

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE
5-[2-(TRİFLUOROMETHYL)PHENYL]FURFURAL
MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR
HESAPLAMALARININ
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALARI

Sümevra AKYÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2015

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

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE
5-[2-(TRİFLUOROMETHYL)PHENYL]FURFURAL
MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR
HESAPLAMALARININ DENEYSEL VE TEORİK
ÇALIŞMALARI**

Sümevra AKYÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU**

KIRŞEHİR 2015

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan : Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Üye : Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

Üye : Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2015

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Sümevra AKYÜZ

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ YARDIMI İLE
5-[2-(TRİFLUOROMETHYL)PHENYL]FURFURAL
MOLEKÜLÜNÜN FT-IR, FT-Raman, UV ve NMR
HESAPLAMALARININ
DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALARI
(Yüksek Lisans Tezi)**

SümeYra AKYÜZ

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak 2015

ÖZET

Bu çalışmada, 5-[2-(Trifluoromethyl)phenyl]furfural (TFMPF) 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.

TFMPF'nin moleküler geometri ve titreşim dalga sayıları, fonksiyonel B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar için Gaussian09 yazılımı kullanılmıştır. Molekülün içinde yük transferleri oluşumunu, hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri göstermektedir. DFT modeli yardımıyla TFMPF molekülünün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile izoelektron yoğunluk yüzeyinin üç boyutlu bir potansiyel haritası (MESP) çizildi. TFMPF molekülün FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumu, ilk kez sunulmaktadır. Deneysel UV-spektrumu ile TFMPF molekülünün elektronik absorpsiyon spektrumu kaydedilmiştir.

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

Sayfa Adedi: 71

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

**EXPERIMENTAL AND THEORETIC STUDY ON FT-IR,
FT-Raman, UV AND NMR SPECTRA BY USING DENSITY
FUNCTIONAL METHOD SIMULATIONS OF
5-[2-(TRIFLUOROMETHYL)PHENYL]FURFURAL**

(Master's Thesis)

Sümeyra AKYÜZ

Ahi Evran University

Institute of Science

January 2015

ABSTRACT

In this study, the experimental and theoretical results on the molecular structures of 5-[2-(Trifluoromethyl)phenyl]furfural (TFMPF) 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 functional with 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ and ccpV-QZ 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 TFMPF 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. Predicted electronic absorption spectrum of TFMPF was analyzed the experimental UV–visible spectrum.

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

Number of pages: 71

Thesis Adviser: Associate Prof. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini, engin bilgisini, yardımını benden esirgemeyen, bilimsel çalışmaya teşvik eden ve cesaret veren çok değerli danışman hocam Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOğLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ, Doç. Dr. Yusuf ERDOğDU, Yard. Doç. Dr. T. Raci SERTBAKAN ve tüm bölüm hocalarım ile laboratuvarlarda görevli tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli aileme, özellikle anneme teşekkürü borç bilirim.

Sümevra AKYÜZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
GİRİŞ	1
1.MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ	2
1.1. Elektromanyetik Dalgalar	2
1.2. Elektromanyetik Dalga-Madde Etkileşimleri	4
1.2.1. Absorbsiyon.....	5
1.2.2. Emisyon.....	6
1.2.2.1. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları	6
1.2.2.2. Floresans ve Fosforesans.....	7
1.2.3. İletim	9
1.3. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	9
1.3.1. İnfrared ve Raman Spektroskopileri.....	12
1.4. Molekül Titreşimleri	18
1.4.1. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri.....	18
1.4.2. Molekül Titreşim Türleri	19
1.4.2.1. Gerilme Titreşimleri.....	19
1.4.2.2. Açık Bükülme Titreşimleri	19
2. BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI	22
2.1. Moleküler Mekanik Metotlar	22
2.2. Elektronik Yapı Metotları	23
2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar.....	23
2.2.2. Ab İnitio Metotları	24
2.3. Ab-initio Altında Kullanılan Önemli Hesaplama Metotları.....	25
2.4. Temel Setler... ..	29
2.5. Raman Şiddet Tahminleri.....	30
2.5. SQM Metodu.....	31
3. KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER	32
3.1. Deneyde Kullanılan Cihazların Çalışma Sistemleri.....	36
3.1.1. İnfrared Spektrometresi	36
3.1.2. Raman Spektrometresi.....	38
3.1.3. UV Spektrometresi	38
3.1.4. NMR Spektrometresi.....	39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. TFMPF Molekülünün Konformasyon Analizi.....	40
4.2. TFMPF Molekülünün Geometrik Parametreleri.....	42
4.3. TFMPF Molekülünün Frekanslarının İşaretlenmesi	48
4.4. UV Analizi	57
4.5. NMR Analizi	57

4.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MESP).....	61
4.7. Homo-Lumo Analizi	63
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Enerji Türevlerinden Hesaplanabilen Fiziksel Büyüklükler	25
Çizelge 4.1. TFMPF Molekülünün Konformasyonlarının 6-311G(d,p) Baz Setindeki Bağlı Enerjileri	42
Çizelge 4.2. TFMPF Molekülünün Taban Seviyesindeki Geometrik Parametreleri	46
Çizelge 4.3. TFMPF Molekülünün Titreşim Frekansları	54
Çizelge 4.4. TFMPF Molekülünün ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR için Deneysel ve Teoriksel Değerleri.....	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalga Modeli.....	2
Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri	3
Şekil 1.3. Absorbsiyon, Emisyon ve İletim Olayları	5
Şekil 1.4. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları	7
Şekil 1.5. Uyarılmış Tekli ve Üçlü Durumlar	8
Şekil 1.6. Floresans ve Fosforesans Olayları	8
Şekil 1.7. İki Atomlu Bir Molekül İçin Elektronik, Titreşim ve Dönü Geçişleri	11
Şekil 1.8.a. Simetrik Gerilme	19
Şekil 1.8.b. Asimetrik Gerilme	19
Şekil 1.8.c. Açık bükülme.....	19
Şekil 1.8.d. Makaslama.....	20
Şekil 1.8.e. Sallanma.....	20
Şekil 1.8.f. Dalgalanma.....	20
Şekil 1.8.g. Kıvrılma.....	21
Şekil 1.8.h. Burulma	21
Şekil 1.8.i. Düzlem Dışı Açık Bükülme	21
Şekil 3.1. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyi	33
Şekil 3.2. İnfrared Spektrometresinin Şematik Gösterimi	37
Şekil 3.3. Michelson İnterferometresi.....	37
Şekil 3.4. Raman Spektrometresinin Şematik Gösterimi	38
Şekil 3.5. UV Spektrometresinin Şematik Gösterimi	39
Şekil 3.6. NMR Spektrumunun Şematik Gösterimi	39

Şekil 4.1. TFMPF Molekülü	40
Şekil 4.2. TFMPF Molekülünün Konformasyonları.....	41
Şekil 4.3. TFMPF Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR ^a ve B3LYP/6-311++G(d,p) ^b , ccpV-DZ ^c , ccpV-TZ ^d ve ccpV-QZ ^e Baz Setlerindeki Teoriksel FT-IR Spektrumları.....	49
Şekil 4.4. TFMPF Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman ^a ve B3LYP/6-311++G(d,p) ^b , ccpV-DZ ^c , ccpV-TZ ^d ve ccpV-QZ ^e Baz Setlerindeki Teoriksel FT-Raman Spektrumları.....	50
Şekil 4.5. TFMPF Molekülünün Deneysel UV Spektrumu.....	57
Şekil 4.6. TFMPF Molekülünün Deneysel ¹³ C-NMR Spektrumu	60
Şekil 4.7. TFMPF Molekülünün Deneysel ¹ H-NMR Spektrumu	60
Şekil 4.8. TFMPF Molekülünün Çeşitli Açılardan MESP Haritası Görünümleri	61
Şekil 4.9. TFMPF Molekülünün MESP Haritası.....	62
Şekil 4.10. TFMPF Molekülünün HOMO ve LUMO Grafiği.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Dönüşüm matrisi
h	Planck sabiti
E	Molekülün toplam enerjisi
\hat{H}	Hamiltonyen işlemcisi
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
μ	Elektriksel dipol moment
α	Kutuplanabilme yatkınlığı
ψ	Dalga fonksiyonu
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	Total energy distrubution (Toplam enerji dağılımı)
MESP	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MINDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Model 3
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar

GİRİŞ

Bu çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda 5-[2-(Trifluoromethyl)phenyl]furfural (TFMPF) molekülünün moleküler yapısı ve titreşimleri teorik olarak tartışıldı. İkinci kısımda ise TFMPF molekülünün deneysel yöntemler ile elde edilen sonuçları oluşturuldu. Sonuçta TFMPF molekülünün deneysel ve teorik kısımları karşılaştırılarak tartışıldı.

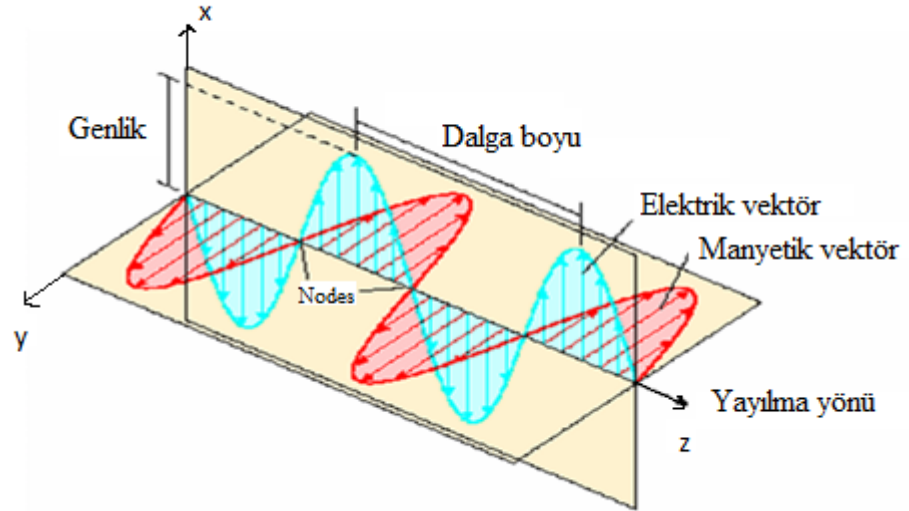
TFMPF molekülünün serbest haldeki tüm olası konformasyon durumları Spartan'14 programı yardımıyla bulundu. Bu konformasyonlar içerisinde en kararlı konformasyon belirlendi. Bu konformasyonun geometrik parametreleri ve titreşim frekansları Gaussian09 kuantum kimyasal yazılımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar B3LYP kullanılarak ana set olarak 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ fonksiyonları ile yapıldı. Temel titreşim modları DFT programı kullanılarak TED analiz temelinde belirlendi. Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen titreşim frekansları ve geometrik parametreler deneysel veriler ile karşılaştırıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, TFMPF molekülünün FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} bölgesinde ve FT-Raman spektrumları 3500-0 cm^{-1} bölgesinde kaydedildi. Spektrumlar incelenerek, moleküle ait olabilecek geometrik yapılar tartışıldı. UV spektrumu 200 ile 450 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. TFMPF molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları kaydedildi. Deneysel olarak elde edilen titreşim frekansları teorik değerlerle karşılaştırıldı. Ayrıca TFMPF molekülünün elektron potansiyel yüzey (MESP) haritası çizildi. Kuantum kimyası için önemli bir parametre olan molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) hesaplamaları yapıldı.

1. MOLEKÜL SPEKTROSKOPİSİ

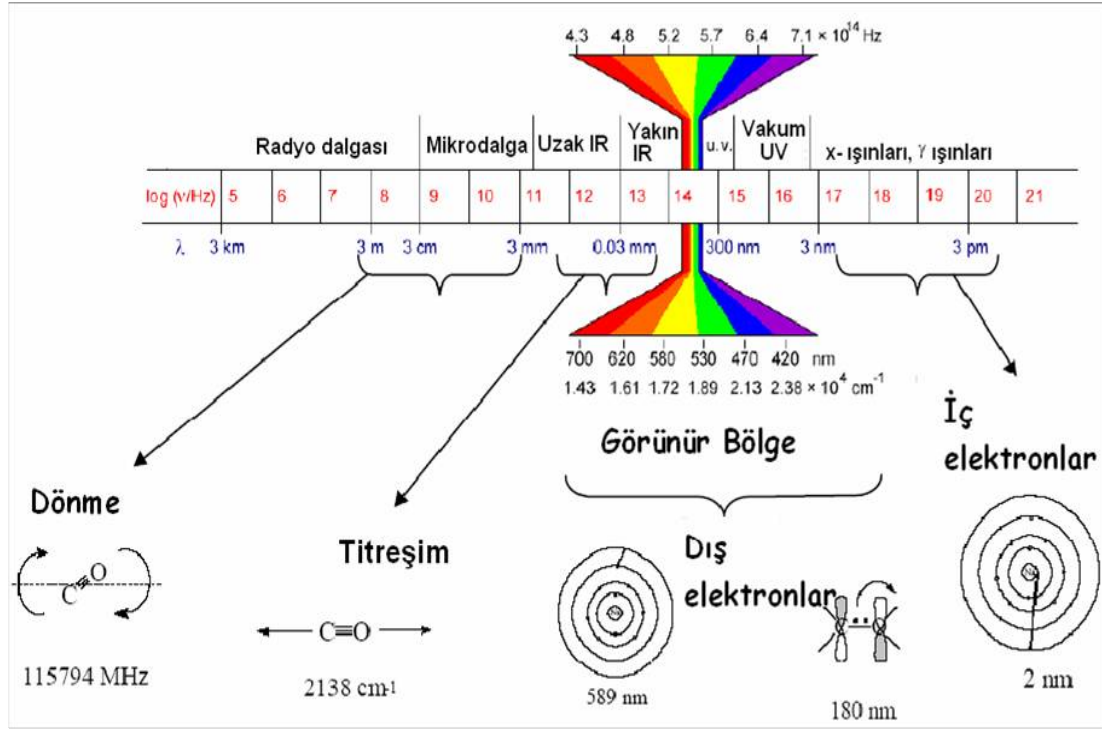
1.1. ELEKTROMANYETİK DALGALAR

Elektromanyetik dalgalar elektrik ve manyetik alan bileşeni birbirine dik olan ve bu iki alanın oluşturduğu düzleme dik doğrultuda yayılan enine dalgalardır. Bu dalgalar *klasik sinüs dalgası* olarak boşlukta c ışık hızı ile yayılırlar. Elektromanyetik dalgalar; frekans, dalga boyu, hız ve genlik gibi özellikler dikkate alınarak incelenebilir (Şekil 1.1). Elektromanyetik dalgalar ikili bir yapıya sahip olduklarından hem dalga hem parçacık özelliği gösterirler. Girişim, kırınım ve yansıma gibi özellikler *dalga özelliği* ile rahatlıkla açıklanırken; ışın enerjisinin absorpsiyon ve emisyon ile ilgili olaylarının açıklanması *tanecik modeli* ile mümkün olmuştur. Bu modelde elektromanyetik ışınının foton adı verilen parçacık veya enerji paketleri halinde yayıldığı kabul edilir [1-5].



Şekil 1.1. Elektromanyetik Dalga Modeli

Bu elektromanyetik dalgalar radyasyon enerjilerinin boyutları dikkate alınarak sıralandığında elektromanyetik spektrum elde edilmiş olur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Elektromanyetik Spektrum Bölgesi

Elektromanyetik dalganın spektroskopik çalışma bölgeleri;

1. Radyo Dalgaları Bölgesi ($3 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^{10}$ Hz): Spektroskopi türü, NMR ve NQR dir. Yüklü bir parçacık olan proton, kendisine ait bir spine sahip olduğu için manyetik dipol oluşturur. Gönderilen elektromanyetik dalganın manyetik alanı ile bu yüklü sistemin oluşturduğu spin dipol momenti etkileşir. Burada spinin işaret değiştirmesi sonucunda oluşan enerji değişimi incelenir.

2. Mikrodalga Bölgesi ($3 \cdot 10^{10}$ - $3 \cdot 10^{12}$ Hz): Spektroskopi türü, ESR ve moleküler dönmedir. Bu bölgede *dönme spektroskopisi* incelenir. İncelenecek olan molekülde daimi bir dipol moment olduğu ve bu molekülün dönü hareketi yaptığı varsayılınsın; bu dönüler düzenlidir ve bir elektrik alan oluşturur. Bu alanla gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alanı etkileşir. Elektron spininin yönelim

değiştirmesi sonucu enerji değişimi olacaktır ve bu değişim de bu bölgede gözlenebilir.

3. Kırmızıaltı (IR) Bölgesi ($3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{14}$ Hz): Spektroskopi türü, moleküler dönme ve titreşimdir. Fakat dönüden çok titreşimsel hareket gözlendiği için bu bölgedeki enerjiyi soğuran bir moleküldeki atomlar titreşim hareketi yaparlar ve molekül üzerinde net bir dipol moment değişimi söz konusu olur. Bundan dolayı bu bölge *titreşim spektroskopisi* bölgesidir denilir.

4. Görünür Işık ve Morötesi (UV) Bölgesi ($3 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{16}$ Hz): Spektroskopi türü, elektronik geçişlerdir. Atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla elektronik geçişler ortaya çıkmasından dolayı bu bölge *elektronik spektroskopi* bölgesi olarak da adlandırılır.

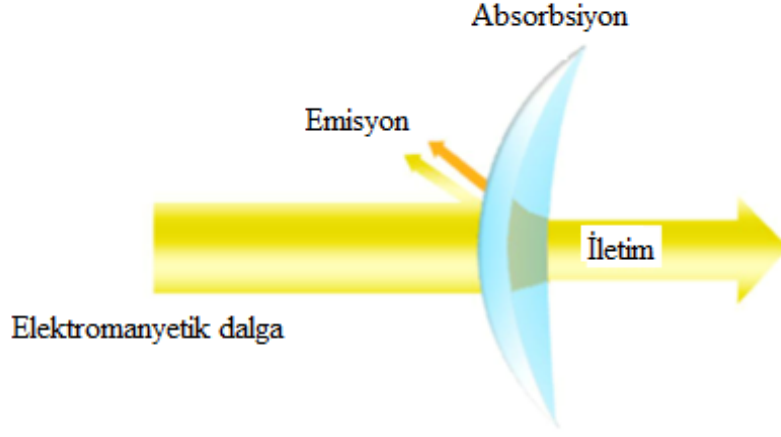
5. X-ışınları Bölgesi ($3 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{18}$ Hz): Spektroskopi türü, elektronik geçişlerdir. Bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların koparılması ve bu boşluğun bir üst kabuktaki elektronla doldurulması sonucunda; bu iki enerji düzeyinin farkına eşit bir foton yayınlanır. Enerji değişimi 10^7 mertebesindedir. Bu bölgedeki spektroskopi türü “*X-ışınları spektroskopisi*” adını alır.

6. γ -ışınları Bölgesi ($3 \cdot 10^8$ - $3 \cdot 10^{20}$ Hz): Bu bölgedeki spektroskopi türü nükleer geçişlerdir. Çekirdek içerisindeki enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Atom gram başına 10^9 - 10^{11} joule düzeyindeki enerjilere sahiptir [6].

1.2. ELEKTROMANYETİK DALGA – MADDE ETKİLEşİMLERİ

Spektroskopi, elektromanyetik dalğanın bir madde (bir miktar cisim) tarafından saçılması, yansıtılması, soğurulması veya salınması ile ilgilenen fen bilimi dalıdır [1]. Maddenin, elektromanyetik dalga ile etkileşimi şu şekildedir; maddenin elektrik özellikleri gönderilen dalğanın elektrik alan bileşeni ile karşılıklı etkileşerek elektrik dipol ve elektrik kuadrupol gibi geçişlerin olmasını sağlar. Maddenin manyetik özellikleri ise gelen dalğanın manyetik alanı ile etkileşmesi sonucunda manyetik dipol ve manyetik kuadrupol gibi geçişlerin olmasını sağlar [7].

Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşimi temelde *absorbsiyon*, *emisyon* ve *iletim* olmak üzere üç şekilde gözlenir (Şekil 1.3). Bu etkileşim elektromanyetik dalganın dalga boyları tarafından belirlenir.



Şekil 1.3. Absorbsiyon, Emisyon ve İletim Olayları

Bunları kısaca aşağıdaki gibi açıklayalım:

1.2.1. Absorbsiyon: Oda sıcaklığında maddelerin çoğu en düşük enerji seviyesindedir. Bu, "temel hal" dir. Absorbsiyon, taneciklerin temel halden, yüksek enerjili hallere geçmesiyle ilgilidir.

Atomlar, moleküller veya iyonların belirli sayıda enerji seviyeleri vardır. Işının absorblanması için uyarıcı fotonun enerjisinin, absorblayan taneciklerin temel halleri ve herhangi bir uyarılmış hali arasındaki enerji farkına eşit olması gerekir.

$$\Delta E = h \nu = E_2 - E_1$$

(1.1)

Burada ΔE ; kuantumlu iki enerji seviyesi arasındaki fark ($E_2 > E_1$), h ; Planck sabiti ve ν elektromanyetik ışınım frekansıdır.

1.2.2. Emisyon: Bir maddeden ışın geçerken maddenin iyonları, atomları veya molekülleri ışının enerjisini 10^{-14} - 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede tutarlar, sonra tanecikler tuttıkları enerjiyi her yönde bırakarak orijinal durumlarına dönerler. Tanecikler, ışının dalga boyundan küçük ise, orijinal yönde ilerleyen ışın dışındakilerin hemen hemen tamamı yok olur. Etkileşimler sonucu ışığın yolu değişmemiş gibi görünür fakat çok dikkatli incelenirse ışının çok az bir kısmının her açıda hareket ettiği gözlenebilir. İşte bu duruma *ışığın saçılması* diyoruz. Saçılan ışığın şiddeti ortamdaki taneciklerin büyüklüğü ile orantılı olarak artar [8].

