T.C. AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4,4'METİLENDİANİLİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK YAPISI VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Demet KAHRAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2014

T.C. AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4,4'METİLENDİANİLİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK YAPISI VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Demet KAHRAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd.Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

KIRŞEHİR 2014

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan:	Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ
Üye:	Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU
Üye:	Yrd. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2014

Doç Dr. Mahmut YILMAZ Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Demet KAHRAMAN

4,4'METİLENDİANİLİN MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK YAPISI VE TİTREŞİM FREKANSLARININ TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Demet KAHRAMAN

AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Kasım 2014

ÖZET

Bu çalışmada 4,4'Metilendianiline molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumu kaydedildi. Molekülün yapısı ve spektrum analizi DFT hesaplamaları kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalar B3LYP yöntemi ccpVDZ,cc-pVTZ ve cc-pVQZ baz setleri ile yapılmıştır. Deneysel olarak seçilen bantların toplam enerji dağılımı (TED) teorik olarak hesaplanarak karakterize edildi. DFT modeli kullanılarak MDA molekülünün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası(MESP) çizildi. Ayrıca molekülün diğer moleküllerle etkileşimini inceleyen, kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları da yapıldı.

Anahtar kelimeler: 4,4'Methylenedianiline, DFT, TED, HOMO, LUMO ,FT-IR, FT-Raman, MESP

Sayfa Adedi: 84

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

THEORETICAL INVESTIGATIONS ON THE MOLECULAR GEOMETRIC STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRAL ANALYSIS OF 4,4' METHYLENEDIANILINE

(Master's Thesis)

Demet KAHRAMAN

Ahi Evran University Institute of Science OCTOBER 2014

ABSTRACT

The FT-IR and FT-Raman spectra of 4,4' methylenedianiline molecule was recorded and analyzed. The tautomeric, structural and spectroscopic analysis of the molecule was made by using density functional harmonic calculations. For the title molecule, only one tautomeric form was found most stable structure by using B3LYP level with the cc-pVDZ,cc-pVTZ and cc-pVQZ as basis set. Selected experimental bands were assigned and characterized based on the scaled theoretical wave numbers by their total energy distribution (TED). DFT using the MDA molecule electron potential surfaces of the model molecule shapes, sizes, and electrostatic potential values with a three-dimensional map of the surface of the izoelektron molecule density were drawn to the potential (MESP). A molecule to interact with other molecules is an important parameter of for molecules quantum chemistry viewing with the highest occupied molecular orbital (HOMO), molecular orbital (LUMO) of the lowest unoccupied calculations were made.

Key Words: 4,4'Methylenedianiline, DFT, TED, HOMO, LUMO ,FT-IR, FT-Raman, MESP Page Number: 84 Adviser: Yrd. Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç.Dr. Tevfik Raci Sertbakan 'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç.Dr. Tahir Güllüoğlu ve Doç.Dr. Yusuf Erdoğdu hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, **PYO-FEN.4003.12.006** nolu proje ile destekleyen Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

Maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli aileme ve Elif Günden, Aykut Kaygusuz arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Demet KAHRAMAN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	. iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
GİRİŞ	1
1.MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ	3
1.1. Spektroskopi	3
1.1.1. Elektromanyetik Dalga	3
1.2. Molekül Titreşimleri	4
2.MATERYAL VE METOT	9
2.1. İnfrared Spektroskopisi	9
2.1.1. Klasik Kuram	.12
2.1.2. Kuantum Kuramı	14
2.2. Raman Spektroskopisi	16
2.2.1. Klasik Kuram	18
2.2.2. Kuantum Kuramı	23
2.3. Raman Şiddet Tahminleri	26
2.4. Raman Spektroskopisinin Uygulama Alanları	26
2.5. İnfrared ve Raman Aktiflik	27
2.6. Moleküler Simetri ve Grup Kuramı	29
2.7.Simetri İşlemleri	30
2.7.1. Özdeşlik İşlemi	30
2.7.2.Dönme İşlemi	30
2.7.3.Yansıma İşlemi	31
2.7.4.Tersleme Merkezi	31
2.7.5.Dönme-Yansıma İşlemi	31
2.8.Nokta Grupları	32
2.9. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri	35
2.10. Molekül Titreşim Türleri	36

3	RİLÇİSAVAR HESAPLAMALI MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ	40
5.	3.1 Moleküler Mekanik Metotlar	4 0
	3.2 Elektronik Yanı Metotları	42
	3.2.1 Yarı Denevsel Metotlar	43
	3.2.2. Ab Ínitio Metotlari	43
	3.3. Kuantum Mekaniksel Enerii İfadeleri ve Yoğunluk Fonksivon Teorisi	45
	3.3.1. Karma Yoğunluk Fonksivon Teorisi	47
	3.3.2. B3LYP karma voğunluk fonksiyon teorisi	47
	3.4. SQM Metodu	48
4. I	BULGULAR VE TARTISMA	51
	4.1. MDA Molekülü	51
	4.1.1. Konformasyonel Analiz	52
	4.1.2. MDA Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi	55
	4.1.3. MDA Molekülünün Geometrik Parametreleri	66
	4.1.4. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP)	71
	4.1.5. Homo-Lumo Analizi	74
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
	4.1.Poster Sunumu	74
	KAYNAKLAR	77
	ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 1. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştrılması	29
Çizelge 2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri	32
Çizelge 3. Bir molekülünün nokta grubunun bulunması için izlenecek yol	34
Çizelge 4. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler	45
Çizelge 5. MDA molekülünün kimyasal özellikleri	51
Çizelge 6. MDA molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri	55
Çizelge 7. MDA molekülünün titreşim frekansları	56
Çizelge 8. MDA molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri	65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik dalganın şematik görünümü	3
Şekil 1.2. Elektromanyetik spektrum bölgeleri	5
Şekil 1.3. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri	8
Şekil 2.1. Morse potansiyel eğrisi	11
Şekil 2.2 Infrared spektrofotometresinin şematik görünümü	12
Şekil 2.3. Raman spektrofotometrenin basit şematik görünümü	18
Şekil 2.4. Raman saçılma	23
Şekil 2.5. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi	24
Şekil 2.6. Gerilme titreşimi	36
Şekil 2.7. Açı bükülme titreşimi	37
Şekil 2.8. Makaslama titreşimi	37
Şekil 2.9. Sallama titreşimi	38
Şekil 2.10. Dalgalanma titreşimi	38
Şekil 2.11. Kıvırma titreşimi	38
Şekil 2.12. Burulma titreşimi	39
Şekil 2.13. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi	39
Şekil 4.1. MDA molekülünün konformasyonları	54
Şekil 4.2.MDA Molekülünün en kararlı yapısı	54
Şekil 4.3. 4,4' Metilendianilin molekülünün deneysel olarak elde edilen ve sıras	iyla
cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak elde edilen teorik Infra	ared
spektrumu	01

Şekil 4.4. 4,4' Metilendianilin molekülünün deneysel olarak elde edile	en ve sırasıyla
cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak elde edilen	teorik Raman
spektrumu	62
Şekil 4.5.MESP haritası	71
Şekil 4.6.HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği	73
Şekil 5.1.Poster sunumu bildirisi	75
Şekil 5.2. Poster sunumu	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
В	Dönüşüm matrisi
Ε	Molekülün toplam enerjisi
E ^C	Korelasyon enerjisi
EB3LYP	B3LYP Enerjisi
Ĥ	Hamiltoniyen işlemcisi
E ^X	Değiş-tokuş enerjisi
E ^J	Korelasyon enerjisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
ν	Frekans
γ	Gerilme titreșimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
m	Ota şiddetli band
w	Zayıf band
vw	Çok zayıf band
S	Şiddetli band
vs	Çok şiddetli band
ρ	Elektron yoğunluğu
Ψi	Moleküler orbital
$\Phi_{ m i}$	Atomik orbital

Kısaltmalar	Açıklama
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri
	Becke-Lee-Yang karma metodu
HF	Hartree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
MM	Moleküler mekanik metotlar
SCF	Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)
SQM	Scaled quantum mechanic
TED	Total energy distrubution (Toplam enerji
	dağılımı)
MDA	4,4'Methylenedianiline

4,4' Metilendianilin molekülünün diğer isimleri

- 4,4'-methylenedianiline
- 4,4'-Diaminodiphenylmethan [German]
- 4,4'-Diaminodiphenylmethane
- 4,4'-methanediyldianiline

4,4'-Methylendianilin [German] [ACD/IUPAC Name]

4,4'-methylenedianiline [ACD/IUPAC Name]

4,4'-Méthylènedianiline [French] [ACD/IUPAC Name]

benzenamine, 4,4'-methylenebis- [ACD/Index Name]

bis(4-aminophenyl) methane

Di(4-aminophenyl)methane

GİRİŞ

Elektromanyetik dalga madde üzerine düşürüldüğünde, maddenin yapısında bazı değişikler olur. Bu değişiklikler, madde hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılan spektroskopi denilen özel bir teknikle incelenir. Bu tekniklerle elde edilen deneysel sonuçlar, madde tarafından yayımlanan ya da soğurulan elektromanyetik dalganın, frekansının ve şiddetinin ölçümüdür. Bu frekans ve şiddetler yorumlanarak molekül yapısı hakkında bilgi elde edilir.

Molekülü incelemek atomu incelemekten daha karmaşıktır. Bu yüzden molekülü incelemek için çeşitli bilgisayar benzetişim programları geliştirilmiştir. Benzetişim programlarıyla, molekül hakkında elde edilen teorik bilgiler ile deneysel yollarla elde edilen bilgiler karşılaştırılarak molekül hakkında kesin bilgilere ulaşılabilir.

Bu çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda 4,4' Metilendianiline molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışıldı. İkinci kısımda ise, bu molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen titreşim frekansları oluşturuldu. Daha sonra MDA molekülünün deneysel ve teorik olarak titreşim spektrumları karşılaştırılarak tartışıldı.

MDA molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları Spartan14 programı kullanılarak bulundu. Bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian 09 (kuantum kimyasal yazılımı) kullanılarak hesaplandı.

Gaussian 09 paket programı, ab-inito yöntemlerinde iki farklı matematik yaklaşıklık kullanılmıştır. Bunlar Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Kuramı yöntemleridir. Hesaplamalar B3LYP yönteminde ve cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ temel baz setlerinde yapıldı. Temel titreşim modları ise SQM programı kullanılarak belirlendi. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler, deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Daha sonra MDA molekülünün FT-IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 3500-0 cm⁻¹ bölgesinde kaydedildi. Deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları teorik değerlerle karşılaştırıldı. Teorik yapılar araştırmasında molekülün analiz formları B3LYP/cc-pVDZ, cc-pVTZ,cc-pVQZ tarafından optimize edilerek hesaplanmıştır. Ayrıca MDA molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Son olarak ise kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

1.1 Spektroskopi

Elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, temel olarak madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması ya da yayımlanmasını inceler [1]

1.1.1 Elektromanyetik Dalga

Yüklü parçacıkların ivmeli hareket yapması sonucunda, elektromanyetik dalgalar oluşur. Elektromanyetik dalga, birbirine dik olarak elektrik ve manyetik alan bileşenlerinden oluşan harmonik bir dalgadır. Elektromanyetik dalgaların yayılma yönü, elektrik ve manyetik alan bileşenlerine dik olduğu için enine dalgalardır ve ışık hızıyla yayılırlar. Spektroskopik çalışmalarda elektromanyetik dalganın daha çok elektik alan bileşeni kullanılır [1].



Şekil.1.1. Elektromanyetik dalganın şematik görünümü [1]

1.2. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, molekül ile elektromanyetik dalganın karşılıklı etkileşimini inceler [2]. Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir. Bu yöntemler ile molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül simetrisi ile ilgili birçok bilgiler elde edilebilir. Ayrıca infrared ve Raman spektroskopi yöntemleri kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [3].

Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik dalga soğurulduğunda, molekül ile elektromanyetik dalga arasında bir etkileşme ve bu etkileşme sonucunda, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkı;

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}'' - \mathbf{E}' = \mathbf{h} \Delta \mathbf{v} \tag{1.1}$$

 ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı

E": Üst titreşim seviyesinin enerji

E': Alt titreşim seviyesinin enerjisi

 $E'' \rightarrow E'$: Işığın yayınım

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

şeklindedir.

Enerji seviyeleri arasındaki geçişler, soğurulan elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak belli spektrum bölgelerine ayrılır. Bu spektrum bölgeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir [3].



Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri [3]

Radyodalgaları Bölgesi: 3.10⁶-3.10¹⁰ Hz frekans; 10m-1cm dalga boyu bölgesindedir. Elektron veya çekirdeğin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu bu bölgededir ve düzeyler arası ayrılmalar 10⁻⁴-10 joule/mol mertebesindedir. Radyodalgaları Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir.

Mikrodalga Bölgesi: 3.10¹⁰-3.10¹² Hz frekans; 1 cm-100 µm dalga boyu bölgesindedir. Dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu, mikrodalga bölgesinde meydana gelir. Mikrodalga bölgesinde sürekli dipol değişimi varsa mikrodalga aktiftir denir. Molekülün dönme düzeyleri arasındaki ayrılmalar molekül başına yüzlerce jolule mertebesindedir.

İnfrared Bölgesi: 3.10¹²-3.10¹⁴ Hz frekans; 100 µm-1 µm dalga boyu bölgesidir. Titreşim spektroskopisi olarak bilinir. Aslında, gönderilen elektromanyetik dalganın madde tarafından soğrulması olayıdır. Madde enerjiyi soğurduktan sonra atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Bu titreşim hareketi sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve bu dipol değişiminden dolayı bir spektrum elde edilir. Düzeyler arası ayrılmalar 10⁴ joule/mol kadardır. Bu bölgede bir molekülün titreşim frekansları, İnfrared soğurma ve Raman saçılma spektroskopisi yöntemleri ile incelenir.

Görünür-Morötesi Bölgesi: 3.10¹⁴-3.10¹⁶ Hz frekans; 1 µm-10 nm dalga boyu bölgesidir. Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü "elektron spektroskopisi" adını alır. Değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki ayrılmalar, molekül başına birkaç yüz kilo joule mertebesindedir.

X-ışınları Bölgesi: 3.10¹⁶-3.10¹⁸ Hz frekans; 10 nm-100 pm dalga boyu bölgesidir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri bu bölgede olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. Enerji değişimi 10⁷ mertebesindedir. Bu bölgedeki spektroskopi türü "X-ışınları spektroskopisi" adını alır.

 γ -ışınları Bölgesi: 3.10⁸-3.10²⁰ Hz frekans; 100 pm - 1 pm dalga boyu bölgesidir. Çekirdeğin içindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Atom gram başına 10⁹-10¹¹ joule düzeyindeki enerjilere sahiptir [6]. Geçişler sırasında çekirdek çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale döner. Geçişlerin enerjisi oldukça yüksektir. Bu bölgedeki spektroskopi türü ise "Mössbauer spektroskopisi"dir. Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerjisi olmak üzere beş kısımdan oluşur. Bu enerjilerden öteleme enerjisi, sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz. Çekirdekler arası etkileşim enerjisi nükleer hamiltoniyene dâhildir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır ve çekirdeğin etkisinde hareket eden elektronlar ile elektronlar arasındaki etkileşimleri göz önüne alır. Protonun kütlesi, elektronun kütlesinden 1840 kat daha büyüktür; bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketinden çok daha hızlıdır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebilir. Bu durum *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinmektedir. Bu yaklaşım kalan terimler yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını söylemektedir [4]. Bu enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişlerinden ayrı incelenmelidir. Bu durumda bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönü enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönii}$$
(1.2)

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü}$$
(1.3)

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

$$\Delta E_{\text{elek}} \cong \Delta E_{\text{tit}} \times 10^3 \cong \Delta E_{\text{dönü}} \times 10^6$$
(1.4)

şeklinde verilir [4].

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

Gaz fazındaki örneklerin titreşim enerji geçişleri sırasında, dönme enerjisi de değişebildiğinden titreşim bandları ile üst üste binmiş dönme ince yapısı da gözlenebilir. Görünür veya mor ötesi spektroskopisi ile moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 1.3. de verilmiştir.



Şekil 1.3. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri [4]

2.MATERYAL VE METOT 2.1. İnfrared Spektroskopisi

Elektromanyetik dalgalar, moleküllerin temel titreşimlerinde değişmelere neden olur. Bu değişimler IR ve Raman spektroskopileri ile incelenir. IR spektroskopisi titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılır. IR spektroskopisinin temeli ışığın soğurulmasına dayandırılır. Raman spektroskopisinde ise, madde üzerine gönderilen ışığın saçılması incelenir.

