

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ

Ahmet GÜVENİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
NİSAN 2016

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

Ahmet GÜVENİR

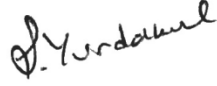
**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU**

**KIRŞEHİR
NİSAN 2016**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

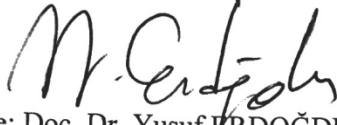
Bu çalışma; jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan: Prof. Dr. Şenay YURDAKUL



Üye: Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU



Üye: Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2015

Prof. Dr. Levent KULA

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.

Ahmet GÜVENİR

**5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM
SPEKTRUMUNUN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ahmet GÜVENİR

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nisan 2016

ÖZET

Bu çalışmada, 5-Metilfurfural (5-Mf) moleküler yapıları ile ilgili deneysel ve teorik sonuçlar sunulmaktadır. Bileşiklerin FT-IR ve FT-Raman spektrumları sırasıyla 4000-400 cm^{-1} ve 3500-0 cm^{-1} bölgeleri arasında kaydedildi. 5-Metilfurfural'nin moleküler geometri ve titreşim dalga sayıları, fonksiyonel B3LYP ve MP2 ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar için Gaussian09 yazılımı kullanılmıştır. Molekülün içinde yük transferleri oluşumunu, hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri göstermektedir. DFT modeli yardımıyla 5-Metilfurfural molekülünün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası (MESP) çizildi. 5-Metilfurfural molekülün FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumu, ilk kez sunulmaktadır.

Anahtar kelimeler: 5-Metilfurfural, DFT, TED, HOMO, LUMO, FT-IR, FT-Raman, MESP.

Sayfa Adedi: 106

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

INVESTIGATION OF VIBRATIONAL SPECTRA OF 5-METHYLFURFURAL MOLECULES BY EXPERIMENTAL AND THEORETICAL

(Master's Thesis)

Ahmet GÜVENİR

Ahi Evran University

Institute of Science

April 2016

ABSTRACT

In this study, the experimental and theoretical results on the molecular structures of 5-Methylfurfural (5-MFf) are presented. The FT-IR and FT-Raman spectra of TFMPF have been recorded together for between 4000–400 cm^{-1} and 3500–0 cm^{-1} regions, respectively. The molecular geometry and vibrational wavenumbers of the molecule have been also calculated in their ground states by using B3LYP and MP2 functional with 6-311G(d,p) basis set used in calculations. All calculations were performed with Gaussian09 software. The calculated HOMO and LUMO energies show that the charge transfers occur within the molecule. DFT using the 5-Methylfurfural molecule electron potential surfaces of the model molecule shapes, sizes, and electrostatic potential values with a three-dimensional map of the surface of the isoelectron molecule density were drawn to the potential (MESP). FT-IR, FT-Raman and NMR spectra of TFMPF molecule are presented for the first time.

Key Words: 5-Methylfurfural, DFT, TED, HOMO, LUMO, FT-IR, FT-Raman, MESP.

Number of pages: 106

Thesis Adviser: Assoc. Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini ve yardımını benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU ve tüm bölüm hocalarım ile laboratuvarlarda görevli tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ahmet GÜVENİR

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vi
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1 GİRİŞ.....	1
2 . MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ.....	3
2.1 ELEKTROMANYETİK DALGALAR.....	3
2.2 MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ	8
2.2.1 İnfrared (kırmızı-altı) Spektroskopisi	12
2.2.2 Raman Spektroskopisi	16
2.2.3 Karşılıklı Dışarlama İlkesi	21
2.2.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	22
2.2.5 Molekül Titreşim Türleri	24
2.2.6 Grup Frekansları	29
2.2.7 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler	33
2.2.8 İzotopik Yer değiştirme	35
3 BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI.....	36
3.1 Moleküler Mekanik Metotlar.....	37
3.2 KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR	38
3.2.1 Yarı Deneysel (semi-empirical) Metotlar	40
3.2.2 <i>ab-initio</i> Metotlar	41
3.3 HESAPLAMA METOTLARI.....	43

3.3.1	Hartree – Fock (HF).....	43
3.3.2	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT).....	45
3.3.3	B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	47
3.3.4	Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.....	48
3.4	TEMEL SETLER	49
3.5	SQM METODU	50
4	KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER	53
4.1	DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ.....	57
4.1.1	Infrared Spektrometresi	57
4.1.2	Raman Spektrometresi	60
5	5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜ.....	62
5.1	5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ..	62
5.2	5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ	64
5.3	5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ.....	66
5.3.1	Furan halkası titreşimleri	70
5.3.2	Aldehid grup titreşimleri.....	71
5.3.3	Metil grup titreşimleri	72
5.4	MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)	77
5.5	HOMO-LUMO ANALİZİ.....	79
6	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
7	KAYNAKLAR.....	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1 Grup frekansları	30
Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	42
Çizelge 5.1 5-Metilfurfural molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri	65
Çizelge 5.2 5-Metilfurfural molekülünün trans konformasyonunun titreşim frekansları.....	74
Çizelge 5.3 5-Metilfurfural molekülünün <i>cis</i> konformasyonunun titreşim frekansları	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga modeli	4
Şekil 2.2 Sinüs dalga fonksiyonu	5
Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum	5
Şekil 2.4 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri.....	11
Şekil 2.5 İnfrared spektroskopisi bölgeleri	12
Şekil 2.6 Rayleigh, stokes ve anti-stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı.....	21
Şekil 2.7. Moleküler titreşim türleri	28
Şekil 4.1 Potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimum,maksimum ve eyer noktası	55
Şekil 4.2 İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi	59
Şekil 4.3 Michelson interferometresi şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.4 Raman spektrometresi şematik gösterimi	61
Şekil 5.1 Furan, Furfural ve 5-metilfurfural moleküllerinin moleküler yapıları.....	62
Şekil 5.2 5-Metilfurfural molekülünün konformasyon analiz eğrisi.....	63
Şekil 5.3 5-Metilfurfural molekülünün konformasyonları.....	64
Şekil 5.4 5-Metilfurfural molekülünün en kararlı moleküler yapıları ve atom numaralandırması	65
Şekil 5.5 5-Metilfurfural molekülünün teorik İnfrared spektrumu	67
Şekil 5.6 5-Metilfurfuralmolekülünün teorik Ramanspektrumu.....	68
Şekil 5.7 5-Metilfurfural molekülünün deneysel İnfrared ve Raman spektrumu	69
Şekil 5.8 Cis 5-Metilfurfural molekülünün MESP haritası.....	77
Şekil 5.9 Trans 5-Metilfurfural molekülünün MESP haritası.....	78
Şekil 5.10 cis 5MF molekülünün HOMO ve LUMO grafiği.....	82
Şekil 5.11 trans 5MF molekülünün HOMO ve LUMO grafiği	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
E	Molekülün toplam enerjisi
ν	Frekans
μ	Elektriksel dipol moment
α	Kutuplanabilme yatkınlığı
ψ	Dalga fonksiyonu
ρ	Elektron yoğunluğu
E_{GER}	Gerilme enerjisi
$E_{BÜK}$	Bükülme enerjisi
E_{BUR}	Burulma enerjisi
$E_{V.D.WAALS}$	Van Der Walls enerjisi
E_{ELEK}	Elektronik enerji
E^T	Toplam enerji
E^V	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi
E^J	Elektron-elektron itme terimi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^{XC}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel değiş-tokuş enerjisi
E_{B88}^X	Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
E_{VWN3}^C	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
γ	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma
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 dağılımı)	Total energy distrubution (Toplam enerji)
MESP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar

1 GİRİŞ

Günümüzde spektroskopik teknikler aracılığıyla madde hakkında bilgi elde etmek yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle kırmızıaltı (IR), Raman ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopileri kullanılarak maddenin molekül yapısı, titreşim geçişlerinin ve karbon ve proton kimyasal kaymalarının deneysel ve teorik çalışmaları oldukça ilgi çekici bir hale gelmiştir. Deneysel sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlarda molekülün yaklaşık yapısı giriş parametresi verisi olarak girilir ve hesaplanması istenen veriler seçilerek işlem başlatılır. Bu programlar sayesinde ulaşılan teorik bilgiler deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak moleküller hakkında daha kesin bilgilere ulaşılabilir.

Bu çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde 5-Metilfurfural (5-MF) molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışılmıştır. İkinci bölümde ise 5-Metilfurfural molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturulmuştur. Sonuçta 5-Metilfurfural molekülünün deneysel ve teorik kısımları karşılaştırılarak tartışılmıştır.

5-Metilfurfural molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyonları bulunup bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon yani minimum enerjili durum belirlenmiştir. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian/09 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar B3LYP ve MP2 kullanılarak ana set olarak 6-311G(d,p) kullanılarak yapılmıştır. Temel titreşim modları DFT programı kullanılmasıyla TED analiz temelinde belirlenmiştir. Deneysel veriler ile teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler karşılaştırılmıştır.

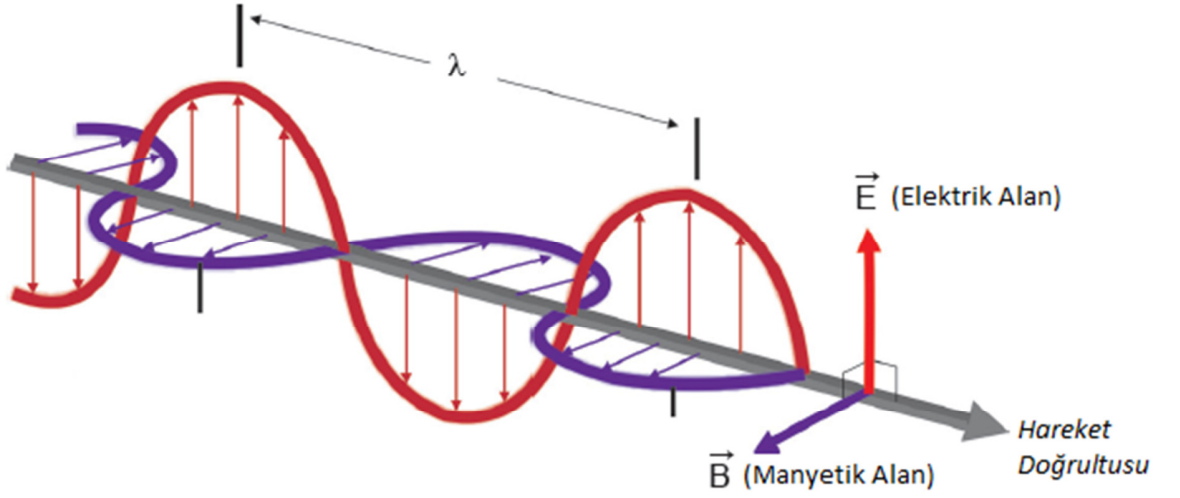
Çalışmanın ikinci bölümünde 5-Metilfurfural molekülünün FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 3500-0 cm^{-1} bölgesinde alınmıştır. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek geometrik yapılar tartışılmıştır Teorik değerlerle deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları karşılaştırılmış ve 5-Metilfurfural molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizilmiştir. Molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapılmıştır.

2 . MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

2.1 ELEKTROMANYETİK DALGALAR

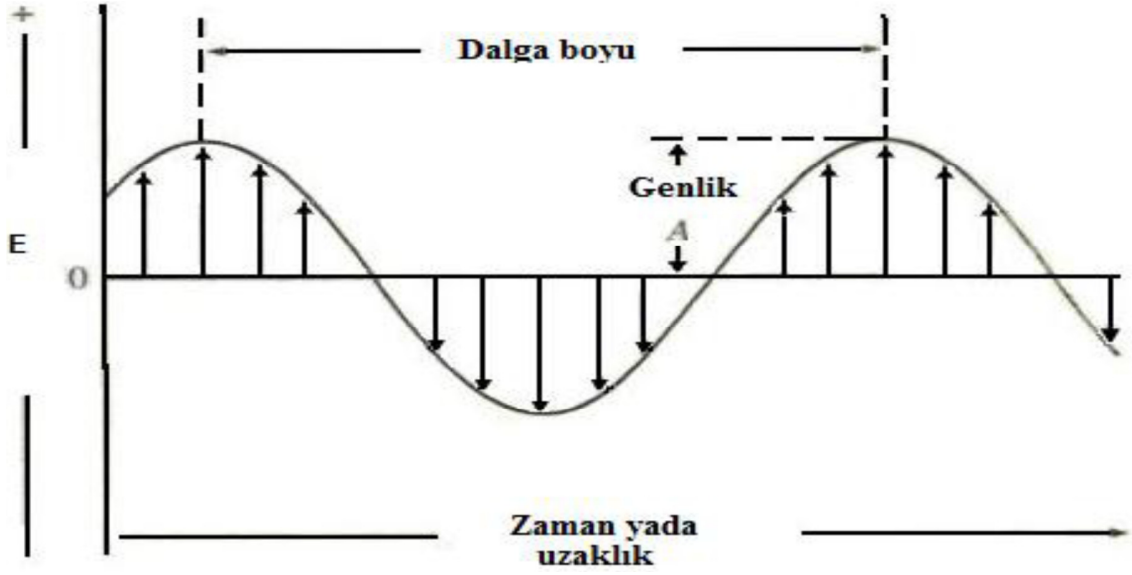
Dalga; ortama yapılan bir uyarının ortam boyunca ilerlemesidir. Uyarı ne olursa olsun uyarılan cisim bu uyarıyı alır ve ona göre tepki verir. Dalgalar titreşim doğrultusuna ve ortam ihtiyacına göre ikiye ayrılır. Titreşim doğrultusuna göre dalgalar enine ve boyuna dalgalar olarak sınıflandırılır. Eğer dalganın titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna dik ise ‘‘enine dalga’’ titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna paralel ise ‘‘boyuna dalga’’ adını alır. Ortam ihtiyacına göre dalgalar ise ‘‘mekanik dalga’’ ve ‘‘maddesel dalga (emd)’’ olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer dalgalarılemek için ortama ihtiyaç duyuyorsa mekanik dalga, ortama ihtiyaç duymuyor ise elektromanyetik dalga (emd) adını alır.

Elektromanyetik dalgalar; birbirlerine ve dalganın yayılma doğrultusuna dik olan ve titreşen elektrik ve manyetik alanlardan ibarettir. Bu nedenle elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır (Şekil 1.1). Ayrıca elektromanyetik dalgalar; enerji ve momentum taşırlar ve bu nedenle bir yüzey üzerine basınç uygularlar, üstüste binme ilkesine uyup boşlukta c ışık hızı ile yayılırlar¹⁻².



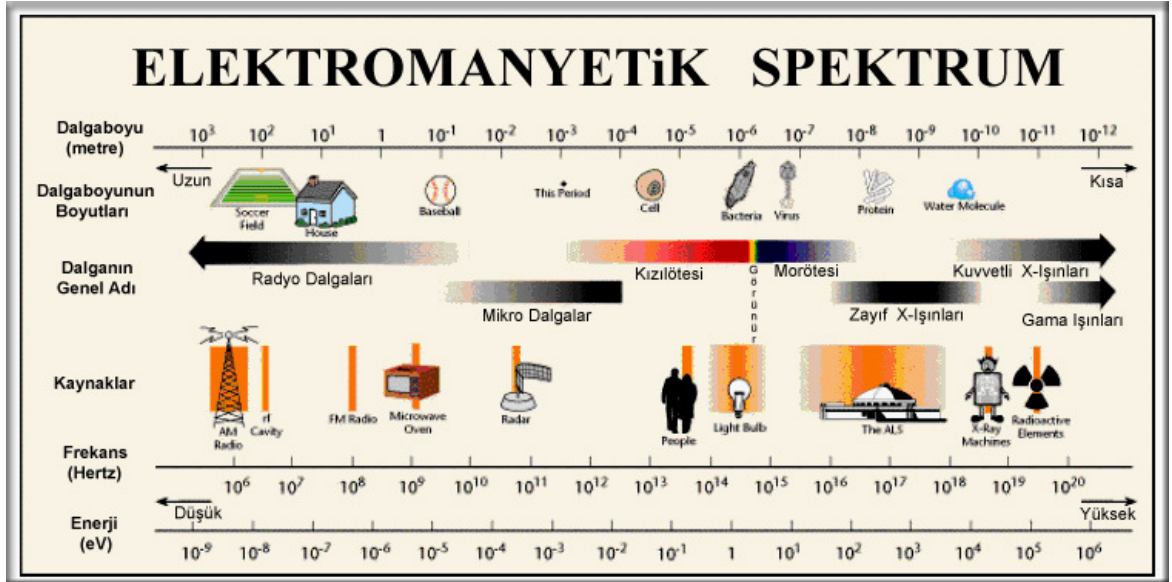
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga modeli

Elektromanyetik dalgaların dalga ve tanecik olmak üzere iki özelliği vardır. Dalga boyu (λ), frekans (ν), periyot (T), elektrik alan \mathbf{E} ve genlik (A) gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir (Şekil 1.2). Ancak dalga modeli ışınma enerjisinin soğurulması ve yayımlanması ile ilgili olayların açıklanmasında başarılı olmamıştır. Bu nedenle, tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik dalga, foton adı verilen ve enerjileri frekansıyla orantılı olan parçacık paketlerinden oluşmuş olarak görülür. Işımanın, parçacıklar ve dalgalar halinde, çift özellikle algılanması, birbirini dışlayan kavramlar değil, tamamlayan kavramlar olarak düşünülmelidir. Dalga-parçacık ikililiği elektron, proton ve öteki temel parçacıkların davranışlarını açıklamada kullanılmıştır³.



Şekil 2.2 Sinüs dalga fonksiyonu

Elektromanyetik dalgalar, frekanslarına ve dalga boylarına bağlı olarak sınıflandırıldıklarında bir spektrum meydana getirirler ve spektrumda tüm ışınlar birbirlerinden frekansları ve dalga boyları ile ayırt edilirler (Şekil 1.3).



Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum

Spektroskopik çalışma bölgeleri;

Radyo Frekans Bölgesi: $3 \times 10^6 - 3 \times 10^{10}$ Hz frekans aralığında ve 1 m'den daha uzun dalgalardır. En uzun dalga boyuna sahip olduklarından en düşük enerjiye ve sıcaklığa sahiptirler. Bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesinden gelen enerji değişimi 0,001-10 joule/mol mertebesindedir. Bu bölge, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarını içerir. Radyo dalgaları, yıldızlararası gaz ve toz bulutlarında, evrende arka alan ışınımında ve süpernova patlamalarının soğuk kalıntıları gibi her yerde bulunabilir. Radyodalgalarının kökenleri elektrik titreşimleridir. Elektromanyetik spektrumun bu bölümü, televizyonda, radyo haberleşmesinde ve radarda kullanılır.

Mikrodalga Bölgesi: Mikrodalga bölgesi UHF (ultra high frequency) adı ile de bilinir. $3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ Hz frekans aralığında 1 mm-1 m arası dalga boylarındaki bölgeyi kapsar. Dönme spektroskopisidir. Molekülün dönme seviyeleri arasındaki ayrılmalar, molekül başına 100 joule mertebesindedir. Mikrodalgalar, maddeleri oluşturan atom ve moleküllerle etkileşerek onların hareketlerinde meydana getirdikleri sürtünme nedeniyle ortaya ısı enerjisinin çıkmasına neden olmaktadır. Mikrodalga enerjileri hafif yağmurlu ve karlı ortamlara, sisli ortamlara, bulutlu ve sigara dumanının bulunduğu ortamlara çok iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir. Bununla birlikte bilgileri içinde bulunduran sinyalleri bir yerden başka bir yere taşımak için oldukça iyi bir taşıyıcı görevi yaparlar.

İnfr-red (kızıl ötesi) Bölgesi: $3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ Hz frekans aralığında 710 nm-1 μ m arası dalga boylarına sahip ışınları kapsamaktadır. Bir molekülün titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede spektrum verir. Elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması sonucunda atomlar arasında titreşim hareketleri gözlenir. Titreşim hareketleri sonucu, molekülde bir dipol değişimi oluşur ve spektrum elde edilir. Yani molekülün titreşim frekansları infrared bölgede spektrum verir. Enerji

seviyeleri arasındaki fark, 104 joule/mol seviyelerindedir. Endüstri, tıp, astronomi v.b. alanlarda çoklukla kullanılırlar.

Görünür ve Ultra-viole (Morötesi) Bölgesi: $3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ Hz frekans aralığında ve $1\mu m - 10nm$ dalga boyu bölgesindedir. Bu bölge, atom veya molekülün dış kabuğundaki elektronların çeşitli enerji düzeyleri arasındaki geçişine dayanır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü “elektron spektroskopisi” adını alır. Valans elektronların enerjileri arasındaki ayrılmalar, molekül başına 100 kjoule mertebesindedir. Görünür bölge mor ile başlar, kırmızı ile biter. İnsan gözü 400 nm ile 700 nm aralığındaki elektromanyetik radyasyona duyarlıdır. Bütün renkler bu dalga boyu aralığında görünen gökkuşağında bulunur (menekşe, çivit, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı). En kısa dalga boyları (en büyük foton enerjisi) menekşe rengi olarak algılanır, en uzun dalga boyu (en küçük foton enerjisi) ise kırmızı olarak algılanır. Mikroorganizmalar morötesi ısınları soğurduklarında parçalanırlar. Bu nedenle, morötesi ısınları tıpta sterilizasyon işleminde kullanılır. Yayımsı oldukları UV ışınlarının incelenmesiyle yıldız ve galaksiler hakkında çeşitli bilgiler edinilir.

X - Işınları Bölgesi: $3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$ Hz frekans aralığında ve $10nm - 100pm$ dalga boyu bölgesindedir. Bir atom veya molekülün iç kabuktaki elektronlarının geçişleri X-ışınları bölgesinde olur. Başka bir deyişle X-ışınları atom veya moleküllerde, iç orbitaldeki elektronların enerji seviyelerinin değişmesini sağlar. 10.000 kjoule mertebesindedir. Bu bölgedeki spektroskopi türü “X-ışınları spektroskopisi” adını alır. X-ışınlarının ışığı, bir dalga etkisinden daha çok parçacık etkisi göstermektedir. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesi 1895’de W. Roentgen tarafından, katot ışınları incelenirken keşfedilmiştir. X-ışınları tıpta bir tanı aracı olup, kanser tedavisinde; kristal yapı incelemelerinde de kullanılır.

γ - Işınları Bölgesi: $3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$ Hz frekans aralığında ve $100pm - 1pm$ dalga boyu bölgesindedir. Elektromanyetik spektrumun en fazla enerjiye ve en kısa dalga boyuna sahip olduğu kısmına karşılık gelen bölgesidir. Radyoaktif çekirdekler

tarafından nükleer tepkimelerde yayılırlar. Başka bir ifadeyle, çekirdekdeki parçacıkların yeniden düzenlenmesini içeren enerji değişimleridir. Atom, gram başına $10^9 - 10^{11}$ joule mertebesinde enerjilere sahiptir. Bu ışınlar, çok girici olduklarından canlı dokular tarafından soğurulunca zarar verirler. Bu ışınlarla çalışanlar kursun tabaka gibi soğurucularla korunmalıdırlar. Gamma-ışınları canlı hücreleri öldürebilir. Bu özelliği tıpta, kanserli hücreleri öldürmek için tedavi amaçlı kullanılmaktadır^{2,4,5}.

2.2 MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Moleküler titreşim spektroskopisi, maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesini inceler. Molekülün yapısıyla ilgili olan bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar, bağ kuvvetleri, molekül simetrisi, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler ile elektronik dağılım gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili olan bilgiler spektroskopi çalışmalarından elde edilebilir⁶.

Moleküller için Schrödinger eşitliğinin çözümü oldukça komplekstir. Serbest bir molekülün kuantum mekaniksel toplam enerjisi; titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenir. Bunlardan öteleme enerjisi sürekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımı kalan terimlerin yani elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden farklı olduklarını vermektedir. Bu yaklaşım elektronik kütle ve çekirdek kütlesi arasındaki oran yaklaşık $m/M = 5 \times 10^{-4}$ olduğunda geçerlidir⁷. Dolayısı ile bir molekülün toplam enerjisini,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (1.1)$$

ifadesi ile verebiliriz. Burada E_{elek} elektronik enerjiyi, E_{tit} titreşimsel enerjiyi, $E_{dönü}$ dönü enerjisini göstermektedir.

Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi ise 10^{-12} s kadar sürede tamamlanırken, elektronun bir elektronik seviyeden başka bir elektronik seviyeye geçişi yaklaşık 10^{-15} s'de gerçekleşir. Born–Oppenheimer yaklaşımına göre molekül enerjileri ayrı ayrı incelenebilir. Elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki fark,

$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \times 10^3 \cong \Delta E_{dönü} \times 10^6 \quad (1.2)$$

ile verilir.