Aşağı doğru geçiş, enerji fotonunun emisyonu ile gerçekleşir:

$$E_{foton} = h \nu = E_2 - E_1 \quad (1.2)$$

Emisyon olayının çeşitleri aşağıda verilmiştir:

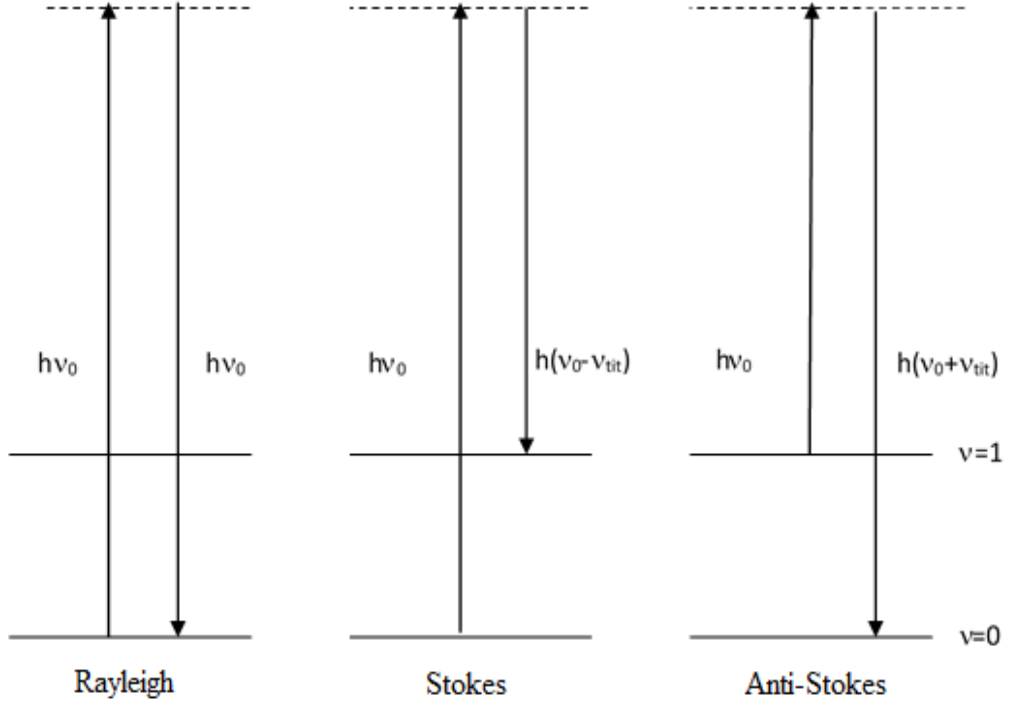
1.2.2.1. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları

Rayleigh saçılmasında madde ile elektromanyetik dalga elastik çarpışma yaparak elektromanyetik dalga, madde üzerinden saçılır. Bu elastik saçılma sonucunda enerji kaybı olmayacağından madde tarafından saçılan fotonun frekansı yine ν_0 frekansına sahip olacaktır. Bu saçılma *Rayleigh saçılması* olarak bilinir.

Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları elastik olmayan çarpışmalar sonucunda meydana gelen olaylardır. Bu saçılma olaylarında madde ile $h\nu_0$ enerjili fotonlar arasında bir enerji alış-verişi olduğundan, maddenin enerji düzeyleri değişebilir. Stokes saçılmasında madde taban titreşim enerji seviyesinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeyine uyarıldığında, çok kısa bir süre içerisinde $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayıp, birinci titreşim düzeyine geçiş yapacaktır. $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya *Stokes saçılması* denir. Anti-Stokes saçılmasında birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan madde $h\nu_0$ enerjisini alarak daha üst kararsız titreşim enerji düzeylerine uyarılırlar. Uyarılan bu moleküller, $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili fotonlar yayınlayarak taban titreşim düzeyine geçeceklerdir. $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ frekanslı bu saçılmaya ise *Anti-Stokes saçılması* denir. Stokes saçılmaları, Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir. Çünkü taban titreşim enerji seviyesinde bulunan

maddedeki molekül sayısı, Boltzmann dağılımına göre oda sıcaklığında birinci uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunan maddedeki molekül sayısından fazladır.

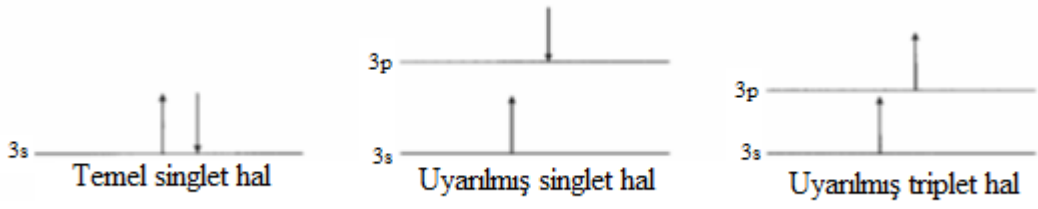
Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarının sembolik gösterimi Şekil 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Saçılmaları

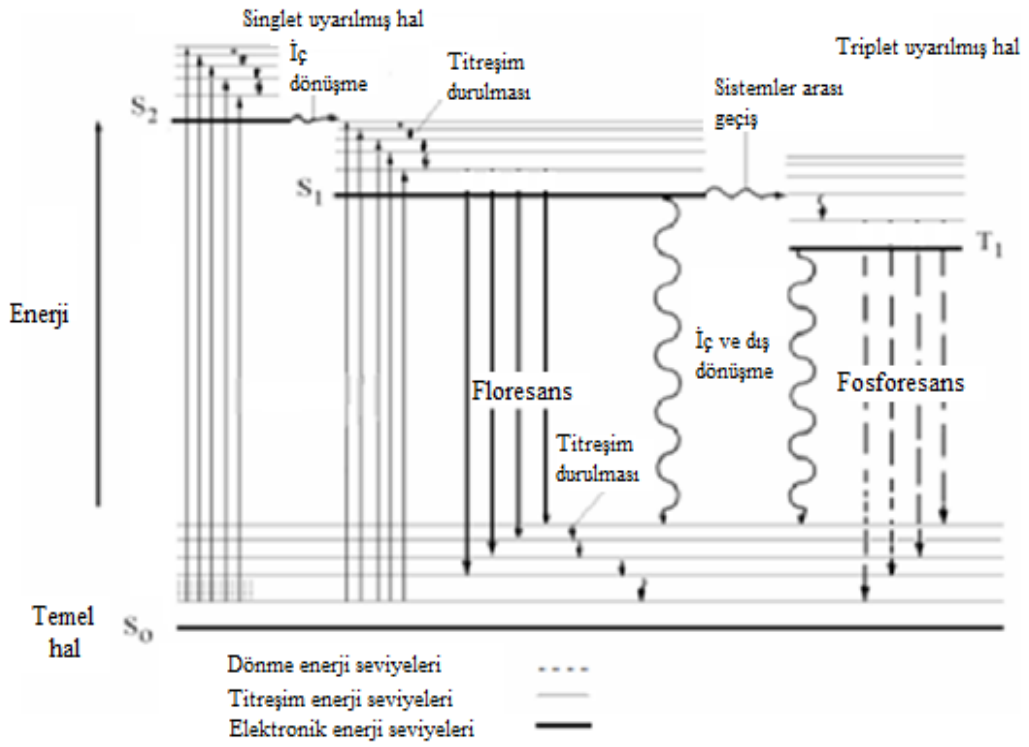
1.2.2.2. Floresans ve Fosforesans

Floresans ve fosforesansın temelini anlamak için singlet ve triplet enerji düzeyinin bilinmesi önemlidir. Bir moleküle ait tüm elektronların spinleri çiftlenmiş ise bu molekül singlet elektronik duruma sahiptir denilir. Moleküldeki elektronlardan birisinin daha yüksek enerjilere uyarılmış halde bulunması durumunda ise singlet ve triplet enerji durumları oluşacaktır. Uyarılmış singlet durumda üst seviyeye çıkan elektronun spini taban seviyede bulunan elektronun spini ile çiftlenme durumundadır. Uyarılmış triplet durumda ise taban seviyedeki elektronun spini ile uyarılmış durumda bulunan elektronun spini çiftlenmemiş durumda yani birbirine paralel şekilde yerleşmiştir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Uyarılmış Tekli ve Üçlü Durumlar

Bir madde üzerine uygun frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde bu etkileşme sonucunda taban durumda bulunan elektronlar bir üst seviye olan ilk uyarılmış elektronik seviyeye çıkarlar. Bu kararsız uyarılmış elektronik seviyeleri birçok titreşimsel enerji seviyelerine sahiptir.



Şekil 1.6. Floresans ve Fosforesans Olayları

Molekül enerji seviyeleri içinde uyarılmış halde bulunan elektronlar 1. uyarılmış elektronik duruma gelirler. Bu uyarılmış S_2 seviyesi içinde titreşimsel

durulma sonucunda bu seviyenin taban titreşimsel seviyesine kadar inerler. Buradan iç dönüşüm sayesinde diğer uyarılmış enerji seviyesi olan S_1 enerji düzeyine geçiş yaparlar. Bu S_1 enerji seviyesi içinde titreşimsel durulmaya uğrayarak taban enerji seviyesine inerek buradan elektronik ışımaya yapmak suretiyle S_0 taban enerji düzeyine yaptıkları geçişe *floresans ışımaya* denir. Floresans ışımaya olayı aynı çokluğa sahip durumlar arasında oluşan izinli elektronik geçişlerdir. Floresans geçişleri soğurma olayının tersi gibi düşünmek mümkündür.

Fosforesans geçişinde $S_0 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ geçişleri izinli geçişler olduklarından molekül enerji seviyeleri içinde elektronlar öncelikle bu yolu izlerler. Ancak elektriksel dipol etkileşmeli, ışımaya geçişlerde $S \leftrightarrow T$ geçişi yasaktır. Bu nedenle S_1 enerji düzeyinden T_1 enerji düzeyine geçişler ışımaya olarak gerçekleşir. Bu yolla T_1 enerji düzeyine gelen elektronlar $T \leftrightarrow S$ geçişi yasak olduğundan S_0 taban enerji düzeyine uzun süre inemez. Uyarılmış halde bulunan elektronlarda floresansın ışımaya ömrü $\approx 10^{-6}-10^{-9}$ s olmasına karşın fosforesansın ışımaya ömrü 10^{-3} s kadar uzar. Elektriksel dipol geçişi yasak olmasına rağmen manyetik dipol veya elektrik kuadrupol geçişleri yasaklanmamış olabilir. Bu yasak olmayan geçişlerden birini gerçekleştirerek foton salarak T_1 enerji seviyesinden S_0 taban enerji düzeyine inmesiyle *fosforesans* fotonu yayınlanmış olur.

1.2.3. İletim: Bir katı madde üzerine elektromanyetik dalga gönderildiğinde madde içerisinde bulunan tanecikler hareket etmeye başlar. Bu hareketlenme taneciklerin birbirine çarpmalarına ve enerjilerinin bir kısmının diğer taneciğe aktarılmasına neden olur. Bu yolla madde içinde enerji iletimi gerçekleşmiş olur. Elektromanyetik dalganın görünür ışık kısmını tamamen geçiren maddelere *transparent*, yarı geçirgen maddelere *transludent*, geçirmeyen maddelere ise *opak maddeler* olarak adlandırılır.

1.3. MOLEKÜL TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Bir molekülün toplam enerjisi; öteleme enerjisi, nükleer dönme enerjisi, dönme enerjisi, titreşim enerjisi ve elektronik enerji olmak üzere beş kısımdan oluşur. Öteleme enerjisi sürekli bir enerji olması sebebiyle dikkate alınmaz.

Çekirdekler arası etkileşim enerjisi nükleer hamiltoniyene dâhil edilir. Nükleer hamiltoniyen dışında kalan kısım elektronik hamiltoniyen (H_e) olarak adlandırılır. Bu etkileşme, çekirdeğin etkisi altında hareket eden elektronlar ile elektronların kendi arasındaki etkileşimlerini göz önüne alır. Çekirdekte bulunan protonun kütlesi, elektronun kütlesinden yaklaşık 1840 kat daha büyüktür. Bu nedenle elektronun hareketi, çekirdeğin hareketi ile kıyaslandığında elektron çok daha hızlı hareket eder. Bu durumda çekirdeğin hareketi ile elektronun hareketini kıyasladığımızda, çekirdeğin kinetik enerjisini elektronun kinetik enerjisi yanında ihmal edilebiliriz. Bu şekilde yapılan kabul *Born-Oppenheimer yaklaşımı* olarak bilinmektedir. Bu yaklaşımda molekülün toplam enerjisi; elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirinden çok farklı büyüklüklere sahip oldukları sonucunu ortaya çıkarır [9]. Bu nedenle enerjiler arasındaki etkileşmeler ihmal edilebilir olduğundan, elektronik enerji geçişleri, titreşim ve dönme geçişleri birbirlerinden ayrı olarak incelenebilmektedir. Bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim ve dönü enerjileri olmak üzere,

$$E_T = E_{elek} + E_{tit} + E_{dönü} \quad (1.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{toplam} = \Delta E_{elek} + \Delta E_{tit} + \Delta E_{dönü} \quad (1.4)$$

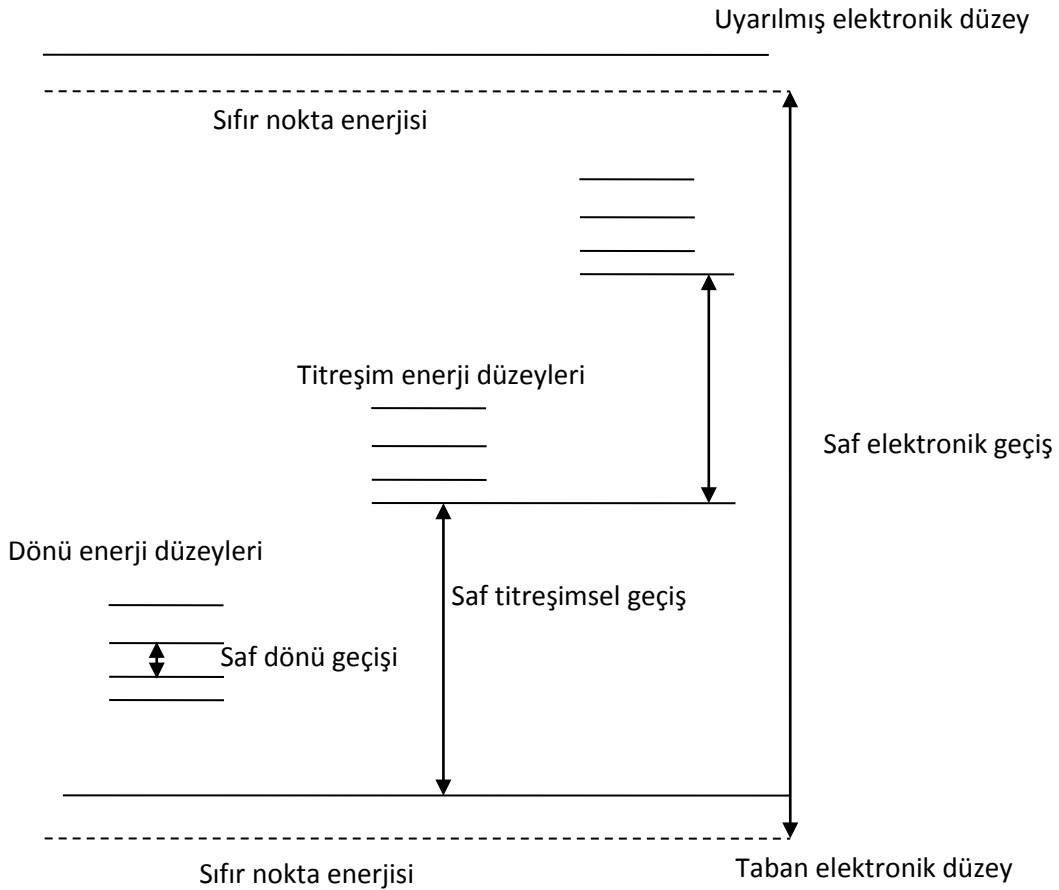
ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönü enerjilerinin birbirlerine göre oranları ise,

$$\Delta E_{elek} \cong \Delta E_{tit} \times 10^3 \cong \Delta E_{dönü} \times 10^6 \quad (1.5)$$

şeklinde verilir [9].

Elektronik, titreşim ve dönü enerji ifadeleri birbirinden farklı deneysel ve teorik metotlar kullanılarak incelenebilmektedir. Molekül titreşim spektroskopisi, madde ile elektromanyetik dalganın etkileşimini inceler [7].

Gaz fazındaki maddelerin titreşim enerji geçişleri sırasında titreşim enerjileri ile birlikte dönme enerjisi de değişebilir. Bundan dolayı titreşim enerji bantları üzerinde üst üste binmiş dönme ince enerji bant yapısını da gözleyebiliriz. Genel olarak molekülün saf dönme geçişleri mikrodalga spektroskopisi ve uzak infrared spektrum bölgesinde incelenir. Görünür veya morötesi spektroskopisinde ise moleküllerin elektronik geçişleri incelenir. İki atoma sahip en basit yapıya sahip bir molekül için elektronik, titreşim ve dönü geçişleri Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7. İki Atomlu Bir Molekül İçin Elektronik, Titreşim ve Dönü Geçişleri

1.3.1. İNFRARED VE RAMAN SPEKTROSKOPİLERİ

Elektromanyetik dalgaların, madde ile etkileşimi sonucu titreşim hareketinde değişme meydana gelir. Bu titreşim hareketleri infrared ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile incelenebilir [1]. Bu yöntemler ile molekülün yapısal özellikleri olan moleküldeki bağ uzunluğu, bağ açısı ve molekül simetrisi gibi birçok bilgi elde edilebilir. Ayrıca moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımı ile ilgili bilgiler de elde edilebilir [8].

İnfrared spektroskopisi frekans veya dalga boyuna bağlı olarak üç kısımda incelenir [9, 10]. Bu bölgeler yakın, orta ve uzak infrared bölgeleridir.

- *Yakın IR* ($3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz): Bu bölgede molekül titreşimlerine ait üst ton ve harmonik geçişler incelenir.
- *Orta IR* ($1,2 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{12}$ Hz): Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerinin gözleendiği bölgedir. Bu bölgede sıklıkla analitik uygulamalar kullanılır [11]. Bu bölgede ışın kaynağı olarak sıcak cisimlerin yayınladığı ışınlar kullanılır. Elde edilen ışınlar molekülün titreşim enerji seviyeleri tarafından emilirler. Bu şekilde molekül hakkında birçok bilgi elde edilebildiği için bu bölge *parmak izi bölgesi* olarak da adlandırılır.
- *Uzak IR* ($6 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{11}$ Hz): Bu bölge moleküllerin saf dönme hareketiyle ağır atomların titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Metal-ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından büyük öneme sahiptir. Uzak infrared bölgesi mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Bu bölgede bir moleküle ait IR titreşimleri gözleyebilmek için molekül üzerinde değişen bir dipol momentinin oluşması gerekir. Molekül üzerinde meydana gelen dipol moment değişiminin nasıl olacağını tartışalım. Molekül üzerine ν frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, gönderilen elektromanyetik

dalganın elektrik alan vektörü molekülün çekirdek ve elektronlarına etki ederek molekülün yük dağılımının bozulmasına neden olabilmektedir. Başlangıçta dipol momente sahip olmayan molekül yük dağılımındaki değişim sonucunda (+) ve (-) yük merkezlerine sahip olacaktır. Molekül üzerinde oluşan dipol moment, infrared ışınını absorblayarak molekülün titreşimlerinin IR bölgesinde gözlenmesi için net bir dipol moment değişimi meydana getirecektir. Eğer başlangıçta molekül üzerinde bir dipol moment mevcut ise bu dipol moment gelen elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile etkileşerek indükleneyecektir. Klasik fizik teorisine göre bir titreşimin aktif olabilmesi (titreşimin infrared spektrumunda gözlenebilmesi) için, o molekülün elektriksel dipol momentindeki (veya bileşenlerinden en az birindeki) değişimin sıfırdan farklı olması gerekir [12-14]. Bu olayın formüsel gösterimi,

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1.6)$$

Burada; μ = Elektriksel dipol moment, α = Kutuplanabilme yatkınlığı ve \vec{E} = Elektrik alan' dır.

İnfrared spektrumunda gözlenebilmesi için dipol momentindeki değişimin (veya bileşenlerinden en az birinin) sıfırdan farklı olması gerekir,

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i = x, y, z) \quad (1.7)$$

olmalıdır.

Bu olaylar kuantum mekaniksel olarak incelenir ise $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen n ve m gibi iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi gerekir. Gelen elektromanyetik dalganın soğurulma şiddetinin bir ölçüsü olan $\vec{\mu}_{nm}$ geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekmektedir. Yani, infrared spektrumunda gözlenebilmesi için,

$$\mu_{nm} = \int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (1.8)$$

olmalıdır.

Burada; $\bar{\mu}_{nm}$ = n. ile m. titreşim düzeyleri arasındaki geçiş dipol momentini, $d\tau$ = uzayın hacim elemanı' dır.

Raman spektroskopisi molekülün görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarılması sonucunda molekülden saçılan ışık incelenir. Bir titreşim frekansının Raman'da gözlenebilmesi için molekülün kutuplanma yatkınlığının değişiyor olması şartı aranır. Yani Raman aktiflik için seçim kuralı, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)$ türevi sıfırdan farklı olmasıdır ve daha genel bir formüsel ifade ile,

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right) \neq 0 \quad (i, j = x, y, x) \quad (1.9)$$

olmalıdır.

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

Dipol moment,

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E} \quad (1.10)$$

ile verilen bir orantı ile değişir. Burada; $\bar{\mu}$, indüklenen elektriksel dipol momentini, \bar{E} , uygulanan elektrik alan vektörünü ve α katsayısı molekülün kutuplanabilme yatkınlığını (polarizabilitesini) göstermektedir. Bu ifade α kutuplanabilme

yatkınlığının dokuz elemanlı simetrik bir tensör olduğunu gösterir. Bundan dolayı genellikle $\vec{\mu}$ vektörü, \vec{E} vektörü ile farklı doğrultudadır. Eş. 1.10 matris formunda aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

Böylece indüklenen $\vec{\mu}$ elektriksel dipol momenti, elektromanyetik dalganın titreşen alanının etkisiyle titreşir. Molekülün titreşimi veya dönmesi sonucu kutuplanma yatkınlığı değişiyorsa, dipol moment, hem bu değişimin hem de elektrik alandaki değişiminin etkisiyle titreşecektir. Molekülün polarizabilitesi tüm normal titreşim koordinatlarının genel fonksiyonudur. Bu yüzden α kutuplanma yatkınlığı ilgili koordinatlarda, birinci dereceden daha yüksek olan terimler ihmal edilerek, Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \quad (1.12)$$

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

Raman spektroskopisinde, molekül görünür bölgede ν_0 frekanslı monokromatik bir ışın ile uyarıldığında oluşan indüklenmiş dipol momenti;

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) Q_k \right\} \vec{E} \quad (1.13)$$

ifadesi ile verilebilir. İndüklenmiş dipol momentinin x bileşeni ise,

$$\mu_x = (\alpha_{xx})_0 E_x + (\alpha_{xy})_0 E_y + (\alpha_{xz})_0 E_z + \left[\left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_k} \right)_0 E_x + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 E_y + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial Q_k} \right)_0 E_z \right] Q_k \right] \quad (1.14)$$

şeklindedir. Bu ifadenin sağ tarafındaki ilk üç terime bakılırsa, α_0 'ın her bileşeni basit bir sabit olurken, elektriksel alanın her bileşeni gelen ışının ν_0 frekansı ile titreşmektedir. Buna göre dipol momentinin bileşenleri de aynı frekansta titreşecek ve gelen ışının molekül ile etkileşmesi sebebiyle çeşitli titreşimlere karşılık gelen ışınımlar yayınlanacaktır. Yayınlanan ışın, Raman saçılmasını oluştururlar. Eşitliğin sağ tarafındaki terimler tensörün türevinin her bileşeni için $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$ basit bir sabittir.