Molekül v frekanslı bir ışın soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momenti (veya bileşenlerinden en az biri) bu frekansta titreşecektir. Böyle bir titreşim elektromanyetik spektrumunun infrared bölgesine düşer. İnfrared spektroskopisi dalga boyu 780 nm'den 10⁶ nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğu için yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısımda incelenir [5].

Yakın İnfrared: Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir(780-2500 nm, 12800-4000 cm⁻¹, 3,8.10¹⁴-1,2.10¹⁴ Hz).

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözlendiği bölgedir. Yani infrared spektroskopisi denince akla bu bölge gelir (2500-5.10⁴ nm, 4000-200 cm⁻¹, 1,2.10¹⁴-1,2.10¹² Hz).

Uzak İnfrared: Moleküllerin saf dönü hareketiyle ilgilidir. Ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de bu bölgede incelenebilir. Bu bölge 200-10 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındadır. Kimyasal spektroskopide nadiren kullanılır. Kristal örgü titreşimlerinin de incelendiği bölge burasıdır (5.10⁴-10⁶ nm, 200-10 cm⁻¹, 6.10¹²- 3.10¹¹ Hz).

IR spektroskopisinde en çok kullanılan bölge, orta IR bölgesi olan 4000-400 cm⁻¹ bölgesidir. Spektroskopik incelemelerde bu bölge, 4000-1500 cm⁻¹ bölgesi ve 1500-

400 cm⁻¹ bölgesi olmak üzere iki kısma ayrılır. 1500-400 cm⁻¹ bölgesine, parmak izi bölgesi denir. Elde edilen spektrumların bu bölgesi karmaşık olduğundan, daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir. Raman spektroskopisinde değişen bir kutuplanma yatkınlığının olması gerektiği gibi, IR spektroskopisinde de değişen bir dipol momentin olması gerekir [6].

Moleküller harmonik yaklaşımda incelenirse titreşim enerji düzeyleri;

$$E_t = h\upsilon \left(t + \frac{1}{2}\right) \tag{2.1}$$

biçiminde elde edilmektedir. Burada t titreşim kuantum sayısı, v ise titreşim frekansıdır. Titreşim frekansı

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{2.2}$$

biçiminde elde edilir. Burada k yay sabiti, µ ise indirgenmiş kütledir.

Ancak, gerçek bir molekülün titreşim hareketi, harmonik yaklaşıma tam anlamıyla uymaz. Molekül içindeki bağlar esnek olmasına karşın bütünüyle düzgün olmadıklarından anharmonik yaklaşım kullanılmaktadır. Yani, harmonik yaklaşımla moleküle verilen tüm enerji soğurularak titreşim hareketi ortaya çıkmaktadır. Fakat, her molekülün ayrışma enerjisi vardır. Bu yüzden, belli bir enerjiden sonra molekülün bağları kopacaktır ve molekül atomlarına ayrışacaktır. Bu yüzden, gerçek moleküllerin titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşım kullanılır. Bunun için de, Morse potansiyeli, yani,

$$E_{p} = D_{e} \left[1 - \exp(-a(r_{e} - r)) \right]^{2}$$
(2.3)

temel alınır ve anharmonik yaklaşıma göre sistemin enerjisi;

$$\varepsilon_t = \left(t + \frac{1}{2}\right)\overline{\omega}_e - \left(t + \frac{1}{2}\right)^2 \overline{\omega}_e x_e + \dots$$
(2.4)

olmaktadır. Burada $\overline{\omega}_e$ titreşim frekansı (cm⁻¹), x_e ise küçük ve pozitif (yaklaşık 0,001 mertebesinde) anharmoniklik sabitidir [6,7].



Şekil 2.1. Morse Potansiyel Eğrisi [6,7].

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



Şekil 2.2 Infrared spektrofotometresinin şematik görünümü [8]

İnfrared spektrumunda çok sayıda pik bulunmasında dolayı kalitatif çalışmalarda kaydedicili ve dolayısıyla çift ışınlı cihazlar kullanılır. Çift ışın yollu cihazların kaynak ve dedektör dizaynında, tek ışınlı sistemlerde olduğu kadar yüksek hassasiyete gerek yoktur. İnfrared ışın enerjisinin zayıf, kaynak ve dedektörlerin kararlılığının düşük ve sinyal yükselticisinin büyük olması nedenleriyle ışın sisteminin çift olması önemli bir özelliktir [8].

2.1.1. Klasik Kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, bir sistemin elektrik dipol momentinde bir değişme oluyorsa o sistem radyasyon yayınlayabilir. Değişen bu dipol titreşimlerinin

frekansı ile yayınlanan radyasyonun frekansı birbirine eşittir. Soğurma ise, yayınlamanın tam tersi olarak düşünülebilir. Yani bir sistem yayınlayabildiği frekansa eşdeğerde frekanslı bir ışını soğurabilir [9,10].

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

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

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

şeklinde olacaktır.

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

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

şeklinde yazılabilir.

Klâsik teoriye göre, bir titreşimin aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [11]. Yani dipol moment değişimi için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_{i}}{\partial Q_{k}}\right)_{0} \neq 0 \quad (i = x, y, z)$$
(2.7)

2.1.2. Kuantum Kuramı

Kuantum mekaniğine göre, $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ışınımın soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir. Geçiş dipol momenti,

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

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

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

ifadesi elde edilir. Bu ifadede ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ fonksiyonları ortogonal fonksiyonlar olduklarından (n≠m) bu terim sıfır olur. Taban enerji düzeyinden,

uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı, $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlenebilmesi için, söz konusu titreşim sırasında molekülün elektriksel dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

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

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

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

Bu eşitlikler kullanılarak Eşitlik 2.8 tekrar yazılırsa,

$$\int (\prod k \Psi^{n}_{k}) Q \prod k \Psi^{m}_{k} d\tau = \int \Psi^{n}_{1} \Psi^{m}_{1} dQ_{1} \int \Psi^{n}_{2} \Psi^{m}_{2} dQ_{2} \dots \int \Psi^{n}_{k} \Psi^{m}_{k} dQ_{k} \int \Psi^{n}_{k+1} \Psi^{m}_{k+1} dQ_{k+1}$$
(2.12)

şeklinde olacaktır. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için; a) k modu hariç bütün modların aynı olması, b) k'ıncı mod için n-m=1 olması gerekir.

Sonuç olarak, v_k frekanslı ışının soğurulması olayında sadece k modunun titreşim kuantum sayısı bir birim kadar değişmeli ve diğerlerinin kuantum sayıları değişmemelidir. Yani harmonik yaklaşımla ifade edilmektedir. Sağ taraftaki ilk terimler $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal fonksiyonlar olduğundan sıfırdır. m düzeyinden n düzeyine geçiş olabilmesi için k'lı terimlerin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Bu durum ancak n-m=1 (n=tek, m=çift) olması durumunda mümkündür [2].

2.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi bir maddenin görünür bölge ya da yakın-IR tek renkli (monokromatik) ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla, saçılan ışının belli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir tek renkli ışın demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı ortaya çıkar. Işık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve ilk kez 1871 yılında, Rayleigh tarafından gözlenen bu tür esnek saçılma olayına Rayleigh Saçılması denir [6,12,13]. Daha sonraki yıllarda, saçılan ışığın verdiği spektrumun ara kaynağın spektrumu ile aynı özelliği taşıması zorunluluğunun olmadığı, Smekal tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur. Daha sonra 1928 yılında, Hintli fizikçi C.V. Raman, saçılan ışığın soğurma spektrumunda, Rayleigh çizgilerinin iki yanında buna çok yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bu olayı, moleküllerin iç serbestlik derecelerin varlığıyla açıklamıştır ve Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. Esnek saçılma olayının yanı sıra, saçılan ışığın çok az kısmı esnek olmayan saçılma yapar ve bu olay, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli ışık oluşur. Ancak, Rayleigh saçılması tek bir çizgi verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez [6,12,13].

Raman saçılması sırasında, saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık ya da azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de, moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür spektroskopik yöntem Raman Spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar, Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileşen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından, bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel çözümlenmesine uygulanır [6,12,13].

Bir molekül üzerine v_0 frekanslı bir ışık gönderildiğinde, saçılan ışık v_0 frekansından farklıdır. Gelen ve saçılan ışıklar arasındaki fark, elektromanyetik spektrum bölgesinde infrared bölgeye karşılık gelir. Raman spektroskopisi tekniği bu frekans farklarına bağlıdır. Bu sebeple bu spektroskopi türünde de molekülün titreşim hareketleri incelenir. Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden bu spektroskopi türünde infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu yüzden bu iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedirler. Ancak bu iki metodun aktiflik şartlarında farklılıklar vardır. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen $\vec{\mu}$ dipol momenti ile ilgilidir. Raman spektroskopisinde ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentine bağlı olarak kutuplanma yatkınlığına bağlıdır. Bu dipol momenti dış elektrik alanla doğrudan orantılı olarak değişir. Raman spektroskopisi değişen kutuplanma yatkınlığına bağlı olarak gözlenir.

Raman spektroskopisi bir örneğin, kuvvetli bir görünür monokromatik ışın kaynağı ile ışınlandırılmasıyla elde edilir. İlk çalışmalarda bir civa arkı kullanılmıştır. Son zamanlarda yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır. Işınlandırma süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir görünür bölge spektrofotometre ile çoğunlukla 90⁰ açıda ölçülür. Raman hatlarının şiddetleri çoğu zaman kaynağın %0.01'i kadardır. Bu durum algılama ve ölçmelerde bazı deneysel sorunlarla karşılaşılmasına neden olur [8].

Moleküller üzerlerine düşen elektromanyetik enerjiyi soğururlar. Bu arada bağın gerilmesi sonucu atomlar birbirine yaklaşır veya uzaklaşır. Eğer atom sayısı ikiden fazla ise bağlar arasındaki açı değişir. Moleküldeki bağlar, açılar ve kütleler (atomlar) farklı olduğu için her birinin titreşim enerjisi de farklıdır. Daha doğrusu bir

moleküldeki gerilme ve bükülme titreşim enerjileri molekül üzerine düşen elektromanyetik ışınların uygun frekansta olanları molekül tarafından soğurulur. Raman IR'nın tamamlayıcısı olup IR'de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir [14].



Şekil 2.3 FT-RAMAN spektrofotometresinin şematik görünümü [8]

Raman spektroskopisinde, infrared spektroskopisi tekniği de olduğu gibi klâsik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde açıklanabilir.

2.2.1. Klasik Kuram

Raman spektroskopisi de, IR spektroskopisi gibi bir titreşim spektroskopisidir. Ancak, IR'den farklı olarak Raman spektroskopisinde molekül üzerine gönderilen elektromanyetik ışımanın molekül bağlarından saçılması ilkesi temel alınır. Bu saçılma sürecini, öncelikle klasik fizik kuramı ile açıklamak yararlı

olur. Molekülün, elektromanyetik ışımanın elektrik alan bileşeni ile etkileşmesini göz önüne alarak, elektrik alan bileşenini,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \mathbf{Sin} \left(2\pi \upsilon_0 \mathbf{t} \right) \tag{2.13}$$

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

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \tag{2.14}$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\vec{\mu}$, indüklenen elektriksel dipol momentini, \vec{E} , uygulanan elektrik alan vektörünü ve α , katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 2.14 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_{x} \\ \mu_{y} \\ \mu_{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{bmatrix}$$
(2.15)

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Klâsik görüşe göre gönderilen dalga ile aynı frekansta (v₀) bir elektromanyetik dalga yayar. Bu yayılım Rayleigh saçılmasının klâsik açıklamasıdır. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

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

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

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede v_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momenti;

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

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\mu_{x} = (\alpha_{xx})_{0} E_{x} + (\alpha_{xy})_{0} E_{y} + (\alpha_{xz})_{0} E_{z} + \left\{ \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_{k}} \right)_{0} E_{x} + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_{k}} \right)_{0} E_{y} + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_{k}} \right)_{0} E_{z} \right] Q_{k} \right\}$$

$$(2.18)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının v_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimlerin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0$ basit bir sabittir. Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinattır. Bu durumda, elektrik alan E, v_0 frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinat normal titreşim frekansı olan v_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$Q_k = Q_0 \sin\left(2\pi v_{tit}t\right) \tag{2.19}$$

Eş. 2.17 ve Eş. 2.18 kullanarak $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \operatorname{Sin}\left(2\pi v_{\text{tit}}t\right)\right] E_0 \operatorname{Sin}\left(2\pi v_0 t\right)$$
(2.20)

olarak yazılır. Eşitlik trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 E_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{tit})t - \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{tit})t]$$
(2.21)
elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Antistokes saçılmasına karşılık gelir.

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

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x)$$
(2.21)

İnfrared soğurmada olduğu gibi kuantum mekaniksel görüşe göre, $\psi^{(m)}$ ve $\psi^{(n)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen iki titreşim düzeyi arasında Raman geçişi olabilmesi için ışığın saçılma şiddeti ile orantılı olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau = \vec{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau$$
$$= \vec{E} \alpha_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \vec{E} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi^{(n)} Q_k \psi^{(m)} d\tau \right\}$$
(2.22)

Dalga fonksiyonlarının ortogonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır. Bu ilk terim Rayleigh saçılmasına karşılık gelir. Rayleigh saçılması hiçbir zaman yasaklanmamıştır [2].

2.2.2. Kuantum Kuramı

Raman saçılması kuantum mekaniğine göre, elektromanyetik dalga ile moleküller arasındaki çarpışmalar ile açıklanabilir. Başka bir deyişle, v_0 frekanslı elektromanyetik dalganın hv_0 enerjili fotonları ile örnek moleküller iki tür carpışma yapabilirler. Bunlar esnek ve esnek olmayan çarpışmalardır. Esnek çarpışma sonucu enerji kaybı olmayacağından molekül tarafından saçılan fotonun frekansı yine vo olacaktır. Bu tür saçılma Rayleigh saçılmasıdır. Esnek olmayan çarpışmada ise, örnek moleküller ile hv₀ enerjili fotonlar arasında bir enerji alıs-verisi olur. Bundan dolayı, kuantum şartlarına uygun olarak örnek moleküllerin enerji düzeyleri değişebilir. Moleküller, taban titreşim enerji seviyesinde iken hv_0 enerjisini alarak, üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(v_0-v_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaklardır. h(vo-vtit) frekanslı bu saçılmaya "Stokes saçılması" denir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküller durumunda ise, hvo enerjisi olan moleküller daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(v_0+v_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. (v_0+v_{tit}) frekanslı bu saçılmaya ise "Anti Stokes saçılması" denir.



Şekil 2.4 Raman Saçılması spektrumu [15].

Stokes türü saçılma çizgileri Rayleigh çizgisine göre daha negatif Δv değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma çizgileri ise pozitif Δv değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman çizgilerinin mutlak Δv değerleri çizginin Stokes ya da anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır [6,12,13].

Raman spektrumlarında Stokes saçılmaları Anti Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında, birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısından fazladır. Raman olayının kuantum mekaniksel açıklaması Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Raman olayının kuantum mekaniksel gösterimi[2]

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün soğuracağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman çizgilerinin şiddetleri çok azalır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün soğuracağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin, saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yönteme Rezonans Raman Spektroskopisi (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile sadece saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, Rezonans Raman Spektroskopisi ile 10⁻⁶ M gibi çok seyreltik çözeltilerde bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştirilen bu duyarlık artşına ek olarak, bu tür bir uygulama ile yöntemin seçimliliğe de artar. Çünkü Rezonans Raman Spektrumunda sadece ışığı soğuran kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti de artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman Spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun yöntem değildir. Floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman çizgileri ile örtüşür ve ölçümü güçlendirir [6,12,13].

Floresans özelliğine sahip moleküllere, Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için stokes çizgileri yerine anti-Stokes çizgilerinin ölçülmesi gerekir, çünkü moleküle ait anti-Stokes çizgisini o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes çizgileri normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf çizgiler oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, Koherent (tutarlı) anti-Stokes Raman Spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes çizgilerinin şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde, örneğe şiddetli iki lazer ışıması birden gönderilir. Bunlardan biri, yayımlanan ışının frekansıdır ve sabittir. İkincisinin ise, frekansı değiştirilebilmektedir [6,12,13]. Raman spektroskopisi, IR spektroskopisine çok benzer ve çoğu kez bütünleyicisidir. IR' de gözlenenemeyen zayıf titreşimler, Ramanda gözlenir. Kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığı olması üstünlük sağlar. Ayrıca sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek olmaksızın, yani, simetrik gerilmelerde Raman aktif olması gibi IR'ye göre bir takım üstünleri vardır [6,12,13].

