T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİMLERİNİN ANALİZİ

Zahide TOSUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİMLERİNİN ANALİZİ

Zahide TOSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Konya-2006

Bu tez 24 / 07 / 2006 tarihinde oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ülfet ATAV
Başkan

Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN
Üye(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ
Üye

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI OKSİM BİLEŞİKLERİNİN
TİTREŞİMLERİNİN ANALİZİ

Zahide TOSUN
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ayhan Özmen
2006, 84 sayfa

Jüri: Prof. Dr.Ülfet ATAV
Doç. Dr. Ayhan Özmen
Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ

Bu çalışmada izonitrosoasetofenon, fenilglioksim ve klorofenilglioksim moleküllerinin deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları ile teorik olarak hesaplanmış titreşim frekanslarının uyumu incelenmiştir. Moleküllerin geometri optimizasyonu ve titreşim frekansı hesaplamaları *ab initio* metodları kullanılarak yapılmıştır. Teorik hesaplamalarda DFT B3LYP metoduyla 6-311++G(d,p) ve 6-31 G(d) baz setleri, HF metoduyla 6-31 G(d) baz seti kullanılmıştır. Hesaplanmış titreşim frekansları kaynak [12] den alınan düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenmiştir. Düzenlenen frekansların deneyle daha iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu çalışmada kullanılan metod ve baz setlerinin performansıda incelenmiş; DFT B3LYP metoduyla kullanılan 6-311++G(d,p) baz setinin titreşim frekansı hesabında en iyi performansı sergilediği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Titreşim Spektroskopisi, Frekans hesaplamaları, *ab initio* metodları ile frekans hesabı

ABSTRACT

Master Thesis

VIBRATIONAL ANALYSIS OF SOME
OXIME COMPOUNDS

Zahide TOSUN
Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Ayhan OZMEN
2006, 84 pages

Jury: Prof. Dr. Ulfet ATAV
Assoc. Prof. Dr. Ayhan OZMEN
Asist. Prof. Dr Omer DERELI

In this study, the agreement between the experimental and calculated vibrational frequencies of isonitrosoasetophenon, phenilglioxime and clorophenilglioxime molecules was investigated. The geometrical optimizations and vibrational frequency calculations of these molecules were carried out by using ab initio methods. 6-31G(d) and 6-311++G(d,p) basis sets wereused with DFT B3LYP method and 6-31 G(d) basis set was used with HF method for theoretical calculations. Calculated vibrational frequencies were scaled with scale factors obtained from ref.[12]. It was found that scaled frequencies are in good agreement with experimental data. And also the performance of the methods and basis sets, which were used in this study, was investigated. It was found that DFT B3LYP method with 6-311++G(d,p) is the most succesfull procedure for frequency calculations.

Keywords: Vibrational spectroscopy, Frequency calculations,Frequency calculations with *ab initio* methods

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması S.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr. Ayhan Özmen yönetiminde hazırlanarak, S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

İlk olarak yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana destek olan, yol gösteren, sabrı ve ilgisiyle beni çalışmaya motive eden çok değerli danışman hocam Doç.Dr Ayhan Özmen'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bilgisayar programı konusunda tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Ercan Türkkan ve Yrd. Doç. Dr. Ömer Dereli'ye, deneysel çalışmalarımda bana yol gösteren doktora öğrencisi Şaban Uysal'a, moral desteklerini eksik etmeyen ve zor zamanlarımda hep yanımda bulduğum ,bu yola birlikte baş koyduğumuz dostlarım yüksek lisans öğrencileri Filiz Keleş ve Esma Eryılmaz'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

ÖZET……..…….ii
ABSTRACT…….iii
ÖNSÖZ…… iv
KISALTMALARIN LİSTESİ……vii
ŞEKİL VE TABLOLARIN LİSTESİ……...viii
1-GİRİŞ….....1
2-SPEKTROSKOPİYE GENEL BAKIŞ ……...3
3-TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ ……7
3.1 Harmonik Yaklaşım …….7
3.2 Harmonik Olmayan Yaklaşım……..8
3.3 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi……...11
3.4 Bazı Ortak Yapıların Titreşim Kipleri …….. .15
A. İki Atomlu Moleküller …… ..15
B. Üç Atomlu Moleküller…… .15
C. Dört Atomlu Moleküller……... 15
D. Beş Atomlu Moleküller……. 17
E. Altı Atomlu Moleküller ……18
3.5 Grup Frekansları……..20
4-*ab initio* HESAPLAMALARI ……22
4.1.Elektronik Schrödinger Denklemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı……....22
4.2 Moleküler Orbital Teori ……...…..23
4.3 Baz Fonksiyonları ……..…26
4.4 Baz Setleri ……...…29
4.4.1 Küçük ölçekli baz setleri ……..…29
4.4.2 Büyük ölçekli baz setleri ……...…30
A. Değerlik orbitalleri çok zetalı baz setleri(SV:Split Valance Basis Sets)…… …31
B. Polarize baz setleri …….……32

C. Difüze fonksiyonlar …….32

D. Büyük açısal momentumlu baz setleri ……33

4.5 Hesaplama Metodları ……..33

4.5.1 Hartree-Fock metodu …….33

4.5.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory: DFT) ……..37

5- GEOMETRİ OPTİMİZASYONU ……...43

6-TİTREŞİM FREKANSI HESAPLAMALARI …… .45

7-DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR……49

7.1 İzonitrosoasetofenon molekülü ……..50

7.2 Fenilglioksim molekülü ……58

7.3 Klorofenilglioksim molekülü ……... 65

8- SONUÇLAR VE YORUM……. …….72

9-KAYNAKLAR ……..83

KISALTMALARIN LİSTESİ

IR	Infrared
PEY	Potansiyel enerji Yüzeyi
AO	Atomik Orbital
MO	Moleküler Orbital
STO	Slater Tipi Orbital
GTO	Gausyen Tipi Orbital
LCAO	Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi (Linear Combination of Atomic Orbitals)
CGTF	Daraltılmış Gausyen Tipi Fonksiyonlar (Contracted Gaussian Type Functions)
SV	Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Baz Setleri (Split Valance Basis Sets)
VDZ	Değerlik Orbitalleri İki Zetalı Baz Setleri (Valans Double Zeta Basis Sets)
VTZ	Değerlik Orbitalleri Üç Zetalı Baz Setleri (Valans Triple Zeta Basis Sets)
SCF	Öz Uyumlu Alan Yöntemi (Self Consistent Field Method)
HF	Hartree Fock Yöntemi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
KS	Kohn-Sham
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LSDA	Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation)
GGA	Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
SQM	Düzenlenmiş Kuantum Mekaniksel Kuvvet Alanları Metodu (Scaled Quantum Mechanical Force Field Method)

ŞEKİL ve TABLOLARIN LİSTESİ

Şekiller

1-Şekil 2.1 XY_2 molekülünün bükülme titreşimi esnasında değişen elektrik dipol momenti…….....3

2-Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum……....4

3- Şekil 2.3 Bir molekülün iki elektronik seviyesi ve bu seviyeye ait titreşim ve dönme seviyeleri……...5

4- Şekil 3.1 Harmonik salınıcı ve harmonik olmayan salınıcı için potansiyel enerji eğrisi…….9

5- Şekil 3.2 Harmonik olmayan salınıcı için potansiyel enerji eğrisi ,titreşim enerji seviyeleri ve ilk üç titreşim geçişi……..…….10

6-Şekil 3.3 Moleküllerin başlıca titreşim hareketleri……12

7-Şekil 3.4 Su molekülünün titreşim kipleri……..…….12

8- Şekil 3.5 Asetilen molekülünün titreşim kipleri…… 13

9- Şekil 3.6 CO_2 molekülünün titreşim kipleri……..…….13

10-Şekil 3.7 CO_2 molekülünün titreşim spektrumu...……14

11-Şekil 3.8 NH_3 molekülünün titreşim kipleri ….……...15

12-Şekil 3.9 BF_3 molekülünün titreşim kipleri ……16

13-Şekil 3.10 $COCl_2$ molekülünün geometrik yapısı …….. 16

14-Şekil 3.11 H_2O_2 molekülünün titreşim kipleri ……... 17

15-Şekil 3.12 CH_4 molekülünün titreşim kipleri ……. 18

16-Şekil 3.13 C_2H_4 molekülünün titreşim kipleri ……... 19

17- Şekil 4.1 $\psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)\psi_2(\alpha)\psi_2(\beta)\psi_3(\alpha)$ için elektron konfigürasyondiyagramı…25

18- Şekil 4.2 Hartree-Fock SCF metodunun şematik gösterimi…….. 36

19- Şekil 5.1 Potansiyel enerji yüzeyi ……..43

20- Şekil 7.1.İzonitrosoasetofenon molekülünün geometrik yapısı …….51

21-Şekil 7.2 İzonitroso asetofenon molekülünün IR spektrumu …….. 51

22-Şekil 7.3 Fenilglioksim molekülünün geometrik yapısı…….. 58

23-Şekil 7.4 Fenilglioksim molekülünün IR spektrumu ……..58

24- Şekil 7.5 Klorofenil molekülünün geometrik yapısı ……...65

25-Şekil 7.6 Klorofenilglioksim IR spektrumu …… 65

26-Şekil 8.1 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri ……...…... 74

27-Şekil 8.2 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri ……...75

28-Şekil 8.3 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF / 6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri……...76

29-Şekil 8.4 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri ……..77

30-Şekil 8.5 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri ……. 78

31-Şekil 8.6 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF /6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri …...79

32-Şekil 8.7 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri ……. 80

33-Şekil 8.8 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri……... 81

34-Şekil 8.9 Kloroenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF /6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri……82

Tablolar

1- Tablo 3.1.Bazı kimyasal bağlar için kuvvet sabitleri …….. 7

2-Tablo 3.2 Moleküllerin bazı titreşim hareketleri ve temsilleri …… 14

3-Tablo 3.3 Bazı ortak kimyasal bağların titreşim frekansları……. 20

4-Tablo 4.2 Periyodik tabloda ki ilk 54 elementi temsil eden küçük ölçekli baz setleri …… 30

5-Tablo 4.3 Periyodik tabloda 1. ve 2. satır elementleri için valans double zeta baz seti ……...32

6-Tablo 5.1 Geometri optimizasyonu sonucu bulunan frekanslar ile PEY'deki noktanın yorumu …….. 44

7-Tablo 7.1 Hesaplamalarda kullanılan düzeltme çarpanları ……... 50

8- Tablo 7.2 İzonitrosoaseofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri ……. 52

9- Tablo 7.3 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d) metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması ……..54

10- Tablo 7.4 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması…….56

11- Tablo 7.5 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/ 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri……..…….59

12- Tablo 7.6 Fenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d) metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması……..61

13- Tablo 7.7 Fenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması ……63

14- Tablo 7.8 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri ……66

15- Tablo 7.9 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d)metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan rekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması…….68

16- Tablo 7.10 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması ……..70

1-GİRİŞ

Moleküler spektroskopi elektromanyetik radyasyon ile maddenin etkileşimi yardımıyla moleküler yapıyı çözümlemede kullanılan bir bilim dalıdır. Moleküllerin yapısını bilmek demek molekülü oluşturan atomların arasındaki bağ uzunluklarını ve bağ açılarını bilmek demektir. Eğer bu parametreler bilinirse molekülle ilgili bir çok kimyasal özellik de bulunabilir. Yalnız çok atomlu moleküllerde bu parametrelerin bilinmesi zordur. Bu nedenle moleküler yapıyı çözmek için spektroskopik tekniklere başvurulur. Spektroskopik deneylerin sonuçları madde tarafından yayınlanan ya da soğurulan radyasyonun frekansının ve şiddetinin ölçümüdür. Bu frekans ve şiddetler yorumlanarak moleküler yapı hakkında bilgi edinilir.

Elektromanyetik spektrumun IR frekans bölgesindeki ışınlar kullanılarak yapılan spektroskopiye titreşim (IR) spektroskopisi denir. Titreşim (IR) spektroskopisi moleküldeki bir çok fonksiyonel grubun tesbitinde kullanılan önemli bir spektroskopi çeşididir. Bazı moleküllerin bilinen karakteristik titreşim frekansları yardımıyla moleküllerin titreşim spektrumlarından molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağ yapısı hakkında bilgi edinilebilir.

Moleküllerin titreşim frekanslarını dolayısıyla titreşim spektrumlarını teorik olarak hesaplamak da mümkündür. Bu konuda bir çok çalışmalar yapılmıştır [1-19]. Moleküllerin deneysel olarak ölçülen titreşim frekanslarıyla, hesaplanan frekansların karşılaştırılarak moleküler yapıların ve termokimyasal özelliklerin daha doğru tahmin edilmesi, frekans hesaplamaları sayesinde geometri optimizasyonu için gerekli olan kuvvet katsayılarının hesaplanabilmesi, potansiyel enerji yüzeylerindeki kararlı noktaların doğasının incelenebilmesi, sıfır nokta titreşimi ve termal enerji düzeltmelerinden toplam enerjiye gelen katkıların bulunabilmesi ve moleküllerin diğer termodinamik özelliklerinin (entalpi, entropi gibi) belirlenebilmesi titreşim frekanslarının hesaplanmasını çok cazip bir hale getirmiştir.

Moleküllerin titreşim frekanslarını hesaplamadan önce molekülün kararlı halindeki (en düşük enerjili hal) atomların dizilişi bilinmelidir. Bunun için frekans hesaplamalarından önce moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Geometri optimizasyonuda dahil olmak üzere teorik hesaplamalarda kullanılan başlıca *ab initio* metotları; Hartree-Fock SCF (Öz uyumlu Alan) Metodu,

Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu(Configuration Interaction Method:CI), Yoğunluk Fonksiyoneli Metodu (Density Functional Method:DFT) ve Moller Plessent Pertürbasyon Teorisi Metodudur (Moller-Plessent Perturbation Theory:MP). Bu metotların ortak noktası deneysel hiçbir veri kullanmaksızın istenilen özelliği sırf teorik olarak hesaplamaları ve moleküler orbital teori üzerine kurulmuş olmalarıdır. *ab initio* metotlarından ilk geliştirilen metot Hartree metodudur. Hartree molekülün dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aldı ve öz uyumlu alan metoduyla moleküler sistemin dalga fonksiyonunu buldu. Hartree'nin kullandığı bu yöntemdeki eksiklik başlangıç dalga fonksiyonunun antisimetriklik ilkesine uymamasıdır. Bunun üzerine Fock bu metodu geliştirerek dalga fonksiyonlarını slater determinantları şeklinde ifade etti ve Hartree–Fock denklemlerini geliştirdi. Hartree-Fock metodunda elektronlar diğer elektronların oluşturduğu durgun bir yük dağılımında hareket ediyormuş gibi kabul edilerek ve elektronların birbirlerine göre hareketinin bu yük dağılımını etkilemediği düşünülerek işlemler yapılır. Bu ise elektron korelasyonunu göz ardı etmek demektir. Bu nedenle bu etkiyi göz önüne alan yeni metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan birisi DFT metodudur. DFT moleküler dalga fonksiyonunu elektronik taban durum olasılık yoğunluğundan hesaplar. Moller-Plessent pertürbasyon metodu molekülün dalga fonksiyonunu pertürbasyon metodu kullanarak, CI metodu ise molekülün dalga fonksiyonuna molekülün uyarılmış durumlarından gelen katkıları da göz önünde bulundurarak hesaplama yapar.

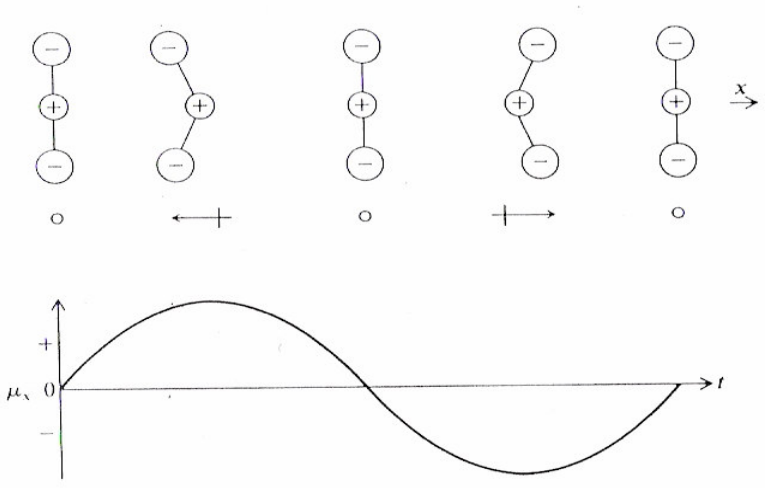
Teorik olarak hesaplanan frekanslar deneysel olarak ölçülen frekanslardan daha büyük çıkmaktadır. Bunun en temel nedenleri teorik hesaplamalarda kullanılan baz setinin sonlu oluşu ve titreşim hareketlerindeki anharmoniklik etkisinin göz ardı edilmesidir. Dolayısıyla hesaplanan frekansları deneysel olarak ölçülen frekanslarla uyuşturmak için düzeltme çarpanları kullanılır. Düzeltme çarpanları birçok yöntemle elde edilebilir. En küçük kareler yöntemi, SQM metodu bu yöntemlerin başında gelir. SQM metoduyla yeniden düzenlenen frekanslar [20-25] deneyle uyum açısından çok daha iyi sonuçlar vermektedir.

2-SPEKTROSKOPİYE GENEL BİR BAKIŞ

Elektromanyetik radyasyon maddelerin içinden geçerken maddenin molekülleriyle radyasyon arasında bir etkileşim olur. Radyasyon ve maddenin etkileşimi neticesinde molekülün kuantumlu iki enerji seviyesi arasında geçiş olabilir.

Bir molekül elektriksel küresel yük simetrisine sahip değilse, o takdirde molekül sürekli bir dipol momentine sahip olur. Eğer böyle bir dipol momentini bir noktada sabitlenmiş gibi düşünürsek ve bu noktada elektromanyetik radyasyonun yol açtığı değişen bir elektrik alan varsa, dipol ani bir elektrostatik etkileşmeye maruz kalır ve bu etkileşimde dipol üzerinde bir tork oluşur. Moleküler elektrik dipolün dönme frekansıyla, salınan elektromanyetik alanın frekansı aynıysa dipol radyasyondan enerji soğurur.

Molekülün titreşim hareketi esnasında yapısındaki değişiklik de dipol momentinde bir değişime neden olabilir. Örneğin doğrusal XY_2 molekülünü düşünelim. Net negatif yükün uçlardaki Y atomları üzerinde, net pozitif yükün ise merkezdeki X atomu üzerinde olduğunu kabul edelim. Bu yük dağılımı XY_2 doğrusal molekülünde sürekli bir dipol momenti oluşturmaz. Fakat Şekil 2.1'den de görülebileceği gibi molekülün harmonik bükülmesi periyodik olarak değişen bir dipol momenti oluşturur [26].



Şekil 2.1 XY_2 molekülünün bükülme titreşimi esnasında değişen elektrik dipol momenti

Elektromanyetik spektrumun (Şekil 2.2) her bölgesinde spektroskopi yapılabilir. Radyo frekansı bölgesinde nükleer rezonans geçişleri gözlenirken, mikrodalga bölgesinde ESR spektroskopisi ve dönme spektroskopisi yapılabilir. İnfrared bölgesi mikrodalga bölgesinden görünür bölgeye kadar uzanır. Bu bölgeyi ikiye ayırmak mümkündür. Uzun dalga boylu kısmı uzak IR, kısa dalga boylu kısmı ise yakın IR olarak bilinir. IR bölgesinde moleküllerin titreşim spektrumları gözlenir. Görünür bölge ve UV bölgesinde ise elektronik geçişlerin oluşturduğu spektrumlar gözlenir. UV bölgesinin kısa dalga boylu bölgesinden itibaren X ışınları ve γ ışınları bölgesi başlar ve bu ışınlar yüksek enerjilidir. Bu bölgede fotoelektron spektroskopisi yapılabilir.

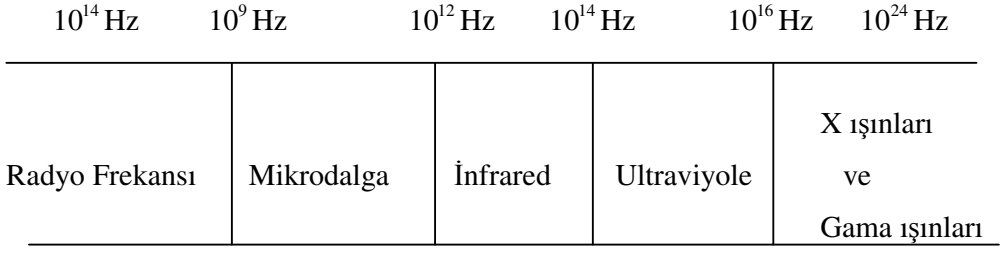
Spektroskopide genel olarak soğurulan yada salınan enerjiye karşılık gelen dalga sayısıyla ilgilenilir ve enerjinin dalga sayısı cinsinden karşılığı

$$E = h\frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \overline{\upsilon} = \frac{E}{hc} \qquad (2.1)$$

ifadesi yardımıyla bulunur. Bir molekülün toplam enerjisi

$$E = E_{elek} + E_{tit} + E_{dön} \qquad (2.2)$$

şeklindedir. Burada ilk terim molekülün elektronik enerjisi, ikinci terim titreşim enerjisini, üçüncü terim ise dönme enerjisini göstermektedir. Molekülün bu enerji seviyeleri arasındaki geçişleri sonucu dönme spektrumu, dönme-titreşim spektrumu ve elektronik spektrum olmak üzere üç tip spektrum gözlenir.

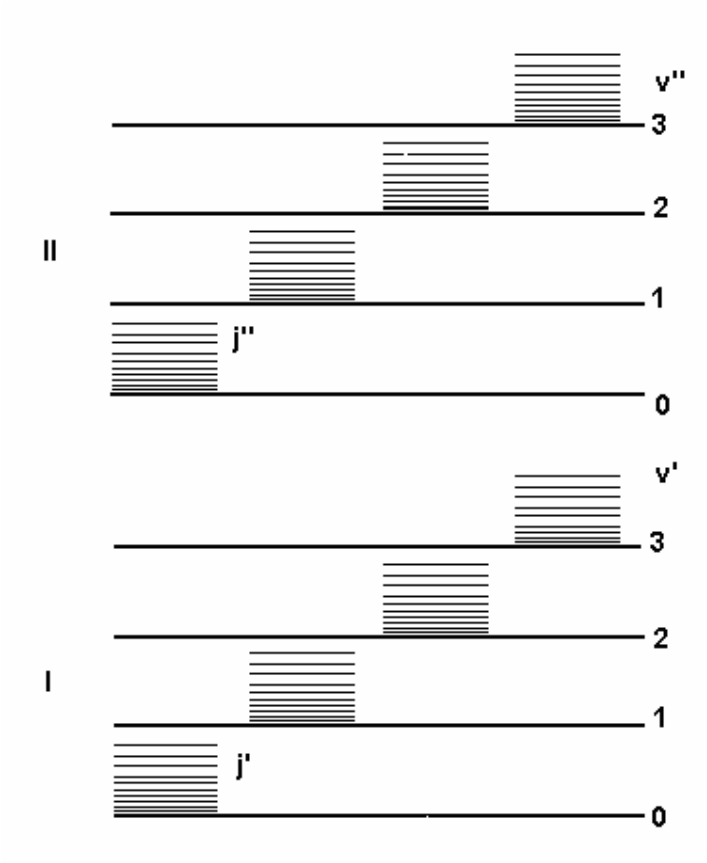


Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Dönme Spektrumu : Tek bir elektronik seviyede verilen bir titreşim seviyesinin dönme seviyeleri arasındaki geçişleri sonucu elde edilir. Bu tip geçişlerde sadece j kuantum sayısı değişir ve dönme seviyeleri arasındaki geçiş sonucu salınan yada soğurulan fotonun enerjisi

$$\Delta E = E''_{dön} - E'_{dön} \qquad (2.3)$$

seviyeler arasındaki enerji farkına eşittir. Bu geçişlerin frekansı ise elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşer.