Burada Q_k zamana bağlı faktör olan normal koordinatlardır. Bu durumda, elektrik alan E, frekansı ile titreşirken, Q_k normal koordinatlar, normal titreşim frekansı olan ν_{tit} ile titreşir. Yani normal koordinat için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$Q_k = Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit} t) \quad (1.15)$$

Eşitlikler kullanılarak $\bar{\mu}$ elektriksel dipol momentini

$$\bar{\mu} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{tit} t) \right] E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (1.16)$$

olarak yazılır.

Eşitlikte trigonometrik özdeşlikler kullanılarak,

$$\bar{\mu} = \alpha_0 E_0 \text{Sin}(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 Q_0 \quad (1.17)$$

$$[\text{Cos}2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{it}})t - \text{Cos}2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{it}})t]$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, diğer iki terim ise Raman saçılması olarak bilinen Stokes ve Anti-Stokes saçılmasına karşılık gelir.

$$\int \psi^{(n)} \bar{\mu} \psi^{(m)} d\tau = \bar{E} \int \psi^{(n)} \alpha \psi^{(m)} d\tau \quad (1.18)$$

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

Dalga fonksiyonlarının ortagonalliğinden dolayı sağ taraftaki ilk integral terimi $\psi^{(n)} = \psi^{(m)}$ olmadığı sürece sıfırdır.

Raman spektroskopisi soğurmayı içermediğinden infrared spektroskopisindeki yasaklanan geçişler burada gözlenebilir. Bu yüzden iki titreşim spektroskopisi metodu birbirini tamamlayan karakterdedir. İnfrared spektroskopisi molekülün değişen $\bar{\mu}$ dipol momentine, Raman spektroskopisi ise dış elektrik alanın etkisinde molekülde indüklenmiş dipol momentin kutuplanma yatkinlığına bağlı olarak gözlenir.

Ancak infrared ve Raman aktiflik birbirinden farklı olduğundan, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared'de gözlenemeyen bir titreşim frekansı Raman'da gözlenebilir. Bunun tersinin olabildiği gibi, bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Eğer bir molekül simetri merkezine sahipse infrared'de gözlenen titreşimler Raman'da gözlenmez. Raman'da gözlenen titreşimler de infrared'de gözlenmez. Bu olaya “*karşılıklı dışarlama ilkesi*” denilir.

1.4. MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

Grup teorisi kullanılarak, karakter tabloları yardımıyla her bir temel titreşimin indirgenemez gösterimlerden hangisine temel oluşturduğu ve hangi simetri türünde olduğu bulunabilir. Böylelikle simetrisi bilinen bir molekülün $3N-6$ tane titreşiminden, hangilerinin infrared aktif olduğu bulunur [15].

1.4.1. ÇOK ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİMLERİ

Molekülün nokta grubu belirlendikten sonra x , y ve z koordinatları atomlara uygun şekilde yerleştirilir. Basit iki veya üç atomlu moleküllerdeki titreşim sayısını, çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olamayacağını önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık molekülde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu molekülde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu molekülün titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler* veya *normal kipler* denir.

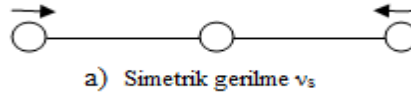
Bir molekülün hareketi tanımlanırken: Molekülün uzayda bir bütün hareketi yani kütle merkezinin ötelenmesi, kütle merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönmesi, moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir deyimle moleküldeki atomların bireysel titreşimleri göz önüne alınır.

Moleküldeki bütün atomların uzayda takım halinde hareketinden dolayı, öteleme hareketini tanımlayabilmek için üç koordinat gerekir. Bu yüzden bu hareketin serbestlik derecesi $3N$ 'dir. Molekülün bir bütün olarak dönmesini tanımlamak için ise üç serbestlik derecesi daha gerekir. Geri kalan $3N-6$ serbestlik derecesi, atomlar arası hareketle ilgilidir yani, molekül içindeki olası titreşim sayısını gösterir. Bütün atomları tek bir doğrultuda yerleşmiş olan doğrusal bir molekül özel bir durumu ifade eder. Burada bağ eksenini etrafında atomun dönmesi mümkün değildir. Dönme hareketini tanımlamak için iki serbestlik derecesi yeterlidir. Bu yüzden doğrusal bir molekül için titreşim sayısı $3N-5$ 'dir. $3N-6$ veya $3N-5$ titreşimlerinin her biri *normal mod* olarak adlandırılır [16].

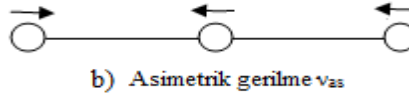
1.4.2. MOLEKÜL TİTREŞİM TÜRLERİ

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından, 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 [11]. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri şunlardır:

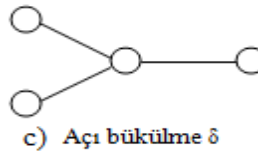
1.4.2.1. Gerilme Titreşimleri (Stretching): Bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Molekülün bütün bağlarının periyodik olarak uzaması veya kısılması “*simetrik gerilme titreşimi*”dir. Bağ gerilme titreşimi v_s ile gösterilir (Şekil 1.8.a).



Asimetrik gerilme titreşiminde ise bağlardan biri uzarken diğeri kısılır. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi, genel olarak simetrik gerilme titreşimin enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimi v_{as} ile gösterilir (Şekil 1.8.b).

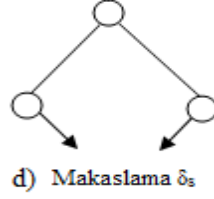


1.4.2.2. Açı bükülme titreşimleri (Bending): İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir (Şekil 1.8.c).

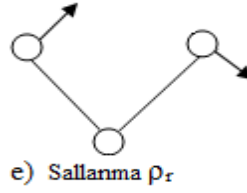


Açı bükülme titreşiminin özel şekilleri ise şunlardır:

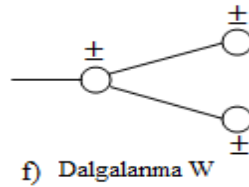
- Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Bu titreşim hareketi δ_s ile gösterilir (Şekil 1.8.d).



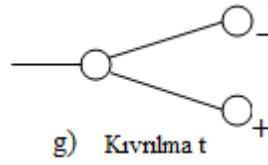
- Sallanma (Rocking): Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bu açı bükülme türünde bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez. Bu titreşim hareketi ρ_r ile gösterilir (Şekil 1.8.e).



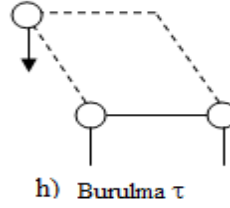
- Dalgalanma (Wagging): Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda bir düzlem içinde bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi w ile gösterilir (Şekil 1.8.f).



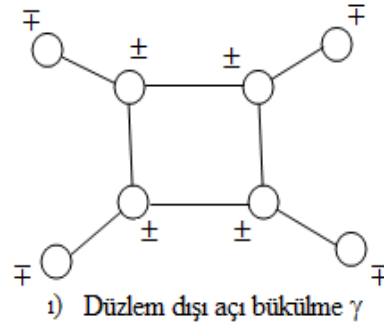
- Kıvrılma (Twisting): Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi t ile gösterilir (Şekil 1.8.g).



- Burulma (Torsion): İki düzlem arasındaki açının, bir bağ veya açığı deforme ederek periyodik olarak değişimi hareketidir. Bu titreşim hareketi τ ile gösterilir (Şekil 1.8.h).



- Düzlem dışı aç bükülmesi (out of plane bending): Atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı, “şemsiye titreşimi” olarak bilinir. Bu titreşim hareketi γ ile gösterilir (Şekil 1.8.ı).



2. BİLGİSAYAR HESAPLAMA METOTLARI

2.1. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR

Diğer adı *kuvvet alanı metodudur*. Klasik mekanik yasaları kullanılarak iki atom arasında bir yay varmış gibi kabul edilerek atomlar arasındaki etkileşimler hesaplanır. Bu etkileşimleri iki kısma ayırarak inceleyelim,

- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış atomlar arası etkileşimler
 - Gerilme etkileşimleri
 - Açı bükülme etkileşimleri
 - Burulma etkileşimleri
 - Düzlem dışı açı bükülme
- Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler
 - Van der Waals etkileşimleri
 - Elektrostatik etkileşimler

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağımlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını da etkiler. Bu tür çiftlenim ile oluşan etkileşimlerin enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür.

Atomlar arası etkileşimlerin her birine karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamı, molekülün potansiyel enerjisinin toplamına eşittir [11].

$$E_{TOP.} = E_{GER.} + E_{BÜK.} + E_{BUR.} + E_{V. D. WAALS} + E_{ELEK.} \quad (2.1)$$

Bu metotta kullanılan programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilmektedir. Ancak bu metodun en önemli dezavantajlarından birisi moleküllerin elektronik yapısı hakkında bilgi verememesidir.

2.2. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI

Elektronik yapı metotları kuantum mekaniksel yasalar kullanmak suretiyle bir molekülün enerjisini, Schrödinger denkleminin çözümü sonucunda bulmayı amaçlar. Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada \hat{H} moleküler etkileşmeleri tanımlayan bir operatör, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji ifadeleridir.

Schrödinger denkleminin tam çözümünü küçük sistemlerde ya da çok bilinen belli sistemler için yapmak mümkün olabilmektedir. Bu yüzden genel çözümler yapılırken yaklaşık çözüm metotları kullanılır. En çok kullanılan metotlardan biri olan elektronik yapı metotları kendi içinde yarı deneysel metotlar ve ab-initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar: Hesaplanması güç olan sistemlerin çözümlerine ulaşabilmek için integrallerin bazıları ihmal edilir veya yaklaşımlar uygulanır. Bu hesaplamalarda molekülün orbitallerine ait integrallerin yerine parametreler kullanılır. Bu parametreler atomik spektrum, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deney yapılarak elde edilmiş deneysel veri sonuçlarıdır. Bu metotla yapılacak hesaplamaların doğru tahminler verebilmesi için iyi parametre setlerinin kullanılması gerekmektedir [11]. Bu hesaplamalar yapılırken hem teorik hem de deneysel verilerden yararlanıldığı için *yarı deneysel metot* olarak adlandırılmıştır. Bu yarı deneysel metotlardan bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO ve PM3 gibi bilgisayar programlarıdır. Bu programlar sayesinde büyük moleküler sistemlerini çözümü çok kısa hesaplama süreleri içinde yapılabilmektedir.

2.2.2 Ab-initio Metotlar: 1969'da Prof. Dr. P. Pulay'ın kuantum mekaniksel yasaları temel alarak yaptığı çalışmalara dayanmaktadır. Pulay, bu çalışmalar sonucunda hesaplamalarda ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitleri kullanılarak çözümler yapılabileceğini gösterdi. Böylece deneysel değerlere ihtiyaç duymadan moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların yerine ab-initio metotları kullanılmaya başlandı. Artık ab-initio metotları kullanılarak, elektronik yapı ve buna bağlı olan özellikler kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar için *kuvvet alanları* veya *gradyent metodu* denilen bir metot önermiştir. Bu metot sayesinde atomlara etki eden kuvvetlerin analitik olarak elde edilebileceği gösterildi. Böylelikle Hartree-Fock hesaplama metodu ortaya çıkmış oldu [17, 18].

Hartree-Fock hesaplamalarında, gradyent metodu kullanarak birinci türevler sonucunda molekülün geometrik optimizasyon hesabı yapılır. Daha sonra ikinci ve daha üst mertebeden alınan analitik türevlerin sayesinde önemli bir bilgiye ulaşılır. Çizelge 2.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

1970'den sonra birinci ve ikinci analitik türevler kullanılarak yapılan ab-initio hesaplamaları büyük önem kazanarak yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Ab-initio hesapları altında Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi metotlar kullanılarak moleküle ait birçok spektroskopik büyüklükler hesaplanmaktadır [19, 20]. Günümüzde bilgisayarların gelişmesiyle bu hesaplar GAUSSIAN, GAMESS, HONDO, Q-CHEM gibi paket programların yardımıyla değişik mertebelerden analitik türevlerin kullanılması ile elde edilmektedir. Bu hesaplamalar:

1. Moleküler Yapının Enerjisinin Hesaplanması: Enerjinin atomik koordinatlara göre birinci ve ikinci türevi alınarak hesaplama yapılır.
2. Geometrik Optimizasyon: En düşük enerjili yani en kararlı duruma karşılık gelen moleküler yapının geometrisini bulmak demektir. Geometrik optimizasyon enerjinin gradyentinden yani enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevinden hesaplanır.

3. Titreşim Frekansının Hesabı: Atomların hareketinden kaynaklanır ve enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinden hesaplanır.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (2.3)$$

Çizelge 2.1. 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 koordinatlar'a karşılık gelir.

2.3. AB-İNİTİO ALTINDA KULANILAN ÖNEMLİ HESAPLAMA METOTLARI

Hartree-Fock (HF), Pulay'ın gradyent metodu olan enerjinin koordinata göre türevlerine göre formülize edilmiştir. Hesaplama, enerjinin koordinata göre birinci türevi alınarak türevin sıfır olduğu noktalar molekülün denge durumları

olarak belirlenir. Enerjinin koordinata göre ikinci türevi ise kuvvet sabitlerini ve bu sabitler yardımıyla molekülün titreşim frekanslarını hesaplar. Hartree-Fock metodunda bu hesaplamalar moleküler dalga fonksiyonu ψ' ye bağımlı olarak yazılır. Molekül içinde bulunan her elektron, çekirdeğin çekici alanını ve diğer elektronların itme etkileşimlerinin ortalama etkisi hesaba katarak etkin bir potansiyelde tanımlanır. Bu nedenle çok elektronlu moleküler sistemde her bir elektron için kendine ait bir dalga fonksiyonunun tanımlanması gerekir. Bu yöntem elektronların hareketlerinin ayrıştırılması yöntemidir. Hartree metodu için çok elektronlu sistemlere ait dalga fonksiyonları, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları şeklinde yazılır. Bu şekilde N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilerek bir determinanta dönüştürülür. Buna Slater determinanı denir.

Slater Determinantı:

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_3}(1) \cdots \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_3}(2) \cdots \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_3}(3) \cdots \psi_{k_N}(3) \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_3}(N) \cdots \psi_{k_N}(N) \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Bir slater determinantının temel özellikleri şunlardır: Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar ise bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Bu durumda determinanta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişecektir. Elektronlar anti-simetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıklardır. Bu durum ile determinant gösteriminde elektronun anti-simetrik dalga fonksiyonunun özelliği de hesaba katılmış olur. Determinant içinde iki özdeş sütun varsa yani aynı orbital iki defa yer alırsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum *Pauli dışarlama ilkesine* karşılık gelir. Elde edilen determinantın çözümünü basitleştirmek için slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır. Bu durum slater determinantının kısaltılmış şeklidir.

Bu olaylar **Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)**'de sistemin içindeki elektronların tek tek ele almak yerine bu elektronların yarıçapa bağlı olarak

dağıldıkları düşünülür. O zaman sistemin enerji ifadesi, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ' ya bağlı şekilde yazılır. Bu teori için üç temel kavram şöyle tanımlanır,

1. Elektron yoğunluğu (ρ) : Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu yarıçapa bağlı olarak $\rho=\rho(r)$ şeklinde tanımlanır.
2. Tekdüze elektron gazı modeli: Bu modele göre bir bölgedeki yük dağılımı; sisteme düzgün dağılmış n tane elektrondan ve bu sistemin nötrlenmesine yetecek kadar pozitif yükten oluşmuştur. Klasik DFT modellerinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu düşünülmüştür. Elektron yoğunluğu $\rho = n / V$ şeklinde formülize edilerek sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir.
3. Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı da DFT de çok sık kullanılan bir kavram olup bir F fonksiyonunun $f(x)$ ' e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [17, 21].

Çok elektronlu sistemlerde HF ve DFT metotlarının bakış açıları birbirinden farklılık gösterir. N elektronlu bir sistem için HF metodu elektronların bireysel hareketleriyle ilgilenirken, DFT metodu uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. Dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç veremediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. Ancak sistemin kinetik enerji ifadesi için çok uygun bir sonuç verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verirken kinetik enerji ifadesi için verdiği sonuçlar çok başarılı değildir. Bu nedenle hesaplamaları sadece bir model üzerinden yapmak yerine her iki modelin güçlü yanları ele alan bir karma fonksiyon ortaya çıkartılmıştır.

Becke tarafından ortaya atılan **Karma model** sistemin enerji hesabı için saf HF veya DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerini toplam elektronik enerji ifadesinde daha iyi hesaplayan karma modeli kullanır. Literatürde, Kinetik enerji fonksiyoneli (H28, TF27), Değiş tokuş enerji fonksiyoneli (F30, D30); Korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP, VWN, ...) gibi enerji

fonksiyonelleri sıkça karşılaşılan fonksiyonellerdir. Bu modelde toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklüklerin birleştirilmesiyle yeni bir enerji ifadesi elde edilmiştir [22-27].

$$E_{\text{karma}}^{XC} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^X \quad (2.5)$$

Burada C' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP' dir. Bu karma modellerin en iyi sonuç verenlerinden biri; üç parametrelili LYP korelasyon enerjili Becke karma modeli olan B3LYP' dir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup, değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.7)$$

olarak elde edilmiştir. Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir [17, 29-32].

Doğadaki olaylar genel veya özel sistemlerde başarılı bir şekilde modellenebilir. Bu yapılan modellemenin başarısı, deneylerle olan uyumlu sonuçlar üretebilmesidir. Bazı durumlar için deneysel çalışma mümkün değilse bile bir

öngöründe bulunabilmek için yapılacak teorik çalışma çok değerli bilgiler sağlayabilir. HF ve DFT metotları ile birçok deneysel çalışma karşılaştırılarak önemli sonuçlara varılmıştır. Ancak günümüzde yapılan teorik çalışmalarda DFT'nin daha güçlü bir yaklaşım olduğu kabul edilerek, bu teori popüler hale getirilmiştir.

2.4. TEMEL SETLER

Elektronik yapı metotları, bilinmeyen molekül orbitallerini (MO) tanımlamak için bilinen temel fonksiyonların bir setini kullanır. Her bir MO, temel set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamı şeklinde ifade edilir. Tanımlanan yeni orbitallerle LCAO veya MO metodunda molekülün dalga fonksiyonu molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır [33].

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (2.8)$$

Burada i ψ moleküler orbitali, μ ϕ atomik orbitalleri gösterir, c_{μ} ise moleküler orbital açılım katsayısı olarak adlandırılır. Temel setler atomik orbitaller için tanımlanmıştır. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımındaki komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar.

Atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozular. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu gidermek için eklenen temel fonksiyonlara *polarize fonksiyonlar* denir.

Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için

dağınık (difüze) fonksiyonlar kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara *difüze fonksiyonlar* denir. Literatürde değişik şekillerde gösterilen veya program verilerinde bulundurulmuş çok sayıda temel set vardır. Bu setler *k-nlmG temel set* ve *split-valans tipi temel set* olarak bilinir.

Bu gösterimde k orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Bu durum temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + işareti ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ işareti ise Hidrojen atomu için s-fonksiyonunu tanımlar. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde ağır atomlar için d, df ve Hidrojen atomu için p, pd harfleri kullanılır.

Genelde atomik orbitali tam ifade edebilmek için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça orbital daha iyi tanımlanır. Bunun için molekül sisteminin yapısal, elektronik ve spektroskopik özellikleri hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır.

Temel fonksiyon sayısı fazlaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir. Bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca uygun temel set seçilmelidir.

2.5. RAMAN ŞİDDET TAHMİNLERİ: Bilinmelidir ki Gaussian03 paketi Raman aktivitelerini ölçebilir kapasiteye sahiptir. Raman yoğunluğu Raint programı [34] kullanılarak ifade bakımından Raman şiddetine dönüştürüldü.

$$I_i = 10^{-12} \times (v_0 - v_i)^4 \times \frac{1}{v_i} \times R_{A_i} \quad (2.9)$$

I_i Raman yoğunluğu, R_{A_i} Raman saçılma faaliyeti, v_i normal modların dalga numarasıdır ve v_0 ise uyarı lazerinin dalga sayısını ifade eder [36].

2.6. SQM METODU

Pulay'ın gradyent metodu çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının ab-initio metodları ile hesap edilmesindeki en önemli kaynaktır. Özellikle HF modeli ile yapılan hesaplamaların, hesap edilen kuvvet sabitleri ve frekanslarla ilgili olarak sistemli fakat % 10-15 oranında hatalı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [26]. Hesaplanan kuvvet sabitlerindeki bu hata miktarı, sonuçta titreşim frekanslarını da etkilemektedir. Ölçülen frekans değerleri ile hesaplanan frekans değerleri arasındaki farkı gidermek amacı ile *ölçekleme metodu* geliştirilmiştir. Bu alandaki ilk ciddi çalışmalar; etilen ve asetilenin kuvvet alanı çalışmalarında Pulay ve Meyer tarafından 1974'te kullanılan basit ölçeklemelerdir [26]. Bu kuvvet sabitlerinin gerçeğinden büyük hesaplanması sistematik olduğu için, hesaplanan değerler sabit ölçekleme faktörleri ile çarpılarak gerilmelerde % 10, bükülmelerde % 20 azaltılmış hale getirilmiştir. Benzer çalışmalar, aynı dönemlerde farklı gruplarca yapılmıştır [36, 37].

Ölçekleme sistematik bir model olarak Pulay tarafından geliştirilerek kullanılmıştır [38]. Pulay, HF/4-21 G ve HF/4-21 G* için ölçeklemeyi sistematik hale getirerek bunu ölçek tabanlı *SQM modeli* olarak adlandırmıştır.

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

Genellikle DFT/B3LYP 6-31G* düzeyindeki bir teori ile yapılan hesaplamada frekanslar, deneysel değerlerden ortalama % 5 daha büyük hesaplanmaktadır. Modelin parmak izi bölgesinde verdiği frekans değerlerinin deneysel değerlerden farkının RMS değeri $\approx 74 \text{ cm}^{-1}$, SQM uygulandıktan sonra ise $\approx 13 \text{ cm}^{-1}$ dir. Bu sonucun temel nedenleri; anharmoniklik, modelin eksikliği, molekül geometrisinde yapılmış hata miktarı olarak sıralanabilmektedir [39].

