasında kalan bölgesinde yer alan ve dalga sayısı 10 cm<sup>-1</sup> ile 1300 cm<sup>-1</sup> olan kısmını kapsayan bölgeye kızılötesi bölgesi adı verilir. Kızılötesi ışınması elektronik geçiş sağlayacak kadar yüksek enerjiye sahip olmadığından sadece moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirebilir.

Tablo 1.2 ile belirtildiği gibi IR spektroskopisi cihaz ve uygulama alanları açısından dalga boyu, dalga sayısı ve frekansa göre yakın, orta ve uzak kızılötesi ışınları olmak üzere üç kısımda incelenir.

Tablo 1.2. Kızılötesi spektral bölgeleri [8]

Bölge	Dalga boyu (µm)	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Frekans (Hz)	Enerji (Kkal/mol)
<b>Yakın IR</b>	0,78–2,5	12500–4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$	10 -37
<b>Orta IR</b>	2,5–50	4000–200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$	1 – 10
<b>Uzak IR</b>	50–1000	200–10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$	0,1 - 1

**Yakın IR Bölgesi:** Moleküler titreşim frekanslarının üst ton veya harmoniklerinin gözlemlendiği bölgedir.

Su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonlar, tarım, gıda, petrol ve kimya endüstrisinde yağların kantitatif tayinlerinde, karbon, azot, oksijen atomlarıyla hidrojen bağı yapan bileşiklerin yapılarının incelenmesinde kullanılmaktadır. İnce öğütülmüş katılardaki bileşenlerin kantitatif tayinleri için de önemli bir yöntemdir.

**Orta IR Bölgesi:** Moleküler temel titreşimler genellikle bu bölgeye düştüğü için spektroskopide en çok kullanılan bölgedir.

Karmaşık numunelerin kantitatif analizlerinde, organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

**Uzak IR Bölgesi:** Ağır atomların titreşim frekanslarının ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir.

Özellikle metal–ametal bağlarını içerir. Bundan dolayı inorganik bileşiklerin yapısını tayin etmede kullanılır [10].

Kızılötesi spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır. Bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu soğurum bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir. Gerçekte bir organik maddenin spektrumu onun fiziksel özelliklerinden biridir ve optik izomerler dışında, teorik olarak aynı soğurma spektrumu verebilen iki farklı madde yoktur.

Kızılötesi spektrofotometre kalitatif-analitik bir cihaz olarak kullanıldığı gibi kantitatif analizler için de uygundur. Cihazın önemli bir avantajı seçici özelliğidir: Örneğin, karışım içindeki bir maddenin kantitatif analizi herhangi bir ön ayırma yapmadan veya basit bir ön ayırma ile yapılabilir. Bu tip analizlerden en önemlileri endüstriyel atıkların neden olduğu atmosferik kirlerin saptanmasıdır.

#### **1.1.2.1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisinin Uygulama Alanları**

Kızılötesi (IR) spektroskopisinin uygulama alanları katı, sıvı, gaz ve çözeltiler gibi her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif analizlerini incelemeye kullanılır. Bu metotla bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir ve bileşiğin yapısındaki değişiklikler incelenebilir. Ayrıca, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgi sahibi olmamıza yardımcı olur. Diğer spektroskopik

yöntemlerle birlikte kullanıldığında daha fazla bilgi sahibi olunabilir. IR spektroskopisinde en önemli ve en çok kullanılan kısım orta IR bölgesi olarak adlandırılan  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesidir.

Uzak IR, optik materyalin ve kaynakların özelliklerini incelemeye, hava kirliliği ölçüm analizlerinde, ağır atomlar içeren (kütle numarası 19'un üstünde) organik, inorganik ve organometalik bileşiklerin analizinde ve örneklerin örgü dinamikleri ve yapı gibi yapısal incelemelerinde birçok kolaylıklar sağlar. Yakın IR spektroskopisi çok az hatalı ya da örnek karşılaştırması yapmayan cihazlara gereksinim duyar ve uzaktan analizler için fiber optik aletlerle ve UV-görünür spektrometre aletleri ile birlikte çalışabilir. Yüksek hızlarda kantitatif analizler yapmayı sağlar ve son yıllarda uzaktan işlem kontrol uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir. Orta IR bölgesi bizim için en önemli olan özelliği; organik moleküllerin temel titreşimlerinin belirlenmesinde ve yapı analizinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu özelliği ile orta IR bölgesi kullanılır.

IR spektrumu incelendiğinde pek çok karakteristik pikler görülür. Bu spektrumdaki piklerden yararlanılarak aldığımız maddenin hangi karakteristik grupta olduğu anlaşılır. Elde edilen spektrumun bazı piklerinde sivrilik kaybolarak bazı yeni pikler gözleniyorsa maddede safsızlık bulunduğu anlaşılır. Dolayısıyla bu pikler ile saflık kontrolü yapılabilir ve endüstride istenmeyen yan ürünler tespit edilebilir. Karakteristik grup pikleri yüksek dalga boylarına kaydysa molekülde hidrojen bağının varlığı tespit edilir. Toplam IR spektrumu her madde için karakteristik olduğundan elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak maddenin tanımı kolaylıkla yapılabilir.

IR spektrumunda dalga sayısı  $\bar{\nu}$  ve dalga boyu  $\lambda$  ile tanımlanırsa bu iki nicelik arasındaki ilişki,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.4)$$

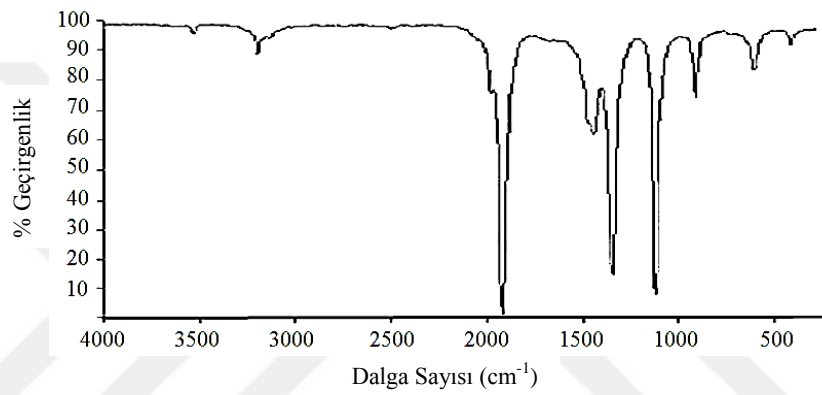
şeklindedir.

Şekil 1.2 ile belirtilen % geçirgenlik, örneğe gelen ışının şiddetinin ( $I_0$ ), örnekten geçen ışının şiddetine ( $I$ ) oranı iken, Şekil 1.3 ile belirtilen soğurma ise % Geçirgenliğin

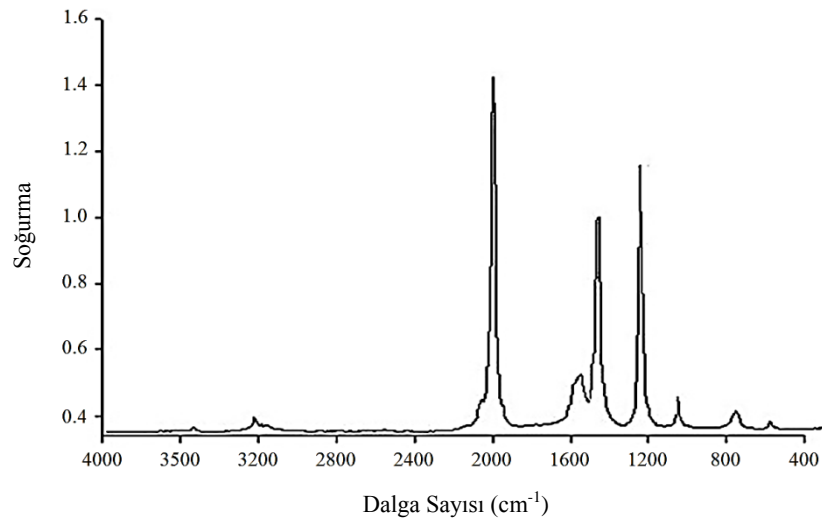
tersinin 10 tabanına göre logaritmasıdır. % Geçirgenlik ölçekli spektrumlar zayıf ve şiddetli bantlar arasında karşılaştırma yaparlar.

$$A = \log 1/T = -\log_{10} T = \log_{10} I/I_0 \quad (1.5)$$

IR soğurum verileri x eksenini dalga boyu ya da dalga sayısı ve y eksenini % geçirgenlik (Transmittans) olarak Şekil 1.2'deki gibi örnek gösterim ile ya da soğurma yoğunluğu (Absorbans) şeklinde bir spektrum olarak Şekil 1.3'deki bir örnek gösterim ile kaydedilir.



Şekil 1.2. % Geçirgenlik türünden spektrum



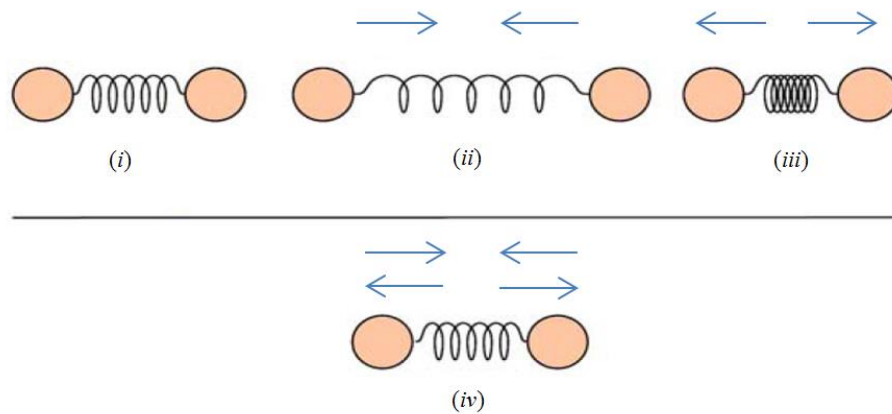
Şekil 1.3. Soğurma türünden spektrum

Tablo 1.3. Kızılötesi spektrometrenin önemli uygulama alanları [4, 11]

Spektral Bölge	Ölçüm tipi	Analiz tipi	Numune tipi
Yakın kızılötesi	Difüze yansım	Kantitatif	Katı veya sıvı ticari malzemeler
	Soğurum	Kantitatif	Gaz karışımları
Orta kızılötesi	Soğurum	Kalitatif	Saf katı,sıvı ve gaz halindeki bileşikler
		Kantitatif	Gaz, sıvı veya katı karışımlar
		Kromotografik	Gaz, sıvı veya katı karışımlar
	Yansım	Kalitatif	Saf katı veya sıvı bileşikler
	Emisyon atmosferik numuneler	Kantitatif	Atmosferik numuneler
Uzak kızılötesi	Soğurum	Kalitatif	Saf inorganik, metal organik bileşikler

### 1.1.2.2. Kızılötesi Harmonik Osilatörün İncelenmesi

Gerilme titreşimleri, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütleden oluşan mekanik sistemlere benzetilebilir. İki kütleden birisinin yay eksenini doğrultusunda çekilip bırakılması harmonik harekete sebep olur.



Şekil 1.4. Harmonik hareket gösterimi (i) Yayın denge boyu (ii) Yayın gerilmesi ile ok yönlerinde oluşan yay kuvveti (iii) Yayın sıkışması ile ok yönlerinde oluşan yay kuvveti (iv) Yay kuvvetleri etkisinde harmonik salınım

Sabit bir noktaya bağılı yayın ucuna tek bir kütle asıldığında bir titreşim hareketi meydana gelir. Yay ucunda bulunan kütle yay eksenini yönünden çekilerek denge halinden  $y$  kadar uzaklaştırıldığında, Hooke yasasına göre yayı ilk haline getirmek için gerekli olan  $F$  kuvveti,  $y$  uzaklığı ile doğru orantılı olacaktır.

$$F = -ky \quad (1.6)$$

Hooke yasasında  $k$  kuvvet sabiti iken negatif işaret,  $F$  kuvvetinin yayı ilk haline getiren kuvvet olduğunu belirtir.

Kütlenin ve yayın potansiyel enerjisi, kütle denge konumunda olduğunda sıfır kabul edilebilir. Yay sıkıştırılır veya gerilirse sistemin potansiyel enerjisi artar; artış, kütleyi hareket ettirmek için gerekli işe eşittir.

Örneğin, kütle bulunduğu  $y$  konumundan  $(y + dy)$  konumuna hareket ettirildiğinde yapılan iş ve bu nedenle  $E$  potansiyel enerjisindeki  $dE$  değişimi,

$$dE = -Fdy \quad (1.7)$$

şeklinde olur.

$F = -ky$  ve  $dE = -Fdy$  birleştirilir ve denge konumu  $y = 0$  ile  $y$  arasında integral alınır potansiyel enerji ifadesi elde edilir.

$$dE = kydy \quad (1.8)$$

elde edilir ve  $y = 0$  denge durumu ile  $y$  arasında integre edilirse harmonik osilatörün enerjisi,

$$\int_0^E dE = k \int_0^y ydy \quad (1.9)$$

$$E = \frac{1}{2} ky^2 \quad (1.10)$$

olarak bulunur.

Newton'un ikinci kanunu  $F = ma$  formülünden yararlanarak harmonik osilatörün titreşim frekansı,

$$\vartheta_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.11)$$

şeklindedir.  $m$  kütle yerine indirgenmiş kütle  $\mu$  kullanılırsa, sistemin titreşim frekansı,

$$\vartheta_\mu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(\mu_1 + \mu_2)}{\mu_1\mu_2}} \quad (1.12)$$

ile ifade edilir. Burada  $k$  kuvvet sabitidir.

Normal mekanik denklemler atomik boyutlardaki taneciklerin davranışlarını tam olarak açıklayamaz. Örneğin, moleküler titreşim enerjilerinin kuantize (belirli miktarlarda olmak) yapısı bu denklemlerde tanımlanmamıştır. Kuantum mekaniğinin dalga denklemlerinin geliştirilmesi için de basit harmonik salıncı kavramından hareket edilebilir.

Bu denklemlerin potansiyel enerjiye göre çözümüyle,

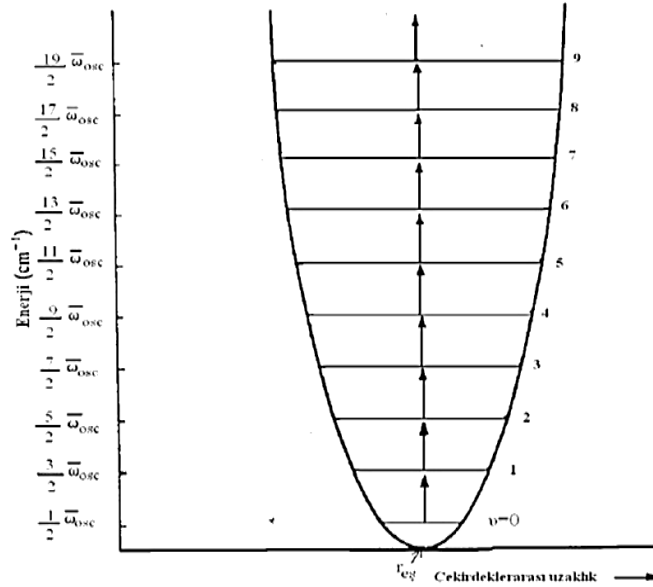
$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.13)$$

şeklinde elde edilebilir. Burada  $h$  Planck sabiti,  $n$  ise sıfır dahil pozitif tam sayılı değerler alan titreşim kuantum sayısıdır. Kuantum mekaniğinde sadece belirli enerjilerde titreşim olmaktadır. Bu enerjilerden bazıları Şekil 1.5'de görülmektedir.

Titreşim enerji seviyelerindeki geçişlerin ışın ile yapıldığını ve bu ışının enerjisinin de titreşim kuantum halleri arasındaki  $\Delta E$  enerji farkına eşit olduğunu varsayalım (tabii aynı zamanda titreşimin dipolde dalgalanmaya neden olduğu da kabul ediliyor). Bu fark ( $\Delta E$ )'nin tam sayılar olması nedeniyle, birbirini takip eden herhangi iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına eşittir; yani,

$$E_{\text{ışın}} = h\nu = \Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = h\nu_m \quad (1.14)$$

şeklindedir. Burada ışının frekansının,  $\nu_m$  titreşim frekansına eşit olduğu görülür.



Şekil 1.5. Basit harmonik hareket yapan molekül için yatay ekseninde çekirdekler arası uzaklığa göre, dikey ekseninde titreşim enerji düzeyleri gösterimi

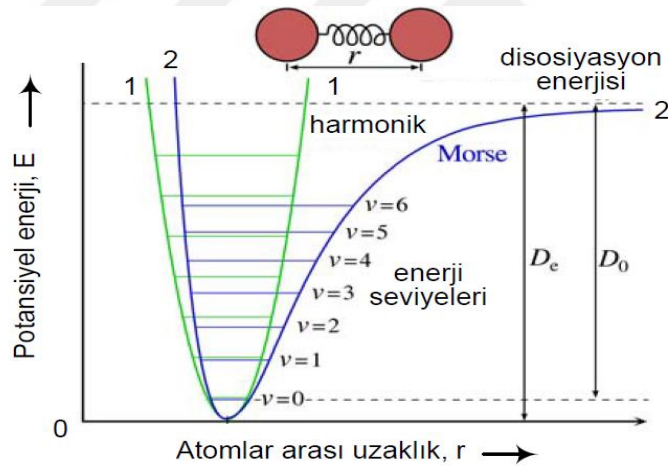
### 1.1.2.3. Kızılötesi Harmonik Olmayan Osilatörün İncelenmesi

Harmonik osilatörün potansiyeli, kütleler arasındaki uzaklığın dalgalanmasıyla periyodik olarak değişiyordu. Kalitatif yönden, moleküler titreşimin bu şekilde tarifi yetersizdir. Moleküllerin titreşiminde iki atom birbirine yaklaşırken çekirdekler arasında itme oluşurken, atomlar arasındaki bağlardan kaynaklı kuvvet oluşur. Bu kuvvetlerden dolayı potansiyel enerjide harmonik yaklaşımda yapılan hesaplamalardan daha fazla bir artış meydana gelir. Örneğin, iki atom birbirine yaklaştırıldıkça (sıkıştırma) çekirdekler arasındaki Coulomb itmesi nedeniyle bir kuvvet oluşur ve oluşan kuvvetin yönü, bağı eski konumuna çekmek isteyen karşı kuvvetin yönü ile aynıdır; bu durumda, potansiyel enerjide harmonik modelde olduğundan daha hızlı bir yükselme beklenir. Osilasyonun diğer uç noktasında ise (gerilme), karşı kuvvette ve tabii potansiyel enerjide bir azalma

olur; bunun nedeni de atomlar arasındaki uzaklığın artmasıyla, atomların disosiyasyon olabileceği bir noktaya kadar gelmesidir.