2.3. Raman Şiddet Tahminleri

Bilinmelidir ki Gaussian 09 paket programı Raman aktivitelerini ölçebilir kapasiteye sahiptir. Raman yoğunluğu Raint programı [16] kullanılarak ifade bakımından Raman şiddetine dönüştürüldü.

$$l_i = 10^{-12} \times (v_0 - v_i)^4 \times \frac{1}{v_i} \times R_{A_1}$$
(2.23)

 RA_1 Raman saçılma faaliyeti, v_i, normal modların dalga numarası, ve v₀ ise uyarı lazerinin dalga sayısını ifade eder [17].

2.4. Raman spektroskopisinin uygulama alanları

Raman spektroskopisi, inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel çözümlemelerinde kullanılmaktadır.

i) İnorganik uygulamalar

İnorganik sistemlerin incelenmesinde, Raman tekniği çoğu kez IR spektropisine göre üstündür. Çünkü, sulu çözeltiler kullanılabilir. Buna ek olarak metal-ligand bağlarının titreşim enerjileri genellikle deneysel olarak güç olan 100-700 cm⁻¹ aralığında yer alır. Ancak bu titreşimler Raman aktiftir ve bu aralıkta yer alan çizgiler, kolaylıkla gözlenir. Raman çalışmaları, koordinasyon bileşiklerinin bileşim, yapı ve kararlığına ilişkin bilgilerin elde edilmesinde yararlı kaynaklardır. Metaloksijen bağlarıda, Raman aktiftir ve böylelikle metal-oksijen bağı içeren bileşikler incelenebilir.

ii) Organik Uygulamalar

Raman spektrumları, fonksiyonel grup belirtilmesinde, belirli bileşiklerin tanınmasına olanak veren parmak izi bölgelerine sahip olmaları bakımından IR

spektrumlarına benzerler. Raman spektrumları belirli bir türdeki organik bileşikler için IR spektrumlarından daha fazla bilgi verirler.

iii) Biyolojik Uygulamalar

Raman spektroskopisi, biyolojik sistemlerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu uygulama ile ayrıntılı spektrum elde edilebilebilir.

iv) Nicel Uygulamalar

Raman spektrumlarında, IR'ye göre daha az çakışmış çizgi bulunur. Bu nedenle, bileşiklerin çözümlenmesinde, çizgi çakışması daha az olasıdır ve nicel ölçümler daha kolaydır. Buna ek olarak, Raman çözümlemelerinde örnek nemden etkilenmez ve var olabilen az miktardaki su girişim yapmaz. Bu üstünlüklerine karşın Raman spektroskopi, nicel çözümlemelerde yaygın olarak yer almamıştır. Bu kullanım eksikliği, büyük ölçüde Raman spektrometrelerinin soğurma cihazlarına göre yüksek maliyetinden kaynaklanmıştır.

2.5. İnfrared ve Raman Aktiflik

Kuantum mekaniğine göre bir titreşimin Infrared ve Raman'da aktif olabilmesi için; Infrared ve Raman metotlarının aşağıda verilen geçiş dipol momentleri ifadelerinin sıfırdan farklı olması gerekir [2].

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

$$\overline{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \qquad (2.25)$$

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

Bir moleküle, sahip olduğu bir simetri işlemi uygulandığında molekül ilk durumuna göre değişmeden kalır. Bundan dolayı Eş. 2.19 ifadesinin ikinci terimine herhangi bir simetri işlemi uygulandığında üçlü çarpım işaret değiştirmemesi gerekir. Eğer üçlü çarpım işaret değiştirirse integral değeri sıfırdır. Taban titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(n)}\}$ tüm simetri işlemleri altında değişmez ve tam simetriktir. Üst titreşim dalga fonksiyonu $\{\psi^{(m)}\}$ ise, Q_k ile aynı simetri türündedir. Bir temel geçişin infrared aktif olması için $\vec{\mu}$ dipol moment vektörünün x,y,z bileşenlerinden birinin simetrisi ile normal kiplerinin simetrileri aynı olmalıdır [18]. Aynı şekilde moleküler titreşimlerin Raman'da aktif olabilmesi için ise, α kutuplanma yatkınlığı tensörünün $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ bileşenlerinden en az biriyle normal kiplerin simetrileri aynı türden olmalıdır. İnfrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya "karşılıklı dışarlama ilkesi" denilir.

Çizelge 1'de IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Raman Spektroskopisi	Kırmızıaltı Spektroskopisi		
Eş çekirdekli moleküller Raman	Eş çekirdekli moleküller kırmızıaltında		
spektrumunda yer alırlar.	spektrum vermez.		
Raman, kutuplanma yatkınlığına bağlı	Kırmızıaltı, dipol moment değişimine		
saçılma spektrumu verir.	bağlı soğurma spektrumu verir.		
Raman spektrumu alınırken, hiçbir işleme gerek duyulmaksızın örnek cihaza yerleştirilir.	Kırmızıaltı spektrumu alınırken, numune hazırlama işlemi yapılır. Katı madde toz haline getirilir ve KBr ile karıştırılarak pelet hazırlanır.		
Raman çözümlemesi sırasında, örneğin spektrumunda su ve karbondioksit bandları yer almaz.	Kırmızıaltı çözümlemesi yapılan örneğin spektrumu alındığında, su çizgileri çıkabilmekte ve bazı çizgileri örtebilmektedir. Bu yüzden örneğin kurutulması gerekir.		
Raman saçılma şartı; $\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$	Kırmızıaltı soğurma şartı; $\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$		
Simetri merkezi var ise simetrik titreşimler Raman'da kuvvetli sinyal verir.	Simetrik olmayan titreşimler ise kırmızıaltında kuvvetli sinyal verir.		

Çizelge 1. IR ve Raman spektroskopilerinin karşılaştrılıması [6,12,13].

2.6. Moleküler Simetri ve Grup Kuramı

Atom ve moleküllerde Schrödinger denklemi, yalnızca hidrojen atomu ve hidrojen molekül iyonu için tam olarak çözülebilir. Genel olarak atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel davranışlarını incelemekte, yaklaşıklık yöntemleri uygulansa da oldukça zordur. Bununla birlikte, moleküllerin simetri özellikleri kullanılarak dalga fonksiyonları ve enerjileri gibi oldukça yararlı bilgiler, Schrödinger denklemi

çözülmeksizin elde edilebilir. Ayrıca, dalga fonksiyonlarının simetrilerinden yararlanılarak spektroskopik geçişlerin olasılıklarını bulabiliriz. Bu işlemlerin simetri özellikleri grup kuramı olarak adlandırılan özel bir matematiksel teknikle ifade edilebilir [19,20].

Simetri işlemi, simetri elemanıyla uygulanır. Simetri işlemi sonunda, molekülün kütle merkezi yer değiştirmez ve molekülün son durumu, ilk durumundan ayırt edilemeyecek duruma gelir. Bir moleküle simetri işleminin uygulanabilmesi için molekülün bir simetri elemanı olmalıdır. Simetri elemanları, nokta, doğru ve düzlem olmak üzere üçe ayrılır. Simetri işlemleri ise yansıma, döndürme ve tersleme gibi bir hareketi tanımlar. Her simetri elemanına bir simetri işlemi karşılık gelmektedir.

Moleküllerin simetri özelliklerinden yararlanılarak karakter tabloları hazırlanmıştır. Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün 3N-6 tane titreşimi ve bu titreşimlerin hangilerinin İnfrared ve Raman tekniklerinde aktif oldukları bulunabilir [21].

2.7. Simetri İşlemleri

2.7.1. Özdeşlik işlemi (E)

Bir molekülü, kütle merkezinden geçen herhangi bir eksen etrafında, 360° döndürürsek molekülün tüm atomlarını konumlarında hiçbir değişme olmaz. Yani ilk durumu, son durumuna özdeş hale gelir. Bu simetri işlemine tüm moleküller sahiptir ve bu işleme özdeşlik işlemi denir.

2.7.2. Dönme İşlemi (C_n)

Molekülün kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında saat yönünde 360/n derecelik döndüren işlemdir. Bu işlem sonunda, molekül değişmeden kalır. Bu eksen, molekülün n-katlı dönme eksenidir ve molekül, n-katlı dönme eksenine sahiptir denir. Uygulamadan sonra molekülün ilk durumu ile son durumu özdeş duruma gelir. C_n ile gösterilir. En yüksek katlı dönmenin olduğu eksen esas eksendir

2.7.3. Yansıma İşlemi (σ)

Molekül, kütle merkezinden geçen bir düzlemden yansıtıldığında, molekül değişmeden kalıyorsa molekül yansıma işlemine sahiptir. Bu düzleme, yansıma düzlemi, yansıma hareketine de yansıma işlemi denir. Düzlemsel olan bütün moleküller en az bir simetri işlemine sahiptir. Molekülün ana ekseni, molekülün en yüksek katlı dönü eksenidir. Yansıma düzlemleri üç türlüdür.

i) Asal eksen içeren yansıma düzlemi (Düşey düzlem yani σ_v ayna düzlemi)

ii) Asal eksene dik yansıma düzlemi (Yatay düzlem yani σ_h ayna düzlemi)

iii) Asal eksen içeren, açıortaylardan geçen yansıma düzlemi (σ_d ayna düzlemi)

2.7.4. Terslenme Merkezi (i)

Moleküldeki her atomun koordinatları (x, y, z), terslenecek, yani (-x, -y, -z) olacak biçimde değiştiğinde, molekül başlangıçtaki durumundan ayırt edilmiyorsa molekül tersleme işlemine sahiptir denir. Başlangıç olarak alınan nokta molekülün kütle merkezidir ve bu noktaya, molekülün terslenme merkezi ya da simetri merkezi denir. Molekülün terslenme merkezi molekülün kütle merkezidir

2.7.5. Dönme-Yansıma İşlemi (S_n)

Molekülü n-katlı dönme ekseni etrafında saat yönünde 360/n derece kadar döndürdükten sonra, bu eksene dik düzlemden yansıtıldığında ilk ve son durumları arasında bir fark olmaz. Bu durumda molekül S_n simetri işlemine sahiptir denir. Başka bir deyişle $S_n=C_n+\sigma_h$ eşitliği yazılabilir.

Simetri Elemanları	Simetri İşlemi
	360°'lik dönme işlemi (E: Özdeşlik işlemi)
	i(x,y,z) = (-x,-y,-z) (i: Terslenme işlemi)
Simetri elemanları noktasal,	$\sigma_{xy}(x, y, z) = (x, y, -z)$
çizgisel ve düzlemsel olmak üzere	$\sigma_{xz}(x, y, z) = (x, -y, z) (\sigma: Yansıma işlemi)$
üçe ayrılır.	$\sigma_{yz}\left(x,y,z\right)=\left(\text{-}x,y,z\right)$
	C _n : 2π/n derecelik dönme işlemi
	$S_n: 2\pi/n$ derecelik dönme işlemi + bu eksene
	dik yansıma işlemi

Çizelge 2. Simetri elemanları ve simetri işlemleri [21]

2.8. Nokta Grupları

Simetri işlemleri, simetri elemanlarıyla uygulanır ve uygulama sonunda, molekülün kütle merkezi yer değiştirmez. Her molekülde, molekülün bütün simetri işlemlerini bir küme oluşturur. Molekülün bütün simetri işlemlerinin oluşturduğu bu kümeye nokta grubu denir. Gruba ait özelliklerin matematik ifadesi olan grup kuramı, molekül yörüngeleri, titreşimleri ve moleküllerin başka özelliklerinin bulunmasında kullanılır. Birkaç durum dışında moleküllerin nokta gruplarını belirleme kuralı basittir. Bu basit belirleme için grup çizelgelerinden yararlanılır. Her nokta grubu için karakter çizelgeleri vardır. Bu çizelgeler yardımıyla molekülün titreşimleri hakkında bilgi edinebiliriz. Karakter çizelgeleri yardımıyla IR ve Raman titreşimlerinin hangilerinin hangi indirgenemez gösterimleri içerdiği bulunarak aktiflikleri belirlenir [19,20].

Bir molekülün hangi nokta grubuna ait olduğunu belirlemek için Çizelge 3'de özetlenen kuralları bilmek gerekir.

 i) Öncelikle, molekülün özel bir nokta grubuna ait olup olmadığına bakılır. Bu özel nokta grupları; çizgisel, tetrahedral ya da oktahedral gruplardır.

a)Molekül çizgisel ise, terslenme merkezi var mı yok mu diye bakılır. Eğer terslenme merkezine sahipse, $D_{\infty h}$ nokta grubuna ait, eğer molekül terslenme merkezine sahip değilse $C_{\infty v}$ nokta grubuna aittir.

b)Molekül düzgün dörtyüzlü bir yapıya sahipse tetragonal, düzgün sekizyüzlü bir yapıya sahipse oktahedral bir yapıya sahiptir.

- ii) Molekül bu özel nokta gruplarına girmiyor ve hiçbir dönü eksenine sahip değil ise, sadece σ_v yansıma düzlemine sahip ise, C_s nokta grubuna, sadece terslenme merkezine sahip ise C_i nokta grubuna, sadece S simetri işlemine sahipse, S_n nokta grubuna aittir.
- iii) Bunlardan hiçbirine sahip değil ise C_1 nokta grubuna aittir [19,20].





2.9. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekülde her atomun konumu x, y ve z yer koordinatları ile verilir. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak oldukça karışıktır. Bir molekülün temel titreşim kipleri (normal mod), bütün atomların aynı fazda ve aynı frekansta yaptıkları titreşim hareketidir. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Doğrusal olmayan bir molekül için 3 tane eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönme (doğrusal moleküllerde iki) titreşimleri, serbestlik derecesinden çıkarılırsa, 3N-6 tane (molekül doğrusal ise 3N-5) temel titreşim elde edilir [18]. Kapalı halka oluşturmayan N atomlu bir molekülün N-1 bağ gerilmesi, 2N-5 açı bükülme (doğrusal ise 2N-4) titreşimi vardır. Çok atomlu bir molekülün herhangi bir gözlenen bandına karşılık gelen titreşimi 3N-6 temel titreşimden bir veya birkaçının üst üste binmesi olarak tanımlanabilir [2].

Boltzmann olasılık dağılımına göre moleküller oda sıcaklığında taban titreşim enerji düzeyinde, çok az bir kısmı da uyarılmış titreşim enerji düzeyinde bulunabilir. Bu nedenle bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar temel titreşim düzeyinden kaynaklanan ($\nu=0\rightarrow1$) geçişlerinde gözlenir. Bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına "temel titreşim frekansı" denir. Temel titreşim bandları yanında, üst ton, birleşim ve fark bandları ortaya çıkar. Temel titreşim frekansının iki, üç veya daha fazla katlarında (2ν , 3ν) üst ton geçişleri gözlenir. İki veya daha fazla temel titreşim frekansının toplamı ve farkı olarak ortaya çıkan frekansılarda da birleşim ve fark bandları oluşur. Bu bandların şiddeti, temel titreşim bandlarına göre oldukça zayıftır. Bu titreşimlerin aktif olması için gerekli şart, daha önce ifade ettiğimiz aktiflik şartı ile aynıdır [2].

Aynı simetri türünde olan bir titreşim ile bir üst ton ve birleşim frekansı birbirine çok yakın ise aralarında bir etkileşme (rezonans) olur. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton veya birleşim bandı gözleneceği yerde, temel titreşim bandı civarında gerçek değerlerden sapmış iki kat şiddetli bir band gözlenir. Bu olay ilk kez Fermi tarafından gözlendiğinden "Fermi rezonansı" olarak adlandırılır [2].

2.10. Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta; titreşim hareketinin belirlenmesine "işaretleme" adı verilir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi, çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir [22]. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

Gerilme Titreşimi (Stretching): Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısalması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısalması "simetrik gerilme titreşimi"dir. Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısalır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri v_s, v_{as} ile gösterilir.



Simetrik Gerilme(v₅)



Şekil 2.6 Gerilme Titreşimleri[23]

Açı bükülme titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir.



Açı Bükülmesi (δ)

Şekil 2.7 Açı bükülme titreşimleri[23]

Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ve açıklamaları aşağıda verilmiştir:

Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir.



Makaslama (δ_s)

Şekil 2.8 Makaslama titreşimi [23]

Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir.