Şekil 2.3 Bir molekülün iki elektronik seviyesi (I, II) ve bu seviyeye ait titreşim (v',v") ve dönme seviyeleri (j', j ")

Dönme-Titreşim Spektrumu: Verilen bir titreşim seviyesinin dönme seviyesinden diğer titreşim seviyesinin dönme seviyesine geçiş sonucu elde edilir. Bu geçişlerde j dönme kuantum sayısı ve v titreşim kuantum sayısının ikisi birden değişir. Dönme titreşim geçişlerinde salınan yada soğurulan fotonun enerjisi geçişin olduğu seviyeler arasındaki enerji farkına eşittir.

$$\Delta E = (E''_{tit} + E''_{dön}) - (E'_{tit} + E'_{dön}) \qquad (2.4)$$

Bu geçişlerin frekansı ise elektromanyetik spektrumun IR bölgesine düşer.

Elektronik Spektrum: Bir elektronik seviyenin dönme ve titreşim seviyelerinden diğer bir elektronik seviyenin dönme ve titreşim seviyelerine geçiş sonucu elde edilir. Bu geçişlerde üç kuantum sayısı birden değişir. Elektronik geçişler sonucu salınan yada soğurulan fotonun enerjisi

$$\Delta E = (E''_{elek} + E''_{tit} + E''_{dön}) - (E'_{elek} + E'_{tit} + E'_{dön}) \qquad (2.5)$$

şeklindedir. Bu spektrumlar IR ve UV bölgesi ışınları kullanılarak elde edilir [27].

3-TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Molekülün titreşim enerjileri kuantumludur ve molekül ancak bu izinli titreşim enerji seviyeleri arasında geçiş yapabilir. Titreşim spektroskopisi IR bölgesindeki elektromanyetik dalgalar kullanılarak yapılır. Molekülü oluşturan atomlar birbirlerine çok yakın konumlara geldiğinde atomların elektronları birbirlerini iter ve titreşim hareketinin yönü tersine çevrilir. Atomlar birbirlerinden çok uzak konumlarda da bulunamazlar, bu durumda ise atomlar arasındaki kimyasal bağ kopar. Bu iki sınır arasında molekül titreşim hareketi yapar ve k kuvvet sabiti μ_r indirgenmiş kütle olmak üzere bu titreşimin karakteristik frekansı

$$\omega_0 = 2\pi\upsilon = \sqrt{\frac{k}{\mu_r}} \quad s^{-1} \tag{3.1}$$

dir. Titreşim spektroskopisiyle moleküldeki kimyasal bağların kuvvet sabitleri tayin edilebilir. Tablo 3.1'de bazı moleküllerin tesbit edilmiş bağ sabitleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı kimyasal bağlar için kuvvet sabitleri

Kovalent bağlar	H_2	5.10^2	Nm^{-1}
Çift bağlar	O_2	12.10^2	Nm^{-1}
Üçlü bağlar	N_2	20.10^2	Nm^{-1}
İyonik bağlar	$NaCl$	10^2	Nm^{-1}

3.1 Harmonik Yaklaşım

İki atomlu bir molekülün düşük enerjili titreşim seviyelerini harmonik salınıcı modelini kullanarak ifade edebiliriz. Harmonik salınıcıda potansiyel enerji

$$U = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2 \tag{3.2}$$

dir. Burada R atomlar arası uzaklık ve R_e denge uzaklığıdır. Denk.(3.2)'deki potansiyel ifadesini Schrödinger dalga denkleminde yerine koyduğumuzda enerji özdeğerlerini

$$E_{tit} = \hbar\omega(\mathrm{v} + \frac{1}{2})$$

$$G_{tit} = \frac{E_{tit}}{hc} = \overline{\upsilon}(\mathrm{v} + \frac{1}{2}) \qquad (3.3)$$

olarak buluruz. G_{tit} ; E_{tit} enerji özdeğerinin dalga sayısı cinsinden ifadesidir. Burada v titreşim kuantum sayısıdır. $\mathrm{v} = 0$ seviyesi için enerji değeri $(E_{tit})_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ dir. Yani molekül sıfırıncı titreşim düzeyinde bile titreşim hareketi yapar. Harmonik salınıcıda seçim kuralı $\Delta\mathrm{v} = \mp 1$ dir. Yani molekül ancak komşu titreşim seviyeleri arasında geçiş yapabilir. Molekülün $\mathrm{v} \to \mathrm{v}+1$ geçişi için soğurduğu enerji aşagıda verilmiştir.

$$E_{\mathrm{v}+1} - E_{\mathrm{v}} = \hbar\omega$$

$$\Delta E = +\overline{\upsilon} \qquad (3.4)$$

3.2 Harmonik Olmayan Yaklaşım

Gerçekte iki atomlu bir molekülün potansiyel enerji eğrisi denge uzaklığına bağlı olarak asimetriktir. Harmonik salınıcıdaki potansiyel enerji ifadesi yerine harmonik olmayan salınıcıda

$$U = D_e\left[1 - e^{-a(R-R_e)}\right]^2 \qquad (3.5)$$

tanımlı Morse potansiyeli kullanılır. Burada D_e molekül için ayrışma enerjisidir ve a

$$a = (\frac{m_r}{2D_e})^{\frac{1}{2}}\omega_e \qquad (3.6)$$

şeklinde tanımlıdır. Denk.(3.5)'ten R, R_e'ye yaklaşırken U enerjisinin sıfıra; R sonsuza yaklaşırken ise U enerjisinin D_e' ye eşit olduğunu görebiliriz.

Schrödinger dalga denkleminde Morse potansiyelini kullandığımızda enerji öz değerlerini joule ve dalga sayısı cinsinden şu şekilde buluruz.

$$E_{\text{tit}} = \hbar\omega_e(\text{v}+\frac{1}{2}) - \chi_e\hbar\omega_e(\text{v}+\frac{1}{2})^2$$

$$G_{\text{tit}} = \bar{v}_e(\text{v}+\frac{1}{2}) - \chi_e\bar{v}_e(\text{v}+\frac{1}{2})^2 \qquad (3.7)$$

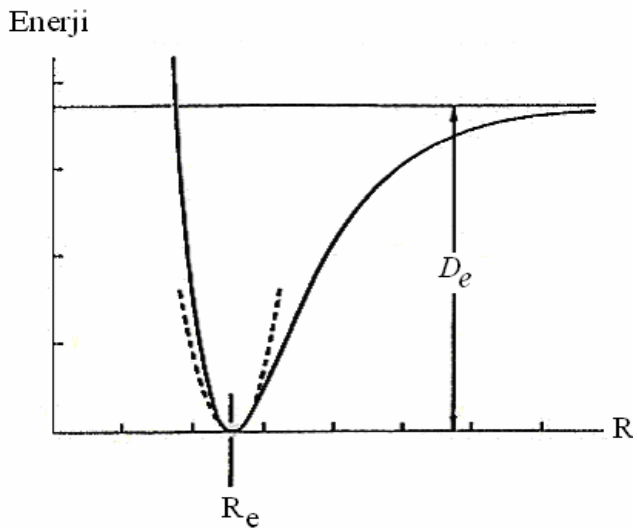
$$\omega_e = 2\pi\upsilon_e \qquad (3.8)$$

$$\chi_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} \qquad (3.9)$$

Burada χ_e anharmoniklik katsayısıdır ve χ_e mertebesindedir. Enerji özdeğerimiz

$$E_{tit} = \hbar(v+\frac{1}{2})\omega_e[1-\chi_e(v+\frac{1}{2})] \qquad (3.10)$$

şeklinde olur. Denk.(3.10)'dan da görülebileceği gibi harmonik salınıcıdaki titreşim frekansının yerini harmonik olmayan salınıcıda



Şekil 3.1 Harmonik salınıcı (kesikli çizgi) ve harmonik olmayan salınıcı (sürekli çizgi) için potansiyel enerji eğrisi

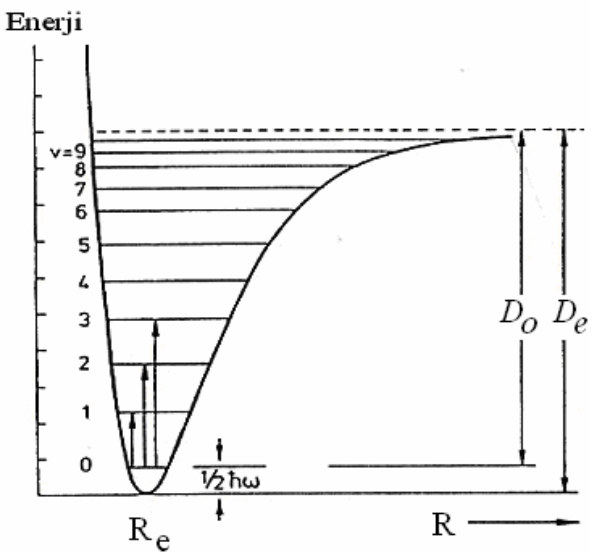
$$\omega_v = \omega_e \left[1 - \chi_e (v + \frac{1}{2}) \right] \tag{3.11}$$

ifadesinin aldığını görürüz. Molekülün v=0 seviyesindeki titreşim frekansını ise

$$\omega_{v=0} = \omega_e (1 - \frac{\chi_e}{2}) \tag{3.12}$$

şeklinde elde ederiz. Harmonik olmayan salınıcıda seçim kurallarımız $\Delta v = \overline{+}1, \overline{+}2 \ldots$dir. Oda sıcaklığında yüksek titreşim seviyelerinin işgal edilmesi zordur ve moleküllerin büyük çoğunluğu v=0 titreşim seviyesindedir. Dolayısıyla soğurmada v=0 seviyesinden başlayan geçişler en önemli geçişlerdir ve molekül $v = 0 \rightarrow$ v=v geçişini yaptığında soğurduğu enerji aşağıda verilmiştir.

$$\overline{v}_{0 \rightarrow v} = \frac{\Delta E}{hc} = v\overline{v}_e \left[1 - \chi_e (v + 1) \right] \tag{3.13}$$



Şekil 3.2 Harmonik olmayan salınıcı için potansiyel enerji eğrisi, titreşim enerji seviyeleri ve ilk üç titreşim geçişi

v=0 seviyesinden başlayan ilk üç geçiş temel soğurma, birinci üstton, ikinci üstton geçişleri olarak adlandırılır.

$$\begin{aligned} &v = 0 \rightarrow v = 1 \\ &\overline{v}_{0\rightarrow 1} = \overline{v}_e \left[1 - 2\chi_e\right] \end{aligned} \quad \text{Temel soğurma}$$

$$\begin{aligned} &v = 0 \rightarrow v = 2 \\ &\overline{v}_{0\rightarrow 2} = 2\overline{v}_e \left[1 - 3\chi_e\right] \end{aligned} \quad \text{1.üst ton}$$

$$\begin{aligned} &v = 0 \rightarrow v = 3 \\ &\overline{v}_{0\rightarrow 3} = 3\overline{v}_e \left[1 - 4\chi_e\right] \end{aligned} \quad \text{2.üst ton} \qquad (3.14)$$

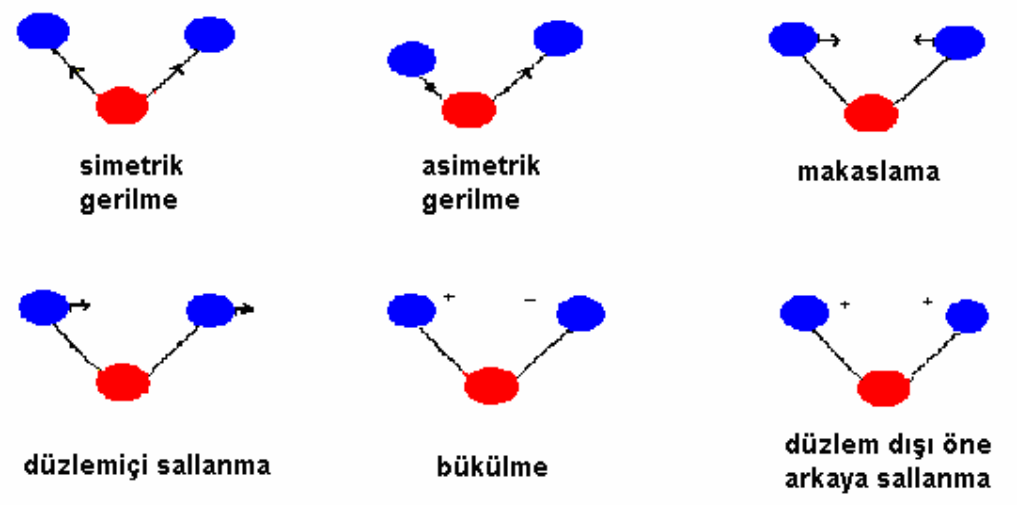
Şekil 3.2'den de görülebileceği gibi yüksek v kuantum sayılarında enerji seviyelerinin birbirlerine yakınlığı artar ve D_e ayrışma enerjisinin üstünde molekül kendisini oluşturan atomlara ayrışır.

Moleküllerin titreşim spektrumu verebilmesi için sürekli bir dipol momentine sahip olması gerekir. Bu nedenle N_2, H_2, O_2 gibi sürekli dipol momentine sahip olmayan moleküllerin titreşim geçişleri optik uyarmayla yasaktır [27,28,29,30].

3.3 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimi

Moleküller üç tip hareket yaparlar. Bunlar öteleme hareketi bir eksen etrafında dönme hareketi ve titreşim hareketidir. Bir atomun bir yöne doğru olan hareketini x, y, z gibi üç koordinat yardımıyla ifade edebiliriz. Molekülde N tane atom varsa 3 N tane hareket serbestliği vardır. Atomların hareket serbestliğinden üç tanesi öteleme hareketi üç tanesi ise x, y, z eksenleri etrafında dönme hareketine karşılık gelir. Sonuç olarak molekül 3N-6 tür titreşim hareketi yapar. Doğrusal moleküllerde ise molekülün bağ ekseni etrafında dönmesinin fiziksel olarak bir anlamı yoktur. Dolayısıyla molekülün bu eksen etrafındaki dönmesini göz önünde bulundurulmaz ve molekül doğrusal olmayan moleküllerden farklı olarak 3N-5 tür

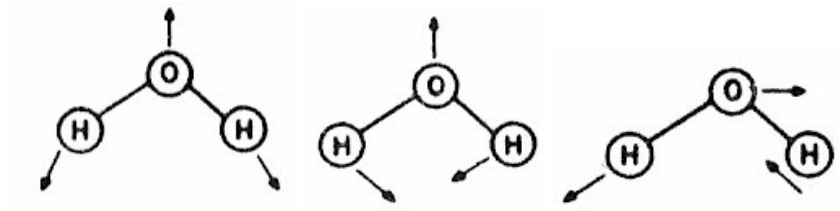
titreşim hareketi yapar. Moleküllerin titreşim hareketlerini eğilme ve gerilme olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Gerilme titreşimlerinde bağ açıları değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açıları değişir. Moleküllerin başlıca titreşim hareketleri Şekil 3.3 de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Moleküllerin başlıca titreşim hareketleri

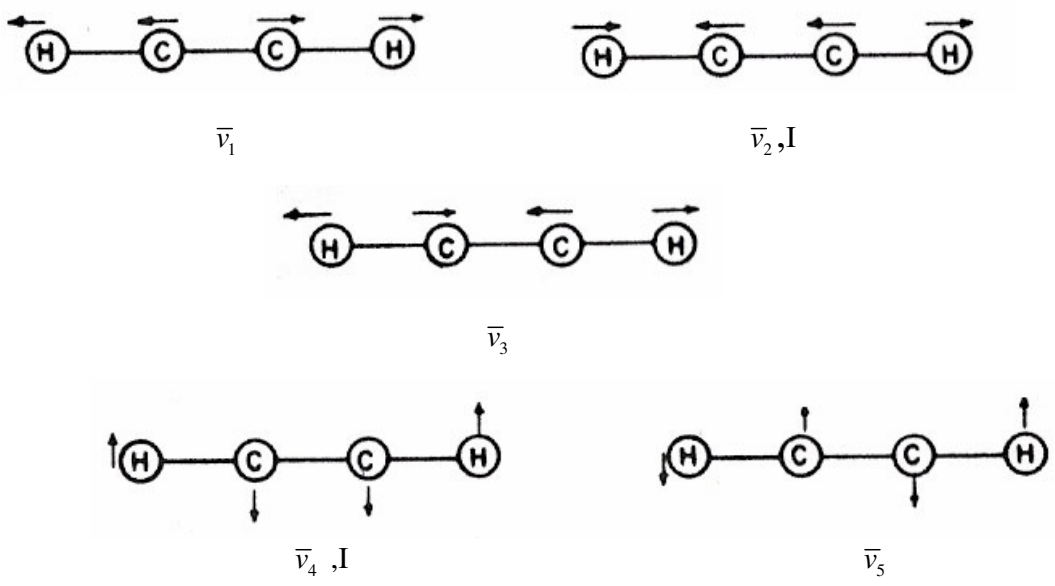
Su molekülünü incelersek 3N-6 ifadesinden su için üç tip titreşim hareketinden söz edebiliriz. Bunlar Şekil 3.4'de görüldüğü gibi simetrik, makaslama ve asimetrik gerilme titreşimleridir.

Bir fotonla iki ayrı titreşim uyarılabilir. Buna birleşik tonlar denir. Molekülün bir titreşiminin enerjisi arttırılırken diğeri azaltılmasıyla fark tonları; molekülün bir titreşim hareketi için v=0 seviyesinden v=2 ve daha üst seviyelere geçmesiyle ise üst tonlar oluşur. Üst tonlar, birleşik tonlar ve fark tonlarında geçişlerin olması nedeniyle soğurma bandı sayısı beklenenden daha fazla olabilir. Simetrik moleküllerde her titreşim IR bölgede gözlenmeyebilir veya simetri nedeniyle bazı titreşimlerin frekansları birbirine eşit olabilir ve birkaç titreşim aynı dalga sayısında gözlenebilir. Dolayısıyla soğurma bandı sayısı beklenenden daha az sayıda da çıkabilir.



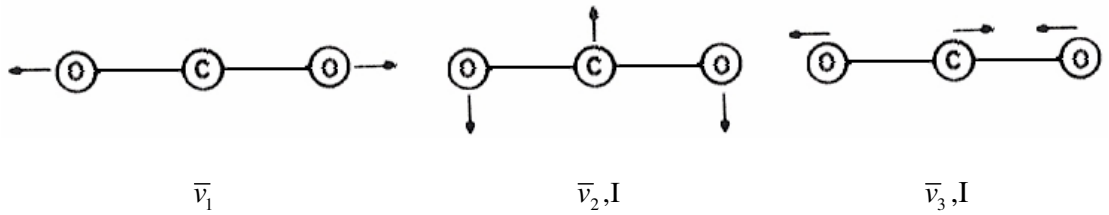
Şekil 3.4 Su molekülünün titreşim kipleri

Örneğin; asetilen molekülünü incelediğimizde molekül 3N-5 ifadesinden yedi tür titreşim hareketi yapar. İlk titreşim hareketinde, $\overline{v}_1$, molekülün dipol momenti değişmez ve molekül uygun enerjili fotonlarla etkileşse bile bu fotonları soğuramaz. Bu nedenle molekülün bu tür titreşim hareketi IR aktif değildir. İkinci titreşim hareketinde , $\overline{v}_2$, moleküldeki dipol momenti değişimi nedeniyle bu titreşim IR aktiftir. $\overline{v}_3$ titreşiminde C-C gerilmesinde dipol momenti değişimi olmadığı için bu titreşim hareketi IR aktif değildir. Eğilme titreşimleri iki katlı dejeneredir; $\overline{v}_4$ eğilme titreşimi IR aktif, $\overline{v}_5$ eğilme titreşimleri ise IR aktif değildir. $\overline{v}_4$ eğilme titreşimleri eş enerjilidir ve aynı dalga sayısında gözlenir. Sonuç olarak asetilen molekülünün yedi tür geçişi yerine iki tür geçişi spektrumda gözlenir. IR aktif olan titreşimler I harfiyle belirtilmiştir



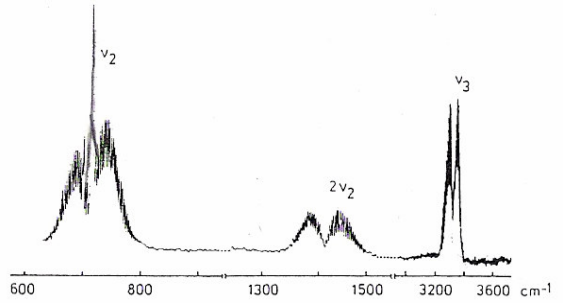
Şekil 3.5 Asetilen molekülünün titreşim kipleri

Son olarak CO_2 molekülünü inceleyelim. Bu molekül için dört tür titreşim hareketinden söz edebiliriz.



Şekil 3.6 CO_2 molekülünün titreşim kipleri

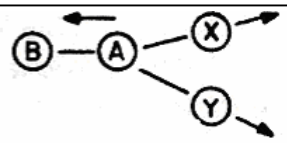
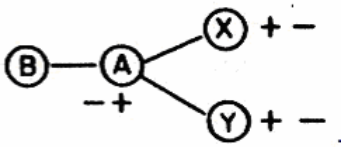
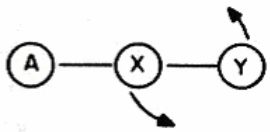
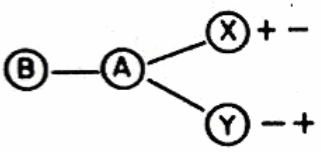
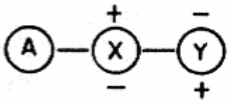
Burada $\overline{\nu}_2$ titreşimi iki katlı dejeneredir. $\overline{\nu}_1$ titreşimi IR aktif değildir. Şekil 3.7'deki $2\overline{\nu}_2$ piki ise $\overline{\nu}_2$ titreşiminin v=0 seviyesinden v=2 seviyesine geçişi sonucu oluşmuştur



Şekil 3.7 CO_2 molekülünün titreşim spektrumu

Moleküllerin titreşim hareketleri bazı semboller kullanılarak gösterilir. Tablo 3.2 de bu gösterimler verilmiştir.