Teorik olarak kuantum mekaniğin dalga denklemleri, moleküler vibrasyonun doğruya çok yakın potansiyel enerji eğrilerinin çizilmesine olanak verir. Ne yazık ki bu denklemlerin matematiksel yapısı çok karmaşıktır ve her sistem için kantitatif bir uygulama yapılamaz, denklemler ancak çok basit sistemler için çözülebilir.

Yine de eğrilerin anharmonik şekilde olması gerektiği kantitatif olarak saptanmıştır. Potansiyel enerji ile çekirdekler arasındaki uzaklık eğrisi Şekil 1.6'da olduğu gibi harmonik olmayan şekle dönüşür. Bu eğriler bağın yapısı ve atomların özelliklerine göre harmonik davranışlardan az veya çok derecelerde saparlar. Harmonik ve anharmonik eğriler, düşük potansiyel enerjilerde benzer bir şekil alırlar.



Şekil 1.6. Harmonik olmayan hareket yapan molekül için potansiyel enerji düzeyleri [12]

### 1.1.3. Raman Spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde molekülden saçılan ışınım incelenir, dolayısıyla saçılma spektroskopisidir. Molekülün dönme ve titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgiler elde edilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok kalitatif analiz yapılır.

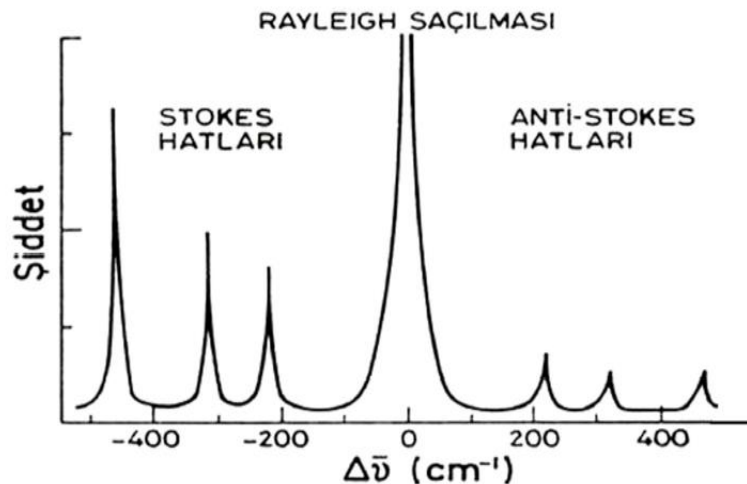
Molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar da Raman kayması olarak adlandırılır. Bir numunenin

görünür bölge veya yakın kızılötesi monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışığın belirli bir açıdan ölçülmesiyle Raman spektrumları elde edilir.

Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Bir grubun Raman çizgilerinin şiddetleri, kaynağın şiddetinin % 0.001'i kadar olduğundan, çizgilerin belirtilmesi ve ölçümü kızılötesi spektrumları ile kıyaslandığında biraz daha zordur.

Sonsuz sayıda dalga boylarından ibaret olan ışık demeti; katı, sıvı, gaz veya saydam cisimlerden geçirilirse ışığın çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kısmı ise bu ortamlar tarafından saçılmaya uğratılır.

Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Işığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşen ışığın enerjisinden daha farklı enerjilere saçılarak elastik olmayan Raman saçılmasını oluşturur. Raman saçılmasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fark, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi verir. Molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan fark ise Raman kayması ile ölçülür. Dalga boyları arasındaki bu fark moleküllerin titreşim enerji düzeyleri arasındaki farka eşit olur. Raman pikinin şiddeti kaynağın şiddetine bağlıdır [13].

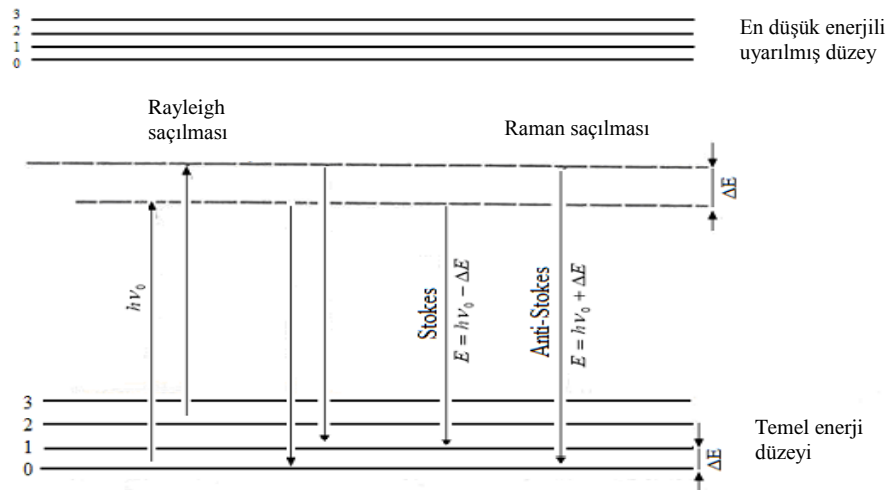


Şekil 1.7. Rayleigh, Stokes, Anti Stokes saçılması şiddet pikleri

Şekil 1.7. ile gösterilmiş olan Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre  $10^4$ – $10^5$  kez daha şiddetli bir ışık saçılmış olur.

Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca Rayleigh saçılım tipinin dalga boyu, uyarıcı kaynağın dalga boyuyla tamamen aynı olduğundan diğer iki saçılıma göre daha belirgindir. Şekil 1.8. ile Raman saçılmaları gösterilmiştir.

$h\nu=0$  enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton, molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.



Şekil 1.8. Raman saçılması enerji geçişleri

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif  $\Delta\nu$  değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif  $\Delta\nu$  değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak  $\Delta\nu$  değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.

Stokes saçılımında, molekül fotonla etkileşmeden önce temel enerji düzeyindeyken, molekül enerji aktarımından dolayı etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim düzeyine geçer. Bu durumda fotonun enerjisinde azalma olurken molekülün titreşim enerjisinde artma olur.

Anti-Stokes saçılımında, molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra temel titreşim düzeyine döner. Bu durumda saçılma sonrası fotonun enerjisinde artma olur. Molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile molekülün temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar enerji geçişi olur. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar.

Öte yandan, coherent (uyumlu) anti-stokes Raman spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-stokes hatlarının şiddetleri artırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir.

Rayleigh saçılımında ise molekül fotonla etkileşmeden önce temel enerji düzeyinde bulunurken, etkileşmeden sonra kararsız yüksek enerjili seviyelere uyarılır ve temel seviyeye geri döner. Rayleigh saçılmasında enerji kaybı gözlenmez.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak kutuplanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan kutuplanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır.

### **1.1.3.1. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları**

1928 yılında, Hintli fizikçi C.V. Raman tarafından saçılan ışığın soğurma tayfında, Rayleigh çizgilerinin iki yanında ve buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bu olayı moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü (1930) kazanmıştır.

Raman spektroskopisi malzemelerin yapısını meydana getiren fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermede faydalıdır. Ayrıca; biyolojik, organik ve inorganik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır. Raman çalışmalarla koordinasyon bileşiklerinin bileşimi, yapısı ve kararlılığı incelenebilir. Örneğin, çeşitli halojen ve halojenli bileşikler Raman spektralleri ile teşhis edilebilirler [12].

Raman spektroskopisi ile katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Sulu çözeltilerden faydalanılarak Raman spektralleri kolayca elde edilebilir. Dolayısıyla, inorganik sistemlerin analizinde kızılötesi teknikten daha üstündür. Bu yöntemle sentetik maddelerin analizleri, reaksiyona giren maddelerin miktarları bulunabilir.

100 – 700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde IR spektroskopisiyle net sonuçlar alınmazken, Raman Spektroskopisinde sonuçlar nettir. Oysa kızılötesi çalışmalarında bu titreşimlerin çoğu Raman-aktiftir ve pikler elde edilir. Ayrıca metal-ligand bağının titreşim enerjileri, çoğunlukla bu aralıkta bulunur. Raman tekniği, kovalent bağlı inorganik molekül ya da iyonlarda IR spektroskopisine göre çok daha iyi sonuçlar verir. İnorganik maddeler suda genellikle çözünürler ve su Raman spektrumu oldukça zayıf olan bir çözücüdür. Dolayısıyla Raman spektralleri sulu ortamda çok kolay değerlendirilebilir. Başka yöntemlerle tespiti mümkün olmayan ya da çok zor olan  $\text{VO}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^{-1}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  gibi iyonlar Raman spektroskopisiyle bulunmuştur.

Raman spektroskopisi yönteminin verimli avantajlarından biri, aynı aletle hem yakın kızılötesi, hem normal kızılötesi, hem de uzak kızılötesi bölgelerinde bilgiler vermesidir. Kızılötesi spektroskopisinde bu üç bölge için farklı spektrometreler kullanılması gerekir.

Yakın kızılötesi ve uzak kızılötesi spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Raman spektroskopisinin kullanılmasının avantajlarından bazıları; az miktarda numune gerektirmesi, numuneye zarar vermemesi, suyun girişiminin az olması, ayrıntılı spektrum vermesi ve çevreye karşı çok duyarlı olmasıdır.

Ayrıca Raman piklerini sınırlı sayıda olduğundan, bu piklerden yararlanarak tayinler yapmak kolaydır. Sudan kolayca etkilenmediğinden diğer spektroskopik türlerine göre üstündür.

## 1.2. Moleküler Titreşimler

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. Titreşim spektroskopisi yapıların titreşimlerini ve bağlanmalarını inceler. Moleküllerde bulunan atomlar temel enerji durumunda birbirlerine göre sabit olmayıp, sürekli titreşirler.

Özel bir titreşim frekansına eşit bir frekansta bir IR radyasyonu molekül üzerine düşerse radyasyon molekül tarafından soğurulur ve bu soğurulmaların her biri spektrumda bir pik olarak belirir. Bu piklerin oluşmasını sağlayan soğurulmalar, ancak bu seçim kuralları dahilinde gerçekleşebilir.

### 1.2.1. Temel Titreşim Modları

Bir moleküldeki bütün atomların aynı faz ve frekansta basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler (normal modlar) denir.

Moleküllerde çeşitli bağlar ve atomlar bulunduğu için, çok sayıda titreşim mevcuttur.

İki ve üç atomlu moleküllerde titreşim sayıları, çeşitleri ve titreşimlerin soğurmaya sebep olup olmayacağı titreşim spektrumları incelenerek bulunabilir.

Serbest uzayda her bir atom, üç boyutlu kartezyen koordinatlarının (x,y,z) her biri için bir harekete, yani üç serbestlik derecesine sahiptir.

Çok atomlu bir molekülde muhtemel titreşim sayısını ifade edecek olursak, çok atomlu bir molekülde N tane atom için toplam  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Bununla birlikte, her molekülde tüm atomların aynı yönde hareket yapmasına karşılık gelen üç mod vardır. Bunlar, molekülün uzaydaki hareketi, ağırlık merkezi etrafındaki dönme hareketi, molekülde bulunan her bir atomun diğer atomlara göre hareketleridir. Serbestlik derecelerinden 3'ü molekülün tüm atomlarının aynı yönelime sahip olmasına karşılık gelir ve buna ek olarak 3'ü de molekülün tüm atomlarının aynı dönme yönelime sahip olmasına karşılık gelir.

Doğrusal olmayan moleküllerde, öteleme hareketi için  $3N$  serbestlik derecesinin üçü de kullanılır. Bu yüzden gerçek serbestlik derecesi, atomların birbirleri arasındaki hareketleri  $3N-6$ 'dır ve lineer olmayan moleküllerin temel titreşimlerinin sayısıdır. Lineer moleküller ise  $3N-5$  temel titreşime sahiptir. Doğrusal moleküllerde bağ ekseninde dönme olmadığından, dönme hareketini belirtmek için iki koordinat yani iki serbestlik derecesi kullanılır.  $3N-6$  ya da  $3N-5$  temel titreşimlerin (normal mod) molekülün toplam dipol momentinde net bir değişim oluşturabilenleri IR aktif ve molekülde kutuplanabilirlik değişimleri verenler de Raman aktif modlardır. Doğal olarak bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktiftirler. Genellikle gözlenen soğurulma bantlarının toplam sayısı temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bunun sebebi bazı bantların IR aktif olmaması ve tek bir frekansın, hareketin birden fazla moda karşılık gelebilmesidir ve bu durumda bir bant dejenerasyonunun olduğu söylenir. Normal titreşim modu için Şekil 1.6 ile gösterilen harmonik olmayan osilatördeki kesiksiz çizgi şekline benzer bir potansiyel-enerji ilişkisi vardır.

### 1.2.2. Grup Frekansları

Bir molekülün titreşim hareketinin belirlenmesi basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri temel titreşimlere ayrılarak incelenir. Bir molekülün herhangi bir titreşim hareketi esnasında yapabileceği temel titreşim hareketleri “grup frekansı” yöntemine göre kısımlara ayrılmıştır [14].

Moleküldeki belli gruplar belli frekanslarla titreşim yaparlar. Buna grup frekansları denir.

Molekülün titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde en çok grup frekansları kullanılır. Molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi anlamına gelen temel titreşimlerin genlikleri, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır. Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CN<sub>2</sub> gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, CI gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket ettiği kabul edilir.

Bunun nedeni, bu grupların harmonik titreşim genliğinin (ya da hızının) molekülün diğer atomlarınıninkine oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir

moleküldeki bir grup titreşirken, bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında oluşan titreşimlerin potansiyele olan katkısı oldukça farklıdır. Bu sebeple molekülde titreşen grup, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir [15].

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.15)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; k: kuvvet sabiti,  $\mu$ : indirgenmiş kütlelerdir.

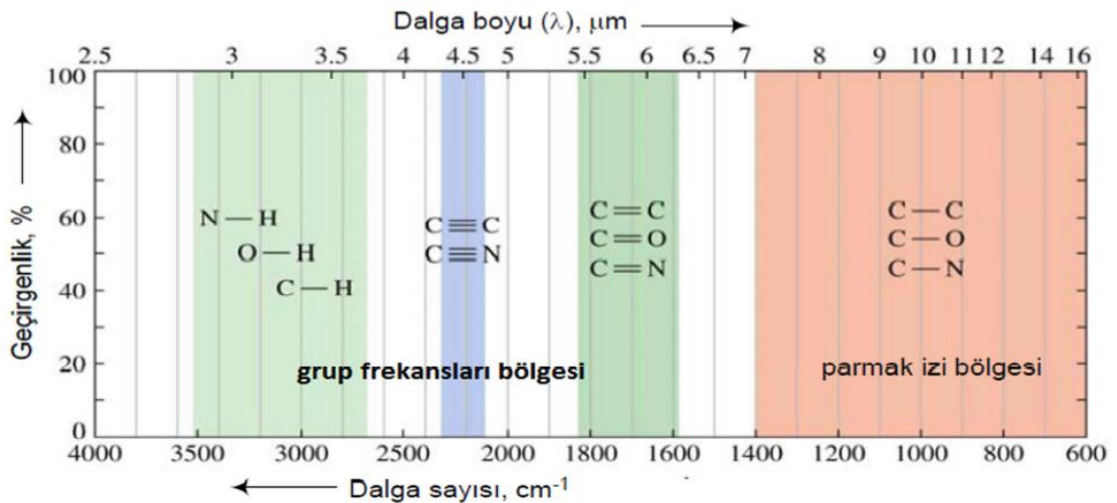
Tablo 1.4. Bazı organik grupların grup frekansı [4, 11].

Bağ	Bileşik Tipi	Frekans Aralığı (cm <sup>-1</sup> )	Şiddet
C – H	Alkanlar	2850-2970	Kuvvetli
		1340-1470	Kuvvetli
C – H	Aklenler	3010-3095	Orta
		675-995	Kuvvetli
C – H	Alkinler	3300	Kuvvetli
C – H	Aromatik halkalar	3010-3100	Orta
		690-900	Kuvvetli
O – H	Monomerik alkoller, fenoller	3590-3650	Değişken
	Hidrojen bağlı alkol, fenoller	3200-3600	Değişken, bazen geniş
	Monomerik karboksilik asitler	3500-3650	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilik asitler	2500-2700	Genişlemiş
N – H	Aminler, amidler	3300-3500	Orta
C = C	Alkenler	1610-1680	Değişken
C = C	Aromatik halkalar	1500-1600	Değişken
C ≡ C	Aklinler	2100-2260	Değişken
C – N	Aminler, amidler	1180-1360	Kuvvetli
C ≡ N	Nitriller	2210-2280	Kuvvetli
C – O	Alkoller, eterler, karboksilik asitler, esterler	1050-1300	Kuvvetli
C = O	Aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler	1690-1760	Kuvvetli
NO <sub>2</sub>	Nitro bileşikler	1500-1570	Kuvvetli
		1300-1370	Kuvvetli

Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından, ikili ve üçlü bağların ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$  gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [17]. Katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki moleküllerin frekansları arasındaki büyüklük ilişkisi,  $\nu_{\text{katı}} < \nu_{\text{çözelti}} \sim \nu_{\text{sıvı}} < \nu_{\text{gaz}}$  şeklindedir.

Deneysel verilere göre;  $NH_2-C=N$ ,  $C-N$ ,  $C=O$  gibi bazı grupların, IR ve Raman spektrumlarında, molekül grubu çevreye bağlı olmaksızın yaklaşık aynı frekansta soğurma gösterebilirler. Bu gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket edebilirler [16].

Grup frekansları, molekülde hangi fonksiyonlu grupların olup olmadığını tahmin etmeye yardımcı olur. Grup frekansları, molekülün kimliğini belirlemede bir çıkış noktası olarak kullanılır. Ayrıca grup frekansını moleküllerdeki hidrojen bağları da etkilemektedir. Alkol, amin türü moleküllerde çokça karşılaşılan hidrojen bağları,  $O-H$  ve  $N-H$  gerilme titreşimi frekanslarının küçük değerlere kaymasına ve bantların genişlemesine sebep olur. Grup frekansları, dalga sayısı  $3600\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1250\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar olan bölgeyi kapsar. Ancak  $1200\text{ cm}^{-1}$  civarındaki  $C-O-C$  esneme titreşimleri ve  $700-800\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $C-Cl$  gerilim titreşimlerinin grup frekansları parmak izi bölgesine düşer [2].