Şekil 2.9 Sallanma titreşimi [23]

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



Dalgalanma (w)

Şekil 2.10 Dalgalanma titreşimi [23]

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



Şekil 2.11 Kıvırma titreşimi [23] 38

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



 $Burulma(\tau)$

Şekil 2.12 Burulma titreşimi [23]

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



Şekil 2.13 Düzlem dışı açı bükülme titreşimi [23]

3.BİLGİSAYAR HESAPLAMALI MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

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

3.1. Moleküler Mekanik Metotlar

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

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [22];

- 1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler
- a. Gerilme
- b. Açı bükülme
- c. Burulma
- d. Düzlem dışı açı bükülme
- 2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler
- a. Van der Waals etkileşmeleri

b. Elektrostatik etkileşmeler

Gerilme etkileşimleri,

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

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

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2} k_{o} (\theta - \theta_{o})^{2}$$
(3.2)

şeklinde verilmektedir. Burada; k₀: açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

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

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

Van der Walls etkileşimleri,

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

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

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{Elek} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r}$$
(3.5)

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

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

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

$$\mathbf{E}_{\text{TOP.}} = \mathbf{E}_{\text{GER.}} + \mathbf{E}_{\text{BUK.}} + \mathbf{E}_{\text{BUR.}} + \mathbf{E}_{\text{V.D. WAALS}} + \mathbf{E}_{\text{ELEK.}}$$
(3.6)

3.2. Elektronik Yapı Metotları

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.7}$$

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

3.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır [24].

3.2.2. Ab İnitio Metotları

Kuantum mekaniğine dayanan bu yöntemlerde, molekülün yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanır (bağ uzunlukları, bağ açıları, kuvvet sabitleri, titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri, termodinamik özellikler vs.) Bu yöntemlere ve bir tepkime mekanizması tam olarak modellenebilir [25,26]. Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [24]. Hesaplama süresi çok uzundur. Hesaplama süresini azaltmada bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ab-inito hesaplamaların en çok kullanılan tipi Hartree-Fock adı verilen merkezi alan yaklaşıklığıdır. Ab-inito hesaplamaların en çok kullanılan fonksiyonlar, Slater Tipi Yörüngeler (STO) ya da Gaussian Tipi yörüngeler (GTO)'in çizgisel birleşimleridir. Dalga fonksiyonu, atom yörüngelerinin çizgisel birleşimlerinden ya da daha fazla olarak kullanılan baz fonksiyonlarının çizgisel birleşimlerinden oluşur [25,26].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [27]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar "kuvvet" veya "gradyent" metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdan oluşmuştur. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [28,29]. Bu yöntemlerde, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevlerle ise, kuvvet sabitleri hesaplanır. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 4.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\ddot{\mathbf{O}}\mathbf{zellik} \approx \frac{\partial \mathbf{E}^{\mathbf{n}_{\mathrm{F}} + \mathbf{n}_{\mathrm{B}} + \mathbf{n}_{\mathrm{I}} + \mathbf{n}_{\mathrm{R}}}}{\partial \mathbf{F}^{\mathbf{n}_{\mathrm{F}}} \partial \mathbf{B}^{\mathbf{n}_{\mathrm{B}}} \partial \mathbf{I}^{\mathbf{n}_{\mathrm{I}}} \partial \mathbf{R}^{\mathbf{n}_{\mathrm{R}}}}$$
(3.8)

Çizelge 4. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler [28,29]

$n_{\rm F}$	n _B	nı	n _R	Özellik				
0	0	0	0	Enerji				
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment				
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment				
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti				
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite				
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları				
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu				
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite				
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme				
2	0	0	1	Raman yoğunluğu				
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared				
				yoğunlukları				
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite				
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman				
				yoğunlukları				

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

3.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesinin, elektronun kütlesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayrım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı

denir [30]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_{e} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E^{XC}$$
(3.9)

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulumb özetkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkilesim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4 E^T = 129 E^V = -312 E^J = 66 E^C =$ -0,4 E^{X} = -12 atomik birim hartree'dir (1 hartree H=27,192 eV dur) [13].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağımlıdır. Bunun yanı sıra bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz [31].

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu p'ya bağlıdır. Bu modelin en büyük üstünlüğü, hesaplamalarda çok fazla atomun kullanılabilir olmasıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir.

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

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

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT'de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve f(x) ile gösterilir [24,32]. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve F[f] ile gösterilir.

2.3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir[33-38].

2.3.2. B3LYP karma yoğunluk fonksiyon teorisi

Bir moleküldeki enerjiler ile ilgili olarak HF ve DFT modellerinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [24, 39, 40, 41]. Bu nedenle, tam enerji ifadesi için sadece HF ya da sadece DFT modelleri yerine, bu modellerden her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektron enerjisi ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri, tek başına bir modelden daha iyi hesaplamaktadır

[33-38]. Bu karma yöntemden sık kullanılanlardan birisi Becke-tipi 3-parametreli Yoğunluk Fonksiyon kuramıdır ve Lee-Yang-Parr ilgi modeli içerir. Bu karma modelde, çeşitli enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilir. Becke, değiş tokuş ve ilgi enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

$$(3.10)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modellerden biri de BLYP'dir. Ancak, karma modellerden en iyi sonuç vereni, B3LYP'dir. Bu modelde, değiş tokuş ilgi enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0 \left(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X} \right) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2 \left(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C} \right)$$
(3.11)

biçiminde ifade edilir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları, deneysel değerlerden sağlanmış sabitlerdir ve değerleri, sırasıyla, 0.2, 0.72 ve 0.82'dir. Buna göre B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektron enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{B3LYP}^{AC}$$

$$(3.12)$$

biçimde olur [31,42,43].

2.4. SQM Metodu

Pulay'ın kuvvet veya gradyent metodu [27]; çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab initio modeller ile hesabında en önemli gelişme olarak bilinir. Bu metotda enerjinin koordinata göre birinci türevinin sıfır olduğu durumda molekülün denge durum geometrisi bulunur. Hartree-Fock modeli için birinci analitik türev Pulay tarafından formüle edilmiştir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitinden ise, molekülün titreşim frekansları hesaplanabilir. Çok atomlu moleküllerin kuvvet sabitlerinin ilk sistematik hesaplamaları 1970'li yıllarda yapılmıştır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamalar, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistematik ama %10-15 hatalı sonuçlar vermiştir [44].

Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile ölçekleme metodu geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [44]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde %10, bükülmelerde %20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [45,46].

Sistematik bir şekilde model olarak ölçekleme, Pulay tarafından geliştirilmiş ve kullanılmıştır [47]. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirmişler ve bu modeli HF/4-21 G ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak adlandırmışlardır.

DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu P. Pulay ve G. Rauhut tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir [48]. 20 tane basit organik molekül (C, H, N, O...içeren) için geometrik optimizasyon DFT/B3LYP 6-31 G* metodu kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplanan geometride bu moleküllere ait 347 tane temel titreşim frekansı yine DFT/B3LYP 6-31 G* kullanılarak hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak ölçekleme faktörleri belirlenmiştir.

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar deneysel değerlerden ortalama %5 daha büyük hesaplanmaktadır. Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri \approx 74 cm⁻¹ SQM uygulandıktan sonra ise \approx 13 cm⁻¹ kadardır. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [48].

Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir:

1. İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisinin veri olarak girilmesi.

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

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

4. Titreşim frekansları uygun ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 4,4' Metilendianilin Molekülü

4,4' Metilendianilin molekülünün başlıca adlandırmaları Diaminodifenilmetan ve MDA şeklindedir. Isı yalıtım malzemesi ve köpüklerin yapılması için ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar, elyaf imalatında da kullanılır [49-51]. MDA havaya maruz kaldığında koyu, soğuk suda çok az çözünür olan uçuk sarı renkli kristallerden oluşur [52]. MDA aynı zamanda, demir için bir korozyon koruyucu olarak, epoksi reçineleri ve üretan elastomerler için bir sertleştirme maddesi olarak kullanılır. Elastomerik lifler (örneğin, Spandex) imalatında bir ara ürün, kauçuk işlemede bir kimyasal madde, yağlama yağları için bir antioksidan olarak ve azo boyalarının hazırlanmasında kullanır [53-55]. MDA için akut oral ve dermal maruziyet insanlarda ve hayvanlarda karaciğer hasarına neden olur [56]. MDA ayrıca sarılık, ihale karaciğer, halsizlik, karın ağrısı, bulantı, kusma, baş ağrısı, ateş, üşüme ve insanlarda kas ağrısı gibi yapar [57].

Bu molekülün diğer kimyasal özellikleri Çizelge 5.'de verilmiştir.

Ampirik formülü	C 13 H 14 N 2
Erime noktası	92 ° C (198 ° F)
Kaynama noktası (768 mmHg olarak)	399 ° C (750 ° F)
Buhar basıncı (hesaplanan)	1.5 x 10 ⁻⁷ 25 ° C (77 ° F) 'de torr

Çizelge 5. MDA nolekülünün kimyasal özellikleri [58]

MDA molekülünün titreşim modlarıyla ilgili detaylı bir teorik hesaplama ya da deneysel bir çalışma yapılmamıştır. MDA molekülünün geometrik yapısına ait bir

literatür çalışması olmadığı için yapılan çalışma benzer moleküler yapılar ile karşılaştırıldı.

4.2. Konformasyonel Analiz

MDA molekülünün tüm olası konformasyonları, Spartan14 paket programı kullanılarak ortaya çıkarıldı. Elde edilen bu konformasyonlar, Gaussian 09 paket programı hesaplama metodu ile optimize edildi. Optimize edilen kararlı durumların 16 farklı konformasyon Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu konformasyonlar içindeki en kararlı yapıyı belirlemek için MDA molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri hesaplanmıştır. En kararlı yapının konformasyon-5 yapısı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 6.). En kararlı yapı Şekil. 4.2. verilmiştir.



Konformasyon-5	
Konformasyon-6	10-0,0-0,0-0,0-0,0-0,0-0,0-0,0-0,0-0,0-0
Konformasyon-7	40-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-
Konformasyon-8	
Konformasyon-9	
Konformasyon-10	
Konformasyon-11	
Konformasyon-12	
Konformasyon-13	

Konformasyon-14	30-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-
Konformasyon-15	20-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-
Konformasyon-16	

Şekil 4.1. MDA molekülünün konformasyonları



Şekil 4.2. MDA molekülünün en kararlı yapısı

Konformasyon	Temel Durum Enerjileri	Enerji (Hartree)	Sıfır-Nokta Enerjileri
1	-613.349601989	0.243067	-613.106537
2	-613.349601996	0.243065	-613.106537
3	-613.349602002	0.243066	-613.106536
4	-613.349601991	0.243067	-613.106535
5	-613.349601987	0.243064	-613.106533
6	-613.349602033	0.243066	-613.106536
7	-613.349602023	0.243066	-613.106536
8	-613.349602038	0.243066	-613.106536
9	-613.349601989	0.243067	-613.106535
10	-613.349601997	0.243066	-613.106536
11	-613.349602008	0.243065	-613.106537
12	-613.349601992	0.243067	-613.106534
13	-613.349602036	0.243065	-613.106537
14	-613.349601988	0.243066	-613.106536
15	-613.349602027	0.243066	-613.106536
16	-613.349601996	0.243067	-613.106535

Çizelge 6. MDA molekülünün konformasyonlarının bağıl enerjileri

4.3. MDA Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi

4,4'Metilendianiline molekülü 29 atoma sahiptir ve 81 titreşim modu vardır. Bu molekülünün tüm titreşim frekanslarının işaretlenmesi Paralel Quantum Solution (PQS-SQM) paket programı kullanılarak yapılmıştır. Molekül C₁ simetri grubuna sahip olduğu için molekülün tüm titreşimleri hem IR aktif hemde Raman aktiftir. Deneysel FT-IR ve FT-Raman spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Çizelge 7. 'de IR ve Raman şiddetleri, ölçeklenmiş dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte verilmiştir.

Theoretical (B3LYP)						Experimental		
cc-pvdz		cc-pvtz	cc-pvqz	Exp. IR	Exp. Raman	TED (%)		
Normal Modes.	Freq	IR	Raman	Freq	Freq			
ν ₁	16	0,536	2,499	10	16			τ _{CCCH} (61)+ τ _{CCCC} (32)
v_2	28	0,008	4,480	28	26			τ_{CCCC} (32)+ τ_{CCCH} (59)
v ₃	44	0,542	3,908	43	43			τ_{CCCC} (37)+ τ_{CCCH} (42)
v_4	123	0,333	0,201	121	121			τ_{CCCC} (35)+ τ_{CCCH} (41)+ τ_{NCCC} (11)
ν ₅	150	1,055	0,409	149	151			τ_{CCCC} (29)+ τ_{CCCH} (30)+ τ_{NCCC} (13)
V ₆	236	0,421	0,587	235	235			τ_{CCCC} (19)+ τ_{CCCH} (23) + δ_{CCC} (14)
v ₇	273	10,657	0,105	266	272		258vw	τ _{CCNH} (76)
v ₈	273	2,817	0,310	266	273			τ _{CCNH} (77)
V9	283	0,440	0,048	280	284			$\tau_{CCCH}(32) + \tau_{CCCC}(20) + \tau_{CCNH}(12)$
v ₁₀	316	1,164	1,514	313	316		341vw	τ_{CCCC} (28)+ τ_{CCCH} (22)+ τ_{NCCC} (13)
V ₁₁	323	0,800	0,179	319	321			τ_{CCCC} (28)+ τ_{CCCH} (38)+ τ_{NCCC} (10)
V ₁₂	386	0,010	0,563	386	389			τ_{CCCC} (14)+ τ_{CCCH} (17)+ δ_{CCN} (16)+ δ_{CCC} (17)
v ₁₃	393	0,000	0,189	393	395			τ_{CCCH} (33)+ τ_{CCCC} (13)+ δ_{CCC} (14)+ δ_{CCN} (11)
v ₁₄	406	0,289	0,011	405	407			τ_{CCCC} (46)+ τ_{CCCH} (33)