Moleküllerin hakkında önemli bilgiler veren titreşim enerjileri deneysel olarak titreşim spektrometreleriyle; teorik olarak da kuantum mekanik yöntem olan ab-initio ve semiempirik gibi yöntemlerle incelenebilir.

Titreşim spektroskopisi; maddenin infrared ışınlarını absorplaması veya saçması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Titreşim spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil, dalgasayılarıyla belirlenir. Moleküllerin saf dönü geçişleri 1 cm^{-1} ile 10^2 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır ve bu geçişler mikrodalga spektroskopisiyle incelenir. Titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler ise 10^2 cm^{-1} ile 10^4 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Bu bölgedeki geçişler infrared (Kırmızı-Altı) ve Raman spektroskopileriyle incelenir. Raman spektrometreleri emisyon spektrumu verirken, IR spektrometreleri absorpsiyon spektrumu verir².

Titreşimsel enerji seviyeleri arasındaki geçişleri incelemek için ilk olarak bir molekülün titreşim enerjisi ifadesini bulmak gerekir. Bu amaçla molekül basit harmonik titreşici olarak düşünülür. Bu durumda Molekülün titreşim enerjisi,

$$E(v) = (v + 1/2)hv \quad (1.3)$$

olarak verilir. v titreşim enerji seviyelerini belirleyen kuantum sayılarıdır ($v = 0,1,2,3,\dots,\infty$) ve enerji Joule cinsindedir. hv yerine ω_e yazılırsa cm^{-1} cinsinden enerji ifadesi,

$$E(v) = (v + 1/2)\omega_e \quad (1.4)$$

olur. Gerçek moleküller anharmonik potansiyele sahip olduğu için yüksek mertebeden de düzeltme terimlerini kullanarak enerji ifadesini aşağıdaki gibi düzeltmek gerekir.

$$E(v) = (v + 1/2) \omega_e - (v + 1/2)^2 \chi \omega_e + (v + 1/2)^3 \chi \omega_e + \dots \quad (1.5)$$

Pratikte harmonik enerjiyi veren ilk terimden sonraki $\chi\omega_e$ 'yi içeren terimdeki düzeltme kullanılır. Burada χ anharmoniklik sabitidir. $v = 0$ titreşimsel olarak taban enerji düzeyine $v \geq 1$ ise titreşimsel olarak uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelmektedir. $v: 0 \rightarrow 1$ geçişine temel geçiş, $v: 0 \rightarrow 2,3,4,\dots$ geçişlerine ise üstton geçişleri denilmektedir. Eş. 1.5'i düzenlersek,

$$(E_t - E_0) / hc = v\omega_e - \chi\omega_e (v^2 + v) + \dots \quad (1.6)$$

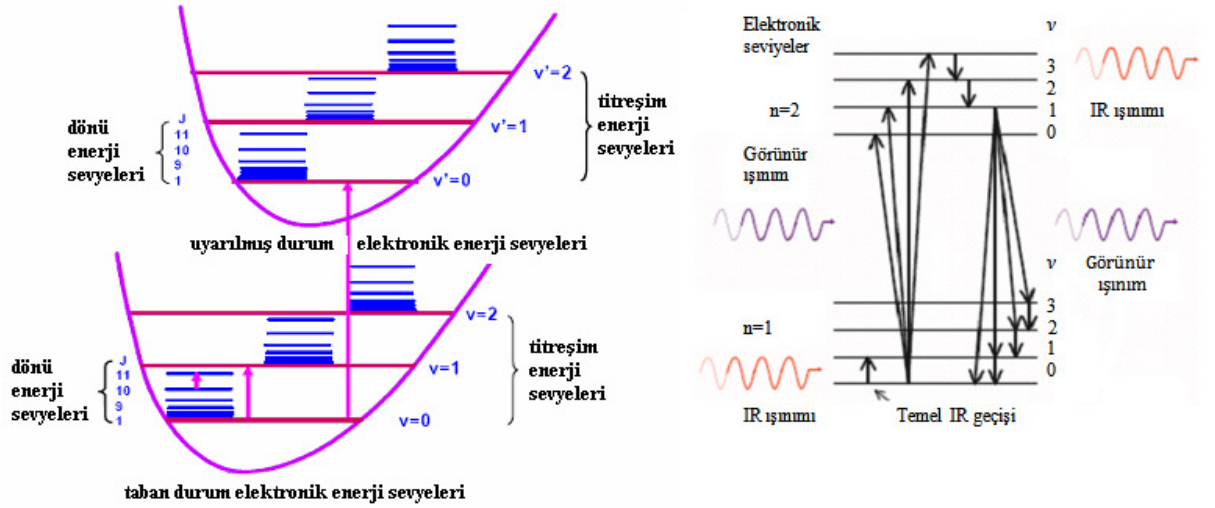
yazabiliriz. Bu eşitlikten yola çıkılırsa temel geçişe karşılık gelen temel titreşim dalga sayısı,

$$v = \omega_e - 2\chi\omega_e \quad (1.7)$$

eşitliği ile verilmektedir. Molekül mutlak sıfır sıcaklığında dahi titreşmektedir, bu titreşimin enerjisine sıfır nokta enerjisi denilmektedir ve

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilir⁸.



Şekil 2.4 İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri

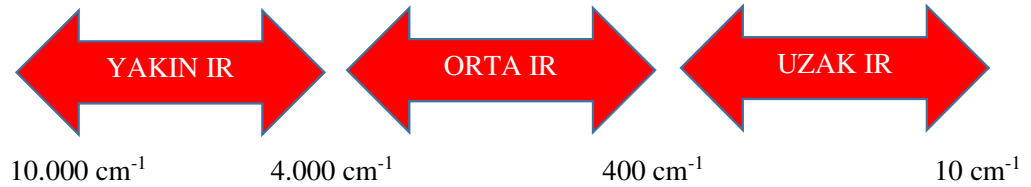
Şekil 1.4 'te görüldüğü gibi j dönü kuantum sayısı arttıkça dönü seviyesi artar. Aynı zamanda v titreşim kuantum sayısı arttıkça titreşim seviyeleri arası azalır. Her bir elektronik seviyenin altındaki noktalı çizgilerle gösterilmiş eksenler mutlak sıfır sıcaklığında sıfır nokta enerjisini göstermektedir. Bu seviyeler arasındaki geçişlerin izinli mi yasak mı olduğu ilgili seçim kurallarına göre belirlenebilir. Bu sırada molekülün simetrisi de belirlenebilir⁹.

2.2.1 İnfared (kırmızı-altı) Spektroskopisi

İnfared (kırmızı-altı) spektroskopisi özellikle kimyasal bileşiklerin sentezlenmesi aşamalarında organik kimyada kullanılan en genel spektroskopi yöntemlerinden biridir. İnfared spektroskopisinin temel amacı; bir örnekteki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesi ve analiz edilmesidir.

Farklı fonksiyonel gruplar infared ışınması altında farklı karakteristik soğrulma fonksiyonlarına sahiptirler. İnfared spektroskopisinin en önemli özelliği; bileşik yapıların tanımlanmasında ve açıklanmasında etkili olduğu gibi, örneğin, katı, sıvı ve gaz fazlarının tümünde ölçüm alınabilmesidir.

0.7 μ m ile 500 μ m arasında dalga boyuna veya 10 cm^{-1} ile 10.000 cm^{-1} arasında dalga sayısına sahip olan fotonların oluşturduğu ışınımları içeren kırmızı-altı spektral bölge, dalga boyuna ve frekansına bağlı olarak üç kısımda incelenir⁹⁻¹⁰.



Şekil 2.5 İnfared spektroskopisi bölgeleri

- Yakın İnfared (IR): $3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz frekans aralığına, 10.000 cm^{-1} ile 4.000 cm^{-1} dalga sayısına, 0,7 μ m-2,5 μ m arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede molekül titreşimlerinin üst ton ve harmonikleri incelenir.

- Orta İnfrared (IR): $1,2 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{12}$ Hz frekans aralığına, 4.000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısına, $2,5 \mu\text{m}$ - $25 \mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözleendiği bölgedir. Molekülün temel titreşimleri incelenir. Çoğu molekülün titreşimleri orta infrared bölgeye düştüğü için bu bölge temel kırmızı-altı(infrared) bölge olarak bilinir.
- Uzak İnfrared (IR): $6,10^{12}$ - $3,10^{11}$ Hz frekans aralığına, 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} dalga sayısına, $25 \mu\text{m}$ - $500 \mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip IR radyasyonlarını kapsar. Bu bölgede moleküllerin torsiyon ve düzlem dışı açı bükülmesi modlarına ait temel bantlar, moleküllerin serbest dönü geçişleri kristallerdeki örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri gözlenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir¹¹⁻¹².

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momentine sahiptir. Bu yükleri elektromanyetik ışığa polarize eder ve nokta yükler titreşme sırasında denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momentine de değişir. Dipol momentinin değişimi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve değişen bu alan elektromanyetik ışımaya elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımaya frekansı, sistemdeki (molekülün bir bölümü veya tümü veya atom grubu) dipol momentine değişikliğine neden olduğu alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışığa soğurur. Yani ışığa sistemde dipol momentine değişikliğine neden olmazsa soğuramaz. Bu yüzden N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller IR ışınlarını soğurur. IR ışınlarını soğuran maddelere “IR aktif maddeler” denir¹³.

Moleküllerin titreşimleri ile ilgili olan, infrared soğurma, iki kısımda incelenebilir. Bunlar; klasik kuram ve kuantum kuramıdır.

Klasik Kuram

$\vec{\mu}$, molekülün elektrik dipol momentini kartezyen koordinat sisteminde μ_x , μ_y ve μ_z şeklinde üç bileşeni olan bir vektördür. Bir molekül, üzerine düşen ν frekanslı bir ışığı soğurduğunda, molekülün elektriksel dipol momentini $\vec{\mu}$ veya bileşenlerden en az biri, bu frekansta titreşir¹⁴. Yani genel anlamda, bir molekülün ν frekanslı bir ışını soğurabilmesi veya yayabilmesi için, $\vec{\mu}$ dipol momentinin bu frekansta bir titreşim yapması gereklidir. Bu titreşim, spektrumun infrared bölgesine düşer. Basit harmonik yaklaşıma göre molekülün dipol momentini, denge konumu etrafında φ titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak, Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (1.9)$$

elde edilir. Burada toplamın k üzerinden alınması, dipol momentini, bütün titreşim koordinatları üzerinden olduğunun bir göstergesidir. Küçük genlikle salınımlar için, φ_k 'nin, yüksek dereceden olan terimleri ihmal edilip birinci dereceden terimi alınır; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} \quad (1.10)$$

olarak yazılır. Eş. 1.10'a göre bir molekülün bir titreşim modunun IR aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya elektriksel dipol moment bileşenlerinden en az birindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_r}{\partial \varphi_k}\right)_0 \neq 0 \quad (r = x, y, z) \quad (1.11)$$

olmalıdır⁹.

Kuantum Kuramı

Molekül infrared ışınımı soğurduğunda temel durum ve uyarılmış durumlar arası geçiş olur. Bu geçiş sonucu yayımlanan infrared ışınının bir titreşime ait spektrum bandı verebilmesi, yani titreşimin infrared aktif olabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gereklidir. Kuantum kuramına göre infrared spektroskopisinde aktiflik şartı,

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \psi^{(n)} \vec{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.12)$$

şeklinde verilir. Burada $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş olasılığı, $\psi^{(n)}$ n. uyarılmış titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu, $\psi^{(m)}$ taban titreşim enerji seviyesindeki molekülün dalga fonksiyonu, $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment vektörü, $d\tau$ hacim elemanı olarak verilir. “Eş.1.10”, “Eş.1.12” de yerine yazılırsa;

$$\vec{\mu}_{nm} = \mu_0 \int \psi^{(n)} \psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k}\right)_0 \int \psi^{(n)} \varphi_k \psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (1.13)$$

elde edilir. Burada ilk terimdeki $\psi^{(n)}$ ve $\psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu nedenle, infrared spektroskopisinde bir molekülün herhangi bir titreşiminin gözlemlenebilmesi için, söz konusu titreşimi sırasında molekülün, elektriksel dipol

momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekir. Yani; $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0$ ise, o titreşim IR de gözlenir. Buna infrared gözlem (aktiflik) şartı denir¹⁵.

2.2.2 Raman Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan fakat çalışma prensipleri farklı olan Raman spektroskopisi molekül üzerine görünür bölgede tek frekanslı (monokromatik) bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde saçılanışını inceler. *Saçılma*, gelen fotonun moleküle çarparak 360°de küresel olarak yayınlanmasıdır. Raman saçılmasının incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler hakkında veriler elde edilebilir. Raman spektroskopisinin temelini oluşturan ışının saçılma olayı klasik ve kuantum mekaniksel olarak iki şekilde incelenebilir.

Klasik Kuram

Bir maddeye ν frekanslı ve elektrik alanı

$$\vec{E} = E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (1.14)$$

olan bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, maddeyi oluşturan moleküllerin yapı taşları elektron ve çekirdekler, gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla etkileşirler. Elektrik alanın etkisiyle Coulomb Yasası gereği birbirlerine zıt yönlerde hareket eder. Yüklerin yer değiştirmeleri sonucunda molekül içindeki yük dağılımı yani kutuplanması değişir. Molekülün yük dağılımında meydana gelen değişim bir indüklenmiş elektriksel dipol oluşturur. Oluşan bu dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile orantılıdır.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1.15)$$

$\vec{\mu}$: İndüklenen elektriksel dipol moment

α : Molekülün kutuplanabilme yatkınlığı (polarizebilitesi) olup dokuz elemanlı simetrik bir tensördür.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Eş.1.14 matris formatında aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

Eğer molekül elektronik olarak izotropik değilse indüklenmiş dipol momenti, elektrik alan bileşeni boyunca farklı olacaktır. Bu nedenle molekülün titreşim hareketi esnasında denge konumundan uzaklaştığı her küçük yer değiştirme için kutuplanma tensörü farklı bir değer alacaktır. Molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde tutularak küçük yer değiştirmeler için kutuplanma tensörü, Taylor serisine açılabilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (1.18)$$

α_0 : Molekülün denge konumundaki kutuplanma yatkınlığı

$q = r - r_0$: İki atomlu molekül için denge konumundan ayrılma miktarını

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$: Kutuplanmanın q normal titreşim moduna göre 1. türevidir. (kutuplanma üzerinde titreşim modunun yaptığı değişim.) İkinci terimin katkısı diğerlerine göre daha az olduğundan ihmal edilir.

ν_0 frekansında titreşen bir molekülün q denge konumundan ayrılma miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak,

$$q = q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (1.19)$$

şeklinde yazılır.

(1.18) deki ifade de ilk iki terim dışındaki ifadeler ihmal edilip (1.19) ifadesi (1.18) ifadesinde yerine yazıldığında kutuplanma yatkınlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \quad (1.20)$$

(1.14) ve (1.20) ifadeleri (1.15) ifadesinde yerine konulup

$$\sin A \cdot \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \quad (1.21)$$

özdeşliği yardımıyla düzenlenirse (1.22) deki elektrik alan etkisi altında moleküllerin indüklenmiş dipol momenti ifadesi elde edilir.

$$\vec{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \sin 2\pi\nu_0 t \right] E_0 \sin 2\pi\nu t$$

$$\vec{\mu} = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2} q_0 E_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu + \nu_0)t] \quad (1.22)$$



Rayleigh saçılması

Stokes saçılması

Anti-stokes

saçılması

Yukarıdaki ifade de titreşen elektriksel dipolün ν (Rayleigh Saçılması), $\nu - \nu_0$ (Stokes saçılması) ve $\nu + \nu_0$ (anti-Stokes) frekanslarında elektromanyetik dalga yayınladığını göstermektedir. Bir titreşimin Raman'da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı;

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \right] \quad (1.23)$$

dır. Yani molekül titreşimi sırasında değişen bir kutuplanma yatkınlığı olması gerekmektedir¹⁻⁵⁻¹⁶.

Kuantum Kuramı

Kuantum kuramı, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek molekül üzerine ν frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın $h\nu$ enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Söz konusu esnek çarpışma ise, enerji korunumu söz konusu olduğu için saçılan fotonun frekansı değişmez ve gelen fotonun enerjisine eşit olur. Esnek olmayan çarpışma söz konusu olduğunda ise $h\nu$ enerjili fotonlar kuantum şartlarına uygun biçimde iki titreşim düzeyi arasındaki enerji farkı kadar molekülden enerji alır veya aktarır¹⁻¹⁵⁻¹⁶.

Enerjinin korunumundan fotonla molekülün çarpışmadan önceki ve sonraki durumları için enerji ifadeleri,

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (1.24)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede,

E : Molekülün çarpışma öncesi titreşim, dönü ve elektronik enerjisi,

$h\nu$: Gelen fotonun enerjisi,

E' : Molekülün çarpışma sonrası titreşim, dönü ve elektronik enerjisi,

$h\nu'$: Saçılan fotonun enerjisidir.

(1.24) ifadesinden yararlanarak gelen ve saçılan ışının frekansları arasında aşağıdaki gibi bir bağlantı yazılabilir.

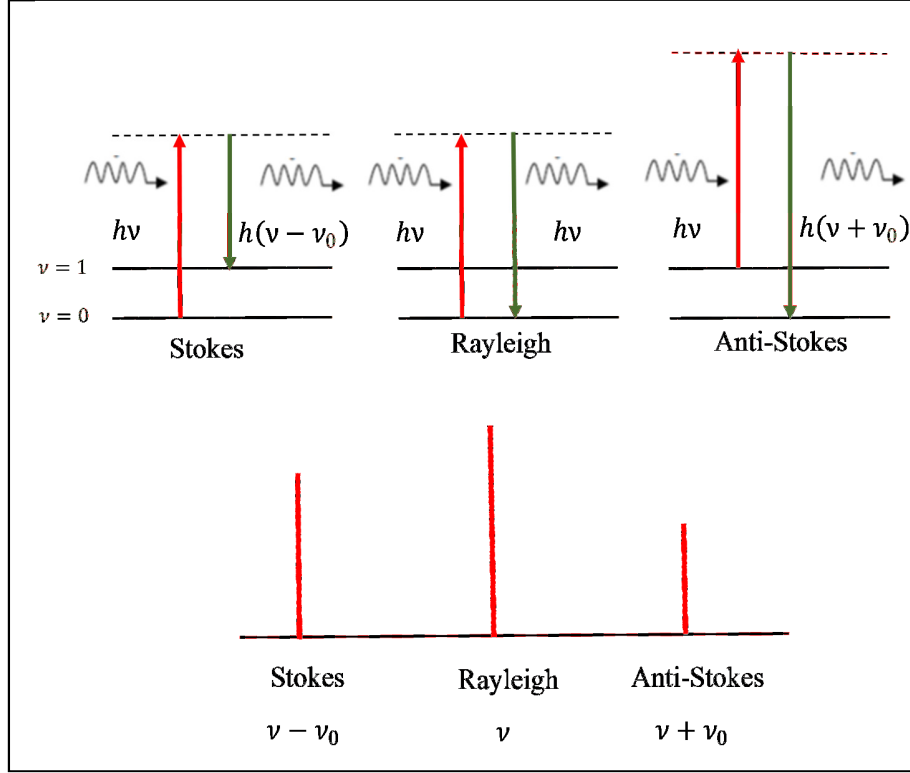
$$\nu - \nu' = \frac{E' - E}{h} \quad (1.25)$$

Eş.1.25'den faydalanarak gelen ve saçılan fotonun enerji değerlerinden saçılma türleri belirlenebilir.

Rayleigh Saçılması: $E' = E$ olduğu esnek çarpışma durumudur. Bu saçılmada bir molekül foton etkisiyle, taban titreşim düzeyinden daha yüksek bir titreşim düzeyine çıkıp tekrar ilk haline geri dönerken saçılan foton aynı frekansta saçılmaktadır.

Stokes Saçılması: $E' < E$ olduğu esnek olmayan çarpışma durumudur. Bu saçılmada taban titreşim seviyesindeki molekül uyarılarak daha yüksek bir titreşim enerji seviyesine geçtikten sonra uyarılmış bir titreşim seviyesine geri döner. Gönderilen foton molekülün en son bulunmuş olduğu uyarılmış titreşim enerji seviyesi ile temel titreşim enerji seviyesi arasındaki enerji farkı kadar enerji kaybederek saçılmaktadır. Yani saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansına göre küçülmüştür.

Anti-Stokes Saçılması: $E' > E$ olduğu esnek olmayan çarpışma durumudur. Bu saçılmada uyarılmış bir titreşim enerji seviyesindeki molekül foton tarafından uyarılarak daha yüksek bir titreşim enerji seviyesine geçer ve daha sonra temel titreşim enerji seviyesine döner. Molekülün ilk ve son durumdaki titreşim enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı gelen fotona aktarılarak saçılma gerçekleşir. Yani saçılan fotonun frekansı gelen fotonun frekansına göre büyümüştür¹⁰⁻¹⁷⁻¹⁸⁻¹⁹.



Şekil 2.6 Rayleigh, stokes ve anti-stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı

Raman saçılması için seçicilik kuralı, $\Delta v = \pm 1$ dir. Stokes geçişleri $\Delta v = +1$, Anti-Stokes geçişleri $\Delta v = -1$ durumunda gerçekleşir. Maxwell-Boltzmann dağılımına göre normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu nedenle Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir ve Stokes saçılmalarının gözlenmesi Anti-Stokes saçılmalarına göre daha fazladır.

2.2.3 Karşılıklı Dışarlama İlkesi

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Bir molekül i simetri merkezine sahipse infraredde

gözlenen titreşimleri ramanda, ramanda gözlenen titreşimleri de infraredde gözlenmez. Bu “*karşılıklı dışlama kuralı*” (*rule of mutual exclusion*) olarak bilinir²⁰.

IR ve Raman spektroskopileri, bazen aynı titreşimleri verirler. Bazen de molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler²¹.

2.2.4 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Mutlak sıfırın üzerindeki tüm sıcaklıklar için, bir moleküldeki tüm atomlar diğer atomlar ile sürekli bir titreşim halindedirler. İki ve üç atomlu basit moleküllerdeki titreşimlerin sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin soğurmaya neden olup olmayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı artan karmaşık moleküllerde çeşitli tipte atomlar ve bağlar bulunabilir ve bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusu olur. Bu nedenle çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi diğer moleküllere göre karmaşıktır.

Bir moleküldeki tüm atomların aynı frekans veya aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere temel titreşimler (normal modlar) denir. Çok atomlu moleküllerin titreşim sayıları atom sayılarına ve moleküler yapılarına göre değişiklik göstermektedir. N atom sayısı olmak üzere bir molekülün, üç boyutlu uzayda her atomunun konumunu belirleyebilmek için (x, y, z) koordinatlarının bilinmesi gerekmektedir. Burada her atomun konumunu belirlemek için üç koordinata ihtiyaç olduğundan, bütün atomların konumu $3N$ tane koordinatın bilinmesiyle belirlenebilir ve her atomun koordinatı diğer atomların koordinatlarından bağımsız olarak belirlendiği için molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır diyebiliriz.

Molekülün sahip olduğu serbestlik derecesinden yola çıkarak çok atomlu bir moleküldeki olası titreşimlerin sayısı şu şekilde hesaplanabilir.

Bir molekülün hareketini tanımlamada molekülün uzayda kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi ya da başka bir deyişle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önünde bulundurulur.

Molekülün bir bütün olarak üç boyutlu uzaydaki öteleme hareketini belirlemek için kütlemerkezi referans alınarak üç koordinat değerinin bilinmesi gerekmektedir bu nedenle ötelenme hareketi belirlenirken 3 serbestlik derecesi kullanılır ve geriye $3N-3$ serbestlik derecesi kalır. Lineer olmayanmoleküllerin dönme hareketleri birbirlerine dik üç eksen etrafında bileşenlere sahiptir. Bu eksenlerdeki bileşenlerin bilinmesi için 3 koordinatın bilinmesi gerekmektedir. Bunun için molekülün dönme hareketinin belirlenmesinde 3 serbestlik derecesi kullanılmaktadır.Sonuç olarak geriye $3N-6$ serbestlik derecesi kalır. Geriye kalan $3N-6$ serbestlik derecesi lineer olmayan bir molekülde iç titreşim hareketi sayısını vermektedir. Lineer molekülde ise bağıkseni etrafında dönme hareketi olmadığı için bumoleküllerin üç boyutlu uzaydaki dönme hareketleri 2 serbestlik derecesiyle belirlenmektedir ve $3N-5$ tane farklı iç titreşime sahiptirler. Her iki durumda N atomlu bir moleküldeki atomlar arasında toplamda $N-1$ bağ olduğu için iç titreşimlerin $N-1$ tanesini bağ gerilme hareketi oluşturur. Lineer olmayan molekül için geriye kalan $2N-5$ titreşim sayısı açi bükülme hareketidir. Bu durum Lineer molekül için $2N-4$ açi bükülme titreşim hareketi olarak görülür. Titreşim hareketlerinin her biri normal mod olarak isimlendirilir.