Şekil 1.9. Grup frekansları bölgesi ve parmak izi bölgesi.

Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve grup titreşimleri olarak iki gruba ayrılabilir. 1400-700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözleendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir. Parmak izi bölgesi, piklerin dağılımını inceleyerek, molekülün yapısındaki ve geometrisindeki küçük değişiklikleri belirler. Bu bölge Şekil 1.9. ile gösterilmiştir.

### 1.3. Molekül Gruplarının Titreşim Türleri

Molekül titreşimleri; bağ gerilmesi, açı bükülmesi (makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma), burulma ve düzlem dışı açı bükülmesi olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır.

Bir molekülde atomların birbirlerine göre yerleşim düzenleri sabit değildir. Atomlar sürekli hareket halindedirler. Dolayısıyla moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme hareketleri olur. Titreşim hareketi, moleküldeki atomların bağ açılarında ve uzunluklarında değişme olurken, ağırlık merkezlerinde bir değişme olmayan hareket türüdür. İki veya üç atomlu basit molekülde titreşimlerin sayısı, özelliği ve bu titreşimler sonucu soğurulan enerjiyi açıklamak kolay olabilir. Bu durum çok atomlu molekülde biraz daha zordur. Çünkü çok atomlu büyük molekülde çok sayıda titreşim merkezlerinin yanında titreşim merkezlerinin arasındaki etkileşimler de incelenmelidir. Öteleme hareketinde ise, molekül bir bütün olarak düşünülduğünde bağ uzunluğu ve bağ açısında değişme olmazken, ağırlık merkezi koordinatlarında değişim söz konusudur [2].

Titreşimler simetrisine göre sınıflandırıldıklarında simetrik ve asimetric titreşimler olarak ikiye ayrılırlar.

Moleküldeki atomların geometrik düzenlenişine molekül simetrisi denilebilir. Nokta, eksen veya düzlem gibi geometrik nicelikler de simetri elemanları olurlar. Bu elemanların tamamı bir grup oluşturur. Bundan başka; simetri elemanlarına tersleme, yansıma ve dönüş gibi simetri işlemleri uygulandığında molekülün en az bir noktası (kütle merkezi) yer değiştirmeden bu gruplara nokta grupları denir [18].

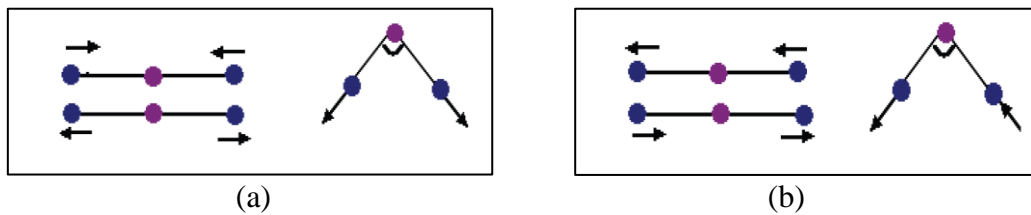
Simetrik titreşimlerde, molekülün tüm bağları uzar veya kısalır. Titreşim süresince molekülde bulunan atomların simetrisinde ise bir değişim olmaz.

Asimetrik titreşimlerde, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinde kısalma olur ya da bunun tam tersi hareket gözlenir. Titreşim sırasında moleküldeki atomların bir ya da daha fazlasının simetrisi yok olur.

Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler tipine göre gerilme ve açı bükülme olarak iki grupta toplanabilir.

### 1.3.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda periyodik uzama ve kısalma hareketleridir. Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketleri yer değiştirme vektörleriyle gösterilmektedir. Atomların başlangıç konumları ile titreşim sonrası konumları arasındaki yer değiştirme vektörü bağ uzunluğundaki değişimi verir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısılması hareketi (simetrik gerilme) olabildiği gibi, bağların biri veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması (asimetrik gerilme) ya da bunun tam tersi hareket yapılabilir. Simetrik ve asimetrik gerilme hareketleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir. Hem doğrusal hem de açsal moleküllerde gözlemlemek mümkündür. Bir moleküldeki atomların titreşim hareketi yapabilmeleri için mutlaka bir enerji soğurmaları gerekmektedir. Bu enerji miktarı; moleküllerdeki farklı türdeki titreşimler arasında, gerilme titreşimleri için en yüksektir. Atomlar arası bağ kuvvetinin artmasıyla birlikte bu titreşimlerde gerekli enerji miktarı da artar [15].



Şekil 1.10. Molekül titreşim hareketleri (a) Simetrik gerilme (b) Asimetrik gerilme

### 1.3.2. Açı Bükülme Titreşimleri (Bending)

İki bağ arasındaki açının değişimidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir simetri düzlemi yok olur.  $\delta$  ile gösterilir. Açı bükülme titreşimlerinin kuvvet sabitleri, gerilme titreşimlerinin kuvvet sabitlerine göre çok daha

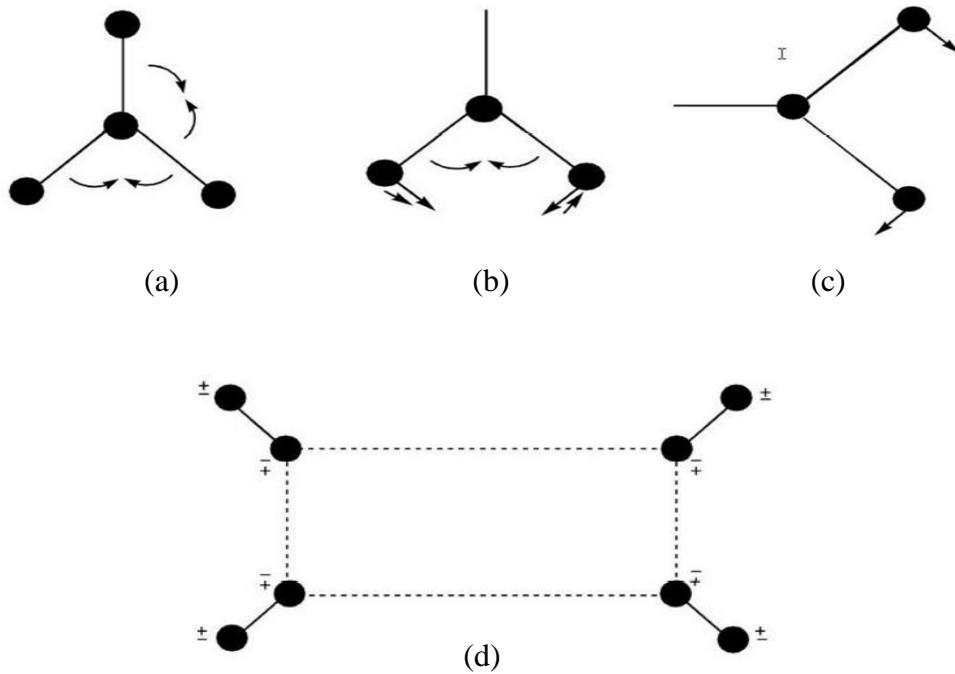
küçüktür. Makaslama, sallanma, salınma ve burulma olmak üzere Şekil 1.11’de gösterildiği gibi dört tiptir.

**Makaslama:** İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur. “ $\delta$ ” ile gösterilir.

**Sallanma:** Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır. “ $\rho_r$ ” ile gösterilir.

**Burulma:** İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. “ $\tau$ ” ile gösterilir.

**Düzlem Açı Bükülme:** Bir atomun hareketi ile bir düzlemin ortadan kalkmasıdır. Bütün atomların aynı fazdaki düzlem dışı açı bükülme hareketine özel olarak “şemsiye” titreşimi denir.  $\pi$  veya  $\gamma$  sembolü ile gösterilir [19].



Şekil 1.11. Molekül titreşim hareketleri (a) Açı bükülmesi (b) Makaslama (c) Sallanma (d) Düzlem dışı açı bükülmesi

## 1.4. Moleküler Enerji için Kuramsal Hesaplama Yöntemleri

### 1.4.1. Kuantum Mekanik Yöntemler

Son yıllarda bu spektroskopik yöntemlerin desteklenmesi ve moleküllere ait farklı özelliklerin belirlenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerden faydalanılması araştırmacıların ilgilendikleri konular arasında yer almaktadır. Bilindiği üzere kuantum mekaniği atomlara ve moleküllere uygulanmaktadır. Son zamanlarda çok kullanışlı bilgisayar programlarının geliştirilmesiyle birlikte çok elektronlu atomların ve moleküllerin enerji ve konformasyonlarının hesaplanmasıyla ilgili sorunlar minimize edilmiştir.

Atomun yapısı, atomlar arasındaki kimyasal bağlanmaların ayrıntıları ve kesikli spektrumların gözlenmesi klasik mekanik ile tam olarak açıklanmadığı için kuantum mekaniksel hesaplamalardan yararlanır. Makro düzeydeki moleküller için atomlar arası etkileşim klasik mekanik yöntemlerle açıklanır.

Kuantum mekaniksel yöntemler ab-initio, Yarı Deneysel Yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı olarak üçe ayrılırlar. Ab-initio latince başlangıçtan itibaren anlamına gelir ve deneysel parametreleri kullanmaz. Ab-initio yönteminde Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-ÖUA) hesaplamaları kullanılır. HF-ÖUA hesaplamalarında elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yöntemde korelasyon enerjisi dikkate alınmaz. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) ise moleküler sistemlerin enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplar. Elektron korelasyonunu dikkate alması nedeniyle moleküler hesaplamalarda oldukça iyi sonuçlar elde edilmesini sağlar. Yarı deneysel yöntemlerde ab-initio yöntemi gibidir fakat bazı hesaplamalarda belirli matematiksel ifadeler ihmal edilir ve hesaplamalarda deneysel verilerden elde edilmiş parametreler kullanılır. Bu sebeple hesaplamalar, ab - initio yöntemine göre daha hızlı gerçekleşmektedir [20].

#### 1.4.1.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinin gelişimiyle birlikte bilim dünyası yeni bir çağ atlamıştır. Kuantum mekaniği kullanılarak, moleküle ait enerji ve diğer parametreler, Schrödinger denkleminin yaklaşıklıklar kullanılarak çözülmesiyle elde edilir [21].

Schrödinger denklemi molekül hakkında ayrıntılı bilgi verir. Schrödinger denklemi çözülürken, matematiksel yaklaşıklıklar olan varyasyon ve pertürbasyon yaklaşıklıkları kullanılır. Varyasyon yaklaşıklığında taban durumu enerjisi minimize edilirken, pertürbasyon yaklaşıklığında çözümler seri olacak şekilde verilir.

Schrödinger denklemi, Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından bulunan ve kendi adıyla anılan; ikinci dereceden uzaya ve birinci dereceden zamana bağlı değişimi gösteren bir dalga fonksiyonudur. Kuantum mekaniksel yöntemler moleküler yörüngemsileri, atomik yörüngemsilerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederler ve çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlar çözülerek dalga fonksiyonları belirlenir. Dalga fonksiyonu ile parçacığın konum ve momentumunun ortalama değerleri hesaplanır.

Schrödinger denklemi çözüldüğünde, enerji öz fonksiyonları ve enerji öz değerleri elde edilir. Bir işlemcinin kuantum mekaniksel işlemci olması için  $\Psi$  gibi bir dalga fonksiyonuna uygulanması gerekir. Schrödinger denklemi kapalı formda,

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.16)$$

şeklinindedir. Burada H, Hamiltonyen olarak adlandırılır ve sistemin toplam enerji işlemcisidir. E, Enerjidir. Sabit bir değer olup Hamiltonyen öz değeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamiltonyen öz fonksiyonudur. Hamiltonyen,

$$H = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \quad (1.17)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\hbar$ , değeri  $1,0546 \times 10^{-34}$  J.s olan Planck sabiti; m, elektronun kütlesi;  $\nabla^2$ , Laplace işlemcisi ve V, potansiyel enerji işlemcisi olarak tanımlanır.

$\Psi$  dalga fonksiyonu ile ifade edilen ve bir V potansiyeli altında hareket eden bir parçacık için zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r,t) + V\psi(r,t) \quad (1.18)$$

şeklinde yazılır ve bu dalga denkleminin çözümü olan  $\Psi(r,t)$  dalga fonksiyonu incelenen bir sistem hakkında bilgi verir. Denklemin sol tarafı sifira eşitlendiğinde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi elde edilmiş olur.

Schrödinger dalga denklemi, tek elektronlu atomlar için çözüm verir. Çok elektronlu atomlar incelenirken Born - Oppenheimer yaklaşıklığı, Ab-initio metodu, Hartree Fock öz uyumlu alan teorisi gibi yöntemler kullanılır.

#### **1.4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı**

Kuantum mekaniği kullanılarak moleküllerin yapısı açıklanmaya çalışılırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır ve daha sonra molekülün enerjisi bulunur.

Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark bağ enerjisi değeridir. Fakat en basit molekül için bile Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur ve bu nedenle moleküler denklemlerin, elektronun ve çekirdeğin hareketleri ayrı ele alınarak yazılışında Born-Oppenheimer ve başka yaklaşımlar kullanılır. Bu şekilde ayrı ayrı değerlendirme, iki hareket üzerinde bağımsız bir çalışma olanağı sağlayacağından çözümü kolaylaştırır [22].

Çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden yaklaşık iki bin kat daha büyük olduğundan; çekirdek elektronlara göre çok yavaş hareket eder. Çekirdek hareketi elektron hareketi yanında ihmal edilir. Toplam dalga fonksiyonu elektronik dalga fonksiyonu olarak verilir.

Moleküler bir sistemde elektron dağılımı, çekirdeklerin konumuna bağlıdır. Çekirdekler arasındaki etkileşmelerin aracı elektronik hareketlerdir. Çekirdek hareketleri iyi bir yaklaşıklık ile dönme ve titreşim hareketlerine ayrılabilir. Çekirdekler hareket ettiğinde, orbitallerin elektronik enerjileri de değiştiğinden sistemin enerjisi değişir. Aynı zamanda çekirdek-çekirdek etkileşmesine de bir sabit gibi bakılabilir. Born-Oppenheimer modeli bu durumda kullanılabilen çok yararlı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımın çıktığı birkaç durum vardır ancak, Born-Oppenheimer modeli çoğunlukla, kimya hakkında çok yararlı ve doğru bir düşünme tarzı sergilemektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri ayırt edilemez, bu durumda yaklaşım geçersiz olur [23].

Elektron ve çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltonyen; çekirdek koordinatları  $R$ , elektronların koordinatları  $r$  olacak şekilde kinetik ve potansiyel enerjileri toplamı aşağıdaki şekilde verilir.

$$H = T_{\text{elek}}(r) + T_{\text{çek}}(R) + V_{\text{çek-elek}}(R,r) + V_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek}}(R) \quad (1.19)$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir.

Bir molekülün dalga fonksiyonu, elektronun dalga fonksiyonu ve çekirdeğin dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\Psi(R,r) = \Psi(R)\Psi(r) \quad (1.20)$$

şeklindedir ve Schrödinger denklemi;

$$E\Psi(R,r) = [T_{\text{elek}}(r) + T_{\text{çek}}(R) + V_{\text{çek-elek}}(R,r) + V_{\text{elek}}(r) + V_{\text{çek}}(R)] \Psi(R,r) \quad (1.21)$$

şeklindedir.

Çekirdeğin kinetik enerjisi,

$$T_{\text{çek}} = -\frac{h^2}{2} \sum \frac{\nabla^2}{\mu_{\text{çek}}} \quad (1.22)$$

ile ifade edilir. Çekirdeğin hareketi elektronun hareketinin yanında çok yavaş olduğundan durgun olarak kabul edilir. Hamiltonyen çekirdeğin kinetik enerjisi de ihmal edilir. Sadece elektronun hareketine bağlı bir Hamiltonyen olan  $V_{\text{çek}}$  sabit bir değerdedir.

Kısaca;

$$H_{\text{elek}} = T_{\text{elek}}(\mathbf{r}) + V_{\text{çek-elek}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{elek}}(\mathbf{r}) + V_{\text{çek}}(\mathbf{R}) \quad (1.23)$$

olarak yazılır.

Hamiltonyen, elektronun ve çekirdeğin hareketinin toplamı olarak,

$$H = H_{\text{elek}} + H_{\text{çek}} \quad (1.24)$$

şeklinde yazılır.

Elektronun hareketi Schrödinger denkleminde,

$$H_{\text{elek}}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.25)$$

biçimindedir. Bu denklemde, E elektronik enerjidir. Çekirdek hareket ettirilirse  $\Psi(\mathbf{r})$  ve E ifadelerinde değişme olur. Denklem (1.25) kullanılarak (1.21) ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$E\Psi(\mathbf{R}) = [T_{\text{çek}}(\mathbf{R}) + E(\mathbf{R}) + V_{\text{çek}}(\mathbf{R})] \Psi(\mathbf{R}) \quad (1.26)$$

şekline dönüşür. Bu denklem incelendiğinde molekülün toplam enerjisinin; çekirdeğin titreşiminden dolayı meydana gelen kinetik enerjiye, çekirdeğin dönmesiyle oluşan potansiyel enerjiye ve elektronun enerjisine bağlı olduğu anlaşılmaktadır [24].

Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen  $10^{13}\text{sn}^{-1}$  den az olduğu varsayılarak uygulanır. Yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji onun temel bant aralığına eşittir.

### 1.4.3. Ab-initio Metodu

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri, kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler herhangi bir deneysel veri kullanmadan yaklaşık çözümlerle hesaplanabilir. Ab-initio hesaplamalarının deneysel sonuçlara dayanmaması, bozulmuş veya uyarılmış durumlar için hesaplanabilmesi,

geniş aralıklı sistemler için kullanılması avantajları arasındadır. Bunun yanı sıra bilgisayarda çok miktarda hafıza kaplaması, pahalı bir yöntem olması ve hesaplama süresinin oldukça uzun olması dezavantajlarındandır. Hesaplama süresini azaltmada bazı kolay yöntemler uygulanabilir. Fakat böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalar zaman açısından oldukça uzun ve pahalı olması sebebiyle hem kalitatif hem de kantitatif açıdan molekül yapıları hakkında çok doğru tahmin veremez.