Çizelge 7. 4,4' Metilendianiline molekülünün titreşim frekansları

407	0,012	0,134	406	408			τ_{CCCC} (47)+ τ_{CCCH} (34)	
478	5,328	0,469	478	481		409vw	τ_{CCCC} (25)+ τ_{CCCH} (36)+ τ_{CCNH} (12)	
483	11,822	1,611	479	481	497vs	498vw	τ_{CCCC} (15)+ τ_{CCCH} (26)+ τ_{CCNH} (11)	
503	6,242	1,341	496	501			τ_{CCCC} (25)+ τ_{CCCH} (42)+ τ_{CCNH} (13)	
557	44,760	1,401	551	556	507s		τ _{CCNH} (27)	
602	100,000	5,317	569	582	615s	505vw	$\delta_{\text{CNH}}(11) + \tau_{\text{CCNH}}(42)$	
614	92,109	3,296	584	596	646w	651w	$\tau_{\rm CCNH}$ (30)+ $\tau_{\rm CCCH}$ (26)	
633	0,957	2,928	636	638			δ_{CCC} (36)+ δ_{CCH} (29)	
635	0,207	0,796	638	641			δ_{CCC} (30)+ δ_{CCH} (29)	
693	0,152	0,180	689	695			τ_{CCCC} (36)+ τ_{CCCH} (35)	
705	2,247	0,148	697	709	706w	715vw	τ_{CCCC} (37)+ τ_{CCCH} (40)	
764	13,285	1,633	759	766	764w	768vw	τ_{CCCC} (27)+ τ_{CCCH} (28)	
767	0,162	0,323	764	767			γ_{CC} (14)+ δ_{CCC} (21) + τ_{CCCH} (23)	
801	0,626	1,047	795	802			τ _{NCCH} (16)+ τ _{CCCH} (65)	
801	0,096	2,891	796	803			$\tau_{\rm NCCH}$ (16)+ $\tau_{\rm CCCH}$ (66)	
806	9,374	0,023	801	811			$\tau_{\rm CCCH}$ (50) + $\tau_{\rm NCCH}$ (15)	
813	7,116	13,890	810	815			τ _{NCCH} (13)+ τ _{CCCH} (42)	
836	0,557	3,841	831	833		836w	$\gamma_{\rm CC}$ (33)+ $\delta_{\rm CCC}$ (21)+ $\delta_{\rm CCH}$ (11)	
839	4,773	14,262	834	841	841w	858w	$\tau_{\rm NCCH} (12) + \tau_{\rm CCCH} (38)$	
890	2,336	0,186	889	894	907vw		τ_{CCCH} (46)+ τ_{CCCC} (13)+ τ_{HCCH} (13)	
	407 478 483 503 557 602 614 633 635 693 705 764 767 801 806 813 836 839 890	4070,0124785,32848311,8225036,24255744,760602100,00061492,1096330,9576350,2076930,1527052,24776413,2857670,1628010,6268010,0968069,3748137,1168360,5578394,7738902,336	4070,0120,1344785,3280,46948311,8221,6115036,2421,34155744,7601,401602100,0005,31761492,1093,2966330,9572,9286350,2070,7966930,1520,1807052,2470,14876413,2851,6337670,1620,3238010,6261,0478010,0962,8918069,3740,0238137,11613,8908360,5573,8418394,77314,2628902,3360,186	407 $0,012$ $0,134$ 406 478 $5,328$ $0,469$ 478 483 $11,822$ $1,611$ 479 503 $6,242$ $1,341$ 496 557 $44,760$ $1,401$ 551 602 $100,000$ $5,317$ 569 614 $92,109$ $3,296$ 584 633 $0,957$ $2,928$ 636 635 $0,207$ $0,796$ 638 693 $0,152$ $0,180$ 689 705 $2,247$ $0,148$ 697 764 $13,285$ $1,633$ 759 767 $0,162$ $0,323$ 764 801 0.626 $1,047$ 795 801 $0,096$ $2,891$ 796 806 $9,374$ $0,023$ 801 813 $7,116$ $13,890$ 810 836 $0,557$ $3,841$ 831 839 $4,773$ $14,262$ 834 890 $2,336$ $0,186$ 889	4070,0120,1344064084785,3280,46947848148311,8221,6114794815036,2421,34149650155744,7601,401551556602100,0005,31756958261492,1093,2965845966330,9572,9286366386350,2070,7966386416930,1520,1806896957052,2470,14869770976413,2851,6337597667670,1620,3237647678010,6261,0477958028010,0962,8917968038069,3740,0238018118137,11613,8908108158360,5573,8418318338394,77314,2628348418902,3360,186889894	407 0,012 0,134 406 408 478 5,328 0,469 478 481 483 11.822 1,611 479 481 497vs 503 6,242 1,341 496 501 557 557 44,760 1,401 551 556 507s 602 100,000 5,317 569 582 615s 614 92,109 3,296 584 596 646w 633 0,957 2,928 636 638 641 693 0,152 0,180 689 695 706w 705 2,247 0,148 697 709 706w 764 13,285 1,633 759 766 764w 767 0,162 0,323 764 767 104w 801 0,626 1,047 795 802 10000 801 0,096 2,891 796 803 10	407 0.012 0.134 406 408 408 478 5.328 0.469 478 481 409vw 483 11,822 1,611 479 481 497vs 498vw 503 6.242 1,341 496 501	
V35	925	0,033	1,151	917	926			τ_{CCCH} (46)+ τ_{HCCH} (19)
-----------------	------	--------	--------	------	------	--------	--------	--
V36	930	0,120	0,037	925	932			τ_{CCCH} (48)+ τ_{CCCC} (16)+ τ_{HCCH} (15)
V ₃₇	937	0,131	0,094	934	940			τ _{CCCH} (49)+ τ _{HCCH} (20)
V38	937	0,027	0,679	935	941			τ_{CCCH} (52)+ τ_{HCCH} (21)
V39	993	0,055	0,074	997	1002			υ_{CC} (19)+ δ_{CCC} (36)+ δ_{CCH} (30)
V40	993	1,243	0,023	998	1002			$v_{CC}(20) + \delta_{CCC}(35) + \delta_{CCH}(30)$
V41	1054	0,670	0,375	1047	1049			v_{CC} (19)+ δ_{CCH} (28) + δ_{CNH} (23)
V42	1060	2,225	0,251	1052	1055	1080vw		v_{CC} (16)+ δ_{CCH} (22)+ δ_{CNH} (23) + τ_{HCCC} (14)
V43	1109	1,450	2,015	1112	1114			υ_{CC} (13)+ δ_{CCH} (51)+ δ_{CNH} (12)
V44	1110	4,800	0,249	1114	1117			v_{CC} (12)+ δ_{CCH} (55)+ δ_{CNH} (11)
V45	1155	11,178	0,785	1163	1165	1124vw		υ_{CC} (12)+ δ_{CCH} (47)+ τ_{HCCC} (23)
V ₄₆	1156	0,894	11,521	1164	1168			v_{CC} (17)+ δ_{CCH} (68)
V47	1160	0,000	5,584	1168	1170			δ_{CCH} (52)+ τ_{HCCC} (18)
v_{48}	1181	0,001	8,871	1175	1177		1190w	$\upsilon_{CC}(23) + \delta_{CCC}(18) + \delta_{HCC}(28) + \tau_{HCCC}(11)$
V49	1192	2,177	1,023	1188	1190			υ_{CC} (24)+ δ_{CCC} (17)+ δ_{HCC} (36)+ τ_{HCCC} (11)
V50	1261	8,465	4,127	1252	1256	1205vw	1217vw	υ_{CC} (18)+ δ_{HCC} (29)+ τ_{HCCC} (12)
V ₅₁	1272	10,761	8,521	1255	1259	1263w		υ_{CC} (13)+ γ_{CN} (12)+ δ_{CCC} (18)+ δ_{CCH} (36)
V ₅₂	1273	32,631	0,697	1263	1266	1286w	1277vw	υ_{CC} (19)+ δ_{CCH} (31)+ τ_{HCCC} (17)
V53	1297	0,588	0,396	1308	1306			v_{CC} (36)+ δ_{CCH} (32)
V54	1306	1,274	1,212	1310	1311			υ_{CC} (29)+ δ_{CCH} (37)+ τ_{HCCC} (12)

V55	1329	10,676	2,050	1313	1321	1313vw	1322vw	δ _{CCH} (65)
V56	1330	2,229	0,619	1319	1324	1423w		δ_{CCH} (53)+ τ_{CCCH} (20)
V57	1404	0,650	5,020	1419	1425		1435vw	v_{CC} (15)+ δ_{CCH} (44)
V58	1422	0,582	0,009	1420	1426			υ_{CC} (14)+ δ_{CCH} (35)+ δ_{CCC} (12)+ τ_{CCCH} (19)
V59	1427	1,797	0,768	1438	1439			$δ_{CCH}$ (23)+ $δ_{HCH}$ (12)+ $τ_{CCCH}$ (44)
V ₆₀	1501	53,103	0,333	1496	1502	1433w		v_{CC} (22)+ δ_{CCH} (54)
V61	1503	13,785	1,950	1500	1505	1512s		v_{CC} (20)+ δ_{CCH} (53)
V62	1577	0,589	0,216	1566	1568			v_{CC} (27)+ δ_{CCH} (26) + δ_{CCC} (15)
V63	1581	1,195	0,615	1570	1571			$v_{CC}(27) + \delta_{CCC}(18) + \delta_{CCH}(30)$
V ₆₄	1587	23,982	0,090	1599	1600	1580vw		υ_{CC} (22)+ δ_{CCC} (12)+ δ_{CCH} (26) + δ_{CNH} (11)+ δ_{HNH} (12) + τ_{CCNH} (13)
V ₆₅	1588	0,553	2,273	1601	1601			υ_{CC} (20)+ δ_{HCC} (24)+ δ_{CNH} (12) + $\delta_{HN H}$ (13) + τ_{CCNH} (14)
v_{66}	1623	57,596	21,516	1613	1611	1610w	1623w	υ_{CC} (17)+ δ_{CCH} (19) + δ_{CNH} (13)+ $\delta_{HN H}$ (15) + τ_{CCNH} (18)
V67	1626	12,525	64,936	1614	1613	1629w	2908w	v_{CC} (18)+ δ_{CCH} (21) + δ_{CNH} (11)+ $\delta_{HN.H}$ (13) + τ_{CCNH} (16)
v_{68}	2922	14,391	59,299	2917	2917	2824vw	3021w	υ _{CH} (71)
V69	2956	6,103	26,838	2945	2945			v_{CH} (63) + τ_{CCCC} (11) + τ_{HCCC} (13)
V70	3059	11,884	6,103	3048	3049	2883vw		υ _{CH} (79)
V71	3059	3,897	35,994	3048	3049		3047w	υ _{CH} (79)
v 72	3063	6,148	24,811	3051	3052			υ _{CH} (78)
V73	3063	4,223	33,475	3051	3052			υ _{CH} (78)

v 74	3077	4,264	64,294	3065	3065		3062s	υ _{CH} (82)
V75	3077	17,711	17,912	3065	3065	3211wv		υ _{CH} (81)
v ₇₆	3083	4,590	19,605	3070	3070			υ _{CH} (82)
V77	3083	0,925	100,000	3071	3070		3129vw	υ _{CH} (82)
V78	3421	8,440	21,613	3454	3447	3331w	3338vs	υ _{NH} (88)
V79	3421	0,040	188,146	3454	3447		3357w	υ _{NH} (88)
V80	3516	2,536	37,364	3548	3539	3412w	3390w	υ _{NH} (85)
V81	3516	3,400	27,892	3548	3539	3441vw	3399w	υ _{NH} (85)

Hesaplamalar B3LYP/ cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ kullanarak yapıldı.

Göreli soğurma şiddetleri en yüksek değeri 100 eşitlenerek normalize edildi.

Göreli Raman şiddetleri Raint program kullanılarak hesaplandı ve en yüksek değeri 100 eşitlenerek normalize edildi.

Toplam enerji dağılımı B3LYP/cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ kullanarak yapıldı ve %10'dan küçük TED değerleri tabloya alınmadı.

vs: çok şiddetli, s:şiddetli, w:orta, v:zayıf, vw:çok zayıf



Şekil 4.3. 4,4' Metilendianilin molekülünün deneysel olarak elde edilen ve sırasıyla cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak elde edilen teorik Infrared spektrumu



Şekil 4.4. 4,4' Metilendianilin molekülünün deneysel olarak elde edilen ve sırasıyla cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak elde edilen teorik Raman spektrumu

C-C Grup titreşimi

Aromatik bileşiklerde C-C gerilme titreşimleri 1450-1430 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Asasetin molekülünde C-C gerilme titreşimleri FT-IR ve FT-Raman olarak şu şekilde gözlenmiştir; 1605 cm⁻¹ (1608 cm⁻¹ FT-Ra), 1560 cm⁻¹ (1561 cm⁻¹ FT-Ra), 1504 cm⁻¹ (1518 cm⁻¹ FT-Ra), 1367 cm⁻¹ (1378cm⁻¹ FT-Ra) ve 1298 cm⁻¹ (1299 cm⁻¹ FT-Ra). Bu molekülün B3LYP yöntemi cc-pVDZ, cc-pVTZ baz setleri kullanılarak elde edilen hesaplama sonuçları 1610 cm⁻¹, 1583 cm⁻¹, 1508cm⁻¹ ve 1391cm⁻¹ olarak bulunmuştur [59]. Bizim çalışmamızda ise B3LYP metodu cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak yapılan hesaplama ile cc-pVDZ 1273 cm⁻¹ (1263 cm⁻¹ cc-pVTZ, 1266 cm⁻¹ cc-pVQZ), 1623 cm⁻¹(1613 cm⁻¹ cc-pVTZ, 1611 cm⁻¹ cc-pVQZ), 1626 cm⁻¹(1614 cm⁻¹ cc-pVTZ, 1613 cm⁻¹ cc-pVQZ) değerleri bulunmuştur. Deneysel olarak incelediğimizde ise C-C gerilme titreşimleri FT-IR ve FT-Ra spektrumları şu şekilde gözlenmiştir; 1286 cm⁻¹ (1277 cm⁻¹ FT-Ra), 1610 cm⁻¹ (1623 cm⁻¹ FT-Ra), 1629 cm⁻¹ (2908 cm⁻¹ FT-Ra).

C-H Grup titreşimleri

C-H grubu içeren bileşiklerde gerilme titreşimi 3100 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Asitaldehit molekülünün deneysel olarak IR spektrumunda 3063, 3023, 3010 cm⁻¹ pikleri gözlenmiştir. Bu molekül teorik olarak B3LYP metodu 6-31++ G(d,p) baz seti kullanılarak 3057-3019 cm⁻¹ frekans değerleri arasında hesaplanmıştır [60].

Bizim çalışmamızda ise IR spektrumu 2824, 2883, 3211 cm⁻¹, Raman spektrumu 3021, 3047, 3062 cm⁻¹ de gözlendi. Bu titreşimler B3LYP metodu ccpVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak yapılan hesaplama ile cc-pVDZ 2956 cm⁻¹ (2945 cm⁻¹ cc-pVTZ, 2945 cm⁻¹ cc-pVQZ), 3059 cm⁻¹(3048 cm⁻¹ cc-pVTZ, 3049 cm⁻¹ cc-pVQZ), 3063 cm⁻¹(3051 cm⁻¹ cc-pVTZ, 3052 cm⁻¹ cc-pVQZ) değerleri hesaplanmıştır. 4,4-metilendianilin molekülü ve asetaldehit molekülünde bulunan C-H titreşimleri hem deneysel hem de teorik olarak birbirlerine yakın dalga boylarında frekanslar hesaplanmıştır.

C-C-H Grup titreşimleri

6,8-dibromoflovon bileşiğinde C-C-H açı bükülme titreşimi incelenmiş olup deneysel değerler FT-IR spektrumu 1300 cm⁻¹ (1308 cm⁻¹ -Ra, 1306 cm⁻¹ -B3LYP) ve 1264 cm⁻¹ (1262 cm⁻¹-Ra , 1252cm⁻¹-B3LYP) değerleri gözlenmiştir [61]. Bizim çalışmamızda ise FT-IR spektrumu 1263 cm⁻¹ (1277 cm⁻¹- Ra, 1272 cm⁻¹-B3LYP/cc-pVDZ, 1255cm⁻¹-B3LYP/cc-pVTZ, 1259cm⁻¹-B3LYP/cc-pVQZ), 1313cm⁻¹ (1322 cm⁻¹- Ra, 1329 cm⁻¹-B3LYP/cc-pVDZ, 1313 cm⁻¹-B3LYP/cc-pVTZ, 1321 cm⁻¹-B3LYP/cc-pVQZ) değerleri elde edilmiştir. 6,8-dibromoflovon molekülü ile 4,4'metilendianilin molekülünün C-C-H açı bükülme titreşimleri yaklaşık olarak aynı frekans değerlerini verdiği görülmüştür.

Metil Grup titreşimleri

CH₃ grup titreşim frekansları bu başlık altında incelenecektir. Güçlü asimetrik gerilme titreşimleri 2961 ve 2921 cm⁻¹ band aralığında pik vermesi beklenir [70]. 4kloro 2-metilanilin molekülü için frekans değerlerinin FT-IR'de 2980 ve 2880 cm⁻¹ (2980 ve 2900 cm⁻¹-FT-Raman) olduğu görülmüştür. C-H düzlem dışı açı bükülme titreşimleri 900-667 cm⁻¹ aralığında gözlenir. Bu yoğun titreşimler iskelet halkası üzerindeki atomların yerini bulmak için kullanılır[70]. CH₃'ün sallanan modları 880,810 cm⁻¹ aralığında işaretlenmiştir. Bizim çalışmamızda CH₃ grup titreşimi FT-IR'de 2824 cm⁻¹(2908 cm⁻¹ FT-Raman) değerinde pik vermiştir. Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri FT-IR'de 706 cm⁻¹(715 cm⁻¹ FT-Raman), 764 cm⁻¹(768 cm⁻¹ FT-Raman), 841 cm⁻¹(858 cm⁻¹FT-Raman) değerlerinde pik vermiştir. B3LYP metodu cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz seti kullanarak yaptığımız hesaplamalarda gerilme titreşimleri cc-pVDZ'de 2922 cm⁻¹, cc-pVTZ'de 2917 cm⁻¹, cc-pVQZ cm⁻¹'de 2917 değeleri bulunmuştur. Ayrıca aynı hesaplamalar düzlem dışı açı bükülme titreşimi içinde yapılırsa cc-pVDZ'de; 705, 767, 839 cm⁻¹, cc-pVTZ'de; 697, 759, 834 cm⁻¹, cc-pVQZ 'de; 709, 766, 841 cm⁻¹ değerleri elde edilmiştir.

N-H Grup titreşimleri

N-H gerilme titreşimleri 3500-3220 cm⁻¹ frekans aralığında gözlenir. 4fenilimidazol molekül üzerinde yapılan bir çalışmada B3LYP(6-311G(d,p)) metodu kullanılarak teorik hesaplama yapılmış N-H gerilme titreşimi 3533 cm⁻¹ (mod 51) olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak da incelenen bu molekül 3119 cm⁻¹ de pik verdiği görülmüştür [62]. Bir başka çalışmada 4-(4-Klorofenil)-1H-imidazole molekülünün N-H titreşimleri incelenmiştir. NH gerilme titreşimi teorik hesaplama ile 3488 cm⁻¹ frekans değerinde bulunmuştur. Molekülün TED analizi yapılmış olup titreşimler %100 saftır. Çalışmada molekülün düzlem dışı bükülme titreşimi DFT kullanılarak IR spektrumu 509 cm⁻¹ (529 cm⁻¹-Raman, 501 cm⁻¹-DFT) değerini vermiştir [63]. Bizim çalışmamızda ise N-H gerilme titreşimi B3LYP metodu ccpVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılarak yapılan hesaplama ile cc-pVDZ 3421 cm⁻¹ (3454 cm⁻¹ cc-pVTZ, 3447 cm⁻¹ cc-pVQZ), 3516 cm⁻¹ (3548 cm⁻¹ ccpVTZ, 3539 cm⁻¹ cc-pVQZ) frekans değerleri hesaplanmıştır. Molekül üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda IR spektrumunda 3412, 3441 cm⁻¹, Raman spektrumunda 3390, 3399 cm⁻¹ frekans değerlerinde pik verdiği gözlenmiştir.