Bir molekülün infrared spektrumunda temel titreşim frekansları, üst ton titreşim frekansı, fermi rezonansı, sıcak band titreşimi, kombinasyon titreşim bandları gözlenir.

- **Temel titreşim frekansları:** Maxwell-Boltzmann dağılımına göre normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu sebeple bir molekülün infrared spektrumunda en şiddetli bandlar taban enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim düzeyine olan geçişlerde gözlenir. $\nu = 0 \rightarrow 1$ şeklinde temsil

edilen geçiş temel geçiş olarak bilinmektedir ve bu geçişlerde gözlenen titreşim frekanslarına temel titreşim frekansları denilmektedir. Bu titreşimler sırasında molekülün kütle merkezi değişmez.

- **Üst ton titreşim frekansları:** Temel titreşim frekanslarının iki, üç veya daha fazlakatlarında ($v : 0 \rightarrow 2, 3, 4, \dots$) oluşan geçişlerdir. Üst ton soğurmasının şiddeti genellikle düşüktür ve pikler gözlenmeyebilir.
- **Kombinasyon (fark ya da birleşim) titreşimi:** İki ya da daha fazla temel titreşim frekansının farkıya datoplama olarak ortaya çıkan bandlardır. Kombinasyon bandları bazen bir fotonun iki titreşim modunu aynı anda uyarması sonucunda ortaya çıkabilir.
- **Sıcak band titreşimi:** Üst uyarılmış titreşim düzeylerinden başlayan geçişlerde ($v=1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3, \dots$) ortaya çıkan bandlardır.
- **Fermi rezonansı:** Aynı simetri türüne sahip bir temel titreşim ile bir üstton ya da kombinasyon titreşim frekansı birbirlerine çok yakınlarsa aralarında bir etkileşme (rezonans) meydana gelir. Bu durumda spektrumda şiddetli bir temel titreşim bandı ile zayıf bir üst ton ya da kombinasyon bandı yerine, temel titreşim bandı yakınlarında gerçek değerinden sapmış olaniki şiddetli titreşim bandı gözlenir. Bu durum ilk kez Fermi tarafından CO_2 molekülünün frekanslarının incelenmesi sırasında gözleendiğinden bu etkileşme Fermi Rezonansı olarak bilinmektedir¹⁷⁻²⁰⁻²²⁻²⁴.

2.2.5 Molekül Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir frekansta titreşim hareketinin belirlenmesine “işaretleme” denilmektedir. Titreşim hareketinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi

çok karmaşık da olabilir. Karmaşık olan titreşim hareketleri, temel titreşimlere ayrılarak incelenebilir²⁵.

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa N-1 bağı olacağından 3N-6 titreşimden 2N-5 tanesi açı bükülme titreşimi geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. 3N-5 titreşime sahip olan moleküllerde ise 2N-4 tanesi açı bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi dörde ayrılır²⁵⁻²⁶.

Gerilme Titreşimleri (Stretching): Moleküldeki atomlar arasındaki bağı bağ eksenini doğrultusunda periyodik olarak aynı anda uzama ve kısılma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Bu tür titreşim hareketleri bağ açısını değiştirmez. Simetrik gerilme ve asimetric gerilme olarak ikiye ayrılır. Bağ gerilme titreşimleri v ile gösterilir.

- a) **Simetrik gerilme:** Moleküle ait bağların periyodik olarak aynı anda uzaması ya da kısılması hareketidir ve v_s ile gösterilir.
- b) **Asimetric gerilme:** Moleküle ait bağların bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması hareketidir ve v_a ile gösterilir.

Açı Bükülme Titreşimleri (Bending): Molekülün bulunduğu düzlem içerisinde, bağ uzunlukları değişmeden, arasındaki açının değişmesidir. Molekül grupları için açı bükülmesinin özel şeklidir ve δ ile gösterilir. Molekül içerisinde dört şekilde görülür.

- a) **Makaslama (Scissoring):** İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve δ_s ile

gösterilmektedir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.

- b) Sallanma (Rocking):** Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki ya da bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri birbirlerini takip edecek yöndedir ve ρ_r ile gösterilir.
- c) Dalgalanma (Wagging):** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Bağ uzunlukları ve bağların arasındaki açı değişmeden molekü düzlem dışına hareket etmektedir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. w ile gösterilir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.
- d) Kıvrıma (Twisting):** Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine sebep olan titreşim hareketidir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. t ile gösterilir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıtyöndedir.

Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı bozacak şekilde değişimine sebep olan titreşimdir ve τ ile gösterilir.

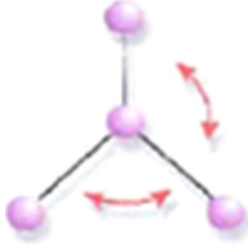
Düzlem dışı açı bükülmesi (out of plane bending): Molekülün bulunduğu düzlem sabit kalmak üzere, molekülün atomlarının birbirlerine göre zıt yönde ve düzleme dik hareketidir. Genellikle kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülen hareket, biçiminden dolayı “şemsiye (umbrella) titreşimi” ismi ile anılır ve γ ile gösterilir²⁵⁻²⁷⁻²⁸.



Simetrik Gerilme (v_s)



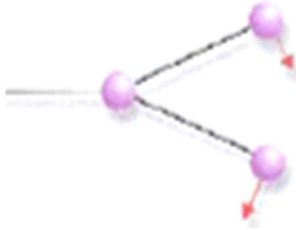
Asimetrik Gerilme (v_{as})



Açı Bükülmesi (δ)



Makaslama (δ_s)



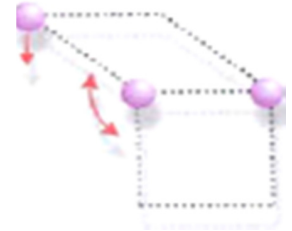
Sallanma (ρ_r)



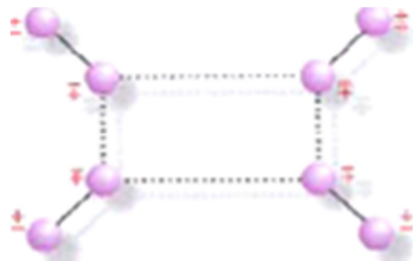
Dalgalanma (w)



Kıvrırma (t)



Burulma (τ)



Düzlem dışı açı bükülme (γ)

Şekil 2.7. Moleküler titreşim türleri

2.2.6 Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin infrared spektrumları incelendiği zaman bu atom gruplarının molekülün temel titreşiminden bağımsız olarak farklı şekilde titreştiği görülür. Aslında normal titreşimde molekülün tamamı bir salınım yapar. Bu durumda da çok atomlu moleküllerde bağımsız bir titreşim olduğu düşünülemez.

Grup frekansı, özel bir grubun titreşimlerinin molekülün geri kalan kısmından bağımsız olduğu varsayımına dayanmaktadır. Fakat normal titreşimde tüm çekirdekler harmonik salınım yapmaktadırlar. Yani grup frekansı gibi yalnız bırakılmış titreşimler normal titreşim tanımına ters düşmektedir. Eğer molekülde diğer atom gruplarına kıyasla daha ağır atomlar (CCl, CBr, Cl) ya da daha hafif atomlar (NH, OH, CH, NH₂, CH₂) varsa, yalnız bırakılmış titreşim fikri çok da yanlış olmaz. Çünkü daha ağır ya da daha hafif olan gruplara ait atomların harmonik titreşimlerinin genlikleri (ya da hızları) molekülün geri kalan atomlarından daha büyük ya da daha küçüktür. Bunun sebebi titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmasıdır. Bu nedenle bu frekanslara "grup frekansları" denilmektedir.

Harmonik titreşici frekansı k : kuvvet sabiti, μ : indirgenmiş kütle olmak üzere,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.26)$$

ile ifade edilmektedir. Kuvvet sabiti büyük olduğunda atomların denge pozisyonunda hareketizorlaşacağından, ikili ve üçlü bağların (C=O, C=C, C=N, C≡N, C≡C gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 1.3'de verilmiştir. Birçok organik ve inorganik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılmaktadır¹⁷⁻²⁶⁻²⁹⁻³⁰.

Çizelge 2.1 Grup frekansları

GRUP	GÖSTERİM	TİTREŞİM DALGA SAYISI ARALIĞI (cm ⁻¹)
O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
C-H gerilme (aromatic halkalar)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10-2872±5
CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10-2853±10
C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650-800

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spectral bölgeler 3750-2700 cm⁻¹ dalgasayısına sahip hidrojenik bağ gerilme bölgesi, 2500-2000 cm⁻¹ dalga sayısına sahip üçlü bağ gerilme bölgesi, 2000-1500 cm⁻¹ dalga sayısına sahip ikili bağ gerilme bölgesi ve 1500-600 cm⁻¹ dalgasayısına sahip parmak izi bölgesi olmak üzere dört grupta incelenmektedir³¹.

- e) **Hidrojenik Bağ Gerilme Bölgesi** ³²⁻³³⁻³⁴: Organik kimyada karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bileşikler alifatik ve aromatik bileşikler olmak üzere iki gruba ayrılır. Alifatik bileşikler karbon atomlarının doğru biçiminde dallanarak veya halka biçiminde bir araya gelmesiyle oluşurken aromatik bileşikler benzen ve benzeri halkaları içerir. O-H gerilmesi 3700cm⁻¹-3600cm⁻¹ dalgasayısı aralığında, N-H bağ gerilmesi 3400cm⁻¹-3300cm⁻¹ dalgasayısı aralığında gerçekleşmektedir. N-H bağ gerilmesi O-H bağ gerilmesine oranla daha keskin bir band yapısına sahiptir. C-H bağ gerilme titreşimleri alifatik bileşiklerde 3000cm⁻¹-2850cm⁻¹ dalgasayısı aralığında gerçekleşmektedirler. CH₃ gruplarında

antisimetrik titreşimler 2965cm^{-1} , CH_2 gruplarında antisimetrik titreşimler 2930cm^{-1} dalgasayılarında gözlenmektedirler. C-H grubuna, komşu grupların elektronik etkileri bu bölgedeki bandların titreşimfrekanslarını etkilemektedir. Aldehit (H-C=O) grubunun C-H gerilme titreşimleri 2850cm^{-1} ve 2750cm^{-1} dalgasayılarında gözlenirler. C-H grubu aromatik halkaya bağlanmış ise gerilme titreşimleri yüksek frekanslara kayar, 3000cm^{-1} ve 3100cm^{-1} dalgasayılarında gözlenir.

f) Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi: Bunlar büyük kuvvet sabitine sahip kimyasal bağlar olduklarından, üçlü bağlar üzerinde gerçekleşen bağgerilme titreşim modlarına ait temel titreşim frekansları orta kırmızı-altı bölgenin yüksek frekans aralığında yer alırlar (2500cm^{-1} , 2000cm^{-1} dalgasayılarında gibi). $\text{C}\equiv\text{N}$ bağ gerilme titreşimleri 2300cm^{-1} ve 2200cm^{-1} aralığında, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağ gerilme titreşimleri 2300cm^{-1} - 2050cm^{-1} aralığında gözlenir. $\text{C}\equiv\text{C}$ grubunun titreşim bandının şiddeti, nitril grubun titreşim bandının şiddetinden çok küçük olması nedeniyle bu iki titreşim birbirinden kolayca ayırt edilebilir.

g) İkili Bağ Gerilme Titreşimi Bölgesi: C=O ve C=C bağ gerilme titreşimleri bu bölgede gözlenen temel titreşimlerdir. Spektrumda gözlenen en şiddetli bandlar karbonil titreşimleri olup 1650cm^{-1} - 1830cm^{-1} dalgasayısı aralığında gerçekleşir. C=C bağ gerilmeleriyle ilişkili bandlar da 1650cm^{-1} dalgasayısında gerçekleşmesine rağmen şiddetinin çok düşük olması nedeniyle IR spektrumunda zayıf olarak gözlenir ya da hiç gözlenmez. N=C bağ gerilme titreşimleri de yine C=C ile aynı spektrum bölgesinde ancak şiddetli bandlarla gözlenir. Amino gruplarına ait N-H açılı bükülme titreşimleri de 1630cm^{-1} - 1500cm^{-1} dalgasayısına sahip bölgede şiddetli bandlarla gözlenmektedir.

h) Parmak İzi Bölgesi: Bu bölgede 1500 cm^{-1} - 600 cm^{-1} dalga sayısına sahip titreşimler gözlenmektedir. 1500 cm^{-1} dalga sayısından daha yüksek değerlerde titreşimlere denk gelen kiplerin işaretlenmesi mümkündür. Ancak 1500cm^{-1} 'de tekli bağların çoğu birbirine çok yakın frekanslarda titreştiği için bu titreşimler çiftlenmektedirler. Bu çiftlenimlerden birbirine oldukça yakın frekanslarda titreşen C-H bağ gerilmesi ve C-C açılı bükülme titreşimleridir. Bu nedenle 1500cm^{-1} 'de gözlenen titreşimlerin işaretlenmesi oldukça zordur.

Moleküller için karakteristik özelliklerin yer aldığı parmak izi bölgesinde tekli açılı bükülme frekansları da yer almaktadır. Bu grubun üyeleri çoğunlukla X-H bükülme titreşim frekanslarından oluşur. Aromatik halka yapıları moleküllerde 1300cm^{-1} - 1000cm^{-1} arasında gözlenen düzlem içi C-H açılı bükülme frekansları 1000cm^{-1} - 700cm^{-1} arasında gözlenen C-H düzlem dışı açılı bükülme frekansları ve 1650cm^{-1} - 1490cm^{-1} arasında gözlenen N-H açılı bükülme frekansları ve 1450cm^{-1} - 1200cm^{-1} arasındaki spektral bölgede gözlenen O-H bükülme frekansları bu grubun üyesidirler.

C-O bağ gerilme titreşimleri 1400cm^{-1} - 1000cm^{-1} arasında gerçekleşen oldukça şiddetli titreşimlerdir. Bir molekülün spektrumunda bu bölgede şiddetli bandın görülmemesi C-O bağ gerilme titreşiminin olmadığını gösterir. Nitro grubu (NO_2) ise 1475cm^{-1} ve 1550cm^{-1} değerlerinde oldukça şiddetli iki pik verir.

Wagging Frekans Bölgesi: Genellikle NH ve CH wagging frekansları 650cm^{-1} - 450cm^{-1} arasındaki spektral bölgede gözlenmektedir. Wagging frekansları molekülün geometrik yapısına bağlı olarak oldukça büyük farklılaşma gösterebilir. Bu sebeple çok da belirleyici değildirler.

Rocking Frekans Bölgesi: Bu grup içerisinde yer alan NH rocking frekansları ise 900cm^{-1} - 700cm^{-1} arasındaki, CH rocking frekansları genel olarak 900cm^{-1} - 600cm^{-1} arasındaki spektral bölgede gözlenmektedirler. Halka yapılu moleküllerde NH ve CH rocking frekansları biraz daha yüksek (1050cm^{-1} gibi) dalga sayısı bölgesinde gözlenir.

2.2.7 Grup Frekanslarını Etkileyen Faktörler

Grup frekanslarını etkileyen faktörler molekül içi ve molekül dışı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır²⁹⁻³⁵⁻³⁶.

Molekül İçi Etkiler: Molekül içi etkiler, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi, bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik oluşturan elektronik etki ve bir molekülde frekansı birbirine yakın iki titreşim arasında görülen titreşimsel çiftlenimdir.

- **Çiftlenim (coupling):** Bir molekülde frekansları birbirine yakın iki titreşim arasında ya da bir atoma bağlı iki titreşim arasında gözlenir ve band ikiye yarılr. Örneğin Y=Z gibi bir bağa sahip olan molekülün gerilme titreşimi için temel titreşim frekansı ν_1 olsun. Bu iki atomlu molekülden türetilen Y=Z=Y bağı için $\nu_2 < \nu_1$ ve $\nu_3 > \nu_1$ frekanslarında iki gerilme titreşimi gözlenir. Bunun nedeni ZY₂ molekülündeki titreşimlerin birbirlerini etkilemesiyle ν_1 frekanslı titreşimde ν_2 ve ν_3 frekanslı iki titreşim meydana gelmesidir. Bu olaya çiftlenim denilmektedir. Çiftlenim çizgisel moleküllerde en fazla, açılı moleküllerde ise açıdaki artışa bağlı olarak azalmaktadır.
- **Komşu bağın kuvvet sabiti etkisi:** Bir bağa komşu olan bağın kuvvet sabitinin büyümesi ya da küçülmesi o bağında kuvvet sabitinin sırayla büyümesine ya da küçülmesine sebep olur. Böylece titreşim frekansları yükselir veya düşer. Bu

şekilde komşu bağın etkisiyle bir bağın frekansının yükselmesine veya düşmesine komşu bağ etkisi denilmektedir. Örneğin Y-Z gibi tek bağ içeren grupların gerilme titreşim frekansları C=O, C=C, C=N gibi çift bağ bulunan grupların gerilme titreşim frekanslarından daha küçüktür. Bunun sebebi çift bağın kuvvet sabitinin tek bağın kuvvet sabitinin yaklaşık iki katı olmasıdır.

- **Elektronik etki:** Herhangi bir bağın elektron yoğunluğunda değişiklik meydana getiren etkiye "elektronik etki" denilmektedir. Rezonans ve indüktif etki olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Rezonans etki sadece elektronların yerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği yapılar olarak tanımlanmaktadır. Rezonans etki çift bağın karakterinin azalmasına ve bağın zayıflamasına sebep olur. Bu etki ile çift bağın tek bağa dönüşme olasılığı yüksektir. Bu sebeple düşük frekansa kayma olur ve grup titreşim frekansı azalır. İndüktif etki diğer gruplardaki elektron dağılımının elektrostatik etkisinin bir gruba olan etkisi olarak tanımlanmaktadır. Pozitif ve negatif etki olarak ikiye ayrılmaktadır. Pozitif etki söz konusu bağın elektron yoğunluğunu artırır ve molekülün soğurma frekansı artar. Negatif etki ise bunun tam tersidir.

Molekül Dışı Etkiler: Bir maddenin spektrumu en iyi gaz fazında elde edilir. Bunun sebebi madde gaz halinde iken bir molekülün yakınında başka bir molekül bulunmaz ve molekül normal titreşimini yapar. Ancak madde sıvı halde iken molekülün yakınında bulunan başka moleküllerden etkilenebilir. Bu etkilenme dipolar etkilenme ve hidrojen bağı ile etkilenme olmak üzere iki şekilde incelenebilir.

- **Dipolar (çift kutupsal) etkilenme:** Polar bir molekülün negatif ucuyla diğer bir polar molekülün pozitif ucunun birbirlerini çekmeleri dipolar etkileşme olarak tanımlanır. Örneğin aseton molekülünün ((CH₃)₂-C=O) gaz halindeki titreşim frekansı 1738cm⁻¹, sıvı haldeki aynı titreşimin frekansı 1715cm⁻¹ de gözlenmiştir. Bunun sebebi sıvı haldeyken dipol olan iki C=O grubunun birbirlerini

çekmeleridir. Böylece bağların polarlığı daha da artar ve karbonil grubunun bağ derecesi düşer. Bu şekilde meydana gelen kaymalar 25 cm^{-1} civarındadır. Polar çözücülerde, çözünen ve çözücü arasında etkileşme olmaktadır. Dolayısıyla değişik çözücülerde değişik dalga boylarında bandlar oluşabilmektedir.

- **Hidrojen bağı ile etkilenme:** Dipolar etkilenme sonucunda meydana gelen kaymalar düşük olmasına karşın H bağı ile meydana gelen kaymalar büyük değerlerde olabilmektedir. H bağı basitçe Y-H...Z şeklinde gösterilebilir. Z atomunun üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmaktadır. Y atomu ise hidrojenen daha elektronegatif bir atom içermektedir. Eğer bu etkileşme moleküller arasında gerçekleşiyorsa moleküller arası H bağı, aynı molekül içinde gerçekleşiyorsa molekül içi H bağı ismini alır. H bağının Y-H bağına zayıflatmasından dolayı Y-H gerilme titreşim frekansında azalma H...Z bağı nedeniyle Y-H bükülme titreşim frekansında artma meydana gelir.

2.2.8 İzotopik Yer Değiştirme

Bir molekülde herhangi bir atom izotopu ile yer değiştirdiğinde bu molekülün titreşim frekansı, önceki frekans değerinden farklı olacaktır. Bu fark, sadece kütleden dolayıdır. Frekans kaymaları spektrumların analizinde önemli bir yer tutmaktadır.

3 BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI

Moleküllerin oluşması için birden çok atom bir araya gelerek kararlı bir yapı oluştururlar. Bu kararlı yapı oluşurken atomların son yörüngelerinde serbesthalde gezinen elektronlar çekirdekler arasında bir yoğunluk oluşturarak iki veya daha fazla atomun birbirine bağlanmasını sağlamaktadırlar. Yani atomlar arasında elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla veya elektron değiş-tokuşu ile moleküller oluşur.

Molekülleri incelemek atomları incelemekten daha karmaşık olduğu için molekül yapısını incelemek üzere bilgisayar programları geliştirilmiştir. Bu programlar ile moleküllerin veya reaksiyonların birçok özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Hesaplanan bu fiziksel ve kimyasal özelliklerden bir kısmı;

- Moleküler enerjiler ve yapılar (Gibbs serbest enerji, konformasyon analizi vs.),
- Geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları (Sınır orbitalleri gibi),
- Bağ ve reaksiyon enerjileri,
- Moleküler orbitaller,
- Çok-kutuplu momentler,
- Atomik yükler,
- Elektrostatik potansiyeller,
- Kutuplanabilme yatkinlıkları,
- Elektronik geçişler (UV-spektrumu),
- Titreşim frekansları (IR-R spektrumları),
- Magnetik perdeleme etkisi (NMR spektrumu),
- Termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi)

şeklinde²⁷. Molekül yapısının incelenmesi için iki ana yöntem vardır. “Moleküler mekanik metotlar” ve “Kuantum mekaniksel metotlar”. Her ikisinde de benzer temeller söz konusudur. Bunlar;

- **Geometri optimizasyonu:** En kararlı duruma karşılık gelen, başka bir ifadeyle en düşükenerjili moleküler yapının geometrisini bulmaktır. Geometri optimizasyonu enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine yani gradyentine dayanmaktadır.
- **Frekans hesabı:** Yapı içindeki atomların hareketlerinin göz önünde bulundurulmasıyla moleküllerintitreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Bu hesap enerjinin atomik koordinatlara göreikinci türevine bağlıdır.

3.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Bir kimyasal sistemde atomlar arasındaki etkileşmeler bu metottaklasik fizik kuralları yani Newton mekaniği ile tanımlanır. Moleküler mekanik metotlarda bağlar birer yay, atomlar birer küre gibi düşünülür. Bu metotla yapılan hesaplamalarda çekirdek etkileşmeleri esas alınırken moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmamaktadır. Fakat bazı moleküler metotlarda elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınmaktadır. Bundan dolayı bu metota kuvvet alanı (force field) da denilmektedir.

- Moleküler mekanik metotlarda bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler;
 1. Bağ gerilmesinden kaynaklanan E_{str}
 2. Açık bükülmesinden kaynaklanan E_{bend}
 3. Torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan E_{tor}
 4. İlk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimler E_{cross}
- Moleküler mekanik metotlarda bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler;
 1. Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan E_{el}
 2. Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan E_{vdw}

Bu etkileşimlere göre moleküler mekanik metotlarda sistemin toplam enerjisi (E_t)

$$E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw} \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır. Moleküler bir sistem için bu toplam gerçek enerjiyi değil atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan **konformasyon enerjisini** verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Fakat molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir. Moleküler mekanik metotlar çok büyük ve simetrisi olmayan polimer, protein ve enzimler için de uygulanabilirler. İşlem süreleri diğer metotlara göre çok kısadır ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler.

Bu metotun dezavantajı, molekül elektronları ve orbitalleri hesaba katılmadığından elektronik etkileşmelerin çoğunlukta olduğu moleküllerin elektronik yapısı hakkında bilgi veremeyip parametreleri için Ab-initio ya da deneysel verilere ihtiyaç duyuyor olmasıdır. **HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, AMBER, CHARMM, MMx** ve **OPLS** gibi programlar moleküler mekanik metotlar kullanan bazı programlardır³⁷⁻³⁸.