Ab-initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler hariç deneysel değerler kullanılmaz [25, 29].

Kovalent ve metalik sistemlerin hesaplamalarında kullanılan YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) yaklaşımının iyi sonuç vermesi de ab-initio yaklaşımının güçlü bir koludur. Ayrıca bu metot ile teorik olarak yapılan hesaplamaların deneysel verilerle karşılaştırılması da yapılabilir. Ab-initio metodu ile hesaplamalarda, kuantum mekaniksel yöntemlerle zamana bağlı ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi için yaklaşık çözümler yapılır. Bir fonksiyonun en basit yapısı kullanılarak ya da diferansiyel bir denklemin yaklaşık çözümü elde edilerek, ab-initio hesaplamalarında kuantum mekanik hesaplamalarda bazı yaklaşıklıklar yapılır.

Molekülün titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanması P. Pulay'ın (14) 1969'daki klasik çalışmasına dayanır. Bu çalışmada; kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir.

Bu metot çok atomlu molekülün kuvvet alanlarının hesaplanmasında yaklaşık sonuç verir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiş ve Hartree-Fock metodu elde edilmiştir. HF modelindeki hesaplamalarda, Coulomb elektron-elektron etkileşmesiyle oluşan potansiyel enerji önce hesaba katılmaz ve daha sonra düzeltme olarak net etki eklenir. Yani ortalama bir potansiyel baz olarak alınır. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin elde edilmesi kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için çok büyük bir gelişme olmuştur. Ab-initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu teorisi

(DFT), Mller Plesset teorisi (MP2) için 1970-1980'li yıllarda enerji ifadesinin 1. ve 2. analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılmıştır [26, 30].

Birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler bize kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri dipol momentlerin türevinden bulunur. Günümüzde kullanılan GAUSSIAN 09 XX, GAMESS HYPERCHEM, HONDO, Q-CHEM gibi kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

Ab-initio hesaplamaları yapılmadan önce hesaplanacak metodun ve baz setinin doğru seçilmesine, Schrödinger denkleminin çözümüne tam uygun olmasına hesabın verimliliği açısından dikkat edilmelidir.

#### **1.4.4. Hartree-Fock z Uyumlu Alan Teorisi (SCF)**

Elektronik yapının çözülebilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılır. Bunlardan yaygın olarak kullanılan metotlar; Hartree-Fock yaklaşımının yanı sıra Configuration Interaction (CI), Quantum Monte Carlo (QMC)'dur. Bu tez çalışmasında değinilecek olan, Hartree-Fock yaklaşımının diğer iki yaklaşıma göre avantajı, çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretilmiş olmasından dolayıdır.

Hartree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, baz fonksiyonlarından yararlanarak oluşturulur.

Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji öz değeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji öz değerleri ve frekansları saptanır. Bu hesaplamaları Hartree-Fock SCF (Self Consistent Field) teorisi yardımıyla gerçekleştirebiliriz. Bu yöntem Hartree tarafından 1928 yılında formüle edilen, başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modeli olan bir yaklaşımdır. Türkçe karşılığı "z Uyumlu Alan Teorisi"dir. Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dâhil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır.

Hartree ayrıca, denklemleri çözmek amacıyla orijinal bir tekrarlama süreci önerdi. Atom (iyon) için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli'nin dışarlama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan genelleştirme 1930'larda Fock ve Slater tarafından yapılmıştır.

Hartree-Fock teorisine göre, elektronların her biri çekirdeğin çekici alanı ve elektronlar arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisinden dolayı, etkin bir potansiyele sahiptir. Hartree, her elektronun etkin bir potansiyel ile hareket ettiğini ve bunların kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanması gerektiğini belirtmiştir. Çok elektronlu atomlar kuramının anahtar özelliğini taşıyan öz uyumlu alan teorisi yaklaşımı kullanılarak, frekans değerleri ve enerji öz değerleri hesaplanmaktadır. Hartree-Fock yöntemiyle N elektronlu bir sistem için Hamiltonyen,

$$H = \sum_{j=1}^N H(j) + H_{iç} \quad (1.27)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $H_{iç}$ , elektronların etkileşme enerjileridir ve

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_j - r_i|} \quad (1.28)$$

ile ifade edilir.  $H(j)$  ise, j indisli elektronların kinetik ve potansiyel enerjisini içeren

Hamiltonyen olup,

$$H(j) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 + V(r_j) \quad (1.29)$$

olarak tanımlıdır. Schrödinger eşitliği N elektronlu bir molekül için,

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1.30)$$

şeklindedir. Her elektron birbirleriyle etkileşimde olduğundan denklemin çözümü zorlaşacaktır. Bu durumda elektronun uzay ve spin koordinatlarına bağlı ayrı bir dalga fonksiyonu tanımlanır.

$$\chi_k(j) = \Psi_j(r_j) S_m(j) \quad (1.31)$$

Bu dalga fonksiyonundaki k,j,m değerleri kuantum sayılarını temsil ederler ve her elektron için bir dalga fonksiyonunun belirlendiğini gösterirler. Ortalama enerji değeri Slater determinanı ve dalga fonksiyonu ifadesi kullanıldığında,

$$\bar{E} = \sum_k H_{k,k} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} (V_{kk',kk'} - V_{kk',k'k}) \quad (1.32)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi.

HF yöntemi ile kapalı kabuklar için çözümler bulunduğu gibi, açık kabuklar için de çözümler üretilir. Biz burada sadece kapalı kabuklar ile ilgili ifadeler elde edeceğiz. Kapalı kabuk durumunda elektronik seviyelerde spinler zıt yönelmiş elektron çiftleri ile doludur. N elektronu bulunan bir molekülün spini yukarı yönelen N/2 ve spini aşağı yönelen N/2 tane elektronu bulunmaktadır. Bu durumda kapalı kabuk durumu için ortalama enerji ifadesi q kuantum sayısı ile belirtilerek yeniden yazılacak olursa,

$$\bar{E} = 2 \sum_q H_{qq} + \sum_{q,q'} (2V_{qq',qq'} - V_{qq',q'q}) \quad (1.33)$$

şeklinde olur. Bu denklem normalize olma şartı göz önüne alınarak, varyasyon hesaplamalarında başlangıç noktası olarak kabul edilebilir.

Elektronik koordinatlar üzerinden gelecek integralleri yok edebilmek için, denklem  $\Psi_q$  dalga fonksiyonuna göre türevlenirse,

$$\begin{aligned} H^{(1)} \Psi_q^{(1)} + 2 \sum_{q'} \int |\Psi_{q'}^{(2)}|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_2 \Psi_q^{(1)} - \\ - \sum_{q'} \int \Psi_{q'}^{*(2)} \Psi_q^{(2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dV_2 \Psi_q^{(1)} = \epsilon_q \Psi_q^{(1)} \end{aligned} \quad (1.34)$$

denklemini elde edilir. Denklemde bulunan  $\Psi_q$  ile ilgili son eşitlik Schrödinger denkleminin farklı bir yazımı gibi yorumlanabilir.

İlk terim kinetik ve potansiyel enerji ile ilgili işlemciyi ifade ederken, ikinci terim elektronun yük yoğunluğundaki etkileşmesini temsil eder ve elektronun yük yoğunluğu,

$$\rho = e \left| \psi_{q'}^{(2)} \right|^2 \quad (1.35)$$

biçimindedir. Coulomb takas etkileşmesi üçüncü terim ile belirtilmektedir ve

$$K = e \left| \psi_{q'}^{(2)} \right|^2 \psi_q^{(2)} \quad (1.36)$$

ile ifade edilir. Bu ifadeler kullanılarak  $\Psi_q$  için çözülen dalga fonksiyonlarına yeni işlemler için başlangıç değerleri verilir. Yük yoğunluğu ve değiş tokuş yoğunluğu ifadelerinin içerisine bu değerler yazılır. Bir elektronun seçilerek potansiyelin, diğer bütün elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanmasıdır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.

İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır. Sonuçta başlangıç setinden yeni orbitaller vardır. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok az oluncaya kadar devam eder [27].

#### 1.4.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)

Hartree-Fock modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu olan  $\Psi$ 'ye bağlıdır ve etkileşim enerjileri (korelasyon) dikkate alınmaz.

Enerji ifadesi  $\rho$  elektron yoğunluğuna bağlı olduğu durumlara ise yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory) denir ve kısaca DFT ile gösterilir. Bu teoride Hartree-Fock metodunun aksine, karşılıklı elektron etkileşimleri dikkate alınır. Böylece korelasyon hesabıyla hesaplanan enerji ve moleküler geometrinin kesinliği artar. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu metod, Hohenberg-Kohn teoremi ve onun devamı olarak da Kohn-Sham teoremi temellerinde kurulmuştur.

Özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların, homojen olmayan elektron gazının taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin başarısı, sadece bulk materyallerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır.

DFT modelinde dalga fonksiyonunu bulabilmek için çok elektronlu sisteme uygun Hamiltonyen ile başlanır. Sistemin gerçek sisteme en yakın değere sahip olabilmesi için çözüm optimize edilir.

Çok parçacıklı bir sistemde  $\vec{r}$  noktasında  $V(\vec{r})$  potansiyeline sahip olan  $N$  tane elektron olsun.

Bu sistem için Hamiltonyen,

$$H = \sum_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.37)$$

$N$  elektronlu sistem için Schrödinger denklemi,  $N$  tane tek elektronlu Schrödinger denkleminde indirgenildiğinde,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (1.38)$$

şeklinde verilir. Buradaki  $\Psi_i(\vec{r})$  'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve  $V(\vec{r})$  tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren ayrıca değiş tokuş ve korelasyon etkileşimlerini kapsayan potansiyeldir.

Hohenberg ve Kohn DFT'yi homojen olmayan elektron gazının taban durumunu belirlemek için geliştirmişlerdir.  $N$  elektronlu bir sistemde parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.39)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade de  $\Psi_0$ , temel (taban) durumun dalga fonksiyonudur. Kohn ve Sham (Fermi, 1928), Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) teoremini kullanarak, enerji fonksiyonelin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen denklemleri;

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{dia}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.40)$$

şeklinde tanımlanmışlardır. Bu denklemden elektronik enerjinin; elektronun hareketinin kinetik enerjisine, çekirdek-elektron arasındaki çekimden oluşan potansiyel enerjiye, elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan potansiyele, değiş tokuş ve korelasyon etkileşiminden ortaya çıkan potansiyel enerjiye bağlı olduğu görülür.

Dolu orbitalerin Slater determinantı için elektron yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.41)$$

ile bulunur. Bu ifade  $r$  noktasındaki elektronun  $i$  orbitalinde bulunma olasılığını vermektedir. Bu ifade yardımıyla potansiyel enerji değerleri minimize edilerek ve (1.40) denkleminde yerine yazıldığında temel (taban) durum enerjisi bulunur.

DFT metotları, elektron korelasyon etkilerini içermesinden dolayı, HF metodundan daha etkilidir. Ayrıca DFT metotlarının sonuçları, deneysel sonuçlar bakımından HF metoduna göre daha uyumludur. Çünkü Hartree-Fock teorisinde elektron-elektron etkileşmesi sonucu ortaya çıkan potansiyel enerji, hesaba ortalama bir potansiyel olarak katılırken yoğunluk fonksiyonel teorisinde bu etkileşme doğrudan hesaba dâhil edilir.

#### 1.4.6. B3LYP Karma Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. Fakat, kinetik enerji için uygun değerleri verir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin

enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadırlar.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27

Değiş tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30

Korelasyon enerji fonksiyonelleri: LYP, VWN, ...

gibi enerji fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir.

Becke tipi 3-parametrelili Lee-Yang-Parr modeli olarak adlandırılan B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu kuramı hem HF hem de DFT modellerinin hesaplamalarını aynı anda sunar. B3LYP karma modelde, enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir [28].

Toplam enerji,

$$E_{\text{KARMA}}^{\text{XC}} = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + C_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{X}} \quad (1.42)$$

ifadesiyle tanımlanır. Bu ifadedeki C değerleri deneysel verilerden türetilmiş sabitlerdir.

Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu B3LYP'dir [28].

#### 1.4.7. Temel Setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerin en önemlilerinden birisi moleküler orbitallerdir. Bu orbitallere yaklaşımlar için temel setler kullanılır. Temel setlerde iki genel kategori vardır. Minimal Temel Setler: Orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar. Genişletilmiş Temel Setler: Orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar. Genel

bir ifadeyle temel setler; elektronların bulunabileceği yerleri matematiksel olarak hesaplayan sayılar tablosudur.

Büyük baz setleri, elektronların üzerinde daha az kısıtlamalar yapar ve daha iyi sonuçlar verir. Standart baz setlerinde ise elektronik yapı hesaplamalarında orbitalleri oluşturmak için Gaussian 09 fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından yararlanır. Gaussian 09 programı, içerdikleri temel fonksiyonların sayısı ve türlerine göre sınıflandırılmış olup, çok sayıda baz setlerine sahiptir. Standart baz setlerinden bazıları STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 6-311G baz setleridir. Baz setleri, moleküldeki her bir atomun orbitallerine yaklaşması için fonksiyonlardan bir grup belirler.

Temel fonksiyonun genel ifadesi;

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N C_{\mu} \phi_{\mu} \quad (1.43)$$

olarak verilir ve burada N; normalizasyon katsayısı,  $C_{\mu}$  moleküler orbital açılım katsayıları;  $\phi_{\mu}$  atomik orbitalleri ise temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Gaussian 09 tipi atomik fonksiyonlar;

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.44)$$

şeklinde seçilebilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genişliğini ifade eden bir sabit, c ise  $\alpha$ , l, m ve n ye bağlı sabittir. Gaussian 09'in lineer kombinasyonları gibi oluşturulup,

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (1.45)$$

ifadesiyle verilir. Bu denklemde  $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıdaki sabitleri;  $g_p$  ise baz seti içindeki g Gaussian 09 fonksiyonlarından birini göstermektedir [22, 29].

Eğer anyonlar ile ilgileniliyorsa diffuse fonksiyonunun kullanılması tavsiye edilir. Daha önce belirtildiği gibi diffuse fonksiyonun dâhil edilmesi temel set göstergesine bir +

işareti ilave edilerek gösterilir. 6-31G+ veya 6-31+G gibi. İkinci bir + işareti, 6-31++G gibi, hidrojenlere diffuse fonksiyonunun dahil edildiğini gösterir. Çift fonksiyonlu temel setler (++) özellikle hibridler ile çalışılıyorsa kullanışlıdır.

#### **1.4.8. Gaussian 09 Programı**

Gaussian 09 şu ana kadar kimya alanında yapılmış olan ve bundan sonrası için de önem taşıyan araştırmalarda bilim adamları tarafından sıkça kullanılan elektronik yapı programları bütünüdür. Kuantum mekaniğinin temel yasalarından başlayarak, Gaussian 09 değişik durumlarda moleküler sistemlerin özelliklerini tahmin etmede kullanılıyor. Gaussian 09 ticari bir üründür ve lisans kısıtlamalarından dolayı kullanımını sadece Gaussian 09 Sanal Organizasyonuna açıktır.

Gaussian 09 paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum kimyasal olarak hesaplamaya yarayan bir paket programdır. Gaussian 09 paket programı, Gaussian 09 program serilerinin en sonucusudur. Bu paket program, molekül hakkındaki bilgileri oluştururken, moleküler fiziksel ve kuantum kimyasal hesaplamalardan yararlanır.

Moleküllerin üç boyutlu koordinatlara sahip şekilleri, moleküllerin geometrisi ve enerjisi, moleküllerin bağ açıları, bağ uzunlukları, dipol momentleri, IR, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, elektronların dolu olduğu en üst ve en düşük dolu olmayan orbital seviyelerinin enerjileri ve bu orbitallerin şekilleri, çok atomlu karmaşık moleküllerin optimize hesabı teorik olarak bu program aracılığıyla yapılabilir. Programda bulunan ab-initio metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar kullanılarak molekülün özellikleri 3 boyutlu olarak görsel biçimde elde edilir. Gaussian 09 programı birbirinden farklı hesaplama metotlarına sahiptir. Bu metotlardan bazıları şunlardır:

HF Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi

B3LYP Becke Tipi 3- Parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

MP2 2. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi

MP4 4. Derece Moller Plesset Pertürbasyon Teorisi

Bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş verileri oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkân veren 'GaussView' programı da bu programla beraber kullanılmaktadır.

#### 1.4.9. NBO Analiz

NBO (Natural Bond Orbital) analiz, molekül içi ve moleküller arasındaki bağlar hakkında bilgi veren etkili bir metottur. Moleküller arasındaki bağ çiftlerinin yük transferleri ve konjugatif etkileşimler hakkında bilgi sunan bir yöntemdir. Ayrıca HOMO (en yüksek dolu molekül orbitali) ve LUMO (en düşük dolu olmayan molekül orbitali) etkileşimlerini de belirler. Gaussian 09 paket programında bulunan NBO analiz yöntemi ile molekülü oluşturan atom çiftleri arasındaki elektron yoğunluğu da tespit edilebilir.

Orbitallerin donör (verici-dolu) Lewis tipi ve acceptor (alıcı-boş) Lewis olmayan yapılarını tespit etmek ve bu yapılar arasındaki ilişkileri incelemek için kullanılan metodlar arasında NBO analizi de yer almaktadır. Burada donör (verici) ve acceptor (alıcı) arasındaki yük transferlerinin ilişkisini göstermek için  $E^{(2)}$  ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılır.

Her bir verici (i) ve alıcı (j) için,  $i \rightarrow j$  ile ilişkilendirilen kararlılık enerjisi  $E^{(2)}$ ,

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{(i,j)}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1.46)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifade de;  $q_i$  donör (verici) orbitalin doluluğu,  $\epsilon_i$  ve  $\epsilon_j$  orbital enerjileri,  $F_{(i,j)}$  diagonal olmayan NBO Fock matrisinin elemanını temsil etmektedir [31, 32].