Anilin Grup titreşimi

Bilindiği gibi genellikle NH₂ gerilme tireşimleri 3481-3410 cm⁻¹ aralığında oluşur[70]. 4-Kloro 2-metilanilin molekülünde ise bu değerler FT-IR'de 3480, 3390

cm⁻¹, FT-Raman'da 3390 cm⁻¹'de pik vermiştir. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri 1650-1580 cm⁻¹ aralığında düzlem dışı açı bükülme titreşimleri 1450-645 cm⁻¹ aralığında gözlenir[70]. 4-Kloro 2-metilanilin molekülünde FT-IR'de iki güçlü(1650 ve 1620 cm⁻¹), FT-Raman'da tek güçlü pik(1620 cm⁻¹) vermiştir. Bu molekül için düzlem içi açı bükülme titreşiminde ise iki güçlü piki 1310 ve 1270 cm⁻¹ değerlerinde vermiştir. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi 1270 ve 1200 cm⁻¹'de pik vermiştir. Bir başka çalışmada ise P-floroanilin molekülü incelenmiştir. P-floroanilin ile ilgili bantlar 3499 cm⁻¹ ve 3414 cm⁻¹ frekanslarında gözlenirken anilin IR spektrumundaki simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 3508 cm⁻¹ ve 3412 cm⁻¹ bantlarında gözlemlenmiştir. Bu çalışmadaki açı bükülme titreşimleri IR

Bizim çalışmamızda ise IR spektrumundaki gerilme titreşimleri 3331 cm⁻¹ (3338 cm⁻¹-Ra), 3412 cm⁻¹ (3390 cm⁻¹-Ra) değerlerinde gözlenmiştir. Açı bükülme titreşimleri ise IR spektrumunda 1610 cm⁻¹(1623 cm⁻¹-Ra) de pik vermiştir. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda B3LYP metodu cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ baz setleri kullanılmıştır. Elde edilen değerler cc-pVDZ'de 3421, 3516 cm⁻¹(3454, 3548 cm⁻¹ cc-pVDZ, 3447, 3539 cm⁻¹ cc-pVQZ) şeklindedir.

4.4. MDA Molekülünün Geometrik Parametreleri

4,4'Metilendianiline molekülünün bağ uzunluk ve bağ açıları B3LYP/ccpVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ metodu kullanılarak optimize edilmiş ve Çizelge 8. 'de verilmiştir.

	Theoretical (B3LYP)				
Parameters	cc-PVDZ	cc-PVTZ	cc-pVQZ		
Bond Lengths (Å)					
C ₁ -C ₂	1.4087	1.4001	1.3995		
C_1 - H_5	1.4051	1.3962	1.3956		
C_1 - N_8	1.4006	1.3972	1.397		
C ₂ -H ₅	1.094	1.0835	1.0829		
C ₂ -C ₁₁	1.3926	1.3849	1.3849		
C ₃ -C ₄	1.3968	1.3893	1.3893		
C ₃ -H ₆	1.094	1.0835	1.0829		
C ₃ -C ₁₃	1.4009	1.3927	1.3924		
C ₄ -H ₇	1.0939	1.0835	1.0828		
N ₈ -H ₉	1.0163	1.0075	1.0067		
N ₈ -H ₁₀	1.0163	1.0076	1.0067		
C ₁₁ -H ₁₂	1.0933	1.083	1.0824		
C ₁₁ -C ₁₃	1.4047	1.3966	1.3963		
C ₁₃ -C ₂₇	1.5198	1.5158	1.5156		
C ₁₄ -C ₁₅	1.4009	1.3928	1.3924		
C ₁₄ -C ₁₆	1.4047	1.3966	1.3963		
C ₁₄ -C ₂₇	1.5198	1.5157	1.5156		
C ₁₅ -C ₁₇	1.3968	1.3893	1.3893		
C ₁₅ -H ₁₈	1.094	1.0835	1.0829		
C ₁₆ -C ₁₉	1.3926	1.3849	1.3848		
C ₁₆ -H ₂₀	1.0933	1.083	1.0824		
C ₁₇ -C ₂₁	1.4051	1.3962	1.3956		
C ₁₇ -H ₂₂	1.0939	1.0835	1.0828		
C ₁₉ -C ₂₁	1.4087	1.4001	1.3995		
C ₁₉ -H ₂₃	1.094	1.0835	1.0829		
C ₂₁ -N ₂₄	1.4006	1.3972	1.397		
N ₂₄ -H ₂₅	1.0163	1.0075	1.0067		
N ₂₄ -H ₂₆	1.0163	1.0076	1.0067		
C ₂₇ -H ₂₈	1.104	1.0936	1.0929		
C ₂₇ -H ₂₉	1.104	1.0936	1.0929		

Çizelge 8. 4,4'Metilendianiline molekülünün taban seviyesindeki geometrik parametreleri

Bo	nd /	Angles	s (°)
		-	

8 4 ()			
$C_2-C_1-C_4$	117.9596	118.0409	118.095
C2-C1-N8	120.8413	120.801	120.7777
C_4 - C_1 - N_8	121.1193	121.0849	121.0575

$C_1-C_2-C_{11}$ 120.7873120.7455120.7173 $H_5-C_2-C_{11}$ 119.7994119.7863119.78 $C_4-C_3-H_6$ 118.8685118.8591118.8518 $C_4-C_3-C_{13}$ 121.7815121.7775121.7645 $H_6-C_3-C_{13}$ 119.3492119.3631119.3835 $C_1-C_4-C_3$ 120.6013120.5609120.5363 $C_1-C_4-H_7$ 119.5719119.6241119.6371 $C_3-C_4-H_7$ 119.8262119.8145119.8061 $C_1-N_6-H_9$ 114.1114.8938115.1382 $C_1-N_6-H_9$ 114.1114.8938115.1382 $C_1-N_6-H_9$ 114.4114.6072114.8574 $C_2-C_{11}-H_{12}$ 118.999118.9437118.9292 $C_2-C_{11}-C_{13}$ 121.6119121.6119121.6049 $H_{12}-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{12}-C_{11}$ 117.2577117.2629117.2817 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4439121.4394121.4334 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.2419121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{12}$ 121.2419121.2893121.2789 $C_{16}-C_{17}-C_{11}$ 121.741121.769121.744 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.741121.2893121.2789 $C_{16}-C_{19}-C_{10}$ 121.745121.745121.745 $C_{16}-C_{17}-C_{11}$ 121.6115121.6128121.6128 $C_{16}-C_{17}-C_{11}$ 121.6123121.6128121.6128 $C_{16}-C_{16}-C_{19}-0$ 118.8684118.8	C1-C2-H5	119.4124	119.467	119.5017
$H_5-C_2-C_{11}$ 119.794119.7863119.78 $C_4-C_3-H_6$ 118.8685118.8591118.8518 $C_4-C_3-C_{13}$ 121.7815121.7775121.7455 $H_0-C_3-C_{13}$ 119.3492119.3631119.3835 $C_1-C_4-C_3$ 120.6013120.5609120.5363 $C_1-C_4-H_7$ 119.5719119.6241119.677 $C_3-C_4-H_7$ 119.81262119.8145119.8061 $C_1-N_6-H_9$ 114.072114.8938115.1382 $C_1-N_6-H_9$ 114.072114.8938115.3322 $C_1-N_6-H_9$ 110.4129111.5004111.6508 $C_2-C_{11}-H_{12}$ 118.999118.9437118.929 $C_2-C_{11}-H_{12}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{13}-C_{17}$ 121.6119121.6119121.619 $H_2-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.2489121.4394121.434 $C_{15}-C_{14}-C_{13}$ 117.2579117.2629117.281 $C_{15}-C_{14}-C_{13}$ 121.4913121.4913121.4913 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577117.622117.841 $C_{15}-C_{14}-C_{17}$ 121.7814121.893121.2785 $C_{16}-C_{19}-C_{17}$ 121.7814121.893121.279 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6123121.6123 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6123121.613 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123120.5615120.5615 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.612312	C1-C2-C11	120.7873	120.7455	120.7173
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	H ₅ -C ₂ -C ₁₁	119.7994	119.7863	119.78
$\begin{array}{c} C_1 - C_3 - C_{13} & 121.7815 & 121.7775 & 121.7645 \\ H_0^+ C_3 - C_{13} & 119.3492 & 119.3631 & 119.3835 \\ C_1 - C_4 - C_3 & 120.6013 & 120.5609 & 120.5363 \\ C_1 - C_4 - H_7 & 119.5719 & 119.6241 & 119.657 \\ C_3 - C_4 - H_7 & 119.8262 & 119.8145 & 119.8061 \\ C_1 - N_8 - H_9 & 114.1 & 114.8938 & 115.1382 \\ C_1 - N_8 - H_0 & 110.6129 & 111.5004 & 111.6508 \\ C_2 - C_{11} - H_{12} & 118.999 & 118.9437 & 118.9329 \\ C_2 - C_{11} - H_{12} & 119.899 & 118.9437 & 118.9329 \\ C_2 - C_{11} - C_{13} & 121.6119 & 121.6119 & 121.6049 \\ H_{12} - C_{11} - C_{13} & 119.3886 & 119.4432 & 119.461 \\ C_3 - C_{13} - C_{27} & 121.4899 & 121.4394 & 121.4334 \\ C_{14} - C_{15} - C_{14} & 117.2579 & 117.2629 & 117.2817 \\ C_3 - C_{13} - C_{27} & 121.2439 & 121.4394 & 121.4334 \\ C_{14} - C_{15} - C_{14} & 121.769 & 121.7816 \\ C_{15} - C_{14} - C_{12} & 121.2419 & 121.4303 & 121.4419 & 121.4303 \\ C_{16} - C_{14} - C_{27} & 121.2419 & 121.2433 & 121.4419 & 121.4304 \\ C_{15} - C_{14} - C_{27} & 121.2419 & 121.2439 & 121.4319 \\ C_{16} - C_{14} - C_{27} & 121.7814 & 121.7769 & 121.7816 \\ C_{14} - C_{15} - C_{17} & 121.7814 & 121.7769 & 121.7816 \\ C_{14} - C_{15} - C_{17} & 121.7814 & 121.7769 & 121.7816 \\ C_{14} - C_{15} - C_{17} & 121.2419 & 121.4393 & 121.4419 & 121.4303 \\ C_{17} - C_{15} - H_{18} & 118.8684 & 118.8594 & 118.8522 \\ C_{14} - C_{16} - C_{19} & 119.3434 & 119.3634 & 119.3634 & 119.3634 \\ C_{14} - C_{19} & 119.3634 & 119.3634 & 119.3634 & 118.8524 \\ C_{15} - C_{17} - C_{21} & 120.6015 & 120.5615 & 120.5615 \\ C_{15} - C_{17} - C_{21} & 120.6015 & 120.5615 & 120.5615 \\ C_{15} - C_{17} - C_{21} & 119.877 & 119.8797 \\ C_{19} - C_{10} - H_{23} & 119.8797 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19} - C_{21} - N_{24} & 119.776 & 119.776 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 119.776 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 119.776 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 119.776 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 115.107 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 115.107 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 115.107 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 115.107 \\ C_{17} - N_{24} - M_{25} & 115.107 \\ C_{17} - N_{2$	C4-C3-H6	118.8685	118.8591	118.8518
$H_6-C_3-C_{13}$ 119.3492119.3631119.3835 $C_1-C_4-C_3$ 120.6013120.5609120.5363 $C_1-C_4-H_7$ 119.5719119.6241119.677 $C_3-C_4-H_7$ 119.8262119.8145119.8061 $C_1-N_8-H_9$ 114.1114.8938115.1382 $C_1-N_8-H_10$ 114.0672114.8574115.1059 $H_9-N_8-H_{10}$ 110.4129111.5004111.6508 $C_2-C_{11}-H_{12}$ 118.999118.9437118.9329 $C_2-C_{11}-G_{13}$ 121.6119121.6119121.6049 $H_{12}-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4899121.4394121.4314 $C_{13}-C_{27}$ 121.2489121.4394121.4334 $C_{15}-C_{14}-C_{15}$ 121.2433121.2055121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{17}$ 121.2431121.2095121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.419121.2833121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.419121.2833121.2785 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.7814119.3634119.3634 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.7814121.769121.7814 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5615 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.787120.7447120.718 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.787120.7447120.718 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$	C4-C3-C13	121.7815	121.7775	121.7645
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	H ₆ -C ₃ -C ₁₃	119.3492	119.3631	119.3835
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C1-C4-C3	120.6013	120.5609	120.5363
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C1-C4-H7	119.5719	119.6241	119.657
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C3-C4-H7	119.8262	119.8145	119.8061
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C1-N8-H9	114.1	114.8938	115.1382
H_9-Ns-H_{10} 110.4129111.5004111.6508 $C_2-C_{11}-H_{12}$ 118.999118.9437118.9329 $C_2-C_{11}-C_{13}$ 121.6119121.6119121.6049 $H_{12}-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{13}-C_{11}$ 117.2579117.2629117.2817 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4899121.4394121.4334 $C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.2433121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577117.2622117.2816 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.4913121.4419121.4363 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2795 $C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2795 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.642 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.642 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494119.3634119.3835 $C_{17}-C_{15}-H_{18}$ 118.8684118.8594118.852 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5655 $C_{15}-C_{17}-H_{22}$ 119.5718119.6223119.6794 $C_{15}-C_{17}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7977118.0416118.0956 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7977118.0416118.0956 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7977118.0416 </td <td>C1-N8-H10</td> <td>114.0672</td> <td>114.8574</td> <td>115.1059</td>	C1-N8-H10	114.0672	114.8574	115.1059
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	H9-N8-H10	110.4129	111.5004	111.6508
$C_2-C_{11}-C_{13}$ 121.6119121.6119121.6049 $H_{12}-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.432119.461 $C_3-C_{13}-C_{21}$ 117.2579117.2629117.2817 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4899121.4394121.4334 $C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.243121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577117.2622117.2816 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2799 $C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2799 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494119.3634119.3835 $C_{17}-C_{15}-H_{18}$ 118.8684118.8594118.8522 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{19}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5615 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5615 $C_{15}-C_{17}-H_{22}$ 119.8262119.8155119.8075 $C_{15}-C_{19}-H_{23}$ 119.5718119.6223119.6524 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.7977118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-C_{19}$ 119.5977118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-N_{24}$ 120.8411120.7996120.7756 $C_{21}-N_{24}-H_{25}$ 120.8411120.799	C ₂ -C ₁₁ -H ₁₂	118.999	118.9437	118.9329
$H_{12}-C_{11}-C_{13}$ 119.3886119.4432119.461 $C_3-C_{13}-C_{11}$ 117.2579117.2629117.2817 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4899121.4394121.4334 $C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.243121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577117.2622117.2816 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2759 $C_{16}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2759 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494119.3634119.3835 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-H_{20}$ 118.8684118.8594118.8574 $C_{19}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{19}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{15}-C_{17}-H_{22}$ 119.5718119.6223119.6515 $C_{15}-C_{17}-H_{22}$ 119.5718119.6223119.6554 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7997118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-C_{19}$ 117.9597118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-N_{24}$ 120.8411120.7996120.7565 $C_{21}-N_{24}+H_{26}$ 114.003114.8963115.1399 $C_{21}-N_{24}+H_{26}$ 110.413	C2-C11-C13	121.6119	121.6119	121.6049
$C_3-C_{13}-C_{11}$ 117.2579 117.2629 117.2817 $C_3-C_{13}-C_{27}$ 121.4899 121.4394 121.4334 $C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.243 121.2905 121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577 117.2622 117.2816 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.4913 121.4419 121.4363 $C_{16}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419 121.2893 121.2759 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814 121.7769 121.764 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814 121.7769 121.764 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494 119.3634 119.3835 $C_{17}-C_{15}-H_{18}$ 118.8684 118.8594 118.8522 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123 121.6128 121.6061 $C_{14}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881 119.4414 119.4587 $C_{15}-C_{17}-H_{20}$ 119.2621 120.5615 120.5615 $C_{15}-C_{17}-H_{22}$ 119.8262 119.8155 119.8075 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.5718 119.2023 119.6544 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994 119.7862 119.7803 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.7977 118.0416 118.0956 $C_{19}-C_{21}-N_{24}$ 120.7156 120.8411 120.7996 $C_{21}-N_{24}-H_{25}$ 120.8411 120.7996 120.756 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 114.003 114.8963 115.1399 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 114.003 114.8955 115.107 C_{2	H12-C11-C13	119.3886	119.4432	119.461
C3-C13-C27121.4399121.4394121.4334 $C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.243121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{16}$ 117.2577117.2622117.2816 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.4913121.4419121.4363 $C_{16}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2759 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494119.3634119.3835 $C_{17}-C_{15}-H_{18}$ 118.8684118.8594118.8522 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5615 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615119.8075 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.5718119.2623119.6544 $C_{16}-C_{19}-C_{21}$ 120.787120.7447120.7158 $C_{16}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{21}-C_{21}-C_{19}$ 117.9597118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-N_{24}$ 121.1195121.0864121.0591 $C_{21}-N_{24}-H_{25}$ 120.8411120.7996120.756 $C_{21}-N_{24}+H_{26}$ 114.003114.8963115.1399 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 114.003114.8955115.107 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 110.4132111.5017111.652	C ₃ -C ₁₃ -C ₁₁	117.2579	117.2629	117.2817
$C_{11}-C_{13}-C_{27}$ 121.243121.2905121.2785 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.4913121.4419121.4363 $C_{15}-C_{14}-C_{27}$ 121.2419121.2893121.2759 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-C_{17}$ 121.7814121.7769121.764 $C_{14}-C_{15}-H_{18}$ 119.3494119.3634119.3835 $C_{17}-C_{15}-H_{18}$ 118.8684118.8594118.8522 $C_{14}-C_{16}-C_{19}$ 121.6123121.6128121.6061 $C_{14}-C_{16}-H_{20}$ 119.3881119.4414119.4587 $C_{19}-C_{16}-H_{20}$ 118.9991118.9447118.9341 $C_{15}-C_{17}-C_{21}$ 120.6015120.5615120.5365 $C_{21}-C_{17}-H_{22}$ 119.8262119.8155119.8075 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{21}-C_{19}-H_{23}$ 119.7994119.7862119.7803 $C_{19}-C_{21}-C_{19}$ 117.9597118.0416118.0956 $C_{19}-C_{21}-N_{24}$ 120.7877120.7847120.7156 $C_{21}-N_{24}-H_{25}$ 120.8411120.7996120.7756 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 114.003114.8963115.139 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 114.003114.8955115.107 $C_{21}-N_{24}-H_{26}$ 110.4132111.5017111.6523	C3-C13-C27	121.4899	121.4394	121.4334
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{11} - C_{13} - C_{27}	121.243	121.2905	121.2785
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C15-C14-C16	117.2577	117.2622	117.2816
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{15} - C_{14} - C_{27}	121.4913	121.4419	121.4363
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{16} - C_{14} - C_{27}	121.2419	121.2893	121.2759
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{14} - C_{15} - C_{17}	121.7814	121.7769	121.764
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{14} - C_{15} - H_{18}	119.3494	119.3634	119.3835
$\begin{array}{cccccccc} C_{14} - C_{16} - C_{19} & 121.6123 & 121.6128 & 121.6061 \\ C_{14} - C_{16} - H_{20} & 119.3881 & 119.4414 & 119.4587 \\ C_{19} - C_{16} - H_{20} & 118.9991 & 118.9447 & 118.9341 \\ C_{15} - C_{17} - C_{21} & 120.6015 & 120.5615 & 120.5365 \\ C_{15} - C_{17} - H_{22} & 119.8262 & 119.8155 & 119.8075 \\ C_{21} - C_{17} - H_{22} & 119.5718 & 119.6223 & 119.6554 \\ C_{16} - C_{19} - C_{21} & 120.787 & 120.7447 & 120.7158 \\ C_{16} - C_{19} - H_{23} & 119.7994 & 119.7862 & 119.7803 \\ C_{21} - C_{21} - C_{19} & 119.4127 & 119.4679 & 119.5029 \\ C_{17} - C_{21} - C_{19} & 117.9597 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19} - C_{21} - N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21} - N_{24} - H_{25} & 114.1003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25} - N_{24} - H_{26} & 114.0675 & 114.8595 & 115.107 \\ H_{25} - N_{24} - H_{26} & 10.4132 & 111.5017 & 111.6523 \end{array}$	C17-C15-H18	118.8684	118.8594	118.8522
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{14} - C_{16} - C_{19}	121.6123	121.6128	121.6061
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C14-C16-H20	119.3881	119.4414	119.4587
$\begin{array}{cccccccc} C_{15}\text{-}C_{17}\text{-}C_{21} & 120.6015 & 120.5615 & 120.5365 \\ C_{15}\text{-}C_{17}\text{-}H_{22} & 119.8262 & 119.8155 & 119.8075 \\ C_{21}\text{-}C_{17}\text{-}H_{22} & 119.5718 & 119.6223 & 119.6554 \\ C_{16}\text{-}C_{19}\text{-}C_{21} & 120.787 & 120.7447 & 120.7158 \\ C_{16}\text{-}C_{19}\text{-}H_{23} & 119.7994 & 119.7862 & 119.7803 \\ C_{21}\text{-}C_{21}\text{-}H_{23} & 119.4127 & 119.4679 & 119.5029 \\ C_{17}\text{-}C_{21}\text{-}C_{19} & 117.9597 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19}\text{-}C_{21}\text{-}N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \end{array}$	C19-C16-H20	118.9991	118.9447	118.9341
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C15-C17-C21	120.6015	120.5615	120.5365
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C15-C17-H22	119.8262	119.8155	119.8075
$\begin{array}{ccccccc} C_{16}\text{-}C_{19}\text{-}C_{21} & 120.787 & 120.7447 & 120.7158 \\ C_{16}\text{-}C_{19}\text{-}H_{23} & 119.7994 & 119.7862 & 119.7803 \\ C_{21}\text{-}C_{19}\text{-}H_{23} & 119.4679 & 119.5029 \\ C_{17}\text{-}C_{21}\text{-}C_{19} & 117.9597 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19}\text{-}C_{21}\text{-}N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \\ \end{array}$	C21-C17-H22	119.5718	119.6223	119.6554
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C16-C19-C21	120.787	120.7447	120.7158
$\begin{array}{cccccccc} C_{21}\text{-}C_{19}\text{-}H_{23} & 119.4127 & 119.4679 & 119.5029 \\ C_{17}\text{-}C_{21}\text{-}C_{19} & 117.9597 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19}\text{-}C_{21}\text{-}N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.1003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.0675 & 114.8595 & 115.107 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \\ \end{array}$	C ₁₆ -C ₁₉ -H ₂₃	119.7994	119.7862	119.7803
$\begin{array}{ccccc} C_{17}-C_{21}-C_{19} & 117.9597 & 118.0416 & 118.0956 \\ C_{19}-C_{21}-N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21}-N_{24}-H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21}-N_{24}-H_{26} & 114.1003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25}-N_{24}-H_{26} & 114.0675 & 114.8595 & 115.107 \\ H_{25}-N_{24}-H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \end{array}$	C21-C19-H23	119.4127	119.4679	119.5029
$\begin{array}{ccccc} C_{19} - C_{21} - N_{24} & 121.1195 & 121.0864 & 121.0591 \\ C_{21} - N_{24} - H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21} - N_{24} - H_{26} & 114.1003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25} - N_{24} - H_{26} & 114.0675 & 114.8595 & 115.107 \\ H_{25} - N_{24} - H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \end{array}$	C17-C21-C19	117.9597	118.0416	118.0956
$\begin{array}{ccccc} C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{25} & 120.8411 & 120.7996 & 120.7756 \\ C_{21}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.1003 & 114.8963 & 115.1399 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 114.0675 & 114.8595 & 115.107 \\ H_{25}\text{-}N_{24}\text{-}H_{26} & 110.4132 & 111.5017 & 111.6523 \\ \end{array}$	C_{19} - C_{21} - N_{24}	121.1195	121.0864	121.0591
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C21-N24-H25	120.8411	120.7996	120.7756
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C ₂₁ -N ₂₄ -H ₂₆	114.1003	114.8963	115.1399
110.4152 111.5017 111.0525	H25-N24-H26	114.0675 110.4132	114.8595	115.10/
$C_{13}-C_{27}-C_{14}$ 115.0248 115.1564 115.115	C ₁₃ -C ₂₇ -C ₁₄	115.0248	115.1564	115.115