3.2 KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR

Elektronların davranışları kuantum mekaniğinde uygun matematiksel ifadeler kullanılarak açıklanmıştır. Bu teori ile her bir atomun ya da molekülün özellikleri kesin olarak elde edilebilir ancak bu eşitliğin çözümü sadece tek elektronlu sistemler için elde edilebilmiştir. Tek elektronlu sistemler dışındaki sistemler için bazı varsayımlar ya da yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bu yaklaşımlar pertürbasyon ve varyasyon yaklaşımlarıdır. Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. **GAUSSIAN, GAMES, HYPERCHEM** ab-initio metodların kullanıldığı bazı programlardır.

Kuantum mekaniği biri Heisenberg'in diğeri Schrödinger'in ortaya attığı iki ayrı eşitlikle açıklanır. Ancak neredeyse bütün hesapsal metotlarda Schrödinger'in eşitliği kullanılmaktadır. H; Hamilton operatörü, E; Enerji, Ψ ; Dalga fonksiyonu olmak üzere bu eşitlik;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

şeklindedir. Bu denklemin tam çözümü bir molekül için elde edilginde o moleküle ait enerji değeri elde edilir.

Burada elektronu bir dalga olarak düşünüp çekirdeğe göre konumunu belirten matematiksel fonksiyon dalga fonksiyonu olarak belirtilir. Söz konusu sistemin kinetik Ψ ve potansiyel enerji ifadelerini içeren ve sistemin toplam enerjisinin hesaplanmasını ise Hamilton operatörü sağlar. Genel olarak bir Hamilton operatörü aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$H = -\sum_i^{\text{tanecik}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j}^{\text{tanecik}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3)$$
$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Burada;

∇_i^2 : i taneciğini temsil eden Laplace operatörü

m_i : i taneciğinin kütlesi

q_i ve q_j : i ve j taneciklerinin yükleri

r_{ij} : i ve j tanecikleri arasındaki mesafeyi

ifade etmektedir.

Hamilton operatöründe ilk terim dalga formundaki taneciğin kinetik enerjisini ikinci terim tanecikler arasındaki itme ya da çekmeyi ifade eden Coulomb kuvvetlerini

vermektedir. Hamilton operatörüne Ψ dalga fonksiyonun eklenmesiyle zamandan bağımsız göreceli olmayan Schrödinger denklemi elde edilir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü olmadığı için kullanımda olan yazılımların neredeyse hiçbiri Hamilton operatörünü tam haliyle kullanamamaktadırlar. Bunun yerine bazı yaklaşımlar yapılarak basitleştirilmiş bir operatör kullanırlar. Bu yaklaşımlardan en çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır¹⁰.

3.2.1 Yarı Deneysel (semi-empirical) Metotlar

Yarı deneysel metotlar elektron-elektron etkileşmelerine ait iki elektron integrallerini hesaplamazlar. Bunun yerine inceleme konusu olan moleküle benzer elektronik yapıdaki moleküllerden deneysel olarak elde edilen verilerden oluşturulmuş parametreleri kullanırlar. Başka bir ifadeyle yarı deneysel metotlar Schrödinger dalga denklemini deney verilerinden oluşturulan parametreleri içeren ve çözümü daha kolay olan bir forma dönüştürerek çözmektedirler. Avantaj olarak Ab-initio hesaplama metotlarının yetersiz kaldığı biyolojik makro moleküller üzerinde gerçekleştirecek hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu olarak oldukça hızlı hesaplar gerçekleştirmeleri, Ab-initio metoduna göre daha az veriye ihtiyaç duymaları söylenebilir. Yarı deneysel metotta çok sayıda yaklaşıklık kullanılmaktadır. Fakat Ab-initio metodu kadar kesin sonuçlar vermezler³⁷.

Yaygın olarak kullanılan bazı yarı deneysel metotlar: Pople ve arkadaşları Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan overlap integrallerini çıkararak işlem yükünü hafifletmenin mümkün olabileceğini fark ederek **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap)’yu geliştirmişlerdir. CNDO yöntemi electron-elektron itmesini dikkate alırken etkileşen elektronların aynı spinli ya da zıt spinli olmasını dikkate almaz. Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı (differential) örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO’ya

eklenmesiyle **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) metodu geliştirilmiştir. Daha sonra yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle **MINDO** (Modified INDO) geliştirilmiştir. Austin Dewar ve arkadaşları tarafından 1985 yılında MINDO metodundan Model1 ismi verilen **AM1** metodu geliştirilmiştir. Bu metot esasen moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MINDO yönteminin çekirdekçekirdekite fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. En son geliştirilen metotlardan biri olan **PM3** MINDOPM olarak adlandırılan ve MINDO' nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermektedir. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. Bu metotları yapısında bulunduran paket programlardan bazıları MOPAC, AMPAC, GAUSSIAN ve HYPERCHEM' dir³⁸.

3.2.2 *ab-initio* Metotlar

Latince '' başından beri, yeniden'' anlamına gelen Ab-initio metodu moleküler mekanik ve yarı deneysel metotlardan farklı olarak deneysel (ampirik) katsayıları girdi olarak kullanmaz. Bu metotta yine yarı deneysel ve moleküler mekanik metotlardan farklı olarak ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin yükleri ve kütleleri gibi temel fizik sabitleri kullanılır³⁹. Hesaplama süresi diğer metotlara göre oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılsada böyle bir yol moleküler yapıyla ilgili bilgilerde az da olsa sapmaya neden olabilmektedir³⁷.

ab-initio metotlar ile moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının hesaplanması Pulay'ın 1969'daki çalışmasıyla başlamıştır⁴⁰. Pulay'ın bu çalışmasında kuvvet metodu ya da gradyent metodu olarak isimlendirdiği bu metotlar çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında oldukça gerçekçi sonuçlar vermiştir. Pulay'ın, bu çalışmasıyla *ab-initio* metotlarla atomlara etki eden kuvvetlere yani enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci türevine (potansiyelin gradyenti) analitik olarak ulaşılabileceğini göstermesi sonucunda Hartree-Fock (HF) elde edilmiştir⁴¹.

1970 yılından sonra Ab-initio metotlardan Hartree-Fock (HF), yoğunluk fonksiyonu (DFT) ve Möller-Plesset teorileri (MP2) ile enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevlerinin alınmasıyla spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır⁴⁰⁻⁴¹.

Bu metot ile birinci türevin hesaplandığında geometrik optimizasyon yapılmış olur. Yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapının geometrisi bulunmuş olur. İkinci türevler hesaplandığında kuvvet sabitlerine dolayısıyla titreşim frekanslarına ulaşılır. Raman ve İnfrared şiddetlerini bulmak içinse dipol momentlerin türevleri kullanılmaktadır. Bir molekül için enerji ifadesinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği Çizelge 2.1' de verilmiştir.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (3.1)$$

Çizelge 3.1. Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler

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

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

Geniş aralıklı sistemler için kullanışlı olması, deneysel sonuçlara dayanmaması, bozulmuş veya uyarılmış durumları hesaplaması, birçok sistem için yüksek kalitede sonuçlar vermesi Ab-initio hesaplamalarının avantajları olarak sayılabilir. Süresi uzun bir metot olması ve bilgisayarda çok büyük hafızakaplaması ise dezavantajları olarak sayılabilir⁵⁷.

Günümüzde bu hesaplamalar **GAUSSIAN XX, GAMESS, HONDO, Q-CHEM** gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılarak hesaplanmaktadır.

3.3 HESAPLAMA METOTLARI

3.3.1 Hartree – Fock (HF)

Öz uyumlu alan yaklaşıklığı olarak da bilinen hartree-fock metodu elektronların yer değişimi dikkate alınmadan Hartree tarafından ortaya atılmış daha sonra Fock tarafından bu eksiklik dikkate alınıp metot geliştirilmiş ve ab-initio metodlarına temel olmuştur.

Hartree-Fock hesaplamalarında merkezi alan yaklaşıklığı kullanılmaktadır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz. Daha sonra düzeltme olarak bu itme potansiyelinin net etkisi hesaba katılır. Bu metot çok elektronlu atomlar için üretilmiş ve daha sonra moleküle uygulanmıştır. Hartree-fock metodunda molekül içindeki her bir elektronun kendisinin dışında kalan diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilmiştir.

Molekülün dalga fonksiyonu Hartree-Fock hesaplamalarında baz fonksiyonlarından yararlanılarak oluşturulur. Sonra Schrödinger dalga denklemi çözülerek enerji özdeğerleri bulunur ve daha sonra varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilip en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır.

Çok elektronlu sistemlerde, atom içindeki bir elektron için schrödinger denklemi çözülür ve ortalama küresel potansiyel hesaplanır. Atomdaki tüm elektronlar için bu yöntem tekrarlanır. Hesaplamaların döngüsü sonucunda geliştirilmiş dalga fonksiyonlarının bir grubuna sahip oluruz. Bu geliştirilmiş dalga fonksiyonları da, ortalama küresel potansiyel hesabı için kullanılır ve bu hesaplamalar tekrar tekrar yapılır. Bu döngü, bize en düşük enerjiyi verecek dalga fonksiyonunu buluncayakadar sürer. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve öteki elektronların varlığı nedeniyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Buna göre, çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu Hartree-Fock yaklaşımında tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır⁴³⁻⁴⁴.

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesine göresistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi göz önünde bulundurulduğunda antisimetrik olmalıdır. Bu nedenle Hartree-Fock yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmektedir.

İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonunu yazmak kolaydır. Ancak elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonunu yazmak zorlaşır. Bunun için 1930 yılında Slater tarafından elektron sayısı N olan bir sistemin toplam antisimetrik dalga fonksiyonu için kullanılabilen Slater determinant Eş. 2.4 ile ifade edilmiştir⁴³⁻⁴⁵.

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1)\cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2)\cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N)\cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Slater determinantının temel özellikleri şunlardır:

1. Bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını satırlar gösterir.
2. Bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını sütunlar gösterir.
3. Determinanttaki iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun antisimetrikliğini gösterir.
4. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir.
5. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elamanları kullanılmaktadır. Bu Slater determinantının kısaltılmış şeklidir³⁸.

3.3.2 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisinde dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu baz alınmaktadır ve enerji hesaplamaları bu baz üzerinden yapılmaktadır. DFT’de ilk çalışmalar 1927 yılında ortaya atılan Thomas ve Fermi modeli ile başlamıştır. Bu teoride çekirdek-çekirdek ve elektron-elektron etkileşimleri elektron yoğunlunun bir fonksiyonu olarak kabul edilmiştir. İlk aşamada elektronlara ait korelasyon ve değiş tokuş terimleri dikkate alınmadığı için başarısız hesaplamalar ortaya çıkmıştır. Ancak Dirac tarafından 1928 yılında bu terimlerin eklenmesiyle kullanışlı bir hal almıştır. Daha sonra bir molekülün sadece temel hal elektronik enerjisini bulmaya yarayan Hoenburg-Kohn teoremiyle geliştirilmiştir. Kohn ve Sham’ın Hartree-Fock benzeri bir metodundan bu teoremin pratik uygulamaları türetilmiştir.

Elektron yoğunluğunun kullanılması Coulomb itme kuvvetlerinin ve elektron korelasyonunun ayrı bir hesaplama gerektirmeyen doğrudan eşitliğe ilave olmasını sağlamaktadır. Bu da işlem yükünü hafifleterek hesaplamaların Hartree-Fock metoduna göre daha hızlı yapılmasını sağlamaktadır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bahsi geçen üç temel kavram şunlardır:

- 1) Elektron yoğunluğu (ρ): Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur. $\rho = \rho(r)$ ile verilir.
- 2) Homojen elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının sisteme düzgün dağılmış N tane elektron ve sistemi nötr duruma getirecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealleştirilmiş bir modeldir. Enerji ifadeleri klasik DFT modellerinde elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu düşünülerek ve n ve V'nin sonsuza yaklaştığı faraziyesi ile elektron yoğunluğunun ($\rho = n/V$) sabit olduğu kabul edilmiştir.
- 3) Fonksiyonel: Bağımsız bir x değişkenine bağlı değişkene fonksiyon denilmektedir ve f(x) ile ifade edilmektedir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağlı ise F x'e bağımlı bir fonksiyondur denilir ve F[f] ile ifade edilir³⁸.

DFT metodunda elektronik enerjiyi Eş.2.5 teki gibi birkaç kısma ayırarak yazabiliriz.

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.5)$$

Burada E^T elektronların hareketinden meydana gelen kinetik enerji terimini, E^V çekirdek-elektron arasındaki çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi belirten potansiyel enerji terimini, E^J elektron-elektron itme terimini, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise E^C korelasyon E^X değiş tokuş terimi olup geriye kalan elektron-elektron etkileşmelerini ifade etmektedir.

Yoğunluk fonksiyon teorisini diğer teorilerden ayıran bazı özellikler; hesap kolaylığı açısından kullanışlı olması, 3-boyutlu elektronik yoğunluk dağılımı $\rho(r)$ 'nin 3N-boyutlu dalga fonksiyonu Ψ 'ye göre daha kolay ifade edilebilmesi, periyodik sistemlerden ziyade çok atomlu periyodik olmayan sistemleri de hesaplayabilmesi,

manyetik özellik gösteren katılara da spin polarize etki hesabının ilave edilmesiyle uygulanabilir olmasıdır.

3.3.3 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock teorisi değiş tokuş enerjisi için iyi bir sonuç verememekte ve bu teori ile korelasyon enerjileri hesaplanamamaktadır. Ancak kinetik enerji için uygun bir ifade hesaplanabilmektedir. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için daha iyi bir sonuç vermektedir. Bu sebeple toplam elektronik enerji ifadesinde saf HF ya da saf DFT modellerini tek tek kullanmak yerine bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin kullanılmaları sonucunda karma modeller üretilmiştir.

Bu modeller toplam enerji, bağ açıları, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde,

Kinetik enerji fonksiyonelleri: E_{H28}, E_{TF27}, \dots

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: $E_{F30}, E_{D30}, E_{B88}, \dots$

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: E_{LYP}, E_{VWN}, \dots

gibi fonksiyonellerle sıklıkla karşılaşılmaktadır.

Bir karma modelde bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilmektedir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için Eş.2.6' daki karma modeli önermiştir⁴⁶.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.6)$$

Burada c'ler sabitlerdir. Becke'nin BLYP ve B3LYP karma modellerini önermiştir. Bu karma modeller arasında Stephens P. J. ve arkadaşlarının önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli (B3LYP karma modeli) en iyi sonuç verenlerden

biridir⁴⁷⁻⁴⁸. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi Eş.2.7 ile ifade edilmektedir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.7)$$

Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8 olan sabitlerdir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.8)$$

ile ifade edilir⁴⁶.

DFT yöntemi ile yapılan hesapların sonuçları deneysel değerlere Hartree-Fock yöntemine göre daha yakın çıkar. Bunun sebebi DFT' de Hartree-Fock yönteminde hesaba katılmayan elektron-elektron etkileşmelerinin dahil edilmesidir.

3.3.4 Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

Moller-Plesset pertürbasyon teorisi Ab-initio metotlardan biridir. Hartree-Fock dalga fonksiyonu, elektronlar arasındaki etkileşimi sadece ortalama olarak hesaba eklemektedir⁴⁹. Ancak elektronlar arasındaki anlık etkileşmeler de göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü elektronlar birbirlerini itmekteler. Elektronların hareketlerinin birbirleriyle olan anlık etkileşmeleri dalga fonksiyonuna dahil edildiği zaman anlık elektron korelasyonunun dalga fonksiyonuna dahil edildiği söylenebilir.

Hartree-Fock dalga fonksiyonu Pauli dışarlama ilkesine uymaktadır. Hartree-Fock dalga fonksiyonu aynı spinli elektronların hareketleri arasındaki etkileşimin bir kısmını içermektedir. Zıt spinli elektronların korelasyonunun ihmal edilmesi elektronik yapının tanımlanmasında nicel eksikliğe neden olur. Bunlara bağlı olarak Hartree-Fock enerjisi ile gerçek enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denilmekte ve Eş.2.9 ile ifade edilmektedir.

$$E_{korelasyon} = E_{Hartree-Fock} - E_{gerçek} \quad (2.9)$$

Bu metot Hartree-Fock metodu üzerine elektron korelasyon etkisini de eklemektedir. Bunu Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisini kullanarak yapmaktadır. Moller-Plesset metodu genellikle ikinci, üçüncü ve dördüncü dereceden hesaplamalar için kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla MP2, MP3 ve MP4 ile simgelenmektedir⁵⁰.

3.4 TEMEL SETLER

Bir çok elektronik yapı hesaplama metotlarında bir temel set, sistemin bilinmeyen moleküler orbitallerini (MO) temsil etmek için kullanılır. Her bir moleküler orbital, temel set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamıyla (LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals) ifade edilmekte ve bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanmaktadırlar. LCAO ve MO yönteminde molekülün dalga fonksiyonu, molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak Eş.2.10'daki gibi yazılır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.10)$$

Burada Ψ_i moleküler orbital, $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları ve ϕ_{μ} atomik orbitallerin temel fonksiyonlarıdır¹³.

Temel setleri iki ana kategoride incelenir. Bunlardan ilki küçük ölçekli temel setleridir (Minimal Basis Sets). Bunlar orbitallerin en temel durumlarını tanımlarlar. İkincisi ise genişletilmiş temel setleridir (Extended Basis Sets). Bunlar da orbitalleri çok daha detaylı bir şekilde tanımlarlar. Küçük ölçekli temel setlerinde her bir atomik orbital yalnız bir fonksiyonla temsil edilirken genişletilmiş temel setlerinde bir orbital birden fazla fonksiyonla temsil edilmektedir. Küçük ölçekli temel setleri STO-NG'ler olarak bilinir. Genişletilmiş temel setleri ise; polarizasyon fonksiyonu içeren temel setleri

(Polarised Basis Sets), difüyon fonksiyonu içeren temel setleri (Diffuse Basis Sets) şeklinde pek çok farklı temel setinden oluşmaktadır⁵¹.

Polarizasyon (kutuplanma) Fonksiyonu: Molekül içerisinde atomlar ve atomik orbitaller birbirinden tam olarak ayrıık düşünülemez. Atomlar birbirine yaklaştıkça yük dağılımları bir polarizasyon (kutuplanma) etkisine neden olur. Yani negatif yükler bir tarafta pozitif yükler başka bir tarafta yoğunlaşır. Bu durum atomik orbitallerin şeklini bozmaktadır. Polarizasyon fonksiyonları bu kutuplanmayı önlemek için kullanılmaktadır. Polarizasyon fonksiyonlarını belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Örnek olarak 6-31G(d), 6-31G(d,p) verilebilir. Baz kümesi ne kadar çok olursa, hesaplama o kadar hassaslaşmaktadır¹³⁻⁵¹.

Difüzyon (dağılma) Fonksiyonu: Ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren moleküllerde ve anyonlarda elektronlar çekirdekten daha uzakta yer aldığından atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplayacağı için sadece sıkıştırılmış temel setlerin kullanılması yetersiz kalır. Temel setine difüzyon özelliğe sahip primitif Gaussian fonksiyonlarının ilave edilmesiyle bu yetersizlik giderilerek hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “+” işareti gelir (6-31+G gibi). Hem hidrojen hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete eklenirse temel sete “++” işareti gelir (6-31++G gibi).

Geniş temel setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verirken daha çok zamana ve daha fazla disk alanına ihtiyaç duymaktadır.

3.5 SQM METODU

SQM (Scaled Quantum Mechanic, Ölçekli Kuantum Mekanik) metodu, gözlenen frekans ve infrared şiddet değerlerine, titreşimsel hesaplama sonucu elde edilen harmonik frekansların yakın değerler vermesi için kuvvet sabitlerini ayarlama prensibine dayanmaktadır⁸.

SQM metodunda moleküler geometri doğal iç koordinatlarla elde edilmekte ve bu doğal iç koordinatlar gerilme koordinatları olarak bağ değişimlerini, deformasyon koordinatları ise bağ açıları ve burulmalarını dikkate almaktadır. Doğal iç koordinatların sınıflandırılmasıyla her bir grup için skala faktörleri belirlenir. Dik koordinatlarda hesaplanan kuvvet sabitleri doğal iç koordinatlara çevrilir⁵². SQM metodu, ilgili sistemin kendi deneysel titreşim frekanslarını hesaba katarak teorik titreşim frekanslarına değil kuvvet sabitlerinden oluşan matrise uygulanır.

F_{ij}^{SQM} ölçeklenmiş kuvvet sabiti, F_{ij}^{teo} her hangi bir model ile hesaplanmış teorik kuvvet sabiti olmak üzere aralarındaki ilişki Eş.2.11 ile verilmiştir⁸.

$$F_{ij}^{SQM} = \sqrt{s_i s_j} F_{ij}^{teo} \quad (2.11)$$

Burada s_i ve s_j sırasıyla i. ve j. doğal iç koordinatlara karşılık gelen ölçekleme faktörleridir.

Ölçekleme Pulay ve arkadaşları tarafından sistematik bir model olarak geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Pulay ve arkadaşları HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirerek HF/4-21 G tabanlı ve HF/4-21 G* tabanlı SQM modeli olarak isimlendirilmelerini sağlamışlardır⁵³.

1995 yılında G. Rauhut ve P.Pulay³⁹ tarafından DFT/B3LYP 6-31 G* modeli için SQM metodu geliştirilmiştir. C,H,N,O... içeren 20 tane basit organik molekül içingeometrik 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 hesaplanır.

Parmak izi bölgesinde modelin verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkınınRMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ kadardır. Bunun temel nedenleri arasında anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisindeki hata miktarı sıralanabilir⁵⁴. Bu hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

4 KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi

Teorik hesaplamalarda kuantum kimyasal Gaussian/09 paket programı kullanılmaktadır. Gaussian/09 paket programı kullanılarak moleküllerin üç boyutlu (3D) şekli oluşturularak moleküllerin geometrisi ve enerjisi (geometri optimizasyonu ile), moleküllerin bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol momentleri, teorik IR, Raman, UV ve NMR frekansları, moleküllerin MO diyagramlarının hesabı, HOMO-LUMO enerji ve orbitallerinin şekli, moleküler elektrostatik potansiyel enerji hesabı (MESP), molekülün tek ve iki boyutlu konformasyon analizi hesabı ve ligant bir atoma sahip complex bir molekülün de optimize hesabı, NBO (naturel bağ analizi) hesaplanabilir. Gaussian/09 paket programında *ab-initio* metotlar, ampirik ve yarı ampirik metotlar vardır. Bu nedenle Gaussian/09 paket programı deneysel veriler olmadan hesaplamaları yapabilmektedir.

Gaussian/09 paket programı ile buna yardımcı program görevini yapan Gaussview/5.0 paket programı birlikte kullanılır. Gaussview/5.0 paket programı molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanması, Gaussian/09 paket programına göndereceğimiz başlangıç dosyalarının hazırlanması ve Gaussian sonuç dosyalarının grafiksel olarak incelemesi için tasarlanmıştır.

Gaussian/09 ve Gaussview/5.0 programları 3 ana fayda sağlamaktadır.

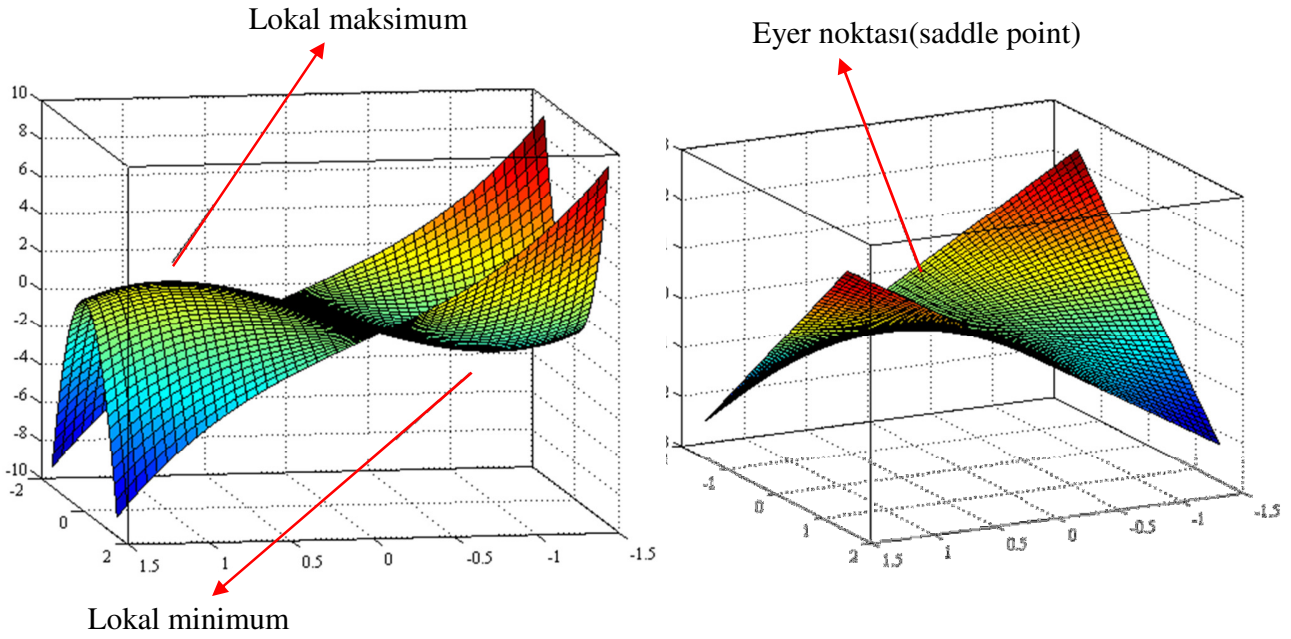
1. Molekülü gözümüzde canlandırmamızda kolaylık sağlar. Gaussview, büyük molekülleri bile hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Bu moleküllere basit bilgisayar faresi hareketleriyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemlerini uygulayabiliriz.
2. Gaussview, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır

hesaplamaları ve daha başka ileri metodların kompleks başlangıç dosyalarını hazırlar.