Tablo 3.2 Moleküllerin bazı titreşim hareketleri ve temsilleri

1- Simetrik Gerilme	ν_{sim}	
2-Düzlem Dışı Sallanma Hareketi	χ_w	
3-Düzlem Dışı Bükülme Hareketi	γ	
4-Bükülme Hareketi	τ	
5-Düzlemde Makaslama Hareketi	δ	

3.4 Bazı Ortak Yapıların Titreşim Kipleri

A. İki Atomlu Moleküller: İki atomlu moleküllerde sadece gerilme titreşimi gözlenir.

B. Üç Atomlu Moleküller

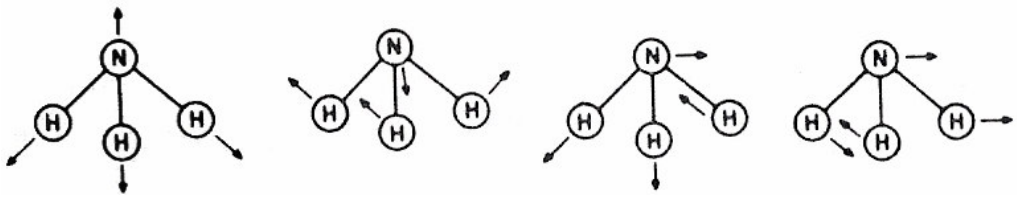
1. Doğrusal Üç Atomlu Moleküller (X_3 veya YXY yapısındaki moleküller): Bu tip moleküllere örnek olarak CO_2 verilebilir. Bu molekülün titreşimi Bölüm 3.3'te anlatıldı.

2. Doğrusal Üç Atomlu Moleküller (XYZ yapısındaki moleküller): Bu yapıdaki moleküllerin titreşim kipleri X_3 molekülünde olduğu gibidir. Moleküldeki Z atomunun varlığı simetri değişimine neden olur ve tüm titreşimler IR aktiftir. Bu moleküllere örnek olarak HCN, CSSe gibi moleküller verilebilir.

3. Bükülmüş Üç Atomlu Moleküller: Bükülmüş üç atomlu moleküllerin (su molekülü) titreşim kipleri Bölüm 3.3'te anlatılmıştır. Bu moleküller simetrik X_3 , XY_2 yada asimetrik XYZ, XXY yapısındaki moleküllerdir. Bu moleküllere örnek olarak H_2O , H_2S , O_3 , NO_2 , SO_2 , SCl_2 ve halojen oksitler (X_2O) verilebilir.

C. Dört Atomlu Moleküller

1. Piramit XY_3 molekülü: Bu moleküllerin altı tip titreşim hareketi (3N-6=3.4-6) vardır. Bu tip moleküllere örnek olarak NH_3 molekülü verilebilir.

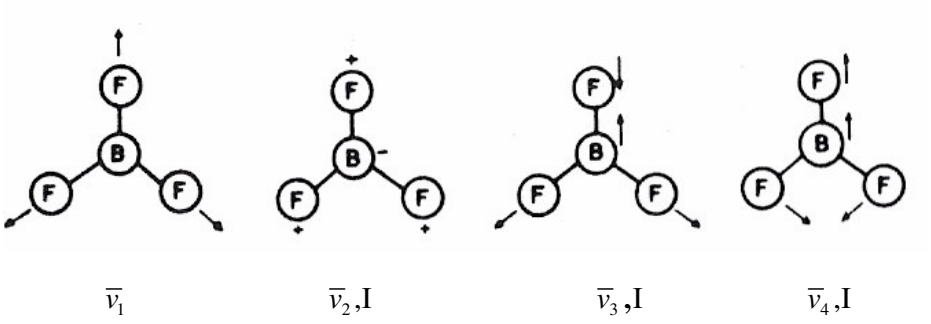


Şekil 3.8 NH_3 molekülünün titreşim kipleri

$\overline{v}_1$ ve $\overline{v}_3$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi, $\overline{v}_2$ ve $\overline{v}_4$ bükülme titreşimidir. $\overline{v}_3$, $\overline{v}_4$ iki katlı dejeneredir. Dolayısıyla spektrumda sadece dört titreşim piki gözlenir.

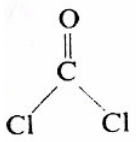
2. Piramit ZXY_2 molekülü: ZXY_2 molekülünün geometrisi ; XY_3 molekülünde Y atomu yerine Z atomu geldiği durumgibi düşünülebilir. Bu moleküllerin altı tür titreşim kipinin hepsi IR aktiftir. Frekanslarda dejenerelik yoktur ve spektrumda altı tip titreşim gözlenir.

3. Düzlemsel XY_3 molekülü: Bor tuzları düzlemsel konfigürasyona sahip dört atomlu moleküllerin en çok bilinen örnekleridir. Şekil 3.9'da BF_3 molekülünün titreşim kipleri verilmiştir. $\overline{v}_3$ ve $\overline{v}_4$ titreşimleri ise dejeneredir. Bu nedenle gözlenen titreşim sayısı dörde düşer ve sadece $\overline{v}_1$ IR aktif değildir.



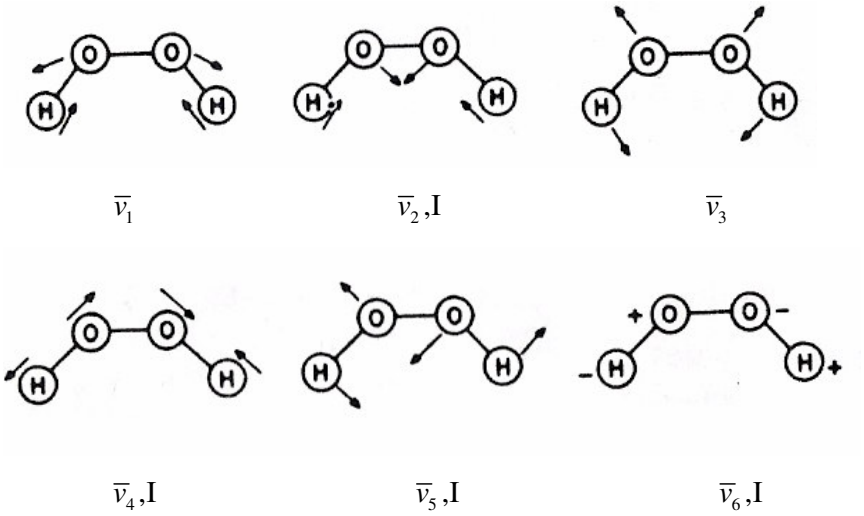
Şekil 3.9 BF_3 molekülünün titreşim kipleri

4. Düzlemsel ZXY_2 Molekülü: Düzlemsel ZXY_2 moleküllerinin en bilinen örnekleri karbon tuzlarıdır. Bu moleküller altı tür titreşim kipine sahiptir. $COCl_2$ bu tip moleküllerdendir.



Şekil 3.10 $COCl_2$ molekülünün geometrik yapısı

5. Doğrusal olmayan X_2Y_2 Molekülü: Doğrusal olmayan X_2Y_2 molekülünün altı tip titreşim hareketinden sadece dört tanesi IR aktiftir. Bu moleküllere örnek olarak hidrojen peroksitler verilebilir.

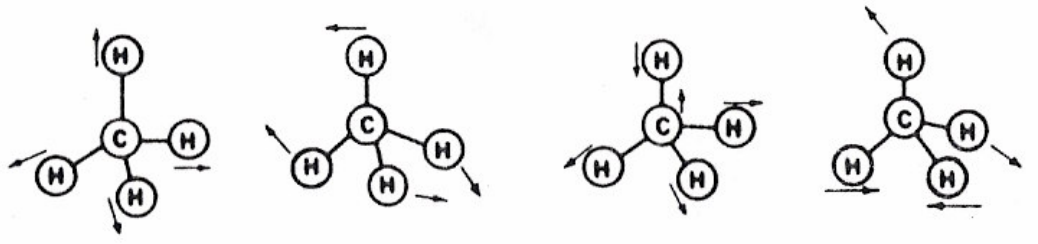


Şekil 3.11 H_2O_2 molekülünün titreşim kipleri

6. Doğrusal X_2Y_2 Molekülü: X_2Y_2 molekülü doğrusal bir molekül olduğundan yedi tip titreşim hareketine sahip olur. Bu tip moleküllere örnek olarak etinil (C_2H_2) verilebilir. Molekülün bazı titreşim hareketlerinde dejenerasyon olması; bazı titreşim hareketlerindede dipol momentinin değişimemesi nedeniyle sadece iki tip titreşim IR aktiftir. Bu molekülün titreşimi Bölüm 3.3'de anlatıldı.

D. Beş Atomlu Moleküller

1. XY_4 Tetrahedral Molekülleri: XY_4 Tetrahedral molekülleri tetrahedral ve kare düzlemsel konfigürasyona sahiptir. Bu moleküllerin dokuz tip titreşim kipi vardır. Simetrik XY_4 moleküllerinde sadece iki titreşim IR aktiftir. CH_4 bu tip moleküllere örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.12 CH_4 molekülünün titreşim kipleri

$\overline{v}_3$ ve $\overline{v}_4$ titreşimleri üç katlı $\overline{v}_2$ titreşimi ise iki katlı dejeneredir.

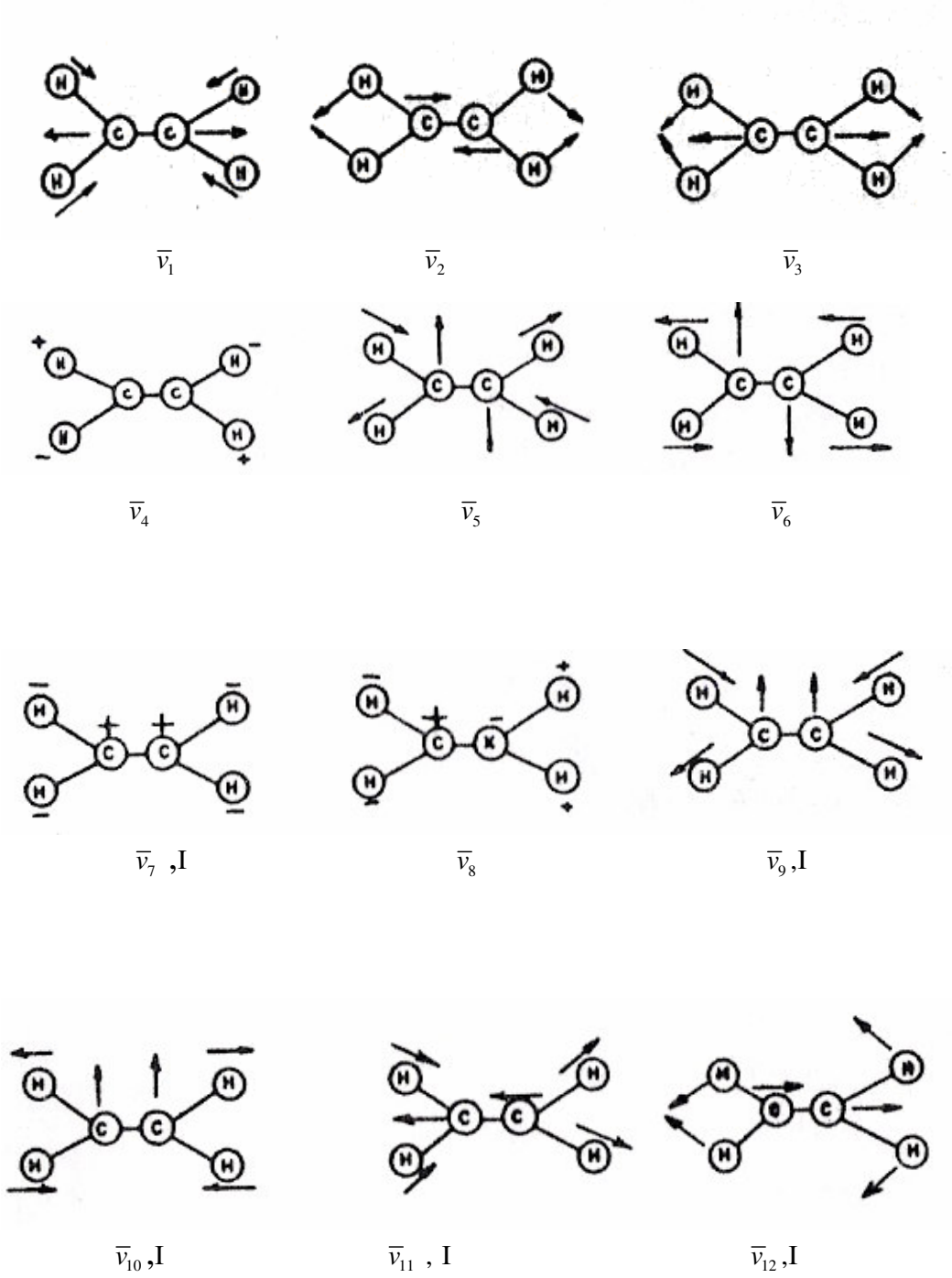
2. Z_2XY_2 Tetrahedral Molekülleri: XY_4 molekülündeki iki tane Y atomu yerine Z atomu gelmesiyle oluşan Z_2XY_2 molekülünün dokuz titreşim kipi vardır. Bu titreşimlerden sekiz tanesi IR aktiftir. Bu moleküllerin en tipik örneği D_2CH_2'dir.

3. ZXY_3 Tetrahedral Molekülleri: Bu moleküller XY_4 molekülündeki bir tane Y atomunun yerine Z atomunun gelmesiyle oluşur ve altı titreşim hareketi IR aktiftir. Örnek olarak bu moleküllere $POCl_3$, $VOCl_3$ verilebilir.

4. Düzlemsel XY_4 Molekülü : İyonlar bu yapıdaki moleküllerdir ve sadece üç tip titreşim IR aktiftir. Bu tip moleküller örnek olarak $PtCl_4^{2-}$ verilebilir.

E. Altı Atomlu Moleküller

Altı atomlu moleküllerin en önemli olanı X_2Y_4 yapısındaki moleküllerdir. Bu tip moleküllerin sadece 5 titreşimi IR aktiftir. Bu moleküllere örnek olarak C_2H_4 verilebilir [31].



$\overline{v}_1$ $\overline{v}_2$ $\overline{v}_3$

$\overline{v}_4$ $\overline{v}_5$ $\overline{v}_6$

$\overline{v}_7$,I $\overline{v}_8$ $\overline{v}_9$,I

$\overline{v}_{10}$,I $\overline{v}_{11}$, I $\overline{v}_{12}$,I

Şekil 3.13 C_2H_4 molekülünün titreşim kipleri

3.5 Grup Frekansları

Moleküllerde atom sayısının artması titreşim hareketlerinin fiziksel olarak yorumlanmasını zorlaştırır. Örneğin basit bir aromatik molekül olan C_6H_6 için otuz titreşim kipi mümkündür, dejenerasyon nedeniyle bu sayı yirmiye düşer. Molekülün yapısını açıklamada birçok titreşimi açıklamanın da gerekli olmadığı durumlar vardır. Bu nedenle "grup frekans" kavramı ortaya çıkmıştır. Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.5'de verilen metan, etilen ve asetilen moleküllerinde görüldüğü gibi bu molekülerin hepsinde $\overline{\nu}_1$ titreşimi vardır ve bu C-H gerilme titreşimidir. Bu titreşimler sırasıyla 2914, 3019 ve 3374 cm^{-1}'de gözlenir. C-H titreşimlerinin bu farklı bileşiklerde benzer frekanslarda gözlenmesi nedeniyle molekül sanki X-C-H

Tablo 3.3 Bazı ortak kimyasal bağların titreşim frekansları

Grup	$\overline{\nu}(cm^{-1})$	Grup	$\overline{\nu}(cm^{-1})$
$\equiv C-H$	3300	$-C\equiv C-$	2050
$=C-H$	3020	$>C=C<$	1650
$>C-H$	2960	$>C-C<$	900
$-O-H$	3680	$>C-F$	1100
$-S-H$	2570	$>C-Cl$	650
$>N-H$	3350	$>C-Br$	560
$>C=O$	1700	$>C-I$	500
$-C\equiv N$	2100		

yapısındaymış gibi düşünebilir ve burada H ve C atomu molekülden bağımsız titreşim hareketi yapıyor olarak kabul edilebilir. Diğer bir deyişle, X ile temsil edilen gruptaki atomların bağ yapısındaki ve gruptaki atomların ağırlıklarındaki büyük farka rağmen titreşim frekansı bundan etkilenmez.

Bazı atom çiftleri veya atom gruplarının da titreşim frekansları moleküler yapıdan bağımsız olabilir. Böyle frekanslara "grup" veya "karakteristik frekans" denir. Bu frekansların yorumu moleküler yapıyı açıklamada kullanılır. Tablo 3.3'ü incelersek, C-H grubundaki C atomu diğer üç gruba tek bağla bağlıysa titreşim 2960 cm^{-1} civarında gözlenir, ikili veya üçlü bağ yapmışsa 3020 ve 3300 cm^{-1} civarında gözlenir. Böylece C-H titreşim hareketinin gözlendiği frekans bize C atomunun bağ yapısı hakkında bilgi verir (Çoğu kez bilinmeyen numunelerin yapısı bu gözlenen frekansla açıklanabilir).

4. *ab initio* HESAPLAMALARI

4.1.Elektronik Schrödinger Denklemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniğine göre bir molekülün kararlı durumunun birçok fiziksel özelliği Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir.

$$\hat{H}\,\Psi = E\Psi \tag{4.1}$$

Burada $\hat{H}$ toplam enerjiyi temsil eden operatör hamiltoniyen, E enerji özdeğeri, Ψ ise dalga fonksiyonudur ve tüm paçacıkların uzaysal ve spin koordinatlarına bağlıdır

Kuantum mekaniğinde moleküler sistem çözümlemeye çalışılırken yapılan ilk yaklaşım çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı olarak ifade edilmesidir. Buna Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesinden çok daha ağırdır ve çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket eder. Dolayısıyla elektronların çekirdek etrafındaki dağılımını çekirdeklerin hızlarına göre değil de onların anlık konumlarına bağlı olarak ifade edebiliriz. Diğer bir deyişle öncelikle sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektron hareketini kuantum mekaniksel olarak çözmeliyiz. Bu bilgiler ışığında Hamiltoniyeni

$$\hat{H} = \hat{H}_{elektronik} + \hat{T}_{çekirdek} + \hat{V}_{NN} \tag{4.2}$$

şeklinde ifade edebiliriz. Burada $\hat{H}_{elektronik}$ atomik birimlerde

$$\hat{H}_{elektronik} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.3}$$

şeklindedir. Bu ifadede birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim elektronlar ve çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi, üçüncü terim

elektronların arasındaki itişme potansiyel enerjisidir. Denk.(4.2)'deki $\hat{T}_{çekirdek}$ çekirdeklerin kinetik enerjisi; $\hat{V}_{NN}$ ise çekirdekler arasındaki itişme potansiyel enerjisidir ve bu ifadeler atomik birimlerde

$$\hat{T}_{çekirdek} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\nabla_{\alpha}^{2}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha<}\sum_{\beta}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \qquad (4.4)$$

şeklinde tanımlıdır. Sabitlenmiş çekirdeklerin alanında bulunan elektronlar için Schröndinger eşitliğini

$$\hat{H}_{elektronik}\,\psi_{elektronik}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi_{elektronik}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \qquad (4.5)$$

şeklinde yazabiliriz. $\psi_{elektronik}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ elektronik dalga fonksiyonudur ve hem elektronların($\boldsymbol{r}$) hem de çekirdeklerin koordinatlarına ($\boldsymbol{R}$) bağlıdır.

Elektronik yapı hesaplamalarında asıl amaç Schrödinger eşitliğini çözmektir. Yani E(**R**)'yi hesaplamaktır. E(**R**) sadece bağıl çekirdek koordinatlarına bağlıdır. İki atomlu moleküllerde E(**R**) çekirdekler arası uzaklığa bağlıdır ve molekül için bir potansiyel eğrisi tanımlar. Çok atomlu moleküllerde ise bir çok bağıl koordinata ve bir çok parametreye (bağ açısı, bağ uzunluğu gibi) ihtiyaç vardır ve E(**R**) bir potansiyel enerji yüzeyi (PEY) tanımlar. Kimyasal yapıların tanımlanmasında PEY çok önemli bir rol oynar.

4.2 Moleküler Orbital Teori

Moleküler yapı çözümlemelerinde kullanılan teorik modeller moleküler orbital teori üzerine kurulurlar. Moleküler orbital teoride toplam dalga fonksiyonu tek elektron fonksiyonlarından (orbitallarden) oluşturulur.

Çok elektronlu atomlarda spin orbitali tek elektron uzaysal orbitali ile tek elektron spin fonksiyonunun çarpımıdır. Spin orbitalinin tek elektron uzaysal kısmına atomik orbital (AO) denir ve AO'ler küresel harmonikler ve radyal çarpanın çarpımı şeklinde yazılır. Benzer şekilde moleküler spin orbitalinin tek elektron uzaysal kısmına moleküler orbital (MO) denir [32].

Moleküler orbitaller genellikle tek elektron dalga fonksiyonlarının sonlu bir kümesinin çizgisel birleşiminden oluşturulur. Bir ψ_i moleküler orbitali

$$\psi_i = \sum_{\mu \neq 1}^{k} c_{\mu i} \phi_\mu \tag{4.6}$$

şeklindedir. ϕ_μ'ler tek elektron dalga fonksiyonları yada kısaca baz fonksiyonları olarak bilinir ve genellikle baz fonksiyonları olarak AO'ler kullanılır. MO'lerin AO'lerin çizgisel birleşiminden oluşturulmasına "Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi Teorisi (Lineer Combination of Atomic Orbitals: LCAO)" denir. Bir moleküler orbitali spin fonksiyonu ile çarparak moleküler spin orbitalini elde edebiliriz. Spin koordinatları ($\pm\frac{1}{2}$) olmak üzere iki değer alır. Bu değerler spin açısal momentumunun z ekseni üzerindeki iz düşümüdür. Spin açısal momentumunun bileşeni +z ve –z ekseni üzerinde olduğu durumları sırasıyla $\alpha(\xi)$ ve $\beta(\xi)$ spin dalga fonksiyonları ile gösterelim.

$$\alpha(+\frac{1}{2}) = 1 \qquad\qquad \beta(-\frac{1}{2}) = 1 \tag{4.7}$$

$\Psi(\mathbf{r})$ moleküler orbitali, $\alpha(\xi)$ ve $\beta(\xi)$ ifadeleri de spin fonksiyonlarını temsil etmek üzere spin dalga fonksiyonu $\chi(\mathbf{r}, \xi)$;

$$\chi(\mathbf{r}, \xi) = \Psi(\mathbf{r}).\, \alpha(\xi) \text{ yada } \chi(\mathbf{r}, \xi) = \Psi(\mathbf{r}).\, \beta(\xi) \tag{4.8}$$

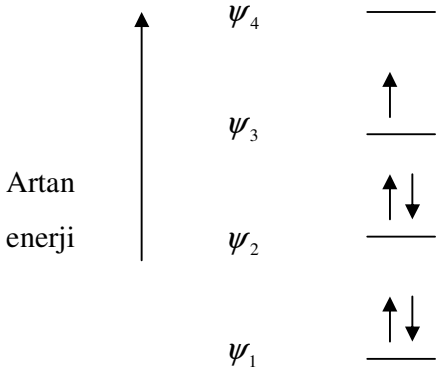
şeklinde olur. n elektronlu kapalı kabuklu bir sistemin dalga fonksiyonunu determinant dalga fonksiyonuyla gösterebiliriz. Determinatta 1.satır elemanları 1

numaralı elektronun spin orbitallerinden, 2. satır elemanları 2 numaralı elektronun spin orbitallerinden ,....., n.satır elemanları n numaralı elektronun spin orbitallerinden oluşturulur. Eğer i. ve j. elektron yer değiştirirse determinanta i. ve j. satırlar yer değiştirir. Bu ise determinantın işaret değiştirmesi demektir. Sonuç olarak determinant dalga fonksiyonu dalga fonksiyonlarının antisimetrik olma özelliğini sağlar [33].

$$\psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \ldots\ldots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \ldots\ldots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ & & & & \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \ldots\ldots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \qquad (4.9)$$

Elektron sayısı n olduğundan ve bir orbitali iki elektron işgal edebildiğinden orbital sayısı $\frac{n}{2}$ olur . Denk.(4.9)'daki determinant Slater determinantı olarak bilinir.