C ₁₃ -C ₂₇ -H ₂₈	109.5376	109.4301	109.4292
C13-C27-H29	108.2948	108.3063	108.3229
C ₁₄ -C ₂₇ -H ₂₈	108.2955	108.3077	108.325
C14-C27-H29	109.5385	109.435	109.4343
H28-C27-H29	105.752	105.8015	105.815
Dihedral Angles (°)			
C4-C1-C2-H5	179.7266	179.5672	179.6309
C4-C1-C2-C11	0.0715	-0.044	-0.0092
N8-C1-C2-H5	2.9377	2.6448	2.6356
N8-C1-C2-C11	-176.7174	-176.9664	-177.0045
C ₂ -C ₁ -C ₄ -C ₃	0.0108	0.1486	0.1076
C2-C1-C4-H7	-179.7093	-179.5712	-179.612
N8-C1-C4-C3	176.7903	177.0619	177.0941
N8-C1-C4-H7	-2.9298	-2.658	-2.6254
C2-C1-N8-H9	-155.8872	-157.2946	-157.6082
C2-C1-N8-H10	-27.6983	-25.9725	-25.5457
C4-C1-N8-H9	27.426	25.8773	25.4861
C4-C1-N8-H10	155.6149	157.1993	157.5486
C1-C2-C11-H12	179.5033	179.4542	179.4685
$C_1 - C_2 - C_{11} - C_{13}$	-0.2189	-0.1451	-0.1483
H5-C2-C11-H12	-0.1505	-0.1558	-0.1706
H ₅ -C ₂ -C ₁₁ -C ₁₃	-179.8726	-179.7551	-179.7874
H6-C3-C4-C1	179.7259	179.7224	179.7509
H ₆ -C ₃ -C ₄ -H ₇	-0.5547	-0.5582	-0.53
C13-C3-C4-C1	0.0511	-0.0691	-0.053
C13-C3-C4-H7	179.7705	179.6502	179.6662
C4-C3-C13-C11	-0.1876	-0.115	-0.0993
C4-C3-C13-C27	178.7224	178.9172	178.9883
H6-C3-C13-C11	-179.8609	-179.9055	-179.9021
H6-C3-C13-C27	-0.9509	-0.8734	-0.8145
C2-C11-C13-C3	0.2709	0.2214	0.1993
C2-C11-C13-C27	-178.642	-178.8123	-178.8898
H12-C11-C13-C3	-179.4502	-179.3759	-179.4155
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₃ -C ₂₇	1.6369	1.5904	1.4954
C3-C13-C27-C14	124.5729	123.2941	123.2921
H3-C13-C27-H28	-113.2008	-114.453	-114.4626
C3-C13-C27-H29	1.6791	0.435	0.4499
C11-C13-C27-C14	-56.5605	-57.7127	-57.6568

C ₁₁ -C ₁₃ -C ₂₇ -H ₂₈	65.6659	64.5402	64.5886
C11-C13-C27-H29	-179.4542	179.4282	179.5011
C_{16} - C_{14} - C_{15} - C_{17}	-0.1857	-0.1052	-0.0928
C ₁₆ -C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₈	-179.8592	-179.903	-179.8975
C27-C14-C15-H17	178.7287	178.9762	179.0137
C ₂₇ -C ₁₄ -C ₁₅ -H ₁₈	-0.9448	-0.8217	-0.791
C15-C14-C16-C19	0.2689	0.1963	0.1937
C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₆ -H ₂₀	-179.4526	-179.4265	-179.4252
C27-C14-C16-C19	-178.6484	-178.8866	-178.9143
C27-C14-C16-H20	1.6301	1.4906	1.4668
C15-C14-C27-C13	124.5135	123.0326	123.0322
C15-C14-C27-H28	1.6205	0.1787	0.1951
C ₁₅ -C ₁₄ -C ₂₇ -H ₂₉	-113.2602	-114.7126	-114.7212
C16-C14-C27-C13	-56.6152	-57.923	-57.8969
C16-C14-C27-H28	-179.5082	179.2232	179.266
C ₁₆ -C ₁₄ -C ₂₇ -H ₂₉	65.611	64.3318	64.3497
C14-C15-C17-C21	0.0508	-0.0311	-0.0567
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₇ -H ₂₂	179.7711	179.6577	179.6638
H ₁₈ -C ₁₅ -C ₁₇ -C ₂₁	179.7258	179.7677	179.749
H ₁₈ -C ₁₅ -C ₁₇ -H ₂₂	-0.5539	-0.5434	-0.5305
C14-C16-C19-C21	-0.2184	-0.1523	-0.1465
C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₉ -H ₂₃	-179.8729	-179.7595	-179.7869
H20-C16-C19-C21	179.5042	179.4724	179.4744
H20-C16-C19-H23	-0.1503	-0.1349	-0.166
C ₁₅ -C ₁₇ -C ₂₁ -C ₁₉	0.0096	0.0796	0.1073
C15-C17-C21-N24	176.7896	177.0085	177.0955
H22-C17-C21-C19	-179.7114	-179.6098	-179.6136
H22-C17-C21-N24	-2.9314	-2.6809	-2.6254
C16-C19-C21-C17	0.0727	0.0101	-0.008
C16-C19-C21-N24	-176.7167	-176.9281	-177.0051
H23-C19-C21-C17	179.7285	179.6186	179.6334
H ₂₃ -C ₁₉ -C ₂₁ -N ₂₄	2.9391	2.6805	2.6362
C17-C21-N24-H25	27.4255	25.8622	25.4778
C17-C21-N24-H26	155.6154	157.1907	157.5456
C ₁₉ -C ₂₁ -N ₂₄ -H ₂₅	-155.8872	-157.2935	-157.6146
C19-C21-N24-H26	-27.6972	-25.9649	-25.5468

4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP)

DFT modeli kullanılarak 4,4'Metilendianiline molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası çizildi. Bu molekülün MESP haritası Şekil 4.7.'de verilmiştir. Bu haritada; kırmızı bölgelerde elektron fazlalığı olduğundan bu bölgeler negatif yüklüdür. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği vardır ve pozitif yüklüdür. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşca maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar. 4,4'Metilendianiline molekülünün MESP haritasına bakıldığında halkalarının elektronca zengin olduğunu görülmektedir.



Şekil 4.5 MESP haritası

4.6. Homo-Lumo Analizi

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) kuantum kimyası için çok önemli parametredir. Elektron dağılımı iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemlidir [66]. Yani bir molekül diğer moleküllerle etkileşimini bu yollarla belirler. Bu orbitallere öncelikli

orbitaller denir. Bir bağda HOMO bağ orbitalleri, LUMO ise karşıt bağ orbitalidir [65].

Molekülün en dıştaki elektron içeren orbital HOMO, elektronları verme eğilimindedir. Diğer taraftan en içteki elektronu olmayan orbital LUMO, elektron alma eğilimindedir.[67]

HOMO-LUMO arasındaki etkileşimlerden dolayı moleküler orbital teoriye göre geçiş durumlarında π - π * geçişleri gözlenir [68]. HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı enerji band boşluğu olarak isimlendirilir. Yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir. Ek olarak HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği Şekil 3.8'da gösterilmiştir. 4,4'Metilendianiline molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP/cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ hesaplamalarına göre molekülün enerji band boşluğu 0,14369 eV civarındadır [69]. En yüksek dolu moleküler orbitaller genelikle tüm gruplar üzerine yerelleşmiştir. Diğer taraftan en düşük boş moleküler orbitaller ise metal grubu hariç diğer gruplar üzerine yerelleşmiştir.