## 2. BÖLÜM

### MATERYAL VE METODLAR

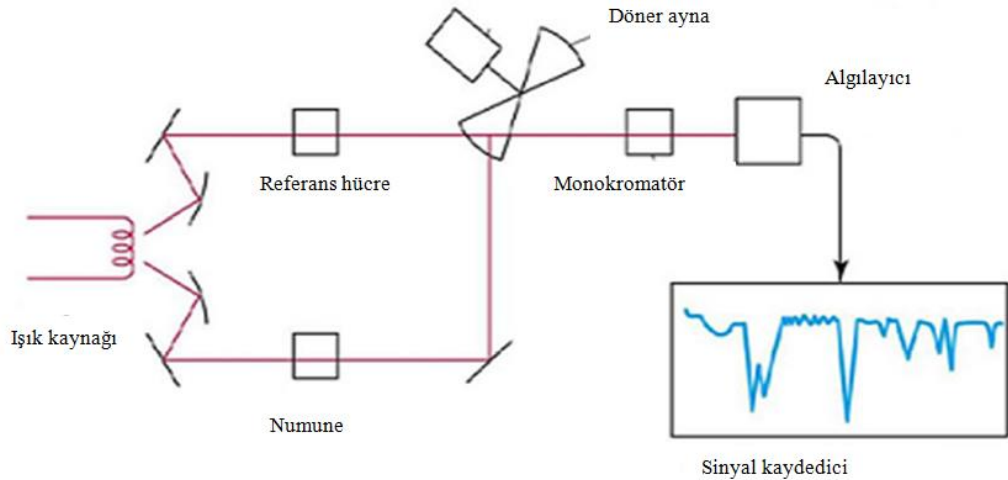
#### 2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Teknik ve Cihazlar

Çalışmalarımızda kullandığımız Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel titreşim spektroskopisi sonuçları İslam Ulah Khan ve arkadaşları [37] çalışmasından alınmıştır.

##### 2.1.1. Kızılötesi Spektrometresi

Titreşim spektroskopisi maddenin kırmızı ötesi ışınlarını saçması veya soğurması üzerine çalışan bir spektroskopi dalıdır. Soğurma için kızılötesi spektrometreleri kullanılmakta, saçılma için ise Raman spektrometreleri kullanılmaktadır. Dalga sayısı hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Genellikle dalga sayısı aralığı  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  olan orta kızılötesi bölgesi kullanılır. Soğurum ve saçılma spektrumları enerjideki değişimler sonucunda gözlemlenmektedir. Kızılötesi spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler (algılayıcılar) olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir.

Şekil 2.1.'de spektrometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1. Kızılötesi spektroskopisinin şematik gösterimi

### 2.1.1.1. IR Işın Kaynakları

Kızılötesi ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 <sup>0</sup>K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminine yakın sürekli bir ışıma oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm<sup>-1</sup> (2 ile 1,7 μm) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm<sup>-1</sup>(15 μm)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm<sup>-1</sup> (1 μm) civarında gözlenir [38].

#### Nernst Çubuğu

Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş nadir toprak, elementlerinin oksitlerinden ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. Sistemden akım geçtiğinde 1200 <sup>0</sup>K ile 2200 <sup>0</sup>K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır [38].

#### Globar Kaynağı

Globar, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur.

Bu da elektrikle ısıtılır (1300 <sup>0</sup>K ile 1500 <sup>0</sup>K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır. Öte yandan, ark yapmasını önlemek için su soğutmalı elektrik bağlantılarına gerek vardır. Globar ve Nernst kaynaklarının spektral enerjileri, Globar kaynağının çok daha büyük bir çıktı verdiği 5 μm'nin altındaki bölge hariç birbirine yakındır.

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık, siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. 3000 <sup>0</sup>K de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır.

Döteryum ve hidrojen lambaları, ultraviyole bölgede döteryum veya düşük basınçtaki hidrojenin elektriksel uyarılması ile sürekli spektrum elde edilir. Sürekli spektrum oluşum mekanizmasında önce uyarılmış moleküller oluşur ve bu uyarılmış moleküllerin ayrışması ile iki atomik tanecik ve ultraviyole foton oluşur. Döteryum ve hidrojen boşalım lambalarının önemli bir özelliği iki elektrot arasındaki deliğin şeklidir. Bu delik, ışının dar bir yol üzerinde ilerlemesini sağlar. Sonuçta 1-1,5 nm çapında şiddetli bir ışın topu elde edilir. Döteryum hidrojene göre daha büyük ve daha şiddetli ışın topu verir, bu nedenle yaygın olarak kullanılır.

Civa buhar lambası da her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası, sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Ksenon ve civa lambaları, daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar.

Ksenon ark lambaları, bu lambalarda, ksenon atmosferinden geçen elektrik akımı şiddetli ışın oluşturur. Spektrum 200 ile 1000 nm arasında sürekli ve 500 nm civarında en yüksek şiddete ulaşır. Bazı cihazlarda, lamba bir kapasitörden düzenli boşalmalarla kesikli çalışır; böylece yüksek şiddet elde edilmektedir.

Tungsten telli lambalar, görünür bölge ve yakın kızılötesi bölge için en yaygın olarak kullanılan lamba tungsten telli lambalardır. Bu lambaların enerji dağılımı siyah cisim ışımalarınınkine benzemektedir ve bu nedenle sıcaklığa bağlıdır. Birçok soğurum cihazında, telin çalışma sıcaklığı 2870 °K'dir; bu nedenle enerjinin büyük bir bölümü kızılötesi bölgede yayınlanmaktadır. Tungsten telli lamba spektrumun 350 ile 2500 nm aralığında kullanılabilir. Alt sınır, lambanın bulunduğu cam malzemenin soğurumu ile sınırlanmıştır. Görünür bölgede, tungsten lambasının verdiği enerji, uygulanan potansiyelin yaklaşık dördüncü kuvveti ile değişmektedir. Bunun sonucu olarak, kararlı bir ışın şiddeti için potansiyelin çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. İstenen kararlılığı elde etmek için, genellikle sabit potansiyel transformatörleri veya elektrik potansiyel regülatörleri kullanılmaktadır. Alternatif olarak, bu lambalar kararlı potansiyel sağlayan, iyi bakımlı, 6V'luk akülerle beslenebilir.

Tungsten/halojen lambaları, lambalarının kuvars kılıfının içinde çok az miktarda iyot vardır. Lambanın yüksek kullanma sıcaklığı ( $\approx 3500^\circ\text{K}$ ) nedeni ile kuvars kullanılır. Tungsten/halojen lambalarının ömrü halojensiz lambaların ömründen iki kat fazladır. Ömrünün uzun olmasının nedeni; lambanın gaz fazına geçen ve lambanın ömrünü

azaltan tungstenin iyotla reaksiyon vermesidir. Bu bileşiğin molekülleri tele çarptığında, bozunur ve tungsten yeniden ortaya çıkar. Tungsten/halojen lambaları belirgin olarak daha yüksek verimlidir ve spektrumu ultraviyole bölgelere kadar gider. Bu nedenle, bu lambalar birçok modern spektroskopik cihazda bulunmaktadır.

Ayrıca, akkor tel ışın kaynağı, civa arkı, karbondioksit lazer ışın kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır [38].

### **2.1.1.2. Monokromatörler**

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatör olarak optik ağ veya prizmalar kullanılır.

Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır.

Işık önce bir prizma veya optik ağdan geçirilir ve bu birinci adımda seçilen belli bir dalga boyu aralığındaki ışık, ikinci adımda bir başka optik ağa veya prizmaya gönderilerek istenilen dalga boyu daha saf olarak, yani bant genişliği daha küçük olarak elde edilmiş olur. Çift monokromatörün kullanıldığı durumlarda örneğe gelen kaçak ışık da en aza indirilmiş olur. Aynı amaçla ışık, bir bölücü yardımıyla ikiye bölünür ve farklı açılarda duran iki ayrı monokromatöre ard arda gönderilir. Böylece iki ayrı dalga boyundaki ışık, örnekle ard arda etkileştirilir. Orta IR bölgesinde iyi bir ayırma için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Bunlardan birincisinde  $\mu\text{m}$  başına 300 çıkıntı vardır ve 2  $\mu\text{m}$  ile 5  $\mu\text{m}$  arasındaki dalga boylarını ayırırlar. İkincisinde ise 100 çıkıntı vardır. Ve 5  $\mu\text{m}$  ile 15  $\mu\text{m}$  arasındaki dalga boyları ayırır. Bunlar sırasıyla devreye girerler. Prizmanın yapıldığı maddenin kırılma indisi, içinden geçen ışığın dalga boyuna bağlı olduğundan prizmayı terk eden ışığın yüzeyle yaptığı açı da dalga boyunun bir fonksiyonu olur [38].

### **2.1.1.3. Kızılötesi Algılayıcılar**

Maddenin ışığı soğurup soğurmadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör adı

verilir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir.

**Kızılötesi Dedektörleri:** Kızılötesi dedektörleri genel olarak üç tiptir:

- (1) Termal dedektörler
- (2) Piroelektrik dedektörler(çok özel bir termal dedektör)
- (3) Fotoiletken dedektörler.

İlk ikisi genellikle fotometre ve dispersif spektrofotometrelerde bulunur. Fotoiletken dedektörler ise Fourier dönüşümlü cihazlarda bulunur.

#### **Termal Dedektörler:**

Cevabi ışının ısıtma etkisine bağlı olan termal dedektörler en kısa dalga boylu kızılötesi dalga boyları hariç, kızılötesi dalga boylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar. Bu düzeneklerde ışın küçük bir siyah cisim tarafından soğurular ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. Bir spektrometreden çıkan ışın demetinin şiddeti çok küçüktür ( $10^{-7}$  ile  $10^{-9}$  W). Bu yüzden gözlenebilir bir sıcaklık değişiminin oluşabilmesi için, soğurucu elemanın ısı kapasitesi olabildiğince düşük olmalıdır. Soğurucu elemanın kalınlığını ve boyutunu en aza indirmek ve yüzeyine düşen kızılötesi ışın demetini bu elemanın yüzeyine düşürmek için her türlü çaba harcanır. En iyi şartlar altında, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır [38].

#### **Piroelektrik dedektörler:**

Yalıtkan Piroelektrik malzemelerin kristalinden yapılmıştır. En çok kullanılan trigilisin sülfatıdır. Dielektrik malzemeler boyunca bir elektriksel alan uygulandığında, malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bir elektriksel polarlanma gözlenir. Elektriksel alan ortadan kaldırılınca bu polarlanma kaybolur. Trigilisin sülfat kullanıldığında bu elektriksel alan ortadan kalktığında bile polarlanma devam eder [38].

#### **Fotoiletken dedektörler:**

Kızılötesi fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine kurşun sülfür, civa, kadmiyum tellür veya indiyum antimonit gibi yarı iletken maddelerin ince bir film

halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır ve yarıiletken maddeyi atmosferden korumak için bir kılıf içine yerleştirilmiştir. Işının bu malzemeler tarafından soğurumu iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır. Tipik olarak, bir fotoiletken bir voltaj kaynağı ve bir yük direnci ile seri bağlanır ve yük direnci boyunca meydana gelen voltaj düşüşü ışın demetinin şiddetini ölçmek için kullanılır [38].

### 2.1.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform"a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir.

Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyile sınırlandırılmaz. Nükleer manyetik rezonans, kütle ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektro analitik ölçmeler için de kullanılır.

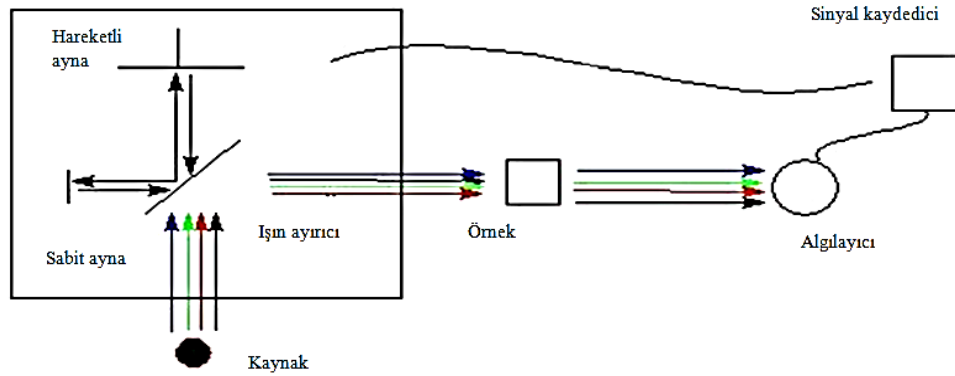
Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların kızılötesi spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-kızılötesi bölgede yapılabilmıştır. 1960'lı yılların sonunda uzak kızılötesi ( $10-400 \text{ cm}^{-1}$ ) ve orta-kızılötesi bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır.

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyici olmakla beraber, temel bilimlerin yanı sıra eczacılık, gıda, jeoloji ve çevre gibi birçok alanda yapılan çalışmalarda da kullanılmaktadır.

Bir Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarır. Değişik frekanslarda oluşan absorpsiyonlar grafiğe dökülür.

Molekülde fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait kızılötesi bantlarının hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceği gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır [12].



Şekil 2.2. FT-IR cihazının şematik gösterimi

Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiş olan FT-IR cihazlarının çalışma mekanizması şu şekilde açıklanır: Kaynaktan çıkan kızılötesi ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (ışın ayırıcısı) girer. Işın ayırıcıların özelliği geçirgen malzemeden yapılmış olmasıdır. Böylece üzerine gelen ışının yarısını geçirip yarısını yansıtacak kırılma indisine sahiptir. Ayırıcıdan geçen ışınlar, hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Uygun bir spektrum elde edebilmek için hareketli aynanın hızının sabit tutulması gereklidir. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından soğurulur. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (algılayıcı) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur.

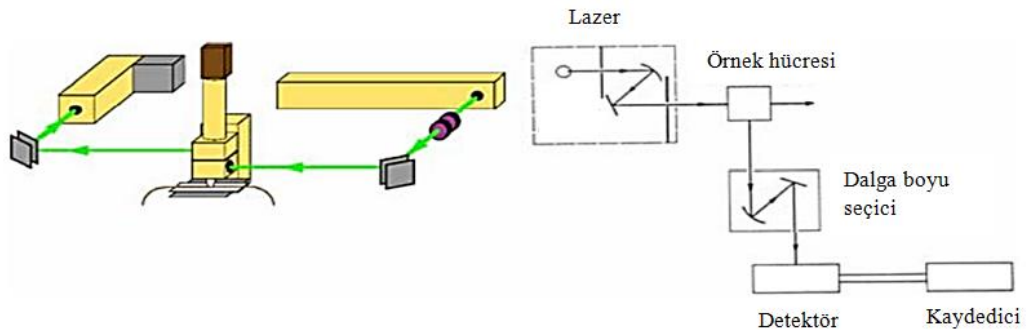
Fourier transform spektroskopinin özel avantajları vardır. Fourier transform spektroskopisi, düşük ışın enerjisinin önemli bir sorun olduğu hallerde başarılı spektrumlar alınmasını sağlar. Bu cihazlarda verileri kazanma, dizme, sinyal ortalama ve Fourier transformasyonu kontrol eden çok gelişmiş bir bilgisayar bulunur. Ayrıca, numunenin temel moleküler özellikleri hakkında bilgi veriyor olması, her dalga boyuna uygulanabilir olması, uygulanmasının kolay olması, hassasiyetinin ve çözünürlüğünün

yüksek olması, iç kalibrasyonunun kendi kendine yapılabilir olması, ölçüm süresinin kısa olması, daha hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumların elde edilmesidir.

Fourier transform cihazlarının tek dezavantajı, cihazın ve bakımının çok pahalı olmasıdır [12].

### 2.1.3. Raman Spektrometresi

Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. Örnek bir Raman Spektrometresi gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir. Raman spektroskopisi kızılötesi spektroskopisinin tamamlayıcısı olup kızılötesi spektroskopisinde gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, Görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi, IR’ye göre bir takım avantajları vardır [33].



Şekil 2.3. Raman spektrometresi

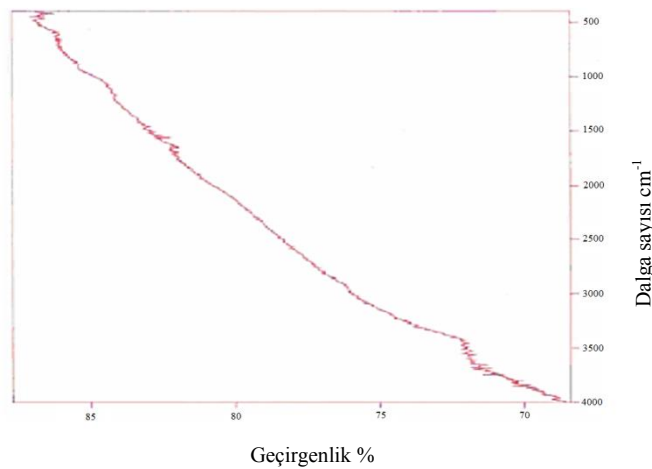
Raman spektrometresi ışık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere üç bölümden oluşur. Işık kaynağı olarak lazerler kullanılmaktadır ve ışık kaynağının çok şiddetli olması gerekir. Bunun için düşük basınçlı ve yüksek akımlı civa ark lambaları kullanılır. Numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için civa ark lambası, yay (helis) şeklinde yapılır. Böylece numunenin emisyonu artırılır. Bu koşullarda çalışan cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Raman spektrometrelerinde monokromatör olarak optik ağlar veya prizmalar kullanılır. Prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır. Dedektör olarak, foto çoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş ) dedektör kullanılır [34].

### 2.1.3.1. Katıların Kızılötesi Spektrumu

Kızılötesi spektroskopisi gaz, katı KBr tablet hazırlama, pasta (mull) hazırlama ve KBr tableti üzerinde katı film oluşturulması, sıvı ve çözeltilerde, ayrıca ATR yöntemi uygulanarak maddenin değişik fazda spektrumu alınabilir. Bütün maddeler kızılötesi ışığını soğurma eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede kızılötesi ışınlarını geçirmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve kızılötesi bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojen ürünlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600  $\text{cm}^{-1}$  ile 33  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir [35].

#### i. KBr Tableti hazırlama

Oldukça iyi kurutulmuş KBr, özel agat-havanda iyice ezilerek çok ince toz haline getirilir. Karışıma mg düzeyinde katı örnek ilave edilerek iki karışım çok ince toz haline getirilir. Bu karışım düzenek kurulduktan sonra diskler arasına dikkatlice aktarılır. Diskler hidrolik pres aletine yerleştirilerek vakum altında yüksek basınç uygulanarak tablet elde edilir. Oluşan KBr tabletleri 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapındadır. Şekil 2.4'de KBr için IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.4. KBr'in IR spektrumu [33]

## ii. Pasta (mull) hazırlama

Katı örnekler ayrıca Nujol (sıvı parafin) gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bunun için 2-3 mg katı madde özel agat-havanda iyice ezilerek çok ince toz haline getirilir. Bu karışıma 1-2 damla nujol ilave edilerek pasta haline getirilir. Saf sıvı ve çözelti numunelerin alındığı tuz diskleri arasına ince bir film oluşturacak şekilde hazırlanır.