Determinant dalga fonksiyonları oluşturulurken önce moleküler orbitallerin bir kümesi, $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, seçilir. Ardından bu orbitaller α ve β spin fonksiyonlarıyla çarpılır. Dejenere olmayan durumlar için her orbital bir enerjiye karşılık gelir ve elektronların orbitallere dizilimi elektron konfigürasyon diyagramıyla gösterilir.



Şekil 4.1 $\psi_1(\alpha)\psi_1(\beta)\psi_2(\alpha)\psi_2(\beta)\psi_3(\alpha)$ için elektron konfigürasyon diyagramı

Pauli dışarlama ilkesi gereği bir moleküler orbitali paralel spinli iki elektron işgal edemez. Bu durumda determinant dalga fonksiyonunun iki sütunu aynı olur; bu ise determinantın sıfır olması demektir. Dolayısıyla orbitalleri ya zıt spinli iki elektron işgal eder (Şekil 4.1'deki ψ_1 ve ψ_2 gibi); ya tek elektron işgal eder (ψ_3 gibi); yada boştur(ψ_4 gibi).

Bir çok molekül taban durumunda (en düşük enerjili durum) çift sayıda elektron içerir. Tam dolu orbitaller veya boş orbitaller kapalı kabuk dalga fonksiyonuyla, yarı dolu orbitaller ise açık kabuk dalga fonksiyonuyla temsil edilir. Moleküler orbitaller ortogonal seçilebilir ve normalize edilebilir [33].

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j dxdydz = 0 \qquad i \neq j$$
$$S_{ii} = \int \psi_i^* \psi_i dxdydz = 1 \qquad (4.10)$$

4.3 Baz Fonksiyonları

Moleküler orbital teoriye göre moleküler orbitaller baz fonksiyonlarının çizgisel birleşiminden oluşturulur ve teorik hesaplamalara baz fonksiyonu kümesi seçimiyle başlanır. Çok yaygın olarak kullanılan iki tip atomik baz fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi Slater Tipi Orbitallerdir (STO). a atomu üzerine merkezlenmiş bir STO

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N r_a^{n-1} e^{-\xi r_a} Y_l^m(\theta_a, \varphi_a) \qquad (4.11)$$

şeklindedir [33]. Burada N normalizasyon katsayısı; Y_l^m'ler ise küresel harmonik fonksiyonlardır. STO'ler hidrojenin AO'leri (1s, 2s, $2p_x$,....) gibi etiketlenirler ve bir atomik orbital bir veya daha fazla STO'lerin çizgisel bileşiminden oluşturulur.

İkinci tip baz fonksiyonları Gaussian Tipi Orbitallerdir (GTO). a atomu üzerine merkezlenmiş ve kartezyen koordinatlarda yazılmış gaussian fonksiyonları

$$g_{ijk} = Nx_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \tag{4.12}$$

şeklindedir. α fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen sabit, N ise normalizasyon sabitidir. Kartezyen koordinatlarda yazılan gaussian fonksiyonları için i, j, k toplamı orbitalin tipini belirler. Örneğin;

i+j+k=0 ise s tipi orbital
i+j+k=1 ise p tipi orbital
i+j+k=2 ise d tipi orbital

dir [32]. Normalize formda yazılmış ilk on GTO

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_x(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_z(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} z \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xx}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{yy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{zz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} z^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xy}(\alpha,r)=\left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xy\exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xz}(\alpha,r)=\left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xz\exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{yz}(\alpha,r)=\left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} yz\exp(-\alpha r^2) \qquad (4.13)$$

g_s s tipi AO ile; g_x, g_y, g_z ise p tipi AO'ler ile aynı açısal simetriye sahiptir. 2.mertebe fonksiyonlar g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, g_{xy}, g_{yz} ve g_{xz}'lerin hepsi AO'lerle benzer açısal simetriye sahip değildir. Fakat bunların bir çizgisel birleşimi alınarak atomik orbitaller elde edilebilir. Örneğin d tipi atomik fonksiyonları g_{xy}, g_{xz}, g_{yz}, g_{3zz-rr}, g_{xx-yy} fonksiyonlarıyla temsil edebiliriz.

$$g_{3zz-rr}=\frac{1}{2}(2g_{zz}-g_{xx}-g_{yy})$$

$$g_{xx-yy}=\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}}(g_{xx}-g_{yy}) \qquad (4.14)$$

Uygulamada baz fonksiyonu olarak normalize edilmiş gaussian fonksiyonlarının çizgisel birleşimi alınır. Örneğin s tipi bir baz fonksiyonu, s tipi baz gaussianlerinin bir çizgisel birleşiminden oluşturulur. Bu şekilde elde edilmiş baz fonksiyonlarına "Daraltılmış Gaussian Tipi Fonksiyonlar (Contracted Gaussian-Type Functions :CGTF)" denir. Genel biçimde ϕ_μ daraltılmış gaussian tipi fonksiyonu

$$\phi_\mu=\sum_s \mathrm{d}_{\mu s}\mathrm{g}_s \qquad (4.15)$$

şeklindedir. g_s'ler aynı atom üzerine merkezlenmiş, normalize, aynı i, j, k değerlerine ve farklı α değerlerine sahip kartezyen gaussianleridir ve gaussian

ilkelleri olarak adlandırılır. $d_{\mu s}$ daraltma katsayılarıdır ve hesaplama boyunca sabit tutulur [33].

4.4.Baz Setleri

Bir atomdaki her baz fonksiyonu bir orbitali tanımlar. Atomdaki tüm orbitalleri temsil eden baz fonksiyonlarının kümesine baz seti denir. Bir orbitali temsil eden baz fonksiyonu sayısına göre baz setlerini küçük ölçekli ve büyük ölçekli baz setleri olarak ikiye ayırabiliriz.

4.4.1.Küçük ölçekli baz setleri

Küçük ölçekli baz setleri bir atomdaki her iç kabuk atomik orbital (AO) ve her valans (değerlik) kabuğu AO'in bir STO yada bir CGTF ile temsil edildiği baz setleridir. Küçük ölçekli baz setlerine örnek olarak STO-NG verilebilir. Burada NG her STO'in N adet gaussian ilkellerinden oluşturulduğunu gösterir. Örnek olarak; C_2H_2 molekülü için küçük ölçekli baz seti her C atomu için 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ AO ve her H atomu için 1s AO'i bir tane baz fonksiyonu ile temsil edilir

C : 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

H : 1s

Molekül toplam 12 adet baz fonksiyonu ile temsil edilir. Bu sette her C atomuna 2 tane s tipi ve 1 adet p tipi baz fonksiyonu, H atomuna da 1 adet s tipi baz fonksiyonu karşılık geldiğinden tüm molekülü temsil eden baz seti (2s1p/1s) notasyonuyla gösterilir. (Atomlarda [an km ds] notasyonu kullanılır. Yani atom için kurulan baz seti a tane n tipi, k tane m tipi ve d tane s tipi baz fonksiyonu içerir.) Periyodik tabloda ki ilk 54 elementi temsil eden küçük ölçekli baz setleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Periyodik tabloda ki ilk 54 elementi temsil eden küçük ölçekli baz setleri

H,He:	1s
Li dan Ne a :	1s
kadar	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
Na dan Ar a: :	1s
kadar	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
K ,Ca :	1s
	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
	4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$
Sc den Kr e:	1s
kadar	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{3zz-rr}$, $3d_{xx-yy}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$
	4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$
Rb,Sr:	1s
	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{3zz-rr}$, $3d_{xx-yy}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$
	4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$
	5s, $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$
Y den Xe ye:	1s
kadar	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{3zz-rr}$, $3d_{xx-yy}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$
	4s, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $4d_{3zz-rr}$, $4d_{xx-yy}$, $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$
	5s, $5p_x$, $5p_y$, $5p_z$

4.4.2.Büyük ölçekli baz setleri

Küçük ölçekli baz setlerinde bazı yetersizlikler vardır. Atomik baz fonksiyonu sayısı elektron sayısıyla uyuşmayabilir. Örneğin lityum atomunun 3 elektronu vardır ve 9 elektrona sahip flor ile aynı sayıda baz fonksiyonu ile temsil edilir. Bunun sonucunda küçük ölçekli baz setleri flor ve oksijen gibi elementleri içeren bileşikleri temsilinde daha az sayıda elektron içeren elementlerin oluşturduğu molekülleri temsilinden daha kötüdür. İkinci bir problem küçük ölçekli baz setleri moleküler orbitallerin daralması ve genişlemesine olanak vermez çünkü her bir simetri tipi için; örneğin 2s ve $2p_x$ için sadece tek bir valans fonksiyonu kullanır ve periyodik

cetvelde 3. ve 4. sıra atomlardaki küresel olmayan elektron dağılımlarını ifade edebilmek için her bir simetri tipinin valans fonksiyonları yalnızca tek bir setle değil iki veya daha fazla setle ifade edilmelidir [33].

A. Değerlik orbitalleri çok zetalı baz setleri (SPLIT VALANCE BASIS SETS: SV)

Moleküler orbital teori atomların molekülleri oluştururken iç kabuklarının çok etkilenmediğini asıl değişikliğin değerlik orbitallerinde oluştuğunu kabul eder. Dolayısıyla bir baz setini büyütürken molekülü oluşturan atomların değerlik orbitallerini temsil eden baz fonksiyonu sayısı arttırılabilir. Sonuç olarak SV'da iç kabuklar küçük ölçekli baz setleri ile; değerlik orbitalleri ise fazla sayıda fonksiyon ile temsil edilir ve değerlik orbitallerini temsil eden fonksiyon sayına göre isimlendirilir. Örneğin değerlik orbitallerini temsil eden fonksiyon sayısı iki tane ise değerlik orbitalleri iki zetalı baz setleri (Valans Double-Zeta: VDZ), üç tane ise değerlik orbitalleri üç zetalı baz setleri (Valans Triple-Zeta: VTZ),… şeklinde isimlendirilir.

Periyodik tabloda 1. ve 2. satır elementleri için VDZ baz seti Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo 4.3'de ' ve '' işaretleri değerlik kabuklarını göstermektedir. SV baz setleri N-klG ve N-klmG notasyonuyla gösterilir. Burada N iç kabuk orbitallerini temsil eden baz fonksiyonundaki gaussian ilkellerinin sayısı kl ve klm ise değerlik orbitallerini temsil eden CGTF'larının sayısıdır. N-klG VDZ, N-klmG VTZ baz setleridir. SV baz setlerine örnek olarak 6-31G verilebilir. 6-31G'de her iç kabuk AO 6 tane Gausyen ilkelinin çizgisel birleşiminden, her valans kabuğu AO üç tane Gausyen ilkelinin oluşturduğu bir CGTF ve bir gausyen ilkelinin oluşturduğu bir gausyen fonksiyonunun çizgisel birleşiminden oluşturulur. Baz setindeki orbital üstelleri ve daraltma katsayıları atomların SCF enerjilerini en küçük kılan katsayılardır.

Tablo 4.3 Periyodik tabloda 1. ve 2. satır elementleri için valans double zeta baz seti

H,He:	$1s'$
	$1s''$
Li dan Ne a :	1s
	$2s'$, $2p_x'$, $2p_y'$, $2p_z'$
	$2s''$, $2p_x''$, $2p_y''$, $2p_z''$
Na dan Ar a: :	1s
	2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
	$3s'$, $3p_x'$, $3p_y'$, $3p_z'$
	$3s''$, $3p_x''$, $3p_y''$, $3p_z''$

B. Polarize baz setleri

Buraya kadar anlatılan baz setleri atomun çekirdeklerinin konumlarını merkez alan fonksiyonları içeriyordu. Oysa bazı moleküllerde yük dağılımları atomları merkez almaz ve molekül kutupludur. Polarize baz setleri atomun elektronik taban seviyesi için gerekli olan büyük açısal momentum kuantum sayısına sahip fonksiyonları baz setine ekleyerek bu durumu dalga fonksiyonuna yansıtır. Örneğin polarize baz setleri C atomuna d fonksiyonu kümesi, geçiş metallerine f fonksiyonu kümesi ekler ve bazen de H atomuna p fonksiyonu ekler. 6-31G(d) baz seti polarize baz setlerine örnek olarak verilebilir. Bu baz seti 6-31G baz setinde ağır atoma d fonksiyonu eklenmesiyle elde edilir ve 6-31G* şeklinde de gösterilir. 6-31G(d,p) baz seti 6-31G baz setinde H atomlarına p tipi fonksiyon, ağır atomlara da d tipi fonksiyon kümesi eklenmesiyle elde edilir ve 6-31G** notasyonuyla gösterilir [34].

C. Difüze fonksiyonlar

Önceki bölümlerde anlatılan baz setleri elektronları çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlı olarak kabul ediyordu. Peki her molekül için bu doğru mudur? Örneğin anyonlar için bu baz setleriyle yapılan hesaplamalarda bazı sıkıntılarla karşılaşılır. Anyonlarda nötral molekülü oluşturan elektronlar moleküle sıkıca bağlıyken dış kabuktaki elektronlar atoma çok zayıf bir şekilde bağlıdır. Bunun sonucunda

orbitaller uzayda daha geniş bir alanı kaplar. Bu durumu da temsil etmek üzere baz setine difüze fonksiyonlar eklenir [33]. Difüze fonksiyonlar baz setinin yanına + işaretleri konularak gösterilir. Örneğin 6-31+G (d) baz seti, 6-31G(d) baz setinde ağır atomlara difüze fonksiyon eklenmesiyle elde edilir. 6-31++G(d) ise 6-31G(d) baz setinde ağır atomlara ek olarak hafif atomlara da difüze fonksiyon eklenmesiyle elde edilir.

D. Büyük açısal momentumlu baz setleri

Büyük açısal momentumlu baz setleri baz setini oluşturan polarize fonksiyon sayısının arttırılmasıyla elde edilir. Örneğin 6-31G(2d) baz seti her ağır atoma 1 yerine 2 tane d fonksiyonları kümesi ekler. 6-311++G(3df,3pd) baz seti 3 tane valans bölgesi fonksiyonu; ağır atomlara 3 tane d, 1 tane f fonksiyonu; hidrojen atomuna 3 tane p fonksiyonu, 1 tane d fonksiyonu ekler. Bazı büyük baz setlerinin ağır atomlara ekledikleri polarize fonksiyon setleri onların periyodik tabloda bulundukları yere göre özelleştirilebilir. Örneğin 6-311++(3df,2df,p) fonksiyonunu periyodik tablonun 2. ve daha üst satırlarında bulunan ağır atomlara 3 tane d, 1 tane f fonksiyonu kümesi; 1. satırda bulunan ağır atomlara 2 tane d, 1 tane f fonksiyonu kümesi ve hidrojen atomuna 1 tane p fonksiyonu ekler.

4.5.Hesaplama Metodları

4.5.1 Hartree-Fock metodu

Moleküler dalga fonksiyonu ve enerji hesaplamaları için 1928 yılında Hartree varyasyon ilkesine dayanan bir metod (Hartree Öz Uyumlu Alan Metodu) ortaya attı. Bu metoda göre moleküler dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir.

$$\phi = \phi_1\phi_2\phi_3.....\phi_n \qquad (4.16)$$

Hartree'nin Denk.(4.16)'daki moleküler dalga fonksiyonu dalga fonksiyonlarının antisimetrik olma şartına uymaz. 1930 yılında Fock SCF hesaplamalarında antisimetrik spin orbitallerini kullanarak bu soruna çözüm getirdi. Antisimetrik dalga fonksiyonlarının kullanımıyla Denk.(4.3)'deki hamiltoniyenin beklenen değeri

$$E = \sum_i \varepsilon_i^N + \sum_{i<j} \int \phi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^2(2) dv_1 dv_2 - \sum \phi_i(1)\phi_j(1) \frac{1}{2} \phi_i(2)\phi_j(2) dv_1 dv_2 \quad (4.17)$$

olur. i ve j elektron sayılarıdır. Denk.(4.17)'deki ikinci terim coulomb integralidir ve J_{ij} ile gösterilir. Üçüncü terim ise değiş tokuş integralidir ve K_{ij} ile gösterilir. Kapalı kabuklar için (tüm elektronların birbirine zıt spinli çiftlenmiş olduğu durum) enerji

$$E = 2\sum_i \varepsilon_i^N + \sum_{i<j} 2J_{ij} - K_{ij} \quad (4.18)$$

olur. Hartree-Fock orbitallerini hesaplamada

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (4.19)$$

özdeğer denklemi kullanılır. Burada $\hat{F}_i$ Fock işlemcisidir.

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum_{i>j} 2(\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (4.20)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada $\hat{f}_i$ tek elektron işlemcisidir. α'lar çekirdekleri temsil etmek üzere $\hat{f}_i$ atomik birimlerde

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (4.21)$$

olarak tanımlıdır. $\hat{f}_i$'ye öz hamiltoniyen adı verilir. Denk.(4.20)'deki $\hat{J}_j$ coulomb işlemcisi, $\hat{K}_j$ ise exchange işlemcisidir. f(1) ve f(2) keyfi fonksiyonlar olmak üzere $\hat{J}_j$ ve $\hat{K}_j$ işlemcileri

$$\hat{J}_j f(1) = f(1)\int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \tag{4.22}$$

$$\hat{K}_j f(1) = \phi_j(1)\int \frac{\phi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} dv_2 \tag{4.23}$$

şeklinde tanımlıdır[35]. Roothan ve Hall 1951 yılında SCF moleküler dalga fonksiyonlarının hesaplamasını kolaylaştırmak için "Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi Metodunu (Linear Combinations of Atomic Orbitals: LCAO)" ortaya attı. Bu metoda göre ϕ_i uzaysal orbitali χ_s tek elektron baz fonksiyonlarının çizgisel birleşimi olarak alınabilir.

$$\phi_i = \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s \tag{4.24}$$

Bu ϕ_i fonksiyonunu Denk.(4.19)'da yerine koyarsak

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}\hat{F}\chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s \tag{4.25}$$

elde ederiz. Bu ifadeyi soldan χ_r^* ile çarpıp integre edersek

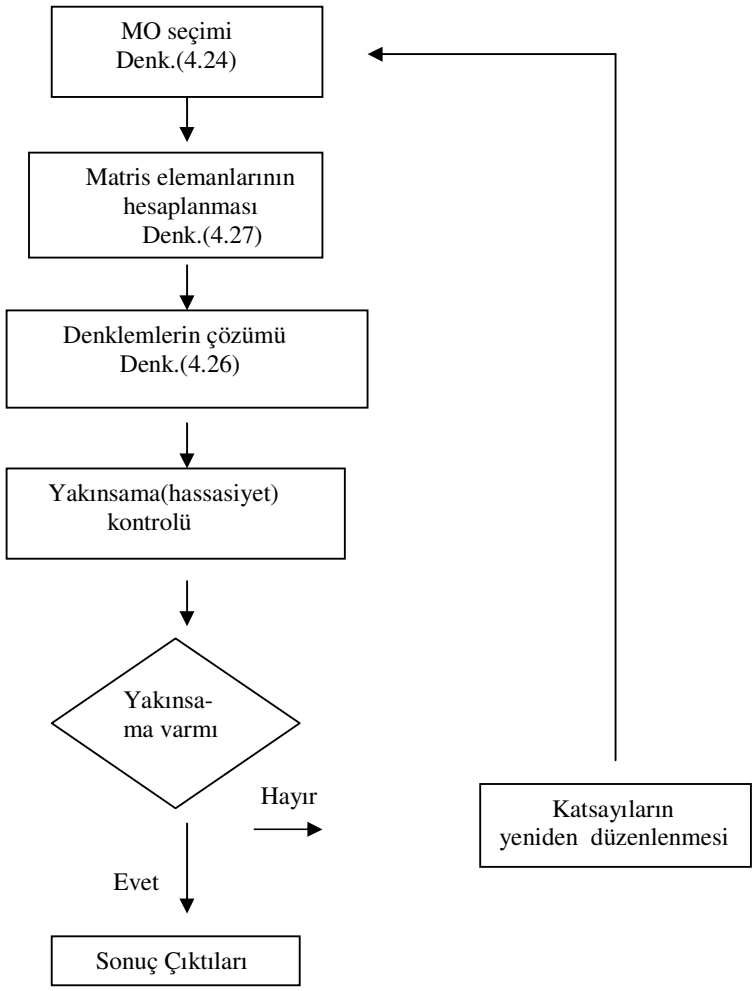
$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \qquad r = 1,2,.....b \tag{4.26}$$

$$F_{rs} = <\chi_r|\hat{F}|\chi_s> \qquad S_{rs} = <\chi_r|\chi_s> \tag{4.27}$$

ifadelerini elde ederiz. Denk.(4.26) ifadesinden c_{si} bilinmeyenli b tane lineer homojen denklem elde edilir. Bu bilinmeyenleri bulmak için

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \tag{4.28}$$

determinantı çözülmelidir.Bu ifade kökleri orbital enerjileri ε_i olan seküler bir denklemdir.



Şekil 4.2 Hartree-Fock SCF metodunun şematik gösterimi

Hartree-Fock metodunun uygulamasına gelince işleme önce Denk.(4.24)'deki gibi bir moleküler orbital seti seçimiyle başlanır. Ardından bu moleküler orbital setiyle Fock operatörü (Denk.(4.20)) hesaplanır ve Denk.(4.27)'deki matris elemanları bulunur. Sonra Denk.(4.28) determinantı ε_i başlangıç değerlerini elde etmek için çözülür. Bulunan ε_i'ler Denk (4.26)'yı çözmek için kullanılır. Buradan bir katsayı takımı (c_{si}) elde edilir. c_{si}'ler yardımıyla moleküler orbitaller yeniden düzenlenir. Ardından tekrar Fock operatörü hesaplanır ve böylece bir döngü oluşturulur. Döngü sonucu bulunan enerji ve c_{si} katsayıları ile bir önceki döngüden elde edilen enerji ve c_{si} katsayıları arasındaki fark istenilen hassasiyete ulaşılınca işlem durdurulur [32].