3. KULLANILAN TEORİK METOTLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

Bilgisayar Hesaplamalı Moleküler Spektroskopi: Teorik hesaplamalarda yaygın bir şekilde kuantum kimyasal kaynak kodlu Gaussian09 paket programı yazılımı kullanılmaktadır. Bu program sayesinde bir molekülün; geometri, kuvvet alanları, infrared şiddetleri gibi birçok spektroskopik özelliği kuantum kimyasal olarak hesaplanabilmektedir. Gaussian09 paket programı elektronik yapı metotlarından olan ab-initio metodunu kullandığı için deneysel verilere ihtiyaç duymaz. Bu nedenle bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi metodunda deneysel veri olmaksızın yapılacak hesaplama için Gaussian09 paket programına ihtiyaç duyulur.

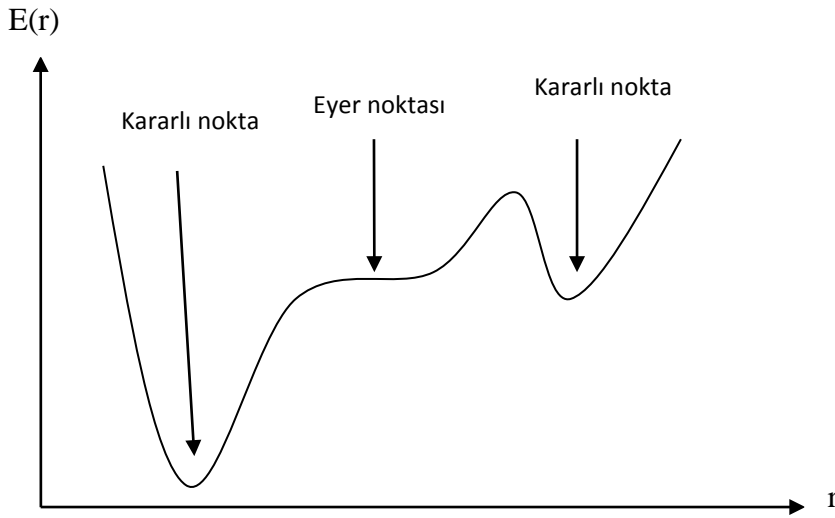
Gaussian09 paket programında yapılacak hesaplama öncesinde, bu programa yardımcı program görevini yapan Gaussview/5.0 paket programı kullanılmaktadır. Bu Gaussview/5.0 programı bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını sağlar. Bu değerler sayesinde Gaussian09 paket programının giriş verileri elde edilir. Aynı zamanda Gaussview/5.0 programı, Gaussian09 programı tarafından yapılan hesap çıktılarını görselleştirir.

Gaussian09 ve Gaussview/5.0 programları gibi görev yapan birçok programdan biri de Spartan'14 paket programıdır. Bu programda moleküllerin, moleküler mekanik ve kuantum kimyasal hesaplamaları kolay bir şekilde yapabilmektedir. Bu program, hesaplamaların moleküle ait tüm kararlı noktalarını hesaplayarak bu kararlı konformasyonlar içinden en kararlısını seçerek izole moleküler yapıya ait kararlılıkları, spektroskopik özelliklerini ve spektrumlarını sunmaktadır.

Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktalardaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Minimumlarında ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara "*kararlı noktalar*" denilir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur [18, 40, 41].

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi birçok maksimum ve minimum değerler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için birçok farklı minimumlar bulunabilir ve bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalar *eyer noktaları* olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyi

Genel olarak *geometrik optimizasyon*, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken, geçiş yapıları hesaplanabilir. Ancak bu çalışmada sadece minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır.

Bu çalışmada Gaussian09 paket programında geçerli olan Berny Hard Schlegel tarafından geliştirilen *Berny Algoritması* kullanılır [42]. Berny

algoritmasında, moleküler sistemin toplam enerjisinin birinci türevi (gradyant) ve ikinci türevi (Hessian Matrisi) hesaplanarak sistemin minimum enerjili yapısı bulunur. Potansiyel enerji yüzeyi (PES) bir molekülün yapısındaki değişikliklere karşı sistemin enerjisinin değişim grafiği olarak bilinir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi potansiyel enerji yüzeyinde birden çok maksimum, minimum ve eğer noktaları bulunabilir. Belirlenen noktalara karşılık gelen yapılar kararlı olarak bilinir. Bu kararlı noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile belirlenir. Belirlenen kararlı noktalarda enerjinin birinci türevi sıfırdır. Eğer ikinci türevlerinin tamamı pozitif ise o nokta yerel minimum, tamamı negatif ise yerel maksimum, yalnızca bir tanesi negatif ise eyer noktası adı verilir [18].

Teorik hesaplamalarda kullanılan metotlar: Gaussian09 paket programı ile yapılacak hesaplamalarda takip edilen yol işlem sırasına göre aşağıda verilmiştir.

1. **Giriş verileri:** İncelenecek molekülün yaklaşık geometrisi Gaussview/5.0 programı yardımıyla çizilerek giriş verileri hazırlanır. Bu hazırlık Spartan’14 paket programı tarafından da yapılabilir.
2. **Geometrik optimizasyon:** Gaussview/5.0 programı tarafından üretilen veriler Gaussian09 paket programı giriş verisi olarak eklenir. Gaussian09 programının kullanacağı metot ve temel set seçilir. Geometrik optimizasyon, seçilen yöntemler çerçevesinde enerjinin birinci analitik türevi kullanılarak yapılır. Bu hesap molekülün enerjisinin birinci analitik türevi yani gradyent vektörü g 'yi verir. Gradyent vektörü g 'nin sıfır olması moleküler sistemin dengede olması, molekülün kararlı noktalarından birinde olması anlamına gelir. Bu durumlar belirlenerek en kararlısının seçilmesi sağlanır.
3. **Molekülün titreşim frekansının hesaplanması:** Geometrik optimizasyon sonucunda elde edilen en kararlı geometrik yapıya ait veriler üzerinden hesaplama yapılır. Bu giriş verileri ile Gaussian09 programının kullanacağı metot ve temel set seçimi ve yapması istenen hesaplamaların seçimleri yapılır. Seçilen harmonik yaklaşım yöntemleri ile molekülün enerjisinin

ikinci analitik türevi kuvvet sabitlerini ve daha üst türevleri ise titreşim frekanslarının IR ve Raman spektrumları gibi sayısız hesaplama yapılmasını sağlar.

4. **Değerlendirme:** Hesaplama sonucunda elde edilen veriler değerlendirmeye alınır. Titreşim frekansları seçilen metot ve temel setlere uygun olarak ölçekleme faktörleri çarpılarak ölçeklenir.

Bu hesaplamaların tümü TFMPF molekülü için yapılmıştır. Optimize edilen TFMPF molekülünün teorik hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), karma fonksiyon B3LYP metodları ile 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ ve cc-pVQZ baz setleri kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplama sonucunda TFMPF molekülünün titreşim frekansları hesaplanarak ölçeklendi. Moleküle ait IR ve Raman spektrum değerleri, HOMO, LUMO ve elektronegatifliğini gösteren map haritası elde edilmiştir.

Deneysel Çalışma: Bu tezde TFMPF molekülünün; *İnfrared spektrumu* Gazi Üniversitesi merkezi çalışma laboratuvarlarında bulunan Vertex 80 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 532 nm'lik dalga boyu kullanılarak kaydedilmiştir.

UV spektrumu Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'ndeki kimya laboratuvarında bulunan Optima 350 uv/visible spektrofotometri cihazı ile D2-W ışın kaynağının 450-200 nm dalga boylu bölgesinde kaydedilmiştir.

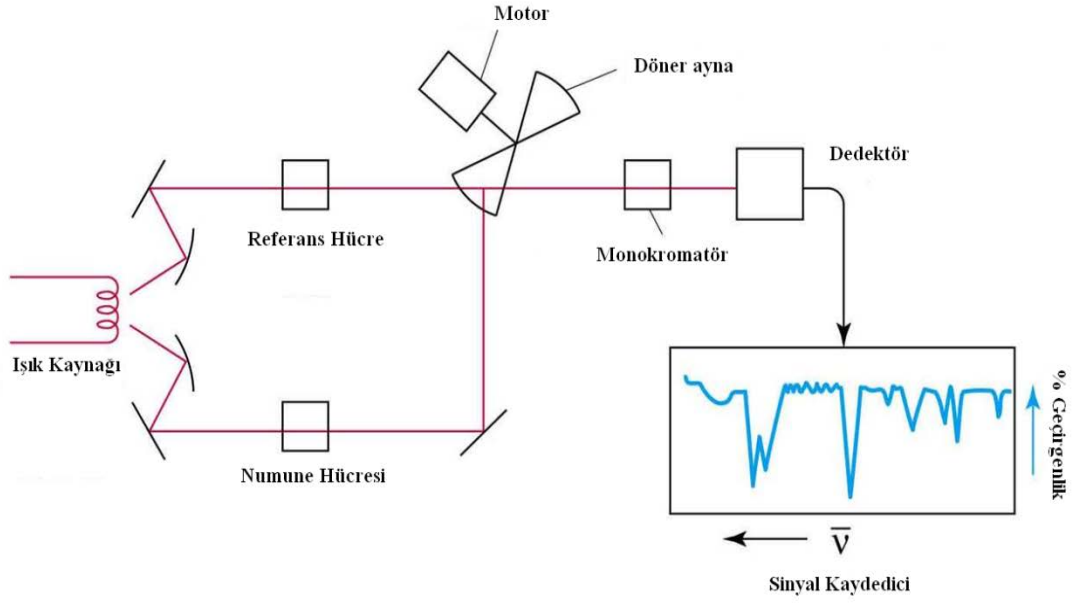
¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Gazi Üniversitesi merkezi çalışma laboratuvarlarında bulunan Bruker spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Kimyasal kaymalar ppm birimi cinsinden kaydedilmiştir.

3.1. DENEYDE KULLANILAN CİHAZLARIN ÇALIŞMA SİSTEMLERİ

3.1.1. İNFRARED SPEKTROMETRESİ

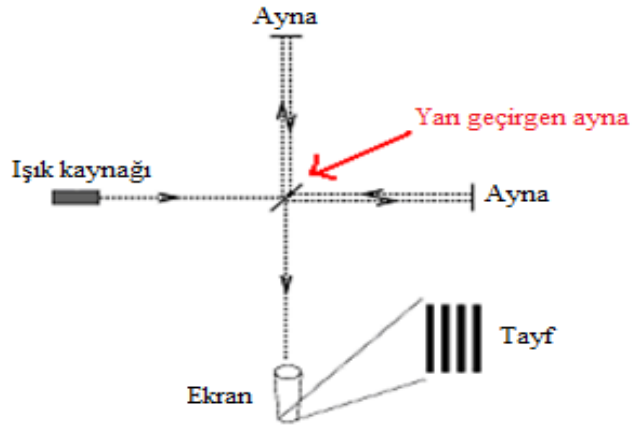
İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör ve detektördür. Işık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışınması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozulmayan katılar kullanılır. İnfrared ışık kaynağı olarak Globar 1600 Kelvin sıcaklığına ısıtılmış 5 mm çapında 50 mm uzunluğunda bir silisyum karbür çubuk ve toprak alkali metallere üretilen Nernst Glower adını alan kaynaklar yaygın olarak kullanılmaktadır. IR bölgesinde kullanılan bir başka ışık kaynağı da CO_2 lazeridir. Ayrıca infrared spektrometrelerinde monokromatör görevi yapan optik ağırlar ve prizmalar dalga seçimini yapacak şekilde ayarlanır. İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçümleri foton detektörleri veya ısısal detektörleri tarafından yapılır.

İnfrared spektrometrelerinin çalışma prensibi: Kaynaktan çıkan beyaz ışığın maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak belirli dalga boylarının numune tarafından soğurulması prensibi ile çalışır. Bu olayda kaynaktan çıkan beyaz ışık, aynalar yardımıyla iki özdeş ışına ayrılarak ışın demeti yolu kesicisi ile modüle edilir. Modüle edilen ışınlar, kesicideki özel sistemler sayesinde bir defasında referans hücrelerinden, diğer defasında numuneden geçerek giriş yarığına ulaşırlar. Yarıktan geçen ışın çift kırınım ağırlı monokromatöre düşer ve bu ışınlar kırınım prensibine göre dalga boylarına ayrılır. Spektrometre cihazı, örnek ve referans ışınlarının şiddetlerini karşılaştırır. Numune üzerinden gelen ışın şiddeti ile referans ışın şiddeti arasındaki fark yok edildiğinde detektör üzerinde değişen bir sinyal oluşur. Bu değişen sinyal, amplifikatör ile yükseltildikten sonra yavaşlatıcı tarak, örnek ve referans ışınların şiddetleri arasındaki fark yok edilinceye kadar senkronize motoru hareket ettirir [43]. Spektrometrenin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. İnfrared Spektrometresinin Şematik Gösterimi

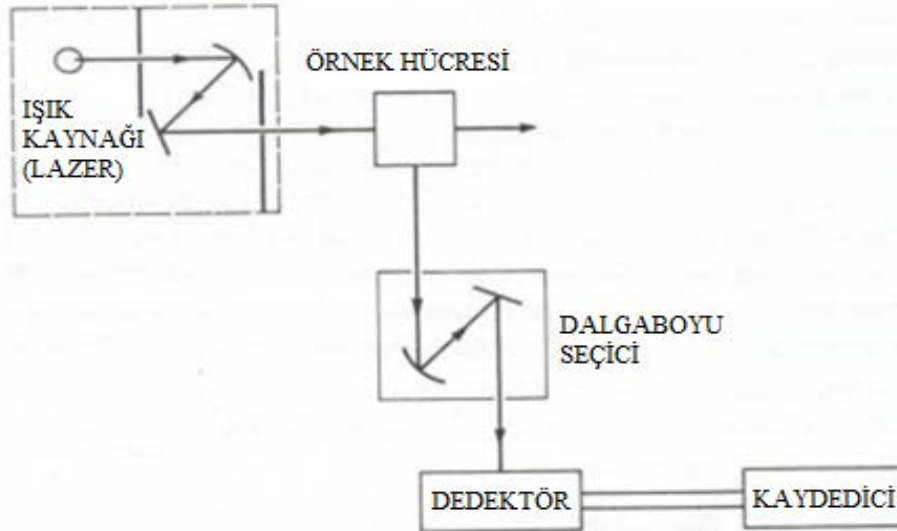
Günümüzde Fourier Transformlu spektrofotometreler (FT-IR) de kullanılmaktadır. Bu FT-IR cihazlarının en büyük özelliği monokromatör kullanmazlar. Bu spektrometrelerde kullanılan özel yöntemle tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek mümkündür. Bilgiler yardımıyla ışık kaynağından gelen tüm frekanslar ile numunenin aynı anda etkileşmesi sağlanarak, tüm frekansları kapsayan verilerin zamanla değişimi izlenir. Bu düzenek, Michelson interferometresi adı verilen düzenek içinde kullanılır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Michelson İnterferometresi

3.1.2. RAMAN SPEKTROMETRESİ

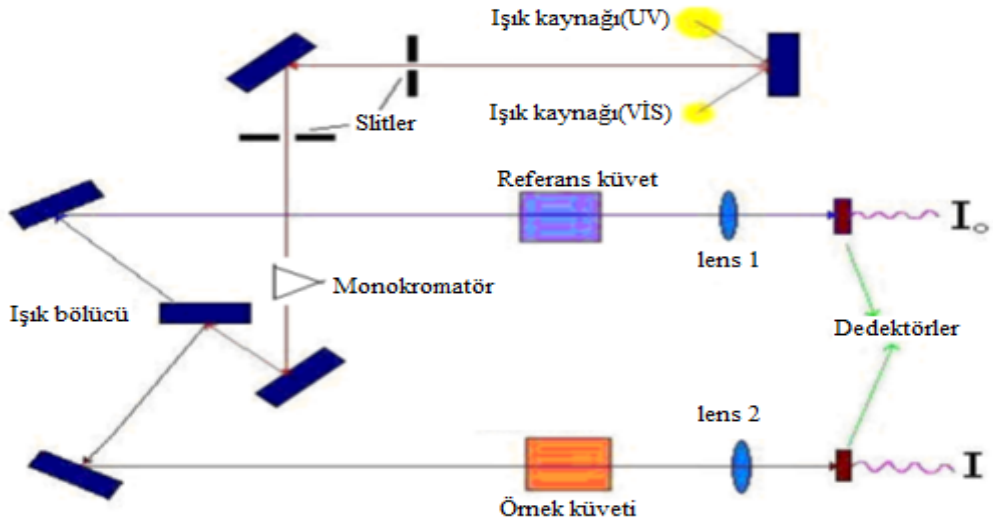
Raman spektrometrelerinde kullanılan malzeme açısından sınırlama bulunmaz. Sulu ortamda rahatlıkla kullanılabilir. Bu spektrometreler UV, görünür ve yakın IR bölgelerinde yaygın şekilde kullanılarak bize optik olarak kolaylık sağlarlar. Işık kaynağı olarak tek dalga boylu lazer ışınlar kullanılmaktadır. Işık kaynağının çok şiddetli olması gerektiğinden, düşük basınçlı ve yüksek akımla çalışan civa ark lambaları kullanılmıştır. Raman spektrometresinde monokromatör olarak optik ağılar ve prizmalar kullanılmıştır. Dedektör olarak, foto çoğaltıcı tüp veya CCD (Yük-eşleşmiş) kullanılmıştır. Spektrometrenin şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Raman Spektrometresinin Şematik Gösterimi

3.1.3. UV SPEKTROMETRESİ

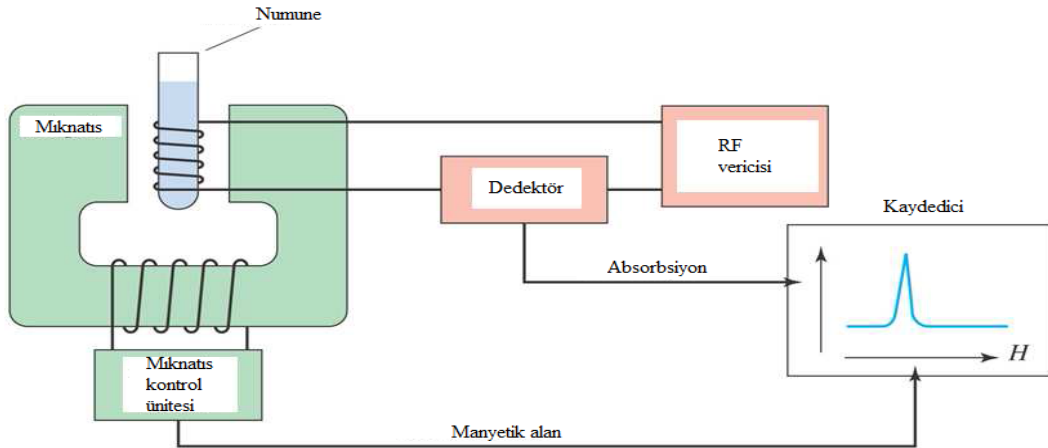
UV spektrometresinin esası, Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorblamasına dayanır. UV spektrometresinin önemli kısımları ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydedici'dir (Şekil 3.5) [44].



Şekil 3.5. UV-Spektrometresinin Şematik Gösterimi

3.1.4. NMR SPEKTROMETRESİ

Manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin (numune), uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu (RF vericisi) ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. Ya manyetik alan değeri sabit tutulur, radyo dalgası fotonunun frekansı değiştirilir ya da fotonun frekansı sabit tutulur, manyetik alanın değeri değiştirilerek rezonans gerçekleştirilir. Absorbsiyon nedeniyle foton şiddetinde oluşan fark çok küçük olduğundan ölçülmesi çok zordur. Üst spin enerji düzeyindeki çekirdek temel düzeye dönerken yaydığı enerjinin ölçülmesiyle daha kolay NMR sinyali elde edilir (Şekil 3.6) [44].

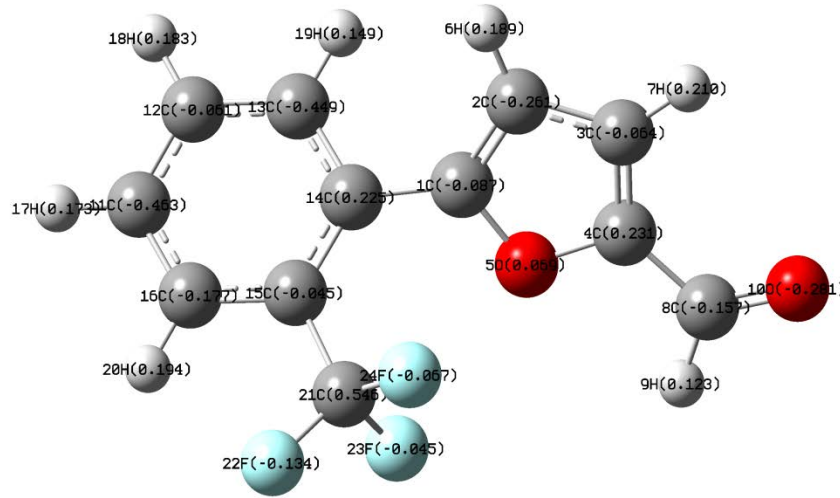


Şekil 3.6. NMR Spektrometresinin Şematik Gösterimi

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. TFMPF MOLEKÜLÜNÜN KONFORMASYON ANALİZİ

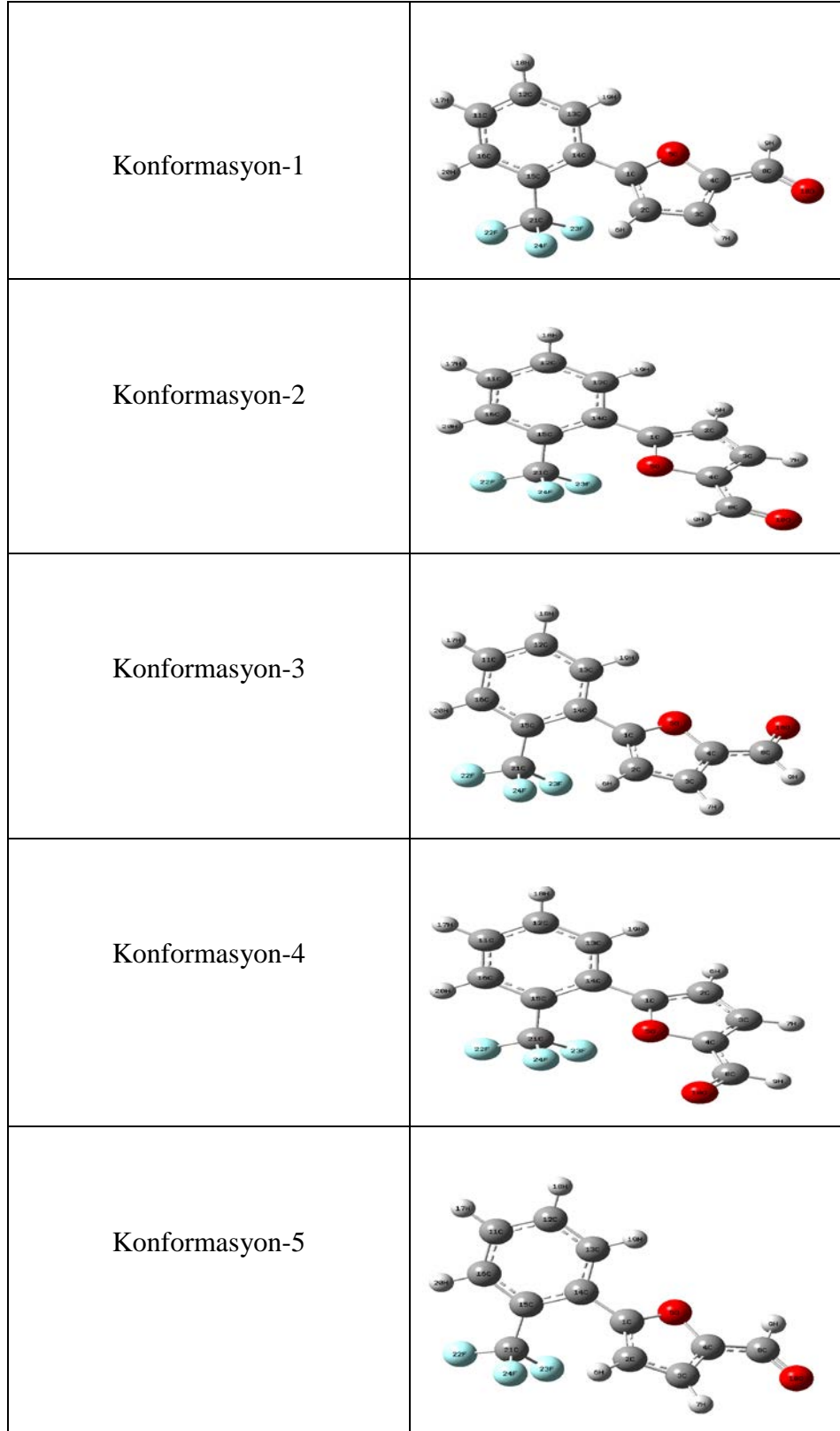
TFMPF molekülünün kapalı formülü $C_{12}H_7F_3O_2$ şeklindedir (Şekil 4.1). Bu molekül literatürde 5-[2-(Trifluoromethyl)phenyl]-2-furancarboxaldehit olarak da adlandırılır.