3. Gaussview grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian sonuçlarını gözden geçirmemizi sağlar⁵⁵.

Geometrik Optimizasyon

Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve buna bağlı özelliklerinde değişiklikleri meydana getirir. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı olarak tanımlanmaktadır. Molekül için potansiyel enerji eğrileri ya da yüzeyi bilinirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi doğrusal olmayan moleküllerde $3N-6$ doğrusal moleküllerde $3N-5$ boyuta sahiptir ve bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi çok sayıda minimum ve maksimum içermektedir. Bu minimumlara “lokal minimum” lokal minimumların en düşük enerjili olanına “global minimum” denir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara ya da izomerlere karşılık gelir. Potansiyel enerji yüzeyinde, bir yönde yerel minimum diğer yönde ise yerel maksimum olan noktalar vardır, bu noktalara eyer noktaları (saddle point) denir. Eyer noktaları iki kararlı yapı arasındaki geçiş haline karşılık gelmektedir³⁸.



Şekil 4.1 Potansiyel enerji yüzeyindeki lokal minimum,maksimum ve eyer noktası

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırmakta ve bunun sonucunda da moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin etmektedir. Bunun yanında optimizasyon geçiş yapılarını da araştırmaktadır. Ancak bu çalışmada sadece minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet de gradyentin negatifidir. Bu sebeple bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar denilir. Tüm başarılı geometri optimizasyonlarının amacı bu kararlı noktaları bulmaktır⁹.

Kullanılan paket programlarda optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat ya da iç koordinat cinsinden girilir ve hesaplama için temel set seçilerek optimizasyon başlatılır. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve gradyenti hesaplayarak hangi yöne ne kadar gidileceğine

karar verir. Gradyent yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya dek tekrarlanır. Yani hesaplanan geometride $''g''$ vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değer ise optimizasyon tamamlanmış olur³⁸.

Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Metotlar

Gaussian/09 paket programı ile yapılacak hesaplamalarda takip edilen yolun işlem sırası aşağıdaki gibidir.

- 1. Giriş Verileri:** İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisi Gaussview/5.0 programıyla çizilerek giriş verileri olarak girilir. Bu işlem Spartan'14 programı ile de yapılabilir.
- 2. Geometri Optimizasyonunun Yapılması:** Öncelikle Gaussian/09 paket programının kullanacağı hesaplama metodu ve temel set seçilir. Geometri optimizasyonu, 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:** Geometri optimizasyonu ile elde edilen geometri veri olarak girilerek hesaplama modeli seçilir. Seçilen modelde enerjinin ikinci analitik türevi hesaplanır. İkinci türev bize kuvvet sabitlerini verir. Kuvvet sabitlerinden titreşim frekansları harmonik yaklaşımda hesaplanır.
- 4. Değerlendirme:** Hesaplama sonucundaki veriler değerlendirilerek titreşim frekansları seçilen metot ve temel setlere uygun olacak biçimde ölçekleme faktörleri ile çarpılarak ölçeklenir.

Bu hesaplamaların tümü 5-Metilfurfural molekülü için yapılmıştır. Optimize edilen 5-Metilfurfural molekülünün teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), karma fonksiyon B3LYP/6-311G(d,p) ve *ab initio* MP2/6-311G(d,p) kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplama sonucunda 5-Metilfurfural molekülünün titreşim frekansları hesaplanarak ölçeklenmiştir. Moleküle ait IR ve Raman spektrum değerleri, HOMO, LUMO ve elektronegatifliğini gösteren map haritası elde edilmiştir.

Deneysel Çalışma: Bu tezde 5-Metilfurfural molekülünün;

İnfrared spektrumu Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında bulunan Vertex 80 Forier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrofotometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} bölgesinde kaydedilmiştir.

Raman spektrumu Ahi Evran Üniversitesi'nde bulunan Thermo Scientific firmasına ait DXR Raman Mikroskoplu ve Nd:YVO₄ DPSS Class IIIb lazer kaynağına sahip Raman spektrometresi ile 3500-0 cm^{-1} bölgesinde 780 nm'lik lazer kullanılarak 6 tekrarlı şekilde kaydedilmiştir.

4.1 DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ

4.1.1 Infrared Spektrometresi

Infrared spektrometreleri; ışık kaynağı, monokromatör ve dedektörler olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir.

Işık kaynağı olarak infrared ışıması yapan, elektrikle 1600-2000 Kelvine kadar ısınabilen ve ısıtıldıklarında siyah cisim ışıması yapan sert katı maddeler kullanılmaktadır. Bu ışık kaynaklarından en yaygın olarak kullanılan 2 mm çapında, 20 mm uzunluğunda, 1800 Kelvine kadar ısıtılabilen, zirkonyum, erbium gibi toprak metali

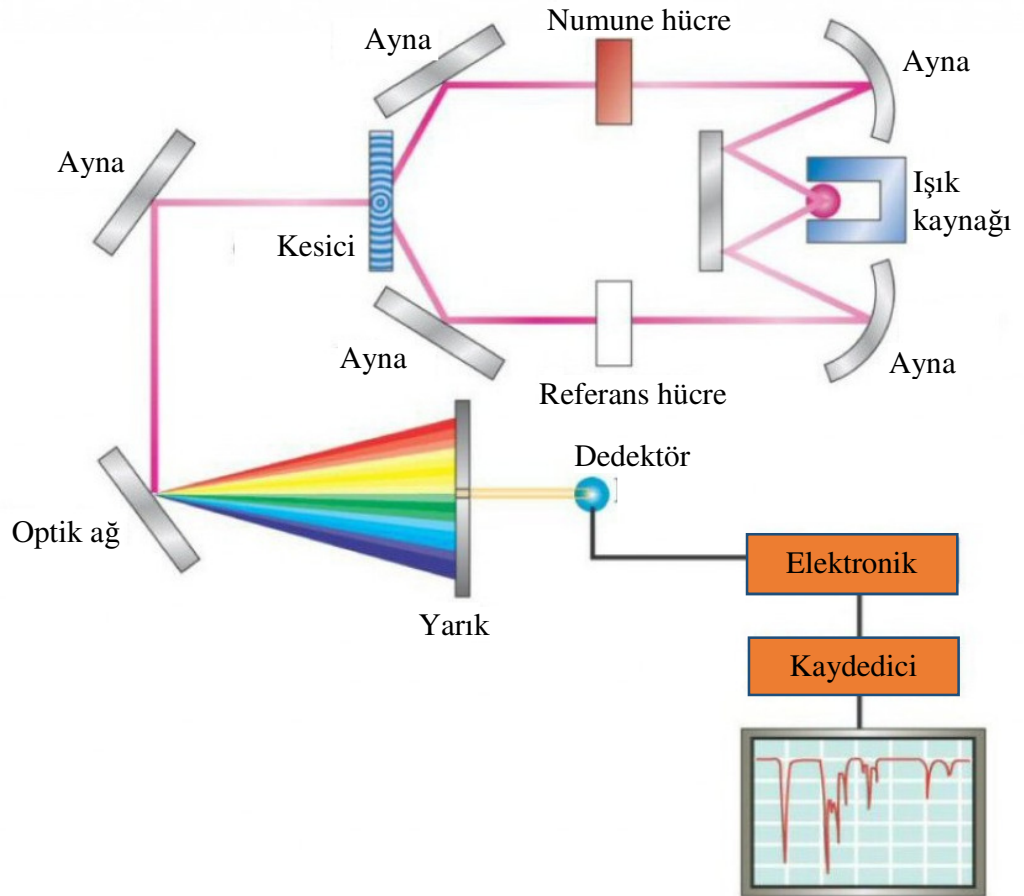
oksitlerinin karışımından yapılmış olan Nernst Glover isimli çubuk ve 5mm çapında, 50 mm uzunluğunda 1600 Kelvine kadar ısıtılabilen Globar isimli silisyum karbür çubuğudur. İnfrared spektrometresinde kullanılan bir başka ışık kaynağı olan nikel-krom alaşımından oluşan nikron telin yaydığı ışının şiddeti Globar ve Nern Glover kaynaklarına göre daha az olmasına rağmen uzun süre kullanılabilir oluşuyla diğerlerine oranla önemli bir üstünlüğe sahiptir. Bunların yanı sıra CO₂ lazerlerde infrared spektrometresinde ışık kaynağı olarak kullanılmaktadırlar.

Monokromatörler, istenilen dalga boyunda ışık elde edebilmek için kullanılmaktadırlar ve tek dalga boylu ışık elde edilmesini sağlamaktadırlar. Optikağ (Grating) ya da prizmalar monokromatör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek ve istenilen dalga boyunda ışığın geçmesini sağlayabilmek için filtreler kullanılır.

Dedektörler, sinyal tespiti ve infrared ışınlarının şiddetini ölçmek için kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla ısı etkisine dayalı termal dedektörler ve yarı iletken kristallerden yapılan fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. Fotoiletken dedektörler, ışınla etkileştikleri zaman iletken hale gelir ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlar. Isısal dedektörlere göre daha duyarlı ve daha hızlıdır. Isısal dedektörler ise infrared fotonlarının soğurulması sonucunda oluşan elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştirebilen maddelerden yapılmaktadırlar. En çok kullanılan termal dedektörler; Termo çiftler, Bolometreler ve Golay hücreleridir.

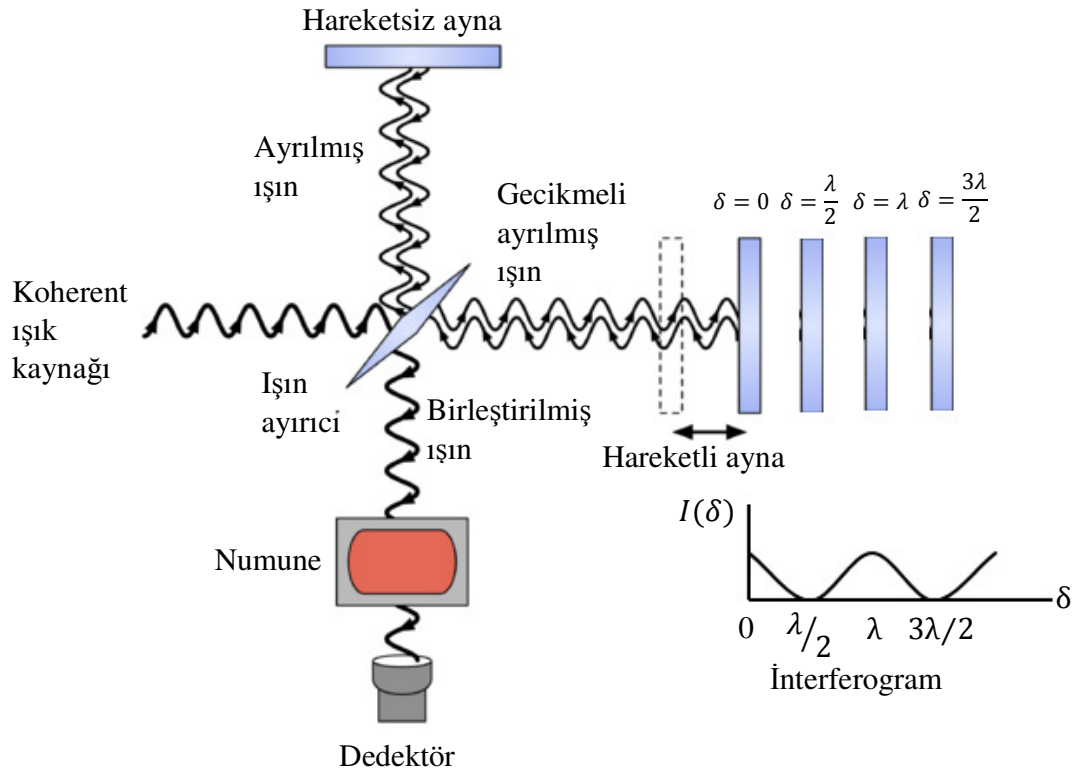
Infrared spektrometresinin çalışma prensibi, kaynaktan çıkan ışınların, numunenin üzerinden geçmesiyle maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışığın belirli dalga boylarını soğurması prensibi ile çalışmaktadırlar. Aynalar aracılığıyla kaynaktan çıkan beyaz ışık iki özdeş ışına ayrılarak ön yüzünde bir ayna bulunan ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilir ve kesicideki özel bir sistem ile bir defasında referans hücresinden diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığınulaşır. Bu ışın yarıktan geçerek çift kırınım ağı monokromatöre düşer ve kırınım prensibine göre dalga

boylarına ayrılır. Çıkış yarığında ve filtreden geçen tek frekanslı ışın dedektöre gelir. Spektrometre cihazının numune ve referans ışınlarının şiddetleri eşitlendiği zamandedektörde değişen bir sinyal oluşur. Yavaşlatıcı tarağı, meydana gelen bu sinyalin amplifikatör ile yükseltilmesinden sonra numune ve referans ışınların şiddetleri eşitleninceye kadarsenkronize motoru denilen özel bir motoru hareket ettirir. Senkronize motoru monokromatörden çıkan tek frekanslı ışına göre spektrum yazıcısını döndüren ikinci bir motor ile uyumlu çalışmaktadır. Bu ikinci motor ile üzerinde spektrum kâğıdı bulunan tambur döndürülerek kâğıda yazan kalem tarakla beraberışıya iner ve numunenin spektrumunu çizer. Soğurma olmadığında ise tarak ve kalem aynı anda yukarıya çıkar. İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 İnfrared spektrometresinin şematik gösterimi

Infrared spektrometreleri kullandıkları analizöre göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar dispersifspektrometreleri ve fourier transform infrared (FT-IR) spektrometresidir. Fourier transform infrared spektrometrelerde monokromatör kullanılmaz. Spektroskopik yöntemlerde ışın şiddeti, frekansın ya da dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR’da zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Bu spektrometreler IR ışınlarının tüm dalga boylarını eş zamanlı olarak toplayıp kaydeder. Zaman ölçeğinde elde edilen bu bilgiler interferogram ismini alır. FT-IR spektrometrelerinde Michelson interferometresi düzeneği kullanılır⁵⁶. Bu düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.3’ te verilmiştir. Bu çalışmada FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.



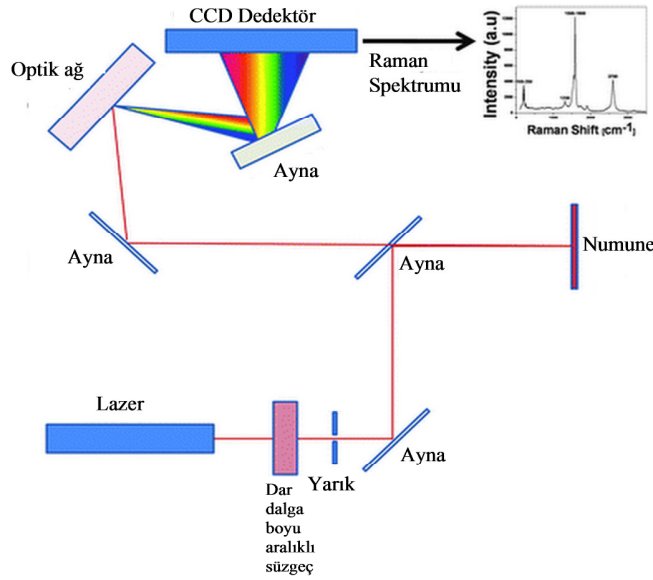
Şekil 4.3 Michelson interferometresi şematik gösterimi

4.1.2 Raman Spektrometresi

Raman spektroskopisi infrared spektroskopisini tamamlayıcı niteliktedir. İnfrared spektroskopisinde gözlenmeyen titreşimler raman spektroskopisinde gözlenmektedir.

Optik olarak ölçüm kolaylığının olması, görünür, yakın IR ve UV ışınların kullanılabilmesi, sulu ortamlarda rahatlıkla çalışılabilmesi ve dipol moment değişimine gerek duyulmadan yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi IR spektrometreye göre bir takım avantajları bulunmaktadır⁵⁷.

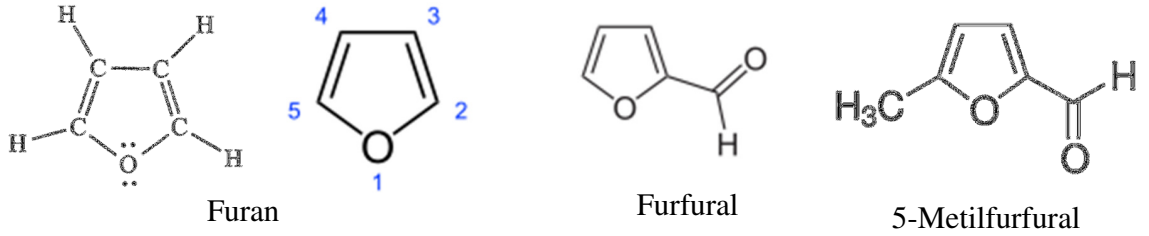
Işık kaynağı, numune ve aydınlatma sistemi olmak üzere Raman spektrometresi üç kısımdan oluşur. Işık kaynağı olarak lazer kullanılır. Işık kaynağının çok şiddetli olması gerektiği için düşük basınçlı ve yüksek akımla civa ark lambaları kullanılır. Civa ark lambası, numune üzerine düşen ışığın şiddetini daha da arttırmak için yay (helis) şeklinde yapılır. Bunun sonucunda numunenin emisyonu artırılmış olur. Cihazın fazla ısınmaması için lamba kısmı suyla soğutulur. Daha uzun dalga boylu ışın kullanıldığından numunede ki moleküllerin parçalanmaması ve numunenin floresans ışığı yaymaması gibi avantajlarından dolayı son yıllarda civa ark lambasının yerine daha şiddetli ışın veren Helyum Neon lambası kullanılmaya başlanmıştır. Raman spektrometresinde dedektör olarak foto çoğaltıcı tüp ya da CCD (yük-eşleşmiş dedektör) kullanılmaktadır⁵⁷. Şekil 4.4' te Raman spektrometresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.4 Raman spektrometresi şematik gösterimi

5 5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜ

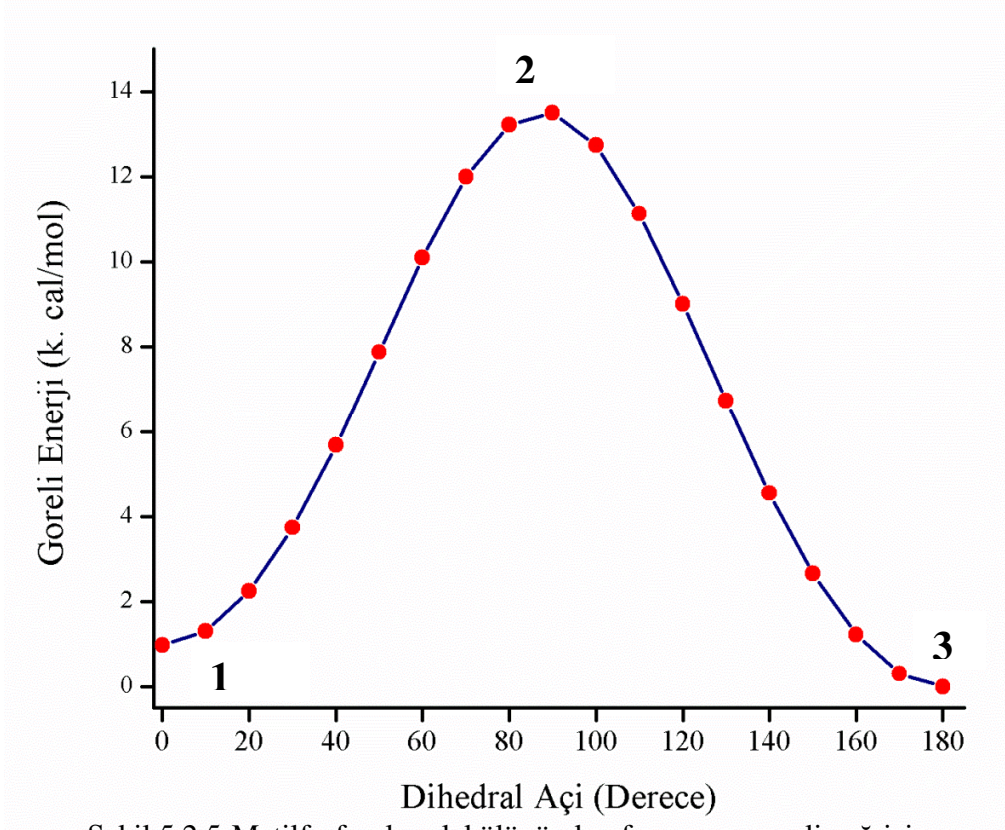
Furfural değişik tarım ürünlerinden üretilen organik bir bileşiktir. Bunlar mısır koçanı, yulaf, buğday kepeği ve talaş gibi tarımsal ürünlerdir. Furfural ismi Latince furfur kelimesinden gelmektedir. Latince furfur kelimesi Türkçe kepek anlamına gelmektedir⁵⁸. Furfural furan molekülüne 2 numaralı pozisyonda karbaldehid (CHO) bağlanması ile oluşturulur. Bu tezin çalışma konusu olan 5-metil furfural ise furan halkasına 5 numaralı pozisyonda metil grubu bağlanması ile elde edilir.



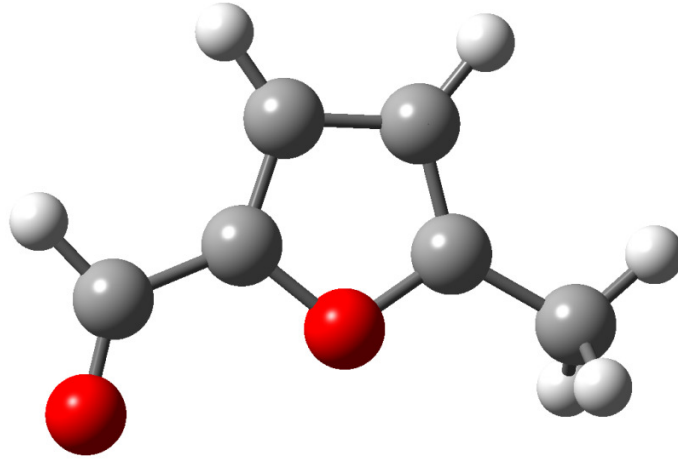
Şekil 5.1 Furan, Furfural ve 5-metilfurfural moleküllerinin moleküler yapıları

5.1 5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ

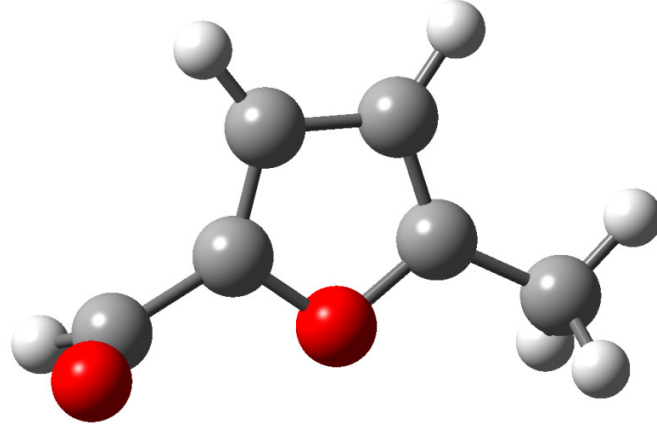
Spartan'14 programı kullanılarak 5MF molekülünün tüm konformasyonları oluşturulmuştur. (Şekil 5. 3) Elde edilen bu konformasyonlar Gaussian/09 paket programında B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda konformasyon-1 durumunun en düşük enerjiye sahip olduğu görülmüştür.