Şekil 4.6. MDA molekülü için HOMO ve LUMO'nun üç boyutlu grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Serbest 4,4'Methylenedianiline molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Bu çalışmada moleküllerin olası bütün konformasyon durumları belirlenerek moleküllere ait konformasyonlar B3LYP/cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ hesaplama metodu ile optimize edildi. Bu optimizasyon sonucunda en kararlı konformasyon belirlenerek, bu konformasyonlar için titreşim frekansları ve geometrik parametreleri Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile cc-pVDZ,cc-pVTZ,cc-pVQZ temel seti kullanılarak hesaplandı. Serbest 4,4'Metilendianiline molekülünün deneysel yollarla FT-IR ve FT-Ra spektrumları kaydedildi. Teorik olarak elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Bu çalışmalardan sonra DFT modeli kullanarak elektronun yük yoğunluğunun üç boyutlu hatitası çizildi (MESP). Bu haritaya göre kırmızı bölgede elektron fazlalığı, mavi bölgedede elektron eksikliği söz konusudur. Böylece molekül hakkında yorum yapabilmemizi sağlamaktadır. Molekülümüzün diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için HOMO-LUMO çalışması yapılmıştır. Bu kuantum kimyası için önemli bir çalışma olup elektron alıpverme ile ilgili bize bilgi sağlamıştır.

5.1. Poster Sunumu

Yapılan bu çalışma 15-18 Mayıs 2013 tarihleri arasında Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi/Burdur'da düzenlenen XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresine " Vibrational Spectral Analysis and Theoretical Investigation on the Molecular Structure of 4,4' Diaminodiphenylmethane" adlı bildiri olarak gönderildi ve bu bildirinin kabul edilmesinin ardından P112 poster numarası ile sunumu yapılmıştır. Bu bildiri ve poster sırasıyla Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.

Uluslararası Katılımlı XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi 15-18 Mayıs 2013, BURDUR-TÜRKİYE P-112 VIBRATIONAL SPECTRAL ANALYSIS AND THEORETICAL INVESTIGATION ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE T. Raci SERTBAKAN, Demet KAHRAMAN, M. Tahir GÜLLÜOĞLU and Yusuf ERDOĞDU Ahi Evran University, Art and Science Faculty, Department of Physics, Kirsehir, TURKEY trsertbakan@ahievran.edu.tr 4,4'- Diaminodiphenylmethane (DDM) is an aromatic amine commonly used as a chemical intermediate in the production of isocyanates, polyurethanes, polymers, and elastomers. This compound is a carcinogen in laboratory animals, but no definitive data are available regarding its carcinogenicity in humans. On account of its diffusion and toxicity, specific analytical methods are required for monitoring human exposure to this compound [1]. In this study, conformational search of the 4,4' Diamino diphenylmethane has been performed. The FT-IR spectrum of this compound was recorded in the region 4000–400 cm⁻¹. The FT-Raman spectrum was also recorded in the region 3500–50 cm⁻¹. Vibrational frequencies of the title compound have been calculated by B3LYP with cc-pVDZ, cc-pVTZ and cc-pVQZ basis sets. All calculations were performed by using Gaussian 09 and Spartan10 program package, invoking gradient geometry optimization [2-4]. In order to establish the stable possible conformations, all conformations were optimized DFT. The most stable four conformations are given in figures. We are determined the lowest-energy conformation-4. The calculated geometric parameters and vibrational frequencies were analyzed and compared with obtained experimental results. analyzed and compared with obtained experimental results. à. Conformer-2 Conformer-1 Conformer-4 Conformer-3 **References:** erences: E. Benfenati, M. Natangelo, R. Fanelli, G. Lualdi, R. Tridico, *M.Journal*, (1992) 46-3, 352–359. M. J. Frisch, et all., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2004). H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* (1982) 3. 214-218. Spartan 10, Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612,USA, (2010). [1] [2] [3] [4] 139 13th National Spectroscopy Conference

Şekil 5.1. Poster Sunumu Bildirisi

15-18 May, 2013 BURDUR-TURKEY

VIBRATIONAL SPECTRAL ANALYSIS and THEORETICAL INVESTIGATION ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE

T. R. SERTEAKAN, D. KASRAMAN, M. T. GÜLLÜGÜLU MA Y. ERDOĞDU

manuci, kazus or geomery opinizar ware indicate fair the indicate is in facilie molecule and, in theory, may hav least for conformers as shown in Figur Ground state energies, zero goint come anergies (Sour-SSG), relative energies dipole months of Socionners ware pres-

point correct

na

540

Abs Evran University, Art and Science Faculty, Department of Physics, Mirachie, TURKEY manifestandishioran court

Introduction

cuter geometry The numbering scheme for DDNI is shown in Figure. Optimized bond garaneses: were allowand by using 501.VM with co-VID2 backs as To find rable conterners, arMetholoss combinationaling/is was carried outhor the the molecule. Roading 10 each degree therwise analytic the roadino bonds, combinational space of the the molecule was and then till permenty optimizations of these and then till permenty optimizations of these and charties are performed by 501.VM co-VID2 method. Results of geometry optimizations of these are obligated that the file molecule is rather

.4- Daminosiphenyimethane (DDN) is n aromatic amine commonly used as a hemical intermediate in the production chemical intermediate in the groduction of lacoyanatics, goly unterlands, polymers, and elastomers. This compound is a carchagen in laboratory animals, but no definitive data are available negating to carchagenicity in humans. On account of a offluxion and toxicity, specific analytical methods are neguined for monitoring human exposure to this compound [1].

Computational Details

References

20

43 **5**)

Corporational Details The calculations ware performed at DFT levels by using Gaussian 60 (2) program package, invoking grading gaonary (gaintration (2) in order to extend in the cable (gaintration (2) in the molecule was economed with molecular mechanic elimulations. This calculation was gardroned with the digram of both accuracy and competitive accounts when molecular mechanic elimulations. This calculation was gardroned with the digram of both accuracy and competitive gaonomy, theoretical methods and basis are should be considered. Density for measing the regularization accuracy instantiation of the state of the state of the environment of the state and the state of the environment of the state state (1) of the theory of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of the state state (1) of the content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic content of DDM was used for harmonic to an englest of primarial structures. The iterational indigent of primarial structures. The iterational mode wave accuration the the state and the state state of primarial and primarials and primarial mode wave accuration the state of TDM and primarial mode wave accuration the state of TDM and primarials and primarials and and the state state and analysis of primarials and primarials and primarials and analysis of primarials and primarials and primarials and analysis of primarials and primarials and primarials and analysis of primarials and primarials and primarials and analysis of primarials and



Coperimental Departmenser The FT-R spectrum of this molecul recorded in the region 0000-000 cm⁻¹ of 690 spectrophosomean using Kar spectrum of DDM has been recorded 1000 nm the shown in Figure. The FT-R spectrum of DDM has been recorded 1000 nm the of NdC VGS lacer as ever wavelength in the region 50-5500 cm Bruker FRA 1006Bare shown in Figure. 1111 and and

0.35

Şekil 5.2. Poster Sunumu

KAYNAKLAR

- 1. Erdik, E. **1998**. Organik Kimyada Spektroskopik yöntemler, 2. Ed., Gazi kitap evi Yayını, 531 s. Ankara
- 2. Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, Oxford, 21-77 (**1972**).
- 3. Chang, R., "Basic Principles of Spectroscopy", Mc Graw-Hill, New York, 1-100 (1971).
- 4. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed.", Longman, London, 50-60 (1971).
- Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarenden press, Oxford, 25-70 (1985).
- Banwell, C.N, Mc Cash, E, M., **1996**, Funda mental of molecular spectroscopy. Tata MC Graw-Hill Publish Company Limited, 308 p.,New Delhi
- Hollas, J.M., 2004 Modern Spectroscopy, 4. Ed., Jhon Wiley& Sons, Ltd., 452 p,England.
- 8. Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981
- Kurt, M., "Bazı metal(II) benzimidazol bileşiklerinin yapılarının kırmızı altı spektroskopisi yöntemiyle araştırılması ve 1,2-bis(4-pyridyl) ethan molekülünün titreşim spektrumunun teorik olarak incelenmesi ", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30-86 (2003).

- Güllüoğlu, M. T., "Bazı metal (II) bileşiklerin yapılarının titreşimsel spektroskopi ile araştırılması", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 50-126 (2000).
- Bransden, B. H., Joachim, C. J., "Physics of Atom and Molecules", Longman, London, 5-82 (1983).
- 12. Lewis, I.A., Edwards. H.G.M., **2001**. Handbook of Raman spectroscopy. Marcel Dekker, Inc. Taylor & Francis Group, LLc. 1049p. New York-Basel.
- Siebert F. Hildebrondt P., 2008, Vibrational Spectroscopi in Life Science. WİLEY-UCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 310P, Weinheim.
- 14. Gündüz, T., **2002**. Instrümental Analiz. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Yayını, 1357s. Ankara
- 15. Kahraman, M., 2007. Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen parametrelerin incelenmesi, Yıldız teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 60 s, İstanbul
- 16. Michalska, D. Raint Program, Wroclaw University of Technology, 2003.
- Michalska, D. Wysokinski, R. The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. Chemical Physics Letters. 2005, 403, 211-217
- Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", Mc Graw Hill, NewYork, 2-92 (1955).
- 19. Willock, D.J., 2009 Moleculer Symetry. Johnwiley & Sons, Ltd., 426p. United Kingdom.

- 20. Bishop, D.M., **1973** Group Theory and Chemistry, Cleradan Pres, 294p, Oxford.
- 21. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed." Wiley, London, 27-64 (1971).
- 22. Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., "C7H8Br4 molecule conformation analysis and optimization of quantum mechanical methods, the resulting x-ray structure analysis of electronic and structural parameters in comparison with the results", Gazi University Journal of Science, 16 (1): 27-35 (2003)
- 23. Erdogdu,'1,3-bis(4-piperidyl)propane molekülü ve 1,3-bis(4-pyridyl)propane molekülünün serbest ve metal (II) halide komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi', Ph.D.Thesis,Kırsehir,in 2008
- Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley and Sons Inc., NewYork, 5-67 (1999).
- 25. Atkins, P. W., Freidman, R. S., 1996. "Molecular Quantum Mechanics", 3.Ed., 562p, Oxford University Press, New York.
- Foresman J.B., Frish A., **1996.** Exploring Chemistry with Electroniz Structure Methods. 2. Ed., Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- 27. Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", Molecular Physic, 17(2): 197-204 (**1969**).
- 28. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225 (1979)

- Pulay, P., "Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry", by K. P. Lawley 11nd ed., John Wiley &Sons Ltd, 118-143 (1987).
- Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, New York, 240-254 (1997).
- 31. Kurt, M. 2003. Bazı Metan(II) Benzimidazol Bileşik yapılarının Kırmızı altı Spektroskopisi yaöntemi ile Araştırılması ve 1,2 bis(4-pyridyl)ethane molekülünün titreşim spektrumunun Teorik olarak incelenmesi, Gazi üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Ankara
- 32. Koch, W., Holthausen, M. C., "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Amsterdam, 40-90 (2000).
- Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", Physical Review, 136 (3B): 864-871 (1964).
- 34. Kohn, W., Sham, L. J., "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects", Physical Review, 140 (4A): 1113 -1138 (**1965**).
- 35. Becke, A. D., "Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymtotic Behavior", Physical Review A, 38(6): 3098-3100 (**1988**).
- Aramunt, R. M.; Maria, M. D. S.; Infantes, L.; Cano, F. H.; Elguero, J. The annular tautomerism of 4(5)-phenylimidazole. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 2002, 2, 564–568.

- 37. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", Chemical Physics Letter, 157(3): 200-206 (1989).
- 38. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange", Journal of Chemical Physics, 98(7): 5648-5652 (**1993**).
- 39. Parr, R.G., Yang, W., "Density Functional Theory", Oxford University Press, England, 60-101 (**1989**).
- 40. Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., "Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Metal Halide Complexes of 3,5-Lutedine in Relation to Their Structures", Spectroscopy Letter, 29(1): 175-183 (1996).
- Niu, Y., Hou, H., Zhu, Y., "Self-Assembly of d10 Metal Adduct Polymers Bridged by Bipyridyl-Based Ligands", Journal of Cluster Science, 14 (4): 483-493 (2003).
- 42. Bahat, M.,2000. Kinozolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31 G* Tabanlı SQM Metodu Hesabı ile Bazı Hofmann-Tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile incelenmesi. Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara
- 43. Becke, A.D., **1993**. Density Functional Thermochemistry, III, The role of Exact Exchange, Journal of Chemical Physics, 98,7,5648-5652
- 44. Botschvina, P., Bleicher, W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", Molecular Physics, 30(4): 1029-1036 (**1975**).
- 45. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A., "Combinational and Theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable

harmonic force constants scaled quantum mechanical (SQM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene", Journal of the American Chemical Society, 105(24): 7037-7047 (**1983**).

- Rauhut, G., Pulay, P., "Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields", Journal of Physical Chemistry, 99(10): 3094 (1995).
- Malmström, E., Hult, A., "Hyperbranched polymers" Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry C, 37(3): 555(1997).
- 48. Kim, Y.H., "Hyperbranched polymers 10 years after" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36(11): 1685-1698 (**1998**).
- 49. U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Data Bank (HSDB, online database). National Toxicology Program Information, Medicine, Bethesda, MD National Library. 1993.
- 50. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Benzenamine, 4,4 '-methylenebis profile. Epa/600/x-84/231. Environmental Criteria and Assessment Office, Health and Environmental Assessment, Research and Development Department, Bureau of Cincinnati, OH. In **1984**.
- The Merck Index 3. Chemicals, Drugs and Biological An Encyclopedia. 11th ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. 1989.
- 52. Adams, W.A.; Bakker, M.G.; Quickenden, T.I. Photovoltaic properties of ordered mesoporous silica thin film electrodes encapsulating titanium dioxide

particles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **2006**, 181, 166-173.

- 53. U.S. Department of Health and Human Services. Chemical Substances (RTECS, online database) Registry of Toxic Effects. National Toxicology Program Information, Medicine, Bethesda, MD National Library. 1993.
- 54. Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Methylenedianiline agency. Toxicological Profile for Public Health Services, Health and Human Services, Atlanta, GA USA. In 1998.
- 55. California Environmental Protection Agency (calep A). chronic non-cancer Reference Exposure Level Technical Support Document for the Determination of. Public Comment Draft. Environmental Health Hazard Assessment, Berkeley, CA Office. In **1997.**
- 56. Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) American Conference. 1999 TLVs and Beis. For Chemical Substances and Physical Agents Threshold Limit Values. Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH. In 1999.
- 57. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Health and Safety Standards, Toxic and Hazardous Substances. Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1050. In **1998.**
- 58. Sigma-Aldrich, (**20.10.2014**), MDA molekülü, Erişim tarihi: 25.10.2014, <u>https://www.sigmaaldrich.com</u>

- 59. Gözdaş, Ö., "Acacetin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının deneysel ve teorik incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, 2013
- 60. Dereli, Ö., Erdoğdu, Y., Güllüoğlu, M. T. (**2012**). Study on molecular structure and vibrational spectra of (triphenylphosphoranylidene) acetaldehyde using DFT: A combined. Molecular Structure.
- 61. Güllüoğlu, M.T., Unsalan, O., Erdoğdu, Y. (**2009**). FT-Raman, FT-IR spectral and DFT studies on 6, 8-dichloroflavone and 6, 8-dibromoflavone. Wiley Interscience.
- 62. Güllüoğlu, M. T., Erdoğdu, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan, N., & Yurdakul, Ş. (2011). DFT, FT-Raman, FT-IR and FT-NMR studies of 4phenylimidazole. Molecular Structure.
- 63. Optics and Spectroscopy, 2012, Vol. 113, No. 1, pp. 23-32
- Wojciechowski, P. M., & Michalska, D. (2007). Theorical Raman and infrared specra, and vibrational assignment for para-halogenoanilines:DFT study. Sience Direct.
- Namlı, Hilmi. (2013, 2 Mayıs). Organik reaksiyonlar Erişim tarihi: 21 Eylül 2014, <u>www.balikesir.edu.tr/~hnamli/okdn4/okdn4.pdf</u>
- McQuarrie, D. A., 1983. Quantum Chemistry. University Science Books, Oxford University Press., 518 p. Oxford
- 67. Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Corrosion Science. **2008**, 50, 2981-2992.

- Fukui, K. Theory of Orientation and Stereo Selection. Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- 69. Lewis, D.F.V.; Ioannides, C.; Parke, D.V., Xenobiotica. 1994, 24,401-408.
- 70. Ramalingam, S., Periandy, S., & Madivanan, R. (**2010**). FTIR ve FTRaman vibrational spectra and assignments of 4-chloro 2-methylaniline by DFT and ab inito HF calculations. *Journal of Current Sciences*, 241-248.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: KAHRAMAN, Demet
Uyruğu	: T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri	: 01/08/1989 ADANA
e-mail	: demet_kah_01@hotmail.com

Eğitim

Lise	Adana Ceyhan Doruk Lisesi	2003-2006
Lisans	Ahi Evran Üniversitesi Fef./ Fizik Bölümü	2007-2011
Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü	2011-2014

Yabancı Dil: İngilizce