Şekil 4.1. TFMPF Molekülü

Bu yapı hakkında literatürde çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Kimyasal özellikleri dikkate alındığında molekül ağırlığı 240,18 g/mol, Erime noktası/erime aralığı: 41 - 44 °C (litrede), fiziksel hali beyaz renkli toz halindedir. Bu molekül solunması halinde solunum yolunda tahrişe neden olabilmektedir. Ancak molekül büyüklüğü % 0.1 ya da daha büyük oranda bulunan bu molekülün hiçbir içeriği IARC tarafından muhtemel, olası veya onaylanmış kanserojen olarak tanımlanmadığı için TFMPF molekülü de kanserojen olarak tanımlanmamıştır. Kanserojen olmamasına rağmen maddenin imhası için kimyasal yakma fırınında yakılması önerilmektedir [45].

TFMPF molekülünün olası tüm konformasyonları Spartan'14 programı kullanılarak oluşturulmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. TFMPF Molekülünün Konformasyonları

Elde edilen bu konformasyonlar Gaussian09 paket programında B3LYP/6-311G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Çizelge 4.1’de elde edilen sonuçlarla TFMPF molekülünün bağıl enerjileri, bu konformasyonlar içinde en kararlı yapıyı belirlemek için yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda konformasyon-1 ve konformasyon-5 durumlarının en düşük enerjiye sahip, aynı yapılar olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. TFMPF Molekülünün Konformasyonlarının B3LYP/6-311G(d,p) Baz Setindeki Bağıl Enerjileri

	E(Hartree)	Rel E(kcal/mol)
Konformasyon-1	-911.68835241	0.000
Konformasyon-2	-911.68660556	1.096
Konformasyon-3	-911.68734510	0.632
Konformasyon-4	-911.68364285	2.955
Konformasyon-5	-911.68835241	0.000

4.2. TFMPF MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK PARAMETRELERİ

TFMPF molekülünün geometrik yapı parametreleri molekülün en kararlı yapısı dikkate alınarak bağ uzunluk, bağ açıları ve açı bükülmeleri teorik olarak hesaplandı. Bu hesaplamada B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin teorik değerleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur. TFMPF molekülüne ait bir kristal yapı çalışması literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle TFMPF geometrik yapısına ait teorik değerlere çok benzeyen moleküller dikkate alınarak tartışılmıştır.

3-aminobenzotrifluoride molekülünün benzen halkasına bağlı CF₃ grubunda, B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde, F₁₂-C₁₁-F₁₃, F₁₂-C₁₁-F₁₄, F₁₃-C₁₁-F₁₄ bağ açıları sırasıyla 107.1⁰, 106.4⁰, 106.6⁰ olarak hesaplanmıştır. Bu CF₃ grubuna ait C₁₁-F₁₂,

$C_{11}-F_{13}$, $C_{11}-F_{14}$ bağ uzunlukları B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde, sırasıyla 1.353 \AA^0 , 1.351 \AA^0 , 1.356 \AA^0 olarak hesaplanmıştır [46]. Bu çalışmada TFMPF molekülünün içindeki CF_3 grubunun bağ açıları birbirlerine çok yakın değerler vermiştir. Örneğin $F_{22}-C_{21}-F_{23}$ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p) ve ccpV-QZ baz setlerinde 106.5^0 ; ccpV-DZ ve ccpV-TZ baz setlerinde 106.7^0 ; $F_{22}-C_{21}-F_{24}$ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde 105.9^0 , ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde 106.0^0 ; $F_{23}-C_{21}-F_{24}$ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde $106.7(9)^0$ olarak hesaplanmıştır. Bu CF_3 grubuna ait $C_{21}-F_{22}$ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde 1.350 \AA^0 ; ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.346 \AA^0 , 1.345 \AA^0 ; $C_{21}-F_{23}$ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde 1.350 \AA^0 ; ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde 1.346 \AA^0 ; $C_{21}-F_{24}$ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde 1.362 \AA^0 ; ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.358 \AA^0 , 1.357 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. Çalışma verileri çok tutarlı sonuçlar olup tüm baz setleri birbirleri ile uyum içindedir.

3-aminobenzotrifluoride molekülünün benzen halkasının karbon atomuna bağlı $-CF_3$ grubu ($C-CF_3$) arasında B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde $C_1-C_{11}-F_{12}$, $C_1-C_{11}-F_{13}$ bağ açıları 112.3^0 ; $C_1-C_{11}-F_{14}$ bağ açısı 111.7^0 olarak hesaplanmıştır [46]. Bu çalışmada ise TFMPF molekülünün benzen grubunun karbon atomuna bağlı $-CF_3$ grubu içinde; B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde $C_{15}-C_{21}-F_{22}$ bağ açısı için $112.0(1)^0$; $C_{15}-C_{21}-F_{23}$ bağ açısı için $112.6(7)^0$; $C_{15}-C_{21}-F_{24}$ bağ açısı için $106.6(7)^0$ olarak hesaplanmıştır. Benzen halkasının karbon atomu ile CF_3 grubu yani iki karbon atomu arasındaki (C_1-C_{11}) bağ uzunluğu 1.504 \AA^0 olarak hesaplanmıştır [46]. Bu çalışmada $C_{15}-C_{21}$ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-TZ, ccpV-DZ, ccpV-QZ baz setlerinde $1.511(2) \text{ \AA}^0$ olarak hesaplanmıştır. Tüm baz setlerinde yapılan teorik hesapların yaklaşık aynı değeri aldıkları görülmüştür.

4-(4-Chlorophenyl)-1H-imidazole (4-CIPI) molekülünün fenil halkasının karbon atomları arasındaki $C_2-C_1-C_6$, $C_1-C_2-C_3$, $C_2-C_3-C_4$, $C_3-C_4-C_5$, $C_4-C_5-C_6$, $C_1-C_6-C_5$ bağ açıları B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde sırasıyla 119.3^0 ,

121.1⁰, 118.1⁰, 121.2⁰, 119.1⁰, 120.8⁰ olarak hesaplanmıştır. Fenil halkasındaki karbonlar arasındaki C₁-C₂ ve C₅-C₆ bağ uzunlukları 1.391 Å⁰; C₁-C₆ ve C₄-C₅ bağ uzunlukları 1.390 Å⁰; C₂-C₃, C₃-C₄ bağ uzunlukları da B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde sırasıyla 1.401 Å⁰, 1.402 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Başka bir çalışmada 4-methyl-2-phenylimidazole (4M2PI) molekülünün fenil halkasındaki karbon atomları arasındaki C₂-C₁-C₆, C₁-C₂-C₃, C₂-C₃-C₄, C₃-C₄-C₅, C₄-C₅-C₆, C₁-C₆-C₅ bağ açıları B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde sırasıyla 120.2⁰, 120.7⁰, 118.5⁰, 120.5⁰, 120.4⁰, 119.4⁰ olarak hesaplanmıştır. Fenil halkasındaki C₁-C₂, C₁-C₆, C₂-C₃, C₃-C₄, C₄-C₅, C₅-C₆ bağ uzunlukları B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde sırasıyla 1.392 Å⁰, 1.393 Å⁰, 1.402 Å⁰, 1.403 Å⁰, 1.389 Å⁰, 1.395 Å⁰ olarak hesaplanmıştır [46-48]. Bu çalışmada ise TFMPF molekülünün fenil halkasındaki karbon atomları arasındaki C₁₂-C₁₁-C₁₆ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-QZ, ccpV-DZ, ccpV-TZ baz setlerinde sırasıyla 119.2(4)⁰; C₁₁-C₁₂-C₁₃ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin tümünde 119.9⁰-121.8⁰; C₁₂-C₁₃-C₁₄ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-QZ baz setlerinde 121.7(8)⁰; C₁₃-C₁₄-C₁₅ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-QZ baz setlerinde 117.7⁰; C₁₄-C₁₅-C₁₆ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde 120.0⁰, ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin tümünde ise 119.9⁰; C₁₁-C₁₆-C₁₅ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde sırasıyla 121.0⁰, 121.3⁰, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde ise 121.2⁰ olarak hesaplanmıştır. TFMPF molekülünün fenil halkasındaki C₁₁-C₁₂, C₁₁-C₁₆, C₁₂-C₁₃, C₁₃-C₁₄, C₁₄-C₁₅, C₁₅-C₁₆ bağ uzunlukları B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.391 Å⁰, 1.395 Å⁰, 1.387 Å⁰ ve 1.387 Å⁰; 1.391 Å⁰, 1.395 Å⁰, 1.387 Å⁰ ve 1.387 Å⁰; 1.389 Å⁰, 1.393 Å⁰, 1.385 Å⁰ ve 1.384 Å⁰; 1.405 Å⁰, 1.411 Å⁰, 1.403 Å⁰ ve 1.402 Å⁰; 1.415 Å⁰, 1.420 Å⁰, 1.412 Å⁰ ve 1.411 Å⁰; 1.396 Å⁰, 1.400 Å⁰, 1.392 Å⁰ ve 1.392 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Diğer çalışmalarla kıyaslandığında hesaplanan değerler arasında güzel bir uyum ve tutarlılık olduğu açık bir şekilde görülmüştür.

Fenil halkasına bağlı hidrojenlerin (halka-H) ilişkisi: 4-amino-3(4-chlorophenyl) butanoic acid (4A3(4C)BA) molekülünün C-C-H bağ açıları; C₇-C₈-H₂₁ bağ açısı 119.4⁰; C₇-C₁₂-H₂₄ bağ açısı 120⁰; C₉-C₈-H₂₁ bağ açısı 119⁰; C₈-C₉-H₂₂ bağ açısı 120.8⁰; C₁₀-C₉-H₂₂ bağ açısı 120.2⁰; C₁₀-C₁₁-H₂₃ bağ açısı 120.1⁰; C₁₂-C₁₁-H₂₃ bağ açısı 120.8⁰ olarak B3LYP/6-31G(d,p) baz setinde

hesaplanmıştır. Fenil halkasındaki hidrojenlerin C₈-H₂₁, C₁₂-H₂₄ bağ uzunlukları sırasıyla 1.087 Å⁰, 1.086 Å⁰; C₉-H₂₂, C₁₁-H₂₃ bağ uzunlukları ise 1.084 Å⁰ olarak B3LYP/6-31G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır [49]. Bu çalışmada TFMPF molekülünün fenil halkasındaki C₁₁-C₁₂-H₁₇ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin hepsinde 120.7⁰; C₁₁-C₁₆-H₂₀ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde sırasıyla 119.7⁰, 119.8⁰; ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde ise 119.6⁰; C₁₃-C₁₂-H₁₈ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin tümünde 119.6⁰, ccpV-DZ baz setinde ise 119.5⁰; C₁₂-C₁₃-H₁₉ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde 119.7⁰, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde 119.6⁰; C₁₄-C₁₃-H₁₉ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin tümünde 118.5⁰, ccpV-DZ baz setinde ise 118.4⁰; C₁₆-C₁₁-H₁₇ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 119.8⁰, ccpV-DZ baz setinde 119.9⁰; C₁₁-C₁₂-H₁₈ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde 119.7⁰, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde 120.4⁰; C₁₅-C₁₆-H₂₀ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-QZ baz setlerinde 119.1⁰; ccpV-DZ, ccpV-TZ baz setlerinde sırasıyla, 118.6⁰, 119.0⁰ olarak hesaplanmıştır. Aynı molekülün C₁₁-H₁₇ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.083 Å⁰, 1.091 Å⁰, 1.081 Å⁰ ve 1.080 Å⁰; C₁₂-H₁₈ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.084 Å⁰, 1.092 Å⁰, 1.082 Å⁰ ve 1.081 Å⁰; C₁₃-H₁₉ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ baz setlerinde sırasıyla 1.082 Å⁰, 1.089 Å⁰; ccpV-TZ, cpV-QZ baz setlerinde 1.079 Å⁰; C₁₆-H₂₀ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.081 Å⁰, 1.089 Å⁰, 1.079 Å⁰ ve 1.078 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalar kendi içinde tutarlılık göstermektedir.

COH grubuna ait geometrik yapı değerleri olan bağ açısı ve uzunluk değerleri için 3,4-dimethylbenzaldehyde (3,4-DMB) molekülü incelendi. H₁₁-C₁₀=O₁₂ bağ açısı 120.6⁰; C₁₀-H₁₁ bağ uzunluğu 1.113 Å⁰ ve C₁₀=O₁₂ bağ uzunluğu da 1.210 Å⁰ olarak B3LYP/6-311G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır [50]. Bu çalışmada ise COH grubunda H₉-C₈=O₁₀ bağ açısı B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinin tümünde 121.8⁰; ccpV-DZ 122.4⁰ olarak hesaplanmıştır. C₈-H₉ bağ uzunluğu ise B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde

sırasıyla 1.108 Å⁰, 1.119 Å⁰, 1.107 Å⁰ ve 1.106 Å⁰ ; C₈=O₁₀ bağ uzunluğu B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1.214 Å⁰, 1.217 Å⁰, 1.212 Å⁰ ve 1.211 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Bağ uzunluk ve bağ açıları değerleri diğer çalışmalara bakıldığında çok yakın değerlerde görünmüştür ve iyi bir uyum yakalandığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.2. TFMPF Molekülünün Taban Seviyesindeki Geometrik Parametreleri

Parametreler	Teoriksel (B3LYP)			
	6-311++G(d,p)	ccpV-DZ	ccpV-TZ	ccpV-QZ
Bağ Uzunlukları (Å⁰)				
C ₁ -C ₂	1.377	1.384	1.374	1.374
C ₁ -O ₅	1.363	1.367	1.362	1.360
C ₁ -C ₁₄	1.467	1.469	1.464	1.465
C ₂ -C ₃	1.415	1.417	1.411	1.411
C ₂ -H ₆	1.076	1.083	1.073	1.073
C ₃ -C ₄	1.371	1.376	1.367	1.367
C ₃ -H ₇	1.078	1.087	1.076	1.075
C ₄ -O ₅	1.371	1.369	1.368	1.367
C ₄ -C ₈	1.454	1.457	1.452	1.452
C ₈ -H ₉	1.108	1.119	1.107	1.106
C ₈ -O ₁₀	1.214	1.217	1.212	1.211
C ₁₁ -C ₁₂	1.391	1.395	1.387	1.387
C ₁₁ -C ₁₆	1.391	1.395	1.387	1.387
C ₁₁ -H ₁₇	1.083	1.091	1.081	1.080
C ₁₂ -C ₁₃	1.389	1.393	1.385	1.384
C ₁₂ -H ₁₈	1.084	1.092	1.082	1.081
C ₁₃ -C ₁₄	1.405	1.411	1.403	1.402
C ₁₃ -H ₁₉	1.082	1.089	1.079	1.079
C ₁₄ -C ₁₅	1.415	1.420	1.412	1.411
C ₁₅ -C ₁₆	1.396	1.400	1.392	1.392
C ₁₅ -C ₂₁	1.511	1.512	1.511	1.512
C ₁₆ -H ₂₀	1.081	1.089	1.079	1.078
C ₂₁ -F ₂₂	1.350	1.350	1.346	1.345
C ₂₁ -F ₂₃	1.350	1.350	1.346	1.346
C ₂₁ -F ₂₄	1.362	1.362	1.358	1.357
Bağ Açıları (°)				
C ₂ -C ₁ -O ₅	109.2	109.1	109.1	109.1
C ₂ -C ₁ -C ₁₄	135.2	135.6	135.4	135.2
O ₅ -C ₁ -C ₁₄	115.3	115.0	115.3	115.4
C ₁ -C ₂ -C ₃	106.8	106.8	106.9	106.9
C ₁ -C ₂ -H ₆	126.2	126.2	126.2	126.2
C ₃ -C ₂ -H ₆	126.8	126.8	126.7	126.7
C ₂ -C ₃ -C ₄	106.6	106.5	106.6	106.6
C ₂ -C ₃ -H ₇	127.9	128.0	127.8	127.8
C ₄ -C ₃ -H ₇	125.4	125.3	125.4	125.4
C ₃ -C ₄ -O ₅	109.4	109.6	109.4	109.4
C ₃ -C ₄ -C ₈	133.5	132.5	133.3	133.4
O ₅ -C ₄ -C ₈	116.9	117.8	117.1	117.0
C ₁ -O ₅ -C ₄	107.7	107.8	107.7	107.8
C ₄ -C ₈ -H ₉	114.4	114.1	114.3	114.3
C ₄ -C ₈ -O ₁₀	123.8	123.4	123.8	123.9
H ₉ -C ₈ -O ₁₀	121.7	122.3	121.8	121.7
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆	119.4	119.2	119.3	119.4
C ₁₂ -C ₁₁ -H ₁₇	120.7	120.7	120.7	120.7

C ₁₆ -C ₁₁ -H ₁₇	119.8	119.9	119.8	119.8
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	119.9	119.9	119.9	119.9
C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₈	120.4	120.4	120.4	120.4
C ₁₃ -C ₁₂ -H ₁₈	119.6	119.5	119.6	119.6
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	121.7	121.8	121.8	121.7
C ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₉	119.7	119.7	119.6	119.6
C ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₉	118.5	118.4	118.5	118.5
C ₁ -C ₁₄ -C ₁₃	117.0	117.0	116.9	116.9
C ₁ -C ₁₄ -C ₁₅	125.2	125.3	125.4	125.3
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	117.7	117.5	117.6	117.7
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	120.0	119.9	119.9	119.9
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	122.6	122.9	122.8	122.7
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₂₁	117.3	117.0	117.2	117.3
C ₁₁ -C ₁₆ -C ₁₅	121.0	121.3	121.2	121.2
C ₁₁ -C ₁₆ -H ₂₀	119.7	119.8	119.6	119.6
C ₁₅ -C ₁₆ -H ₂₀	119.1	118.8	119.0	119.1
C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₂	112.1	112.1	112.0	112.0
C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₃	112.7	112.6	112.6	112.6
C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₄	112.1	111.9	111.9	112.0
F ₂₂ -C ₂₁ -F ₂₃	106.5	106.7	106.6	106.5
F ₂₂ -C ₂₁ -F ₂₄	105.9	106.0	106.0	106.0
F ₂₃ -C ₂₁ -F ₂₄	106.7	106.7	106.9	106.9
Dihedral Açılar (°)				
O ₅ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-0.347	-0.293	-0.229	-0.254
O ₅ -C ₁ -C ₂ -H ₆	178.7	178.8	178.9	178.7
C ₁₄ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-175.6	-176.1	-175.7	-175.6
C ₁₄ -C ₁ -C ₂ -H ₆	3.444	2.906	3.428	3.340
C ₂ -C ₁ -O ₅ -C ₄	0.444	0.338	0.332	0.376
C ₁₄ -C ₁ -O ₅ -C ₄	176.7	177.1	176.8	176.8
C ₂ -C ₁ -C ₁₄ -C ₁₃	143.8	154.2	147.4	145.1
C ₂ -C ₁ -C ₁₄ -C ₁₅	35.99	-25.84	-32.36	-34.63
O ₅ -C ₁ -C ₁₄ -C ₁₃	-31.16	-21.48	-27.80	-30.04
O ₅ -C ₁ -C ₁₄ -C ₁₅	148.9	158.4	152.3	150.1
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0.117	0.136	0.037	0.035
C ₁ -C ₂ -C ₃ -H ₇	179.8	179.9	179.8	179.8
H ₆ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-178.9	-178.9	-179.0	-178.9
H ₆ -C ₂ -C ₃ -H ₇	0.790	0.806	0.713	0.824
C ₂ -C ₃ -C ₄ -O ₅	0.154	0.069	0.166	0.196
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₈	-179.4	-179.5	-179.4	-179.4
H ₇ -C ₃ -C ₄ -O ₅	-179.5	-179.7	-179.6	-179.6
H ₇ -C ₃ -C ₄ -C ₈	0.846	0.637	0.761	0.770
C ₃ -C ₄ -O ₅ -C ₁	-0.370	-0.251	-0.309	-0.355
C ₈ -C ₄ -O ₅ -C ₁	179.2	179.4	179.3	179.3
C ₃ -C ₄ -C ₈ -H ₉	179.3	179.6	179.4	179.5
C ₃ -C ₄ -C ₈ -O ₁₀	-0.632	-0.434	-0.617	-0.502
O ₅ -C ₄ -C ₈ -H ₉	-0.176	-0.033	-0.099	-0.091
O ₅ -C ₄ -C ₈ -O ₁₀	179.8	179.9	179.8	179.8
C ₁₆ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	-0.896	-0.669	-0.786	-0.852
C ₁₆ -C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₈	179.4	179.6	179.5	179.5
H ₁₇ -C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₃	179.6	179.8	179.7	179.6
H ₁₇ -C ₁₁ -C ₁₂ -H ₁₈	0.074	0.092	0.098	0.102
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆ -C ₁₅	0.423	0.452	0.376	0.435
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆ -H ₂₀	-178.4	-178.7	-178.6	-178.5
H ₁₇ -C ₁₁ -C ₁₆ -C ₁₅	179.8	179.9	179.8	179.8