4.5.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory:DFT)

Son yıllarda DFT metodu üzerine kurulmuş metotlar çok yaygın olarak kullanılmaya başlandı. DFT metodu hesaplamalarda elektron korelasyon etkisini içermesi nedeniyle iyi sonuçlar vermektedir. DFT metodu elektron korelasyonunu elektron yoğunluğunun fonksiyonu yardımıyla hesaplar. Bu metotla hesaplanan enerji; kinetik enerji, elektron çekirdek etkileşimi, coulomb itişmesi ve exchange-correlation teriminin toplamıdır [34].

Hohenberg ve Kohn bir molekülün taban durum elektronik enerjisini, dalga fonksiyonunun ve molekülün diğer elektronik özelliklerini taban durum elektron olasılık yoğunluğundan, $\rho_0(x,y,z)$, hesaplanabileceğini göstermiştir. $\rho_0(x,y,z)$ fonksiyonu kullanılarak elde edilen taban durum elektronik enerji $E_0 = E_0(\rho_0)$ şeklinde gösterilir. n elektronlu bir molekülün taban durum elektronik dalga fonksiyonu ψ_0, elektronik hamiltoniyenin öz fonksiyonudur ve elektronik hamiltoniyen Denk.(4.3)'de verilmiştir. Denk.(4.3)'deki ikinci terim olan elektron ile çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini $v(\mathbf{r}_i)$ ile gösterelim. Elektronik Schrödinger denklemi konumları sabitlenmiş çekirdek için çözüldüğünden $v(\mathbf{r}_i)$ yalnız elektronların koordinatlarına bağlıdır ve dış potansiyel olarak adlandırılır.

Hohenberg ve Kohn dejenere olmayan taban durumuna sahip moleküllerde taban durum olasılık yoğunluğu (ρ_0) yardımıyla dış potansiyelin bulunabileceğini ve elektronik Schrödinger denklemi yardımıyla da taban durum dalga fonksiyonu ve enerjisinin bulunabileceğini ileri sürmüşlerdir. Toplam taban durum elektronik enerjisi

$$E_0 = E_v(\rho_0) = T[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \tag{4.29}$$

şeklindedir. Denk.(4.29)'daki ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron ile çekirdek arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini,

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i) \tag{4.30}$$

üçüncü terim ise elektronların birbiriyle etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerjiyi göstermektedir. $v(\mathbf{r}_i)$'nin r noktasında lokalize olmuş elektronun çekirdek ile etkileşim potansiyel enerjisi olması nedeniyle $\hat{V}_{Ne}$ bulunabilir. Ama $T[\rho_0]$ ve $V_{ee}[\rho_0]$ bilinmediğinden E_0 bulunamaz. Denk.(4.29) yeniden düzenlenerek

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T(\rho_0) + V_{ee}(\rho_0) \tag{4.31}$$

şeklinde yazılabilir.

Sonuç olarak Hohenberg ve Kohn teoremleri bize $\rho_0(\mathbf{r})$'nin bilinmesiyle tüm taban durum moleküler özelliklerin bulunabileceğini söyler; yalnız $\rho_0(\mathbf{r})$'nin dalga fonksiyonu olmadan nasıl bulunacağını ve $\rho_0(\mathbf{r})$ ile $E_0(\rho_0)$'ın nasıl hesaplanacağını söylemez. Kohn-Sham (KS) bu noktaya açıklık getiren bir teorem ileri sürdüler. KS birbirleriyle etkileşmeyen elektronların bulunduğu ve tüm elektronların aynı dış potansiyel $v_s(\mathbf{r}_i)$'ye maruz kaldığı bir referans sistemi düşündüler. Bu referans sisteminde hamiltoniyen

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_s(\mathbf{r}_i)\right] = \sum_{i=1}^{N}\hat{h}_i^{KS} \tag{4.32}$$

şeklindedir. $\hat{h}_i^{KS}$.

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_s(\mathbf{r}_i) \tag{4.33}$$

şeklinde tanımlı tek elektron KS hamiltoniyenidir. $\hat{h}_i^{KS}$ için

$$\hat{h}_i^{KS}\,\phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\phi_i^{KS} \tag{4.34}$$

özdeğer denklemi yazılabilir. ϕ_i^{KS}; $\hat{h}_i^{KS}$'nin öz fonksiyonladır. ε_i^{KS} KS orbital enerjileridir. KS, Denk.(4.31)'deki Hohenberg ve Kohn denklemini

$$E_v[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s(\rho\ )\frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \tag{4.35}$$

şeklinde yeniden düzenlediler. Buradaki $\Delta T[\rho]$ molekülün elektronlarının gerçek kinetik enerjisi ile referans sistemindeki elektronların kinetik enerjileri arasındaki fark, $\Delta V_{ee}[\rho]$ molekülün elektronlarının birbirleriyle etkileşim enerjileri ile referans sistemindeki elektronların birbirleriyle etkileşim enerjileri arasındaki farktır. Bu iki terim toplamı $E_{xc}[\rho]$ exchange-correlation enerjisi olarak tanımlanır. Denk.(4.35)

$$E_v[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s(\rho\ )\frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}(\rho) \tag{4.36}$$

olarak yeniden düzenlenebilir. KS nin referans sistemindeki etkin potansiyel

$$V_{et} = \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc} \tag{4.37}$$

şeklindedir. Buradaki v_{xc} exchange-correlation potansiyelidir ve

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{4.38}$$

şeklinde tanımlıdır. Denk.(4.37) yardımıyla Denk.(4.34) özdeğer denklemi

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc} \right] \phi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(1) \tag{4.39}$$

şeklini alır. $E_{xc}[\rho]$ bilinirse v_{xc} bulunabilir. Bu nedenle $E_{xc}[\rho]$'i bulmak için bazı yaklaşım metotları geliştirilmiştir. Bunlardan birisi yerel yoğunluk yaklaşım metodu dur (Local Density Approximation: LDA). Bu yaklaşıma göre $E_{xc}[\rho]$ ve v_{xc}

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \tag{4.40}$$

$$v_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \tag{4.41}$$

olarak tanımlıdır.Bu ifadelerdeki ε_{xc} elektron başına exchange-correlation enerjisidir ve

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \tag{4.42}$$

şeklinde ayrılabilir. LDA metodunda önce ρ(r) deneme olasılık yoğunluğu seçilir. Ardından v_{xc} bulunur ve Denk.(4.39)'da (KS denklemi) yerine konur. Buradan KS orbitallerinin başlangıç değerleri bulunur. ϕ_i^{KS} fonksiyonları Hartree-Fock-Roothan

eşitliklerinde olduğu gibi χ_r baz fonksiyonlarının bir setine genişletilir. HF metodunda Fock matris elemanları yerini burada KS matris elemanlarına bırakır

$$h_{rs}^{KS} =< \chi_r \mid h^{KS} \mid \chi_s > \tag{4.43}$$

Son olarak

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}(h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \quad \text{r=1,2,....,b} \tag{4.44}$$

çözülür.

$E_{xc}[\rho]$'yi bulmak için geliştirilen metotlardan bir diğeri ise yerel spin yoğunluk yaklaşım metodudur (Local Spin Density Approximation: LSDA). Bu metodda $E_{xc}[\rho]$ ve v_{xc} α ve β spinli elektronların yoğunluk fonksiyonları cinsinden yazılır.

$$E_{xc} = E_{xc}\left[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}\right] \tag{4.45}$$

$$v_{xc}^{\alpha}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}\left[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}\right]}{\delta \rho^{\alpha}} \qquad v_{xc}^{\beta}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}\left[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}\right]}{\delta \rho^{\beta}} \tag{4.46}$$

Dalga fonksiyonları ϕ_{α}^{KS} ve ϕ_{β}^{KS} şeklinde farklı spinler için ayrı ayrı ifade edilir. LSDA metodunda ρ elektronların koordinatlarının değişmesine karşılık çok az bir değişim gösterir. LSDA metodunu ρ'nun elektronların koordinatlarının değişimiyle de değişen bir hale getirmek istersek $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonuna ρ^{α} ve ρ^{β}'nın gradiyentlerini de eklememiz gerekir.

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}\right] = \int f(\rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \rho^{\beta}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{\beta}(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{4.47}$$

f fonksiyonu spin yoğunlukları ve onların gradiyentlerini içeren bir fonksiyondur. $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonunun bu şekilde yazılmasına Genelleştirilmiş (düzeltilmiş) Gradiyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation: GGA) denir.
GGA yaklaşımında E_{xc}^{GGA}

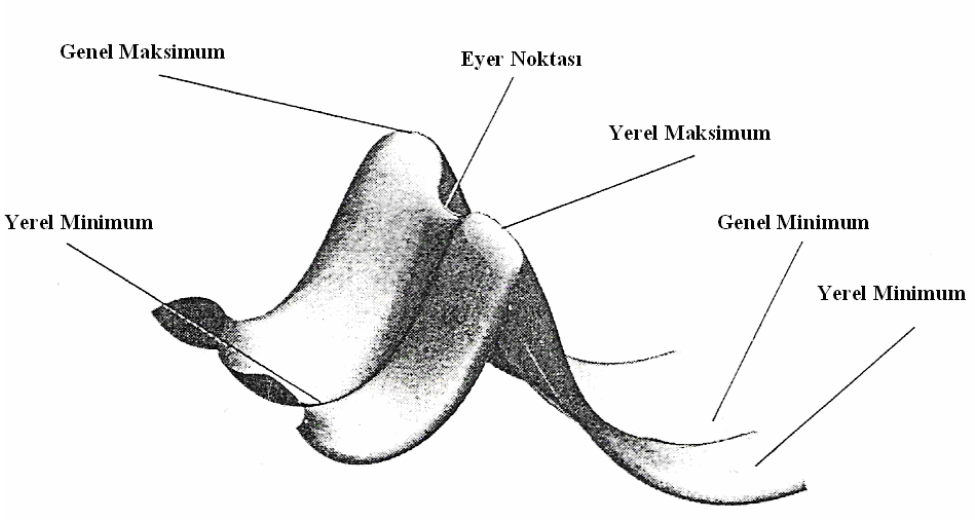
$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \tag{4.48}$$

şeklinde ayrılabilir. GGA yaklaşımıyla kullanılan DFT metodu E_x^{GGA} ve E_c^{GGA} için kullanılan fonksiyonellerle adlandırılır. Örneğin BLYP 6-31G* DFT hesaplamalarının 1988 de Becke'nin oluşturduğu exchange fonksiyoneli ve Lee-Parr-Yang'ın oluşturduğu korelasyon fonksiyonelleriyle 6-31G* baz seti kullanılarak KS orbitallerinin hesaplandığını gösterir.

Hibrit exchange-correlation fonksiyonlarından en popüler olanı B3LYP'dir [32]. (Buradaki 3 rakamı $E_{xc}[\rho]$'nin 3 parametreli bir fonksiyondan oluşturulduğunu gösterir.)

5. GEOMETRİ OPTİMİZASYONU

Moleküllerde frekans ve enerji hesaplamaları, termodinamik özelliklerin belirlenmesi gibi işlemlerde öncelikle molekülün denge geometrisi belirlenir. Bir molekülün denge geometrisi o molekülün enerjisinin minimum olduğu geometridir ve molekül bu durumda en kararlı haldedir. Molekülün denge geometrisini tespit etme işlemine geometri optimizasyon adı verilir. Molekülleri oluşturan atomların dizilişleri değiştiğinde molekülün enerjisi de değişir. Moleküler konformasyon ile enerjisi arasındaki ilişki PEY ile gösterilir.



Şekil 5.1 Potansiyel enerji yüzeyi

Genel minimum PEY'nin en düşük noktası, yerel minimum ise PEY'de bir bölgedeki en düşük noktayı temsil eder ve bir molekülün denge geometrisindeki minimumlar tek molekül durumunda farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Bu minimumlar çok bileşenli sistemlerde ise reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan ürün molekülleri temsil eder.

Genel maksimum PEY'nin en yüksek noktasını, yerel maksimum ise PEY'de bir bölgedeki en yüksek noktayı temsil eder. Eyer nokta ise PEY'nin bir doğrultusunda minimum diğer yönde maksimum olan noktadır. Eyer noktası molekülün iki denge geometrisi arasındaki geçiş yapısını gösterir.

Geometri optimizasyonun amacı PEY'deki minimumları bulmak ve moleküler sistemin denge geometrisini tahmin etmektir. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi (gradiyent) minimumdur. Gradiyent aynı zamanda kuvvetlerin negatifine eşit olduğundan buralarda kuvvet de sıfırdır. Bu şekilde PEY'de kuvvetlerin sıfır olduğu noktaya kararlı nokta denir ve tüm başarılı optimizasyonlarda bir kararlı nokta tesbit edilir. Yalnız dikkat edilmesi gerekilen husus bulunan bu kararlı nokta bulunması amaçlanan nokta olmayabilir (Örneğin genel minimum aranırken yerel minimum da bulunabilir).

Geometri optimizasyonuna başlarken öncelikle programa molekül için bir giriş geometrisi verilir. Bu geometri PEY'de bir noktayı temsil eder. Bu giriş geometrisi için enerji ve enerjinin bu noktadaki gradiyenti hesaplanır ve bir sonraki adımın PEY'de hangi yönde olacağı tesbit edilir. Gradiyent,yüzeydeki enerjinin en hızlı azaldığı doğrultuyu gösterir [23]. Gradiyentin sıfır olduğu noktaya kadar bu işleme devam edilir. Gradiyentin sıfır olduğu nokta minimum olabildiği gibi eyer nokta da olabilir. Bu durumda molekül için harmonik titreşim frekansları hesaplanır.

Molekülün gerçek yapısına ne kadar yakın bir geometri seçilirse (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açı) işlem o kadar kısa sürer ve başarılı bir optimizasyon yapılabilir. Bu geometri seçimi için bazı referans kartlarından yararlanılabilir. Referans kartlarında atomların birbirleriyle yaptıkları bağların deneysel olarak bulunmuş uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar vardır.

Tablo 5.1 Geometri optimizasyonu sonucu bulunan frekanslar ile PEY'deki noktanın yorumu

Araştırılan nokta	Frekans hesabı sonucu	Bulunan yer
Bir minimumsa	0 sanal frekans bulunduysa	Bir minimumdur.
	≥1sanal frekans bulunduysa	Bir eyer noktadır

6.TİTREŞİM FREKANSI HESAPLAMALARI

Moleküllerde harmonik titreşim frekans hesaplamaları bir çok amaçla yapılabilir.

1- Moleküllerin IR ve Raman spektrumlarını(frekans ve çizgi şiddetlerini) tahmin etmek için yapılır.

2- Geometri optimizasyonunda gerekli olan kuvvet katsayılarını hesaplamak için yapılır.

3- Molekülün termodinamik özelliklerini incelemek amacıyla sıfır nokta enerjisini ve termal enerjiyi hesaplamak için yapılır. [34]

Bir molekülün toplam enerjisi E yaklaşık olarak molekülün öteleme, dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinin toplamıdır. Harmonik salınıcı yaklaşımında N atomlu bir molekülün titreşim enerjisi 3N-6 (bu ifade doğrusal moleküllerde 3N-5 tir) normal kiplerin titreşim enerjilerinin toplamıdır.

$$E_{tit} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} (v_k + \frac{1}{2}) h \upsilon_k \qquad (6.1)$$

υ_k k. normal kipin titreşim frekansıdır. Her titreşim kuantum sayısı v_k; 0,1,2,..... mümkün değerlerinden birini alır. Taban titreşim durumunda 3N-6 titreşim kuantum sayılarının hepsi sıfırdır ve harmonik salınıcı yaklaşımında sıfır nokta enerjisi (Zero Point Energy) E_{ZPE};

$$E_{ZPE} \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\upsilon_k \qquad (6.2)$$

şeklindedir. Bir molekülün harmonik titreşim frekansı şu basamaklarla hesaplanır.

1- Molekülün denge geometrisini bulmak amacıyla molekülün bazı geometrileri için elektronik Schrödinger denklemi çözülür.

2- Çekirdeklerin 3N kartezyen koordinatlarına karşılık gelen moleküler elektronik enerjinin ikinci türevleri $(\frac{\partial^2 U}{\partial \chi_i \partial \chi_j})_{denge}$ *ab initio* SCF dalga fonksiyonuyla hesaplanır. Bu işlem denge durumunda yapılır.

3- Kuvvet katsayıları matrisinin (Hessian matrisi) elemanları hesaplanır.

$$F_{ij} \equiv \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} (\frac{\partial^2 U}{\partial \chi_i \partial \chi_j})_{denge} \qquad (6.3)$$

Burada i ve j 1'den 3N'e kadar gider ve m_i; χ_i koordinatında bulunan atomun kütlesidir.

4- 3N bilinmeyenli 3N tane lineer denklem seti çözülür.

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) l_{jk} = 0 \qquad i=1,2,.....,3N \qquad (6.4)$$

δ_{ij} kronecker deltası, λ_k ve l_{jk} bilinmeyen parametrelerdir. Bu homojen denklem setinin 3N tane çözümü vardır ve katsayılar determinantı

$$\det (F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) = 0 \qquad (6.5)$$

olmalıdır. Bu determinantın derecesi 3N'dir ve açılımında λ_k'ların en yüksek derecesi λ_k^{3N}'dir. Dolayısıyla seküler determinantın 3N kökü vardır. Moleküler harmonik frekanslar

$$\upsilon_k = \lambda_k^{1/2} / 2\pi \qquad (6.6)$$

formülünden hesaplanır. Denk.(6.5)'in çözümünden bulunan 6 tane λ_k değeri sıfırdır yani 6 tane sıfır frekans vardır.Bu frekanslar molekülün dönme ve öteleme serbestlik derecelerine karşılık gelir [32].

Denge durumundaki bir molekülün titreşimi düzenlidir ve tahmin edilebilir. Moleküllerin yapısı titreşim frekanlarından tesbit edilebilir. Gaussian programı moleküllerin taban ve uyarılmış durumlarındaki titreşim spektrumlarını hesaplayabilir. Frekans ve çizgi şiddetlerinin tahminine ek olarak program sistemin normal kiplerindeki yer değiştirmelerini de hesaplayabilir. Sistem enerji kuantumu soğurduğunda çekirdekler yerdeğiştirir. Gaussian programıyla bu durumda çekirdeklerin hangi yönde ve ne kadar yer değiştirdiğini bulabiliriz [34].

Frekans hesaplamaları sadece PEY'nin kararlı noktalarında yapılmalıdır. Yani optimize yapı için hesaplanmalıdır.Bu nedenle önce molekülün geometri optimizasyonu yapılmalıdır yada programa molekülün optimize parametreleri girilmelidir. Frekans hesaplamalarında da geometri optimizasyonunda kullanılan metod ve baz seti kullanılmalıdır.

Teorik olarak frekans hesaplaması yapılırken frekanslardaki anharmoniklik etkisi göz ardı edilir. Bu nedenle teorik frekanslar deneysel frekanslardan büyük çıkar. Teorik frekanslara deneysel frekansları uyuşturmak için teorik frekanslar düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenir. Frekansların düzenlenmesi bir çok yöntemle yapılabilir. Bunlardan biri en küçük kareler yöntemidir. Bu yöntemde deneysel frekanslar teorik frekanslarla uyuşturulur. Ardından

$$\lambda = \sum_{i=1}^{n} \overline{\upsilon}_i^{teo} \overline{\upsilon}_i^{den} \Big/ \sum_{i=1}^{n} \overline{\upsilon}_i^{teo} \tag{6.7}$$

hesaplanır burada λ düzeltme çarpanıdır ve n hesaplama yapılan titreşim frekansı sayısıdır. λ düzeltme çarpanı

$$\Delta = \sum_{i=1}^{n} (\lambda \overline{\upsilon}_i^{teo} - \overline{\upsilon}_i^{den})^2 \tag{6.8}$$

ifadesini en küçük yapan değerdir ve

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \lambda} = 0 \qquad (6.9)$$

İfadesinden bulunur. Son olarak bulunan düzeltme çarpanı tüm teorik frekanslarla çarpılır [12].

Bir diğer yöntem SQM (Scaled Quantum Mechanical Force Field Method) metoddur. Bu metodda düzeltme çarpanı kuvvet katsayılarıyla çarpılır ardından bu kuvvet katsayıları frekans hesabında kullanılır.

7-DENEYSEL VERİLER VE HESAPLAMALAR

Bu çalışmada izonitrosoasetofenon, fenilglioksim ve klorofenilglioksim moleküllerinin teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları karşılaştırılmıştır. Deneysel IR spektrumları S.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde kurulu bulunan IR spektrometresinden alınmıştır. Numunelerin IR spektrumları alınırken bazı çözücüler kullanılır. Bunun nedeni çözücü kullanılmadan alınan spektrumlardaki piklerin birbirine çok yakın çıkmasıdır. Bu ise piklerin ayırt edilmesini zorlaştırır. Çözücü kullanılarak piklerin seyrekleştirilmesi sağlanır. Çözücüler seçilirken spektrumu alınacak olan numuneyle aynı frekans bölgesinde IR piki veren çözücüler olmamasına dikkat edilir. Böylece araştırılan molekülün pikleri çok daha kolay bir şekilde incelenir. KBr oksim bileşikleriyle aynı frekans bölgesinde titreşim spektrumu vermez bu nedenle bu çalışmada çözücü olarak KBr kullanılmıştır. Numunelerin önce nemleri alınmış ardından çözücü kullanılarak disk haline getirilmiş ve IR spektrumları alınmıştır. Numunelerin nemlerinin alınmasının nedeni nemden kaynaklanan O-H pikiyle numunelerdeki O-H piklerinin karışmamasıdır.

Son yıllarda *ab initio* MO teorinin moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasında kullanımı yaygınlaştı. Bunun nedeni ab initio metotlarıyla hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel frekanslar karşılaştırılarak moleküllerin yapı tayininin daha doğru bir şekilde yapılabilmesi ve bir çok moleküler özelliğin (sıfır nokta enerjisi, moleküllerin termodinamik özellikleri gibi) frekans hesabı yardımıyla bulunabilmesidir. Moleküllerin titreşim frekansları hesaplanmadan önce geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Bu çalışmada moleküllerin geometri optimizasyonu ve titreşim frekansları DFT B3LYP metoduyla 6-311++G(d,p) ve 6-31G(d) baz setleri, HF metoduyla 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hartree Fock metodu elektron korelasyonunu içermeyen bir metotdur ve frekans hesabında 6-31G(d) baz setiyle kullanıldığında iyi sonuçlar verir. HF metodunda baz setindeki hassasiyetin arttırılması frekanslara büyük bir düzeltme getirmez [12]. Bu nedenle bu metotla 6-31G(d) baz setinin kullanılması yeterli görülmüştür. DFT metodu frekans hesabında deneyle en iyi uyum veren metotdur. Frekans hesabında bu metotla 6- 31G(d) baz seti kullanılmıştır. Bu metotda baz setinde hassasiyetin

arttırılmasının titreşim frekanslarının üzerindeki etkisini incelemek için bu metot 6-311++ G(d,p) baz setiyle de kullanılmıştır. Hesaplanan teorik frekanslar Tablo 7.1' den alınan düzeltme çarpanları kullanarak yeniden düzenlenmiştir. Yeniden düzenlenen frekanslar ile deneysel olarak ölçülen frekanslar arasındaki farklar alınarak bu farkların karelerinin toplamı hesaplama yapılan frekans sayısına bölünmüş ve karekökü alınarak standart sapma (r) hesaplanmış ve bu standart sapma değerlerinden kullanılan metot ve baz setlerinin performansı karşılaştırılmıştır.