## iii. Tablet üzerinde katı film oluşturulması

KBr tableti hazırlanmasında olduğu gibi, KBr veya NaCl tableti hazırlanır. Katı maddenin uçucu bir çözücünde hazırlanan çözeltisi tablet üzerine bir miktar dökülerek çözücüsü buharlaştırılır. Buharlaştıran çözücü tablet üzerinde ince bir film tabakası oluşturur [35].

### 2.1.3.2. Sıvıların Kızılötesi Spektrumu

Sıvılar saf halde inceleniyorsa, tuz diskleri arasına saf sıvı homojen olacak şekilde damlatılır. Düzenek birleştirilerek cihazdaki yerine takılarak spektrumu alınır.

Kalınlığı yaklaşık 0.02 mm olan hücreler, çözeltilerin spektrumunun çekildiği durumlarda ise, kalınlığı yaklaşık 0.50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır.

Kızılötesi bölgesinde ışığı soğurmeyen çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen  $CS_2$  ve  $CCl_4$  gibi çözücülerdir.  $CS_2$   $1350\text{ cm}^{-1}$ - $400\text{ cm}^{-1}$  arasında  $CCl_4$  ise  $4000\text{ cm}^{-1}$  ile  $1335\text{ cm}^{-1}$  arasında geçirendir. Bu yüzden tüm kızılötesi bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücünde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır.  $CCl_4$  ve  $CS_2$  de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı soğurduğu bölgelerde ölçüm yapılamaz [38].

### 2.1.3.3. Çözeltilerin Kızılötesi Spektrumu

Çözelti halindeki maddenin spektrumu alınacaksa, kızılötesi bölgesinde ışığı soğurmeyen çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir.

Çözelti numunesinin de tuz disklerinin kalınlığı yaklaşık 0,50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır.

Kızılötesi bölgesinde en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen çözücülerdir. Kızılötesi bölgesinde kullanılan çözücülerden bazıları sikloheksan, benzen, dimetil sülfosit,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ 'dir. Bu çözücülerden uygun olanı herhangi biri ile örneğin % 0.1-10'luk bir çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti kızılötesi setlerine koyulur. Ayrıca kullanılan çözücünün hücrenin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir [35].

#### **2.1.3.4. Gazların Kızılötesi Spektrumu**

Düşük kaynama noktasına sahip maddelerin ve gazların IR spektrumları alınırken özel olarak yapılmış vakuma dayanıklı, pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplar kullanılır. Gazlarda ışın demetinin geçtiği yolda soğurucu tanecikler çok az olduğundan, ışık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir. Böylece ışın yolu uzun ama küçük hücreler oluşturulur. Bu küçük hücrelerde ışın numune içinde defalarca geçtikten sonra hücreyi terk eder. Numuneler uygun pencereleri bulunan bu vakumlanmış silindirik hücre içine konularak genleşmeleri sağlanır. Silindirik hücrelerin ışın yolu birkaç santimetreden 10 metre ve yukarısına kadar değişebilir [35].

## **2.2. Teorik Hesaplama Kullanılan Hesaplama Yöntemleri**

### **2.2.1. Gaussian 09 Programında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması**

Gaussian 09 programında DFT kullanılarak molekülün spektroskopik büyüklüklerinin hesaplanmasının mümkün olduğunu belirtilmişti. Burada spektroskopik büyüklükler olan IR ve Raman spektrumları incelenerek molekülün frekans, şiddet, enerji değerleri belirlenecektir. Frekans hesaplamaları, geometrik optimizasyon yapmak için gerekli kuvvet sabiti hesaplanmada, molekülün IR ve Raman spektrumlarını tahmin etmede, sıfır nokta titreşimini ve termal enerji katkılarını belirlemede kullanılmaktadır.

Gaussian 09 programı kullanılarak taban durumda ve uyarılmış durumda bulunan moleküllerin titreşim spektrumları hesaplanmaktadır.

Ayrıca spektral çizgilerin yoğunluğunu ve normal mod altındaki sistemin yer değiştirmelerini belirleyerek soğurulmuş sistemin nükleer yer değiştirmesini ve yönü tahmin edilir. Moleküler frekans enerjisinin nükleer pozisyona göre ikinci türevinden bulunur. Gaussian 09 programı ile aynı zamanda üçüncü ve daha yüksek türevler de hesaplanır.

Frekans hesaplamasına enerji hesaplanmasının yapılması ile başlanır. Gaussian 09 frekansı yoğunluğunu, Raman depolarizasyon oranını ve her bir spektral çizgi için saçılma aktivitesini hesaplar. HF metoduyla yapılan hesaplamalarda elektron korelasyonu hesaba katılmadığı için frekans değerleri %10-12 oranında hata vermektedir. Baz seti büyütüldüğünde örneğin DFT ile yapılan hesaplamalarda değerler belirli bir katsayı (scaled) ile çarpılarak deneysel değerlerle uyuşan sonuçlar bulunur.

Frekans hesaplamaları ve optimizasyonda kullanılan model ve baz setinin aynı olmasına dikkat edilmelidir. Öncelikle optimizasyon hesabı yapılır, daha sonra frekans değerleri hesaplatılır. Bu hesaplamalar sonucunda bulunan negatif değerler, yapının geçiş yapısı olduğunu ve sistemin kaç tane eğer noktasına sahip olduğunu gösterir [2].

## 3. BÖLÜM

### BULGULAR

Bu bölümde yapmış olduğumuz çalışmada kullanılan Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün hesaplanan sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar Gaussian 09 programı yardımı ile hesaplanmıştır. Elde edilen hesaplamalar yardımıyla molekülün en uygun geometrisi, toplam enerji dağılımı, kartezyen koordinatları, dipol momenti, bileşiğin enerjisi ve yapısal parametreler, geometrik parametreleri, korelasyon grafikleri, IR ve Raman spektrumları ve NBO analizi tablolar, şekiller ve grafikler yapılacaktır. Sonrasında teorik yöntemlerin sonuçlarının güvenilirliği tartışılmıştır.

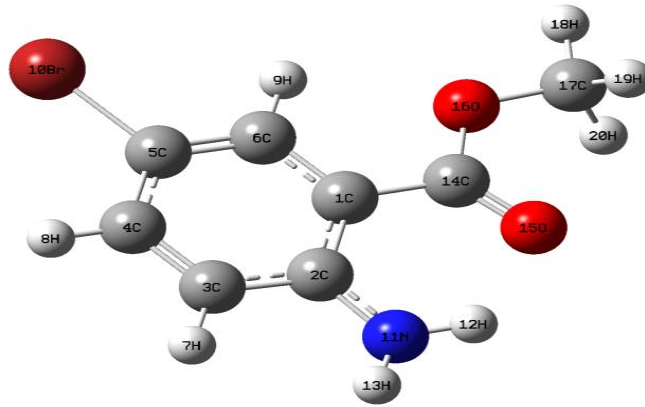
#### 3.1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Simetri Nokta Grubunun Hesaplanması

$C_8H_8BrNO_2$  kapalı formuna sahip Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülü sekiz karbon atomu, sekiz hidrojen atomu, bir brom atomu, bir azot atomu ve iki oksijen atomu olmak üzere toplam 20 atoma sahiptir. Bu molekülün  $3N - 6 = 54$  tane titreşimi gözlemlenmektedir. Bu titreşimlerden  $2N - 3 = 37$  tanesi düzlem içi titreşim iken,  $N - 3 = 17$  tanesi ise düzlem dışı titreşimlerdir.

#### 3.2. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün En Uygun Geometrisinin Bulunması

Gaussian 09 paket programında bulunan DFT yöntemi ile konformasyon sonucunda bulunan en düşük enerjili yapı daha hassas metodlarla B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapmış olduğumuz hesaplamalarda Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün optimize edilmiş geometrik şekli elde edildi.

Optimize edilmiş molekülün her bir atomuna, önce atom numaraları verildi. Daha sonra molekülün uzayda sahip olduğu yapı elde edilerek, bu yapı Şekil 3.1 ile verilmiştir. Gaussian 09 programında aynı yöntem ve baz setini kullanarak hesaplanan molekülün üç boyutlu kartezyen koordinatları elde edilmiştir. Elde edilen kartezyen koordinatlar da Tablo 3.1 ile gösterilmiştir [2].



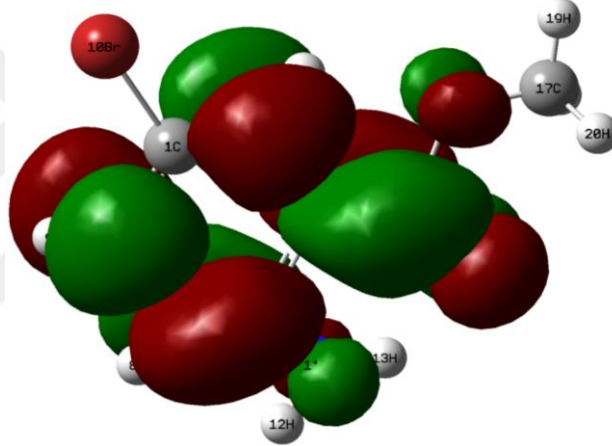
Şekil 3.1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün en uygun geometrisi

Tablo 3.1. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün hesaplanan kartezyen koordinatları.

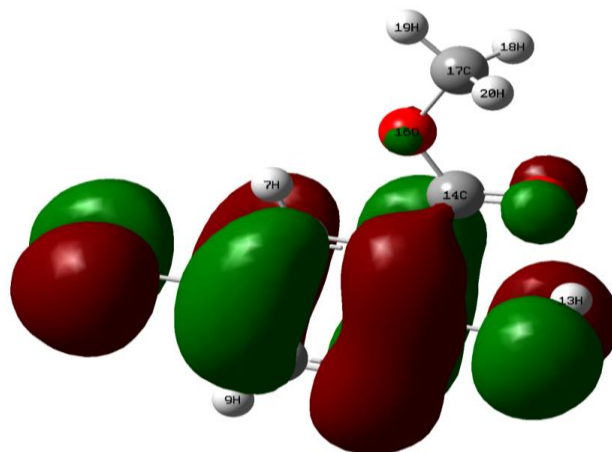
NO	SEMBOL	X (Å <sup>2</sup> )	Y (Å <sup>2</sup> )	Z (Å <sup>2</sup> )
1	C	-1,314754	0,289421	-0,000068
2	C	-0,119195	-0,361125	-0,000063
3	C	1,083808	0,342999	-0,000123
4	C	1,086450	1,748838	-0,000034
5	C	-0,166834	2,390365	-0,000171
6	C	-1,332112	1,676364	-0,000380
7	H	-0,080607	-1,427367	0,000027
8	H	-0,199841	3,461192	-0,000068
9	H	-2,270843	2,190511	-0,000255
10	Br	-2,970311	-0,692550	0,000091
11	N	2,225133	2,476497	0,000299
12	H	2,189926	3,471076	0,000342
13	H	3,104642	2,002579	0,000308
14	C	2,346102	-0,395219	-0,000034
15	O	3,462478	0,091192	0,000131
16	O	2,175710	-1,731923	-0,000147
17	C	3,358027	-2,576827	-0,000036
18	H	3,952482	-2,386640	0,879951
19	H	2,981480	-3,584826	-0,000665
20	H	3,953249	-2,385809	-0,879321

### 3.3. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün HOMO-LUMO Enerji Düzeyleri

Moleküler orbitaller incelendiğinde, orbitallerde bazı farklılıklar gözlemlenmektedir. Bazı orbitaller dolu iken bazı orbitallerin boş olduğu gözlemlenmektedir. Bu orbitallerin her biri farklı enerji değerlerine sahiptir. Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitali de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) olarak adlandırılmaktadır. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün HOMO-LUMO enerji değerleri ve bu enerji değerleri arasındaki fark Şekil 3.2 de verilmektedir [2].



(a) LUMO enerji değerleri (ilk uyarılmış seviye)



(b) HOMO enerji değerleri (taban durumu)

Şekil 3.2. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün elektron yoğunluk doluluk oranları (a) LUMO enerji değerleri (ilk uyarılmış seviye) (b) HOMO enerji değerleri (taban durumu)

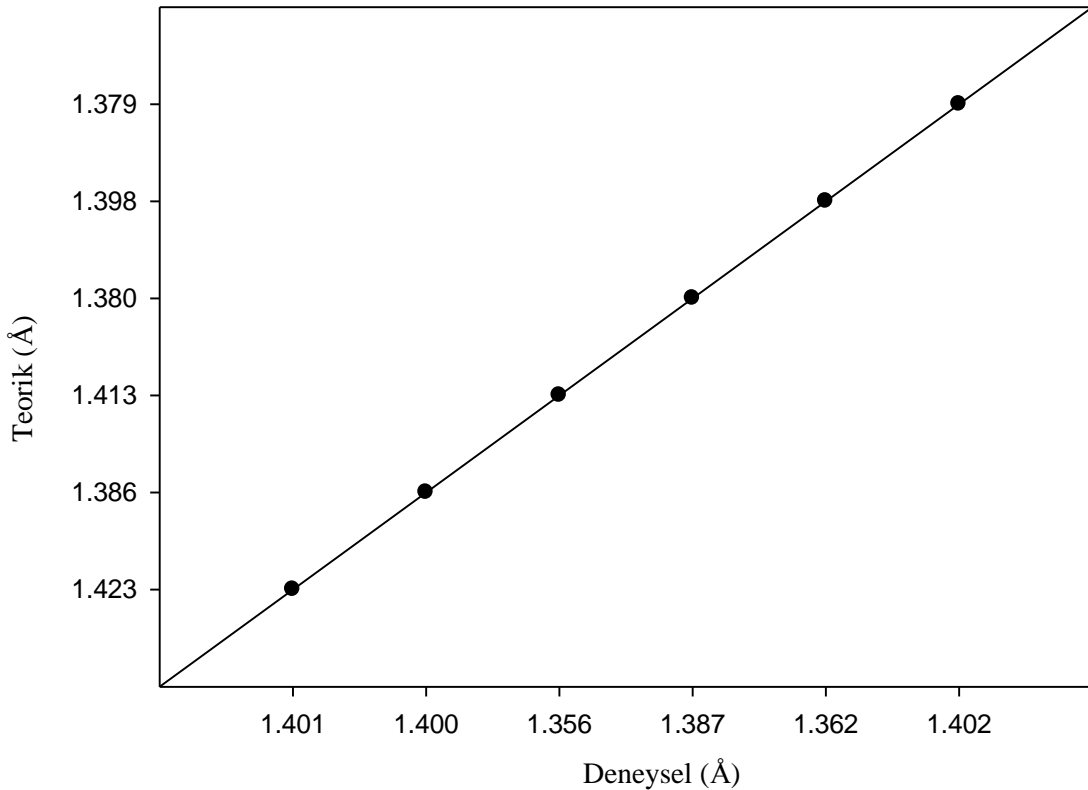
### 3.4. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Geometrik Parametreleri

Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün DFT yönteminde B3LYP 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilen geometrik parametreleri, deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 3.2’de verilmiştir. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyumlu olup olmadığını belirleyebilmek için moleküle ait korelasyon grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

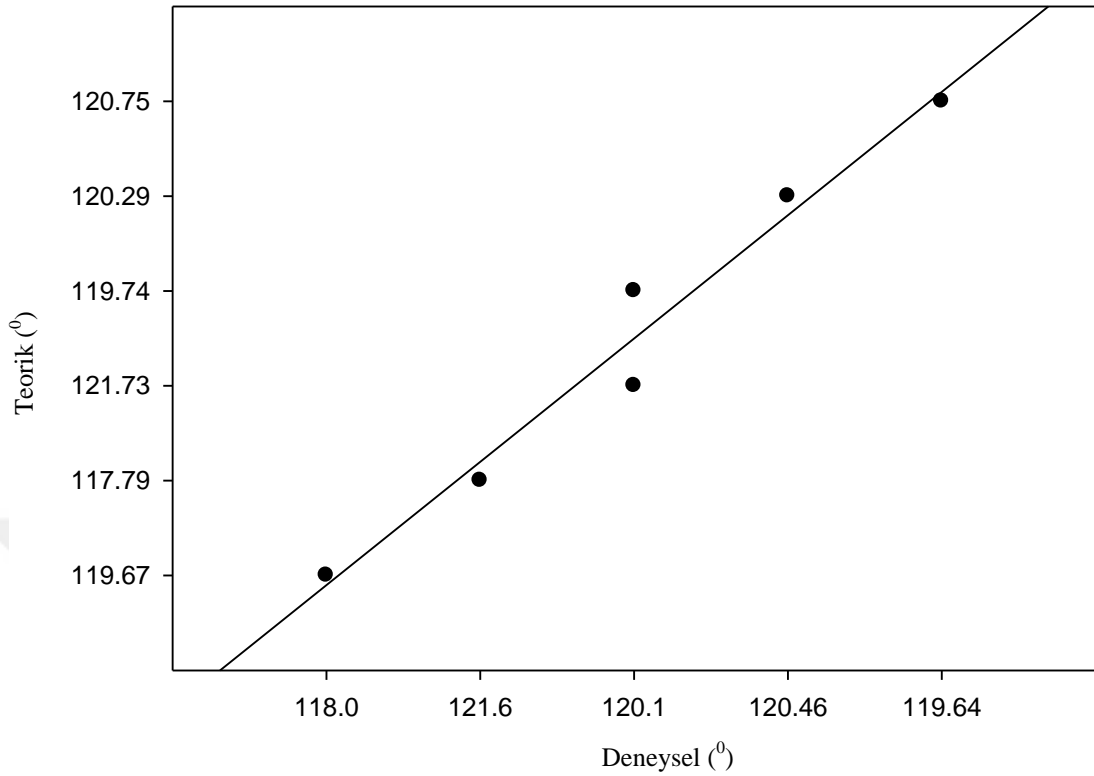
Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları için RMS ( $\sigma$ ) (Root Mean Square) değerleri,

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{deney}} - X_{\text{teorik}})^2}{N}}$$

bağıntısıyla belirlenmiştir. Formülde bulunan X değerleri bağ uzunluğu veya bağ açısıdır. Hesaplanan rms değerleri tabloların altında verilmiştir.



