



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANTİMON(V)'İN OXALAT KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK
ELEKTRONİK YAPI VE SPEKTROSKOPİ ANALİZİ**

İsmail KOŞAR

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
AĞUSTOS-2019**



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİMON(V)'İN OXALAT KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK
ELEKTRONİK YAPI VE SPEKTROSKOPİ ANALİZİ**

İsmail KOŞAR

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
AĞUSTOS-2019**

KOD: 1155 T.C. HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİMON(V)'İN OXALAT KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK
ELEKTRONİK YAPI VE SPEKTROSKOPİ ANALİZİ

İsmail KOŞAR

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ danışmanlığında hazırlanan bu tez 28/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ

Başkan

Prof. Dr. Eyyup TEL

Üye

Prof.Dr. Cahit DEMETGÜL

Üye

Kod No: 1155

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 15400

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

28/08/2019

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İsmail KOŞAR

ÖZET

ANTİMON(V)'İN OXALAT KOMPLEKSLERİNİN TEORİK OLARAK ELEKTRONİK YAPI VE SPEKTROSKOPİ ANALİZİ

Bu çalışmada Antimon (Sb^{V}) ile Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ligantının yapmış olduğu bileşiklerin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Molekülün en düşük enerjili halinin tüm özelliklerini bulabilmek için yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/MPW1PW91/gen set takımı kullanılmıştır. Hesaplamalarda her bir atom için: Sb: sddall, sdd C ve H: 6-311+G(d,p), O: cc-pvqz setleri kullanılmıştır. Molekülün orbital özellikleri, HOMO ve LUMO enerjileri, diskriptörleri ve kısmi durum yoğunluğu diyagramı elde edilmiştir. Çizgisel olmayan optik özelliklerinin öğrenilebilmesi için molekülün polarizebilite ve hiperpolarizebilite tensörleri hesaplanmıştır. Moleküllerin hesaplanan infrared ve raman spektrumları üzerinde titreşim bandları işaretlenmiştir.

2019, 44 sayfa

Anahtar Kelimeler: Titreşim Spektroskopisi, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Atom ve Molekül Kuramı, NLO, Antimon.

ABSTRACT

THEORETICAL ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTROSCOPY ANALYSIS OF ANTIMONY OXALATO COMPLEXES

In this study, the structural, electronic and vibrational properties of the compounds made by Antimony (Sb^{V}) and Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ligands were examined theoretically. The density functional theory DFT/MPW1PW91/gen set was used to find all the properties of the lowest energy state of the molecule. For each atom: Sb: sddall, sdd C and H: 6-311+G(d,p), O: cc-pvqz are used in the calculations. Orbital properties of the molecule, HOMO and LUMO energies, descriptors and partial state density diagram were obtained. In order to learn nonlinear optical properties, the polarizability and hyperpolarizability tensors of the molecule were calculated. Vibration bands are assigned on the calculated infrared and raman spectra of the molecules.

2019, 44 pages

Key Words: Vibration Spectroscopy, Density Functional Theory (DFT), Atomic and Molecular Theory, NLO, Antimony.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın seçimi planlaması yürütülmesi süresince bilgi birikimi ve yardımları ile beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen saygıdeğer Hocam Doç. Dr. Berna ÇATIKKAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan MKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje No: 15400), bu araştırmada yer alan nümerik hesaplamaların bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen, her durumda yanımda olup bana güç veren eşime ve çalışmalarım sırasında dünyaya gelip hayatıma yeni anlamlar katan kızıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	5
3.1. Gaussian 09W, Gauss View 5.0.....	5
3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi.....	6
3.2.1. Molekül Titreşimleri	6
3.2.2. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi	6
3.2.3. İnfrared soğurma (klasik kuram).....	7
3.2.4. İnfrared soğurma (Kuantum mekaniksel)	7
3.3. Raman Spektroskopisi.....	8
3.3.1. Klasik kuram	8
3.3.2. Kuantum kuramı	10
3.4. Karşılıklı Dışlama Kuralı	12
3.5. Moleküler Titreşim Türleri	12
3.5.1. Gerilme titreşimi (ν)	12
3.5.2. Açık bükülme titreşimleri (δ).....	13
3.5.3. Burulma titreşimi (τ)	13
3.5.4. Düzlem dışı açı bükülmesi	13
3.6. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopi.....	14
3.6.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar	14
3.6.2. Moleküler mekanik yöntemler	15
3.6.3. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel (semiempirical) yöntemler	15
3.7. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	16
3.8. MPW1PW91 Metodu.....	17
3.9. Temel Setler ve 6-311++G(d,p) Temel Seti.....	17
3.10. Geometrik Optimizasyon	20
3.11. HOMO – LUMO Analizi	21
3.12. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)	21
3.13. Çizgisel Olmayan (NLO) Optik Özellikler	21
3.14. Normal Koordinat Analizi.....	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	23
4.1. Antimon (Sb^V) İle Oxalat (C_2O_4) ²⁻ Ligantının Yapmış Olduğu Kompleks Moleküllerinin Yapılarının Geometrik Parametrelerinin İncelenmesi	23
4.2. HOMO – LUMO ve Kimyasal Özelliklerin Hesaplanması	25
4.3. Kısmi Durum Yoğunluğu.....	26

4.4. Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP).....	29
4.5. Antimon(Sb^V) İle Oxalat (C_2O_4) ²⁻ Ligantının Yapmış Olduğu Kompleks Moleküllerinin Titreşimsel Analizi	31
4.6. Çizgisel Olmayan Optik(NLO) Özelliklerin İncelenmesi.....	37
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı	2
Şekil 1.2.	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı.....	2
Şekil 1.3.	$[\text{SbL}_3]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı	3
Şekil 3.1.	Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi	11
Şekil 3.2.	Raman spektrumu enerji diyagramı	11
Şekil 3.3.	Temel titreşim türleri	13
Şekil 4.1.1.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ Molekülünün yük dağılımı.....	23
Şekil 4.1.2.	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ Molekülünün yük dağılımı	24
Şekil 4.1.3.	$[\text{SbL}_3]^-$ Molekülünün yük dağılımı	24
Şekil 4.2.1	Bileşiklerin HOMO-LUMO orbital şekilleri ve enerji farkları	25
Şekil 4.3.1.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ PDOS Grafiği.....	27
Şekil 4.3.2.	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ PDOS Grafiği	27
Şekil 4.3.3.	$[\text{SbL}_3]^-$ PDOS Grafiği	28
Şekil 4.4.1.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP).....	29
Şekil 4.4.2.	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP).....	30
Şekil 4.4.3.	$[\text{SbL}_3]^-$ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)	30
Şekil 4.5.1.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ Moleküllerin IR Spektrumu	31
Şekil 4.5.2.	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ Moleküllerin Raman Spektrumu	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Sb(V)'nin L=oxalat ($C_2O_4^{2-}$) ile yapmış olduğu kompleks bileşiklerin isimleri ve kısaltmaları.....	1
Çizelge 4.1.	Bileşiklerin Sb-O Bağ uzunluğu ve Sb üzerindeki yükleri	24
Çizelge 4.2.	Bileşiklerin HOMO-LUMO Enerjileri ve elektronik yapı parametreleri	26
Çizelge 4.3.	Bileşiklerin C=O ve Sb-O bağlarının kısmi durum yoğunluğuna katkı yüzdeleri.....	28
Çizelge 4.4.	$[SbL(OH)_4]^-$ molekülünün titreşim bilgileri.....	33
Çizelge 4.5.	$[SbL_2(OH)_2]^-$ molekülünün titreşim bilgileri	34
Çizelge 4.6.	$[SbL_3]^-$ molekülünün titreşim bilgileri	36
Çizelge 4.7.	Bileşiklerin çizgisel olmayan optik parametreleri	38

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^C	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^C	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^J	Coulomb enerjisi
E^T	Kinetik enerji
E_{D30}^X	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^X	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^X$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^X	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^T	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^X	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
E_{TF27}^T	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E^V	Nükleer çekim enerjisi
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

G	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
V	Potansiyel enerji
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_{α}	α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_{β}	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
ϕ_{μ}	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
α_{ort}	Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
ν	Titreşim kuantum sayısı
E_T	Toplam enerji
E_{elek}	Elektronik enerji
$E_{dön}$	Dönme enerjisi
E_{tit}	Titreşim enerjisi
χ	Anharmoniklik katsayısı
β	Hiperpolarizebilite katsayısı
α	Polarizebilite katsayısı
a.u.	Atomik sabit
ν	Gerilme titreşimi
δ	Açı bükülme titreşimi
τ	Burulma titreşimi (torsion)
B3LYP	3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teoremi
ESR	Elektron Spin Rezonans

GAUSSIAN 09W

HF

IR

MP₂

NMR

NQR

MPW1PW91

Gaussian 09W paket programı

Hartree-Fock metodu

Infrared (Kızılötesi)

2. mertebeden Möller-Plesset teorisi

Nükleer Manyetik Rezonans

Nükleer Quadropol Rezonans

Barone ve Adamo'nun düzenlediği karma yoğunluk metodu



1. GİRİŞ

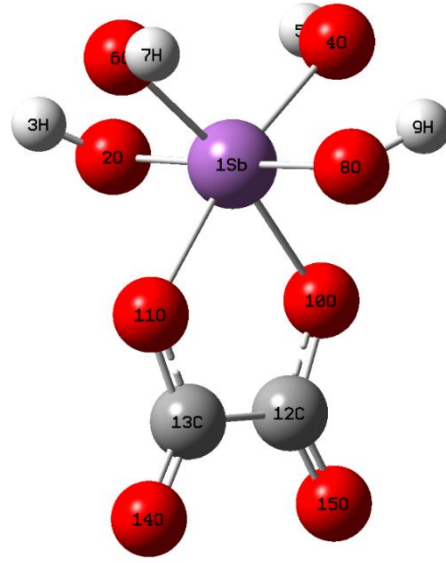
Antimon elementi periyodik cetvelde 5A grubunda yer almaktadır. Sembolu Sb olup atom numarası 51'dir. Erime noktası 630,63 °C kaynama noktası ise 1587 °C. Doğada antimon antimon sülfür (Sb_2S_3) minerali olarak bulunmaktadır. Metalik özelliklere sahip, kırılğan ve kolayca toz haline getirilebilen gümüş beyaz renktedir. Anorganik bileşiklerinde yaygın uygulama alanı bulunan antimon günümüzde az bilinmektedir (McCallum, 1977). Antimon ve bileşikleri günümüzde, boya ve ateşe dayanıklı madde yapımı, cam veya seramiklere renk kaynağı ve en önemlisi çeşitli hastalıklara ilaç olarak kullanılmaktadır (McCallum, 1977).

Bu çalışmada antimon (Sb^{V}) ile metal iyonları için mükemmel bir ligand olan oxalat (C_2O_4)²⁻ ligantının yapmış olduğu kompleks moleküllerinin oluşturduğu yeni yapıların bağlanma enerjileri ve diğer kimyasal özelliklerinin hesaplanmıştır. Moleküllerin en kararlı yapıları Şekil 1.1 Şekil 1.2. ve Şekil 1.3'de sırasıyla gösterilmektedir. Bu çalışmadaki hesaplamalar DFT/MPW1PW91/gen metodu, metal iyonları için C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

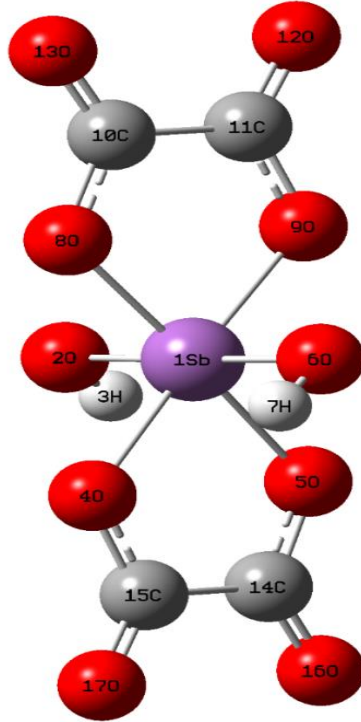
$\text{Sb}(\text{V})$ ile oxalat (C_2O_4)²⁻ ligantının yapmış olduğu komplekslerin isimlendirmeleri aşağıdaki Çizelge 1.1.'de belirtilmiştir. Bu bileşiklerin geometrik parametreleri, kimyasal özellikleri, kısmi durum yoğunluğu, titreşim spektrumlarının analizi ve çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmıştır.