Tablo 7.1 Hesaplamalarda kullanılan düzeltme çarpanları

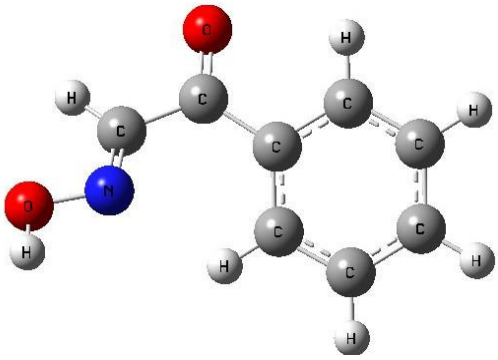
Metot ve Baz seti	Düzeltme Çarpanı
HF/6-31G(d)	0,8953*
DFT B3LYP/6-31 G(d)	0,9614*
DFT B3LYP/6-311++ G(d,p)	0,970* *

*Kaynak [12] den alınmış düzeltme çarpanları
**Kaynak [1] ve[10] deki değerler karşılaştırılarak ortalama bulunan düzeltme çarpanı

Deneysel frekanslarla teorik frekansların eşleştirilmesinde öncelikle bilinen bazı karakteristik titreşimlerin frekansları göz önüne alınmıştır. Diğer pikler ise IR şiddetleri ve deney-teori frekans yakınlığı göz önünde bulundurularak eşleştirilmiştir. Ayrıca deneysel olarak ölçülen frekans bir metot ve baz setinde hangi titreşime karşılık geldiyse diğer metot ve baz setlerinde de aynı titreşim hareketi aranıp karşılık getirilmeye çalışılmıştır.

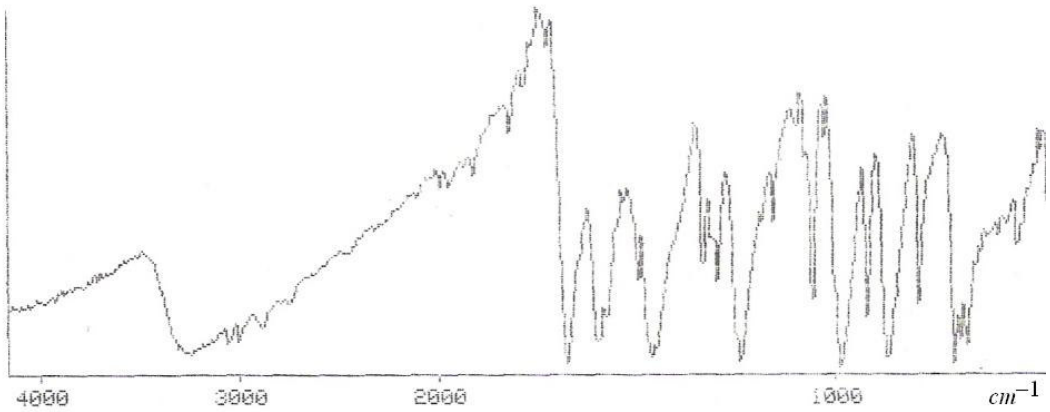
7.1 İzonitrosoasetofenon molekülü

İzonitrosoasetofenon molekülünün DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekansları ve molekülün bu frekanslardaki titreşim hareketleri Tablo 7.2'de verilmiştir. Molekülün deneysel olarak ölçülen frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen hesaplanmış frekansları Tablo 7.3 ve Tablo 7.4'de verilmiştir . Bu tablolarda teorik frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapmaları ve tüm metotlar için standart sapmalarda hesaplanmıştır. İzonitrosoasetofenon molekülün geometrik yapısı Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1.İzonitrosoasetofenon molekülünün geometrik yapısı

İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel IR spektrumu Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2 İzonitroso asetofenon molekülünün IR spektrumu

Tablo 7.2 İzonitrosoaseofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri

i	$\bar{\upsilon}_i^a$ (cm^{-1})	$\bar{\upsilon}_i^b$ (cm^{-1})	$\bar{\upsilon}_i^c$ (cm^{-1})	Titreşim Hareketleri
1		37	36	τ(CCCO)
2		108	105	τ(OCCH)
3		116	113	γ_{halka} +δ(CCC)
4		152	147	γ(CC)+ γ_{halka}
5		231	224	γ(CC)+ γ_{halka} + δ(CCC)
6		254	246	γ(CN)+ δ(CCC)
7		358	347	ν(CC)+ δ(CNO) + δ_{halka}
8		401	389	δ(CCO)+δ(CNO)
9		412	400	γ_{halka}
10		453	439	γ_{halka}
11	477	471	457	γ_{halka} + γ(OH)
12	538	572	555	δ_{halka} +δ(CCC) +δ(NCH)
13	622	632	613	ν_{halka} +δ(CCH)
14	667	664	644	δ_{halka} +δ(CCH)+ δ(CCO) +δ(CNO)
15		696	675	γ_{halka} +γ(CC)
16	686	709	688	γ(CH)
17	697	772	749	γ(CH)+ν(CC)+ δ_{halka} +δ(CCH)
18	789	808	784	γ(CH) +γ(CC)
19		860	834	γ(CH)
20		953	924	γ(CH)
21	867	973	944	γ(CH)
22	919	996	966	γ(CH)+ ν(NO)
23	986	998	968	γ(CH)+ ν(NO)
24		1011	981	γ(CH)
25		1017	986	δ_{halka} + ν_{halka}
26	1015	1046	1015	δ_{halka} + ν_{halka} +δ(CCH)
27	1028	1093	1060	δ_{halka} + ν_{halka} +δ(CCH) + ν(CC)
28	1096	1110	1077	δ(CCH) + ν_{halka}
29		1184	1148	δ(CCH)

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülmüş frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

(Tablo 7.2 nin devamı)

i	$\bar{\upsilon}_i^a\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^b\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^c\ (cm^{-1})$	Titreşim Hareketleri
30	1156	1205	1169	δ(CCH)
31	1239	1275	1237	δ(NCH) +δ(NOH)
32	1297	1297	1258	δ(CCH) +ν(CC) + δ_{halka} + ν_{halka}
33		1335	1295	δ(CCH) + ν_{halka}
34		1355	1314	δ(CCH) + ν_{halka}
35	1334	1422	1379	δ(NCH) +δ(NOH)
36	1463	1477	1433	δ(CCH) + ν_{halka}
37	1497	1521	1475	δ(CCH) + ν_{halka}
38	1577	1616	1568	δ(CCH) + ν_{halka}
39	1593	1637	1588	δ(CCH) + ν_{halka}
40	1677	1682	1632	ν(CN)+ δ(NOH)+ν(CC) + δ(CCH)
41	1757	1708	1657	ν(CO) + ν_{halka} +δ(CCH)
42	2973	3123	3029	ν(CH)
43		3165	3070	ν(CH)
44		3177	3082	ν(CH)
45		3188	3092	ν(CH)
46		3201	3105	ν(CH)
47		3223	3126	ν(CH)
48	3719	3815	3701	ν(OH)

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülmüş frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

Tablo 7.3 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d) metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{izo}	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP / 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{izo}
1		37	36		37,19		29	28		42,74
2		108	105				108	104		
3		116	113				128	123		
4		152	147				152	146		
5		231	224				232	223		
6		254	246				252	242		
7		358	347				359	345		
8		401	389				409	393		
9		412	400				415	399		
10		453	439				453	436		
11	477	471	457	-20		477	474	456	-21	
12	538	572	555	17		538	572	550	12	
13	622	632	613	-9		622	633	609	-13	
14	667	664	644	-23		667	666	640	-27	
15		696	675				694	667		
16	686	709	688	2		686	712	685	-1	
17	697	772	749	52		697	776	746	49	
18	789	808	784	-5		789	808	777	-12	
19		860	834				866	833		
20		953	924				955	918		
21	867	973	944	77		867	976	938	71	
22	919	996	966	47		919	986	948	29	
23	986	998	968	-18			1009	970		
24		1011	981				1020	981		
25		1017	986			986	1024	984	-2	
26	1015	1046	1015	0		1015	1055	1014	-1	
27	1028	1093	1060	32		1028	1100	1058	30	
28	1096	1110	1077	-19		1096	1118	1075	-21	

(Tablo 7.3 ün devamı)

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)
29		1184	1148			1195	1149	
30	1156	1205	1169	13	1156	1216	1169	13
31	1239	1275	1237	-2	1239	1295	1245	6
32	1297	1297	1258	-39	1297	1314	1263	-34
33		1335	1295			1351	1299	
34		1355	1314			1369	1316	
35	1334	1422	1379	45	1334	1449	1393	59
36	1463	1477	1433	-30	1463	1495	1437	-26
37	1497	1521	1475	-22	1497	1539	1480	-17
38	1577	1616	1568	-9	1577	1635	1572	-5
39	1593	1637	1588	-5	1593	1658	1594	1
40	1677	1682	1632	-45	1677	1701	1635	-42
41	1757	1708	1657	-100	1757	1732	1665	-92
42	2973	3123	3029	56	2973	3156	3034	61
43		3165	3070			3186	3063	
44		3177	3082			3197	3074	
45		3188	3092			3209	3085	
46		3201	3105			3229		
47		3223	3126			3253	3127	
48	3719	3815	3701	-18	3719	3742	3598	-121

Tablo 7.4 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	HF / 6-31G(d)	0,8953 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\bar{\upsilon}_{düzen} - \bar{\upsilon}_{deney}$)	r_{izo}
1		44	39		44,18
2		113	101		
3		124	111		
4		170	152		
5		250	224		
6		283	253		
7		386	346		
8		434	389		
9	477	443	397	-80	
10		455	407		
11		507	454		
12	538	617	552	14	
13	622	677	606	-16	
14	667	715	640	-27	
15		754	675		
16	686	783	701	15	
17	697	832	745	48	
18	789	888	795	6	
19		961	860		
20		1068	956		
21	867	1089	975	108	
22		1092	978		
23	919	1113	996	77	
24	1015	1125	1007	-8	
25		1135	1016		
26	986	1172	1049	63	
27	1028	1185	1061	33	
28	1096	1192	1067	-29	
29		1231	1102		
30	1156	1305	1168	12	
31		1347	1206		
32	1239	1414	1266	27	
33	1297	1426	1277	-20	
34		1476	1321		
35	1334	1585	1419	85	
36	1463	1613	1444	-19	
37	1497	1669	1494	-3	
38	1577	1781	1595	18	
39	1593	1807	1618	25	
40	1677	1931	1729	52	
41	1757	1974	1767	10	
42		3361	3009		

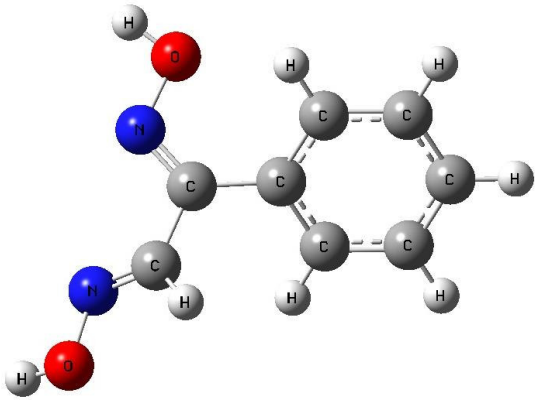
(Tablo 7.4 ün devamı)

	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	HF / 6-31G(d)	0,8953 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{v}_{düzen} - \overline{v}_{deney}$)
43	2973	3363	3011	38
44		3375	3022	
45		3387	3032	
46		3411	3054	
47		3429	3070	
48	3719	4118	3687	-32

İzonitrosoasetofenon molekülünde 986 cm^{-1}'de görülen N-O gerilme titreşimi düzenlenmiş frekanslarda 968, 984, 1049 cm^{-1} de; 1239 cm^{-1}'deki NOH makaslama titreşimi 1237, 1245, 1266 cm^{-1}'de; 1297'deki C-C gerilme titreşimi 1258, 1263 ve 1277 cm^{-1}'de; 1677'de gözlenen C=N gerilme titreşimi 1632, 1635, 1729 cm^{-1}'de; 1757'deki C=O gerilme titreşimi 1657, 1665 ve 1767 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Benzen halkası 1400-1600 cm^{-1}'de IR piki verir. Bizim spektrumumuzda ise benzen halkasının titreşimleri 1463-1593 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen hesaplanmış frekanslar 1433-1588, 1437-1594, 1444-1618 cm^{-1} aralıklarındadır. 2973 cm^{-1}'deki alifatik C-H gerilme titreşimi 3029, 3034, 3011 cm^{-1}'deki hesaplanmış frekanslara karşılık gelmiştir. Deneysel spektrumda 3267 cm^{-1}'de gözlenen pik molekül içi H bağından kaynaklanan O-H pikidir ama molekülün kendi titreşim hareketine karşılık gelmediğinden bu pik hesaplanmış bir frekansla eşleştirilmemiştir. Son olarak 3719 cm^{-1}'daki O-H titreşimi 3701, 3598, 3687 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Spektrumda 1757 cm^{-1} ile 2973 cm^{-1} aralığında ise kullanılan aletin gürültüsü gözlenmiştir. Bu aralıkta moleküle ait bir pik yoktur.

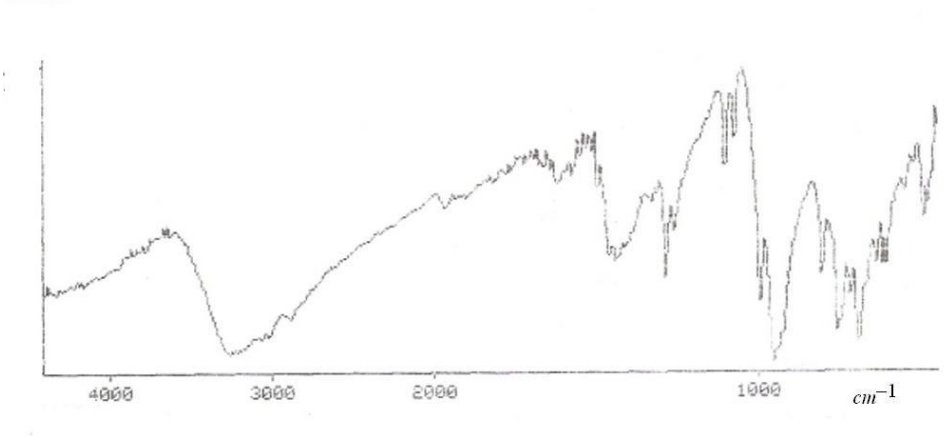
7.2 Fenilglioksim molekülü

Fenilglioksim molekülünün DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekansları ve molekülün bu frekanslardaki titreşim hareketleri Tablo 7.5'de verilmiştir. Molekülün deneysel olarak ölçülen frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen hesaplanmış frekanslar Tablo 7.6 ve Tablo 7.7'de verilmiştir. Fenilglioksim molekülün geometrik yapısı Şekil 7.3'de gösterilmiştir.



Şekil 7.3 Fenilglioksim molekülünün geometrik yapısı

Fenilglioksim molekülünün deneysel IR spektrumu Şekil 7.4'de verilmiştir.



Şekil 7.4 Fenilglioksim molekülünün IR spektrumu

Tablo 7.5 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri

i	$\bar{\upsilon}_i^a$ (cm^{-1})	$\bar{\upsilon}_i^b$ (cm^{-1}	$\bar{\upsilon}_i^c$ (cm^{-1})	Titreşim Hareketleri
1		38	37	τ(CCCN)
2		82	80	τ(NCCN)
3		99	96	γ_{halka} +δ(CCC)
4		163	158	γ(NO) + γ_{halka} +γ(CC)
5		180	175	γ(CC)+ γ(CH) +δ(CCN)
6		222	215	γ(CC) +γ(NO) +τ(NCCN) + γ_{halka}
7		292	283	γ_{halka} +δ(CCC) +δ(CNO)
8		330	320	δ(CCC) +γ(CC) +τ(NCCN) + δ_{halka}
9		368	357	χ_w (NOH)+ γ(CN) +γ(CC)
10		411	399	γ_{halka}
11		427	414	γ_{halka} +γ(OH)+ δ(CNO)
12		441	428	γ(OH) +δ(CCH)
13	477	462	448	γ(OH)+ γ_{halka}
14	492	482	468	γ_{halka} +γ(OH)
15	548	558	541	γ_{halka} +δ(CCC) +δ(CNO)
16	610	631	612	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$
17	640	659	639	γ_{halka} +γ(CC) +γ(CN)+ γ(OH)
18	670	707	686	γ(CH) + γ(CC)
19	713	725	703	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$ +ν(CC) +δ(CNO)
20	760	786	762	γ(CH) γ(CC)
21	806	814	790	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$ +δ(CCH) +δ(CNO) +δ(CCN)
22		857	831	γ(CH)
23		939	911	γ(CH)
24	941	955	926	γ(CH)
25	953	977	948	ν(NO)+ γ(CH)
26		990	960	γ(CH)
27		1006	976	γ(CH)
28	997	1013	983	ν_{halka} +ν(NO)+ γ(CH)
29		1017	986	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$ + ν(NO)
30		1050	1019	ν_{halka} +δ(CCH)

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülen frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

(Tablo 7.5 in devamı)

i	$\bar{\upsilon}_i^a\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^b\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^c\ (cm^{-1})$	Titreşim Hareketleri
31	1076	1100	1067	ν_{halka} +δ(CCH)
32		1114	1081	ν_{halka} +δ(CCH)+ δ(NOH)
33	1105	1185	1149	δ(CCH)
34		1209	1173	δ(CCH)
35		1264	1226	δ(CCH) + δ_{halka} + ν_{halka} +ν(CC)
36	1262	1289	1250	δ(NOH) +δ(NCH) + δ(CCH)
37	1289	1327	1287	δ(CCH) + ν_{halka} +δ(NOH)
38		1358	1317	δ(CCH) + ν_{halka} +δ(NOH)
39		1380	1338	δ(NOH) + δ(CCH)
40		1439	1396	ν(CC)+ δ(CCH) +δ(NOH) +δ(NCH)
41	1441	1479	1435	δ(CCH) + ν_{halka} +δ(NOH) +ν(CC)
42	1462	1525	1479	δ(CCH) + ν_{halka}
43	1499	1617	1568	δ(CCH) + ν_{halka}
44	1578	1640	1591	δ(CCH) + ν_{halka} +ν(CC)
45	1620	1644	1595	ν(CN)+ ν(CC)+ δ(CCH) + ν_{halka}
46		1704	1653	ν(CN)
47	2884	3105	3012	ν(CH)
48	3013	3164	3069	ν(CH)
49		3172	3077	ν(CH)
50	3060	3181	3086	ν(CH)
51		3191	3095	ν(CH)
52	3262	3218	3121	ν(CH)
53		3826	3711	ν(OH)
54	3708	3828	3713	ν(CH)

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülen frekanslar
* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar
* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

Tablo 7.6 Fenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d) metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{fenil}	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{fenil}
1		38	37		43,87		43	41		48,8
2		82	80				87	84		
3		99	96				101	97		
4		163	158				160	154		
5		180	175				186	179		
6		222	215				224	215		
7		292	283				296	285		
8		330	320				331	318		
9		368	357				359	345		
10		411	399				415	399		
11		427	414				427	411		
12		441	428				452	435		
13	477	462	448	-29		477	461	443	-34	
14	492	482	468	-24		492	483	464	-28	
15	548	558	541	-7		548	557	535	-13	
16	610	631	612	2		610	632	608	-2	
17	640	659	639	-1		640	659	634	-6	
18	670	707	686	16		670	711	684	14	
19	713	725	703	-10		713	725	697	-16	
20	760	786	762	2		760	789	759	-1	
21	806	814	790	-16		806	821	789	-17	
22		857	831				863	830		
23		939	911				941	905		
24	941	955	926	-15		941	961	924	-17	
25	953	977	948	-5			977	939		
26		990	960			953	997	959	6	
27		1006	976				1003	964		
28	997	1013	983	-14			1018	979		

(Tablo 7.6 nın devamı)

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)
29		1017	986		997	1035	995	-2
30		1050	1019			1059	1018	
31	1076	1100	1067	-9	1076	1109	1066	-10
32		1114	1081			1125	1082	
33	1105	1185	1149	44	1105	1195	1149	44
34		1209	1173			1220	1173	
35		1264	1226			1277	1228	
36	1262	1289	1250	-12	1262	1311	1260	-2
37	1289	1327	1287	-2	1289	1347	1295	6
38		1358	1317			1371	1318	
39		1380	1338			1408	1354	
40		1439	1396			1466	1409	
41	1441	1479	1435	-6	1441	1498	1440	-1
42	1462	1525	1479	17	1462	1544	1484	22
43	1499	1617	1568	69	1499	1636	1573	74
44	1578	1640	1591	13		1654	1590	
45	1620	1644	1595	25	1578	1662	1598	20
46		1704	1653		1620	1716	1650	30
47	2884	3105	3012	128	2884	3137	3016	132
48	3013	3164	3069	56	3013	3184	3061	48
49		3172	3077			3192	3069	
50	3060	3181	3086	26	3060	3201	3077	17
51		3191	3095			3211	3087	
52	3262	3218	3121	-141	3262	3248	3123	-139
53		3826	3711			3749	3604	
54	3708	3828	3713	5	3708	3753	3608	-100

Tablo 7.7 Fenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	HF / 6-31G(d)	0,8953 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{v}_{düzen} - \overline{v}_{deney}$)	r_{fenil}
1		44	39		52,13
2		76	68		
3		109	98		
4		182	163		
5		189	169		
6		242	217		
7		311	278		
8		354	317		
9		401	359		
10		415	372		
11		446	399		
12		453	406		
13	477	473	423	-54	
14	492	518	464	-28	
15	548	606	543	-5	
16	610	676	605	-5	
17	640	721	646	6	
18	670	776	695	25	
19	713	784	702	-11	
20	760	867	776	16	
21	806	903	808	2	
22		961	860		
23		1056	945		
24	941	1082	969	28	
25		1091	977		
26		1108	992		
27		1124	1006		
28		1130	1012		
29	953	1144	1024	71	
30	997	1174	1051	54	
31	1076	1186	1062	-14	
32		1211	1084		
33		1227	1099		
34	1105	1307	1170	65	
35		1334	1194		
36		1389	1244		
37	1262	1441	1290	28	
38		1480	1325		
39	1289	1545	1383	94	
40		1598	1431		
41	1441	1618	1449	8	
42	1462	1672	1497	35	
43	1499	1781	1595	96	

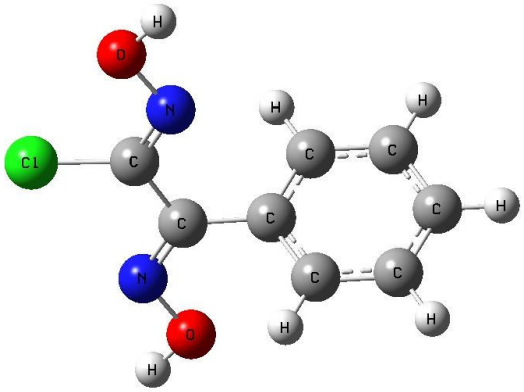
(Tablo 7.7 nin devamı)

	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	HF / 6-31G(d)	0,8953 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)
44	1578	1811	1621	43
45		1926	1724	
46	1620	1953	1749	129
47	2884	3339	2989	105
48	3013	3358	3006	-7
49		3368	3015	
50	3060	3378	3024	-36
51		3390	3035	
52	3262	3416	3058	
53		4124	3692	
54	3708	4126	3694	-14

Fenilglioksim molekülünde 997 cm^{-1}'deki N-O gerilme titreşimi düzenlenmiş frekanslarda 983, 995, 1051 cm^{-1}, 1262 cm^{-1}'deki NOH makaslama titreşimi 1250, 1260, 1290 cm^{-1}'de; 1441-1578 cm^{-1} benzen halkasının titreşimi 1435-1591, 1440-1598, 1449-1621 cm^{-1}'de; 1620 cm^{-1}'deki C=N titreşimi 1595, 1650, 1749 cm^{-1}'de; 2884 cm^{-1}'deki alifatik C-H titreşimi 3012, 3016, 2989 cm^{-1}'de; 3708 cm^{-1}'deki O-H titreşimi ise 3713, 3608, 3694 cm^{-1}'deki frekanslara eşlenmiştir. Ayrıca 3262 cm^{-1}'deki molekül içi H bağından kaynaklanan pik eşleştirilmemiştir. Spektrumda 1620 cm^{-1} ile 2884 cm^{-1} aralığında ise kullanılan aletin gürültüsü gözlenmiştir. Bu aralıkta moleküle ait bir pik yoktur.