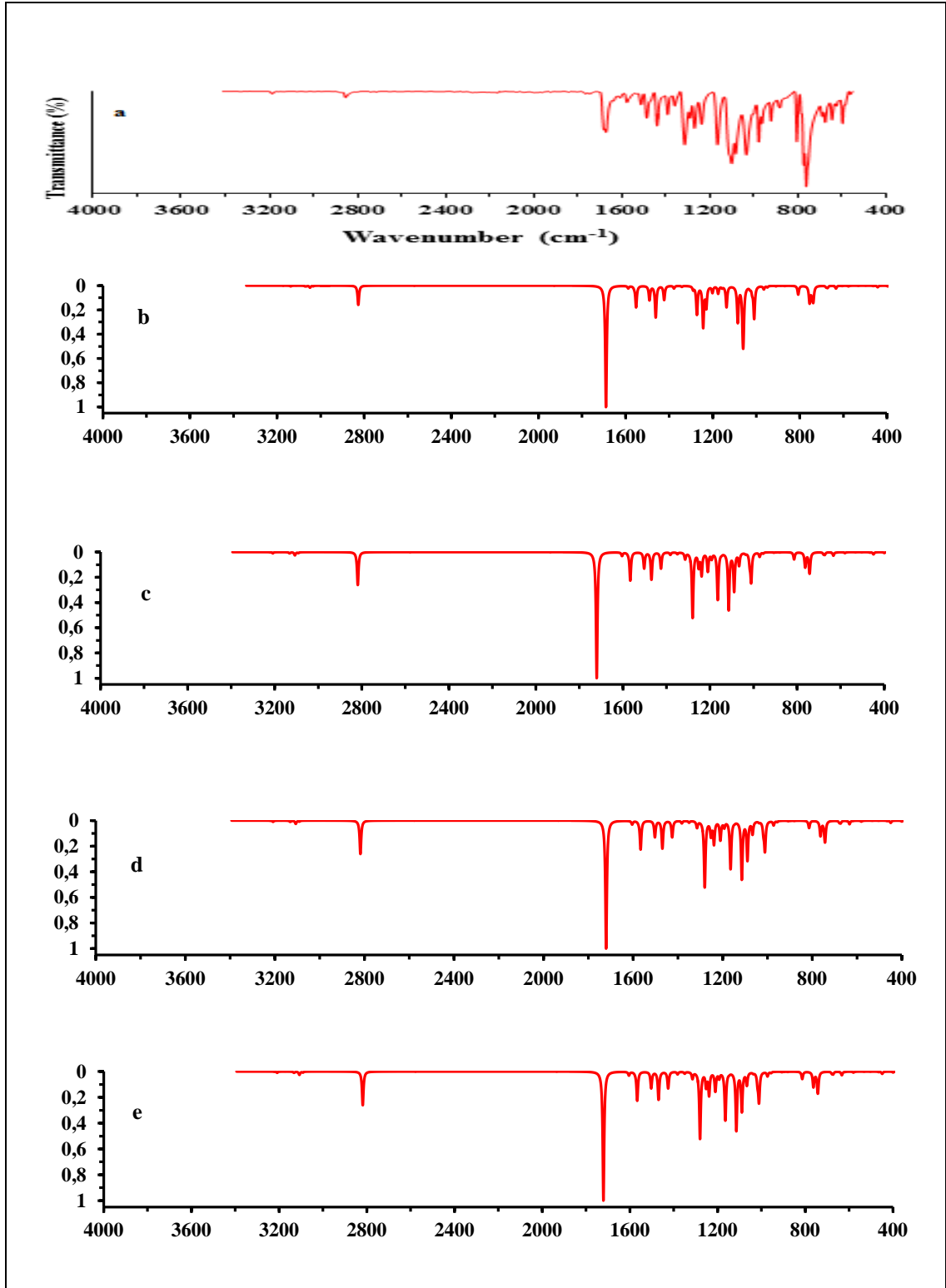
H ₁₇ -C ₁₁ -C ₁₆ -H ₂₀	1.004	0.805	0.888	0.922
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	0.012	-0.029	0.056	0.052
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₉	-179.1	-179.4	-179.2	-179.1
H ₁₈ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	179.6	179.6	179.6	179.6
H ₁₈ -C ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₉	0.414	0.232	0.386	0.410
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁	-178.5	-179.1	-178.7	-178.6
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	1.310	0.921	1.058	1.136
H ₁₉ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁	0.645	0.311	0.514	0.565
H ₁₉ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	-179.4	-179.6	-179.6	-179.6
C ₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	178.1	178.9	178.3	178.2
C ₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	-3.059	-2.202	-2.640	-2.935
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	-1.763	-1.124	-1.450	-1.534
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁	177.0	177.7	177.5	177.2
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₁	0.933	0.463	0.765	0.782
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆ -H ₂₀	179.7	179.6	179.7	179.7
C ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₁	-177.9	-178.4	-178.2	-178.0
C ₂₁ -C ₁₅ -C ₁₆ -H ₂₀	0.894	0.738	0.723	0.895
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₂	-168.1	-170.0	-168.2	-167.7
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₃	-47.89	-49.53	-47.97	-47.57
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₄	72.67	70.84	72.69	73.10
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₂	10.68	8.849	10.78	11.07
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₃	130.9	129.3	131.0	131.2
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₂₁ -F ₂₄	-108.4	-110.2	-108.2	-108.0

4.3. TFMPF MOLEKÜLÜNÜN FREKANSLARININ İŞARETLENMESİ

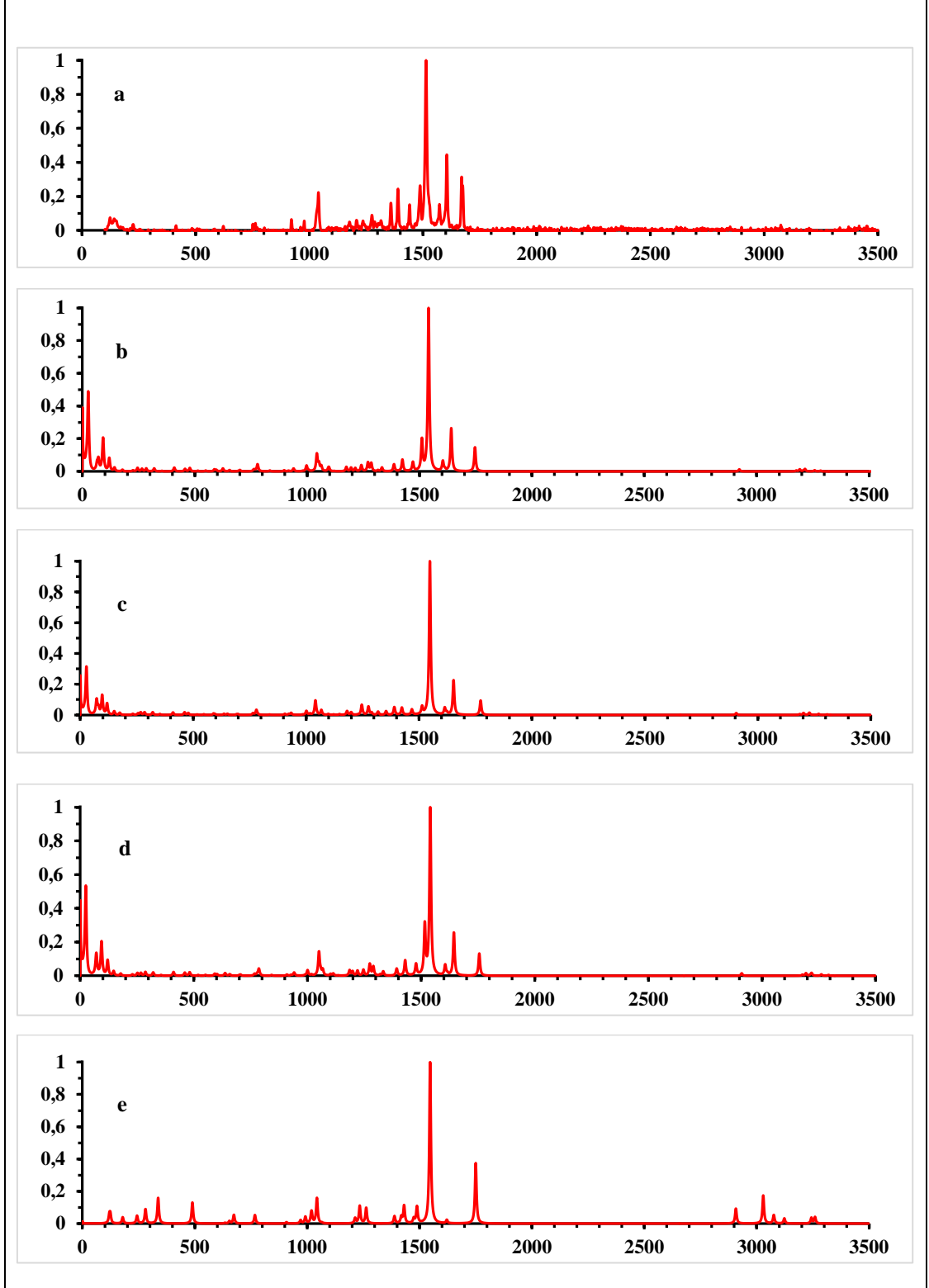
TFMPF molekülü 24 atomlu ($N=24$) ve $3N-6 = 3.(24)-6 = 66$ titreşim kipine sahiptir. Molekül şekli ve simetri elemanları dikkate alındığında C_1 simetri grubuna sahiptir. Bu gruba ait molekülerin tüm titreşim kipleri hem IR hem de Raman aktif bulunmaktadır. DFT metodu kullanılarak B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde tüm frekanslar hesaplandı ve ölçeklendirildi. Teorik hesaplamalar kullanılan temel set dikkate alınarak ölçeklenmiştir. Bu molekülün titreşim frekanslarının belirlenmesi için Paralel Quantum Solution (PQS-SQM) paket programı ile GaussView/5.0 programının animasyon seçeneği kullanılmıştır.

TFMPF molekülünün sırasıyla deneysel FT-IR^a ve B3LYP/6-311++G(d,p)^b, ccpV-DZ^c, ccpV-TZ^d ve ccpV-QZ^e baz setlerindeki teoriksel FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de ve TFMPF molekülünün sırasıyla deneysel FT-Raman^a ve B3LYP/6-311++G(d,p)^b, ccpV-DZ^c, ccpV-TZ^d ve ccpV-QZ^e baz setlerindeki teoriksel FT-

Raman spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. IR ve Raman şiddetleri, ölçülen dalga sayıları ve TED sonuçları ile birlikte Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. TFMPF Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-IR^a ve B3LYP/6-311++G(d,p)^b, ccpV-DZ^c, ccpV-TZ^d, ccpV-QZ^e baz setlerindeki Teoriksel FT-IR Spektrumları



Şekil 4.4. TFMPF Molekülünün Sırasıyla Deneysel FT-Raman^a ve B3LYP/6-311++G(d,p)^b, ccpV-DZ^c, ccpV-TZ^d, ccpV-QZ^e baz setlerindeki Teoriksel FT-Raman Spektrumları

Benzen Halka Titreşimleri

C-H Titreşimleri: Aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimleri IR bölgesinde 3080-3010 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir [51]. Güllüoğlu ve arkadaşları C-H gerilmelerinin FT-IR ve FT-Raman verilerini sırasıyla 3052-2992 cm⁻¹ ve 3061-2922 cm⁻¹ olarak gözlemiştir [52]. Benzer çalışmalarda bu florofenil halkasının C-H gerilme titreşimleri FT-IR'de 3056-3004 cm⁻¹; FT-Raman'da 3070-3005 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. 4M2PI molekülünün C-H gerilme titreşimleri FT-IR spektrumunda 3009 cm⁻¹ ve FT-Raman spektrumunda 3068 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir [53, 54].

Bu çalışmada TFMPF molekülünün C-H gerilme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p) baz setinde 3071, 3065, 3049 ve 3034 cm⁻¹; ccpV-DZ baz setinde 3132, 3130, 3107 ve 3091 cm⁻¹; ccpV-TZ baz setinde 3106, 3101, 3083 ve 3067 cm⁻¹; ccpV-QZ baz setinde 3116, 3110, 3093 ve 3078 cm⁻¹ teorik olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak C-H gerilme titreşimleri FT-IR de 3187 ve 2854 cm⁻¹ frekansında zayıf iki pik şeklinde gözlenmiştir. Ancak FT-Raman da herhangi bir pik gözlenmemiştir.

C-C gerilme titreşimleri: Aromatik C=C gerilme titreşimleri FT-IR'de 1625-1430 cm⁻¹ bölgesinde oluşur [51]. Florofenil halkasında C-C gerilme bantları FT-IR'de 1608-1563 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir [53]. Genel olarak, bantlar Shimanouchi ve arkadaşları [54] tarafından verilen dalga sayısı aralıklarından 1625-1575, 1540-1470, 1465-1430 ve 1380-1280 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenir. BHMBC molekülünün çalışmasında C=C gerilme titreşimleri FT-Raman'da 1592 cm⁻¹; FT-IR'de 1577 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir [55, 60].

Bu çalışmada ise C-C gerilme titreşiminin B3LYP metodunda dört farklı baz setinde elde edilen teoriksel hesaplama sonuçları şöyledir: 1588-1423 cm⁻¹ (6-311++G(d,p)); 1604-1425 cm⁻¹ (ccpV-DZ); 1588-1427 cm⁻¹ (ccpV-TZ); 1592-1432 cm⁻¹ (ccpV-QZ)'dir. Deneysel olarak incelediğimizde C-C gerilme titreşimleri FT-IR

olarak 1607-1358 cm^{-1} ; FT-Raman olarak 1604-1359 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. Bu çalışmadaki teorik ve deneysel değerler güzel bir uyum içerisindedir ve diğer çalışmanın değerlerine çok yakın değerler vermiştir.

C-C-H düzlem içi titreşimleri: 6,8-dibromoflovon bileşiğinde C-C-H düzlem içi bükülme titreşiminde deneysel FT-IR spektrum değeri 1300, 1264 cm^{-1} ; FT-Raman spektrum değeri 1308, 1262 cm^{-1} olarak gözlenmiştir [54].

Bu çalışmada TFMPF molekülünün FT-IR spektrumu 1358, 1289 cm^{-1} ; FT-Raman spektrumu 1359, 1275 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Bu moleküllerin C-C-H düzlem içi açılı bükülme titreşimleri yaklaşık olarak aynı aralıklara denk gelmektedir.

Triflorometan Grup Titreşimleri

CF₃ Grup Titreşimleri: CF₃ grubunun simetrik ve anti-simetrik gerilme titreşimleri benzer yapılardan farklılıklar göstermektedir. Örneğin NH₂, CH₃, CH₂, CF₂ ve CCl₂ molekülleri için simetrik gerilme asimetric gerilmeden daha düşük değerlere sahipken CF₃ grubunun simetrik ve anti-simetrik gerilme titreşimleri yapılan çalışmalarda simetrik gerilme titreşimler yaklaşık 1325 cm^{-1} civarında anti-simetrik gerilme titreşimleri 1200–1100 cm^{-1} bölgesinde daha yüksek olarak gözlenmiştir. Ancak bazı çalışmalarda molekülün şekli yapına bağlı olarak simetrik gerilme modu (~785–725 cm^{-1}), anti-simetrik gerilme modundan (1200–1100 cm^{-1}) daha düşük değerlerde gözlenmiştir. 2-amino-5-kloro ve 2-amino-5-bromo-benzotriflorür molekülünde güçlü FT-Raman bandı şeklinde $\nu_s(\text{CF}_3)$ simetrik gerilme titreşimleri 800-700 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir. Asimetrik gerilme titreşimi güçlü FT-IR bantları şeklinde $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ 1200-1100 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir [1, 7, 10-12,61].

Bu çalışmada TFMPF molekülünün CF₃ grup titreşimleri ise B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1137-1059 cm^{-1} ; 1147-1066 cm^{-1} ; 1145-1067 cm^{-1} ; 1143-1067 cm^{-1} bölgesinde hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada ise IR spektrumu 1100 cm^{-1} de pik vermiştir. Raman spektrumunda herhangi bir pik gözlenmemiştir. Çalışmalardaki değerlere bakılırsa

asimetrik gerilme mod değerleri birbirine çok yakın görölmüştür. Bu çalışma sonuçlarından anlaşılıyor ki bu çalışmadaki CF₃ grup titreşimi asimetrik gerilme modlarında gözlenmiştir.

C – CF₃ Grup Titreşimleri: Benzen halkası içindeki karbon atomu ile –CF₃ grubunun gerilme titreşim frekansları 1360-1300 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenmektedir [62-66]. Literatürde deneysel olarak 3-aminobenzotrifluoride (3ABTF) molekülü için C–CF₃ gerilme titreşimi kuvvetli FT-IR bandı şeklinde 1341 cm⁻¹ ile orta şiddette Raman bandı şeklinde 1340 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenmiştir. Teorik hesaplamalar, ölçeklendirilme faktörü kullanmadan yapılan hesaplamalarda DFT/6-311G(d,p) baz setinde 1273 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. HF/6-311G(d,p) ile yapılan hesaplamada bu değer aynı modda 1363 cm⁻¹ şeklinde hesaplanmıştır [67].

Bu çalışmada benzen halkası içindeki karbon atomu ile –CF₃ grubunun titreşim frekansları teoriksel olarak hesaplanan B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla şu aralıklarda gözlenmiştir: 1342-1290 cm⁻¹, 1350-1314 cm⁻¹, 1345-1288 cm⁻¹ ve 1350-1290 cm⁻¹. Deneysel olarak hesaplanan FT-IR olarak 1358-1289 cm⁻¹ aralığında ve FT-Raman olarak zayıf bir pik olarak 1359 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmiştir. Çalışmalara bakılırsa en yakın değerler deneysel olarak hesaplanan FT-Raman bölgesinde zayıf pikler şeklinde görölmüştür. En şiddetli pik ise teoriksel olarak hesaplanan ccpV-DZ baz setinde görölmüştür.

Furfural Halkası Titreşimleri

Karbonil Titreşimleri: Karbon ve oksijen arasında oluşan ikili bağ p-orbitalleri arasında oluşan π bağı ($p\pi - p\pi$) şeklinde oluşmaktadır. Bunun nedeni karbon ve oksijenin atomları üzerindeki elektronlarının farklı elektronegatifliğe sahip olması, iki atom arasında eşit dağılamamasıdır [54]. Bu karbonil grup titreşimleri genellikle 1780-1680 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir. 2,5-bis(4-hidroksi-3-metoksibenziliden) siklopentanon molekülünde C=O gerilme titreşiminin FT-IR spektrumu 1669 cm⁻¹ (zayıf pik), TED'in % 61'lik katkısının olduğu B3LYP metodunun 1691 cm⁻¹ değeri ile paralellik göstermektedir [68].

Bu çalışmada TFMPF molekülünün C=O gerilme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1690 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1696 cm⁻¹, 1698 cm⁻¹ bölgelerinde güçlü pik vermiştir. FT-IR ve FT-Raman sırasıyla 1671 cm⁻¹ ve 1674 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda en iyi pikin teoriksel olarak hesaplanan ccpV-DZ baz setinde görülmesi beklenir.

C=C, C-H Titreşimleri: Furfural molekülünün ait C-H titreşimleri ise FT-IR'de 2854-2817 cm⁻¹ ve FT-Raman'da ise 2858-2813 cm⁻¹ aralıklarında gözlenmiştir. Halka içindeki C=C titreşimleri FT-IR ve FT-Raman'da sırasıyla 1466 ve 1469 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir [69].

Bu çalışmada TFMPF molekülünün C=C gerilme titreşimleri B3LYP metodunun 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 1462 cm⁻¹, 1469 cm⁻¹, 1464 cm⁻¹, 1468 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. FT-IR'de pik vermemiş ancak FT-Raman'da 1441 cm⁻¹ bölgesinde pik gözlenmiştir. Molekülün C-H gerilme titreşimleri ise yine B3LYP metodunun 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setlerinde sırasıyla 2827 cm⁻¹, 2818 cm⁻¹, 2810 cm⁻¹, 2822 cm⁻¹ olarak gözlenmiştir. FT-IR'de 2854 cm⁻¹ bölgesinde pik gözlenmiş fakat, FT-Raman'da pik gözlenmemiştir. Çalışmalara bakılınca C=C titreşimi için en duyarlı sonucun teoriksel olarak hesaplanan ccpV-DZ baz setinde, C-H titreşimi için en duyarlı sonucun deneysel olarak hesaplanan FT-IR'de bulunduğunu söyleyebiliriz. Diğer baz setleri de yaklaşık değerlerde bulunmuştur.