Çizelge 1.1. $\text{Sb}(\text{V})$ 'nin $\text{L}=\text{oxalat } (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ile yapmış olduğu kompleks bileşiklerin isimleri ve kısaltmaları

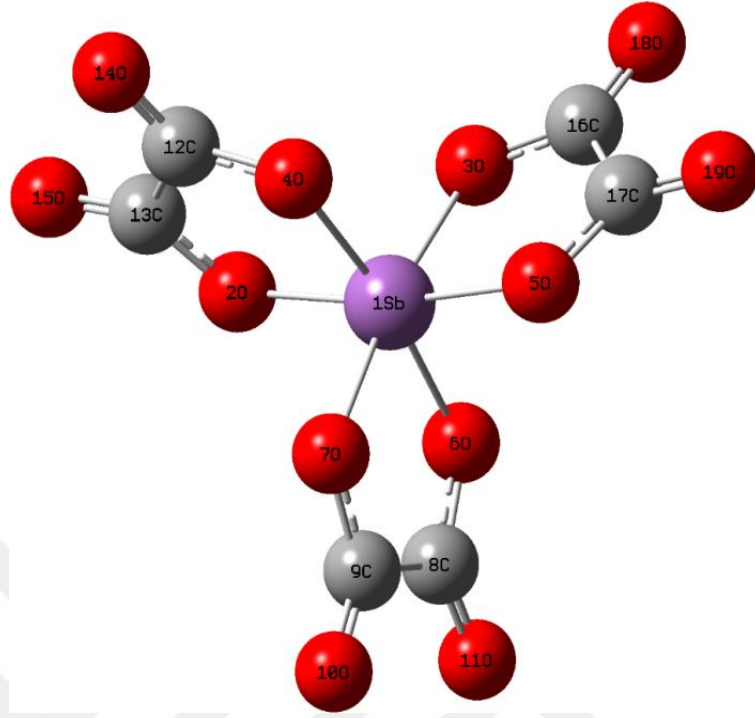
Kompleks	İsim
$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$	Tetra hidrokso okzalato antimonat (V)
$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$	Di hidrokso bis okzalato antimonat (V)
$[\text{SbL}_3]^-$	Tris okzalato antimonat (V)



Şekil 1.1. $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı



Şekil 1.2. $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı



Şekil 1.3. $[\text{SbL}_3]^-$ Molekülünün en kararlı geometrik yapısı

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatüre bakıldığı zaman antimon oxalat kompleks bileşiklerinin teorik çalışması bildiğimiz kadarıyla bulunmamaktadır. $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{piridin}$ bileşiğinin yapısal, karakteristik, titreşim alalizi teorik ve deneysel olarak analiz edilmiştir (Klapötke ve ark., 2002). Çizgisel olmayan optik materyal olan l-histidin oxalat molekülünün yoğunluk fonksiyonel çalışması yapılmıştır. Çalışmada titreşim spektroskopisi ve hiperpolarizebilite özellikleri incelenmiştir (Ahmed ve Ark., 2011). 2016 yılında yapılan çalışmada ise, Antimon (III) geçiş metal komplekslerinin teorik ve deneysel olarak incelenmiş, Infrared Raman spektroskopi analizi yapılmış, incelenen molekül potansiyel ilaç olarak bulunmuştur (Urgut ve Ark., 2016). Tella ve Gleb, 2012 yılında yaptığı çalışmada beş değerlikli Sb^{V} antimon bileşiğinin organin ligantlar ile yaptığı bileşikler ve toksik etkilerini incelemişlerdir. Bu nedenle antimon ile oxalat ligantının yapmış olduğu kiral bileşikler çalışılmıştır. Ayna görüntüsü kendisiyle çakışmayan moleküllere kiral moleküller denilmektedir. Kiral bileşiklere, ilaç sanayisinde, tıpta, doğal ve sentetik organik maddelerde, günlük hayatta birçok sistemde ve canlı sistemlerde karşılaşılmaktadır. Ayrıca kiral grup içeren birçok molekül elektriksel ve optiksel özellikler gösterdiklerinden gelişen günümüz teknolojisinde tercih edilmektedir ve birçok sistemlerde yaygın kullanım alanı mevcuttur (Varga ve Ark., 1999 ; Merlo ve Ark., 2001).

Bu çalışmadaki moleküllerin DFT hesaplamalarında kovalent ve kovalent olmayan etkileşmelerde çok güzel sonuçlar veren MPW1PW91 metodu (Adamo ve Barone, 1998) ve gen set takımı kullanılmıştır. Gaussian Programında Gen anahtar kelimesi kullanılarak her bir atoma farklı basis set kullanılmıştır. Her bir atoma uygun set araştırılmış ve uygun basis set seçilmiştir (Çatıkkaş, 2010). Hesaplamalarda karbon ve hidrojen atomları için 6-311+G(d,p), oksijen için cc-pvqz, antimon için sddall ve sdd basis setleri tercih edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Gaussian 09W, Gauss View 5.0

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Gaussian 09W paket programı sayesinde; atom ve moleküllerin enerjilerini, yapı parametrelerini, enerjiye bağlı titreşim frekanslarını, kuvvet sabitlerini, dipol momentlerini, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjilerini hesaplayabiliriz. Bu özellikleri gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapıda hesaplanabilmektedir. GaussView programı, Gaussian 09 programına göndereceğimiz başlangıç dosyalarını hazırlamamıza yardımcı olan ve Gaussian programı sonuç dosyalarını grafiksel olarak incelememize imkan veren programdır (Frisch ve ark., 2009). GaussView ve Gaussian programları kullanıcılarına 3 ana fayda sağlamaktadır.

Birincisi; Gauss View programı molekülü grafik halinde göz önüne getirmekte, molekülü ait üç boyutlu yapı elde edilmektedir. GaussView, büyük molekülleri dahi hızlı bir şekilde tasarlamamızı sağlar. Bu molekülleri üç boyutlu olarak çizebilir ve bilgisayar ekranında; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemlerini yapabiliriz. İkincisi; GaussView, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırmaktadır. Kararlı yapıların en düşük enerjili hali: optimizasyonlarını, yapı geçişi hesaplamaları ve daha başka ileri metotların başlangıç dosyalarını hazırlamaktadır. Son olarak; GaussView grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanarak Gaussian sonuçlarını incelememizi ve gözden geçirmemizi sağlamaktadır. Bu sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Moleküler yapının optimize edilmesi,
- Moleküler orbitaller ve atomik yüklerin hesaplanması,
- Elektrostatik potansiyel enerjisi hesaplanması,
- Çizgisel olmayan optik özelliklerin hesaplanması,
- Titreşim frekanslarına karşılık gelen normal modların gösterimi,
- IR, Raman, NMR, UV ve diğer spektrumlar gibi,

3.2. Molekül Titreşim Spektroskopisi

3.2.1. Molekül Titreşimleri

Molekül titreşim spektroskopisi, elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceler ve molekül yapısının belirlenmesinde kullanılır. Maddenin elektromanyetik dalgayla etkileşmesinden sonra madde tarafından soğurulan veya açığa çıkan enerji şöyle gösterilir:

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_0 \quad (3.1)$$

Formülde:

ΔE : İki enerji seviyesi arasındaki fark,

h : Planck sabiti,

ν : Frekans anlamına gelmektedir.

Dönme hareketi 10^{-10} s ve titreşimsel hareket 10^{-12} saniyelik bir sürede meydana gelir. Elektronun bir elektronik düzeyden başka bir elektronik düzeye geçişi ise tahmini 10^{-15} saniyede sürede tamamlanır. Bu nedenle diğer hareketler çok ağır kalır.

3.2.2. İnfrared (Kırmızı Ötesi) Spektroskopisi

1905 de W.Coblentz tarafından sistematik olarak kullanılmaya başlandı. İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışınların moleküller gruplar tarafından absorblanmasının ölçümüne dayalı bir yöntemdir. İnfrared spektroskopisi; dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre üç kısma ayrılır (Chang 1971).

1) Yakın İnfrared Bölge: Dalga Boyu 0.78-2.5 (μm), Dalga Sayısı 12800-4000 (cm^{-1}), Frekansı $3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$ (Hz) olarak bilinir.

2) Orta İnfrared Bölgesi: Dalga Boyu 2.5-50 (μm), Dalga Sayısı 4000-200 (cm^{-1}), Frekansı $1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$ (Hz) olarak bilinir.

3) Uzak İnfrared Bölgesi: Dalga Boyu 50-1000 (μm), Dalga Sayısı 200-10 (cm^{-1}), Frekansı $6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$ (Hz) olarak yazılır (Kendal, 1966).

3.2.3. İnfrared soğurma (klasik kuram)

Klasik elektrodinamiğe göre moleküle ait bir titreşim bandının infrared spektroskopisinde gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında değişen bir elektriksel dipol momentinin olması gereklidir. Molekülün elektriksel dipol momentini Kartezyen koordinat sisteminde μ_x, μ_y, μ_z gibi üç bileşenli bir vektördür. Molekülün dipol momentini basit harmonik yaklaşıma göre, titreşim normal koordinatının bir fonksiyonu olarak denge konumu etrafında, Taylor Serisine açılırsa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \varphi_k \right\} + \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial \varphi_k^2} \right) \varphi_k^2 \right\} + \dots \quad (3.2)$$

“Eş.(3.2)” deki gibi olduğu görülür.

Burada toplam alınmıştır. Küçük genlikle salınımlar için, $\vec{\mu}$ ’nın birinci dereceden terimini alıp, yüksek dereceden olan terimler ihmal edilirse; molekülün elektriksel dipol momentini,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum \left\{ \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right\}_0 \varphi_k \quad (3.3)$$

“Eş.(3.3)” deki gibi yazılabilir.

Klasik teoriye göre, titreşimin aktif olabilme şartı, molekülün dipol momentinin veya bileşenlerden en az birinin değişiminin sıfırdan farklı olmasıdır (Bransden 1998).

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}_i}{\partial \varphi_k} \right)_0 \neq 0 \quad (i=x,y,z) \quad (3.4)$$

3.2.4. İnfrared soğurma (Kuantum mekaniksel)

Kuantum mekaniğine göre $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ dalga fonksiyonları ile belirtilen taban ve uyarılmış iki titreşim enerji düzeyi arasında geçiş olabilmesi için, ısınımın soğrulma şiddetinin bir ölçüsü olan geçiş dipol momentinin veya bileşenlerinden en az birinin sıfırdan farklı olması gerekir (Chang 1971).

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi^{(n)} \vec{\mu} \Psi^{(m)} d\tau \neq 0 \quad (3.5)$$

; n. uyarılmış enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(n)}$;

Taban enerji seviyesindeki molekülün titreşim dalga fonksiyonu, $\Psi^{(m)}$; hacim elemanı,

$\vec{\mu}$; elektrik dipol moment operatörü,

“Eş.3.3”, “Eş.3.5” de yerine konursa;

$$\vec{\mu} = \mu_0 \int \Psi^{(n)} \Psi^{(m)} d\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_k} \right)_0 \int \Psi^{(n)} \varphi_k \Psi^{(m)} d\tau \right\} \quad (3.6)$$

“Eş.(3.6)” elde edilir.

Burada ilk terimdeki $\Psi^{(n)}$ ve $\Psi^{(m)}$ ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır olur. İki titreşim enerji düzeyi arasındaki geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır.

$k=p$ dikkate alınır, temel m düzeyinden n düzeyine geçişi “Eş.3.6” ifadesinde dikkate alırsak;

$$\mu_{nm} = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \varphi_p} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^{(n)} \varphi_p \Psi^{(m)} d\tau \quad (3.7)$$

IR Spektroskopisinde molekülün titreşimi sırasında değişen dipol moment varsa, yani $\frac{\partial \mu}{\partial \varphi} \neq 0$ ise, o titreşim IR de gözlenir. Buna infrared gözlem (aktiflik) şartı denir.

3.3. Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisi ile maddenin tek frekanslı ışınım üzerinde oluşturduğu saçılma incelenir. Saçılma, gelen fotonun moleküle çarparak 3600 de küresel olarak yayınlanmasıdır. Raman olayı iki şekilde incelenir.

3.3.1. Klasik kuram

Klasik elektrodinamiğe göre, örnek moleküller üzerine enerjili foton gönderildiğinde elektromanyetik dalgaın elektrik alanıyla, maddenin (+) ve (-) yük merkezleri etkileşir. Molekülde başlangıçta bir dipol moment yoksa dış alanın etkisiyle

bir dipol moment oluşur. Molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri (yani bir dipol moment) mevcut ise bu dipol moment uygulanan elektrik alan etkisiyle indüklenir. Bu etkileşme:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.8)$$

“Eş.(3.8)” şeklinde bir bağıntı ile verilir. : Elektrik dipol moment vektörü, Elektrik alan vektörü, Kutuplanma yatkınlığı (polarizabilitesi). Kutuplanabilme yatkınlığı dokuz elemanlı simetrik bir tensör özelliği gösterir.

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.9)$$

Eğer molekülün titreşimi (veya dönmesi) sırasında α değişiyorsa, bu katsayının denge konumu civarında Taylor serisine açılımı;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi^2} \right)_0 \varphi^2 + \dots \quad (3.10)$$

“Eş.(3.10)” olur. Burada α_e denge konumunda kutuplanma yatkınlığı, φ ise bir titreşim koordinatıdır. Eğer molekül frekansı ile titreşiyorsa, φ ’nun kendisi zamanın fonksiyonudur ve şu şekilde yazılabilir;

$$\varphi = \varphi_0 \sin(2\pi\nu_{it}t) \quad (3.11)$$

“Eş (3.11)” şeklinde ifade edilir. Gönderilen elektromanyetik dalganın titreşim frekansı ise,
elektrik alan ifadesi;

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.12)$$

“Eş.(3.12)” şeklindedir. Küçük titreşimler için Taylor ifadesindeki ilk iki terimi alıp “Eş.(3.8)” de yerine koyarak işlem yaptığımızda;

$$\mu = \left[\alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 \varphi_0 \sin(2\pi \nu_{it} t) \right] E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) \quad (3.13)$$

olarak yazılır.

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)] \quad (3.14)$$

Yukarıdaki trigonometrik özdeşliği kullanırsak eğer;

$$\mu = \alpha_e E_0 \sin(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_0 E_0 \varphi_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{it})t) - \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{it})t)] \quad (3.15)$$

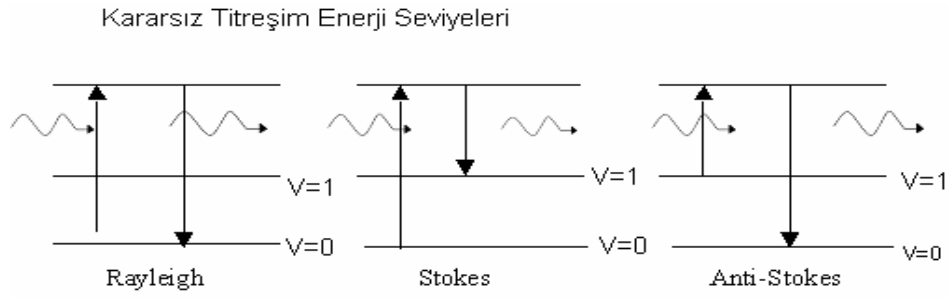
“Eş.(3.15)” İfadesini elde ederiz. Burada ilk terim Rayleigh saçılmasına, cosinüslü ilk terim Stokes saçılmasına, kosinüslü ikinci terim anti-Stokes saçılmasına, karşılık gelir. Bir titreşimin Raman’da gözlenebilmesi için gerekli olan aktiflik şartı; molekülün titreşimi esnasında değişen bir kutuplanma yatkınlığının (polarizibilite) olmasıdır.

Yani;

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad \text{olmalıdır.}$$

3.3.2. Kuantum kuramı

Kuantum mekaniksel kuram, gelen radyasyon ve molekülleri kuantum parçacıkları olarak inceler. Burada, örnek kristal üzerine frekanslı elektromanyetik dalga gönderilerek, elektromanyetik dalganın enerjili fotonlarıyla, örnek molekülün esnek ve esnek olmayan çarpışmaları incelenir. Esnek çarpışma sırasında, enerji kaybı olmaz ve moleküller tarafından saçılan fotonun enerjisi olur. (Rayleigh saçılması). Esnek olmayan çarpışmada ise madde molekülleri ile ışın fotonu arasında enerji alış veriş olur. Bu durumda örnek moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri değişebilir. Saçılan fotonun frekansı ile verilir. Buna Raman Saçılması denir.



Şekil 3.1. Raman olayının kuantum mekaniksel görüşe göre gösterimi (Banwell, 1983)

Molekül taban enerji durumunda iken $h\nu_0$ enerjili fotonlarla uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçiş yapar. Üst kararsız titreşim enerji düzeyindeki molekül $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ enerjili foton yayınlamaya geçiş yapar $\nu = 1$ uyarılmış enerji düzeyine geçiş yapar. Bu olaya Stokes saçılması denir. Molekül taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna Rayleigh saçılması denir. Molekül önce birinci uyarılmış enerji düzeyinde iken $h\nu_0$ enerjisini alarak üst kararsız titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır ve $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ enerjili foton salarak taban titreşim enerji düzeyine geçiş yaparsa buna anti-Stokes saçılması denir (Woodward, 1972).

$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
$\nu = \nu_0 - \nu_{vib} \langle \nu_0$	$\nu = \nu_0$	$\nu' = \nu_0 + \nu_{vib} \rangle \nu_0$
Stokes	Rayleigh	Anti - Stokes

Şekil 3.2. Raman spektrumu enerji diyagramı

Boltzmann dağılımına göre; oda sıcaklığında taban titreşim enerji seviyesindeki molekül sayısı, bir üst uyarılmış enerji düzeyindeki molekül sayısından fazla olduğundan, Stokes Saçılmaları, anti-Stokes Saçılmalarından daha şiddetlidir. Bu nedenle de Raman Spektroskopisinde Stokes çizgileri gözlenir.

3.4. Karşılıklı Dışlama Kuralı

Bir molekül i simetri merkezine sahipse Infrared’de gözlenen titreşimleri Raman’da, Raman’da gözlenen titreşimleri de Infrared’de gözlenmez. Bu “karşılıklı dışlama kuralı”(rule of mutual exclusion) olarak bilinir (Banwell, 1983). Bazı titreşim frekansları her ikisinde de aktif olmayabilir. Molekülün Infrared ve Raman spektrumları incelenerek; simetri, dönme, titreşim enerji seviyeleri ve etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilir.

Raman ve IR Spektroskopileri, bazen molekülün farklı titreşimlerini verirler ve birbirlerini tamamlarlar. Bazen de aynı titreşimleri verirler. Bu pikler, aynı enerjide olmalarına rağmen şiddet bakımından farklı olabilirler (Nakamoto, 1997).

3.5. Moleküler Titreşim Türleri

Çok atomlu moleküllerin titreşimleri dört bölümden oluşur. Bu titreşim türlerinin frekans sıralaması;

$\nu_{asimetrik} > \nu_{simetrik} > \delta_{sallanma} > \delta_{makaslama} > \delta_{dalgalanma} > \delta_{kivirma} > \delta_{burulma}$ şeklindedir (Baranska, 1987).

3.5.1. Gerilme titreşimi (ν)

Bağ eksenine yönündeki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimleri denilir. Molekülün tüm bağlarının aynı anda uzayıp kısalmasına simetrik gerilme, bağlarının biri veya birkaçı uzarken diğerinin kısalmasına asimetrik gerilme denir. Gerilme titreşimi ν ile gösterilir. Şekil 3.3.a’da gerilme titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.5.2. Açı bükülme titreşimleri (δ)

Açı bükülme titreşimleri δ ile gösterilir. Şekil 3.3.b,c,d'de gerilme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.

a) Makaslama (Scissoring): İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kopması ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Sembolü δ_s ile göstermektedir.

b) Sallanma (Rocking): İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. ρ_r ile gösterilir.

c) Dalgalanma(Wagging): Bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimi hareketidir. Tüm atomlar denge konumunda aynı düzlemde. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denir. w ile gösterilir.

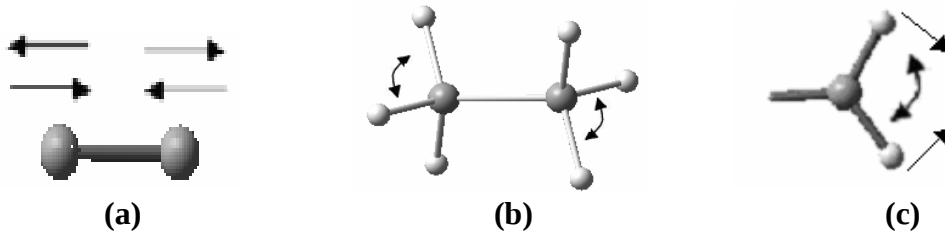
d) Kivırma (Twisting): Doğrusal ve doğrusal olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine kivırma denir. t ile gösterilir.

3.5.3. Burulma titreşimi (τ)

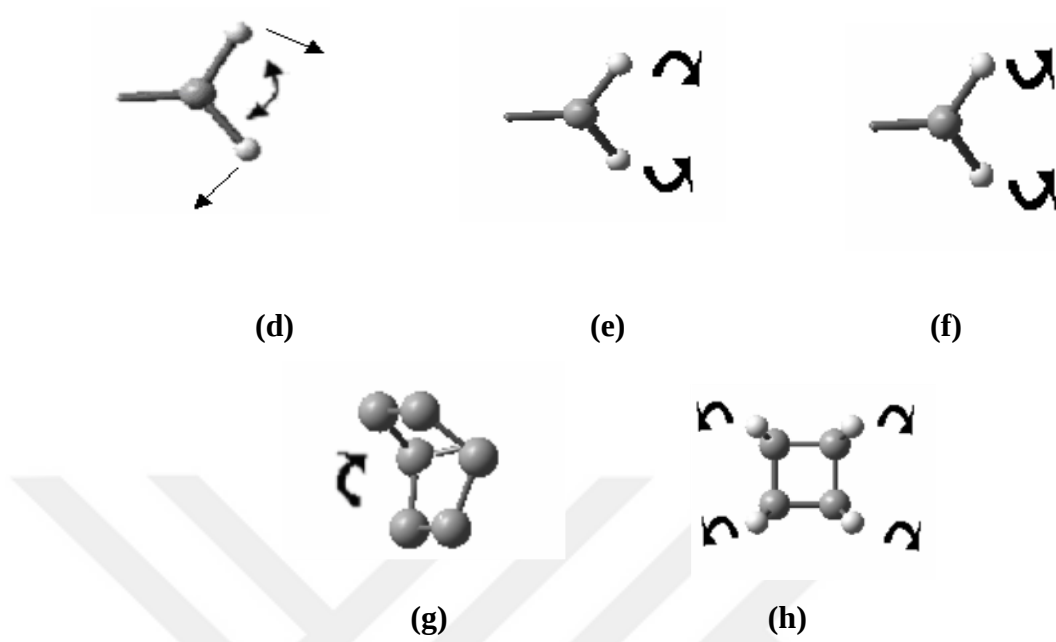
İki düzlem arasındaki açının bir bağı burarak yaptığı periyodik değişim hareketidir, τ ile gösterilir. Şekil 3.3.g'de burulma titreşimi şematik olarak verilmiştir.

3.5.4. Düzlem dışı açı bükülmesi

Molekül düzlemine dik doğrultudaki açı değişimidir. γ ile gösterilir. Şekil 3.3.h'de düzlem dışı açı bükülme titreşimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Temel titreşim türleri a) Gerilme titreşimi b) Açı bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma e) Kivırma f) Dalgalanma g) Burulma h) Düzlem dışı açı bükülmesi



Şekil 3.3 (Devam). Temel titreşim türleri a) Gerilme titreşimi b) Açık bükülme titreşimi c) Makaslama d) Sallanma e) Kıvrırma f) Dalgalanma g) Burulma h) Düzlem dışı açı bükülmesi

3.6. Bilgisayar hesaplamalı moleküler spektroskopik

Söz konusu spektroskopik, kimyasal reaksiyonları ve moleküler yapıyı fizik yasalarının kodlanmış olduğu bir programla hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Teorisi metotlarıdır. Bu spektroskopideki hesaplamalar, moleküler yapının enerjisinin hesaplanması, geometrik optimizasyon ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak ifade edilir.

3.6.1. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metodlar

Moleküler modelleme; bir molekülün fiziksel özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Moleküler modelleme sonucunda hesaplanan fiziksel büyüklüklerin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayisi, malzeme bilimi vb. alanlarda yoğun uygulaması vardır (Höltje, 2003).

Moleküler modellemede birçok hesaplama yöntemi vardır. Bu yöntemler iki ana grupta toplanır;

a) Moleküler Mekanik Yöntemler

b) Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab initio yöntemler ve yarı deneysel (semiempirical) moleküler orbital yöntemleridir

3.6.2. Moleküler mekanik yöntemler

Bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılan hesaplama metoduna Moleküler mekanik (Kuvvet alanı metodu veya Force Field Metod) yöntemler denir. Bu metot da, molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. (Höltje, 2003).

Moleküler mekanik veya Kuvvet alanı yaklaşımında moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (3.16)$$

“Eş.(3.16)” ifadesi ile verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burkulma enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : çapraz etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik yöntemlerin kodlandığı AMBER, CHARMM gibi paket programlar vardır.

3.6.3. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel (semiempirical) yöntemler

Elektronik yapı metotlarında, kuantum mekaniğinden yararlanılır. Bir molekülün enerjisi ile diğer büyüklükleri, Schrödinger denklemi çözülerek elde edilir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.17)$$

İki ve daha fazla elektrona sahip atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkün değildir. Kuantum mekaniksel sistemler için, Ab initio

yöntemler matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Burada yöntemler: yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar diye iki başlığa ayrılırlar (Jensen, 1999).

a)Yarı deneysel metotlar: AM1, PM3, MINDO hesaplama metotları yarı deneysel metotlardandır. Bu metotlar GAUSSIAN03, MOPAC ve AMPAC gibi çeşitli paket programlarda kodlanmıştır.

b)Ab initio metotları: Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre oldukça fazladır ve hesaplama süresini azaltmak için bazı basitleştirmeler yapılmaktadır. Ne kadar basitleştirme yapılmaya çalışılsa da bu tür bir yöntem, moleküler yapıyla ilgili bilgilerde az miktar da dahi sapmaya sebep olabilmektedir (Kecel, 2005; Jensen, 1999).

3.7. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

DFT'nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisiyi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür.

Bir molekülün fiziksel büyüklükleri veya enerjisi kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.18)$$

İle gösterilir. Açıkarsak,

$\hat{H}$: moleküldeki etkileşimleri tanımlayan operatör,

Ψ : moleküler dalga fonksiyonu,

E: moleküler sistemin değişik kararlı hallerine denk düşen enerjilerdir.

Bir model içindeki elektronların meydana getirdiği çoklu parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözebilmek amacıyla farklı çözümlere gereksinim duyulur. Bu yaklaşım çekirdek ve elektronları ikiye ayırır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden daha yüksek olduğundan bu iki hareket ayrı ele alınabilir. Buna Born-Oppenheimer denilmektedir. Molekülün elektronik enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.19)$$

Burada:

E^T = kinetik enerji,

E^V = çekirdek-elektron çekim ile çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,

E^J = elektron-elektron itme terimidir.

$E^{XC} = E^X + E^C$ değiş-tokuş E^X ile korelasyon E^C terimidir. Korelasyon enerjisi diğer spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine denir (Pulay, 1987; Leach, 2001). Şayet enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ' ye bağımlı ise (HF) Hartree-Fock modeli diye söylenebilir. Eğer enerji ifadesi ρ' ye bağlıysa bu (DFT) yoğunluk fonksiyonu modeli diye söylenebilir (Leach,2001)

3.8. MPW1PW91 Metodu

Yoğunluk fonksiyonu teorisi, moleküllerin değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin sonuçlarını daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için, yalnız HF veya yalnız DFT modelleri yerine karma modeller ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada MPW1PW91 metodu kullanıldı. Barone ve Adamo, Becke'nin tek parametrelili karma fonksiyonunu Perdew-Wang değiş tokuş ve Perdew-Wang 91 korelasyon enerjileri için düzenleyerek kullanmıştır. Barone ve Adamo'nun düzenlediği karma yoğunluk metodu MPW1PW91'dir.

3.9. Temel Setler ve 6-311++G(d,p) Temel Seti

Bu bölümdeki hesaplamalarda kullanılan atomik setlerin temel bilgilerine yer verilmektedir.

Temel setin tarifi, orbital kavramının matematiksel tanımı olarak açıklanabilir. Atomik orbitallerin çizgisel toplamına Moleküler bir orbital diyebiliriz. Bu toplamı olanaklı hale getiren iki durum ise; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins

atomların farklı cins moleküllerde benzer özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. ψ_i moleküler orbital ile ϕ_μ atomik orbitali arasındaki bağıntı;

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.20)$$

“Eş.(3.20)” eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte $C_{\mu i}$ moleküler orbital katsayıları, ϕ_μ atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak isimlendirilir. Temel fonksiyonlar;

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.21)$$

“Eş.(3.21)” ile verilen gaussian tipi atomik fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada α fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit, c ise α, l, m ve n ye bağlı bir sabittir. s, p_x ve d_{xy} tipi gaussian fonksiyonları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

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

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

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha^2} \quad (3.22)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise;

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.23)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir.

Bütün bunların sonucu olarak bir moleküler orbital;

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (3.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun $C_{\mu i}$ çizgisel açılım katsayılarının her bir orbital için ayrı ayrı hesaplanmasıdır.

Bu bölümde atomik orbitaller için önerilen temel set kavramları açıklanmaya çalışılacaktır. Minimal temel setler herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir.

Örneğin;

$H : 1s$

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

split valans temel setleri ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte (α) iki veya daha çok temel fonksiyon içerirler.

Örneğin;

$H : 1s, 1s'$

$C : 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$

Burada üst indisli ve indissiz orbitallerin büyüklükleri farklıdır. 3-21G, 4-21G, 6-31G temel setleri minimal setlerdir. Split valans temel setleri orbitallerin büyüklüğünü değiştirir ancak şeklini değiştirmez.

Hesaplamalarda kullanılan temel setlerde 6-311++G(d,p) de 6'nın anlamı, dolu (core) orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; 311 valans orbitallerinin üçe ayrıldığını ve ++ ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanılır. Ayrıca (d,p) ise d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtir. Hesaplamalarımızda kullanılan 6-311++G(d,P) temel seti için ifadelerimiz ve sabitler aşağıda verilmiştir.

Hidrojen atomu için s orbitalleri,

$$\phi'_{1s}(\vec{r}) = \sum_1^3 d'_k g_s(a'_k, \vec{r}) \quad \text{ve} \quad \phi''_{1s}(\vec{r}) = \sum_{k=1} d''_k g_s(a''_k, \vec{r}) \quad (3.25)$$

“Eş.(3.47)” olarak yazılabilir. Karbon ve oksijen atomları için s ve p atomik orbitalleri,

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^6 d'_{1s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) , \quad \phi'_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2s,k} g_s(a'_{1k}, \vec{r}) \\ \phi'_{2px}(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^3 d'_{2p,k} g_{px}(a'_{2k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\phi''_{2s}(\vec{r}) = \sum_{k=1} d''_{2s,k} g_s(a''_{2k}, \vec{r}) , \quad \phi''_{2px}(\vec{r}) = \sum_{k=1} d''_{2p,k} g_{px}(a''_{2k}, \vec{r})$$

olarak yazılabilir. 5 tane d tipi gaussian fonksiyon vardır;

$$(3z^2 - r^2, xz, yz, x^2 - y^2) \exp(-a_d r^2) \quad (3.27)$$

Karbon ve oksijen atomları için d orbitali sözde (virtuel) bir orbitaldir ve kısıtlanmıştır. Yani,

$$\phi_d = g_d(\alpha_d) \quad (3.28)$$

“Eş.(3.28)” ifadesi ile verilmektedir. ϕ' ve ϕ'' fonksiyonları valans kabuğunun iç ve dış kısımlarına karşılık gelir (Höltje, 2003; Leach, 2001; Bahat,2000).

3.10. Geometrik Optimizasyon

Geometrik optimizasyon, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Geometrik optimizasyon, moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını hedefler. Bu hesaplama yöntemi uygulanırken moleküle ait birden çok

kararlı yapı meydana gelebilir. Bu hesaplamaların temel amacı en kararlı noktayı bulmaktır (Jensen, 1999).

3.11. HOMO – LUMO Analizi

Maksimum enerjili dolu moleküler orbital (HOMO), minimum enerjili boş moleküler orbital (LUMO), kuantum kimyası için çok önemli parametreler arasında yer alır. Bir molekülün diğer moleküllerle etkileşimini, elektron verme ya da alma eğilimini belirlemede öncelikli orbitaller büyük önem taşır.

Molekülün elektron içeren en dıştaki orbitali HOMO, elektronları verme eğiliminde, elektronu olmayan en içteki orbital LUMO, elektron alma eğilimindedir.

HOMO enerjisi iyonizasyon potansiyeli ile ilgili iken LUMO enerjisi elektron aktifleşmesi ile ilgilidir. HOMO- LUMO arasındaki enerji farkı enerji bant boşluğu olarak isimlendirilir. Bu bağlamda bant boşluğu az olan molekül daha kolay uyarılacaktır.

3.12. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış bir haritasına moleküler elektrostatik potansiyel haritası denir. Elektrostatik potansiyel haritasında molekülün ‘dıştaki’ elektronları çok kuvvetle çektiği bölgeler mavi renktedir. Buradaki bölgeler genellikle molekülün en pozitif yüklü yerleridir. Pozitif yükler diğer moleküllerden elektron çeker. Molekülün ‘dıştaki’ elektronları kuvvetle iten bölgeleri elektrostatik potansiyel haritasında kırmızı renk ile gösterilmiştir ve burada bulunan bölgeler çoğunlukla negatif yük bölgelerini belirtmektedir. Renk kodları mavi ile başlayıp kırmızıya doğru sıralanmaktadır (Solomons ve ark., 2002).

3.13. Çizgisel Olmayan (NLO) Optik Özellikler

Madde ortamında ışığın halini inceleyen fiziğin alt dallarından biridir. Yalnızca lazerler tarafından sağlananlar gibi çok yüksek ışık şiddetlerinde gözlenmektedir.

Çizgisel olmayan maddeler doğrusal olmayan bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar.

Çizgisel olmayan optik özellikler; sinyal işleme, optik bellek cihazları gibi bilgi işlem teknolojisinde önemli rol oynar (Xuan X., ve ark., 2007). Çizgisel olmayan özellik gösteren optiksel malzemeler elektro-optik, veri toplama ile alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle literatürde çokça araştırılmaktadır.

Hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için; organik materyaller, önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler polarizebilibiteyle belirlenmektedir. Bir atom ya da molekülün polarizebilitesi, çekirdek ile elektronların kararlı durumlarından kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür (Demir, 2006).

3.14. Normal Koordinat Analizi

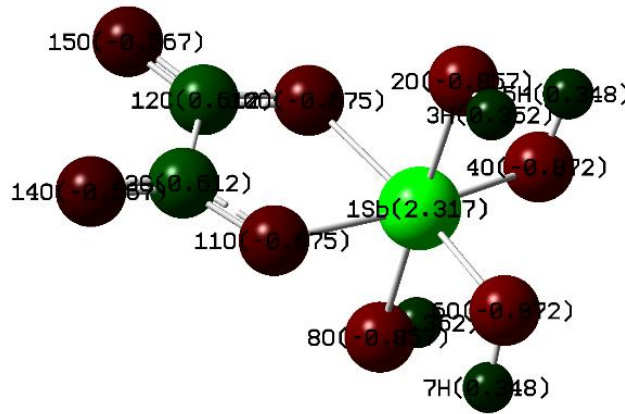
Bu bölümde bir molekülün titreşim hareketinin teorik olarak nasıl inceleneceğini üzerinde duracağız. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevinin kuvvet sabitinden nasıl hesaplandığını göreceğiz. Toplam enerji dağılımı kesiminde ise elde edilen frekansların hangi titreşim hareketine karşılık geldiğinin nasıl belirlendiğini inceleyeceğiz.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

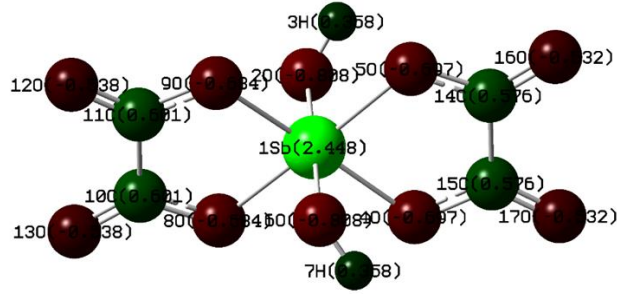
Bu çalışmada antimon (Sb^{V}) ile metal iyonları için mükemmel bir ligand olan oxalat (C_2O_4)²⁻ ligantının yapmış olduğu kompleks moleküllerinin oluşturduğu yeni yapıların geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları) moleküler özellikleri HOMO-LUMO enerjileri, iyonize potansiyel, elektron ilgisi, moleküler sertlik, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, elektrofillik indeks) titreşim frekansları ile bu titreşim frekanslarına ait İnfrared ve Raman şiddetleri belirlenmiştir. Elektrostatik potansiyel haritası çizilerek elektron yoğunluğunun dağılımı grafik üzerinde belirgin hale gelmiştir. Bileşiklerin çizgisel olmayan optik özellikleri aynı metot ve baz seti kullanarak hesaplanmış ve üre molekülünün hiperpolarizebilite değeri ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Antimon (Sb^{V}) İle Oxalat (C_2O_4)²⁻ Ligantının Yapmış Olduğu Kompleks Moleküllerinin Yapılarının Geometrik Parametrelerinin İncelenmesi

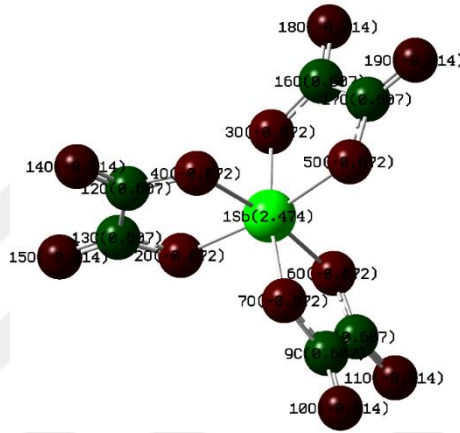
Antimon (Sb^{V}) ile Oxalat (C_2O_4)²⁻ ligantının yapmış olduğu bileşiklerin [$\text{SbL}(\text{OH})_4$]⁻, [$\text{SbL}_2(\text{OH})_2$]⁻ ve [SbL_3]⁻ geometrik yapıları aşağıda Şekil 4.1.1, Şekil 4.1.2, Şekil 4.1.3’de gösterilmektedir. Bileşikler aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi oktahedral yapıda bulunmaktadırlar.



Şekil 4.1.1 [$\text{SbL}(\text{OH})_4$]⁻ Molekülünün yük dağılımı



Şekil 4.1.2 $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ Molekülünün yük dağılımı



Şekil 4.1.3 $[\text{SbL}_3]^-$ Molekülünün yük dağılımı

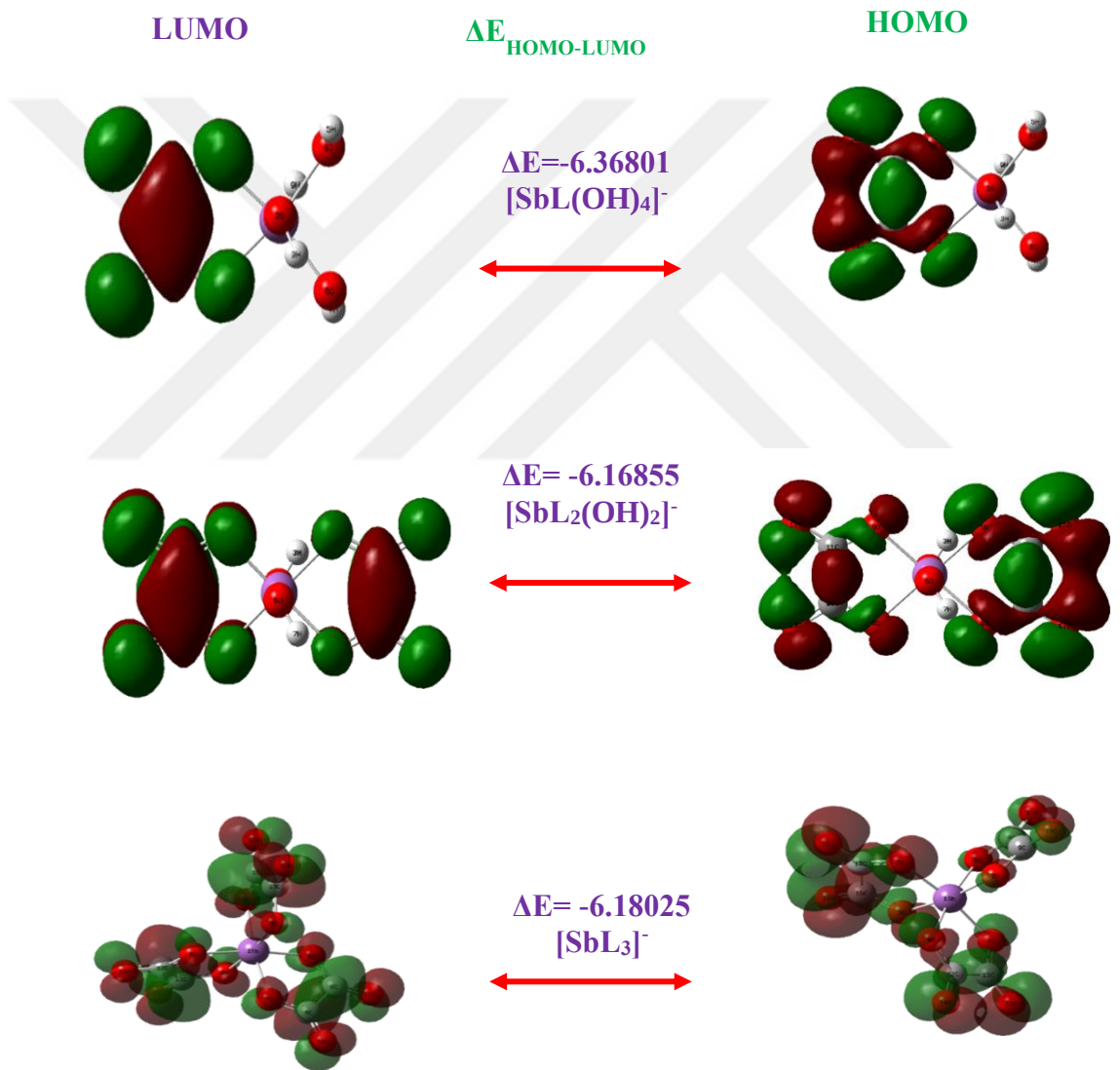
Bileşiklerin yapı parametreleri incelendiğinde Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Sb-O bağ uzunluğunun $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ komplekslerinde sırasıyla 2.043 Å, 2.022 Å, 1.988 Å olduğu görülmüştür. Ligant sayısının artması ile Sb-O bağ uzunluğu azalmaktadır. Aynı çizelgeyi incelediğimizde Antimon üzerindeki yük ise Sb-O bağ uzunluğu artışıyla ters orantılı olarak değişmektedir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin Sb-O Bağ uzunluğu ve Sb üzerindeki yükleri

	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$	$[\text{SbL}_3]^-$
Sb - O Bağ Uzunluğu (Å)	2.043	2.022	1.988
Sb Yüğü	2.317	2.448	2.474

4.2. HOMO – LUMO ve Kimyasal Özelliklerin Hesaplanması

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi $E_{\text{(HOMO)}}$ ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi $E_{\text{(LUMO)}}$ kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi molekülün elektron alma eğilimindedir. MPW1PW91/gen set takımı kullanılarak $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ komplekslerin HOMO – LUMO arasındaki enerji farkları hesaplandı ve şekil 4.2.1’de gösterildi.



Şekil 4.2.1. Bileşiklerin HOMO-LUMO orbital şekilleri ve enerji farkları.

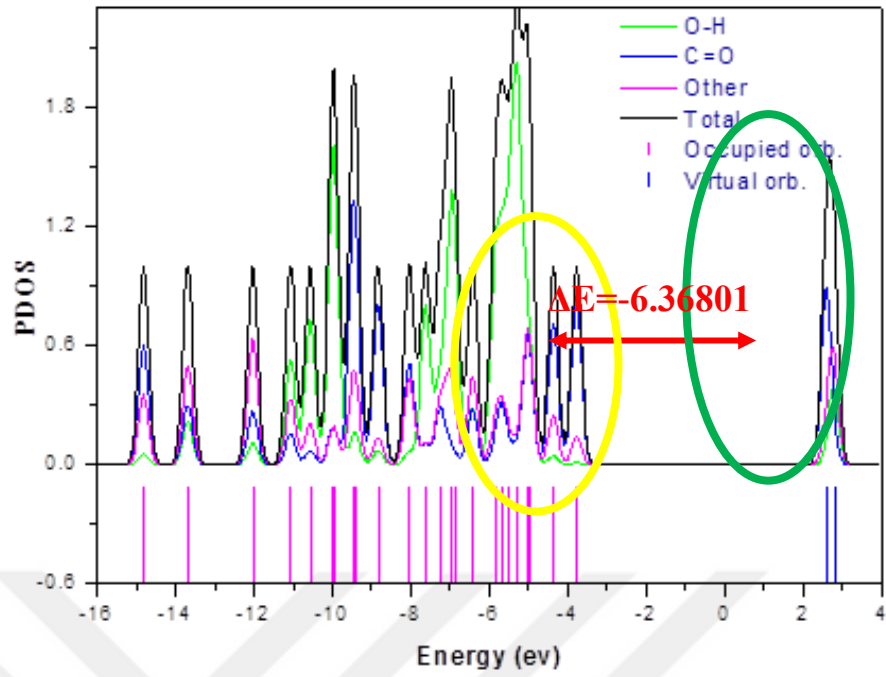
MPW1PW91 metodu ile $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ komplekslerin elektronik yapı parametreleri hesaplandı ve çizelge 4.2 de listelendi.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin HOMO-LUMO Enerjileri ve elektronik yapı parametreleri (diskriptörleri)

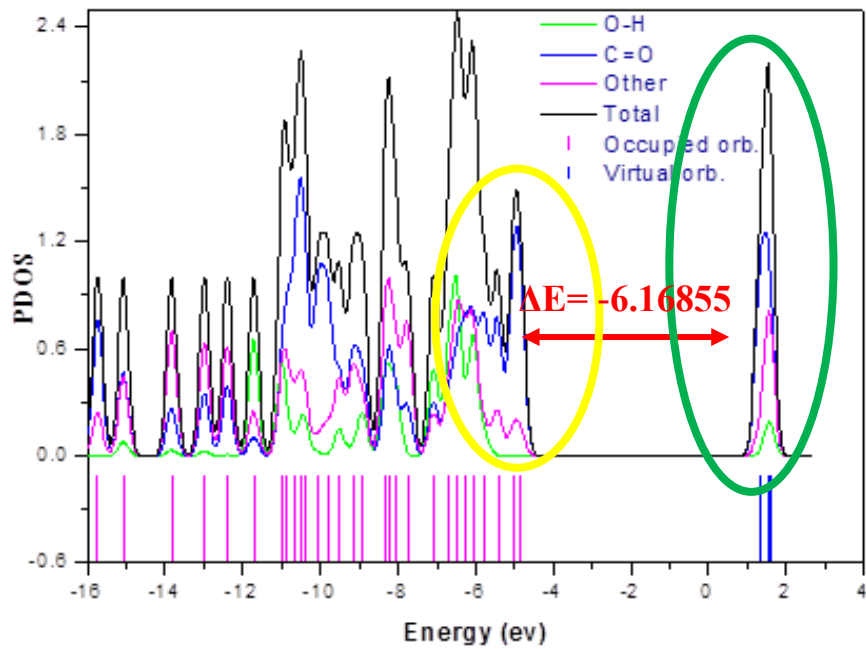
Moleküler Özellikleri (ev)	$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$	$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$	$[\text{SbL}_3]^-$
E_{LUMO}	261.012	133.962	0.57307
E_{HOMO}	-375.789	-482.893	-560.718
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	-636.801	-616.855	-618.025
İyonizasyon Potansiyeli (IP)	375.789	482.893	560.718
Elektron İlgisi (EA)	-261.012	-133.962	-0.57307
Kimyasal Sertlik (η)	318.400	308.427	309.012
Elektronegatiflik (χ)	0.57389	174.466	251.705
Kimyasal Potansiyel (μ)	-0.57389	-174.466	-251.705
Yumuşaklık (S) ev^{-1}	0.15703	0.16211	0.16181
Elektrofillik index (ω)	0.05172	0.49344	102.513

4.3. Kısmi Durum Yoğunluğu

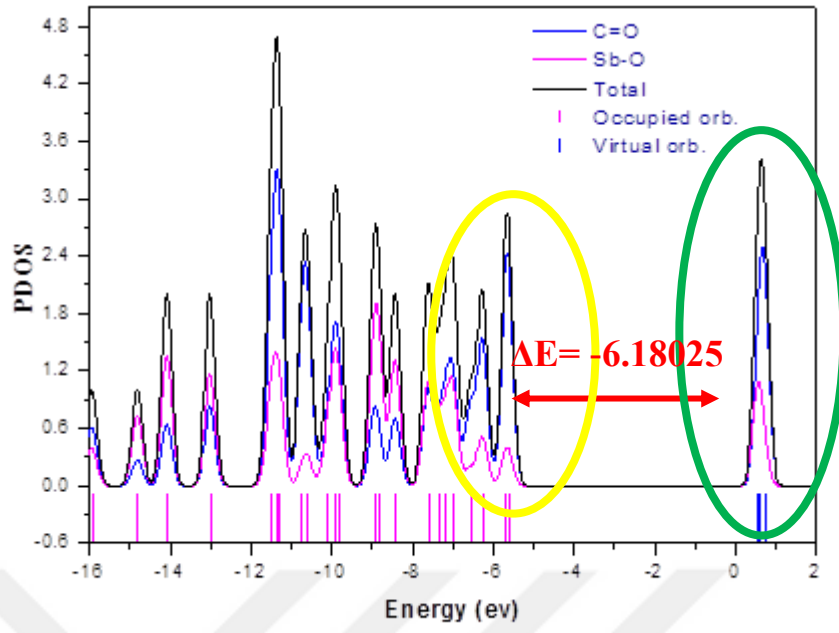
HOMO – LUMO arasındaki enerji farkı enerji bant boşluğu olarak isimlendirilir. Yapıların kararlılığı için önemli bir parametredir. Sınır bölgesindeki boşlukların orbitallerinin gerçek tanımını göstermeyebilir. Bu yüzden GaussSum programı kullanılarak $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ komplekslerin kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı ve Şekil 4.3.1, Şekil 4.3.2, Şekil 4.3.3’de gösterildi (O’Boyle ve Ark., 2008).



Şekil 4.3.1 $[SbL(OH)_4]^-$ PDOS Grafiği



Şekil 4.3.2 $[SbL_2(OH)_2]^-$ PDOS Grafiği



Şekil 4.3.3 [SbL₃]⁻ PDOS Grafiği

[SbL(OH)₄]⁻, [SbL₂(OH)₂]⁻ ve [SbL₃]⁻ moleküllerinin HOMO – LUMO orbitallerin Sb-O ve C=O grupları üzerine katkı yüzdeleri Çizelge 4.3’ de gösterildi.

Çizelge 4.3. Bileşiklerin C=O ve Sb-O bağlarının kısmi durum yoğunluğuna katkı yüzdeleri

	Katkı Yüzdeleri					
	[SbL(OH) ₂] ⁻		[SbL ₂ (OH) ₂] ⁻		[SbL ₃] ⁻	
	C=O	Sb-O	C=O	Sb-O	C=O	Sb-O
LUMO	86	13	88	12	86	14
HOMO	85	14	86	13	86	14

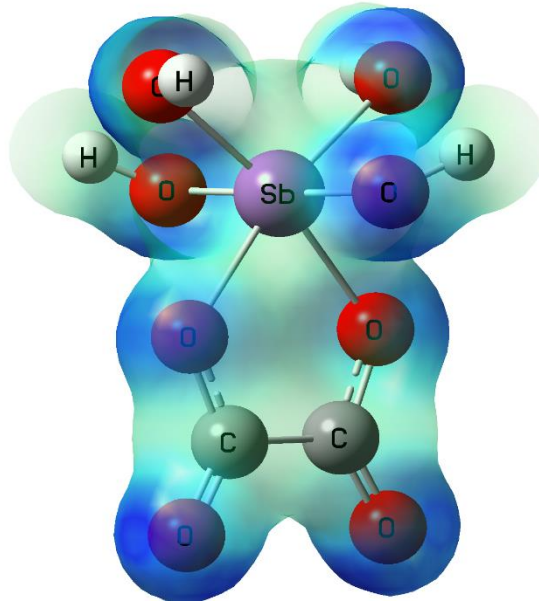
4.4. Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)

MEP, molekül etkileşmelerini anlamada, moleküllerin biyolojik özelliklerini belirlemede, hidrojen bağı etkileşimlerini tanımlamada, moleküllerin kristal davranışlarını incelemekte kullanılmaktadır (Murray ve Sen, 1996).

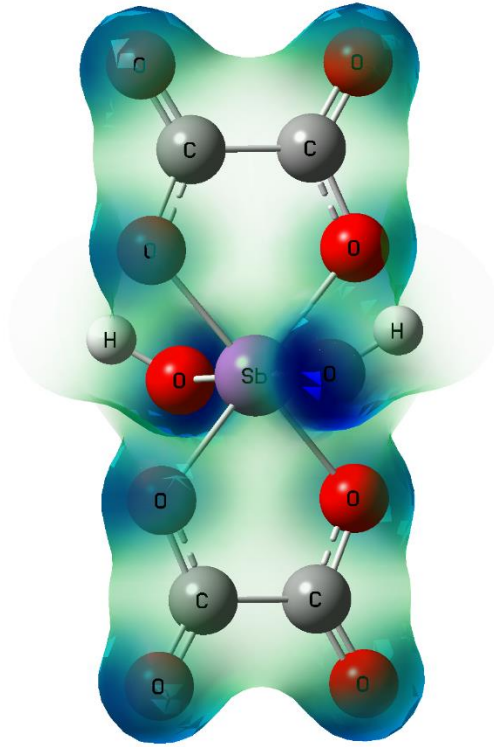
Elektronca zengin bölge koyu kırmızı ile gösterilirken; elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir. Kırmızı renkli kısımlar daha negatif bölgeleri belirtir yani elektronca daha fazla bölge olarak nitelendirilir.

Şekil 4.4.1, Şekil 4.4.2, Şekil 4.4.3’ de görülen elektron yoğunluğu potansiyeli şu sıraya göre azalmaktadır: kırmızı > turuncu > sarı > yeşil > cam göbeği > mavi.

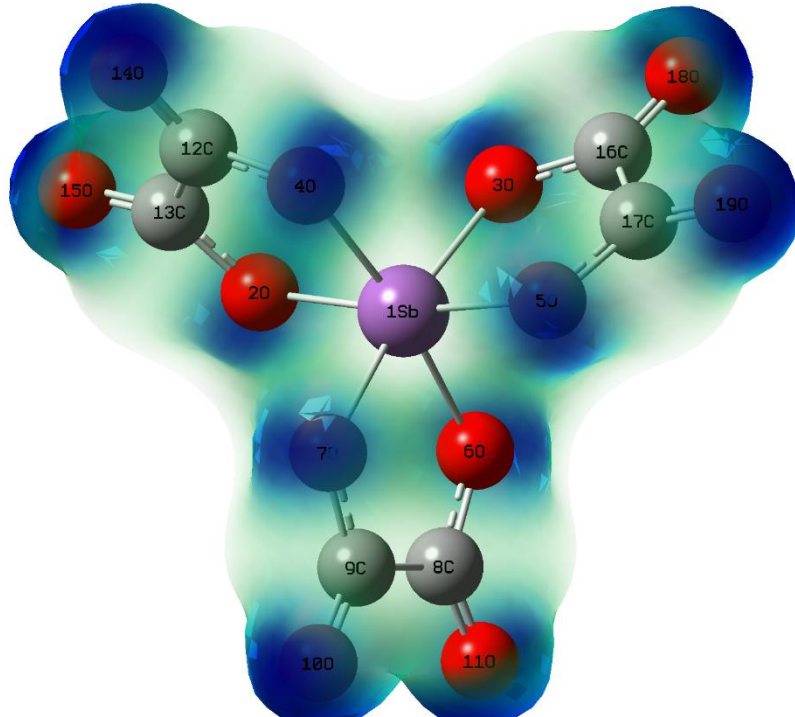
$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{SbL}_3]^-$ moleküllerinin MEP yüzeyleri MPW1PW91/gen metodu seçimine göre çizilmiştir.



Şekil 4.4.1. $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)



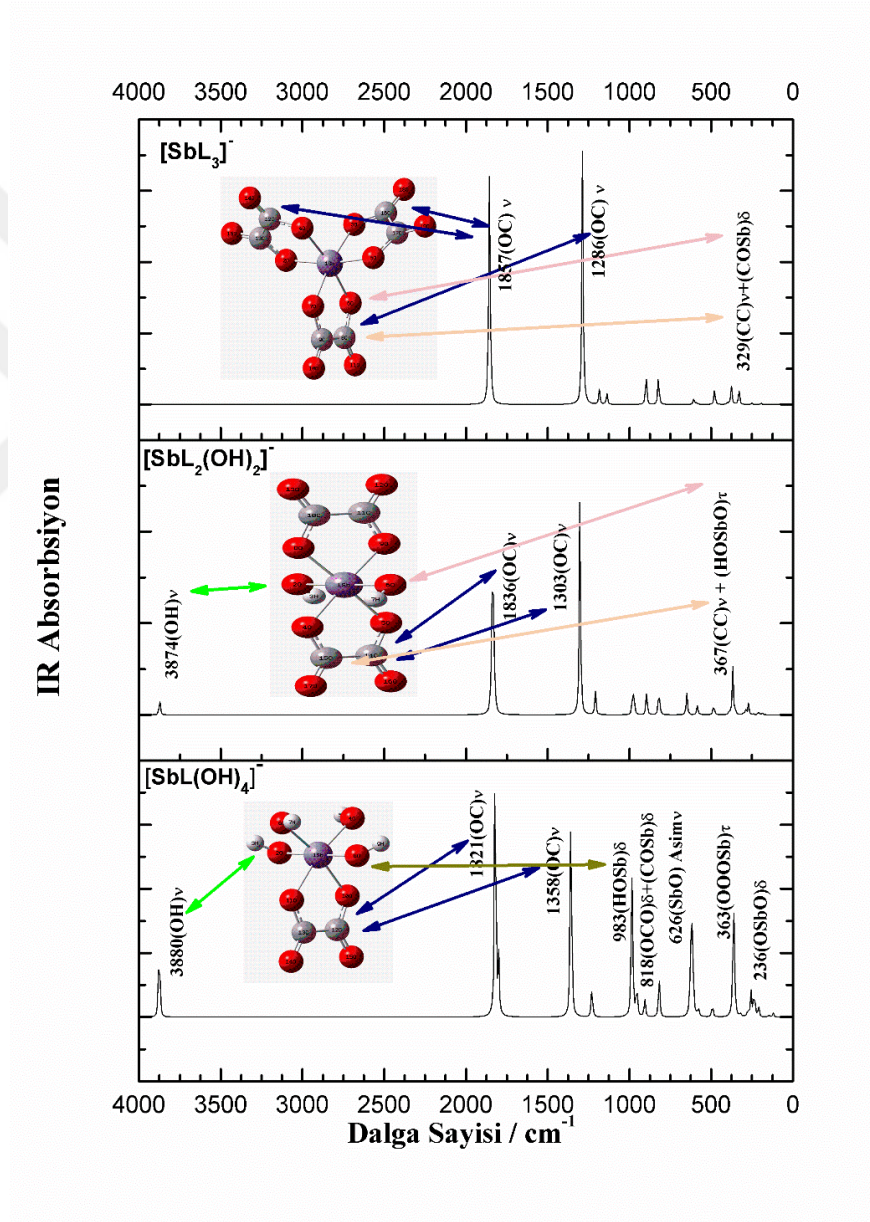
Şekil 4.4.2.[SbL₂(OH)₂]⁻ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)



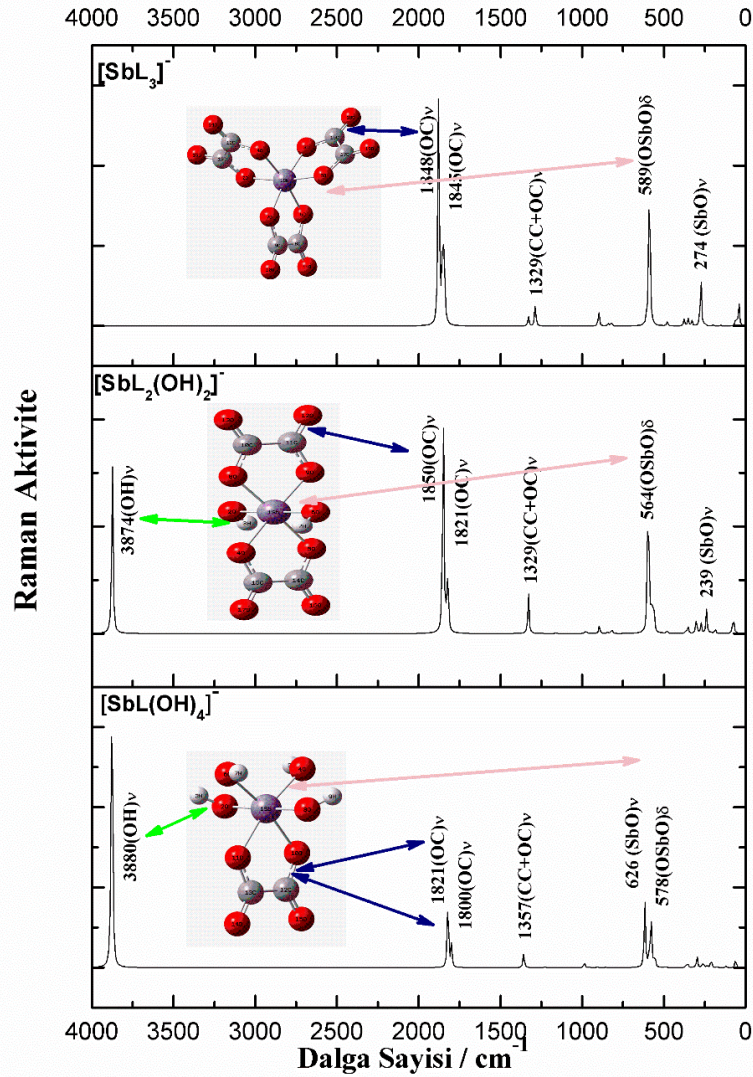
Şekil 4.4.3.[SbL₃]⁻ bileşiğinin Elektrostatik Potansiyel Yüzey Haritası (MEP)

4.5. Antimon(Sb^{V}) İle Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) Ligantının Yapmış Olduğu Kompleks Moleküllerinin Titreşimsel Analizi

3 molekülümüzün Gaussian programında MPW1PW91/gen metodu, C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd baz setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan harmonik titreşimleri, IR ve Raman spektrumlarında gözlenen pikler, isimlendirileme ve işaretlemeler yapılmıştır.(Şekil 4.5.1, Şekil 4.5.2)



Şekil 4.5.1. Bileşiklerin hesaplanan IR Spekrumu



Şekil 4.5.2. Bileşiklerin hesaplanan Raman Spektrumu

$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ molekülün IR ve Raman spektrumlarında titreşim parametrelerini incelediğimizde OH gerilme titreşimi 3880 cm^{-1} piki olarak işaretlenmiştir. OC gerilme titreşimleri IR spektrumunda sırasıyla $1821, 1358 \text{ cm}^{-1}$ Raman spektrumunda sırasıyla $1821, 1800 \text{ cm}^{-1}$ pikleri gözlenmiştir. Raman spektrumunda SbO gerilme titreşimi 626 cm^{-1} piki olarak işaretlenmiştir. IR spektrumunda SbO asimetrik gerişme titreşimi 626 cm^{-1} , OOOSb burulma titreşimi 363 cm^{-1} , HOSb açılı bükülme titreşimi 983 cm^{-1} , OCO ve COSb açılı bükülme titreşimi 818 cm^{-1} , OSbO açılı bükülme titreşimi 236 cm^{-1} piki

olarak işaretlenmiştir. Raman spektrumunda 578 cm⁻¹ piki OSbO açılı bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir.

[SbL₂(OH)₂]⁻ molekülün IR ve Raman spektrumlarında titreşim parametrelerini incelediğimizde OH gerilme titreşimi 3874 cm⁻¹ piki olarak işaretlenmiştir. OC gerilme titreşimleri IR spektrumunda sırasıyla 1836, 1303 cm⁻¹, Raman spektrumunda sırasıyla 1850, 1821 cm⁻¹ pikleri işaretlenmiştir. IR spektrumunda 367 cm⁻¹ piki CC gerilme titreşimi ve HOSbO burulma titreşimi olarak işaretlenmiştir. Raman spektrumunda 1329 cm⁻¹ piki CC ve OC gerilme titreşimi olarak, 239 cm⁻¹ piki SbO gerilme titreşimi olarak, OSbO açılı bükülme titreşimi 564 cm⁻¹ piki olarak belirtilmiştir.

[SbL₃]⁻ molekülün IR spektrumunda OC gerilme titreşimleri sırasıyla 1857, 1286 cm⁻¹, Raman spektrumunda sırasıyla 1848, 1845 cm⁻¹ pikleri olarak işaretlenmiştir. IR spektrumunda 329 cm⁻¹ piki CC gerilme titreşimi ve COSb açılı bükülme titreşimi olarak işaretlenmiştir. Raman spektrumunda 1329 cm⁻¹ piki CC ve OC gerilme titreşimi, 589 cm⁻¹ piki OSbO açılı bükülme titreşimi, SbO gerilme titreşimi 274 cm⁻¹ olarak işaretlenmiştir.

Çizelge 4.4. [SbL(OH)₄]⁻ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
1	A	60	1.7	2.2
2	A	62	0.2	0.9
3	A	121	8.8	0.5
4	A	147	5.7	0.0
5	A	175	0.4	0.2
6	A	209	17.4	0.1
7	A	212	8.0	3.0
8	A	236	66.8	0.8
9	A	255	59.5	0.3
10	A	261	5.3	1.5
11	A	268	1.8	0.3
12	A	276	16.6	0.0
13	A	298	0.5	4.3
14	A	322	6.1	0.1
15	A	352	11.6	0.9
16	A	363	343.9	1.0

MPW1PW91/gen, C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd

Çizelge 4.4 (devam). $[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
17	A	364	16.7	0.1
18	A	492	34.1	0.3
19	A	556	0.8	4.5
20	A	579	22.3	23.5
21	A	593	3.2	3.1
22	A	612	105.6	3.1
23	A	617	149.5	23.6
24	A	626	169.0	0.3
25	A	818	105.4	0.1
26	A	859	0.0	0.2
27	A	906	51.9	0.3
28	A	956	82.0	0.1
29	A	983	229.8	0.1
30	A	987	55.5	1.4
31	A	987	123.2	0.9
32	A	1229	87.8	0.4
33	A	1357	581.4	7.8
34	A	1800	128.4	10.3
35	A	1821	751.7	38.6
36	A	3874	72.8	27.4
37	A	3874	16.8	126.9
38	A	3880	71.9	23.5
39	A	3881	9.8	114.4

MPW1PW91/gen, C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd

Çizelge 4.5. $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
1	A	35	7.5	0.0
2	A	56	0.1	0.0
3	A	61	5.1	0.3
4	A	75	0.2	3.2
5	A	77	0.0	1.5
6	A	186	15.6	1.2
7	A	206	10.4	0.1

MPW1PW91/gen, C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd

Çizelge 4.5 (devam). $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
8	A	214	9.8	0.2
9	A	239	3.5	6.3
10	A	272	17.4	2.3
11	A	272	55.8	0.2
12	A	290	34.7	0.1
13	A	292	1.8	0.1
14	A	302	6.1	3.9
15	A	349	3.0	0.4
16	A	352	7.8	0.0
17	A	354	7.6	1.7
18	A	368	306.3	0.4
19	A	389	20.1	0.0
20	A	482	5.2	0.6
21	A	485	73.2	0.1
22	A	564	4.2	10.4
23	A	578	0.0	5.4
24	A	585	57.3	1.1
25	A	591	0.1	0.1
26	A	596	0.7	49.7
27	A	649	155.8	0.0
28	A	815	75.1	0.7
29	A	822	102.9	0.7
30	A	844	0.0	0.3
31	A	846	0.1	0.2
32	A	893	81.4	0.8
33	A	896	77.1	1.5
34	A	973	167.4	0.5
35	A	983	69.0	0.4
36	A	1158	1.0	0.3
37	A	1208	149.1	0.0
38	A	1303	1423.0	0.0
39	A	1329	2.2	13.4
40	A	1821	50.8	20.3
41	A	1827	187.3	5.5
42	A	1836	1421.6	3.9
43	A	1850	54.1	91.9
44	A	3874	86.4	28.2
45	A	3874	13.9	100.2

Çizelge 4.6. $[\text{SbL}_3]^-$ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
1	A	41	3.5	3.9
2	A	42	3.5	3.9
3	A	60	0.5	0.6
4	A	60	0.5	0.6
5	A	60	0.1	1.4
6	A	65	8.3	0.0
7	A	155	1.1	0.1
8	A	156	1.1	0.1
9	A	193	10.8	0.0
10	A	198	0.0	0.3
11	A	250	7.7	0.3
12	A	251	7.7	0.3
13	A	274	0.0	18.2
14	A	329	61.2	1.0
15	A	329	61.4	1.0
16	A	352	0.0	1.3
17	A	353	1.8	0.6
18	A	353	1.7	0.6
19	A	377	77.0	1.2
20	A	377	76.9	1.2
21	A	399	14.7	0.0
22	A	475	29.8	0.0
23	A	479	51.2	0.7
24	A	479	51.0	0.7
25	A	589	0.5	55.2
26	A	589	8.0	8.9
27	A	589	8.7	5.8
28	A	600	0.5	0.0
29	A	606	26.4	1.1
30	A	606	26.5	1.1
31	A	820	41.8	0.9
32	A	821	42.3	0.9
33	A	822	183.8	0.0
34	A	842	0.0	0.2
35	A	842	0.0	0.2
36	A	842	0.0	0.6
37	A	898	77.9	2.7

MPW1PW91/gen ,C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd

Çizelge 4.6 (devam). $[\text{SbL}_3]^-$ molekülünün titreşim bilgileri

No	Titreşim Türü	Frekans	İnfrared Şiddeti	Raman Aktivite
38	A	898	103.7	1.8
39	A	899	92.0	2.2
40	A	1138	53.1	0.1
41	A	1138	52.8	0.1
42	A	1184	120.9	0.0
43	A	1286	1176.1	4.7
44	A	1287	1175.1	4.7
45	A	1329	0.0	4.3
46	A	1845	2.4	26.7
47	A	1845	2.7	26.7
48	A	1848	263.2	0.0
49	A	1857	1030.1	14.4
50	A	1858	1029.8	14.4
51	A	1878	0.0	124.7

MPW1PW91/gen ,C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd

4.6. Çizgisel Olmayan Optik(NLO) Özelliklerin İncelenmesi

Çalışılan bileşiklerin çizgisel olmayan optik özellikte olup olmadığını öğrenmek için, optimize yapıların polarizebilite özellikleri incelendi. Tüm bileşiklerin birinci dereceden hiperpolarizebilite (β_0) ve çizgisel olmayan nicelikleri DFT/6-311++G(d,p) set yardımıyla Gaussian 09 programı ile hesaplandı. Linneer polarizebilite: α , dipol momente $\mu=\alpha.E$ dir.

Dış elektrik alanı E'nin taylor serisine açılımı:

$$E=E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots \text{şeklindedir.}$$

$$\text{Dipol moment, } \mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2},$$

$$\text{polarizebilite, } \alpha = (1/3)(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{1/2} \text{ ve}$$

$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$ kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Üre molekülü NLO özellikleri araştırmalarında kullanılan prototip moleküllerden biridir ve bu nedenle sık sık eşik değer olarak karşılaştırılmalı amaçlar

için kullanılır. Bu çizelgede görüldüğü gibi en büyük $\beta_{\text{toplaml}}/\beta_{\text{toplaml(ure)}}$ değeri, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ molekülü için 1.94 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Bileşiklerin çizgisel olmayan optik parametreleri

Molekül	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	β_{toplaml} (a.u.)	β_{toplaml} (esu)	$\beta_{\text{toplaml}}/\beta_{\text{toplaml(ure*)}}$
$[\text{SbL}(\text{OH})_4]^-$	84.9	30.4	4.0	3.4E-32	0.10
$[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$	110.4	71.2	74.8	6.47E-31	1.94
$[\text{SbL}_3]^-$	135.2	41.2	11.3	9.76E-32	0.29
Üre*	20.3	30.5	38.5	3.33E-31	1.00

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, daha önce benzer bir teorik çalışması yapılmamış olan bu 3 molekülün yapılarının DFT/MPW1PW91/gen metod, C ve H: 6-311+g(d,p), O: cc-pvqz, Sb: sddall, Sb:sdd baz setleri kullanılarak geometrik parametrelerini, kimyasal özelliklerini, titreşim spektrumların analizini ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin hesaplanması yapılmış literatüre katkı sağlanmıştır.

Birinci bölümde Şekil 4.1.1, Şekil 4.1.2, Şekil 4.1.3 'de verilen bu 3 molekülün en düşük enerjili yapılarının geometrik parametrelerini incelendi. Bu moleküllerin Sb yükünü ve Sb-O bağ uzunluğu hesaplandı (Çizelge 4.1).

İkinci bölümde HOMO-LUMO enerjilerini ve farklarını bu enerjilerden 3 molekülün elektronik yapı parametreleri belirlendi (Çizelge 4.2).

Üçüncü bölümde Şekil 4.3.1, Şekil 4.3.2, Şekil 4.3.3'de verilen 3 molekülün GaussSum programı kullanılarak kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı ve moleküllerin HOMO – LUMO orbitallerin Sb-O ve C=O grupları üzerine katkı yüzdeleri Çizelge 4.3' de gösterildi.

Dördüncü bölümde MEP analizi ile tüm bileşiklerin pozitif ve negatif kısımları harita üzerinde ortaya konulmuştur.

Beşinci bölümde Şekil 4.5.1, Şekil 4.5.2.' de verilen moleküllerin IR ve Raman spektrumlarında titreşim parametrelerini incelendi.

Altıncı bölümde moleküllerimizin birinci dereceden hiperpolarizebilite (β_0) ve çizgisel olmayan optiksel nicelikleri DFT/6-311++G(d,p) set yardımıyla Gaussian 09 programı ile hesaplandı. Çizgisel olmayan optik özelliklerin karşılaştırması için iyi bir eşik değer olan üre molekülü ile karşılaştırma yapılmış çizelge 4.7'de görüldüğü gibi en büyük $\beta_{\text{toplam}}/\beta_{\text{toplam(üre)}}$ değeri, $[\text{SbL}_2(\text{OH})_2]^-$ molekülü vermiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, A Ben, N Elleuch, H Feki, Y Abid, and C Minot. 2011. "Vibrational Spectra and Non Linear Optical Proprieties of L-Histidine Oxalate: DFT Studies." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 79 (3): 554–61
- Andraud, C., Brotin, T., Garcia, C. Pelle, F., Goldner, P., Bigot, B.A., Collet, 1994. Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyenovanillin, and bisvanillin derivatives **J. Am. Chem. Soc.** 116, 2094-2102.
- Bahat, M., 2000. Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlılı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi', Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-50.
- Banwell, C.N., 1983. (Mc. Graw-Hill Edition). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**. 60-81, . London
- Banwell, C.N., 1983. (Mc. Graw-Hill Edition). **Fundamentals of Molecular Spectroscopy**., 72 -210, London
- Baranska, H., Labudzinska, A., Terpinski, J., 1987. **Laser Raman Spectrometry Analytical Applications**, Wiley, 79-85, New York.
- Bella, S.D., Fragala, I., Ledoux, I., Diar-Garcia, M.A., Marks, T.J. J., 1997. **Am. Chem. Soc.** 119 9550.
- Binoy, J, Prathima, N. B., Murali Krishna, C., Santhosh, C., Hubert Joe, I., and V. S. Jayakumar, 2006. Influence of Intermolecular Amide ydrogen Bonding on he geometry, Atomic Charges, and Spectral Modesof Acetanilide: an Ab Initio Study. **Laser Physics**, 16, No. 8, pp. 1253–1263
- Bleicher, W., Botschvina, P., 1975. Quantum chemical calculations of formyl-radicals, **Mol. Phys.**, 30: 1029-1036
- Blom, C. E., Altona, C., 1976. Application of self-consistent-field ab initio calculations to organic molecules II. Scale factor method for the calculation of vibrational frequencies from ab initio force constants: ethane, propane andcyclopropan', **Mol. Phys.** 31,1377-1391. Netherlands
- Bosshard Ch., 1995. K. Sutter, P.h. Pretre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, P. Gunter,Organic Nonlinear Optical Materials, **Advances in Nonlinear Optics**, vol. 1, Gordonand Breach, Amsterdam.
- Bosshard ChK. Sutter, P.h., Pretre, J., Hulliger, M., Florsheimer, P., Kaatz, P., Gunter, ., 1995. Organic Nonlinear Optical Materials, **Advances in Nonlinear Optics**, vol. 1, Gordonand Breach, Amsterdam.
- Brand, J. C., 1959. Speakman, J. C. D.,**Molecular Structur**, Edward Arnold LTD, , 278 – 280, London.
- Brandsen, B. H., Joachim, C. J., 1998. **Atom ve Molekül Fiziğ**, Ed. Köksal, F. ve Gümüş, H., Bilim Yayıncılık, 389 – 426, Samsun.
- Cabezas, C., Varela, M., Caminati S. Mata, W., López, J.C., Alonso, J.L, 2011. **Journal of Molecular Spectroscopy** 268 ,42–46
- Martin, R, R. Fox L., Binkley ,D. J., Defrees J. S., Baker D. J., J., , J. P. ,1995. **Gaussian 94, Revision E.2**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, .
- C. Adamo, V.J. Barone, J. **Chem. Phys.** 108 (1998) 664.

- Chemla, D.S., Zyss, J. (Eds.), 1987. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, vol. 1–2, Academic Press, Orlando, FL.
- Compounds”, Part A., **John Wiley&Sons Inc.**, New York,.
- Csizmadia, G. L., 1990. Computational Adv. in Organic Chem., Molecular Str. and Reactivity, Ed. By Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, **Kluwer Academic Publishers**, 125 .
- Çatıkkaş, 2010, $MLCl_2$ [M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg; L= Etilendiamin, 2,2'-Bipiridin, 1,10-Fenantrolin] Donör-Akseptör Bileşiklerinin Yapı ve Titreşim Parametrelerinin HF ve DFT Metodları ile İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Dennis G. R., Gentle, I. R., Ritchie, G. L. D., Andrieu, C. G., 1983. Field-gradient-induced birefringence in dilute solutions of furan, thiophen and selenophen in cyclohexane, **Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.** 2,79, 539-545
- Fogarasi, G., Pulay, P., 1985. Vibrational spectra and Structure, **Ed. Durig, J. R., Elsevier Pub.**, 14,125 .
- Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P. W., Pulay, P., 1992. The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and emprical correction by ofset forces, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (21), 8191.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B, Scuseria GE, Robb M.A., Cheeseman J.R., ve ark. 2009. Gaussian 09, revision A.2. **Wallingford CT: Gaussian, Inc.**
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M., Gill, P. M. W., 1996. DFT, HF and self consistent field, **Enc. of Comp. Chemistry, Wiley & Sons Ltd.**, 65-87.
- Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies **Corrosion Science.** 50, 2981-2992, 2008
- Gnanasambandan, T., Gunasekaran, S., Seshadri, S., Seshadri, 2014. **Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 117 557–567
- Hohenberg, P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas, **Phys. Rev.**, 136 (3b), 864-875.
- Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers G., 2003. **Molecular Modelling**, 2nd ed., Wiley-VCH, 18-78 New York.
- Jalali-Heravi, M. Khandar, A.A. Sheikshoaie,I, 1999. **Spectrochim. Acta A** 55, 2537.
- Jose P., Abraham Sajan,D., Hubert Joe, I., Jayakumar, V.S., 2008 **Spectrochimica Acta Part A** 71, 355–367
- Keresztury, G., Jalsovszky, G., 1971. An alternative calculation of the vibrational potential energy distribution, **J. Mol. Struct.**, 10, 304 Budapeste,
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. “Self consistent equations including exchange and correlation effects”, **Phys. Rev. A**, 140,1133-1138 .
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self consistent equations including exchange and correlation effects, **Phys. Rev. A**, 140,1133-1138 .
- Leach R. A., 2001. Molecular modelling, **2.Baskı, Prentice Hill**, 165-200 .
- Ledoux I., Zyss J., in: Khoo I.C., Simoni F., Umeton C., 1997. (Eds.), Novel Optical Materials and Applications, **Wiley**, New York.
- Lewis, D.F.V.; Ioannides, C.; Parke, D.V., **Xenobiotica.** 24,401-408, 1994.
- Long, N.J., 1995. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34, Engl.
- McCallum, R. I., "President's address. Observations upon antimony". **Proceedings of the Royal Society of Medicine** 70, 11, 756–63, 1977.

- Merlo, A.A., Ritter, O., Pereira, F. Silveira, N.P., **J.Braz.Chem.Soc.**,12:184-191 (2001).
- Messier,J., Kajzar, F., Prasad, P., 1991. Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics, **Kluwer, Dordrecht**
- Murray, J.S., Sen, K., 1996. Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications. **Elsevier**, 665p. Amsterdam.
- Nakamoto, K., 1997. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination**
- N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, **J. Comput. Chem.** **29** (2008) 839–845.
- Politzer, P., Murray, J.S., Concha, M.C., 2002. The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. **International Journal of Quantum Chemistry**, 88(1) 19-27.
- Pongor, G., 1993. SCALE2, **Dept. Theor. Chem.**, ELTE, Budapest,
- Pongor, G., Fogarasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., 1992. Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of pyrimidine, **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spec.**, 48, 111-119 .
- Prasad, P. N., Williams, D. S., 1991. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, **John Wiley & Sons**, 66,77 New York.
- Pulay, P., 1969. Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules. I. Theory, **Mol. Phys.**, , 17,197-204 . Budapest.
- Pulay, P., 1983. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (SQM) force fields for lyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde and ethylene'', **J. Am. Chem. Soc.**, 105(24), 7037-7047 .
- Pulay, P., 1987. "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II, **Ed. By Lawley K. P., John Wiley & Sons Ltd.**, 43,78. New York.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Bogs, J. E., 1979. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants and dipole moment derivatives, **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 2550-2560 .
- Pulay, P., Meyer, W., 1974. Comparison of the ab initio Force Constants of Ethane, thylene and Acetylene, **Mol. Phys.**, , 27, 473 . Budapest
- Pulay, P., Török, F., 1965. **Acta Chim. Hung.**, 44, 287 .
- Rauhut, G., Pulay, P., 1995. Trasferable scaling factors for density functional derived vibrational force fields'', **J. Phys. Chem.**, 99(10), 3094 .
- Sajan, D., Hubert Joe, I. and Jayakumar, V.S., 2006. **Journal of Physics: Conference Series** 28 123–126
- Sajan, D., Hubert Joe, I. and Jayakumar, V.S., 2006. **Journal of Physics: Conference Series** 28 123–126
- Scott, A., 1992. **Phys. Rep.** 217, 111.
- Solomons, T. W. G. & Fryhle, C. B., 2002. **Organic Chemistry**, 7th Edition, 1260.
- Tella, Marie, and Gleb S. Pokrovski. 2012. "Stability and Structure of Pentavalent Antimony Complexes with Aqueous Organic Ligands." **Chemical Geology** 292–293. Elsevier B.V.: 57–68. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.11.004.
- Tian,Y. Duan,C. Zhao,C. You, X. W. Mak T.C., Zhang, Z. 1997 Inorg. Chem. 36

- Urgut, O.S., I.I. Ozturk, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, M. Manoli, A.J. Tasiopoulos, and S.K. Hadjikakou. 2016. "New antimony(III) Halide Complexes with Dithiocarbamate Ligands Derived from Thiuram Degradation: The Effect of the Molecule's Close Contacts on in Vitro Cytotoxic Activity." **Materials Science and Engineering: C** 58: 396–408 .
- Varga, A., Pozsgay, G. Y., Valentini, P., **Periodica Polytechnica**, Ser. Chem. Eng., 43: 17-33, (1999).
- Whiffen, D. H., 1971 "Spectroscopy, Second Edition", **Longman**, 3-61, London.
- Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, C. P., 1955 "Molecular Vibrations: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra", **Second ed., Mc Graw-Hill Company**, 129-136 . New York
- Woodward, L. A., 1972. "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", **Oxford University Press**, 192-270, New York.
- Woodward, L.A., 1972. "Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy", **Longman**, 21-77 ., Oxford
- Varsanyi, G., 1970. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, **Academic Press**, New York

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1985 Yılında Tarsus'ta doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Tarsus'ta tamamladı. 2004 yılında kazandığı Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. 2011 yılında askerliğini tamamladıktan sonra aynı yıl DHMİ'de Memur olarak başladı. 2014 yılında Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başladı. Halen DHMİ Adana Havalimanı Başmüdürlüğünde Memur olarak görev yapmaktadır.