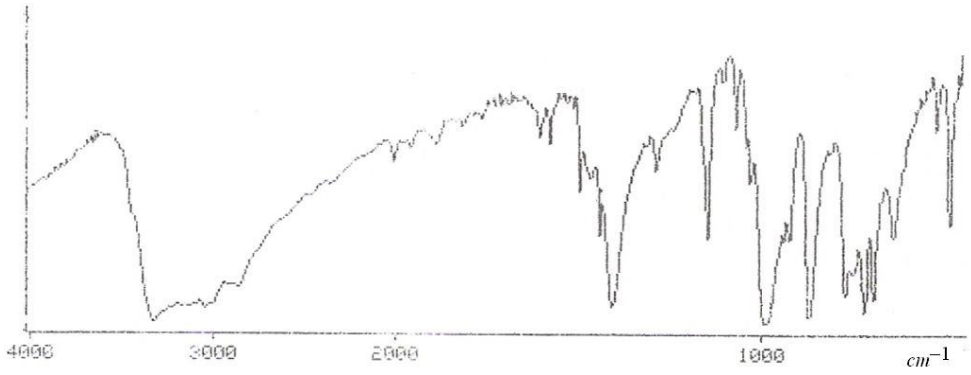
7.3 Klorofenilglioksim molekülü

Klorofenilglioksim molekülünün DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekansları ve molekülün bu frekanslardaki titreşim hareketleri Tablo 7.8'de verilmiştir. Molekülün deneysel olarak ölçülen frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen hesaplanmış frekanslar Tablo 7.9 ve Tablo 7.10'da verilmiştir. Klorofenilglioksim molekülün geometrik yapısı Şekil 7.5'de verilmiştir.



Şekil 7.5 Klorofenil molekülünün geometrik yapısı

Klorofenilglioksim molekülünün deneysel IR spektrumu Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6 Klorofenilglioksim IR spektrumu

Tablo 7.8 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen ve DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri

i	$\bar{\upsilon}_i^a$ (cm^{-1})	$\bar{\upsilon}_i^b$ (cm^{-1})	$\bar{\upsilon}_i^c$ (cm^{-1})	Titreşim Hareketleri
1		29	28	τ(CCCN)
2		38	37	τ(CCCN)
3		79	77	δ(CCC)
4		133	129	δ(CCC) +γ(CN) +γ(NO)
5		174	169	δ(CCC) +γ(CC)
6		231	224	γ_{halka} +γ(CC) +γ(NO)
7		237	230	δ(CNO)+ δ(CCCl) +δ(CCC)
8		265	257	γ_{halka} +δ(CNO) +δ(CCN)
9		288	279	γ_{halka} +δ(CNO) +δ(CCC)
10		335	325	γ(NO)
11		409	397	γ_{halka}
12		435	422	ν(CC) +δ(CNO)
13	456	439	426	γ(OH)
14		465	451	γ(OH)
15	485	486	471	γ_{halka} +γ(OH)
16	521	548	532	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$ +δ(CCH) +ν(CCl) + γ_{halka} +δ(CCC)
17	558	573	556	γ(CN) + γ_{halka} +γ(CO)+ γ_{halka}
18		631	612	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$ +δ(CCH) +γ(CC)
19	638	649	630	ν(CCl) +δ(CNO)+ δ_{halka} +δ(CCH)
20		696	675	γ(CC) + γ_{halka}
21	694	708	687	γ(CH)
22	717	727	705	γ(CH) +ν(CC)+ δ(CNO)
23	770	783	760	γ(CH)
24		854	828	γ(CH)
25	870	866	840	γ(CH) + δ_{halka}
26	923	936	908	γ(CH)
27	940	984	954	γ(CH)
28	989	999	969	γ(CH) + ν(NO) + δ(CCN)
29		1005	975	γ(CH)
30		1018	987	δ_{halka}

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülen frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

(Tablo 7.8 in devamı)

i	$\bar{\upsilon}_i^a\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^b\ (cm^{-1})$	$\bar{\upsilon}_i^c\ (cm^{-1})$	Titreşim Hareketleri
31	1030	1041	1010	δ_{halka} +δ(CCH) +ν_{halka} +ν(NO) +δ(CCN)
32		1053	1021	δ(CCH) + ν_{halka} +ν(NO)
33	1070	1103	1070	δ(CCH) +ν_{halka}
34	1106	1150	1116	δ_{halka} +δ(CCH) +ν(CC) +ν(CCl) +δ(NOH)
35	1148	1184	1148	δ(CCH)
36	1181	1205	1169	δ(CCH)
37	1281	1300	1261	δ(CCH)+ ν_{halka} +ν(CC)+ ν(CCl) +δ(NOH)
38		1322	1282	δ(CCH) +ν_{halka} +ν(CC)
39		1355	1314	δ(CCH) +ν_{halka}
40		1378	1337	δ(NOH) +δ(CCH) +ν(NO)
41	1409	1411	1369	δ(NOH) +ν(CC) +δ(CCH)
42	1443	1475	1431	δ(CCH) +ν_{halka}
43	1468	1525	1479	δ(CCH) +ν_{halka}
44	1497	1619	1570	δ(CCH) +ν_{halka} +ν(CC)
45	1580	1642	1593	δ(CCH) +ν_{halka}
46	1608	1655	1605	ν(CN) +δ(NOH)+ ν(CCl) +ν(CC)
47		1169	1619	ν(CN)+δ(NOH)
48		3164	3069	ν(CH)
49		3173	3078	ν(CH)
50		3182	3087	ν(CH)
51		3190	3094	ν(CH)
52		3195	3099	ν(CH)
53		3812	3698	ν(OH)
54	3729	3818	3703	ν(CH)

* $\bar{\upsilon}_i^a$ deneysel olarak ölçülen frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^b$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar

* $\bar{\upsilon}_i^c$ DFT B3LYP 6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar

Tablo 7.9 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT B3LYP/ 6-31G(d) metot ve baz setleriyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{kloro}	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{kloro}
1		29	28		22,26		30	29		35,95
2		38	37				47	45		
3		79	77				82	79		
4		133	129				119	114		
5		174	169				174	167		
6		231	224				212	204		
7		237	230				228	219		
8		265	257				283	272		
9		288	279				327	314		
10		335	325				355	341		
11		409	397				394	379		
12		435	422				414	398		
13	456	439	426	-30		456	431	414	-42	
14		465	451				465	447		
15	485	486	471	-14		485	482	463	-22	
16	521	548	532	11		521	524	504	-17	
17	558	573	556	-2		558	598	575	17	
18		631	612				632	608		
19	638	649	630	-8		638	641	616	-22	
20		696	675				681	655		
21	694	708	687	-7		694	709	682	-12	
22	717	727	705	-12		717	734	706	-11	
23	770	783	760	-10		770	793	762	-8	
24		854	828				862	829		
25	870	866	840	-30		870	864	831	-39	
26	923	936	908	-15		923	943	907	-16	
27	940	984	954	14		940	977	939	-1	
28	989	999	969	-20			1001	962		
29		1005	975			989	1011	972	-17	

(Tablo 7.9 un devamı)

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP/ 6-311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	DFT B3LYP / 6-31G(d)	0,9614 ile düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)
30		1018	987			1020	981	
31	1030	1041	1010	-20	1030	1031	991	-39
32		1053	1021			1061	1020	
33	1070	1103	1070	0	1070	1116	1073	3
34	1106	1150	1116	10	1106	1148	1104	-2
35	1148	1184	1148	0	1148	1196	1150	2
36	1181	1205	1169	-12	1181	1222	1175	-6
37	1281	1300	1261	-20	1281	1290	1240	-41
38		1322	1282			1349	1297	
39		1355	1314			1373	1320	
40		1378	1337			1404	1350	
41	1409	1411	1369	-40	1409	1438	1382	-27
42	1443	1475	1431	-12	1443	1497	1439	-4
43	1468	1525	1479	11	1468	1544	1484	16
44	1497	1619	1570	73	1497	1637	1574	77
45	1580	1642	1593	13	1580	1661	1597	17
46	1608	1655	1605	-3	1608	1673	1608	0
47		1669	1619			1704	1638	
48		3164	3069			3186	3063	
49		3173	3078			3195	3072	
50		3182	3087			3204	3080	
51		3190	3094			3213	3089	
52		3195	3099			3249	3124	
53		3812	3698			3740	3596	
54	3729	3818	3703	-26	3729	3747	3602	-127

Tablo 7.10 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	HF / 6-31G(d)	0,8953 düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)	r_{kloro}
1		25	22		42,34
2		37	33		
3		87	78		
4		146	131		
5		189	169		
6		257	230		
7		262	235		
8		288	258		
9		314	281		
10		380	340		
11		435	389		
12		449	402		
13	456	455	407	-49	
14		470	421		
15	485	528	473	-12	
16	521	595	533	12	
17	558	628	562	4	
18		677	606		
19	638	716	641	3	
20		761	681		
21	694	777	696	2	
22	717	789	706	-11	
23	770	859	769	-1	
24		956	856		
25	870	960	859	-11	
26	923	1051	941	18	
27		1091	977		
28	940	1100	985	45	
29		1125	1007		
30		1128	1010		
31	989	1164	1042	53	
32	1030	1182	1058	28	
33	1070	1212	1085	15	
34	1148	1217	1090	-58	
35	1106	1261	1129	23	
36	1181	1304	1167	-14	
37		1334	1194		
38	1281	1433	1283	2	
39		1476	1321		
40		1548	1386		
41	1409	1574	1409	0	
42	1443	1612	1443	0	
43	1468	1672	1497	29	

(Tablo 7.10 un devamı)

	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	HF/ 6-31G(d)	0,8953 düzenlenmiş	sapmalar ($\overline{\upsilon}_{düzen} - \overline{\upsilon}_{deney}$)
44	1497	1783	1596	99
45	1580	1812	1622	42
46		1923	1722	
47	1608	1944	1740	132
48		3358	3006	
49		3368	3015	
50		3378	3024	
51		3387	3032	
52		3393	3038	
53		4115	3684	
54	3729	4118	3687	-42

Klorofenilglioksim molekülündeki Cl atomu varlığı nedeniyle 638 cm^{-1}'de C-Cl piki gözlenmiştir. Bu frekans 630, 616, 641 cm^{-1}'de ki teorik frekanslara karşılık gelmiştir. 989 daki NO titreşimi 969, 972, 1042 cm^{-1}'de; 1281 cm^{-1}'deki NOH makaslama titreşimi 1261, 1240, 1283 cm^{-1}'de; 1409-1580 cm^{-1}'deki benzen halkası titreşimi 1369-1593, 1382-1597, 1409-1622 cm^{-1}'de; 1608 cm^{-1}'deki C=N titreşimi 1605, 1608, 1740 cm^{-1}'de; 3729 cm^{-1} deki O-H titreşimi ise 3703, 3602, 3687 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Spektrumda 1608 cm^{-1} ile 3729 cm^{-1} aralığında ise kullanılan aletin gürültüsü gözlenmiştir. Bu aralıkta moleküle ait bir pik yoktur. Ayrıca bu molekülde diğer iki molekülde olduğu gibi alifatik C-H titreşimi yoktur çünkü molekülde halka dışında bağlı C-H bulunmaz

8- SONUÇLAR VE YORUM

Moleküllerin titreşim frekansları teorik olarak hesaplanırken kullanılan metod ve baz seti sonucu değiştirir. Teorik olarak hesaplanan frekanslarda anharmoniklik etkisinin göz önüne alınmaması, baz setinin sonlu oluşu teorik frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan büyük çıkmasına neden olur. Bu nedenle frekanslar düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenir. Moleküllerin deneysel IR spektrumları alınırken kullanılan spektrometrenin çözünürlüğü çok önemlidir. Ayrıca moleküllerdeki safsızlık da spektrumda bazı frekanslarda moleküle ait olmayan piklerin görülmesine neden olur. Spektrumda bazı frekans bölgelerinde pik gibi görünen gürültülere de rastlanmıştır. Deneysel olarak alınan spektrumda izonitrosoasetofenon için 1757-2973 cm^{-1}, fenilglioksim için 1620-2884 cm^{-1} ve klorofenilglioksim için ise 1608–3729 cm^{-1} frekans aralıklarında pik gibi görünen frekansların gürültü olabileceği tahmin edilmiştir. Teorik frekanslara bakıldığında yaklaşık bu aralıklarda frekansa rastlanmaması nedeniyle teorik spektrum yardımıyla gürültüler tam olarak tespit edilebilmiştir.

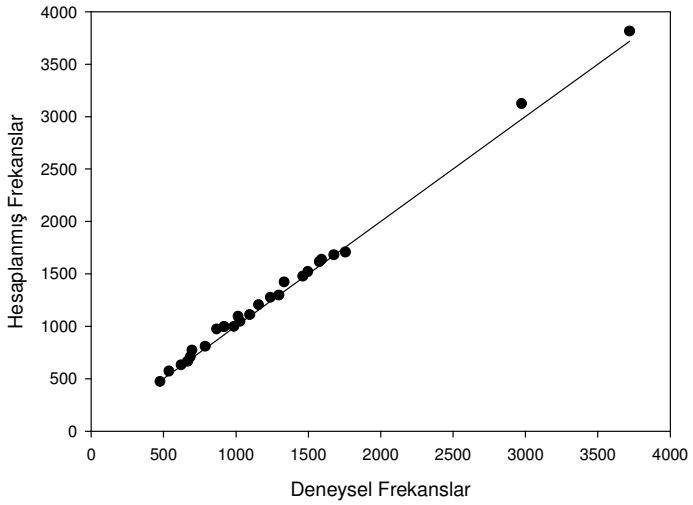
Kullandığımız spektrometrenin 450 cm^{-1}'den düşük enerjili bölgeyi göstermediğinden deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları 0-450 cm^{-1} aralığındaki hesaplanan frekanslarla eşleştirilememiştir. Bazı deneysel olarak ölçülen frekanslar hesaplanan frekanslarla eşleştirilirken metot ve baz seti farkı nedeniyle aynı titreşim hareketlerinin eşleştirilmesinde bir takım zorluklarla karşılaşıldı. Örneğin klorofenilglioksim molekülünde 989 cm^{-1}'de gözlenen NO piki HF /6-31G(d) baz setinde 1042 cm^{-1}'deki titreşim hareketiyle eşleştirildi. Bu titreşim diğer metot ve baz setlerindeki aynı sıradaki titreşim hareketine daha çok benzemesine rağmen moleküldeki zorunlu bir NO piki varlığı nedeniyle ve ilk NO titreşim hareketi bu frekansta gözlendiğinden bu frekans NO titreşim frekansı olarak tayin edildi.

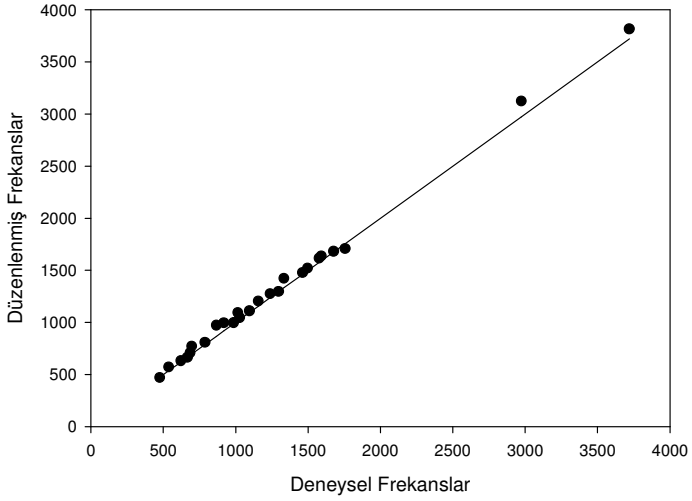
Bazı frekanslardaki titreşim hareketleri baz seti ve teorik metot farklılığı nedeniyle aynı titreşim hareketinin eşi bulunamamış ve yakın titreşim hareketlerine eşlenmiştir. Bu titreşim hareketlerinin enerji dağılımı bilinmediğinden baskın olan

pikin çok net ayırt edilememesi titreşim hareketlerinin tayinini zorlaştırır. Ama bu durumla çok karşılaşılmadığından buradan kaynaklanan hata çok büyük değildir.

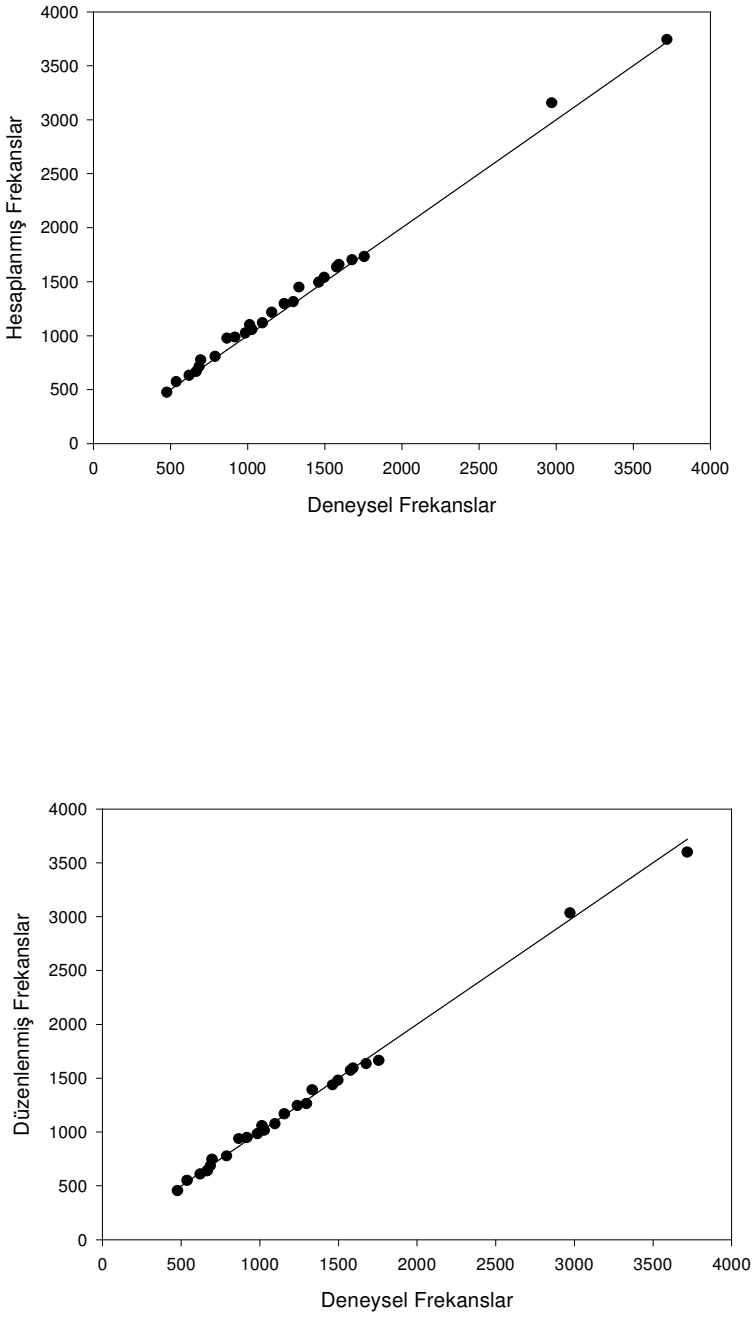
Moleküllerin frekanslarına düzeltme çarpanının getirdiği düzeltmeyi incelemek amacıyla deneysel frekanslarıyla hem ham frekansların hem de düzenlenmiş frekansların garfikleri çizilmiştir (Şekil 8.1-Şekil 8.9). Gerçektende düzenlenmiş frekansların deneysel frekanslarla bariz bir biçimde daha iyi uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Metod ve baz setlerinin performansını incelemek amacıyla düzenlenmiş frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması hesaplanmış ve bu sapmaların karelerinin frekans sayısına oranının karekökü alınarak varyans hesabı yapılmıştır. Çok açık bir şeklide DFT metoduyla kullanılan B3LYP 6-311++G(d,p) baz setinin frekans hesabında en iyi performansı sergilediği görülmüştür. Hatta bu metot ve baz seti kullanılarak hesaplanan frekanslar düzeltme çarpanlarıyla düzenlenmeden bile kullanılabileceği çizilen deneysel frekans ve hesaplanan frekans grafiklerinden görülebilir. Zaten bu metot ve baz seti için kullanılan düzeltme çarpanı 0,970'dir . Bu düzeltme çarpanı ise 1'e çok yakındır. Frekans hesabında DFT metoduyla kullanılan 6-31G(d) baz seti HF metoduyla kullanılan 6-31 G(d) baz setinden daha iyi bir performans sergilemiştir. Bunun nedeni HF metodunun elektron korelasyon etkilerini içermemesidir.