Şekil 3.3. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının korelasyon grafikleri



Şekil 3.4. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açılarının korelasyon grafikleri

Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülü için elde edilen C-C arasındaki teorik bağ uzunlukları 1.379 Å ile 1.475 Å değerleri arasında değişmektedir. C-C molekülleri için elde edilen X-Işımları sonuçları ise 1.356 Å ile 1.402Å aralığındadır.

Teorik hesaplamalarda C-H arasındaki bağ uzunlukları 1.080 Å ile 1.084 Å aralığında bulunmaktadır. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülü için yapılan deneysel hesaplamalarda İslam Ulah Khan ve arkadaşları [37] C-H molekülleri arasındaki bağ uzunluklarını 0.93 Å ile 0,96 Å bulmuşlardır.

C-O molekülleri arasındaki teorik bağ uzunlukları 1.221 Å ve 1.438 Å aralığında bulunmaktadır. İslam Ulah Khan ve arkadaşlarının [37]'de yapmış olduğu çalışmada C-O molekülleri arasındaki bağ uzunlukları 1.212 Å ve 1.438 Å olarak bulmuşlardır.

Buradan elde edilen sonuçlar doğrultusunda Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün bağ uzunlukları için deneysel ve teorik sonuçların birbirlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmektedir. Aynı zamanda bağ açıları için deneysel ve teorik sonuçların birbirleri ile uyum içerisinde oldukları Tablo 3.2 de görülmektedir.

Tablo 3.2. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün deneysel ve teorik geometrik parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları.

<b>Bağ uzunluklar (Å)</b>	<b>6-311++G(d,p) B3LYP</b>	<b>X-Işını [37]</b>
C1-C2	1.423	1.401
C1-C6	1.407	1.400
C1-C14	1.475	
C2-C3	1.413	1.356
C2-N11	1.363	
C3-C4	1.380	1.387
C3-H7	1.084	
C4-C5	1.398	1.362
C4-H8	1.082	
C5-C6	1.379	1.402
C5-Br10	1.919	
C6-H9	1.080	
N11-H12	1.010	
N11-H13	1.005	
C14-O15	1.221	
C14-O16	1.349	
O16-C17	1.438	
C17-H18	1.087	
C17-H19	1.090	
C17-H20	1.090	
$\delta(\text{rms})$		0.0307
<b>Bağ açıları (°)</b>		
C2-C1-C6	119.67	118.0
C2-C1-C14	120.30	
C6-C1-C14	120.01	
C1-C2-C3	117.79	121.6
C1-C2-N11	122.53	
C3-C2-N11	119.65	
C2-C3-C4	121.73	120.1
C2-C3-H7	118.80	
C4-C3-H7	119.45	
C3-C4-C5	119.74	120.1
C3-C4-H8	119.97	
C5-C4-H8	120.28	
C4-C5-C6	120.29	120.46
C4-C5-Br10	119.57	
C6-C5-Br10	120.12	
C1-C6-C5	120.75	119.64
C1-C6-H9	118.63	
C5-C6-H9	120.60	
C2-N11-H12	118.54	
C2-N11-H13	119.42	
H12-N11-H13	119.81	
C1-C14-O15	125.10	
C1-C14-O16	113.20	
O15-C14-O16	121.68	
C14-O16-C17	116.13	
O16-C17-H18	105.29	
O16-C17-H19	110.51	
O16-C17-H20	110.50	
H18-C17-H19	110.63	
H18-C17-H20	110.64	
H19-C17-H20	109.21	
$\delta(\text{rms})$		1.8865

### 3.5. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün Titreşim Dalga Sayıları ve İşaretlemeleri

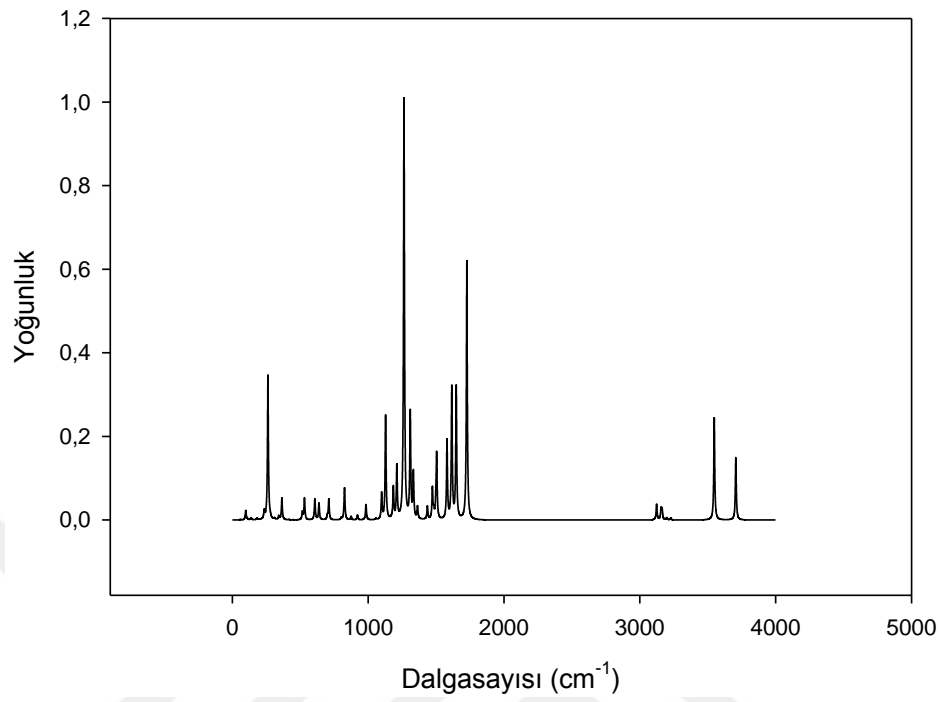
Çalışmamızın bu aşamasında, teorik olarak hesaplanan Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün IR ve Raman spektrumları Şekil 3.5 ile verilmektedir. 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yoğunluk fonksiyonu teori düzeyinde Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün titreşim frekansı değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin deneysel verileri bulunmadığından deneysel frekans verileriyle karşılaştırılması yapılamamıştır. Ayrıca çizelgede toplam enerji dağılımı (TED) programı yardımıyla belirlenen işaretlemeler de yer almaktadır. Moleküllerin teorik IR ve Raman spektrumları 4000-0  $\text{cm}^{-1}$  ve Tablo 3.3'de belirtilmiştir.

Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülüne ait teorik olarak hesaplanmış ham titreşim frekans değerleri Tablo 3.3 ile verilmiştir. Ölçeklendirme faktörü değerleri dalga sayısının yer aldığı aralığa göre belirlenmektedir.

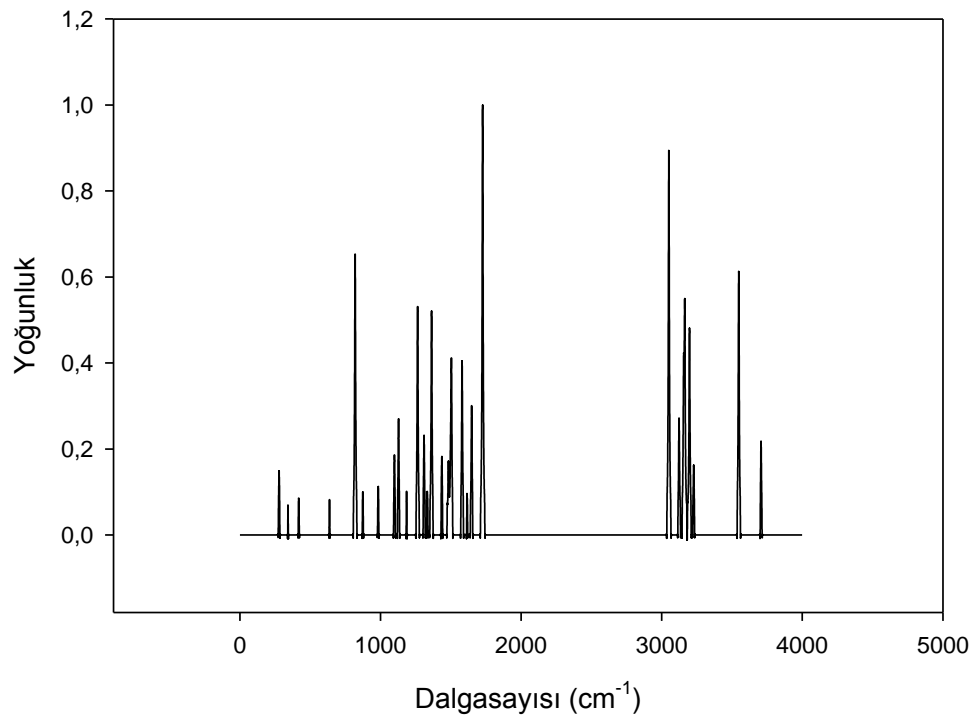
Yoğunluk fonksiyonel teorisi metodunda 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmış olduğumuz bu çalışma için ölçeklendirme faktörü 1700'den küçük değerler için 0.983 iken 1700-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki değerler için 0.958'dir.

Tablonun son bölümünde bulunan toplam enerji dağılımı olan TED işaretlemeleri %10'a eşit ve büyük değerler için hesaplanmıştır. Ayrıca burada atomlar arasında meydana gelen gerilme, eğilme, burulma ve düzlem dışı eğilme titreşimleri de belirlenmiştir.

Tablolarda yer alan teorik değerler incelendiğinde, C-H gerilme titreşim  $\nu$  (CH) değerleri Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülü için 3123, 3156, 3164, 3197, 3227 olarak bulunmuştur. Bu bölgede kuvvetli piklerin bulunmasının nedeni, hidrojen ve karbon atomu arasında gerilme titreşiminin olmasıdır.



(a) IR Spektrumu



(b) Raman Spektrumu

Şekil 3.5. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün teorik IR ve Raman spektrumları (a) IR Spektrumu (b) Raman Spektrumu

Tablo 3.3. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan frekans değerleri ve işaretlemeleri.

Teorik					Deneysel
B3LYP/6-311++G(d,p)					TED $\geq$ 10
Mod	Frekans	Skala	IR	Raman	
1	59	58	0,71	0,79	$\tau$ OCCC (67)
2	98	97	10,97	0,74	$\tau$ HCOC (12)+ $\tau$ HCOC (12)+ $\tau$ COCC (49)+ $\gamma$ CCCC (13)
3	109	107	0,58	1,33	$\beta$ OCC (21)+ $\beta$ CCC (29)+ $\beta$ BrCC (34)
4	114	112	0,47	2,15	$\tau$ HCOC (22)+ $\tau$ CCCC (20)+ $\gamma$ BrCCC (19)
5	138	136	2,37	1,52	$\tau$ HCOC (10)+ $\tau$ CCCC (12)+ $\tau$ CCCC (12)+ $\tau$ CCCC (25)+ $\tau$ OCCC (20)
6	182	179	2,00	0,47	$\tau$ CCCC (15)+ $\tau$ COCC (33)+ $\gamma$ BrCCC (11)+ $\gamma$ CCCC (15)
7	234	230	9,72	0,57	$\beta$ OCC (21)+ $\beta$ COC (29)+ $\beta$ BrCC (36)
8	262	257	170,10	1,29	$\mu$ BrC (57)
9	278	274	1,91	7,87	$\mu$ CC (19)+ $\beta$ NCC (19)+ $\beta$ CCC (13)
10	310	305	1,66	0,80	$\tau$ CCCC (11)+ $\gamma$ BrCCC (40)+ $\gamma$ NCCC (22)
11	342	336	4,38	3,64	$\beta$ OCO (11)+ $\beta$ CCC (21)+ $\beta$ COC (38)
12	364	358	25,51	1,37	$\mu$ CC (13)+ $\beta$ CCC (15)+ $\beta$ OCO (15)+ $\beta$ NCC (17)+ $\beta$ OCC (13)
13	418	411	0,49	4,77	$\tau$ HNCC (65)+ $\tau$ CCCC (11)
14	447	440	0,32	0,18	$\tau$ HNCC (29)+ $\tau$ CCCC (11)+ $\gamma$ CCCC (20)
15	515	506	9,10	3,38	$\beta$ NCC (33)+ $\beta$ OCC (17)
16	531	522	25,82	0,04	$\tau$ HCCC (18)+ $\tau$ CCCC (17)+ $\gamma$ BrCCC (10)+ $\gamma$ NCCC (25)
17	607	597	24,94	0,34	$\mu$ CC (11)+ $\mu$ NC (10)+ $\mu$ BrC(20)+ $\beta$ CCC (21)
18	637	626	19,93	4,56	$\tau$ HNCC (83)
19	699	687	4,33	0,55	$\mu$ CC (11)+ $\beta$ OCO (28)
20	710	698	23,97	1,51	$\tau$ CCCC (13)+ $\gamma$ OCOC (43)+ $\gamma$ NCCC (13)
21	802	788	2,46	0,65	$\mu$ OC (11)+ $\beta$ OCO (17)+ $\beta$ CCC (10)
22	819	805	1,44	44,53	$\mu$ OC (11)+ $\beta$ CCC (31)
23	826	812	37,51	0,32	$\tau$ HCCN (32)+ $\gamma$ OCOC (21)+ $\gamma$ NCCC (12)+ $\gamma$ CCCC (14)
24	874	859	4,21	6,63	$\tau$ HCCN(38)+ $\tau$ HCCC(20)+ $\gamma$ NCCC (10)
25	921	905	5,70	0,11	$\mu$ OC (59)
26	965	949	0,21	0,06	$\mu$ CC (11)+ $\beta$ HNC (25)+ $\beta$ CCC (14)+ $\beta$ CCC (15)+ $\beta$ CCC (14)
27	983	967	18,17	8,32	$\tau$ HCCC (11)+ $\tau$ HCCC (70)
28	1057	1039	1,50	0,73	$\mu$ CC (21)+ $\mu$ OC (1)+ $\beta$ HCC (13)
29	1099	1080	31,03	14,09	$\tau$ HCCN (17)+ $\tau$ HCCC (37)+ $\tau$ CCCC (15)
30	1128	1109	121,60	20,74	$\mu$ CC (16)+ $\beta$ HNC (15)
31	1171	1151	0,77	3,20	$\beta$ HCH (13)+ $\beta$ HCH (13)+ $\tau$ HCOC (32)+ $\tau$ HCOC (20)+ $\tau$ HCOC (20)
32	1185	1165	37,38	6,63	$\mu$ CC (29)+ $\mu$ CC (14)+ $\beta$ HCC (15)+ $\beta$ HCC (10)
33	1211	1190	62,21	4,45	$\beta$ HCH (16)+ $\tau$ HCOC (31)+ $\tau$ HCOC (31)
34	1263	1242	496,76	44,44	$\mu$ CC (17)+ $\beta$ HNC (13)+ $\beta$ HCC (16)+ $\beta$ HCC (19)
35	1309	1287	125,05	19,12	$\mu$ OC (27)+ $\mu$ CC (27)+ $\beta$ OCO (11)
36	1332	1310	53,74	7,30	$\mu$ CC (13)+ $\mu$ NC (28)+ $\beta$ HNC (12)+ $\beta$ HCC (17)
37	1363	1340	14,47	45,95	$\mu$ NC (14)+ $\beta$ HCC (16)+ $\beta$ HCC (14)+ $\beta$ HCC (30)
38	1436	1411	15,61	16,18	$\mu$ CC (17)+ $\beta$ HCC (17)
39	1472	1447	36,28	3,17	$\beta$ HCH (37)+ $\beta$ HCH (37)+ $\beta$ HHC (10)
40	1483	1458	9,32	13,68	$\beta$ HCC (37)+ $\beta$ HCC (12)+ $\beta$ HCC (10)
41	1498	1473	17,48	10,46	$\beta$ HCH (37)+ $\beta$ HCH (37)+ $\tau$ HCOC (15)
42	1504	1478	73,31	34,65	$\beta$ HCH (68)+ $\tau$ HCOC (10)+ $\tau$ HCOC (10)
43	1580	1553	92,12	39,24	$\mu$ CC (10)+ $\mu$ CC (24)+ $\beta$ HNC (11)
44	1615	1588	156,01	8,08	$\mu$ CC (24)+ $\mu$ CC (20)+ $\beta$ CCC (10)
45	1648	1620	155,46	30,04	$\beta$ HNH (67)
46	1726	1654	302,95	105,50	$\mu$ OC (62)+ $\beta$ HNH (20)
47	3051	2922	40,28	202,81	$\mu$ CC (21)+ $\mu$ CH (39)+ $\mu$ CH (39)
48	3123	2992	18,48	61,72	$\mu$ CH (50)+ $\mu$ CH (50)
49	3156	3023	12,63	73,57	$\mu$ CH (78)+ $\mu$ CH (11)+ $\mu$ CH (11)
50	3164	3031	11,44	114,95	$\mu$ CH (87)+ $\mu$ CH (13)
51	3197	3063	2,60	116,86	$\mu$ CH (12)+ $\mu$ CH (87)
52	3227	3092	2,14	38,56	$\mu$ CH (99)
53	3548	3399	120,12	191,92	$\mu$ NH (70)+ $\mu$ NH (29)
54	3707	3551	73,66	76,63	$\mu$ NH (29)+ $\mu$ NH (70)

TED; toplam enerji dağılımını ifade ederken,  $\mu$  gerilme titreşimi,  $\beta$  eğilme titreşimi,  $\gamma$  düzlem dışı eğilme titreşimi,  $\tau$  burulma titreşimini ifade etmektedir.

### 3.6. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat Molekülünün NBO Analizi

Bu bölümde B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak molekülün NBO analizi yapılmıştır. NBO analizi ile öncelikle doğal orbital yoğunluğu (elektron yoğunluğu) hesaplanmıştır.

Molekölü oluşturan atom çiftleri arasındaki bağlar belirlenmiştir. Bu bağlar BD (2 – center bond) çift merkezli bağ, BD\* (2– center antibond) çift merkezli anti bağ, CR (1– center core pair) bir merkezli çekirdek çifti, LP (1– center valance lone pair) tek merkezli valans bağı şeklindedir.

Atom çiftlerinin bulunma yüzdeleri verilmiştir. Ayrıca s ve p kabuklarında bulunma yüzdeleri verilmiştir. Atom çiftleri arasındaki bağ ve anti bağ durumlarına göre NBO karşılaştırmaları Tablo 3.4’de belirtilmiştir. Maksimum doluluk 1.99517, 1.98745 1.98718, a.b. değerleriyle C14–O15, O16–H17, C1–C13 bağ çiftleri arasında gözlenmiştir. NBO analizin bir diğer özelliğinden yararlanarak, donör (verici-dolu) Lewis tipi ve acceptor (alıcı-boş) Lewis olmayan yapılar arasındaki etkileşimlerden bazıları Tablo 3.5’de incelenmiştir. İkinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak  $E^{(2)}$  enerjisi hesaplanmıştır.