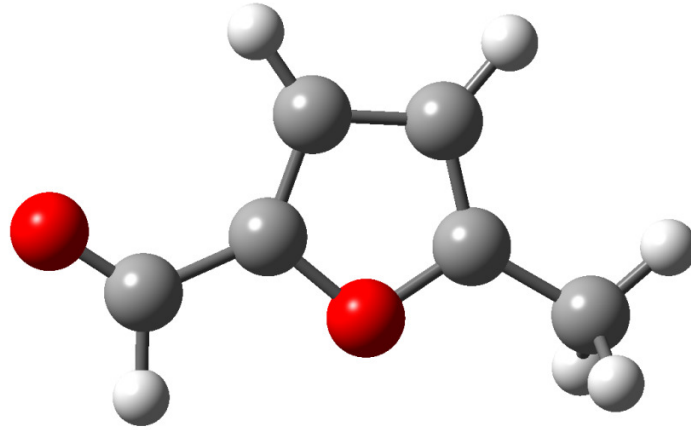
Şekil 5.2 5-Metilfurfural molekülünün konformasyon analiz eğrisi



Konformasyon-1



Konformasyon-2

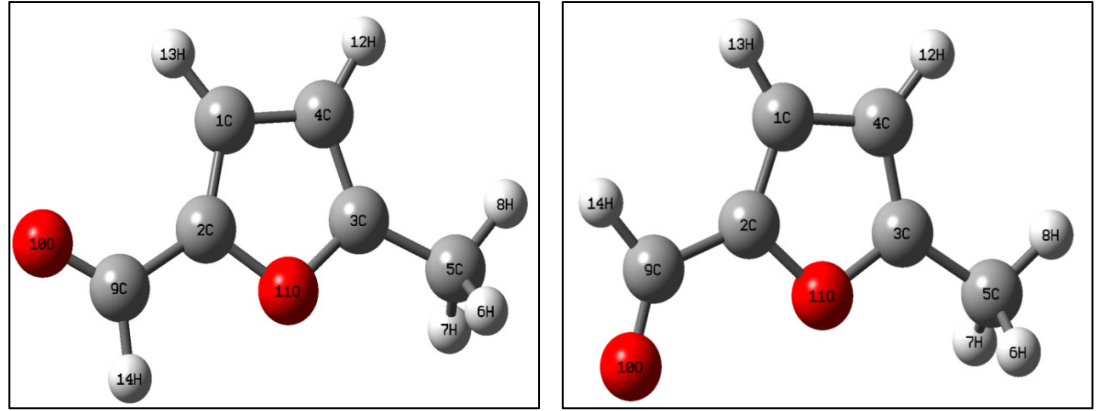


Konformasyon-3

Şekil 5.3 5-Metilfurfural molekülünün konformasyonları

5.2 5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ

5-Metilfurfural molekülünün geometrik yapı parametreleri molekülün en kararlı yapısı dikkate alınarak bağ uzunluk, bağ açıları ve dihedral açıları teorik olarak hesaplandı. Bu hesaplamada B3LYP ve MP2 hesaplama metodları ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılmıştır⁵⁹⁻⁶³. 5-Metilfurfural molekülüne ait bir kristal yapı çalışması literatürde bulunmamaktadır.



Şekil 5.4 5-Metilfurfural molekülünün en kararlı moleküler yapıları ve atom numaralandırması

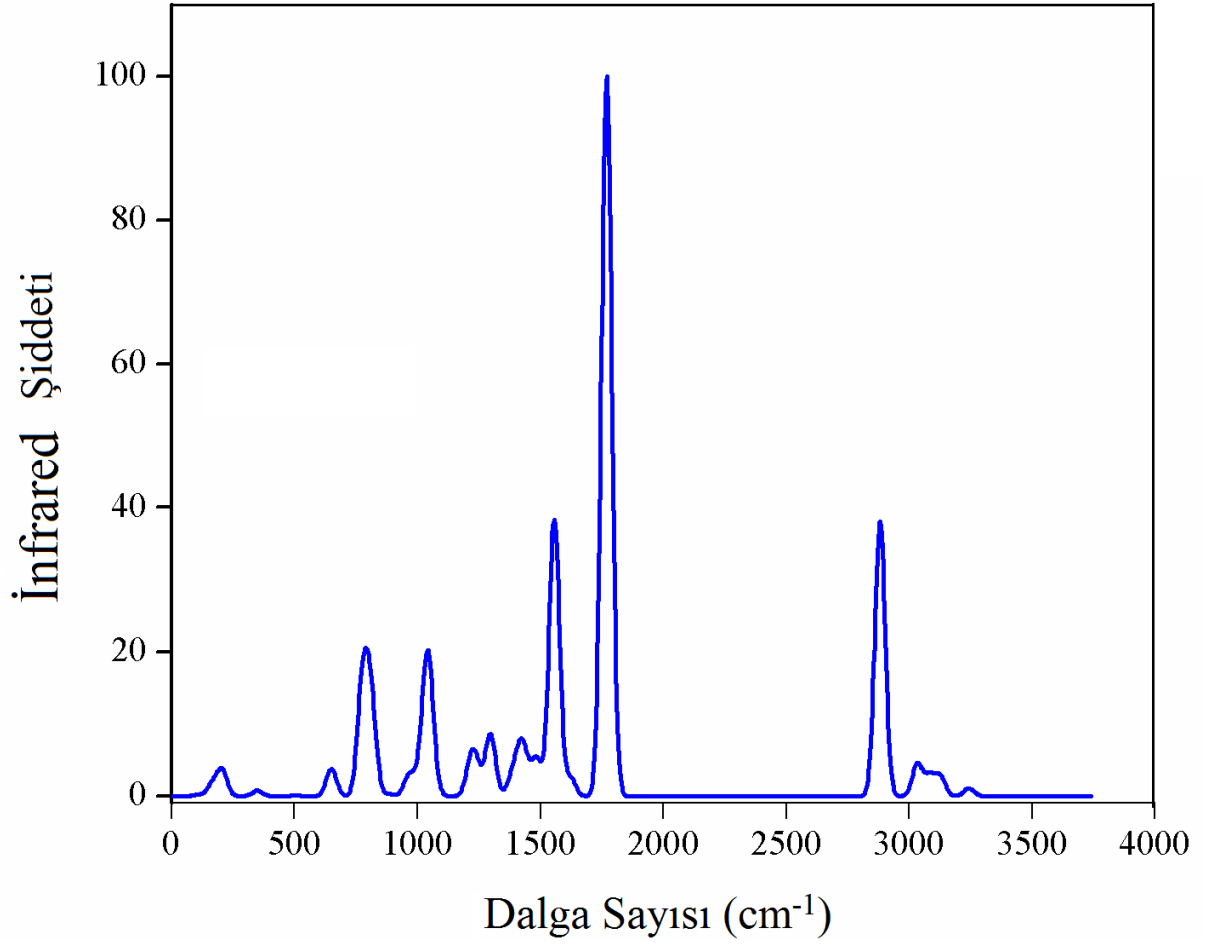
Çizelge 5.1 5-Metilfurfural molekülünün optimize edilmiş geometrik parametreleri

B3LYP/6-311G(d,p)								
Bağ Uzunlukları (Å°)			Bağ Açılı (°)				Dihedral Açılar (°)	
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>		<i>Cis</i>	<i>Trans</i>		<i>Cis</i>	<i>Trans</i>
C ₁ -C ₂	1.371	1.369	C ₂ -C ₁ -C ₄	106.5	106.4	C ₄ -C ₁ -C ₂ -C ₉	180.0	180.0
C ₁ -C ₄	1.420	1.419	C ₂ -C ₁ -H ₁₃	125.8	125.1	C ₄ -C ₁ -C ₂ -O ₁₁	0.0	0.0
C ₁ -H ₁₃	1.079	1.078	C ₄ -C ₁ -H ₁₃	127.5	128.3	H ₁₃ -C ₁ -C ₂ -C ₉	0.0	0.0
C ₂ -C ₉	1.452	1.453	C ₁ -C ₂ -C ₉	130.8	133.0	H ₁₃ -C ₁ -C ₂ -O ₁₁	180.0	180.0
C ₂ -O ₁₁	1.370	1.376	C ₁ -C ₂ -O ₁₁	109.4	109.4	C ₂ -C ₁ -C ₄ -C ₃	0.0	0.0
C ₃ -C ₄	1.370	1.370	C ₉ -C ₂ -O ₁₁	119.6	117.4	C ₂ -C ₁ -C ₄ -H ₁₂	180.0	180.0
C ₃ -C ₅	1.485	1.485	C ₄ -C ₃ -C ₅	133.0	133.1	H ₁₃ -C ₁ -C ₄ -C ₃	180.0	180.0
C ₃ -O ₁₁	1.355	1.356	C ₄ -C ₃ -O ₁₁	110.1	109.8	H ₁₃ -C ₁ -C ₄ -H ₁₂	0.0	0.0
C ₄ -H ₁₂	1.078	1.078	C ₅ -C ₃ -O ₁₁	116.8	116.9	C ₁ -C ₂ -C ₉ -O ₁₀	180.0	0.0
C ₅ -H ₆	1.093	1.094	C ₁ -C ₄ -C ₃	106.3	106.7	C ₁ -C ₂ -C ₉ -H ₁₄	0.0	180.0
C ₅ -H ₇	1.093	1.094	C ₁ -C ₄ -H ₁₂	127.5	127.4	O ₁₁ -C ₂ -C ₉ -O ₁₀	0.0	180.0
C ₅ -H ₈	1.090	1.090	C ₃ -C ₄ -H ₁₂	126.0	125.8	O ₁₁ -C ₂ -C ₉ -H ₁₄	180.0	0.0
C ₉ -O ₁₀	1.211	1.213	C ₃ -C ₅ -H ₆	110.8	111.0	C ₁ -C ₂ -O ₁₁ -C ₃	0.0	0.0
C ₉ -H ₁₄	1.111	1.109	C ₃ -C ₅ -H ₇	110.8	111.0	C ₉ -C ₂ -O ₁₁ -C ₃	180.0	180.0
			C ₃ -C ₅ -H ₈	110.1	110.0	C ₅ -C ₃ -C ₄ -C ₁	180.0	180.0
			H ₆ -C ₅ -H ₇	107.5	107.5	C ₅ -C ₃ -C ₄ -H ₁₂	0.0	0.0
			H ₆ -C ₅ -H ₈	108.6	108.5	O ₁₁ -C ₃ -C ₄ -C ₁	0.0	0.0
			H ₇ -C ₅ -H ₈	108.6	108.5	O ₁₁ -C ₃ -C ₄ -H ₁₂	180.0	180.0
			C ₂ -C ₉ -O ₁₀	125.7	123.9	C ₄ -C ₃ -C ₅ -H ₆	120.3	120.1
			C ₂ -C ₉ -H ₁₄	112.4	114.0	C ₄ -C ₃ -C ₅ -H ₇	-120.3	-120.1
			O ₁₀ -C ₉ -H ₁₄	121.8	122.0	C ₄ -C ₃ -C ₅ -H ₈	0.0	0.0
			C ₂ -O ₁₁ -C ₃	107.4	107.4	O ₁₁ -C ₃ -C ₅ -H ₆	-59.67	-59.81
						O ₁₁ -C ₃ -C ₅ -H ₇	59.67	59.81
						O ₁₁ -C ₃ -C ₅ -H ₈	180.0	180.0
						C ₄ -C ₃ -O ₁₁ -C ₂	0.0	0.0
						C ₅ -C ₃ -O ₁₁ -C ₂	180.0	180.0

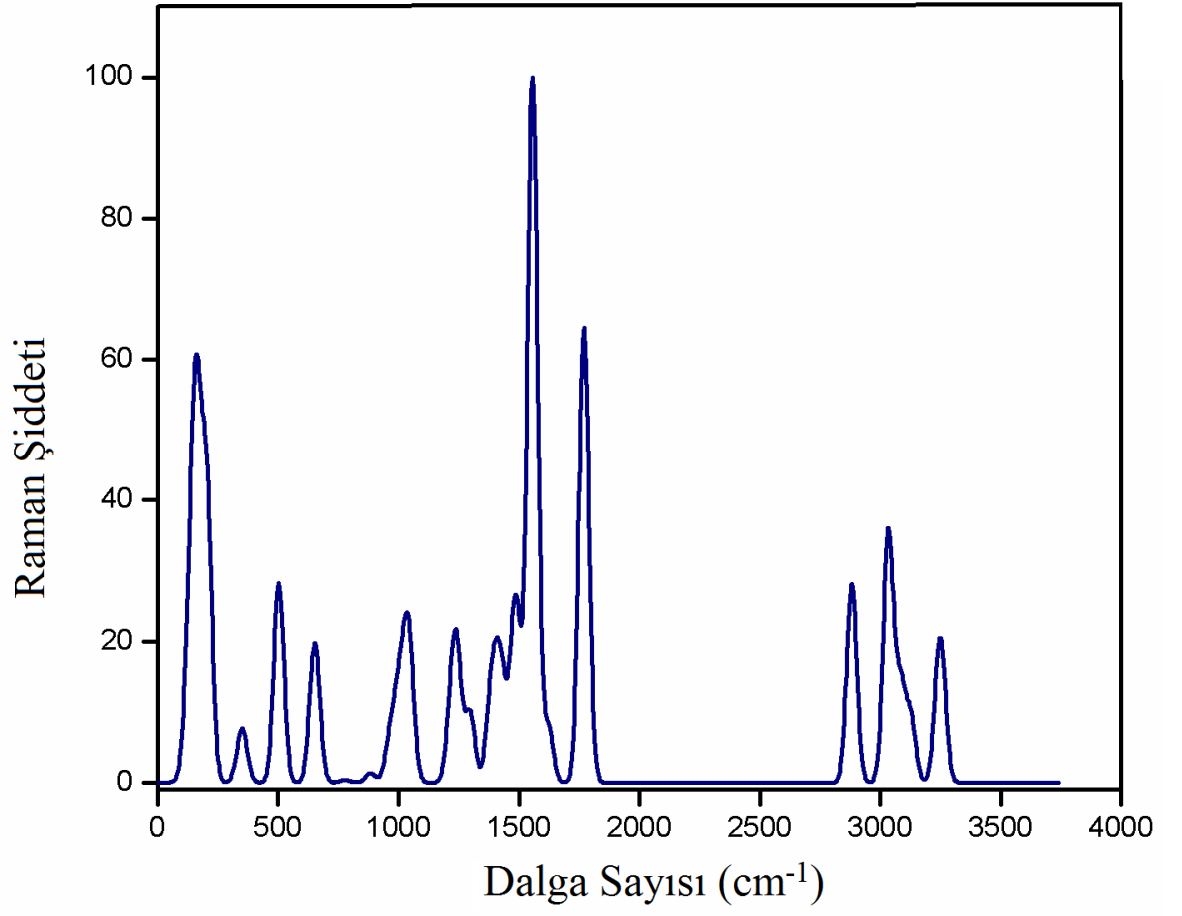
5.3 5-METİLFURFURAL MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ

$C_6H_6O_2$ kapalı formülüne sahip 14 atomlu bir moleküldür. Molekül Cs nokta grubuna sahiptir. Toplam titreşim sayısı 36 adettir. Titreşimlerin simetri türlerine göre dağılımı ise $\Gamma_{3N}=24A'+12A''$ şeklindedir. Bunlardan A' olanlar düzlem içi titreşimlerdir. A'' olanlar ise düzlem dışı titreşimlerdir. Titreşim spectrum hesabı Gaussian 09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Gaussian 09 programı vasıtasıyla elde edilen teorik veriler ölçekleme faktörleri kullanılarak ölçeklenmiştir. Bununla birlikte İnfrared şiddetleri 100 normalize edilmiştir. Gaussian09 paket programı Raman saçılma aktiviteleri hesabını yapmaktadır. Bu veriler RaInt paket programı vasıtasıyla Raman şiddetine çevrilerek tabloya eklenmiştir⁶⁴⁻⁶⁶.

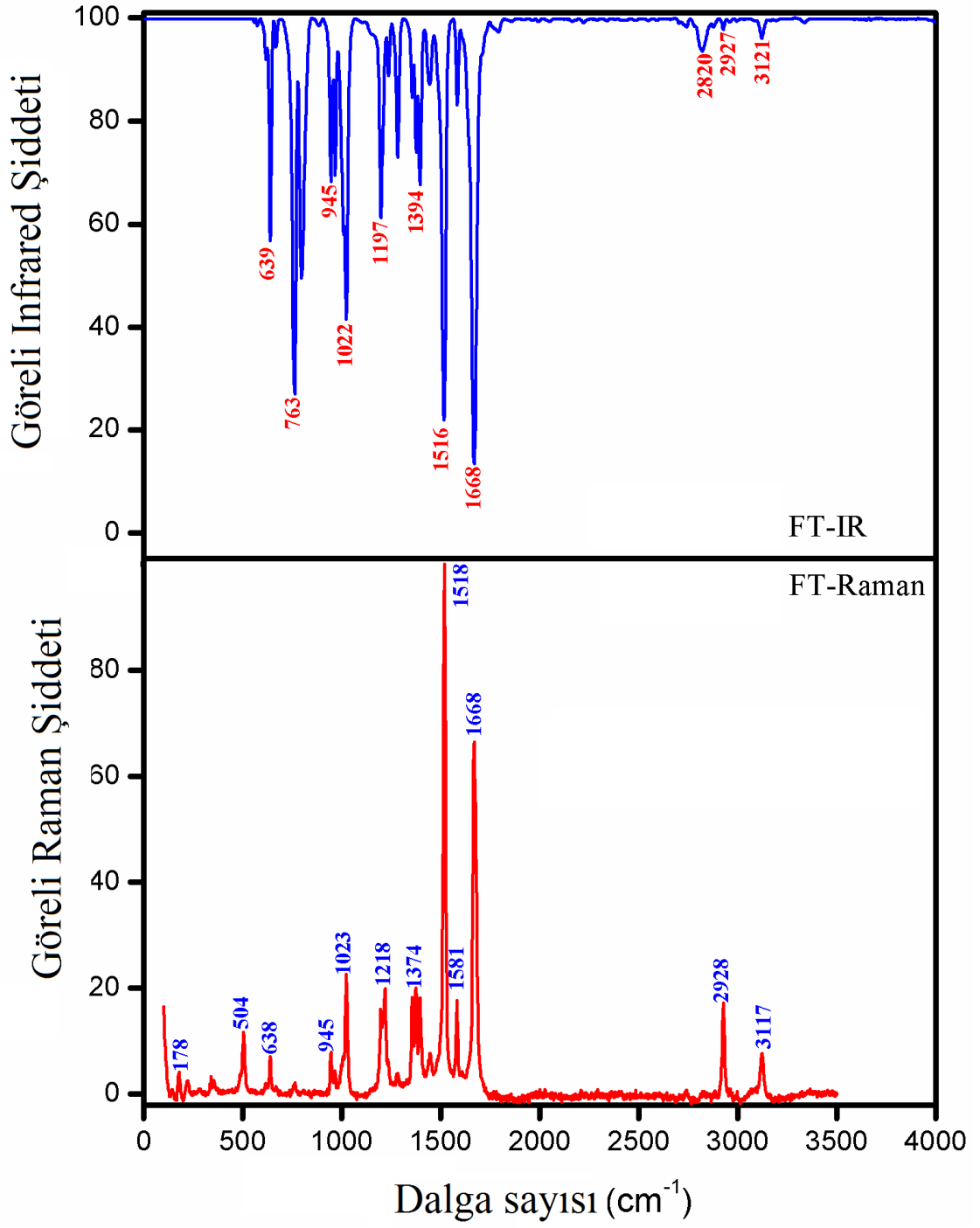
Her iki konformasyonun hesaplanan frekansları tabloda verilmiştir. Tablo incelendiğinde Bu tartismada *trans cis* konformasyonları arasındaki frekans farkının 10 cm^{-1} değerinden büyük olanlar için yapılacaktır. *Cis* konformasyonun büyük frekansları 22, 21, 7, 6, 5 ve 2 numaralı modlardır. En büyük fark 5 numaralı frekansta gözlenmiştir. Bu titreşim halka burulma titreşimidir. Benzer şekilde *Trans* konformasyonun en büyük fark olan titreşimi ise 4 numaralı frekansıdır. Bu frekansda halka burulma olarak işaretlenmiştir. Genel olarak *Trans Cis* konformasyonları arasında frekans olarak fark halka burulma bölgesinde gözlenmiştir. Gerilme bölgesinde ki en büyük fark ise aldehid grubunun CH gerilme frekansında gözlenmiştir. Bu frekansda *Trans* konformasyonu *Cis* konformasyonun titreşiminden $25 cm^{-1}$ kadar büyük hesaplanmıştır. Bunun dışındaki CH gerilmelerde çok büyük farklar gözlenmemiştir.



Şekil 5.5 5-Metilfurfural molekülünün teorik İnfrared spektrumu



Şekil 5.6 5-Metilfurfuralmolekülünün teorik Ramanspektrumu



Şekil 5.7 5-Metilfurfural molekülünün deneysel İnfrared ve Raman spektrumu

5.3.1 Furan halkası titreşimleri

3000 to 3100 cm^{-1} aralığında genellikle CH gerileme titreşimleri ortaya çıkar ve bu titreşimler aromatic halkaların karakteristik titreşimleridir⁴²⁻⁴⁴. Furan halkasında 3121 cm^{-1} olarak infrared spektrumunda gözlenen titreşim CH gerilme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Bu *Trans* conformerinde pik 3137 cm^{-1} (B3LYP) ve 3120 cm^{-1} (MP2) olarak hesaplanmıştır. *Cis* conformerinde ise 3133 cm^{-1} (B3LYP) ve 3115 cm^{-1} (MP2) olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, Allen and Bernstein⁶⁷ furfural molekülünün CH gerilme modunu yaklaşık olarak 3140 cm^{-1} olarak *Trans* conformerinde ve yaklaşık olarak 3090 cm^{-1} *Cis* conformerinde ölçmüştür. Bu çalışmada sıvı fazda bir Infrared spektrumu kaydedilmiştir. Bizim hesaplama sonuçlarımıza göre 5-Metilfurfural molekülünün CH gerilme titreşimleri arasında 4 cm^{-1} 'lik küçük bir fark bulunmaktadır Allen ve arkadaşları⁶⁷ tarafından yapılan çalışmada furfural CH gerilme titreşimleri Aldehid grubunun titreşimlerine doğru kaydı tespit edilmiştir.

Genellikle düzlem içi CH bükülme titreşimleri 1000-1520 cm^{-1} ve düzlem dışı CH bükülme titreşimleri ise 700-1000 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir⁶⁸⁻⁶⁹. 1008 cm^{-1} and 1189 cm^{-1} olarak hesaplanan titreşimler düzlem içi CH bükülme titreşimleri olarak işaretlenmiştir. Bu titreşimleri TED hesaplama sonucunda CH bükülme katkısı % 40 civarında olmuştur. Bu titreşim modları Infrared spektrumunda 1197 cm^{-1} şiddetli pik olarak ölçülmüştür. 1008 cm^{-1} olarak hesaplanan titreşim ne FT-IR nede FT-Raman spektrumunda gözlenememiştir. FT-IR spektrumunda 797 cm^{-1} 'de şiddetli olarak gözlenen titreşim ise furan halkasının düzlem dışı bükülme titreşimidir (mod no: 12). Bu pik 793 cm^{-1} (B3LYP) ve 756 cm^{-1} (MP2) *Trans* konformer için hesaplanmıştır. 870 cm^{-1} (B3LYP) ve 782 cm^{-1} (MP2) olarak hesaplanan titreşim ise *Trans* konformerinin düzlem dışı bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Fakat bu titreşimde her iki spektrumda gözlenememiştir. TED verileri incelendiğinde, furan halkasının düzlem dışı ve düzlem içi bükülme titreşimleri metil ve aldehid grubu ve furan halka titreşimleri ile karışık bir halde gözlenmiştir.

C-O titreşimi genellikle 1190-1050 cm^{-1} aralığında gözlenmesi beklenilmektedir⁷⁰. Bu tez çalışmasında furan halkasında ki C-O titreşimi 1197 cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Bu titreşim modu *Cis* conformeri için 1200 cm^{-1} ve *Trans* conformeri için ise 1189 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu modun TED değerleri ise sırasıyla %26 ve % 36 olarak belirlenmiştir.

Trans konformerinde, furan halkasının CC gerilem modu teorik olarak 1501 cm^{-1} (1505 cm^{-1} *Cis* konformer) ve 1572 cm^{-1} (1568 cm^{-1} *Cis* konformer) olarak B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodu ile belirlenmiştir. Bu titreşimler deneysel olarak 1516 cm^{-1} ve 1584 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda ve 1518 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1} olarak FT-Raman spektrumunda gözlenmiştir. TED verilerine göre, CC gerilme titreşimleri %35 olarak temel modları katkı sağlamıştır.

5.3.2 Aldehid grup titreşimleri

Aldehid grubunun CH gerilem titreşimleri hem IR hem de Raman spektrumunda kolaylıkla gözlenebilir nitelikte titreşimleridir. Bu titreşimlerin band pozisyonları furan halkasının CH gerilme titreşimlerinde daha düşük frekanslarda gözlenmektedir. Aldehid grubunun CH gerilem titreşimleri 2820 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. Bu titreşim teorik olarak 2786 cm^{-1} *Cis* konformer ve 2811 cm^{-1} *Trans* konformer için B3LYP/6-311G(d,p) hesaplama metodunda belirlenmiştir. Allen and Bernstein⁶⁷ *Cis* konformer için 2856 cm^{-1} ve 2814 cm^{-1} için ise *Trans* konformerinde deneysel olarak belirlemiştir. Bizim hesaplamalarımızda Aldehid grubunun *Trans* konformerin CH gerilme titreşimleri *Cis* konformerinkinden daha büyük belirlenmiştir. T. Kim ve ark.⁷¹ *Cis* konformerinde Aldehid grubunun CH gerilme titreşimlerini 2920 cm^{-1} olarak bildirmişlerdir. Iliescu⁷² CH gerilme titreşimlerini of the 5-(4-fluor-phenyl)-furan-2 carbaldehyde molekülünün 2853 cm^{-1} FT-IR spektrum ve 2854 cm^{-1} olarak FT-Raman spektumunda rapor etmişleridir. Bu tez çalışmasında, Bu pik 2854 cm^{-1} olarak *Trans* konformer ve 2815 cm^{-1} olarak *Cis* konformerinde hesaplanmıştır.

Aldehid grubunun düzlem içi CH bükülme titreşimleri $1375/1374 \text{ cm}^{-1}$ (FT-IR/FT-Raman) deneysel olarak belirlenmiştir. TED sonuçlarına göre, bu moda CH bükülme titreşimlerinin TED katkısı %55 (*Trans* konformer), %41 (*Cis* konformer) olarak tahmin edilmiştir. Diğer titreşimlerin TED katkısı düzlem içi CH bükülme titreşimin katkısından küçük olarak hesaplanmıştır. Aldehid grubunun düzlem dışı CH bükülme titreşimi 988 cm^{-1} (B3LYP) ve 973 cm^{-1} (MP2) olarak hesaplanmıştır. Bu titreşim ne FT-IR ne de FT-Raman spektrumunda gözlenememiştir. Bu titreşimin TED değeri ise %35 olarak hesaplanmıştır. TED sonuçlarına göre, aldehid grubunun diğer CH bükülme titreşimleri (Düzlem içi ve düzlem dışı) furan ve metil grubunun titreşimleri ile karışık bir halde elde edilmiştir.

Aldehid grubunda, CO gerilme titreşimi şiddetli bir pik olarak 1668 cm^{-1} olarak FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. FT-Raman spektrumunda da şiddetli pik olarak aynı dalga sayısı değerinde gözlemlenmiştir. DFT sonuçlarına göre *Trans* konformerinde 1705 cm^{-1} ve *Cis* konformerinde 1711 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. TED katkıları ise %30 ve % 38 olarak belirlenmiştir. Alle ve ark.⁶⁷ aldehid grubunun CO gerilme titreşimini *Cis* konformerinde sıvı fazda 1675 cm^{-1} (FT-IR) ve 1676 cm^{-1} (FT-Raman) olarak belirlemişlerdir. Aynı şartlar altında, *Trans* konformerinde ise 1695 cm^{-1} (FT-IR) ve 1693 cm^{-1} (FT-Raman) ölçülmüştür⁶⁷. Bu titreşim deneysel değerler ile karşılaştırıldığında, *Trans* konformerinin CO gerilme titreşimi Allenin deneysel değerleri ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir.

5.3.3 Metil grup titreşimleri

Metil grubunun CH gerileme titreşimleri 3000 cm^{-1} dalga sayısının hemen altında gözlenmesi beklenilmektedir⁷³. 5MF molekülü metil ($-\text{CH}_3$) grubuna sahip bir moleküldür. Dolayısıyla metil grubunun karakteristik titreşimlerini gözlenmeyi beklemekteyiz. Metil grubunun CH gerilme titreşimleri 2927 cm^{-1} (FT-IR) ve 2928 cm^{-1} (FT-Raman) olarak gözlenmiştir. Bu titreşim teorik olarak 2931 cm^{-1} olarak B3LYP

metodu ile hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel değerler arasında iyi bir uyum olduğu aşikârdır. Aynı zamanda TED değerinde metil grubunun bu titreşimi saf olarak tahmin edilmiştir.

Metil grubunun asimetric ve simetric bükülme titreşimleri normal olarak 1465-1440 cm^{-1} and 1390-1370 cm^{-1} aralığında gözlenmesi beklenilmektedir⁷³. Sunulan tez çalışmasında, asimetric CH_3 bükülme titreşimi 1444 cm^{-1} 'de zayıf band olarak FT-Raman spektrumunda gözlenmiştir. Bu pik FT-IR spektrumunda 1446 cm^{-1} olarak dedekte edilmiştir. Asimetric CH_3 bükülme titreşimi teorik olarak 1441 cm^{-1} (B3LYP) ve 1439 cm^{-1} (MP2) olarak tahmin edilmiştir. 1394 cm^{-1} (FT-IR) ve 1393 cm^{-1} (FT-Raman) piki ise CH_3 grubunun simetric bükülme titreşimi olarak gözlenmiştir. Bu frekans 1424 cm^{-1} (*Cis* konformer) ve 1426 cm^{-1} (*Trans* konformer) olarak hesaplanmıştır. Diğer metil grubunun titreşimleri tablodan görebilir. Yapılan hesaplamalar ve elde edilen deneysel veriler oldukça uyumlu olduğu da tablodan rahatlıkla görülebilir.

Çizelge 5.2 5-Metilfurfural molekülünün trans konformasyonunun titreşim frekansları

		Hesaplanan						Deneysel		TED
		B3LYP/6-311G(d,p)			MP2/6-311G(d,p)					
		Frek. ^a	I_{IR}^b	I_{Raman}^c	Frek. ^a	I_{IR}^b	I_{Raman}^c	IR	Raman	
v ₁	A''	114	0.026	4.387	104	0.000	5.290	-	-	$\tau_{CCCH}(47)+\tau_{OCCH}(43)$
v ₂	A''	119	0.194	6.246	112	0.394	7.355	-	-	$\tau_{OCCH}(18)+\tau_{OCCO}(10)+\tau_{CCCH}(37)+\tau_{CCCC}(13)$
v ₃	A'	172	1.171	2.488	166	1.993	1.462	-	178 vw	$\delta_{CCO}(36)+\delta_{CCC}(25)+\delta_{CCH}(20)$
v ₄	A''	243	6.343	3.201	223	9.581	3.024	-	-	$\tau_{CCCC}(10)+\delta_{HCH}(37)+\tau_{CCCO}(15)$
v ₅	A''	271	0.026	7.870	250	0.007	11.78	-	-	$\tau_{OCCCC}(27)+\delta_{HCH}(26)+\tau_{CCCC}(20)$
v ₆	A'	324	2.372	13.21	314	3.024	13.92	-	-	$\delta_{CCO}(27)+\delta_{CCC}(22)+\delta_{CCH}(20)$
v ₇	A'	473	0.052	10.42	464	0.246	11.55	-	504 w	$\nu_{CC}(14)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{CCH}(18)+\delta_{CCO}(27)$
v ₈	A''	613	0.277	0.055	535	0.087	0.014	617 vw	-	$\tau_{CCCO}(20)+\delta_{HCH}(38)+\tau_{OCCH}(10)+\tau_{CCOC}(11)$
v ₉	A''	630	0.019	2.171	608	0.001	2.116	639 s	638 w	$\tau_{CCCO}(13)+\delta_{HCH}(27)+\tau_{OCCH}(25)+\tau_{CCOC}(15)$
v ₁₀	A'	652	1.764	4.849	641	1.475	5.276	668 vw	-	$\nu_{CC}(20)+\delta_{CCC}(16)+\delta_{CCH}(18)+\delta_{CCO}(24)$
v ₁₁	A'	742	22.68	4.570	727	32.84	5.181	763 ms	-	$\nu_{CC}(17)+\delta_{CCH}(31)+\delta_{CCO}(23)$
v ₁₂	A''	793	13.86	0.064	756	25.32	0.198	797 s	-	$\tau_{CCCH}(60)+\tau_{OCCH}(27)$
v ₁₃	A''	870	0.523	1.067	782	0.102	0.508			$\delta_{CCH}(62)+\tau_{OCCH}(18)$
v ₁₄	A'	939	0.886	1.120	927	2.451	0.665	945 s	945 w	$\delta_{HCH}(37)+\delta_{CCH}(15)$
v ₁₅	A'	959	1.789	3.896	940	2.382	5.331	966 s	-	$\nu_{CC}(11)+\nu_{CO}(10)+\delta_{CCC}(10)+\delta_{CCH}(26)+\delta_{CCO}(12)$
v ₁₆	A'	985	7.137	4.711	961	0.005	4.016			$\nu_{CC}(12)+\delta_{CCH}(39)+\tau_{CCCH}(10)$
v ₁₇	A''	988	0.008	3.554	973	14.19	3.722			$\tau_{CCCO}(15)+\delta_{HCH}(29)+\tau_{OCCH}(25)$
v ₁₈	A'	1008	10.64	12.69	998	12.76	10.51			$\nu_{CC}(13)+\delta_{CCH}(40)+\delta_{CCH}(15)$
v ₁₉	A''	1028	0.995	0.049	1015	0.443	0.098	1022 s	1023 s	$\delta_{HCH}(40)+\tau_{CCCC}(18)+\tau_{CCOC}(10)$
v ₂₀	A'	1176	0.351	2.374	1173	18.82	3.766			$\nu_{CC}(10)+\nu_{CO}(17)+\delta_{CCC}(16)+\delta_{CCH}(23)+\delta_{CCO}(10)$
v ₂₁	A'	1189	15.25	8.596	1221	5.704	7.072	1197 s	-	$\nu_{CC}(18)+\delta_{CCH}(46)+\delta_{CCO}(10)$
v ₂₂	A'	1221	8.766	10.31	1234	5.470	28.83	1236 w	1218 s	$\nu_{CC}(20)+\delta_{CCH}(32)$
v ₂₃	A'	1341	0.392	4.557	1328	0.528	3.805		1335 s	$\nu_{CC}(10)+\delta_{CCH}(45)+\delta_{HCH}(28)$
v ₂₄	A'	1370	0.914	5.929	1357	0.650	4.001	1355 vw		$\delta_{CCH}(11)+\delta_{HCH}(31)+\delta_{OCH}(12)$
v ₂₅	A'	1383	6.175	7.899	1375	6.088	8.492	1375 s	1374 s	$\delta_{CCH}(25)+\tau_{CCCH}(11)+\tau_{OCCH}(12)$
v ₂₆	A''	1426	2.969	5.090	1418	4.558	6.115	1394 s	1393 ms	$\delta_{HCH}(35)+\tau_{CCCH}(25)+\tau_{OCCH}(25)$
v ₂₇	A'	1441	2.314	11.61	1439	2.637	8.761	1444 vw	1446 vw	$\delta_{CCH}(18)+\delta_{HCH}(40)+\tau_{CCCC}(16)+\tau_{OCCH}(16)$
v ₂₈	A'	1501	83.13	100	1490	72.12	100	1516 ms	1518 vs	$\nu_{CC}(35)+\delta_{CCO}(15)$
v ₂₉	A'	1572	7.525	2.524	1544	4.457	4.249	1584 w	1581 s	$\nu_{CC}(30)+\delta_{CCH}(35)+\delta_{CCO}(14)$
v ₃₀	A'	1705	100	33.52	1665	100	55.19	1668 vs	1668 ms	$\nu_{CO}(30)+\nu_{CC}(13)+\delta_{CCO}(12)+\delta_{CCH}(19)$
v ₃₁	A'	2811	36.99	13.96	2834	54.75	15.54	2820 w		$\nu_{CH}(80)$
v ₃₂	A'	2931	6.542	22.11	2925	9.817	20.09	2927 vw	2928 s	$\nu_{CH3}(89)$
v ₃₃	A''	2978	3.776	8.331	2999	4.969	7.918			$\nu_{CH2}(72)$
v ₃₄	A'	3023	3.031	5.234	3028	3.871	5.739			$\nu_{CH3}(79)$
v ₃₅	A'	3137	0.833	5.590	3120	0.645	5.583	3121 vw		$\nu_{CH}(79)$
v ₃₆	A'	3153	0.109	5.968	3135	0.279	7.630			$\nu_{CH}(80)$

Çizelge 5.3 5-Metilfurfural molekülünün *cis* konformasyonunun titreşim frekansları

		Hesaplanan						Deneysel		TED
		B3LYP/6-311G(d,p)			MP2/6-311G(d,p)					
		Frek. ^a	I_{IR}^b	I_{Raman}^c	Frek. ^a	I_{IR}^b	I_{Raman}^c	IR	Raman	
v ₁	A''	105	0.206	0.868	99	0.387	0.585	-	-	$\tau_{CCCH}(46)+\tau_{OCCH}(39)$
v ₂	A''	135	0.001	14.122	129	0.015	18.617	-	-	$\tau_{CCCH}(42)+\tau_{OCCH}(27)$
v ₃	A'	160	1.680	23.550	155	2.489	27.957	-	178 vw	$\delta_{CCH}(19)+\delta_{CCC}(25)+\delta_{CCO}(36)$
v ₄	A''	198	3.575	25.013	187	5.732	34.696	-	-	$\tau_{CCCC}(12)+\tau_{CCCH}(24)+\tau_{OCCH}(25)+\tau_{CCOC}(16)$
v ₅	A''	330	0.350	1.392	304	0.637	2.811	-	-	$\tau_{CCCC}(17)+\tau_{CCCO}(11)+\tau_{CCCH}(20)+\tau_{OCCH}(26)$
v ₆	A'	340	0.429	5.277	329	0.629	6.503	-	-	$\delta_{CCC}(20)+\delta_{CCO}(27)+\delta_{CCH}(28)$
v ₇	A'	486	0.095	26.649	474	0.377	28.535	-	504 w	$\nu_{CC}(21)+\delta_{CCC}(16)+\delta_{CCH}(12)+\delta_{CCO}(27)$
v ₈	A''	613	0.054	0.126	544	0.007	0.020	617 vw	-	$\tau_{CCCO}(18)+\tau_{CCCH}(15)+\tau_{OCCH}(17)+\tau_{CCCH}(23)$
v ₉	A'	628	3.684	14.306	617	0.001	6.128	639 s	638 w	$\nu_{CC}(25)+\delta_{CCC}(18)+\delta_{CCH}(13)+\delta_{CCO}(30)$
v ₁₀	A''	637	0.046	5.486	620	3.664	18.681	668 vw	-	$\tau_{OCCC}(30)+\tau_{CCCH}(24)+\tau_{OCCH}(27)$
v ₁₁	A'	750	15.21	0.370	737	25.903	2.205	763 ms	-	$\delta_{CCO}(28)+\delta_{CCH}(24)+\delta_{CCC}(11)$
v ₁₂	A''	783	13.24	0.033	748	24.638	0.167	797 s	-	$\tau_{CCCH}(55)+\tau_{OCCH}(25)$
v ₁₃	A''	854	0.318	1.331	774	0.002	1.051			$\tau_{CCCH}(39)+\tau_{OCCH}(20)+\tau_{HCCH}(21)$
v ₁₄	A'	931	2.579	5.389	920	3.894	5.613	945 s	945 w	$\delta_{CCH}(31)+\tau_{CCCH}(10)+\tau_{OCCH}(10)$
v ₁₅	A'	961	1.344	7.739	941	2.321	8.786	966 s	-	$\nu_{CC}(17)+\nu_{CO}(13)+\delta_{CCC}(12)+\delta_{CCH}(27)+\delta_{CCO}(16)$
v ₁₆	A''	978	0.009	4.870	958	0.021	5.652			$\tau_{CCCH}(39)+\tau_{OCCH}(19)+\tau_{OCCO}(11)$
v ₁₇	A'	995	6.994	8.290	988	22.135	7.168			$\delta_{CCH}(32)+\tau_{CCCH}(13)+\tau_{OCCH}(13)$
v ₁₈	A'	1011	14.01	14.470	1000	12.726	16.139			$\nu_{CC}(14)+\delta_{CCH}(60)$
v ₁₉	A''	1028	0.957	0.011	1016	0.505	0.180	1022 s	1023 s	$\delta_{CCH}(21)+\tau_{CCCH}(28)+\tau_{OCCH}(18)$
v ₂₀	A'	1176	4.482	7.505	1159	6.641	5.980			$\nu_{CC}(13)+\delta_{CCH}(53)$
v ₂₁	A'	1200	3.150	17.355	1233	1.038	41.733	1197 s	-	$\nu_{CC}(15)+\nu_{CO}(14)+\delta_{CCC}(15)+\delta_{CCH}(26)$
v ₂₂	A'	1253	8.478	9.849	1271	5.710	14.424	1236 w	1218 s	$\nu_{CC}(29)+\nu_{CO}(10)+\delta_{CCH}(26)$
v ₂₃	A'	1339	2.467	12.411	1329	6.494	12.637		1335 s	$\nu_{CC}(13)+\delta_{CCH}(30)+\delta_{OCH}(11)$
v ₂₄	A'	1366	2.995	8.911	1354	1.923	12.525	1355 vw		$\delta_{CCH}(41)+\delta_{HCH}(25)$
v ₂₅	A'	1382	4.919	9.094	1370	8.069	9.707	1375 s	1374 s	$\delta_{CCH}(35)+\delta_{HCH}(13)+\tau_{OCCH}(14)$
v ₂₆	A''	1424	2.486	7.991	1417	4.038	10.855	1394 s	1393 ms	$\delta_{HCH}(35)+\tau_{CCCH}(25)+\tau_{OCCH}(25)$
v ₂₇	A'	1441	3.141	19.911	1438	2.741	16.764	1444 vw	1446 vw	$\delta_{CCH}(17)+\delta_{HCH}(31)+\tau_{CCCH}(16)+\tau_{OCCH}(16)$
v ₂₈	A'	1505	38.29	100	1483	34.076	83.037	1516 ms	1518 vs	$\nu_{CC}(32)+\delta_{CCH}(22)+\delta_{CCO}(13)$
v ₂₉	A'	1568	2.553	7.821	1542	5.621	29.632	1584 w	1581 s	$\delta_{CCO}(10)+\delta_{CCH}(35)+\nu_{CC}(29)$
v ₃₀	A'	1711	100	63.974	1670	100	100	1668 vs	1668 ms	$\nu_{OC}(38)+\nu_{CC}(17)+\nu_{CC}(18)$
v ₃₁	A'	2786	38.10	26.548	2813	59.597	32.573	2820		$\nu_{CH}(80)$
v ₃₂	A'	2933	4.445	33.113	2927	7.368	34.623	2927 vw	2928 s	$\nu_{CH3}(89)$
v ₃₃	A''	2981	2.767	12.507	3001	3.849	13.539			$\nu_{CH2}(76)$
v ₃₄	A'	3023	2.631	8.268	3029	3.483	10.161			$\nu_{CH3}(78)$
v ₃₅	A'	3133	0.844	7.540	3115	1.049	9.254	3121 vw		$\nu_{CH}(79)$
v ₃₆	A'	3146	0.218	12.426	3130	0.065	16.287			$\nu_{CH}(80)$

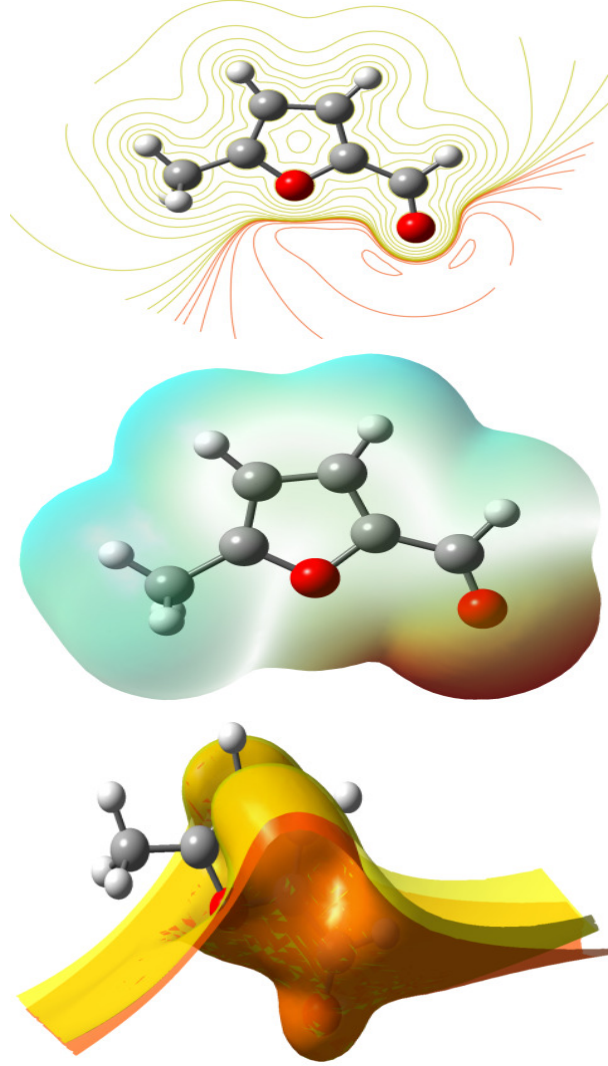
vs: çok güçlü, ms: orta güçlü, s: güçlü, w: zayıf, vw: çok zayıf + v: gerilme, t: kıvrırma, δ: aç bükülme.

^aB3LYP/6-311G(d,p) temel seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayıları 0.967 faktör, MP2/6-311G(d,p) hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.950 faktörü ile ölçeklenmiştir.

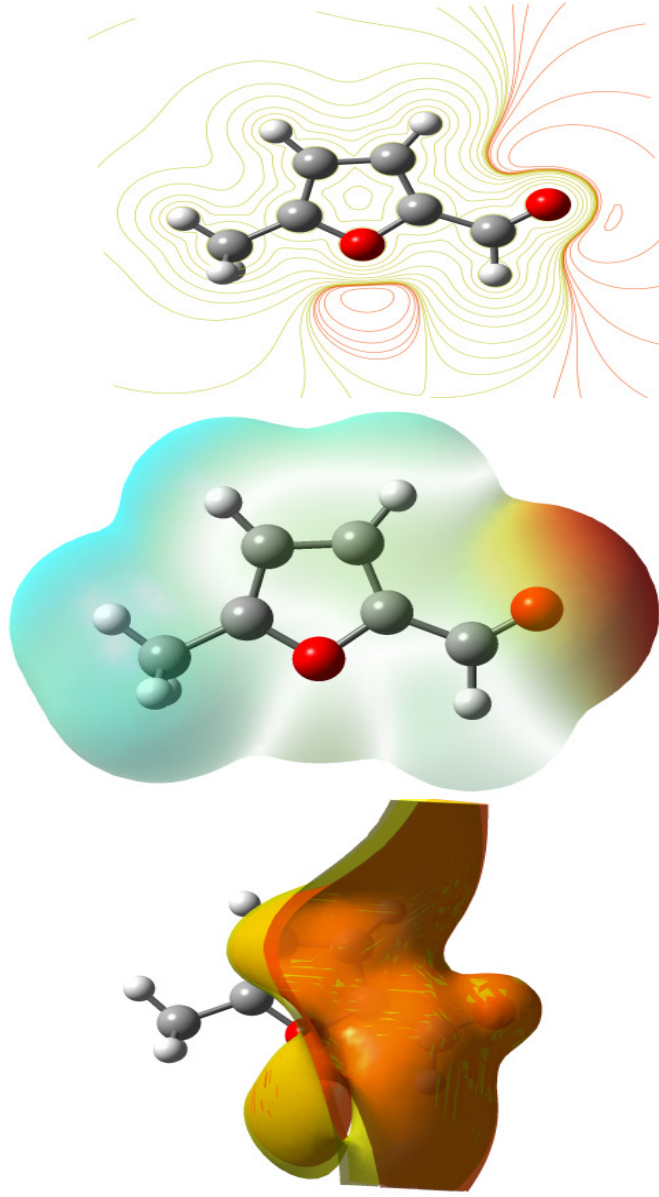
^{b,c}Göreceli IR ve Raman şiddetlerinin en yüksek pikleri 100'e eşitlenerek normalize edildi.

^dToplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/6-311G(d,p), temel set kullanılarak yapıldı. Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.

5.4 MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)



Şekil 5.8 *Cis* 5-Metilfurfural molekülünün MESP haritası



Şekil 5.9 *Trans* 5-Metilfurfural molekülünün MESP haritası

DFT modeli kullanılarak 5-Metilfurfural molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin MESP haritası Şekil 5.9 ve 5.10’da çizilmiştir. Bu haritada 5-MF molekülüne ait renkler dikkate alındığında, kırmızı bölgelerde elektron

fazlalığı olduğu görünür yani bu bölgelerin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Mavi bölgelerde ise elektron eksikliği olduğu görünür yani bu bölgelerin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Elektronun azaldığı bölgelerde renk yavaşça maviye doğru kayar ya da elektron alan bölgeler kırmızıya doğru kayar. Negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik reaktivite ve pozitif (mavi) bölgeler nükleofilik reaktivite ile ilişkilidir. 5-MF molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. Negatif bölge oksijen atomları üzerinde lokalize olur ve pozitif bölge hidrojen atomu üzerinde lokalize olur. 5-MF molekülünde oksijen ve hidrojen atomlarının yerlerine bakılarak mavi ve kırmızıya kaymaları bu bilgiler üzerinden tartışılabilir. Bu sonuçlar bileşik metalik moleküller arası etkileşimi ve bölgenin bağ yapısıyla ilgili de bilgi sağlar. 5-MF molekülünün furan ve aldehid halkalarının elektronca oldukça zengin olduğu görülmektedir⁷⁴⁻⁷⁶.

5.5 HOMO-LUMO ANALİZİ

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılmaktadır. Burada sınır orbitalleri ile anlatılmak istenen en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'dur.

Kimyasal tepkimelerin birçoğu elektron alınarak ya da verilerek gerçekleştiği için HOMO ve LUMO molekülün kimyasaldavranışlarına doğrudan etki etmektedir. Alınacak elektronun yerleşeceği yörünge olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması o kadar kolay olmaktadır. Elektron verilirken ise en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verileceği için bu orbitalin enerjisine kadar yüksek olursa elektron verme yatkınlığı da o kadar fazla olacaktır.

Gaussian/09 paket programları gibi programlarla bazı yaklaşımların kullanılmasıyla moleküllerin en düşük enerjili halleri tahmin edilip elektron dağılımı

çıkarılmaktadır. 5MF molekülünün HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO gap değeri B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanmış ve aşağıdaki tabloda değerler verilmiştir. HOMO-LUMO gap değeri gaz fazında 4.863 eV (Trans), 4.957 eV (Cis) olarak belirlenmiştir. HOMO-LUMO arasındaki enerji gap değeri 5MF molekülünün kimyasal reaktivite ve diğer bir önmeli özellikleri ile ilgili bilgilere ulaşılmasını sağlamaktadır.

Molekülün kimyasal reaktivite değerleri Koopmans teoremine göre hesaplanmış ve aşağıda listelenmiştir⁷⁷. Elektron affinitesi LUMO enerjisinin negative değerine eşittir ($EA = - E_{LUMO}$). İyonizasyon potansiyeli HOMO enerjisinin negative değerine eşittir ($IP = - E_{HOMO}$). Bir molekül için elektronegativite (χ), kimyasal sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofilik indeks (ω) aşağıdaki formüller ile kolaylıkla hesaplanabilir⁷⁸⁻⁸⁰.

$$\chi = [IP + EA] / 2 \quad (5.1)$$

$$\eta = [IP - EA] / 2 \quad (5.1)$$

$$\mu = - \chi \quad (5.1)$$

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta \quad (5.1)$$

Chemical reactivity parameters calculated by using DFT/B3LYP method with 6-311G(d,p) basis set are given in Table 4. The χ , η , S , μ and ω values of 5MF were calculated as 4.208, 2.431, 1.215, -4.208 and 3.641 eV in the gas phase, respectively. Electronegativity is a chemical property that describes the ability of an atom or a functional group to attract electrons or electron density towards itself. The hardness is the ability of chemical system to resist the deformation of electron cloud under small perturbation encountered during the chemical process⁸¹.

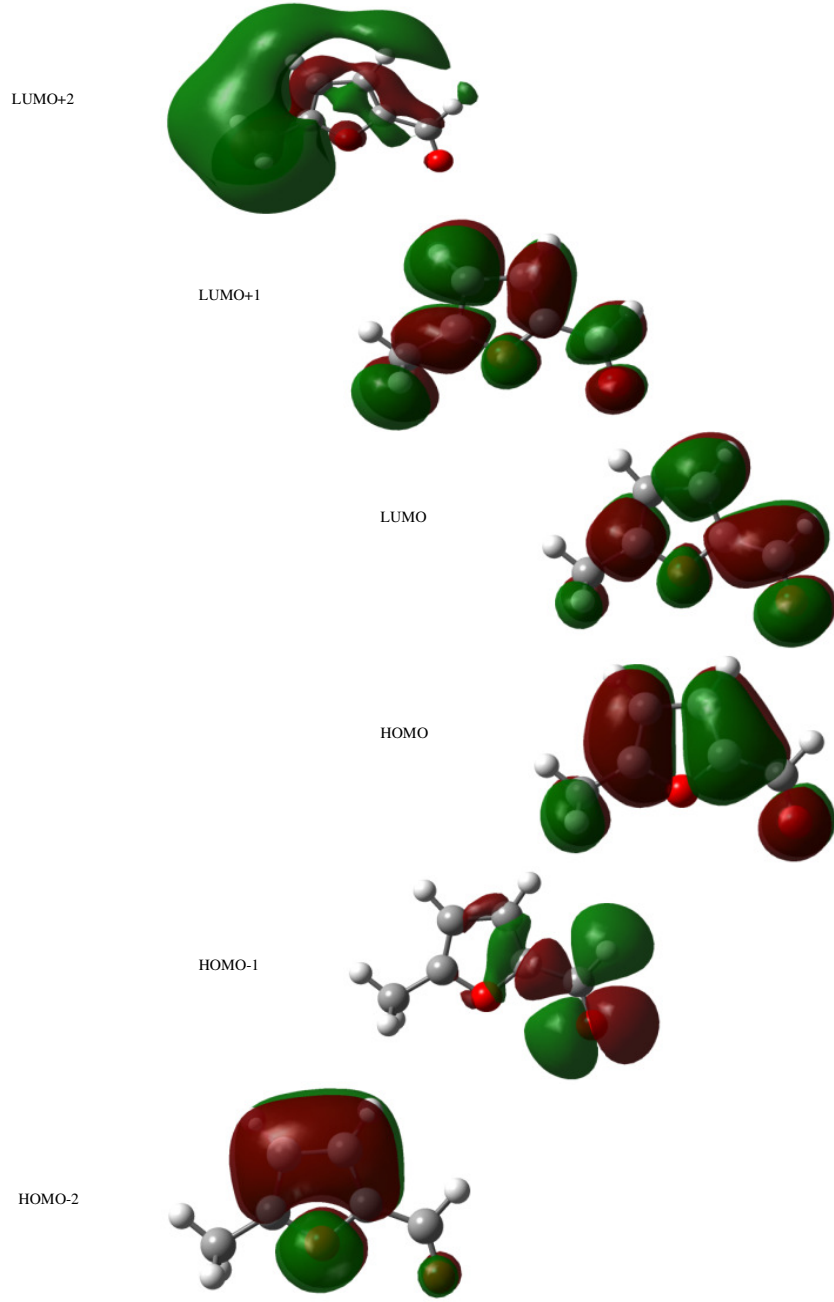
İyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından elektron dağılımı oldukça önemlidir. Molekülden koparılacak elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgiler ortaya çıkmaktadır. HOMO'da ki elektronlar iyonlaşma sırasında ilk olarak kopacak elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki

enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir yeni düzenleme olmadığında kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi = $-HOMO$ ve elektron ilgisi = $-LUMO$ olduğudur⁷⁷.

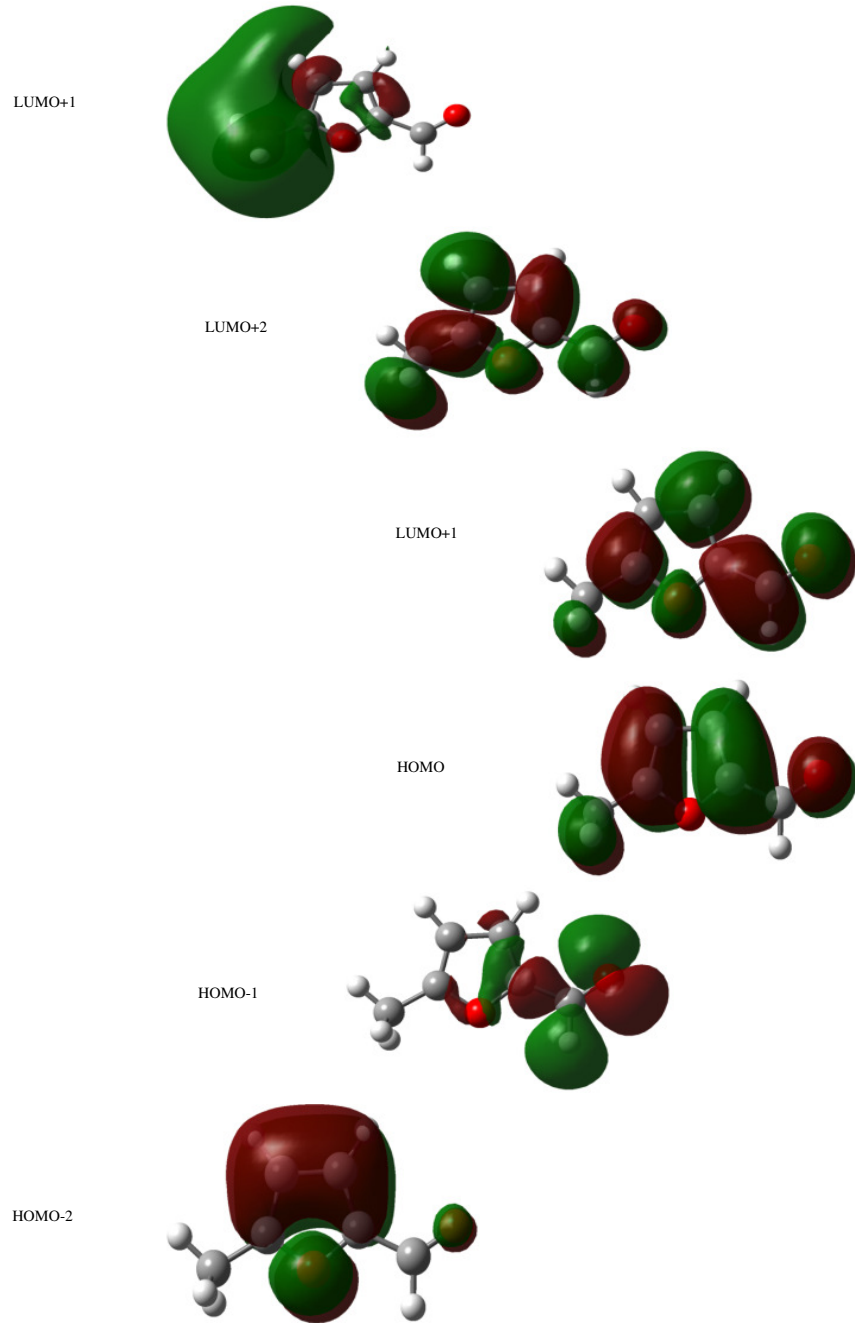
5-Metilfurfural molekülünün üç boyutlu HOMO-LUMO grafiği Şekil 5.11 ve 5.12’de gösterilmiştir. 5-Metilfurfural molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun 6-311G(d,p) temel setinde hesap edildi. Hesaplamaya göre molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant boşluğu - 5.28 eV civarındadır. Aynı molekülün HOMO-LUMO’sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı -5.48 eV civarındadır. Uyarılan ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun dağınıklaşması yani aktifleşmesi, molekülü güçsüz duruma düşürecektir ve dolayısıyla moleküller arasındaki etkileşim de zayıflayacaktır. Molekülün daha üst seviyelere uyarılması halinde HOMO-LUMO arasındaki enerji bant boşluğu değerindeki azalmanın sebebi budur.

Tablo 5.1 5MF molekülünün hesaplanan bazı özellikleri

Parametre (eV)	Trans rotamer	Cis rotamer
ΔE_{HOMO}	-6.640	-6.683
ΔE_{LUMO}	-1.777	-1.726
$\Delta E_{HOMO}-\Delta E_{LUMO}$ gap	4.863	4.957
ΔE_{HOMO-1}	-7.089	-7.025
ΔE_{LUMO+1}	0.585	0.700
$\Delta E_{HOMO-1}-\Delta E_{LUMO+1}$ gap	7.674	7.725
ΔE_{HOMO-2}	-8.220	-8.256
ΔE_{LUMO+2}	1.037	1.052
$\Delta E_{HOMO-2}-\Delta E_{LUMO+2}$ gap	9.257	9.308
İyonizasyon Potansiyeli IP	6.640	6.683
Elektron Affinitesi. EA	1.777	1.726
Elektronegativite χ	4.208	4.204
Kimyasal Sertlik η	2.431	2.478
Kimyasal potansiyel μ	-4.208	-4.204
Elektrofilik indeks ω	3.641	3.565



Şekil 5.10 *cis* 5MF molekülünün HOMO ve LUMO grafiği



Şekil 5.11 *trans* 5MF molekülünün HOMO ve LUMO grafiği

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada serbest 5-Metilfurfural molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Deneysel çalışma kısmında numunenin FT-IR, FT-Raman deneysel spektrum verileri alınarak elde edilmiştir. Teorik çalışma kısmında ise Gaussian/09 paket programı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile molekülünün geometrik yapısı, titreşim modları, IR-spektrumu, Raman spektrumu ve NMR spektrumu teorik olarak belirlendi. Çalışmada moleküle ait bütün olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla belirlendi. Bu belirlenen konformasyonlar B3LYP/6-311G(d,p) 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) B3LYP/6-311G(d,p) ve MP2/6-311G(d,p) kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalardan sonra DFT modeli kullanılarak elektronun yük yoğunluğunun üç boyutlu haritası çizildi (MESP). Bu haritaya göre kırmızı bölgede elektron fazlalığı, mavi bölgede elektron eksikliği söz konusudur. Böylece molekül hakkında yorum yapabilmemiz sağlanmaktadır. Molekülümüzün diğer moleküllerle etkileşimini incelemek için HOMO-LUMO çalışması yapılmıştır. Bu kuantum kimyası için önemli bir çalışma olup elektron alıp-verme ile ilgili bize bilgi sağlamıştır.

Serbest 5-Metilfurfural molekülünün deneysel yollarla elde edilen verileri, teorik olarak hesaplanan veriler ile karşılaştırıldı. Teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

7 KAYNAKLAR

1. Haken H., Wolf H.C., **1995**, *Molecular Physics and Elements of QUANTUM Chemistry*, New York, p:123, 124 ISBN 3-540-58363-7 and ISBN 0-387-58363-7
2. Gören, Y. *Fenazopridin Molekülünün Konformasyon Analizi ve AB INITIO DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 105s, **2009**
3. Skoog. D. A. , Holler, F. J. And Nieman, T.A. , **1998**. Enstrümantel analizin ilkeleri. (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz). Bilim Yayıncılık, İstanbul, 846s.
4. Barlaz Us, S. *RF-Mikrodalga Frekans Aralığındaki Elektromanyetik Dalgaların Biyolojik Dokular Üzerine Etkisinin FDTD Simülasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 120s, **2013**
5. Banwell, C.N., McCash, E.M., **1994**. *Fundamental of Molecular Spectroscopy*, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, ISBN 0-07-707976-0, 305p. New Delhi.
6. Woodward, L.A. , *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spec.*, Oxford, **1972**
7. Whiffen ,D.H.,1971, "Spectroscopy, Second Edition", Longman, London, 3-61 (**1971**).
8. Başköse, Ü. C. *Rasajilin ve Tuzlarının Moleküler Yapıları ve Titreşimşel Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73s, **2011**
9. Yaman, T. *Biyolojide Önemli Bazı Donör Moleküllerin Yapı ve Titreşim Parametrelerinin DFT Metodu ile Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 92s, **2011**
10. Kecel, S. *PRO-TYR, GLU-ASN ve ALA-GLN Dipeptitlerinin Konformasyon Analizi ve ab initio DFT Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 184s, **2009**
11. George W.O, McIntyre P.S., **1990**, *Infrared spectroscopy*, John Willey and Sons, London-England, ISBN: 0471913820
12. Kendal D.N., **1966**, *Applied Infrared Spectroscopy* Reinhold Publishing Co., New York.

13. Kaya, M. F. *Bazı Piroolidin Türevlerinin Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 87s, **2013**
14. Bransden, B. H., Joachim, C. J., “Physics of Atom and Molecules”, **Logman**, London, 386-505 (**1983**).
15. Ertuğrul, R. *ab initio ve DFT Metodlarını Kullanarak Tıpta Önemli Bazı Moleküllerin Yapı ve Titreşimlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 166s, **2011**
16. Chang, R.,(**1971**) *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd.,Japan , ISBN:0882756133
17. Nakamoto, K., **2009**, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, London.
18. Köksal, F., Köseoğlu, R., **2010**. *Spektroskopi ve Lazerlere Giriş*. Nobel Yayın Dağıtım, 310s, Ankara.
19. Gündüz, T., **2002**. *Instrümental Analiz*. Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Yayını, 1357s, Ankara.
20. Banwell, C. N., “Fundamentals of Molecular Spectroscopy”, **Mc Graw- Hill**, London, 72 -210 (**1983**).
21. Nakamoto, K., “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, 5th ed., **Wiley**, New York, 51 -179 (**1997**).
22. Cotton, F. A., “Chemical Applications of Group Theory”, 2th ed., **Wiley**, London, 128-151 (**1971**).
23. Can, A. *Hydralazine Molekülünün Titreşim Frekanslarının ve Kiplerinin Hesaplanması*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88 s. İstanbul, **2004**
24. Sertbakan, T. R. *Bazı Konak Konuk Bileşiklerinin Ttreşim Spektroskopisi ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Ankara, 197s, **2000**
25. Gans, P., “Vibrating Molecules”, Chapman and Hall, London, 4-59, (**1971**).
26. Kutlu, N. *4-Amino-1H-Benzo[4,5] imidazo[1,2a]primidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 61s, **2007**

27. Parlak, C. *1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, **2009**
28. Alpert, N. L., Keiser, W. E., Szymanski, H. A., **1964**. *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. Plenum Press, 370p., New York.
29. Gündüz T., **1999**, *İnstrümental analiz*, Gazi kitapevi, 5. Baskı, Ankara
30. Foresmen, J.B. and Frisch A.E., **1996**, *Explohalka Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, p: 114,115, ISBN: 09636769-3-8
31. Rao, C., “Chemical Application of Infrared Spectroscopy”, Academic Press Inc., NewYork, 50-85 (**1963**)
32. Stuart, B., George, W.O. ve Mcintyre, P.S., **1996**, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, University of Grenwich, Chichester, England, ISBN: 0471959162
33. Herzberg, G., **1945**, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York
34. Atkins, P.W., Friedman, R.S., **1997**, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta, ISBN:0-19-855948-8
35. Colthoup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E. **1964**. *Introduction of İnfrared and Raman Spectroscopy* ,Academic press, New York, 75-80
36. Davies, M. **1963**. *İnfrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, London, 90-95
37. Kecel, S. *Kinaldin (quinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle yorumlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**
38. Özdemir, M. *Benzensülfonikasit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2007**
39. Jensen, F., **1999**, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., NewYork
40. Pulay, P., **1969**, *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules*, *Molecular Physic*, 17(2), 197-204p.

41. Pulay, P., **1987**, Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry, John Wiley and Sons Ltd., New York.
42. Albert.,N.L., Keiser.,W.E., Szymanski.,H.A., "IR Theory and Practica Of Infrared Spectroscopy, 2nd ed.", Plenum pres, New York, 57-61 (**1970**)
43. Levine, I. N., **2000**. Quantum Chemistry. Prentice Hall, 5. Ed., 739 p. New jersey
44. McQuarrie, D. A., **1983**. Quantum Chemistry. University Science Books, Oxford University Press, 518 p. Oxford.
45. Atkins, P. W., Friedman R. S., **1996**. Molecular Quantum Mechanics. 3. Ed., 562p. Oxford.
46. Becke Axel D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange" *Journal of Chemical Physics* 98(7): 5648-5652 (**1993**)
47. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., Frisch, M. J., "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields." *Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623-11627 (**1994**).
48. Stephens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J., "Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy." *ACS Symposium Series* 629 (Chemical Applications of Density-Functional Theory), 105-113, (**1996**).
49. Levine I. N., "Quantum Chemistry", *Prentice-Hall International, Inc.* New Jersey, 281-288, 511-515 (**1991**)
50. Moller Chr. and Plesset M. S., "Note on the approximation treatment for many-electron systems" *Physical Review* 46: 618-622 (**1934**).
51. Taşdemir, H.U. *Bazı Moleküllerin NMR Parametrelerinin HF POST HF ve DFT metodları ile hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 105s, **2010**
52. Baker, J., Kessi, A., Delley, B., **1996**, J. Chem. Phys., 105, 192-199p
53. Pulay, P., "Combination of 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", *J. Am. Chem. Soc.*, 105(24): 7037-7047 (**1983**).
54. Çatıkkaş B., *MLCl2 [M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg,; L=Etilendiamin, 2,2'-Bipiridin, 1, 10-Fenantrolin] Donör-Akseptör Bileşiklerinin Yapı ve Titreşim*

Parametrelerinin HF ve DFT metotları ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**

55. Frisch, E., Dennington II, R. D., Keith, T. A., Nielsen, B. A., Holder A. J., "GaussView Reference", **Gaussian Inc.**, U.S.A., (2003).

56. Absoluteastronomy, Infrared spectroscopy, Erişim tarihi: 27.07.2015, http://www.absoluteastronomy.com/topics/Infrared_spectroscopy

57. Köse, E. *5-Florosalisilik ve 5-Klorosalisilik Asit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemiyle Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 105s, **2009**

58. <https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural>

59. Becke A.D., J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648-5652.

60. Seminario J.M., Politzer P. (Eds.), Modern Density Functional Theory: a Tool for Chemistry, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1995

61. Becke A.D., J. Chem. Phys. 107 (1997) 8554-8560.

62. Lee C., Yang W., Parr R.G., Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

63. Hehre W.J., Random L., Schleyer P.V.R., Pople J.A., Ab In Itio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986

64. SQM version 2.0, Scaled Quantum Mechanical Force Field, 2013 Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas, USA.

65. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P., J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1412-1424.

66. Michalska D., Wysokinski R., Chem. Phys. Lett. 403 (2005) 211

67. Allen G., Bernstein H. J., Canadian Journal of Chemistry 1955, 33(6): 1055-1061

68. Dereli Ö., Sudha S. , Sundaraganesan N. , Journal of Molecular Structure, 994 (2011) 379-386

69. Sajan D. , Erdogdu Y., Reshmy R. , Dereli Ö. , K. Kurien Thomas, I. Hubert Joe, Spectrochimica Acta Part A:82 (2011) 118-125

70. Arockia M. doss et al., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 151 (2015) 773-784

71. Kim T., Assary R. S., Curtiss L. A., Marshall C. L. and Stair P. C., *J. Raman Spec.*, 42 (2011) 2069-2076.
72. Iliescu T, Irimie F.D, Bolboaca M, Paisz C. and Kiefer W. , *Vibrational Spectroscopy*, 29 (2002) 235-239
73. Subashchandrabose S. , Saleem H. Erdogdu Y. , Dereli Ö. , Thanikachalam V. , Jayabharathi J. , *Spectrochimica Acta Part A*: 86(2012) 231-241
74. Luque F.J., Lopez J.M., Orozco M., *Theor. Chem. Acc.* 103 (2000) 343-345.
75. Okulik N., Jubert A.H., *Internet Electron. J. Mol. Des.* 4 (2005) 17-30.
76. Parlak C., Akdogan M., Yildirim G., Karagoz N., Budak E., Terzioglu C., *Spectrochim. Acta Part A*: 79 (2011) 263-271.
77. Fukui K., *Science*, 218 (1982) 747.
78. Erdogdu Y., Guzel M., Güllüoglu M. T., Amalanathan M., Saglam S., and Hubert Joe I., *Optics and Spectroscopy*, 116 (2014) 348-359.
79. Gece G., *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981-2992.
80. Erdogdu Y. , Saglam S. , Gulluoglu M.T. , *Spectrochimica Acta Part A*:146 (2015)88-96
81. Erdogdu Y. , Saglam S. , *Spectrochimica Acta Part A*: 132 (2014) 871-878

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Güvenir, Ahmet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 31.08.1978, Kdz. Ereğli
e-mail : ahmetguvenir@windowlive.com

Eğitim

Lise : Kaman Lisesi
Lisans : Akdeniz Üniversitesi
Yüksek lisans

Yabancı Dil : İngilizce