Çizelge 4.3. TFMPF Molekülünün Titreşim Frekansları

Teoriksel (B3LYP)							Deneysel		TED ^d (%)
6-311++G(d,p)			ccpV-DZ	ccpV-TZ	ccpV-QZ	IR	Raman		
Normal Modlar	Frek ^a	I _{IR} ^b	I _{Raman} ^c	Frek ^a	Frek ^a	Frek ^a			
v ₁	26	0.282	0.297	28	25	28	-	-	τ _{CCCC} (37) + τ _{CCCO} (28) + τ _{CCCF} (11)
v ₂	64	0.004	0.061	71	69	67	-	-	τ _{CCCC} (25) + τ _{CCCF} (46)
v ₃	70	0.016	0.115	80	70	71	-	-	τ _{CCCC} (29) + τ _{CCCF} (35)
v ₄	90	0.160	0.457	95	92	91	-	-	τ _{CCCC} (37) + τ _{CCCO} (12) + τ _{CCCH} (14)
v ₅	117	0.300	0.238	116	117	118	-	124vw	τ _{CCCC} (37) + τ _{CCCO} (10) + τ _{CCCH} (16) + τ _{CCCF} (12)

V ₆	139	0.781	0.080	147	143	142	-	-	$\tau_{CCCC}(28) + \tau_{CCCH}(16)$
V ₇	173	1.032	0.044	171	173	175	-	-	$\tau_{CCCC}(27) + \tau_{CCCH}(18)$
V ₈	219	1.293	0.034	227	223	222	-	-	$\tau_{CCCC}(21) + \tau_{CCCH}(19)$
V ₉	238	2.623	0.139	249	244	242	-	-	$\tau_{OCCC}(20) + \tau_{CCCC}(18) + \tau_{CCCH}(25)$
V ₁₀	257	0.270	0.111	261	259	259	-	-	$\delta_{CCC}(16) + \tau_{CCCC}(19) + \tau_{CCCH}(13)$
V ₁₁	276	0.482	0.140	277	278	279	-	-	$\tau_{CCCC}(30) + \tau_{CCCH}(21)$
V ₁₂	310	0.262	0.166	312	311	311	-	-	$\delta_{CCC}(11) + \tau_{CCCC}(27) + \tau_{CCCH}(16)$
V ₁₃	343	0.115	0.029	343	344	346	-	-	$\tau_{CCCC}(42) + \tau_{CCCH}(26)$
V ₁₄	396	0.579	0.284	399	397	398	-	-	$V_{CC}(12) + \delta_{CCC}(15) + \tau_{CCCC}(16)$
V ₁₅	443	1.277	0.212	449	445	446	-	-	$\delta_{CCC}(12) + \tau_{CCCC}(23) + \tau_{CCCH}(15)$
V ₁₆	463	0.285	0.311	465	466	468	-	-	$\tau_{CCCC}(31) + \tau_{CCCH}(23) + \tau_{CCCF}(13)$
V ₁₇	498	0.103	0.062	503	502	503	-	-	$\tau_{CCCC}(34) + \tau_{CCCH}(22)$
V ₁₈	531	0.160	0.085	532	533	535	-	-	$\tau_{CCCC}(25) + \tau_{CCCH}(16)$
V ₁₉	569	0.052	0.222	574	572	573	-	-	$\delta_{CCC}(15) + \tau_{CCCC}(21) + \tau_{CCCH}(14)$
V ₂₀	577	0.559	0.166	580	582	584	596w	-	$\tau_{CCCC}(35) + \tau_{CCCH}(26) + \tau_{CCCF}(13)$
V ₂₁	606	0.233	0.388	618	616	617	-	-	$\tau_{CCCO}(20) + \tau_{CCCC}(15) + \tau_{CCOC}(16) + \tau_{CCCH}(24)$
V ₂₂	634	2.325	0.176	633	636	638	644w	-	$\delta_{CCC}(30) + \delta_{CCH}(21)$
V ₂₃	673	1.557	0.047	673	677	680	675w	-	$\tau_{CCCO}(11) + \tau_{CCCC}(28) + \tau_{CCCH}(17)$
V ₂₄	679	1.131	0.202	678	682	685	-	-	$\delta_{CCC}(13) + \tau_{CCCC}(21) + \tau_{CCCH}(15)$
V ₂₅	738	10.847	0.268	742	741	744	-	-	$\tau_{CCCC}(30) + \tau_{CCCH}(17) + \tau_{CCCF}(11)$
V ₂₆	743	7.461	0.186	745	753	756	-	-	$\tau_{CCCC}(31) + \tau_{CCCH}(19) + \tau_{CCCF}(13)$
V ₂₇	754	7.674	1.110	758	759	762	761vs	-	$\tau_{CCCC}(13) + \tau_{CCCH}(44)$
V ₂₈	756	6.610	0.221	763	762	764	772ms	-	$\tau_{CCCC}(17) + \tau_{CCCH}(42)$
V ₂₉	807	7.211	0.169	814	814	817	804s	-	$\tau_{OCC}(19) + \tau_{CCCC}(11) + \tau_{CCCH}(53)$
V ₃₀	869	0.237	0.229	880	879	882	881vw	-	$\tau_{CCCC}(14) + \tau_{CCCH}(54) + \tau_{HCCH}(15)$
V ₃₁	888	0.075	0.135	897	897	901	-	-	$\tau_{OCC}(17) + \tau_{CCCH}(42) + \tau_{HCCH}(19)$
V ₃₂	909	0.434	0.704	907	909	914	921w	-	$V_{CC}(13) + \delta_{CCC}(30) + \delta_{CCH}(23)$
V ₃₃	949	1.122	0.074	956	956	960	-	-	$\tau_{CCCH}(52) + \tau_{HCCH}(23) + \tau_{CCCC}(12)$
V ₃₄	965	2.732	1.536	972	966	970	962w	-	$V_{CC}(12) + \delta_{CCO}(14) + \delta_{CCH}(14) + \tau_{CCCH}(12)$
V ₃₅	974	0.063	0.163	986	982	985	-	-	$\tau_{OCC}(22) + \tau_{CCCH}(30) + \tau_{HCCH}(11) + \tau_{CCCO}(12)$
V ₃₆	975	0.065	0.027	988	983	986	978s	-	$\tau_{CCCH}(41) + \tau_{CCCC}(15) + \tau_{HCCH}(35)$
V ₃₇	1010	26.212	4.932	1011	1015	1017	-	-	$V_{CC}(14) + \delta_{CCC}(20) + \delta_{CCH}(27)$
V ₃₈	1019	4.038	2.050	1018	1022	1025	-	-	$V_{CC}(12) + \delta_{CCC}(20) + \delta_{CCH}(40)$
V ₃₉	1029	1.474	1.437	1037	1031	1034	1033s	1040s	$V_{CC}(22) + \delta_{CCC}(21) + \delta_{CCH}(22)$
V ₄₀	1059	31.120	0.642	1066	1064	1067	-	-	$V_{CF}(14) + \delta_{CCH}(13) + \tau_{CCCC}(13) + \tau_{CCCF}(16)$
V ₄₁	1062	26.485	0.946	1089	1076	1072	1082s	-	$V_{CC}(15) + \delta_{CCH}(27)$
V ₄₂	1085	29.063	0.071	1114	1097	1094	1100ms	-	$V_{CC}(11) + V_{CF}(13) + \delta_{CCH}(19) + \tau_{CCCF}(14)$

V ₄₃	1137	17.358	1.571	1147	1145	1143	-	-	v _{CC} (11) + v _{CF} (11) + δ _{CCC} (12) + δ _{CCH} (31) + τ _{CCCF} (12)
V ₄₄	1157	1.251	1.335	1165	1158	1161	1165ms	-	v _{CC} (15) + δ _{CCH} (68)
V ₄₅	1175	6.072	1.218	1193	1179	1182	-	-	v _{CC} (16) + v _{CO} (16) + δ _{CCO} (10) + δ _{CCC} (19) + δ _{CCH} (23)
V ₄₆	1201	5.243	2.427	1210	1203	1207	-	-	v _{CC} (19) + δ _{CCH} (44)
V ₄₇	1230	16.912	3.646	1239	1230	1234	1236s	-	v _{CC} (24) + δ _{CCC} (12) + δ _{CCH} (37)
V ₄₈	1244	33.122	3.461	1252	1246	1247	-	-	v _{CC} (21) + δ _{CCC} (18) + δ _{CCH} (26)
V ₄₉	1273	23.045	0.456	1280	1275	1278	1269s	1275w	v _{CC} (20) + δ _{CCC} (15) + δ _{CCH} (38)
V ₅₀	1290	2.726	1.754	1314	1288	1290	1289ms	-	v _{CC} (38) + δ _{CCH} (27)
V ₅₁	1342	0.787	3.405	1350	1345	1350	1358vw	1359w	v _{CC} (17) + δ _{CCC} (12) + δ _{CCH} (38)
V ₅₂	1378	2.139	6.007	1382	1381	1387	1390w	1390s	v _{CC} (15) + δ _{CCH} (38) + δ _{HCO} (13)
V ₅₃	1423	11.564	4.928	1425	1427	1432	1439s	-	v _{CC} (21) + δ _{CCC} (14) + δ _{CCH} (48)
V ₅₄	1462	25.931	18.111	1469	1464	1468	-	1441ms	v _{CC} (28) + δ _{CCC} (12) + δ _{CCH} (39)
V ₅₅	1490	11.576	100.000	1503	1487	1492	1486s	1480s	v _{CC} (34) + δ _{CCC} (10) + δ _{CCH} (32)
V ₅₆	1552	17.536	6.430	1566	1551	1555	1512w	1513vs	v _{CC} (34) + δ _{CCC} (14) + δ _{CCH} (32)
V ₅₇	1560	0.741	0.887	1576	1560	1565	1575w	1572w	v _{CC} (31) + δ _{CCC} (18) + δ _{CCH} (31)
V ₅₈	1588	1.919	30.113	1604	1588	1592	1607vw	1604ms	v _{CC} (33) + δ _{CCC} (19) + δ _{CCH} (36)
V ₅₉	1690	100.000	19.602	1720	1696	1698	1671 s	1674ms	v _{CO} (28) + v _{CC} (13) + δ _{CCH} (19) + δ _{OCC} (11) + δ _{HCO} (12)
V ₆₀	2827	15.806	6.819	2818	2810	2822	2854vw	-	v _{CH} (80)
V ₆₁	3034	0.450	3.486	3091	3067	3078	-	-	v _{CH} (80)
V ₆₂	3049	1.591	9.280	3107	3083	3093	-	-	v _{CH} (82)
V ₆₃	3065	0.361	2.752	3130	3101	3110	-	-	v _{CH} (80)
V ₆₄	3071	0.502	10.900	3132	3106	3116	-	-	v _{CH} (81)
V ₆₅	3112	0.046	5.340	3172	3148	3159	-	-	v _{CH} (77)
V ₆₆	3137	0.582	3.617	3209	3178	3186	3187vw	-	v _{CH} (77)

vs: çok güçlü, ms: orta güçlü, s: güçlü, w: zayıf, vw: çok zayıf, v: gerilme, t: kıvrılma, γ: düzlem dışı açı bükülme, δ: düzlem içi açı bükülme.

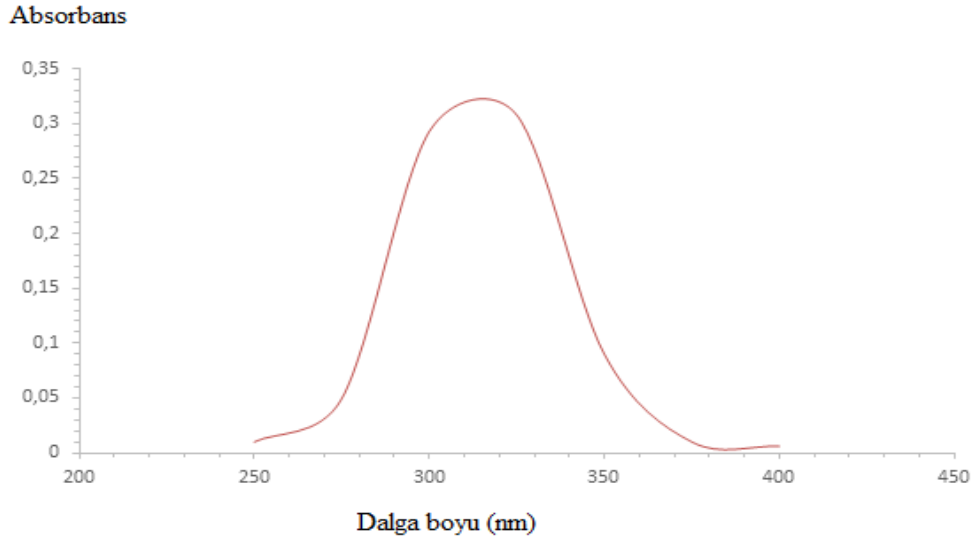
^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayıları 0.967 faktör (3100 cm⁻¹ altındaki dalga sayısı için) ve 0.955 faktör (3100 cm⁻¹ üzerindeki dalga sayısı için), ccpV-DZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.970 faktör, ccpV-TZ baz seti için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.965 faktör, ccpV-QZ için hesaplanan harmonik titreşim dalga sayısı 0.969 faktör ile ölçeklenmiştir.

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

^dToplam enerji dağılımı hesaplamaları B3LYP/6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ, ccpV-QZ baz setleri kullanılarak yapıldı. Sadece $\geq 10\%$ olan değerler tabloya işlendi.

4.4. UV ANALİZİ

10^{-4} molarlık TFMPF çözeltisinden 2 ml alınarak metanol ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Sulandırılmış metanol çözeltisi içinde TFMPF molekülünün UV-Görünür absorpsiyon spektrumu Şekil 4.5'de verilmiştir. Molekülün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu (λ_{\max}) 320 nm olarak bulunmuştur. Bu molekülün taraması, 200 ile 450 nm dalga boyu aralığındaki bantları içerir. Moleküler orbital geometri hesaplamaları, molekülün görünür absorpsiyon maksimum değerinin, bu tür HOMO-LUMO enerjilerine karşılık gelen sınır orbitalleri arasındaki elektron geçişine karşılık geldiğini gösteriyor.



Şekil 4.5. TFMPF Molekülünün Deneysel UV Spektrumu

4.5. NMR ANALİZİ

TFMPF molekülünün moleküler yapısı optimize edilmiştir. Daha sonra, TFMPF molekülünün ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kaymalarının teoriksel

hesaplamaları, atomik orbitallerinin ölçülmesi dahil (GIAO), B3LYP metodunun ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumlarının hesaplamaları Gaussian09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalar IEF-PCM modeli kullanılarak DMSO çözeltisi içinde yapılmıştır, DMSO çözeltisinde deneysel kimyasal kayma değerleri bulunmuştur.

^{13}C ve ^1H atomlarının deneysel ve teoriksel olarak hesaplanan NMR değerleri Çizelge 4.4'deki gibidir. TFMPF molekülünün gözlenen deneysel ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.6'da ve deneysel ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.7'deki gibidir.

TFMPF molekülünün ^1H -NMR sinyalleri normalde deneysel olarak 9.67-2.50 ppm aralıklarındadır. Bu çalışmada ^1H -NMR sinyallerinin deneysel olarak 9.67-7.84 ppm aralığında Çizelge 4.4'e işlenmesi yeterli görülmüştür. Buradaki sinyaller deneysel olarak 9.67 ppm (H_9), 7.96 ppm (H_{19}), 7.93 ppm (H_{20}), 7.91 ppm (H_{18}), 7.89 ppm (H_{17}), 7.87 ppm (H_7) ve 7.84 ppm (H_6) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun ccpV-DZ baz setinde 9.93 ppm (H_9), 8.28 ppm (H_{19}), 7.96 ppm (H_{20}), 7.88 ppm (H_{18}), 7.71 ppm (H_{17}), 7.64 ppm (H_7) ve 7.59 ppm (H_6) ; ccpV-TZ baz setinde 10.24 ppm (H_9), 8.71 ppm (H_{19}), 8.34 ppm (H_{20}), 8.20 ppm (H_{18}), 8.02 ppm (H_{17}), 7.91 ppm (H_7) ve 7.88 ppm (H_6) ; ccpV-QZ baz setinde 10.32 ppm (H_9), 8.77 ppm (H_{19}), 8.43 ppm (H_{20}), 8.27 ppm (H_{18}), 8.08 ppm (H_{17}), 7.98 ppm (H_7) ve 7.89 ppm (H_6) olarak gözlenmiştir. ^1H -NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlı olmasına karşın, deneysel değerlere en yakın sonuçlar genel olarak ccpV-DZ baz setindeki değerlere daha yakın görülmüştür. Ayrıca ^1H -NMR sinyallerinin teoriksel olarak hesaplanan ccpV-QZ baz setindeki 10.32 ppm değerli hidrojen atomu, hidroksil grubunda bulunmaktadır.

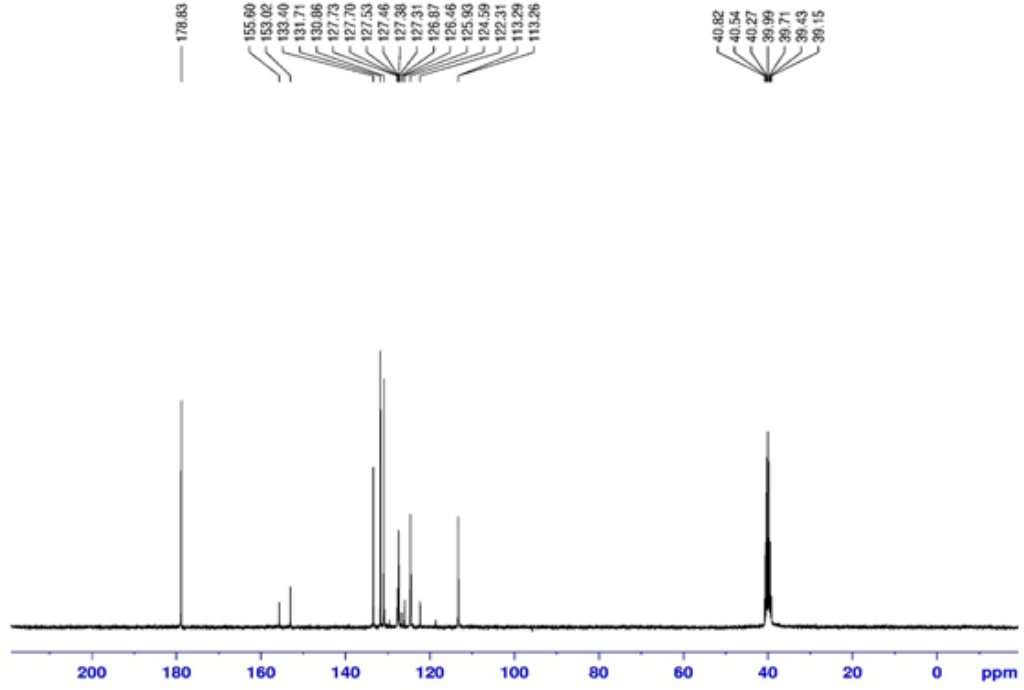
TFMPF molekülünün ^{13}C -NMR sinyalleri normalde deneysel olarak 178.8-39.15 ppm aralıklarındadır. Bu çalışmada ise ^{13}C -NMR sinyallerinin deneysel olarak 178.8-113.2 ppm aralığında Çizelge 4.4'e işlenmesi yeterli görülmüştür. Buradaki sinyaller deneysel olarak 178.8 ppm (C_8), 155.6 ppm (C_1), 153.0 ppm (C_4), 133.3 ppm (C_{12}), 131.7 ppm (C_{21}), 130.8 ppm (C_{13}), 127.7 ppm (C_{14}), 127.7 ppm (C_{11}), 127.5 ppm (C_{16}), 127.4 ppm (C_{15}), 122.3 ppm (C_3), 113.2 ppm (C_2) olarak gözlenmiştir. Teoriksel olarak B3LYP metodunun ccpV-DZ baz setinde 175.5 ppm (C_8), 157.9 ppm (C_1), 155.5 ppm (C_4), 134.2 ppm (C_{12}), 132.3 ppm (C_{21}), 131.4

ppm (C₁₃), 131.1 ppm (C₁₄), 130.7 ppm (C₁₁), 130.0 ppm (C₁₆), 129.7 ppm (C₁₅), 120.3 ppm (C₃), 117.3 ppm (C₂) ; ccpV-TZ baz setinde 185.9 ppm (C₈), 166.1 ppm (C₁), 161.7 ppm (C₄), 140.9 ppm (C₁₂), 140.0 ppm (C₂₁), 137.4 ppm (C₁₃), 136.5 ppm (C₁₄), 137.3 ppm (C₁₁), 135.8 ppm (C₁₆), 134.4 ppm (C₁₅), 126.6 ppm (C₃), 122.5 ppm (C₂) ; ccpV-QZ baz setinde 189.4 ppm (C₈), 169.2 ppm (C₁), 165.4 ppm (C₄), 143.2 ppm (C₁₂), 140.8 ppm (C₂₁), 139.8 ppm (C₁₃), 139.4 ppm (C₁₄), 139.5 ppm (C₁₁), 137.9 ppm (C₁₆), 137.0 ppm (C₁₅), 129.0 ppm (C₃), 124.4 ppm (C₂) olarak gözlenmiştir. ¹³C-NMR sinyallerinin teoriksel hesaplamaları kendi içinde tutarlı olmasına karşın, deneysel değerlere en yakın sonuçlar ccpV-DZ baz setindeki değerlerle güzel bir uyum içinde görülmüştür. Ayrıca ¹³C-NMR sinyallerinin teoriksel olarak hesaplanan ccpV-QZ baz setindeki 189.4 ppm değerli karbon atomu, hidroksil grubunda bulunmaktadır.