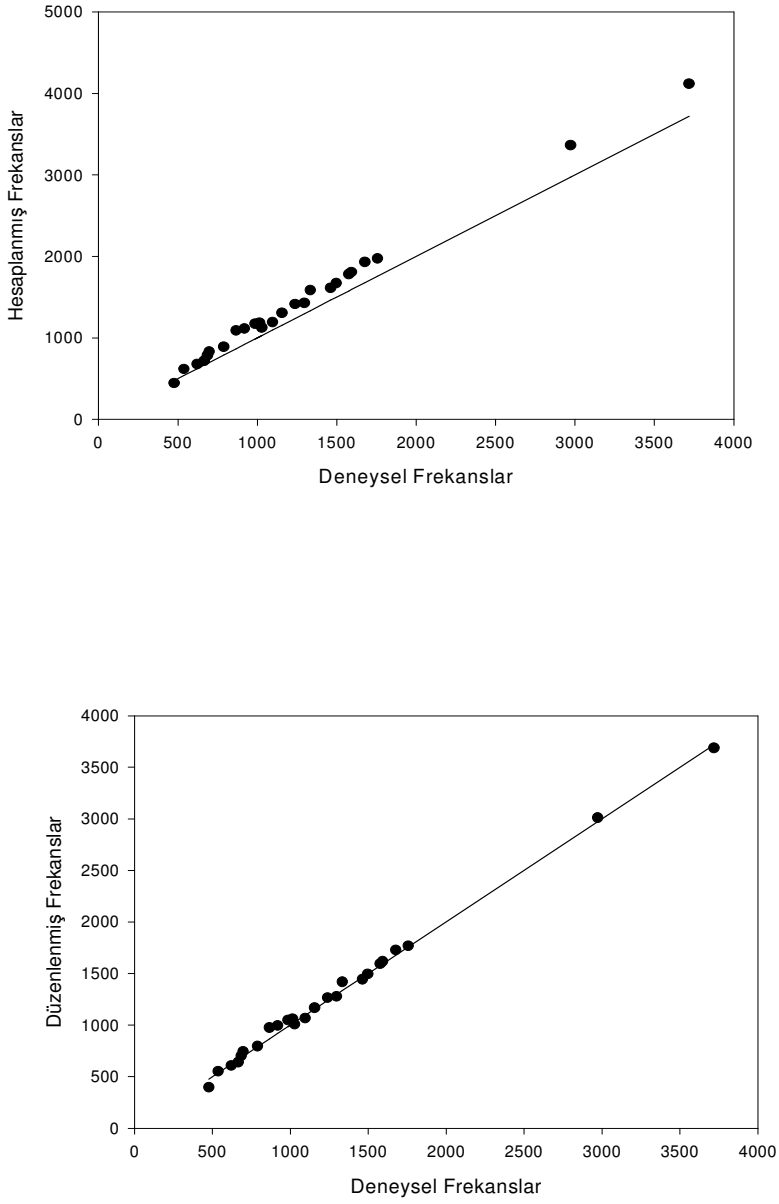




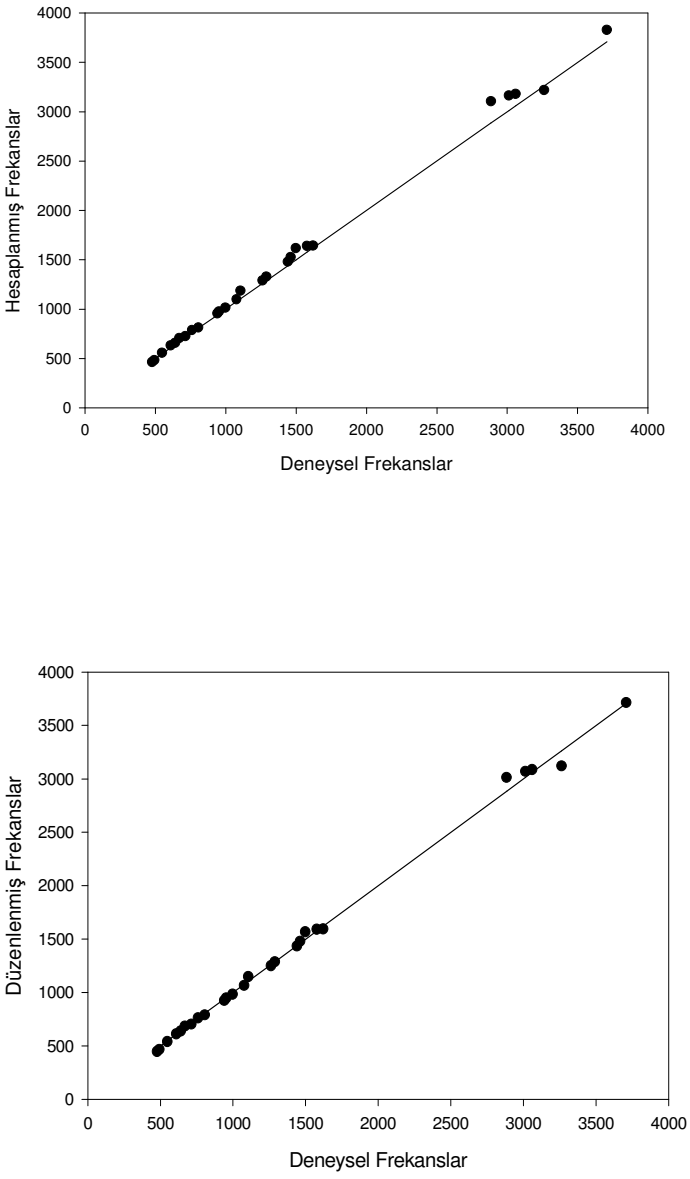
Şekil 8.1 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri



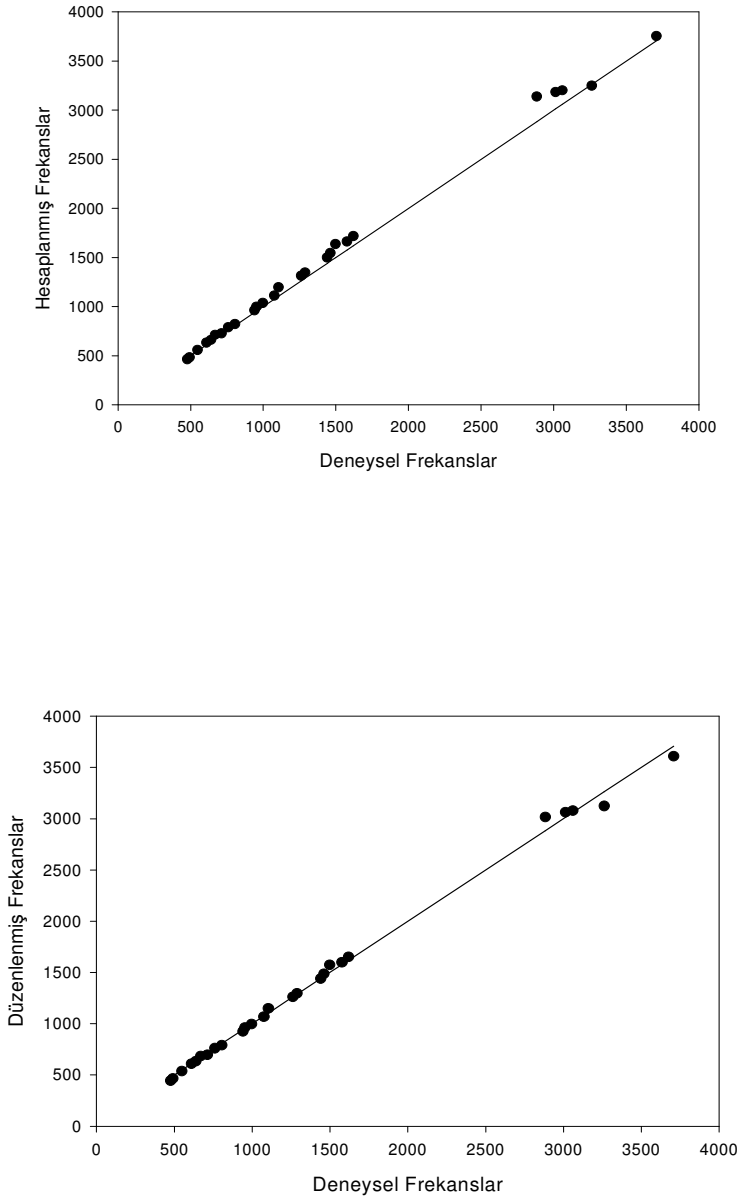
Şekil 8.2 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri



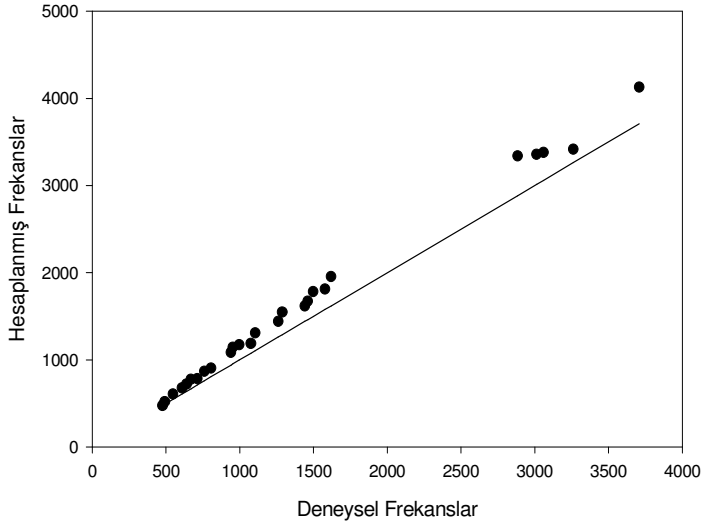
Şekil 8.3 İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF /6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri

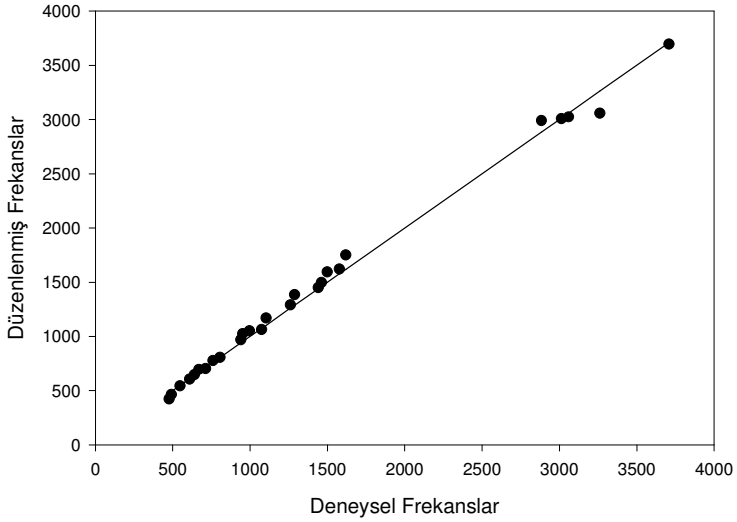


Şekil 8.4 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri

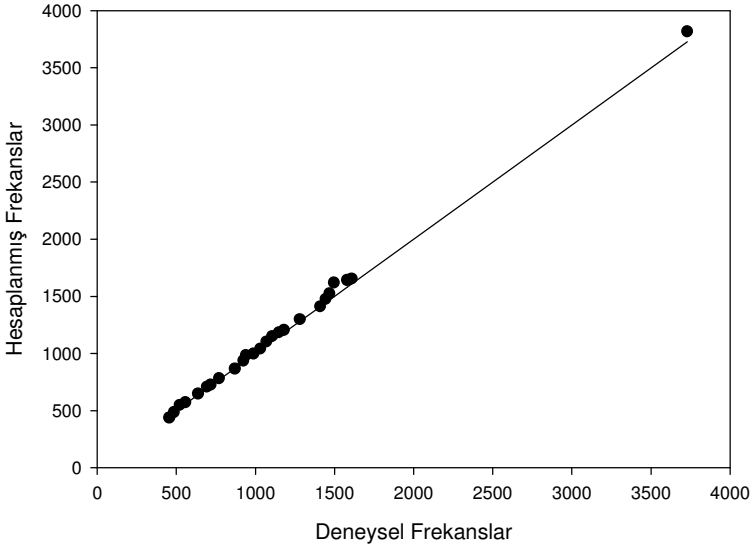


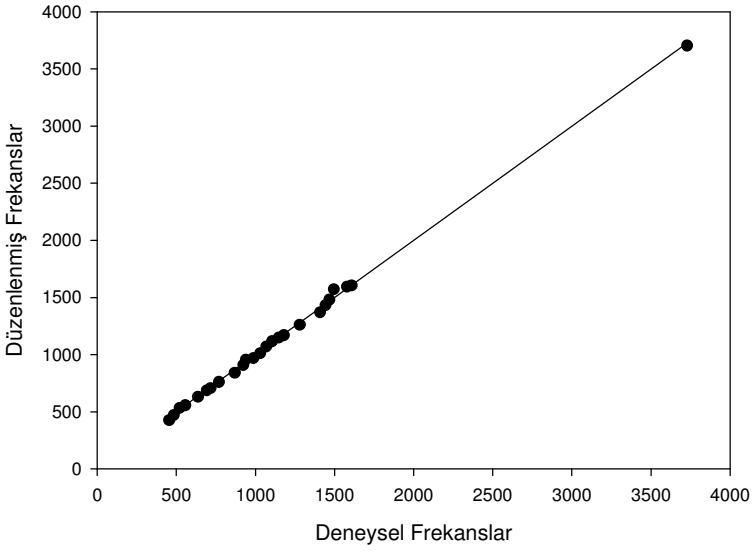
Şekil 8.5 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri



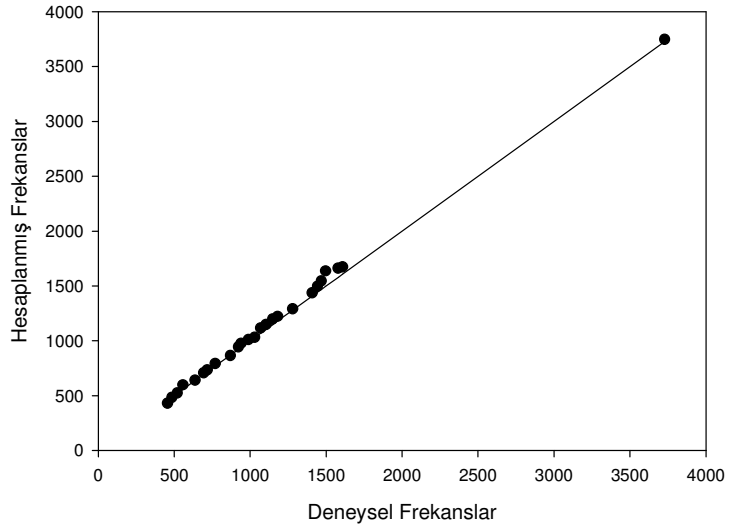


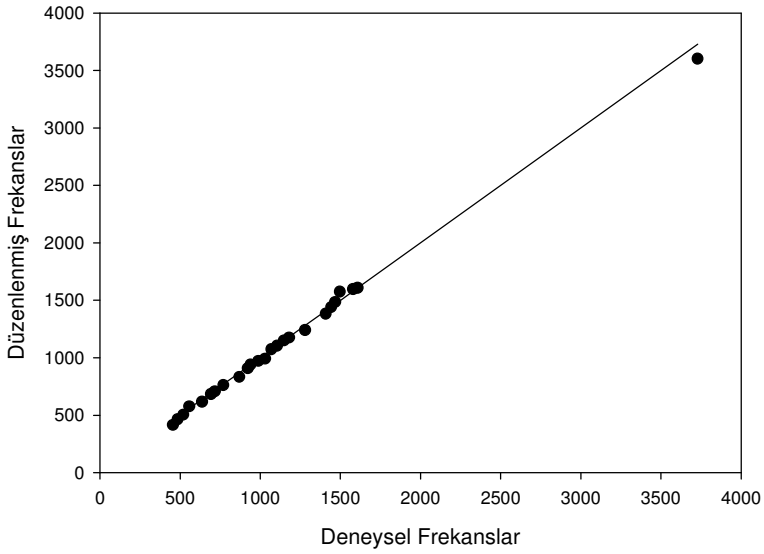
Şekil 8.6 Fenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF /6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri



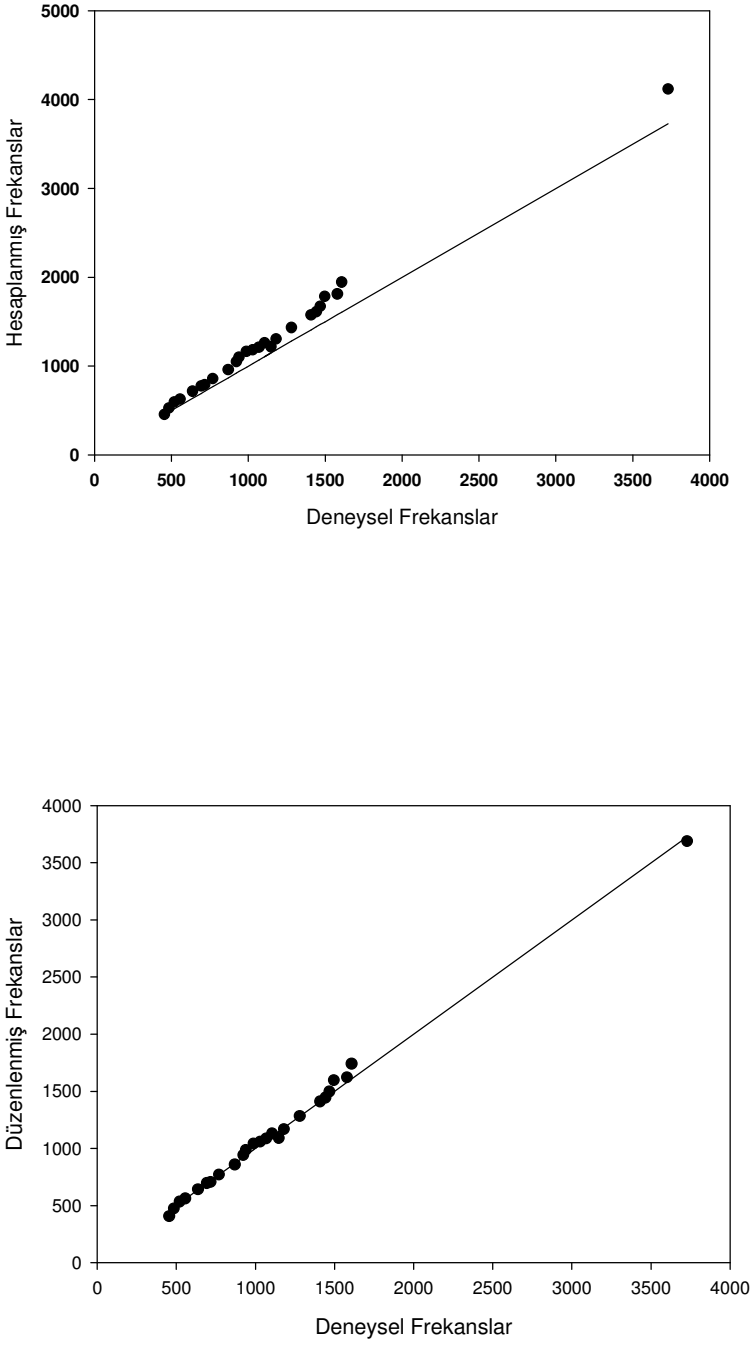


Şekil 8.7 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri





Şekil 8.8 Klorofenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının DFT B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri



Şekil 8.9 Kloroenilglioksim molekülünün deneysel olarak ölçülen frekanslarının HF /6-31G(d) ile hesaplanmış frekanslara karşı çizilen grafikleri

9-KAYNAKLAR

1-E.Akalın, Ayılmaz, S Akyüz, *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 881, 2005

2- O. Bolukbasi and S.Akyuz, *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 961, 2005

3-Y.Dimitrova, J.A.Tsenov, *Journal of Molecular Structure(Theochem*), 683, 65, 2004

4- Y.Dimitrova, *Spectrochimica Acta Part* A, 60, 2163, 2004

5-P.Pulay, G.Fogarasi, X.Zhou, P.W.Taylor, *Vibrational Spectroscopy*, 1, 159, 1990

6-R.Diniz, H.A.De Abreu, W.B.De Almeida, N.G.Fernandes, M.T.C.Sasiviero, *Spectrochimica Acta Part A ,* (Baskıda), 2004

7-G.B.Ferreira, N.M.Cormelato, J.L.Wardell, E.Hollauer, *Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 61, 2663, 2005

8-V.Krishnakumar, G.Keresztury, T.Sundius, RL.Ramasamy*, Journal of Molecular Structure,* 702, 9, 2004

9-G.Pongor, G.Fogarasi, I.Magdo, J.E.Boggs, G.Keresztury, I.S.Ignatyev, *Spectrochimica Acta Part A*, 48, 111, 1992

10-G.Liu, J.Yu, *Journal of Molecular Structure (Teochem),* 717, 15, 2005

11- S. A. Katsyuba, R. Schmutzler, U. Hohm and C. Kunze *Journal of Molecular Structure*, 610, 113, 2002

12-A.P.Scott, L.Radom , *J.Phys.Chem.*100, 16502, 1996

13-J.Baker, A.A. Jarzecki, P.Pulay, *J.Phys.Chem.*A, 102, 1412, 1998

14-G.Rauhut, P.Pulay, *J.Phys.Chem.*, 99, 3093, 1995

15-F.Kalincsak, G.Pongor, *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 99, 2002

16-A .Yilmaz, S.Akyuz**,** *Journal of Molecular Structure,* 744-747, 951, 2005

17- E.Akalin, S. Akyüz, *Journal of Molecular Structure,* 651-653, 571, 2003

18- A. E. Ozel, S. Kecel and S. Akyuz *Vibrational Spectroscopy,* Baskıda (2006)

19- G. B. Ferreira, E. Hollauer, N.M. Comerlato and J. L. Wardell, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 62, 681, 2005

20- M. Bakiler, O. Bolukbasi and A. Yilmaz, *Journal of Molecular Structure,*

(Baskıda) 2006

21- Z. Zhou, H. Gao, L. Guo, Y. Qu and X. Cheng, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 58, 1553, 2002

22- A.Navarro, J.J.LGonzález, A. G. Fernández, I. Laczik and G.Pongor *Chemical Physics,* 313, 279, 2005

23- G. Keresztury, S. Holly, T. Sundius and T. Lóránd *Vibrational Spectroscopy, 29, 53,2002*

24- Z.Zhou, X. Zhou, H. Fu, A.Fu and D.Du, *Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 59, 2593, 2003*

25- T. Andruniow, M. Z. Zgierski and P. M. Kozlowski, *Chemical Physics Letters ,*331, 502, 2000

26- J.D.Graybeal, Molecular Spectroscopy, Singapore, 1988

27- William D. Brewer, Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, 1995

28- Jeanne McHale, Molecular Spectroscopy, New Jersey, 1999

29- G.M. Barrow,Introduction to Molecular Spectroscopy , London,1964

30- N.L.Alpert, W.E.Keiser,H.A.Szymanski , Theory and Practica of Infrared Spectroscopy, England, 1973

31-Michael L. Hair,Infrared Spectroscopy In Surface Chemistry,Newyork,1967

32-Ira L.Levine, QuantumChemistry, New Jersey, 2000

33-W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople, ab-initioMolecular Orbital Theory, Canada, 1986

34-J.B.Foresman, A.E.Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian 03, Pittsburg, 1996

35-Fevzi Köksal, Fenciler için Kuantum Kimyası, Sivas, 1992

36-W.Graham Richards, D.L.Cooper, ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemists, Oxford ,1985