Tablo 3.4. Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün Lewis ve Lewis olmayan orbitallerin biçimini gösteren NBO sonuçları.

Bağ (A-B)	ED/enerji (a.b)	$ED_A$ (%) (a.b)	$ED_B$ (%) (a.b)	NBO	$S_A$ (%)	$P_A$ (%)
BD(1)C1-C2	1.96504	48.50	51.50	$0.6964(sp^{1.86})_C + 0.7176(sp^{1.90})_C$	34.90	65.07
BD(1)C1-C6	1.97728	49.78	50.22	$0.7056(sp^{1.73})_C + 0.7087(sp^{1.72})_C$	36.66	63.30
BD(2)C1-C6	1.71948	45.01	54.99	$0.6709(sp^1)_C + 0.716(sp^1)_C$	0.00	99.94
BD(1)C1-H7	1.97599	61.56	38.44	$0.7846(sp^{2.51})_C + 0.6200(sp^0)_H$	28.45	71.50
BD(1)C2-C3	1.97494	50.51	49.49	$0.7107(sp^{1.87})_C + 0.7035(sp^{1.58})_C$	34.84	65.13
BD(2)C2-C3	1.65879	54.48	45.52	$0.7381(sp^1)_C + 0.6747(sp^1)_C$	0.00	99.99
BD(1)C2-14	1.97465	52.25	47.75	$0.7228(sp^{2.26})_C + 0.6910(sp^{1.54})_C$	30.66	69.29
BD(1)C3-C4	1.97797	50.22	49.78	$0.7086(sp^{1.60})_C + 0.7056(sp^{1.76})_C$	38.48	61.47
BD(1)C1-C13	1.98718	46.52	53.48	$0.6821(sp^{3.4})_C + 0.7313(sp^{4.74})_{Cl}$	22.70	77.10
BD(1)C4-C5	1.96649	49.29	50.71	$0.7021(sp^{1.85})_C + 0.7121(sp^{1.81})_C$	35.02	64.93
BD(2)C3-C4	1.61100	56.08	43.92	$0.7489(sp^1)_C + 0.6627(sp^1)_C$	0.00	99.96
BD(1)C4-H8	1.97674	60.98	39.02	$0.7809(sp^{2.47})_C + 0.6247(sp^0)_H$	28.83	71.12
BD(1)C5-C6	1.97225	51.27	48.73	$0.7160(sp^{1.80})_C + 0.6981(sp^{1.91})_C$	35.73	64.24
BD(1)C3-N10	1.90180	40.38	59.61	$0.6354(sp^{2.51})_C + 0.7722(sp^{1.56})_N$	28.49	71.42
BD(1)C6-H9	1.97899	60.39	39.61	$0.7771(sp^{2.45})_C + 0.6294(sp^0)_H$	28.94	71.02
BD(1)N10-H11	1.98823	69.26	30.74	$0.8322(sp^{2.69})_N + 0.5544(sp^0)_H$	27.06	72.88
BD(1)N10-H12	1.98854	69.29	30.71	$0.8324(sp^{2.68})_N + 0.5541(sp^0)_H$	27.13	72.82
BD(1)C14-O15	1.98538	35.30	64.70	$0.5941(sp^{1.93})_C + 0.8044(sp^{1.45})_O$	34.08	65.76
BD(2) C14-O15	1.98395	30.13	69.87	$0.5489(sp^1)_C + 0.8359(sp^1)_O$	0.00	99.51
BD(1) C14-O15	1.99517	31.83	68.17	$0.5642(sp^{2.78})_C + 0.8256(sp^{2.06})_O$	26.40	73.37
BD(1) O16-H17	1.98745	74.70	25.30	$0.8643(sp^{3.64})_O + 0.5030(sp^0)_H$	21.53	78.38
BD*(1) C1-C2	0.02152	51.50	48.50	$0.7176(sp^{1.86})_C - 0.6964(sp^{1.90})_C$	34.90	65.07
BD*(1) C1-C6	0.01332	50.22	49.78	$0.7087(sp^{1.73})_C - 0.7056(sp^{1.72})_C$	36.66	63.30
BD*(2) C1-C6	0.29483	54.99	45.01	$0.7416(sp^1)_C - 0.6709(sp^1)_C$	0.00	99.94
BD*(1) C1-H7	0.01193	38.44	61.56	$0.6200(sp^{2.51})_C - 0.7846(sp^0)_H$	28.45	71.50
BD*(1) C2-C3	0.03512	49.49	50.51	$0.7035(sp^{1.87})_C - 0.7107(sp^{1.58})_C$	34.84	65.13
BD*(2) C2-C3	0.47717	45.52	54.48	$0.6747(sp^1)_C - 0.7381(sp^1)_C$	0.00	99.99
BD*(1) C2-C14	0.06469	47.75	52.25	$0.6910(sp^{2.26})_C - 0.7228(sp^{1.54})_C$	30.66	69.29
BD*(1) C3-C4	0.02201	49.78	50.22	$0.7056(sp^{1.60})_C - 0.7086(sp^{1.76})_C$	38.48	61.47
BD*(1) C3-C113	0.02932	53.48	46.52	$0.7313(sp^{3.40})_C - 0.6821(sp^{4.74})_{Cl}$	22.70	77.10
BD*(1) C4-C5	0.02489	50.71	49.29	$0.7121(sp^{1.85})_C - 0.7021(sp^{1.81})_C$	35.02	64.93
BD*(2) C4-C5	0.40231	43.92	56.08	$0.6627(sp^1)_C - 0.7489(sp^1)_C$	0.00	99.96
BD*(1) C3-H8	0.01355	39.02	60.98	$0.6247(sp^{2.47})_C - 0.7809(sp^0)_H$	28.83	71.12
BD*(1) C5-C6	0.02383	48.73	51.27	$0.6981(sp^{1.80})_C - 0.7160(sp^{1.91})_C$	35.73	64.24
BD*(1) C5-N10	0.01813	59.62	40.38	$0.7722(sp^{2.51})_C - 0.6354(sp^{1.56})_N$	28.49	71.42
BD*(1) C6-H9	0.01356	39.61	60.39	$0.6294(sp^{2.45})_C - 0.7771(sp^0)_H$	28.94	71.02
BD*(1) N10-H11	0.00751	30.74	69.26	$0.5544(sp^{2.69})_N - 0.8322(sp^0)_H$	27.06	72.88
BD*(1) N10-H12	0.00756	30.71	69.29	$0.5541(sp^{2.68})_N - 0.8324(sp^0)_H$	27.13	72.82
BD*(1)C14-O15	0.01765	64.70	35.30	$0.8044(sp^{1.93})_C - 0.5941(sp^{1.45})_O$	34.08	65.76
BD*(2) C14-O15	0.25739	6087	30.13	$0.8359(sp^1)_C - 0.5489(sp^1)_O$	0.00	99.51
BD*(1)C14-O16	0.10076	68.17	31.83	$0.8256(sp^{2.78})_C - 0.5642(sp^{2.06})_O$	73.37	65.76
BD*(1)O16-H17	0.00979	25.30	74.70	$0.5030(sp^{3.64})_O - 0.8643(sp^0)_H$	21.53	78.38

BD (2 - center bond) çift merkezli bağ.

BD\*(2 - center antibond) çift merkezli antibağ.

Tablo 3.5. B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile çalışılan Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün donör (verici) ve acceptor (alıcı) arasındaki yük transferlerinden bazılarının ilişkisini gösteren  $E^{(2)}$  ikinci dereceden pertürbasyon enerjisi.

Verici NBO <sub>(i)</sub>	Alıcı NBO <sub>(j)</sub>	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E_{(j)}-E_{(i)}$ (a.b.)	$F_{(i,j)}$ (a.b.)
BD (1) C1 - C2	RY*(2) C6	2,36	1,90	0,060
BD (1) C1 - C2	RY*(2) C14	0,75	2,24	0,037
BD (1) C1 - C2	BD*(1) C1 - C6	2,72	1,29	0,053
BD (1) C1 - C2	BD*(1) C1 - H7	0,88	1,15	0,029
BD (1) C1 - C2	BD*(1) C2-C3	4,78	1,24	0,069
BD (1) C1 - C6	RY*(2) C2	2,49	2,15	0,066
BD (1) C1 - C6	RY*(1) C5	1,47	1,97	0,048
BD (1) C1 - C6	BD*(1) C1 - C2	3,00	1,26	0,055
BD (1) C1 - C6	BD*(1) C1 - H7	1,07	1,17	0,032
BD (1) C1 - C6	BD*(1) C5 - C6	3,15	1,26	0,056
BD (1) C1 - H7	BD*(1) C1 - C6	0,84	1,11	0,027
BD (1) C1 - H7	BD*(1) C5 - C6	3,94	1,07	0,058
BD (1) C2 - C3	RY*(1) C1	0,72	1,91	0,033
BD (1) C2 - C3	BD*(1) C1 - C2	4,15	1,27	0,065
BD (1) C2 - C14	BD*(1) C1	1,36	1,87	0,045
BD (1) C2 - C14	BD*(1) C1 - C2	2,30	1,22	0,047
BD (1) C3 - C4	BD*(1) C2- C14	2,76	1,17	0,051
BD (1) C3 - C4	RY*(2) C5	2,47	2,11	0,065
CR (1) C1	RY*(1) C2	1,64	11,38	0,122
CR (1) C1	BD*(1) C2 - C3	0,59	10,59	0,071
CR (1) C5	RY*(2) C4	1,00	11,09	0,094
CR (1) C5	BD*(1) C1 - C6	0,58	10,69	0,071
LP (1) N10	RY*(3) C5	1,85	1,95	0,056
LP (2) O15	BD*(1) C14 - O16	34,59	0,59	0,129
LP (2) O16	RY*(2) H17	1,67	1,83	0,051
LP (2) O16	BD*(2) C14 - O15	39,71	0,35	0,108
BD (1) C14-O16	RY*(2) C14	1,06	1,25	0,138
BD (1) C14-O16	RY*(11) C14	0,51	5,93	0,220
BD (1) C14- O16	BD*(1) C1 - C2	0,79	0,22	0,047
BD (1) C14- O16	BD*(1) C2-C3	1,05	0,22	0,051
BD*(2) C1 - C6	RY*(3) C6	2,57	0,49	0,082
BD*(2) C4 - O5	RY*(1) N10	1,30	0,51	0,051
BD*(2) C4 - O5	BD*(2) C1 - C6	244,58	0,01	0,081

BD (2– center bond) çift merkezli bağ.

BD\* (2– center antibond) çift merkezli antibağ.

CR (1– center core pair) bir merkezli çekirdek çifti.

LP (1– center valance lone pair) tek merkezli valans bağı.

RY\* (1– center Rydberg) tek merkezli Rydberg bağı.

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,  $C_8H_8BrNO_2$  kapalı formuna sahip Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat molekülünün en düşük enerjili, yani en kararlı yapıyı veren açılara sahip olduğu geometri Gaussian 09 View programı kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu yapı başlangıç yapısı olarak alınmış, daha büyük bir temel setle yeniden optimize edilerek molekülün IR ve Raman frekans değerleri, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları bulunmuştur. Frekans tablolarında TED (Toplam Enerji Dağılımı) işaretlemeleri yapılmıştır. Molekül içi ve moleküller arasındaki bağlar hakkında bilgi sahibi olabilmek için, molekülün NBO analizi yapılarak, HOMO ve LUMO etkileşimleri tanımlanmıştır.

Gaussian 09 programında titreşim frekans değerlerinin hesaplanıp, X-ışını kristografi yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel verilerle [37] karşılaştırılması yapılmış ve korelasyon grafiklerinden deneysel verilere en yakın değerlere ulaşılmıştır. Literatürdeki moleküller referans alınmış olup [37], teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki korelasyon değeri Şekil 3.3'de  $0.0307 \text{ \AA}$  bulunurken, Şekil 3.4'de  $1.8865^0$  (derece) bulunmuştur. RMS değerinin, yani korelasyon değerinin ideal sonucunun sıfır olduğu düşünüldüğünde, bulunan bu verilerin teorik ve deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, Metil 2 Amino 5 Bromobenzoat ve türevlerinin moleküler yapısını ve titreşim frekanslarını 6-311++G(d,p) temel baz setinde teorik olarak incelemek için yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) kullanılabilir bir yöntem olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Woodward, L.A., (1972). "Int. Theory and Mol. Vibration Spectroscopy", Oxford.
2. Üçhöyük, T.A., (2013). M-Tolik Asit Molekülünün Yapısının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 59 s.
3. Chang, R., (1971). "Basic Principles of Spectroscopy", Mc. Graw -Hill, New York.
4. Foresman, J. B., Frisch, A., Exploring Chemistry With Elektronik Structure Methods. Pittsburgh, 302 pp.
5. Whiffen, D.H., (1971). "Spectroscopy", Second Edition, Longman London.
6. Bransden et al, 1983
7. Banwell, 1983 - Banwell, C.N. , "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", 3.ed., Mc.Graw Hill, London, 1983.
8. Cotton, F.A., (1971). "Chemical Applications of Group Theory 2nd ed." Wiley, London.
9. Kurt. M., (2003). Bazı Metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4pyridyl) ethane molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst Doktora Tezi.
10. Türker, R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y., (1994). Enstrümantal Analiz Laboratuvarı, G.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 163.
11. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., (2007). Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara, 940 s.
12. Skoog D.A., West D.M., (1981). Principles of Instrumental Analysis, II. Ed.
13. Gündüz T., (1999). Enstrümantal Analiz, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, p. 122, 154,158.
14. Gans, P., (1971). Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London.
15. Gümüştüfek, İ., (2013). 2-Fenilbenzimidazolasit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi. Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 65 s.

16. Mc. Cullough, R.L., Jones, L.H. and Crosby, G.A., (1960). "An analysis of the vibrational spectrum of the tetracyanonickelate (II) Ion in a crystal lattice", **Spectrochim Acta**, **16** (8):929-944.
17. Nakamoto, 1977.
18. Barrow, G.M., (1982). Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, Tokyo, 172.
19. Demirkapı, Z., (2007). Bazı Metal (II) Halojenür 3-Acetylpyridine Bileşiklerinin Titreşimsel Spektroskopisi ile İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15.
20. Lewars, E., (2003). Computational Chemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 471s,.
21. Dewar, M.J.S., Zoebisch, E., Healy, E.F., Stewart, J.J.P., 1985. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, **107**(13):3902–3909.
22. Levine, I. N., (1991). Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, Boston, MA, 739s.
23. Szabo, A. and Ostlund, N.S., (1989) "Modern Quantum Chemistry 1rd ed.", McGraw-Hill, New York, 231-258.
24. Palancıgiller, B., (2012). 2-,3- ve 4- Aminobenzenusulfanamide Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 60 s.
25. Jensen F., (1999). "Introduction to Computational Chemistry", John-Wiley and Sons nc. New York.
26. Pulay, P. (1969). Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory. **Molecular Physics**, **17**(2), 197-204.
27. Bransden, B.H., Joachain, C.J., (1999). Atom ve Molekül Fiziği. Bilim Yayıncılık, Ankara, 687 s.

28. Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of chemical physics**, **98**(7), 5648-5652.
29. Bahat. M., Doktora Tezi, Gazi Üniv. Fen Bil. Enst. Ankara, (3-55), 2000.
30. Pulay P., (1987). “Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab-initio Met.in Quantum Chemistry-II John Wiley and Sons Inc. New York, (1-125).
31. Balachandran, V., Lakshmi, A., & Janaki, A. (2011). Vibrational spectroscopic studies and Natural Bond Orbital analysis of 4, 6-dichloro-2-(methylthio) pyrimidine based on density functional theory. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **81**(1):1-7.
32. Suresh, D.M., Amalanathan, M., Sebastian, S., Sajan, D., Hubert Jor, I., Bena Jothy, V., (2012). Vibrational spectral investigation and natural bond orbital analysis of anti-rhematoid drug ethyl 4-nitrophenylacetate – DFT approach. **Spectrochimica ActaPart**, **A98**: 413-422.
33. Çınar, M., (2007). 2-,4-, 6-Kloronikotinik Asit Moleküllerinin YapılarınınTitreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel Ve Teorik Olarak İncelenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon, 129 s.
34. Şahin, M., (2013). 4 – Tolilboronik Asit Molekülünün Titreşimsel Spektrumlarının Teorik ve Deneysel Yöntemlerle İncelenmesi. Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir, 52 s.
35. Yıldız A., Genç Ö., Bektafl S., (1997), Enstrümental Analiz Yöntemleri, ikinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64.
36. Gündüz, T. 1993. İnrümental Analiz. Bilge Yayıncılık, Ankara, 607 s.
37. Khan, Islam Ullah; Khan, Muneeb Hayat; Akkurt, Mehmet “Methyl 2-amino-5-bromobenzoate” Acta Crystallographica Section E, 2011, 67, o1887.
38. Zikriye ÖZBEK; [https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiDkpyVqITUAhUBuRQKHcJ5AS4QFgghMAA&url=http%3A%2F%2Fw3.balikesir.edu.tr%2F~hnamli%2Foya%2Fir%2Ffirspk1.ppt&usg=AFQjCNFCj-jcTUGXMFB1qMxwsZJSz\\_9Adw](https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiDkpyVqITUAhUBuRQKHcJ5AS4QFgghMAA&url=http%3A%2F%2Fw3.balikesir.edu.tr%2F~hnamli%2Foya%2Fir%2Ffirspk1.ppt&usg=AFQjCNFCj-jcTUGXMFB1qMxwsZJSz_9Adw)

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Elif KARAGÖZ ASLAN

Uyruğu: Türkiye (TC)

Tel: +90 506 528 17 31

e-mail: elifkaragoz34@gmail.com

Yazışma Adresi: Barış Mah. 1842 Sok. Hayri Macar Caddesi No:11 Daire:9 Gebze /  
KOCAELİ

31.01.1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Kırklareli'de tamamladıktan sonra 2007 yılında Kayseri Kocasinan Lisesi'nden mezun oldu.

2008 yılında girdiği Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.

Evli ve bir çocuk annesi olup halen özel bir şirkette Fizikçi-İş Güvenliği Uzmanı olarak görevine devam etmektedir.