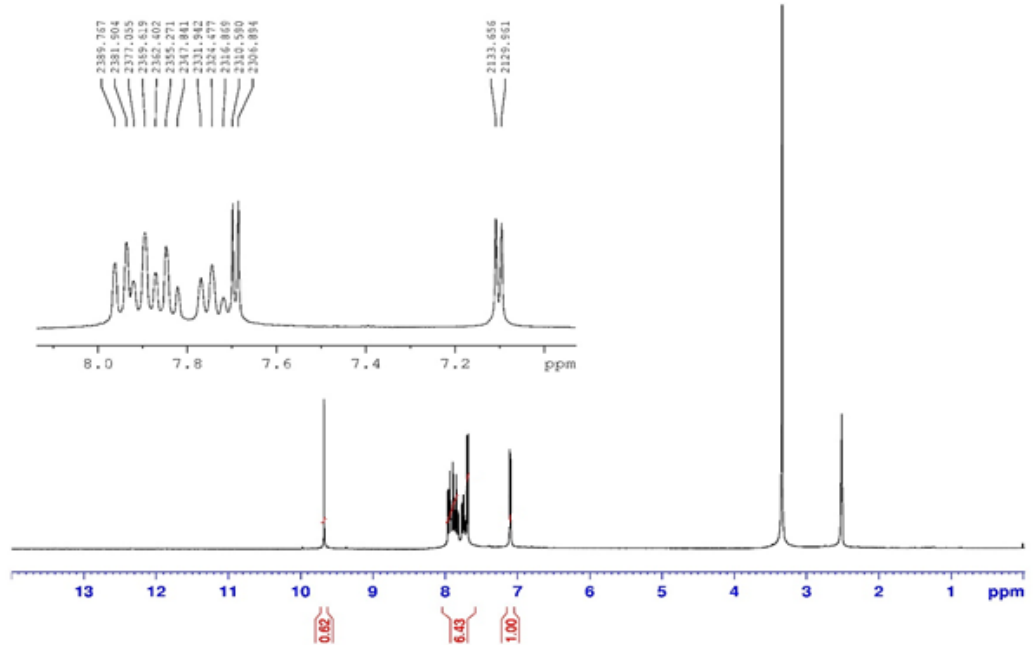
Çizelge 4.4. TFMPF Molekülünün ¹³C-NMR ve ¹H-NMR için Deneysel ve Teoriksel Değerleri

C	B3LYP(Teoriksel)			Deneysel	H	B3LYP(Teoriksel)			Deneysel
	ccpV-DZ	ccpV-TZ	ccpV-QZ			ccpV-DZ	ccpV-TZ	ccpV-QZ	
C ₈	175.5203	185.9083	189.4471	178.8298	H ₉	9.9329	10.2409	10.3213	9.6781
C ₁	157.9183	166.1103	169.2497	155.6036	H ₁₉	8.2891	8.7102	8.7709	7.9619
C ₄	155.5080	161.7817	165.4007	153.0158	H ₂₀	7.9697	8.3494	8.4300	7.9357
C ₁₂	134.2160	140.9938	143.2582	133.3962	H ₁₈	7.8817	8.2098	8.2716	7.9196
C ₂₁	132.3392	140.0223	140.8661	131.7094	H ₁₇	7.7140	8.0249	8.0843	7.8948
C ₁₃	131.4672	137.4854	139.8868	130.8565	H ₇	7.6426	7.9163	7.9833	7.8707
C ₁₄	131.1120	136.5897	139.4110	127.7305	H ₆	7.5984	7.8855	7.8995	7.8470
C ₁₁	130.7291	137.3742	139.5141	127.7036					
C ₁₆	130.0685	135.8408	137.9786	127.5345					
C ₁₅	129.7517	134.4550	137.0943	127.4602					
C ₃	120.3144	126.6894	129.0626	122.3130					

C ₂	117.3790	122.5654	124.4843	113.2927
----------------	----------	----------	----------	----------



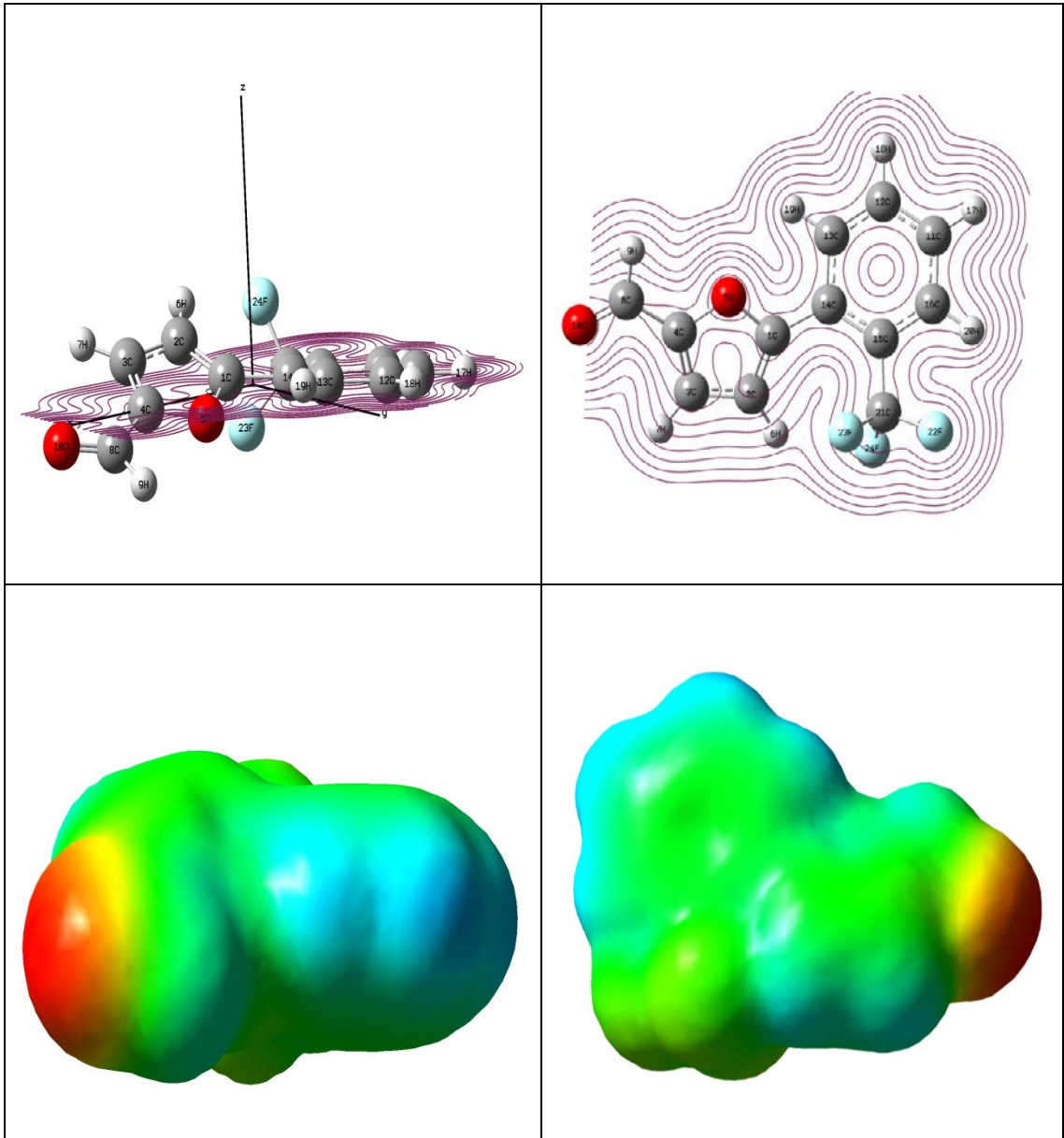
Şekil 4.6. TFMPF Molekülünün Deneysel ¹³C-NMR Spektrumu



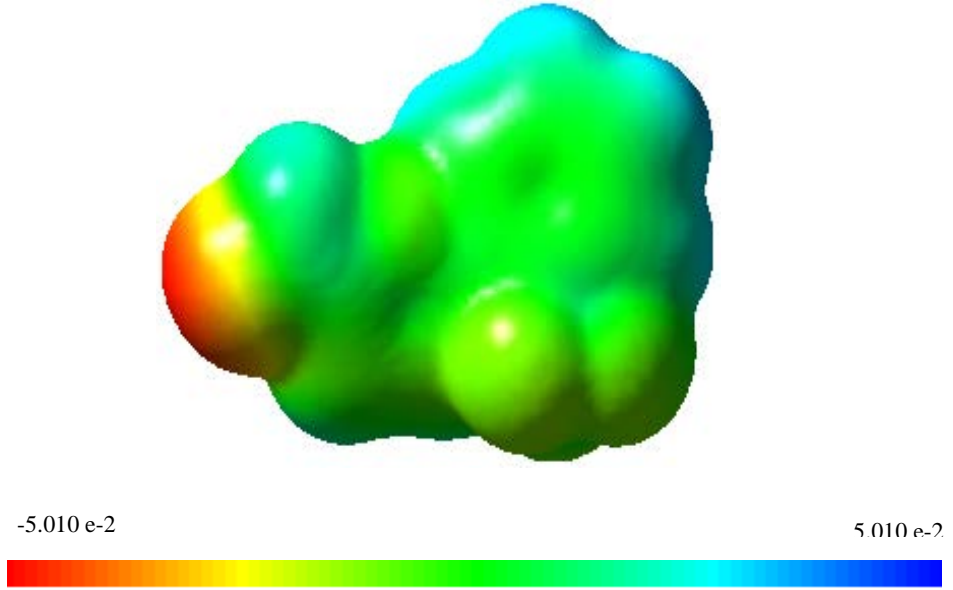
Şekil 4.7. TFMPF Molekülünün Deneysel ^1H -NMR Spektrumu

4.6. MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL (MESP)

MESP haritaları bir molekül üzerindeki elektronik yoğunluk ile ilgilendir. Elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar için hidrojen bağı yerlerinin belirlenmesinin yanı sıra hidrojen bağı etkileşimleri anlamak çok yararlı bir tanımlayıcıdır [70, 71].



Şekil 4.8. TFMPF Molekülünün Çeşitli Açılardan MESP Haritası Görünümleri



Şekil 4.9. TFMPF Molekülünün MESP haritası

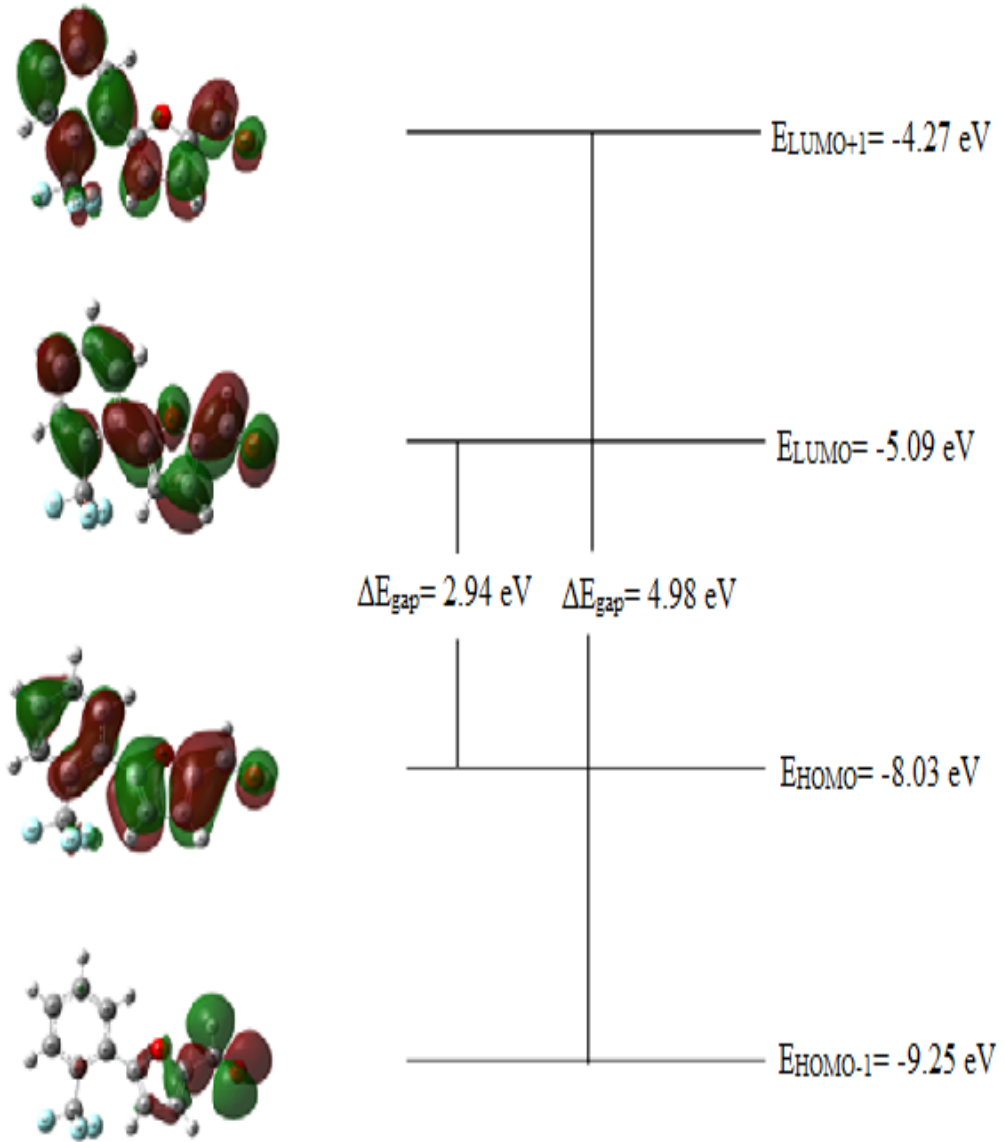
DFT modeli kullanılarak TFMPF molekülünün elektron potansiyel yüzeyleri molekülün şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerleri ile molekülün izoelektron yoğunluk yüzeyinin MESP haritası Şekil 4.9’da çizilmiştir. Bu haritada TFMPF molekülüne ait renkler dikkate alındığında, kırmızı bölgelerde elektron 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. TFMPF molekülünün MESP haritası elektron dağılımının nasıl olduğunu açıkça göstermektedir. Negatif bölge oksijen atomları üzerinde lokalize olur ve pozitif bölge hidrojen atomu üzerinde lokalize olur. TFMPF 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. TFMPF molekülünün imidazol halkalarının elektronca oldukça zengin olduğu görülmektedir.

4.7. HOMO-LUMO ANALİZİ

Bir molekülün HOMO ve LUMO değerleri, molekül orbitalleri üzerindeki elektronların dağılımının belirlenmesini sağlar. Bir molekülün son (en dıştaki) yörüngesinde bulunan elektronları içeren orbitaller olan HOMO değeri, en yüksek dolu moleküler orbitalleri göstermektedir ve bu orbitaller elektronları verme eğilimindedir. Diğer taraftan molekülün en düşük (en içteki) yörüngesinde boş orbitaller olan LUMO değeri, elektronu olmayan moleküler orbitaller olarak tanımlanır. Bu orbitaller ise elektron alma eğilimindedir. Bu değerler kuantum kimyasında molekül üzerindeki elektron dağılımı, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemli iki parametredir. Bu parameter moleküllerin birbirleri ile etkileşimini belirlediği için bu orbitaller *öncelikli orbitaller* olarak tanımlanırlar [72, 73].

Bir molekülün HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken, LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. Molekülün HOMO-LUMO'su arasındaki enerji farkı *enerji bant aralığı* olarak isimlendirilir. Bu HOMO-LUMO arasındaki enerji bant aralığı, moleküllerin birbirleri ile etkileşimini gösterir ve orbital teoriye göre geçiş durumlarında π - π^* geçişleri gözlenir. Bu durum oluşan yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir [56].

TFMPF molekülünün HOMO-LUMO grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. TFMPF molekülünün HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodunun ccpV-TZ baz setinde hesap edildi. Hesaplamaya göre molekülün taban durum ile birinci uyarılmış seviyeleri arasındaki enerji bant aralığı 2.94 eV civarındadır. Aynı molekülün HOMO-LUMO'sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 4.98 eV civarındadır.



Şekil 4.10. TFMPF Molekülünün HOMO ve LUMO Grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada serbest TFMPF molekülünün geometrik yapısı ve titreşim modları detaylı bir şekilde teorik ve deneysel olarak incelendi. Deneysel çalışma kısmında numunenin FT-IR-spektrumu, FT-Raman spektrumu, UV spektrumu ve NMR spektrumu deneysel veriler alınarak elde edilmiştir. Teorik çalışma kısmında ise Gaussian09 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 Gaussian09 paket programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile 6-311++G(d,p), ccpV-DZ, ccpV-TZ ve ccpV-QZ baz setleri 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 TFMPF 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.

TFMPF molekülü laboratuvar kimyasallarında ligand bileşik olarak rahatlıkla kullanılabilir. Ayrıca genel olarak yoğun maddelerin imalatında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Erdik, E., **1998**. Organik Kimyada Spektroskopik yöntemler, 2. Ed., Gazi kitap evi Yayını, 531 s. Ankara.
2. R. Chang, Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York, **1971**.
3. C. N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, London, **1972**.
4. H. G. Kuhn, Atomic Spectra, Academic Press, Inc., New York, **1962**.
5. C. H. Townes, A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York, **1955**.
6. Banwell, C.N, Mc Cash, E, M. **1996**, Fundamental of molecular spectroscopy. Tata MC Graw-Hill Publish Company Limited, 308 p, New Delhi.
7. Yurdakul, Ş. Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları, Gazi kitap evi yayını, 21 s. Ankara, **2010**.
8. Principles of Instrumental Analysis, D. A. Skoog, D. M. West, II. Ed. **1981**.
9. Whiffen, D. H., "Spectroscopy 2nd ed. ", Longman, London, 50-60, **1971**.
10. Atkins, P. W., "Quanta" Oxford University Clarendon press, Oxford, 25-70, **1985**.
11. Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", Molecular Physic, 17(2): 197-204, **1969**.
12. Woodward, L. A., "Introduction to the theory and molecular vibration spectroscopy", Longman, Oxford, 21-77, **1972**.
13. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed." Wiley, London, 27-64, **1971**.
14. Gans, P., "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London, 18-59, **1971**.
15. Gans, P., **1971**. Vibrating Molecules. *Chapman and Hall*, London

16. Wilson, E. B., Decius, J. C. and Cross, P. C., "Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", Mc Graw Hill, New York, 2-92, **1955**.
17. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225, **1979**.
18. Pulay, P., "Analytical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry", by K. P. Lawley 11nd ed., John Wiley & Sons Ltd, 118-143, **1987**.
19. Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press, New York, 240-254, **1997**.
20. Gill, P. M. W., "DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd, New York, 80-105, **1996**.
21. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", Physical Review, 136 (3B): 864-871, **1964**.
22. Becke, A. D., "Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior", Physical Review A, 38(6): 3098-3100, **1988**.
23. Claramunt, R. M.; Maria, M. D. S.; Infantes, L.; Cano, F. H.; Elguero, J. The annular tautomerism of 4(5)-phenylimidazole. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. **2002**, 2, 564-568.
24. Miehlich, B., Savin A., Stoll, H., Preuss. H., "Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr", Chemical Physics Letter, 157(3): 200-206, **1989**.
25. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange", Journal of Chemical Physics, 98(7): 5648-5652, **1993**.
26. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., "Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives", Journal of the American Chemical Society, 101(10): 2550-2560, **1979**.
27. Pulay, P., Meyer, W., "Comparasion of the ab initio force constant of ethane, ethylene and acetylene", Molecular Physics, 27(2): 473-490 (1974).
28. Botschvina, P., Bleicher, W., "Quantum chemical calculations of formyl radicals", Molecular Physics, 30(4): 1029-1036, **1975**.

29. Parr, R.G., Yang, W., "Density Functional Theory", Oxford University Press, England, 60-101, **1989**.
30. Kohn, W., Sham, L. J., "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation effects", Physical Review, 140 (4A): 1113 -1138, **1965**.
31. Yurdakul, Ş., Akyüz, S., Davies, J. E. D., "Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of Metal Halide Complexes of 3,5-Lutedine in Relation to Their Structures", Spectroscopy Letter, 29(1): 175-183, **1996**.
32. Niu, Y., Hou, H., Zhu, Y., "Self-Assembly of d¹⁰ Metal Adduct Polymers Bridged by Bipyridyl-Based Ligands", Journal of Cluster Science, 14 (4): 483-493, **2003**.
33. Simons, J., "An Introduction to Theoretical Chemistry", Cambridge, Utah, 188-191, **2003**.
34. Michalska, D. Raint Program, Wroclaw University of Technology, **2003**.
35. Michalska, D. Wysokinski, R. The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory. Chemical Physics Letters. **2005**, 403, 211-217.
36. Malmström, E., Hult, A., "Hyperbranched polymers" Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry C, 37(3): 555, **1997**.
37. Kim, Y.H., "Hyperbranched polymers 10 years after" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36(11): 1685-1698, **1998**.
38. Voit, B., "New developments in hyperbranched polymers" Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38(14): 2505-2525, **2000**.
39. Inoue, K., "Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers", Progress in Polymer Science, 25(4): 453-571, **2000**.
40. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", *John Wiley and Sons Inc.*, NewYork, 5-67, **1999**.
41. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity", Ed. by Ögretir, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series. *Kluwer Academic Publishers*, USA, 15-74, **1981**.
42. Güventürk Uğurlu, *3-feniltiyofen molekülü ve florlu türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik ve lineer olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, Tez Gazi Üniversitesi, **2006**.

43. Erdoğan, Y., “1,3-Bis(4-Piperidyl)Propane molekülü ve 1,3-Bis(4-Piperidyl)Propane molekülünün serbest ve metal(II) halide komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi ”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 57-60, **2008**.
44. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Health and Safety Standards, Toxic and Hazardous Substances. Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1050. In **1998**.
45. Sigma-Aldrich, (**04.01.2015**), 5-[2-(Trifluoromethyl)phenyl]furfural molekülü, Erişim tarihi: 09.01.2015, <https://www.sigma-aldrich.com>
46. Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Meganathan, C., Dominic Joshua, B., Spectrochimica Acta Part A 67, **2007**, 214-224.
47. Erdoğan, Y., Güllüoğlu, M. T., Yurdakul, Ş. and Dereli, Ö., Optics and Spectroscopy, **2012**, Vol. 113, No. 1, pp. 23–32.
48. Erdoğan, Y., Eskiöğlu, B. and Güllüoğlu, M. T., Optics and Spectroscopy, **2012**, Vol. 113, No. 6, pp. 596–606.
49. Muthu, S., Isac Paulraj, E., Solid State Sciences 14, **2012**, 476-487.
50. Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Dominic Joshua, B., Spectrochimica Acta Part A 68, **2007**, 680–687.
51. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester, **2001**.
52. Güllüoğlu, M. T., Erdoğan, Y., Karpagam, J., Sundaraganesan N. and Yurdakul, Ş., J. Mol. Struct. 990, 14, **2011**.
53. Erdoğan, Y., Manimaran, D., Güllüoğlu, M. T., Amalanathan, M., Hubert Joe, I. and Yurdakul, Ş., Optics and Spectroscopy, **2013**, Vol. 114, No. 4, pp. 525–536.
54. Erdoğan Y., Eskiöğlu B., Güllüoğlu M. T., *Theoretical Investigations on the Molecular Structure and Vibrational Spectral Analysis of 4-methyl-2-phenylimidazole*, 596-606, 29, **2012**.
55. Shimanouchi, T., Kakiuti, Y., Gamo, I., J. Chem. Phys. 25, **1956**, 1245.
56. Sign, N.P., Yadav, R.A., Ind. J. Phys. B 75, **2001**, 347.
57. V. R. John, Spectrochim. Acta 61A, **2005**, 253.

58. Prystupa, D.A., Anderson, A., Torrie, B.H., *J. Raman Spectrosc.* 25, **1994**, 175.
59. Yadav, R.K., Singh, N.P., Yadav, R.A., *Ind. J. Phys. B* 77, **2003**, 419.
60. Sathyanarayana, D.N., *Vibrational Spectroscopy, Theory and Applications*, New Age International Publishers, New Delhi, **2004**.
61. Yadav, R.A., Singh, I.S., *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 95, **1985**, 47.
62. Yadav, R.A., Phd., Thesis, Banaras Hindu University, Varanasi, India, **1983**.
63. Shankar, Phd., Thesis, Banaras Hindu University, Varanasi, India, **1991**.
64. DA'Cunha, R., Kartha, V.B., *Can. J. Spectrosc.* 20, **1975**, 18.
65. Yadav, R.A., Singh, I.S., *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 20, **1982**, 677.
66. Yadav, R.A., Singh, I.S., *Spectrochim. Acta A* 41, **1985**, 191.
67. Sundaraganesan, N., Illakiamani, S., Meganathan, C., Dominic Joshua, B., *Spectrochimica Acta Part A* 67, **2007**, 214–224.
68. Saleem, H., Krishnan, A.R., Erdogdu, Y., Subashchandrabose, S., Thanikachalam, V., Manikandan, G., *Density Functional Theory Studies on 2, 5-Bis (4-Hydroxy-3-Methoxybenzylidene) Cyclopentanone*, *Journal of Molecular Structure*, **2011**.
69. Allen, G. and Bernstein, H. J., *Internal Rotation VIII. The Infrared and Raman Spectra of Furfural*, s.1057.
70. Fleming, I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, **1976**.
71. Yesilkaynak, T., Binzet, G., Mehmet Emen, F., Florke, U., Kulcu, N., Arslan, H., *European Journal of Chemistry*, 1, 1., **2010**.
72. Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies., *Corrosion Science*. **2008**, 50, 2981-2992.
73. Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereo Selection*. Springer-Verlag, Berlin, **1975**.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKYÜZ, Sümeyra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03/02/1989 DİYARBAKIR
e-mail : sumeyra332009@hotmail.com

Eğitim

Lise : Osmangazi Lisesi
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi/Fizik Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce