



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



Yüksek Lisans Tezi

**ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜNÜN KUANTUM MEKANİKSEL
HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE KIRMIZIALTI VE RAMAN
SPEKTROSKOPİSİ İLE TİTREŞİMSSEL ANALİZİ**

Münevver KALINCI

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr.Elif AKALIN**

Ocak, 2020

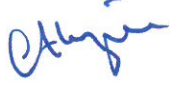
İSTANBUL

Bu çalışma, 23.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziğı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Elif AKALIN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
İstanbul Kültür Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Kubilay BALCI
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince gösterdiği her türlü ilgi, destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Prof.Dr. Elif AKALIN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışması sırasında desteklerinden dolayı Doç. Dr. Sefa ÇELİK'e teşekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteklerini benden esirgemeyen Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalındaki tüm saygıdeğer öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca desteklerini benden esirgemeyen annem Sevinç KALINCI'ya ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2019

Münevver KALINCI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM.....	2
2.1. SPEKTRAL BÖLGELER.....	2
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	5
3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ.....	5
3.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	5
3.1.2. Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi.....	6
3.1.2.1. Beer Lambert Yasası.....	9
3.1.2.2. Kırmızıaltı (IR) Aktivlik Şartı.....	10
3.1.2.3. Klasik Görüş Altında Moleküler Titreşimler.....	10
3.1.2.4. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Moleküler Titreşimler.....	12
3.1.3. Raman Spektroskopisi.....	12
3.1.3.1. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Olayı.....	13
3.1.3.2. Klasik Görüş Altında Raman Olayı.....	14
3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER.....	16
3.2.1. Harmonik Titreşici Yaklaşımı.....	16
3.2.2. Anharmonik Titreşici Yaklaşımı.....	17
3.3. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİDE KULLANILAN SPEKTROMETRELER.....	18
3.3.1. Kırmızıaltı (IR) Spektrometre.....	19
3.3.2. Raman Spektrometresi.....	21
3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	22

3.4.1. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri.....	23
3.4.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	24
3.4.3. Yarı Ampirik Yöntemler.....	24
3.5. SİMETRİ ELEMANLARI VE SİMETRİ İŞLEMLERİ.....	25
4. BULGULAR.....	29
4.1. ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜ.....	29
4.2. ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜNÜN SİMETRİ VE NOKTA GRUBU.....	29
4.3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	31
4.3.1. Ethionamide Molekülünün Geometrisinin Oluşturulması.....	31
4.3.2. Ethionamide Molekülünün DeneySEL Kırmızıalt Spektrumlarının Kaydedilmesi.....	41
4.3.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü.....	41
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	51



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga bileşenleri.	2
Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum	4
Şekil 3.1: C-H gerilme titreşimi.	6
Şekil 3.2: Halka gerilme titreşimi..	7
Şekil 3.3: NH ₂ makas (scissoring) titreşimi.	7
Şekil 3.4: NH ₂ burulma (twisting) titreşimi.	8
Şekil 3.5: NH ₂ sallanma (wagging) titreşimi.....	8
Şekil 3.6: C-CH ₃ burulma (torsiyon) titreşimi.....	9
Şekil 3.7: Beer-Lambert yasası.	9
Şekil 3.8: k_1 ve k_2 kuvvet sabitlerine sahip yaylara bağlı m_1 ve m_2 kütleli parçacıklar.....	11
Şekil 3.9: Stokes – Antistokes – Rayleigh Saçılmaları.	13
Şekil 3.10: İki atomlu bir molekül sistemi için Morse Potansiyeli Eğrisi.	17
Şekil 3.11: Kırmızıaltı (IR) Spektrometrenin blok diyagramı	19
Şekil 3.12: Michelson İnterferometresi.....	20
Şekil 3.13: FT-IR spektrometresi.....	20
Şekil 3.14: FT-Raman spektrometresi	21
Şekil 3.15: Birim elemanın BF ₃ molekülüne uygulanması.....	26
Şekil 3.16: Terslenme merkezi elemanın XeF ₄ molekülüne uygulanması..	26
Şekil 3.17: 180°'lik dönü elemanının H ₂ O molekülüne uygulanması..	27
Şekil 3.18: Yansıma düzlemi elemanının H ₂ O molekülüne uygulanması...	28
Şekil 3.19: n katlı dönü-yansıma eksen elemanının PCl ₅ molekülüne uygulanması..	28
Şekil 4.1: Ethionamide molekülünün kimyasal yapısı ve atomlarının numaralandırılması..	29

Şekil 4.2: SC1 ve SC2 dihedral açıları için PES (potansiyel enerji yüzeyi) grafiği.	35
Şekil 4.3: Ethionamide molekülüne ait teorik (a) deneysel (b) IR spektrumları.	42
Şekil 4.4: Ethionamide molekülüne ait teorik (a) deneysel (b) Raman spektrumları.	43



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: Simetri elemanları.	25
Tablo 4.1: Ethionamide molekülünün simetri elemanları.	30
Tablo 4.2: C ₁ nokta grubu karakter tablosu.	31
Tablo 4.3: Ethionamide molekülü için yapılan potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplama sonuçları.....	31
Tablo 4.4: SC3 dihedral açı parametresine bağlı olarak molekülün elektronik enerjisindeki değişim.....	36
Tablo 4.5: Ethionamide molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş geometri parametreleri.	36
Tablo 4.6: Ethionamide molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.	39

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
c	: Işık hızı
D_e	: Ayrışma enerjisi
ΔE	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
e	: Elektronun yükü
E_{xc}	: Değiş tokuş-Korelasyon enerjisi
f ya da ν	: Frekans
h	: Planck sabiti
J	: Coulomb potansiyel enerji operatörü
K	: Değiş tokuş potansiyel enerji operatörü
λ	: Dalgaboyu
m_e	: Elektronun kütlesi
μ	: İndirgenmiş kütle
μ_{nm}	: Geçiş dipol momenti
δ	: Yol farkı
v	: Titreşim kuantum sayısı
$\bar{u}$	: Dalgasayısı

Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
IR	: Infrared
SCF	: Öz Uyumlu Alan
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi

ÖZET

ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜNÜN KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ VE KIRMIZIALTI VE RAMAN SPEKTROSKOPİSİ İLE TİTREŞİMSEL ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Münevver KALINCI

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Elif AKALIN

Bu çalışmada, çoklu ilaç direnci olan tüberküloz hastalığı tedavisi için antibiyotik olarak kullanılan Ethionamide molekülünün Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile teorik yapı ve titreşim dalgasayıları hesapları yapılmış, Infrared ve Raman spektrometreleri kullanılarak da deneysel titreşim analizi gerçekleştirilmiştir.

Molekül için, yapıyı en çok etkileyebilecek torsiyon açıları taranarak en uygun geometriler elde edilmiştir. Molekülün en düşük enerjili durumu için harmonik dalgasayılarına “ikili ölçeklendirme çarpanı” yöntemi kullanılarak iyileştirilme yapılmış ve FT-IR ve FT-Raman spektrumlarında gözlenen temel bantlar işaretlenmiştir.

Ocak 2020, 64 sayfa.

Anahtar kelimeler: Ethionamide, kırmızıaltı, infrared, Raman, DFT, PES.

SUMMARY

VIBRATIONAL ANALYSIS OF ETHIONAMIDE BY USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS AND INFRARED AND RAMAN TECHNIQUES

M.Sc. THESIS

Münevver KALINCI

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Elif AKALIN

In this research, for Ethionamide molecule which is used as a drug in the treatment of tuberculosis, structural and vibrational analysis have been performed using Density Functional Theory (DFT) in theoretical calculations and experimentally by using Infrared and Raman spectrometers.

The optimized structures have been obtained by scanning the dihedral angles that can mostly affect the structure of the molecule. Harmonic wavenumbers of the molecule have been calculated and these wavenumbers have been improved by “dual scaling factor” method. With the help of these improved wavenumbers, assignments of the bands in FT-IR and FT-Raman spectra have been carried out.

January 2020, 64 pages.

Keywords: Ethionamide, infrared, Raman, DFT, PES.



1. GİRİŞ

Dünyada üç önemli bulaşıcı hastalık olan HIV, tüberküloz ve sıtmanın milyonlarca insanın ölümüne sebep olduğu bilinmektedir. “Microbacterium tuberculosis” isimli bakterinin solunum yoluyla vücuda girmesi tüberküloz hastalığının nedenidir.

Ethionamide (2-ethylpyridine-4-carbothioamide) tüberküloz tedavisinde kullanılan önemli bir antibiyotiktir. İsoniazid ve Rifampisin grubu antibiyotiklere dirençli olan tüberküloz hastalığı tedavisinde kullanılmaktadır. Yani çoklu ilaç direnci olan tüberküloz tedavisi için önemli ve etkili bir ilaçtır [1].

Ethionamide molekülü için Gaussian 09 paket programı [2] B3LYP/DFT yöntemi ve 6311++G(d,p) baz kümesi kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmış ve dalgasayıları hesaplanmıştır. FT-IR ve FT-Raman spektroskopisi yöntemiyle deneysel titreşim dalgasayıları elde edilmiştir. Molekülün geometrisini etkileyecek bölgelerde 30° açı değişimi ile yapı taranarak (scan yöntemi) molekülün en küçük enerjili durumları elde edilmiştir. En küçük enerjili durum seçilerek geometri optimizasyonu ve frekans hesapları birlikte yapılmıştır.

Ethionamide molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekilmiş ve titreşim analizi VEDA programı [3] yardımıyla elde edilen PED hesaplamalarından yararlanılarak yapılmıştır.

2006 yılında yapılan bir çalışmada 4-Thiocarbamoylpyridine (ethionamide molekülünün ana bileşeni) molekülü için Gaussian 03 programı B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311G(d,p) baz kümesi kullanılarak geometri optimizasyonu ve dalgasayıları hesaplanmıştır [4].

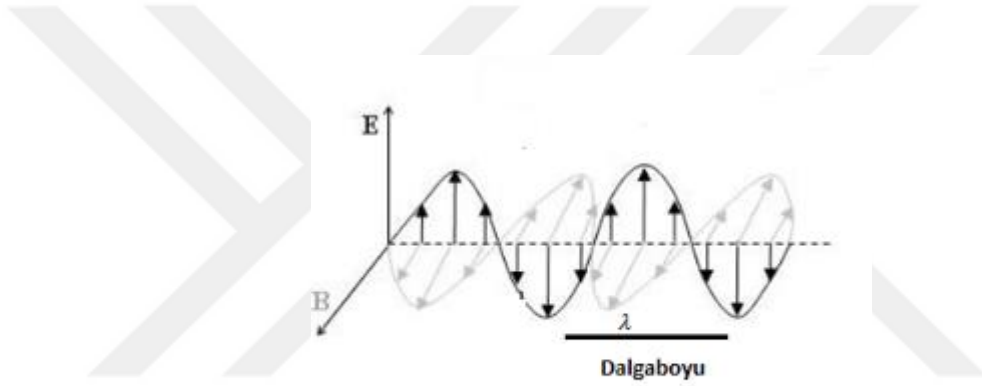
2012 yılında yapılan bir tez çalışmasında ise ethionamide molekülünün tekrar kristalleşmesi çalışılmış, çalışmada molekülün kristal parametreleri rapor edilmiştir [5].

2012 yılında S.Muthu ve arkadaşları [6] tarafından yapılan bir çalışmada ise Ethionamide (2-ethylpyridine-4-carbothioamide) molekülünün HF ve B3LYP/DFT yöntemleri ile birlikte 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak titreşim dalgasayıları incelenmiş ve IR ve Raman Spektrumları ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM

Elektromanyetik dalga elektrik alan ve manyetik alan olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Birbirlerine dik iki düzlemde salınım yapan elektrik ve manyetik alanlar aynı fazdadır ve bir sinüs dalgası gibi ilerlemektedirler. Elektrik alan (E) manyetik alan (B) sembolü ile gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Elektromanyetik dalga bileşenleri.

Elektromanyetik dalgalar uzayda ışık hızı ile yayılmaktadır. Elektromanyetik dalganın dalgaboyu (λ), frekansı (ν) ile gösterilmektedir.

$$c = \lambda \nu \quad \text{elektromanyetik dalganın hızıdır.}$$

2.2. SPEKTRAL BÖLGELER

Elektromanyetik dalgalar geniş bir frekans veya dalgaboyu aralığında yer almaktadırlar. Elektromanyetik dalgaların frekans ve dalgaboyuna göre yapılan sınıflandırmaya elektromanyetik spektrum denilmektedir.

Elektromanyetik spektrum en uzun dalgaboyundan en kısa dalgaboyuna doğru ifade edersek;

Radyo dalgaları Bölgesi

Radyo dalgası 10^3m ile 10^{-1}m arasında dalgaboyuna sahiptir. NMR (nükleer manyetik rezonans) çalışılmaktadır.(Çekirdek spin geçişleri bu bölgede uyarıldığından)

Mikrodalga Bölgesi

Mikrodalga bölgesi 10^{-3}m ile 10^{-1}m arasında dalgaboyuna sahiptir. Bu bölgede moleküllerin dönü düzeyleri arasındaki geçişler incelenmektedir.

Kırmızıaltı Bölgesi

Kırmızıaltı bölge $7,5 \times 10^{-7}\text{m}$ den 10^{-3}m ye kadar değişen dalgaboyuna sahiptir. Bu spektral bölge moleküler titreşim düzeyleri ve dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin incelendiği bölgedir. Kırmızı altı bölge kendi içinde yakın, orta, uzak kırmızıaltı olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Yakın Kırmızıaltı Spektral Bölge

$4000\text{ cm}^{-1} - 10000\text{ cm}^{-1}$ arasında dalgasayısına veya $0,75\mu\text{m}$ ve $3\mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip fotonlardan oluşmaktadırlar.

Moleküllerin üstton veya kombinasyon titreşimleri bu bölgede incelenebilir.

Orta Kırmızıaltı Spektral Bölge

$400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ arasında dalgasayısına sahiptir veya $3\mu\text{m}$ ve $25\mu\text{m}$ arasında dalga boyuna sahip fotonlardan oluşmaktadır.

Moleküllerin titreşim geçiş bantlarının gözlendiği bu bölge parmak izi bölgesi olarak da adlandırılmaktadır.

Uzak Kırmızıaltı Spektral Bölge

$400\text{cm}^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$ arasında dalgasayısına veya $25\mu\text{m}$ ve $1000\mu\text{m}$ arasında dalgaboyuna sahip fotonlardan oluşmaktadır.

Moleküllerin torsiyon ve örgü titreşimleri bu bölgede incelenmektedir.

Mor Ötesi ve Görünür Bölge

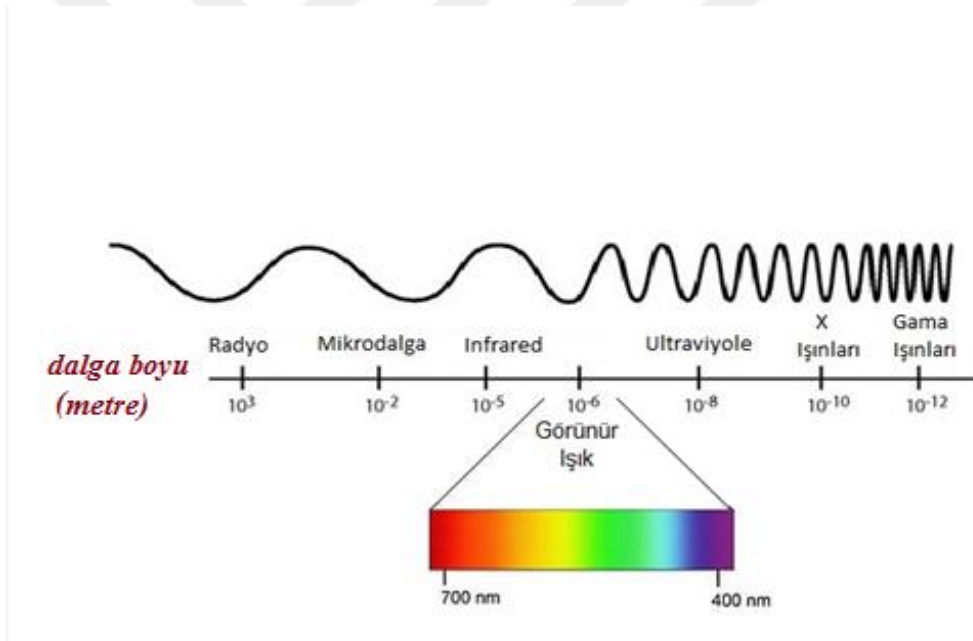
Mor ötesi ve görünür bölge 8×10^{-7} m ile 2×10^{-7} m aralığında dalgaboyuna sahiptir. Bu bölge moleküllerin dış orbitallerindeki elektronların uyarıldığı bölgedir.

X Işınları Bölgesi

Bu bölge 10^{-8} m ve 10^{-11} m arasında dalgaboyuna sahiptir. X ışınları atomların iç orbitallerine yerleşen elektronların uyarılmasında kullanılmaktadır.

Gama Işınları Bölgesi

10^{-11} m ve 10^{-15} m arasında dalgaboyuna sahiptir. Radyoaktif çekirdeklerin nükleer tepkimeleri sırasında yayınlanmaktadır. Gama ışınları ile çekirdek geçişleri incelenmektedir [7].



Şekil 2.2: Elektromanyetik spektrum.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Moleküler spektroskopik moleküller tarafından elektromanyetik dalganın soğurulmasının ya da yayınlanmasının incelenmesidir. Bu sayede örnek tarafından yayımlanan ya da soğurulan ışının miktarı, frekansı ve dalgaboyu hakkında bilgi edinilmektedir. Bunun için de öncelikle molekülün toplam enerjisini oluşturan bileşenleri sınıflandırmak gerekmektedir. Bu sınıflandırma Born - Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak yapılmaktadır.

3.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Çok elektronlu sistemler için tam olarak çözümü olmayan Schrödinger dalga denkleminde çeşitli kabuller yapılmaktadır. Bu kabullerden biri elektronların ve atomik çekirdeklerin Hamiltonyen enerji operatörlerini birbirinden ayrı olarak ele alıp moleküllerin toplam dalga fonksiyonlarını da elektronlara ve çekirdeklere ait dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yazılmasıdır. Bu yaklaşıklık Born-Oppenheimer yaklaşıklığı olarak bilinmektedir.

$\Psi_{\text{elektronik}}$: Elektronik dalga fonksiyonu

$\Psi_{\text{çekirdek}}$: Çekirdek dalga fonksiyonu

$$H_{\text{çekirdek}} \cdot \Psi_{\text{çekirdek}} = E_{\text{çekirdek}} \cdot \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.1.1)$$

$$H_{\text{elektronik}} \cdot \Psi_{\text{elektronik}} = E_{\text{elektronik}} \cdot \Psi_{\text{elektronik}} \quad (3.1.2)$$

Schrödinger dalga denkleminin ayrı ayrı çözümü elde edilir.

$$\Psi_{\text{toplam}} = \Psi_{\text{elektronik}} \cdot \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.1.3)$$

Hidrojen molekülüne ait Hamiltonyen operatörünü veren bağıntı:

$$H_{\text{toplam}} = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \nabla_B^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right] - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \quad (3.1.4)$$

$$H_{\text{toplam}} = H_{\text{çekirdek}} + H_{\text{elektronik}} \quad (3.1.5)$$

Çok elektronlu bir molekül sisteminde elektronların itme terimleri de Hamiltonyen operatörüne dahil edilmektedir. Molekülün toplam enerjisi, toplam hamiltonyen enerji operatörü dalga fonksiyonuna uygulanarak Schrödinger dalga denklemi çözümü elde edilmektedir [8, 9].

$$H_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} = E_{\text{toplam}} \Psi_{\text{toplam}} \quad (3.1.6)$$

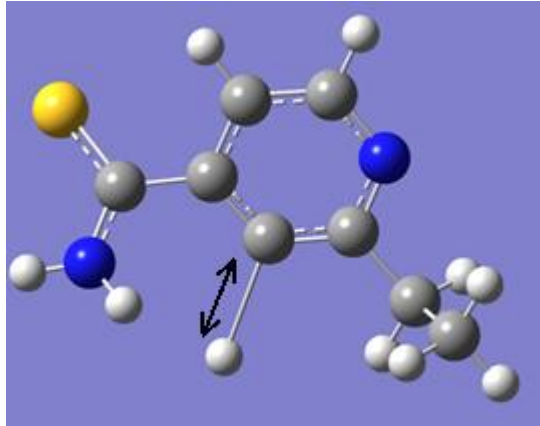
3.1.2. Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılmaktadır. Moleküller, eksenleri etrafında dönme hareketleri, ötelenme hareketi, kimyasal bağ uzunluklarının uzayıp kısılması ve atomlar arası açıların periyodik olarak değişmesine sebep olan titreşim hareketleri yaparlar [10, 11].

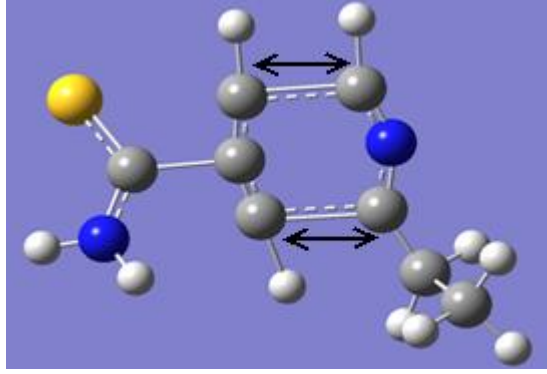
Titreşim Türleri

1. Bağ Gerilmeleri

İki atomun arasındaki kimyasal bağın uzama ve kısılma hareketidir. Çok atomlu moleküllerdeki bağ gerilmeleri tüm atomlar arasındaki bağların gerilmelerinin üst üste binmesi (süperpozisyonu) şeklinde gözlenmektedir.



Şekil 3.1: C-H gerilme titreşimi.

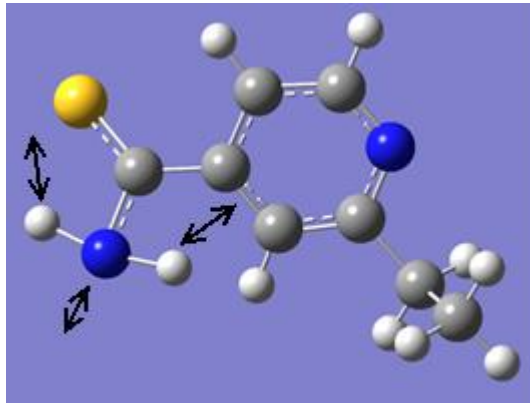


Şekil 3.2: Halka gerilme titreşimi.

2. Açık Bükülmeleri

Bir molekülün açı bükülme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülmeleri olarak iki sınıf altında toplanabilmektedir.

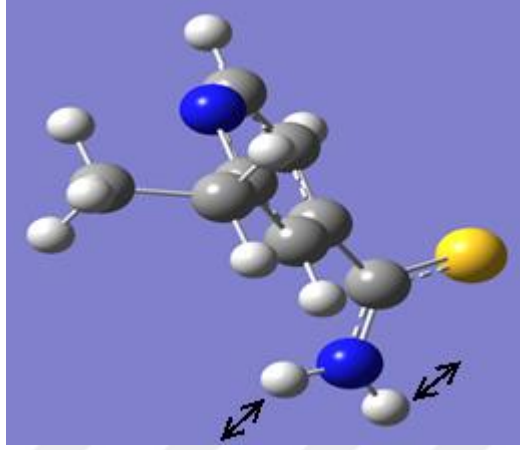
- *Düzlem içi açı bükülmeleri:* Bir merkez atom ve bu merkez atoma bağlı iki atomun oluşturduğu düzleme, merkez atoma bağlı üçüncü atomun paralel şekilde hareketiyle oluşan açı bükülmelerine düzlem içi açı bükülmeleri denilmektedir. Makas (scissoring) ve salınım (rocking) düzlem içi açı bükülmelerine örnek olarak gösterilmektedir.



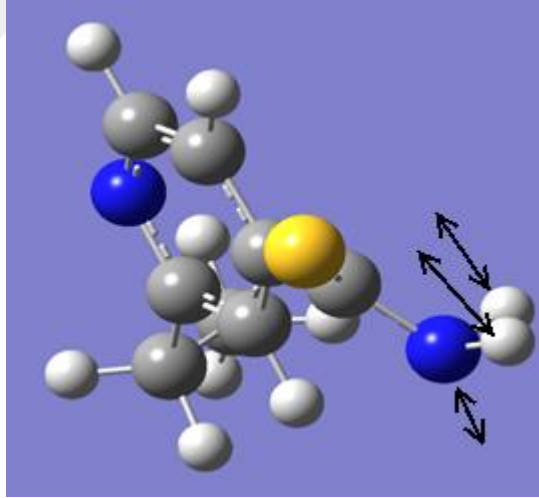
Şekil 3.3: NH_2 makas (scissoring) titreşimi.

- *Düzlem dışı açı bükülmeleri:* Bir merkez atom ve bu merkez atoma bağlı iki atomun oluşturduğu düzleme, merkez atoma bağlı üçüncü atomun dik şekilde hareketiyle

oluşan açı bükülmelerine düzlem dışı açı bükülmesi denilmektedir. Sallanma (wagging) ve burulma (twisting) düzlem dışı açı bükülmelerine örnek olarak gösterilmektedir.

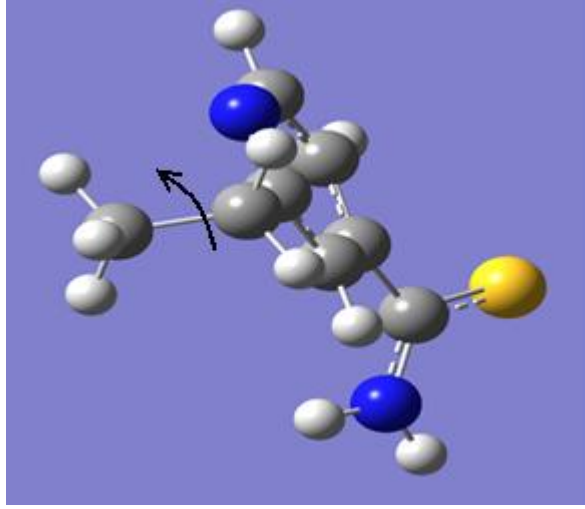


Şekil 3.4: NH_2 burulma (twisting) titreşimi.



Şekil 3.5: NH_2 sallanma (wagging) titreşimi.

Düzlem dışı açı bükülme hareketlerinin bir sonucu olarak oluşan, burulma veya torsiyon olarak adlandırılan titreşim hareketi, en az dört atomun oluşturduğu iki düzlem arasındaki dihedral açı iç koordinatının periyodik değişimine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.6: C-CH₃ burulma (torsiyon) titreşimi.

3.1.2.1. Beer – Lambert Yasası

18.yy da Johann Heinrich Lambert tarafından bulunmuştur. Bir madde içinden geçen ışının şiddetindeki azalmanın (soğurulması) madde kalınlığına ve maddenin soğurulma niteliğine bağlı olduğunu belirtmiştir.



Şekil 3.7: Beer-Lambert yasası.

Buna göre örneğe gelen ışının şiddeti ile örnekten çıkan ışının şiddeti arasındaki ilişkiyi veren bağıntı;

$$I = I_0 e^{-abc} \quad (3.1.7)$$

a: ortamın soğurma katsayısı

b: ışının madde ortamında aldığı yol

c : madde ortam yoğunluğu olarak gösterilmektedir.

I_0 : gelen ışığın şiddeti

I ise geçen ışığın şiddetidir

Geçen ışın şiddetinin gelen ışın şiddetine oranı geçirgenlik (transmitans) olarak adlandırılır:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-abc} \quad (3.1.8)$$

Herhangi bir dalgasayısında örneğe ait soğurma (absorbans) (A) madde ortamında ilerleyen ışınının soğurulma yüzdesidir ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{ya da} \quad A = -\log T \quad (3.1.9)$$

Bu iki durum için soğurma oranı

$$A = abc \quad (3.1.10)$$

bağıntısıyla verilmektedir [12, 13].

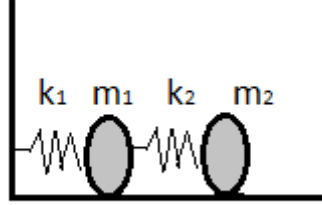
3.1.2.2. Kırmızıaltı (IR) Aktiflik Şartı

IR ışınının molekül tarafından soğurulabilmesi için molekülün titreşim sırasında değişen bir dipol momente sahip olması gerekmektedir. Molekülün bu elektriksel dipol momenti üzerine düşen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile etkileşir.. Molekülün sahip olduğu titreşimsel modların hangileri elektriksel dipol momenti üzerine değişime sebep olabiliyorsa o modların IR aktif oldukları söylenmektedir. Eşit atomlu diatomik moleküllerde (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) var olan tek titreşim hareketi için dipol moment değişimi olmadığından bu moleküller IR inaktiftir [14].

3.1.2.3. Klasik Görüş Altında Infrared Moleküler Titreşimler

Madde ortamına gönderilen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile madde ortamını oluşturan moleküllerin elektrik dipol momenti arasındaki etkileşim sonucu elektromanyetik dalga yayımlanacağı ya da soğurulacağı kabul edilmektedir. Sahip olduğu titreşimsel modlardan birisi için molekül temel düzeyinden 1. uyarılma seviyesine uyarıldığında bu geçişe bağlı olarak spektrumda bir temel bant gözlenebilmektedir.

Klasik görüŖe göre iki atomlu molekülün baē gerilme titreŖimi, bir yayın iki ucuna baēlanmış iki kütleden oluŖan mekanik bir sistem olarak modellenenebilmektedir. Birbirine k yay sabiti ile baēlı m_1 ve m_2 kütleli iki noktasal parçacık için



Ŗekil 3.8: k_1 ve k_2 kuvvet sabitlerine sahip yaylara baēlı m_1 ve m_2 kütleli parçacıklar.

$$F = -k \cdot x \quad (3.1.11)$$

k , kuvvet sabiti olup, yayın sertliēi hakkında bilgi verir. Harmonik titreŖici modeli, Hooke Kanunu ve Newton'un İkinci Kanunu çerçevesinde incelenerek, iki atomlu bir molekül için titreŖim frekansını veren baēıntı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1.12)$$

Bu ifadede k , iki atomu birbirine baēlayan yayın (kimyasal baēın) kuvvet sabiti, μ ise iki atomun kütlelerine baēlı olarak yazılan indirgenmiŖ kütle temsil etmektedir:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.1.13)$$

Bir molekülün titreŖim frekansı atomların kütlelerine ve atomları birbirine baēlayan yayın kuvvet sabitine baēlıdır. Çok atomlu moleküllerde kimyasal baē sayısında artışa baēlı olarak baēları temsil eden yay sayısı da artacaktır.

3.1.2.4. Kuantum Mekaniksel GörüŖ Altında Moleküler TitreŖimler

Kuantum mekanik görüŖ altında IR spektrumunda gözlenen bantlar molekülün titreŖim enerji düzeyleri arasındaki geçiŖin sonucudur.

İki titreŖim enerji düzeyi arasındaki geçiŖ dipol momenti:

$$\vec{\mu}_{nm} = \int \Psi_n^* \vec{\mu} \Psi_m \delta\tau \quad (3.1.14)$$

Ψ_n, Ψ_m alt ve üst titreşim enerji düzeylerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarıdır, $\delta\tau$ hacim elemanı, $\vec{\mu}$ elektriksel dipol moment operatörü, Q_k titreşim koordinatı olmak üzere $\vec{\mu}$ için Q_k koordinatlarındaki küçük değişimleri temel alarak seriye açılır ve yukarıdaki bağıntıda yerine koyulursa;

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} Q_k \quad (3.1.15)$$

Aşağıda verilen geçiş dipol moment ifadesi elde edilir.

$$\vec{\mu}_{nm} = \vec{\mu}_0 \int \Psi_n^* \Psi_m \delta\tau + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \right\} \int \Psi_n^* Q_k \Psi_m \delta\tau \quad (3.1.16)$$

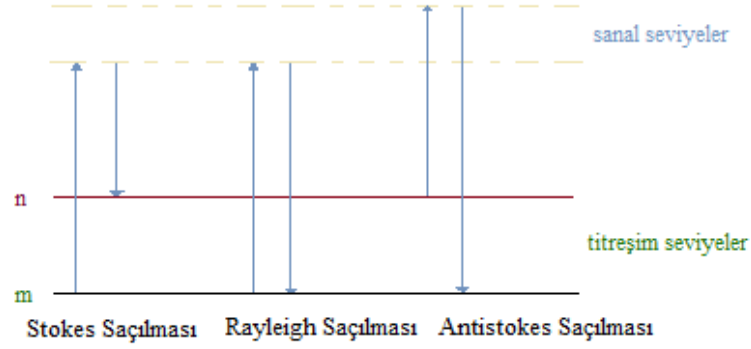
μ_0 denge durumundaki elektriksel dipol moment olmak üzere; burada ilk terim Ψ_n ve Ψ_m ortogonal olduklarından ($n \neq m$) bu terim sıfır değerini alır.

İkinci terimde $\left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]_0$ sabit olduğundan, integral dışına alınabilmektedir.

Taban enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçiş olasılığı $|\mu_{nm}|^2$ ile orantılıdır. Bu sebeple bir molekülün IR Spektrumunda herhangi bir titreşimsel band gözlemlenmesi için titreşim sırasında, molekülün elektriksel dipol momentindeki değişimin sıfırdan farklı olması gerekmektedir [15].

3.1.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinde saçılma olayı temel alınmaktadır. 1928 yılında C.V. Raman madde üzerinde saçılan ışığın spektrumunu incelendiğinde frekans kayması olduğunu gözlemlemiş ve bu tür saçılma olayına Raman Saçılması denmiştir. Saçılma olayında elektromanyetik ışıının ile molekül soğurma olmaksızın etkileşime girmektedir. Saçılan ışığın frekansı ile gelen ışıının frekansı arasındaki fark molekülün titreşimsel frekanslarından birine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.9: Stokes – Antistokes – Rayleigh Saçılmaları.

Saçılma sırasında ışıınımı oluşturan fotonlar ile moleküller arasında çarpışma olarak tanımlanabilecek etkileşimler meydana gelir. Bu çarpışmalar esnek veya esnek olmayan çarpışmalar olarak isimlendirilir. Bunlardan birisi olan esnek çarpışmada, yayınlanan foton enerjisi ile gelen foton enerjisi özdeş olur. Bu türden saçılmalara Rayleigh Saçılması denir. Esnek saçılmalara kıyasla, gelen fotonların çok az bir bölümü esnek olmayan çarpışmalara maruz kalırlar. Bu tür çarpışmalarda iki durum söz konusudur. İlk durum molekülün temel titreşim seviyesi olan m seviyesinden sanal seviyelere çıkarıldığı ve gelen fotonun enerjisinin yayınlanan fotonun enerjisinden büyük olduğu durumdur. Bu duruma Stokes Saçılması denir. Bundan farklı olarak ikinci durumda n 'inci uyarılmış düzeyde bulunan bir molekül ortama gönderilen fotonlardan biriyle çarpışarak temel düzeye (m 'inci düzey) geçiş yapabilir. Böyle bir saçılma olayında gelen ışıınımı oluşturan fotonların enerjileri (frekansları) saçılan ışıınımı oluşturan fotonlarınkinden daha küçük olur. Bu türden Raman saçılmaları Anti-Stokes olarak tanımlanır [16].

3.1.3.1. Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Olayı

Ortama ν_0 frekanslı fotonlar gönderildiğinde bu fotonlar ile ortamdaki moleküller arasında esnek (elastik) türden etkileşimler gözlenebilir. Bu tür bir saçılma olayında saçılan fotonlar $h\nu_0$ enerjisine sahip olurken, olay Rayleigh saçılması olarak tanımlanır. Ortamdaki fotonlar ve moleküller arasında esnek olmayan (inelastik) türden etkileşimler iki farklı biçimde gözlenebilir. Stokes saçılması olarak tanımlanan inelastik etkileşimde saçılan fotonların enerjileri gelen fotonlarınkinden daha küçük olurken, Anti-Stokes olarak tanımlanan diğer inelastik etkileşimde saçılan fotonların enerjileri gelen fotonlarınkinden daha büyük olur.

Elastik saçılma durumunda molekülün temel düzeyden sanal düzey olarak tanımlanan ve gerçekte kararlı bir enerji düzeyine karşılık gelmeyen bir seviyeye çıkarak herhangi bir soğurulma olayı veya enerji kaybına sebep olmadan gelen fotonun enerjisi ($h\nu_0$) ile aynı enerjiye sahip bir fotonun ortama yayımlanması gerçekleşir. Ortama saçılan bu fotonlar Rayleigh ışımasını oluşturur. Stokes olarak tanımlanan inelastik saçılma olayında ortama gönderilen $h\nu_0$ enerjili fotonlar ortamdaki temel düzeyde bulunan moleküller ile etkileşir ve onları sanal düzeye çıkarır. Bu kararsız seviyeden molekülün daha küçük enerjili kararlı düzeylerine olan geçişlerde ortama yayımlanan fotonların enerjileri gelen fotonun enerjisinden daha küçük olur. Bu fotonlar Stokes ışımasını oluşturur. Anti-Stokes olarak tanımlanan inelastik saçılmada ise ortama gelen $h\nu_0$ enerjili fotonlar ortamda bulunan ve uyarılmış kararlı düzeylerden birisinde yerleşen moleküller ile etkileşerek onları sanal düzeye taşırlar. Bu kararsız düzeyde kalamayan ve temel düzeye dönen moleküller ortama enerjileri gelen fotonlardan daha büyük olan fotonlar yayımlarlar. Bu fotonlar Anti-Stokes ışımasını oluştururlar [17, 18].

ν_0 : Ortama gönderilen fotonların frekansı, E_n : Titreşimsel olarak uyarılmış düzeylerden birisi

E_m : Titreşimsel olarak temel düzey, E_f : Saçılan fotonun enerjisi;

$$\text{Rayleigh saçılması} \quad E_f = h\nu_0 \quad (3.1.17)$$

$$\text{Stokes saçılması} \quad E_f = h\nu_0 - \Delta E, \quad \Delta E = E_n - E_m \quad (3.1.18)$$

$$\text{Anti- Stokes saçılması} \quad E_f = h\nu_0 + \Delta E, \quad \Delta E = E_n - E_m \quad (3.1.19)$$

3.1.3.2. Klasik Görüş Altında Raman Olayı

Madde üzerine ν_0 frekanslı fotonlardan oluşan bir elektromanyetik ışınım gönderildiğinde fotonların taşıdığı elektrik alan

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.1.20)$$

ile molekülün elektriksel kutuplanma tensörü (α) etkileşmektedir. Bu etkileşim sayesinde başlangıçta elektriksel dipol momenti olmayan molekülde etkileştiği elektrik alan sebebiyle + ve – yükler kutuplaşmaktadır. Böylelikle molekül bir indüklenmiş elektriksel dipol momente sahip olur.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (3.1.21)$$

μ : İndüklenmiş dipol moment.

α molekülün kutuplanma yatkınlığı (tensörü) olmak üzere bu üç boyutlu vektör formundaki büyüklük molekülün sahip olduğu normal titreşim modlarına göre Taylor serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right]_0 Q^2 + \dots \quad (3.1.22)$$

elde edilir. Burada;

α_e : Molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği.

Q : $r - r_e$: Titreşim koordinatı(modu).

$$Q = Q_0 \sin(2\pi \nu_{\text{tit}} t) \quad (3.1.23)$$

$$\alpha = \alpha_e + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 \sin(2\pi \nu_{\text{tit}} t) + \text{diğer terimler} \quad (3.1.24)$$

$E = E_0 \sin(2\pi \nu_0 t)$ olarak alınırsa,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi \nu_0 t) + E_0 \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 [\sin(2\pi \nu_0 t) \cdot \sin(2\pi \nu_{\text{tit}} t)] \quad (3.1.25)$$

elde edilmektedir. Bu bağıntıdaki trigonometrik ilişkiler dikkate alındığında

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_0 Q_0 [\cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} - \nu_0)t - \cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} + \nu_0)t] \quad (3.1.26)$$

elde edilir. Burada ilk terim Rayleigh saçılması, ikinci terim Stokes saçılması ve son terim Anti-Stokes saçılması olarak isimlendirilmektedir.

Raman aktiflik şartı;

Eğer molekülün titreşimi sırasında α değişiyorsa, o zaman bu titreşim molekülün kaydedilen Raman Spektrumunda gözlenebilmektedir. Buna Raman aktiflik şartı denir.

Bir diğer değişle $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0$ ise molekülün q 'ncu titreşim koordinatı (modu) Raman aktiftir [19-23].

3.2. MOLEKÜLER TİTREŞİMLER

3.2.1. Harmonik Titreşici Yaklaşımı

Moleküller atomların birbirlerine ideal bir yay ile bağlı oldukları klasik bir mekanik sistem olarak modellenenebilir. Molekül denge konumunda çok küçük genlikte titreşim hareketi yaptığında;

r_d : Denge durumunda iki atom arasındaki uzaklık.

r : Herhangi bir anda iki atom arasındaki uzaklık.

$x = r - r_d$: Denge konumuna göre toplamın yerdeğiştirme miktarı.

Kuantum mekaniksel olarak kinetik, potansiyel ve Hamiltonyen enerji operatörleri:

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \hat{U} = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.2.1)$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} \quad (3.2.2)$$

olarak ifade edilir. Bu ifadelerde K, kinetik enerji, U, potansiyel enerji ve H, Hamiltonyen operatörlerini belirtmektedir.

Titreşim hareketi ile ilişkili Schrödinger dalga denklemi:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.2.3)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \psi(x) = E \psi(x) \quad (3.2.4)$$

$$E_{\text{titreşim}} = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v=0,1,2,\dots \quad v\text{'inci titreşimsel seviyelerin enerjisi.} \quad (3.2.5)$$

Yukarıdaki ifadede, ω , harmonik titreşimin frekansını ve v titreşimsel olarak harmonik düzeyi tanımlar. Titreşimsel olarak temel düzeyin enerjisi;

$$(E_{\text{titreşim}})_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.2.6)$$

olarak verilir. Buna göre molekül her zaman titreşim halindedir.

Titreşim enerji seviyeleri titreşim kuantum sayısı v ile tanımlanır.

$$\omega = \sqrt{k/\mu} \quad (3.2.7)$$

Bu ifadede k , yay sabitini, μ , indirgenmiş kütleyi ve ω , harmonik titreşicinin açısal frekansını tanımlamaktadır. $v=0$ ve $v=1$ titreşimsel enerji düzeyleri arasındaki fark:

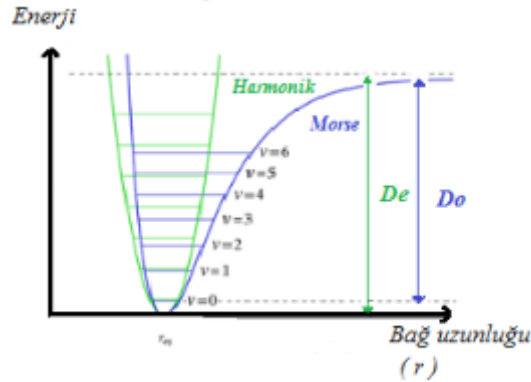
$$\Delta E_{\text{titreşim}} = (1 + \frac{1}{2})h\nu - \frac{1}{2}h\nu \quad (3.2.8)$$

Molekül sistemine uygun bir enerji aktarımı olduğunda sistem üst enerji seviyelerinden birine geçiş yapmaktadır.

3.2.2. Anharmonik Titreşici Yaklaşımı

İki atomlu bir molekülde atomları birbirine bağlayan kimyasal bağ tam olarak Hooke yasasına uygun nitelikte bir esneklik özelliğine sahip olmadığından, basit harmonik titreşici modeline uyan bir yay gibi değerlendirilemez. Harmonik titreştirici modelinde potansiyel enerji eğrisi, molekülün atomlarına ayrışmasının mümkün olmadığına işaret etmektedir. Ancak deneysel ölçümlerine göre çekirdekler arası mesafe arttıkça çekirdekleri birbirine bağlayan bağ giderek zayıflamakta ve bağ kırılmaktadır.

İki atomlu molekül için gerçekte olan duruma daha yakın bir tanımlama Morse potansiyeli ile verilmektedir.



Şekil 3.10: İki atomlu bir molekül sistemi için Morse Potansiyeli Eğrisi.

Morse potansiyeli:

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2 \quad (3.2.9)$$

α : Kimyasal bağın sertliği ile ilişkili bir sabit,

D_e : Spektroskopik ayrışma enerjisi,

D_0 : Kimyasal ayrışma enerjisi,

D_e ve D_0 arasındaki fark sıfır nokta enerjisidir.

Anharmonik titreşici modelinde titreşimsel düzeylerin enerjileri:

$$E = \left[v + \frac{1}{2} \right] h\nu - \left[v + \frac{1}{2} \right]^2 h\nu\chi_e \quad (3.2.10)$$

ile verilmektedir.

χ_e : daima küçük ($\approx 0,01$) ve pozitif olan anharmoniklik sabitidir ve bu yüzden v arttıkça enerji düzeyleri birbirine daha yakın hale gelmektedir [19, 24-25].

Anharmonik titreştirici modelinde geçiş kuralı:

$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ geçişleri izinlidir.

$\Delta v = 0-1$ geçişi temel geçiştir ve şiddetli gözlenir. $v=0 \rightarrow v=1$ şeklinde gösterilmektedir.

$\Delta v = 0-2, 0-3, 0-4, \dots$ geçişleri üstton geçişleridir.

Daha üst seviyedeki harmoniklikler gözlenmeyecek kadar küçük geçiş olasılıklarına sahiptir.

3.3. TİTREŞİMSSEL SPEKTROSKOPİDE KULLANILAN SPEKTROMETRELER

Titreşimsel spektroskopide iki farklı tekniğe dayalı spektrometreler kullanılmaktadır; Dispersif ve Fourier Dönüşümlü spektrometreler olarak sınıflandırılmaktadır.

Dispersif spektrometreler elektromanyetik ışınımı bileşenlerine ayırmak için prizma ve kırınım ağı gibi ortamlardan yararlanmaktadır. Kaynaktan gelen ışınım prizmada dispersiyona uğradıktan sonra dedektörden geçerek kayıt cihazına gelmektedir. Oluşan spektrum kalitesi kırınım ağının veya prizmanın ayırma gücüne bağlıdır. Giriş yarığının genişliğini azaltmak prizma ve kırınım ağının ayırt edici gücünü arttırmayı sağlamaktadır. Fakat dedektöre ulaşan ışık şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı da yüksek ışık şiddetine sahip

kaynak kullanılması gerekmektedir. Bu bir dezavantajdır. Diğer dezavantaj ise kırınım ağı ve prizmanın her spektrum bölgesinde aynı hassasiyetle çalışamamasıdır. Bu dezavantajlar Fourier Dönüşümlü Spektrometrelerin (FT-IR) kullanımıyla büyük ölçüde giderilmektedir [16, 19, 26-27].

3.3.1. Kırmızıaltı (IR) Spektrometre

Analizör olarak Michelson interferometresi kullanılan spektrometreler, Fourier Dönüşümlü, dispersif eleman kullananlar dispersif IR spektrometreleri olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.11: Kırmızıaltı (IR) Spektrometrenin blok diyagramı.

Kaynak: Karacisim özelliği taşıyan IR bölgedeki tüm frekansları veren maddeler kullanılmaktadır. Orta IR bölge için kaynak olarak Nernst çubuğu veya Globar kullanılmaktadır. Uzak IR bölgede ise yüksek basınçlı civa lambası kaynak olarak kullanılmaktadır.

Analizör: IR bölgedeki karmaşık(çok sayıda dalgaboyu bileşeni olarak) ışınlar analizör yardımıyla kendilerini oluşturan bileşenlere ayrılmaktadır.

Dedektör: Sıklıkla Dötere trigliserin sülfattan yapılan pyroelektrik dedektör kullanılmaktadır.

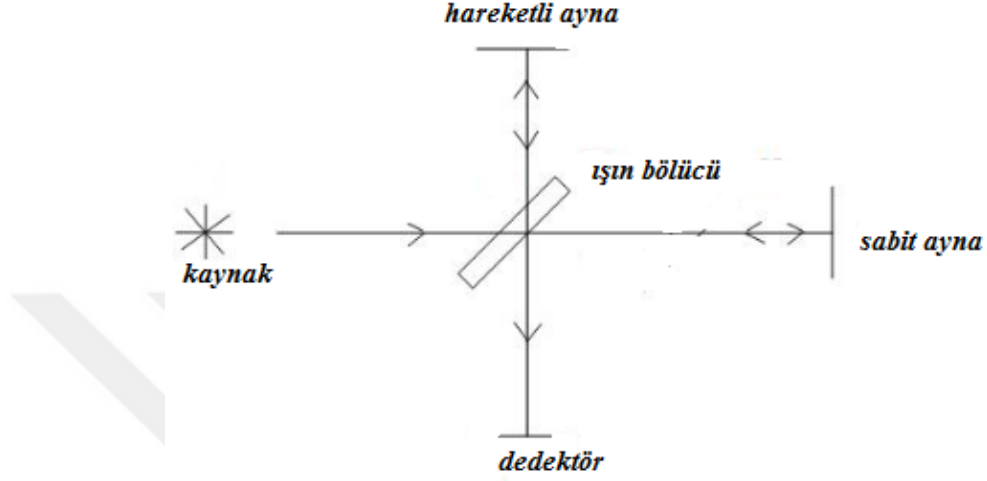
Yükseltici: IR ışınımı dedektör tarafından elektrik sinyaline dönüştürüldükten sonra ışının şiddetini artırmaktadır.

A/D Dönüştürücü: Analog yapıdaki ışımaya sinyallerini dijital hale getirmektedir.

Kayıt: Yükselticide şiddeti artırılan, A/D dönüştürücüde dijital hale getirilen sinyallerin spektruma dönüştürülmesini sağlamaktadır [16, 19, 28-29].

Michelson İnterferometresi

1891 yılında Michelson tarafından tasarlanan iki ışınlı interferometredir. Üç aktif bileşenden oluşmaktadır. Bunlar hareketli ayna, sabit ayna, ışın bölücüdür. İki ayna birbirine diktir.

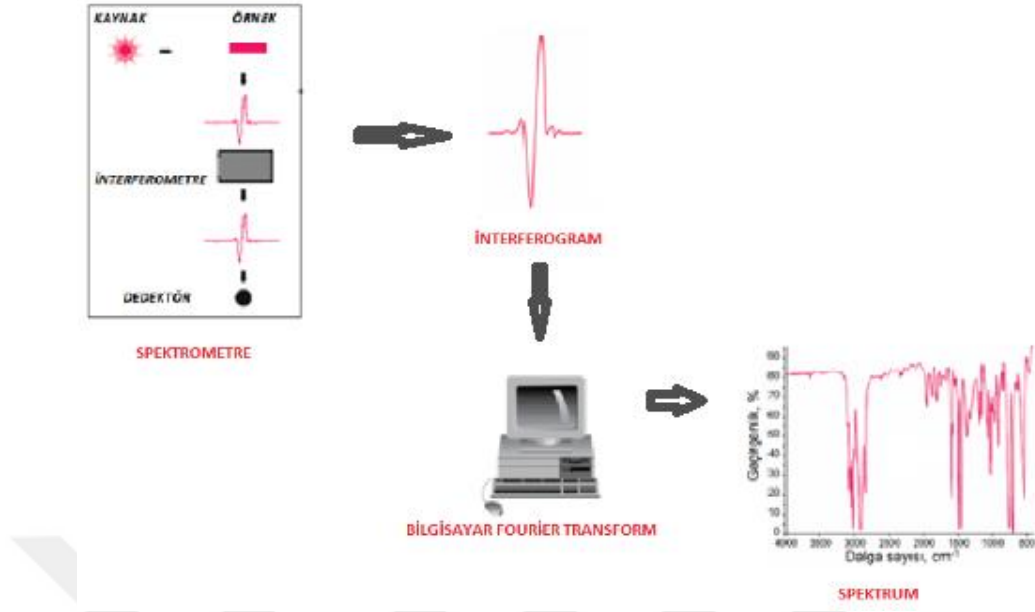


Şekil 3.12: Michelson İnterferometresi.

Işın bölücü yarı yansıtıcı bir aynadır. IR kaynaktan gelen ışın paralel olarak interferometreye yönlendirilmektedir. Işın bölücüye çarpan IR ışınının yarısı sabit aynaya geçirilirken, geri kalan yarısı hareketli aynaya geçirilmektedir. Ayrılan ışınlar iki aynada yansıdıktan sonra hareketli aynada tekrar birleştirilmektedir. Hareketli aynanın sabit aynaya göre bağlı hareketinden dolayı yol farkı (δ) oluşmaktadır.

Eşit şiddetli ışık kaynağından gelen iki ışın demetinin uzayın herhangi bir noktasında üst üste binerek oluşturduğu girişim desenine interferogram denir [16, 19].

Hareketli ayna $\lambda/4$ farkıyla herhangi bir yönde hareket ettirildiğinde , optik yol farkı $\lambda/2$ olur. Bu durumda iki ışın arasındaki faz farkı 180° olmakta ve yıkıcı girişim gözlenmektedir. Hareketli ayna bir $\lambda/4$ kadar daha hareket ettiğinde optik yol farkı ortadan kalkar. Bu ikinci durumda iki ışın tekrar aynı fazda olmakta ve yapıcı girişim yapmaktadırlar. İki ışın demeti arasındaki yol farkı dalgaboyunun tam katlarına karşılık geldiğinde yapıcı girişim oluşmakta ve dedektörde maksimum şiddet değeri ölçülmektedir. Diğer tarafta, iki ışın demeti arasındaki yol farkı dalgaboyunun yarım katı değerler aldığı anda ise yıkıcı girişim oluşur ve dedektörde minimum şiddet değerleri ölçülmektedir.



Şekil 3.13: FT-IR spektrometresi.

Dedektörde ölçümlenen $I(\delta)$ şiddeti:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.3.1)$$

denklemleri ile verilir. Burada $B(\bar{\nu})$, spektral gücü tanımlamaktadır:

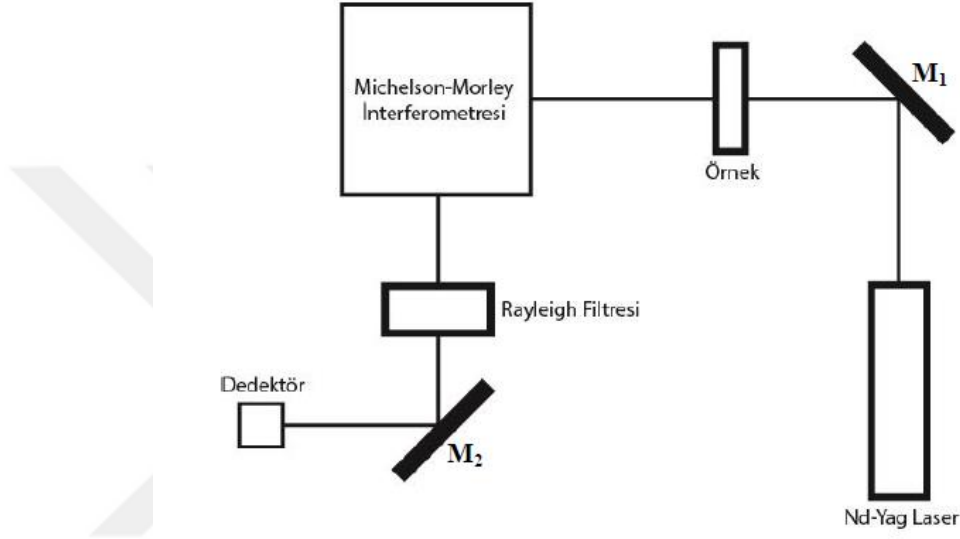
$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (3.3.2)$$

Bağıntıda verilen $B(\bar{\nu})$ ve $I(\delta)$ spektral güç ve şiddet terimleri aralarında Fourier Dönüşümlü Transformasyonu denilen matematiksel yöntemle birbirine dönüştürülebilen Fourier Dönüşümlü Transform çifti olarak bilinmektedirler. Spektral güç $B(\bar{\nu})$ her bir dalga sayısı için spektrumda karşılık gelen şiddet değerini gösterirken, Interferogram ($I(\delta)$) olarak tanımlanan ve dedektörde ölçülen şiddet yol farkının bir fonksiyonu olarak güç yoğunluğunun değişimini vermektedir [16].

3.3.2. Raman Spektrometresi

Örnekten saçılan ışınının bileşenlerine ayırma işlemini analizör kullanarak yapan Raman spektrometreleri Dispersif Raman Spektrometreleri olarak, Michelson İnterferometre kullanarak yapanlar ise FT-Raman Spektrometreleri olarak isimlendirilir.

Raman spektroskopisinde kaynak olarak Nd-YAG lazeri kullanılmaktadır. Nd-YAG laeri 1064 nm dalga boyundadır. Raman ölçümlerinde de IR ölçümlerinde de olduğu gibi örnek hazırlama teknikleri kullanılmaktadır. FT-Raman spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışın örnek üzerine odaklanmaktadır. Örnekten saçılan ışınlar Michelson interferometresine gönderilip filtreden geçirilir ve filtre sayesinde Rayleigh saçılması içeren kısım ortadan kaldırılıp, dedektöre yönlendirilir.



Şekil 3.14: FT-Raman spektrometresi.

Raman spektrometrelerinde çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Dispersif Ramanda single-channel dedektörler, multi-channel dedektörler, CCD dedektörler kullanılırken FT-Raman spektrometrelerinde yarı iletken dedektörler kullanılmaktadır. Çoğunlukla InGaAs veya N_2 soğurmalı Ge dedektörleri kullanılmaktadır [16, 19-20, 30].

3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Moleküler enerji hesaplama yöntemleri moleküler mekanik - dinamik yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olmak üzere iki ana grup altında toplanabilir.

Moleküler Mekanik-Dinamik Yöntemler

Moleküler mekanik-dinamik yöntemler kuvvet alanı yaklaşımına dayalı Klasik mekanik çerçevede çözüm üreten yöntemler olarak bilinmektedir. Bu yöntemlerle moleküllerin

yapılarını ve özelliklerini modellemede klasik fizik yasaları kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle yapılan hesaplamalarda molekül sistemi içindeki elektronlarla ilişkili enerjiler dikkate alınmadan yapılan çekirdek hareketleri ve etkileşimleri ile ilişkili enerjiler hesaplanır. Bu hesaplama yöntemlerinde elektronların molekül sistemi içindeki etkileri kuvvet alanı parametreleri biçiminde tanımlanır [7, 31-32].

Kuantum Mekanik Yöntemler

Kuantum mekaniksel yöntemler Born- Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde bir molekül sisteminin elektronik enerjisini durağan kabul edilen atom çekirdeklerinin koordinatlarının bir fonksiyonu biçiminde yaklaşık olarak tanımlayabilirler. Elektron – elektron etkileşmelerini tanımlamada kullandıkları farklı yaklaşımlara bağlı olarak kuantum mekaniksel yöntemler üç ana grup altında toplanabilir, bunlar “Ab-Initio”, “ DFT”, “Yarı Amprik” elektronik yapı hesaplama yöntemleri olarak isimlendirilirler [7, 31-32].

3.4.1. Ab-Initio Hesaplama Yöntemleri

Ab Initio yöntemleri herhangi bir deneysel parametre kullanmadan tümüyle Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümünü elde etmeyi amaçlayan elektronik yapı yöntemidir. Bu yöntemlerin tamamı Hartree Fock Öz Uyumlu alan yaklaşımını temel alırlar.

1928 yılında önerilen ve “Öz Uyumlu Alan” yöntemi olarak da bilinen Hartree Fock yaklaşımında “n” adet elektronu bulunan çok elektronlu sistemin gerçek Schrödinger dalga denklemi birbirinden bağımsız olarak çözüme götürülebilinen, “n” adet tek elektron - Schrödinger dalga denklemlerine indirgenir. Bu yaklaşımda tek elektron Hamiltonyen operatörlerinin tanımında kullanılan etkin potansiyel enerji operatörünün iyileştirilmesinde varyasyon prensibinden yararlanılır.

Hartree Fock yaklaşımının ortaya koyduğu fark, sistemin durum fonksiyonunu tanımlamada tek elektron spin orbitallerini kullanması ve Pauli dışarlama ilkesi çerçevesinde sistemin durum fonksiyonunu Slater Determinantı formunda tanımlamasıdır. Fock, Pauli dışarlama ilkesinde elektronların atomik orbitallere zıt spinli çiftler halinde yerleştiklerini göz önünde bulundurmuş , sonraki süreçte Hartree Fock yaklaşımı Roothan ve Hall isimli iki araştırmacının katkılarıyla standart baz fonksiyonlar üzerinde işletilen temel bir hesaplama yöntemi halini almıştır [7, 31-32].

3.4.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonuna dayalı yöntemler molekülün dalga fonksiyonu yerine toplam elektron yoğunluğunu temel alarak Hartree Fock yaklaşımında ihmal edilen elektron-elektron korelasyonu etkilerini hesaplamalarına dahil etmeyi amaçlayan ve elektronik yapı hesaplama yöntemleridir. DFT yöntemlerinde verilen enerji tanımlamalarının tamamı yoğunluk fonksiyonu temellidir.

Kohn-Sham yaklaşımını kullanan bir DFT yöntemi için çok elektronlu bir sistemin temel seviye elektronik enerjisi

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \Psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}(\rho) \quad (3.3.3)$$

İlk terim sistemin kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek-elektron çekim potansiyel enerjisini, üçüncü terim r_1 noktasındaki toplam yük dağılımı ile r_2 noktasındaki toplam yük dağılımı arasındaki Coulomb etkileşimi belirten elektron –elektron itme potansiyel enerjisi, dördüncü terim değiş-tokuş korelasyon enerji terimini ifade etmektedir.

Yaygın olarak kullanılan DFT yöntemleri:

- BLYP: Becke , C.Lee, W.Yang ve R.G.Parr adlı araştırmacıların methodu.
- B3LYP: A.D.Becke'nin 3 parametre hibrit fonksiyonunun BLYP eklenmesiyle ortaya çıkan methottur.
- SVWN5: Slater, Vosko, Wilk ve Nusair tarafından verilen bir lokal korelasyon fonksiyonu içeren DFT hesaplama modelidir.

3.4.3. Yarı Ampirik Yöntemler

Hartree-Fock yaklaşımını temel alan Yarı Ampirik yöntemlerde standart Hartree-Fock yönteminden farklı olarak tanımlanan tek elektron etkin Hamiltonyen operatörü içinde yalnızca valans atomik orbitallerde yerleşen elektronlar üzerinden operatör tanımlamaları yer alır. MNDO, AM1, PM3 gibi çok yaygın olarak kullanılan yarı ampirik yöntemler, MOPAC, HyperChem ve Gaussian paket programlar içinde yer almaktadır. Çok büyük boyutlu biyolojik moleküller üzerinde yapılacak olan hesaplamalarda Ab-initio ve DFT yöntemleri

yetersiz ve zaman alıcı olduğundan yarı ampirik yöntemler kullanılmaktadır. Bu sayede hızlı çözümlere ulaşabilme avantajı sağlamaktadır [7, 31-32].

3.5. SİMETRİ ELEMANLARI VE SİMETRİ İŞLEMLERİ

Simetri işlemleri ve simetri elemanları molekülerin hangi simetri grubuna dahil olduklarını belirlemede kullanılan niceliklerdir. Simetri elemanı geometrik bir nicelik (nokta , düzlem, doğru) iken ,dönme , terslenme ve yansıma işlemleri simetri elemanına uygulanan simetri işlemleri olarak tanımlanır.

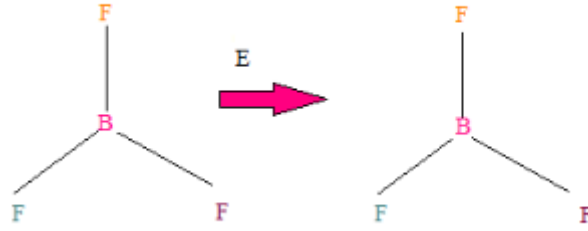
Moleküler simetri incelenirken aşağıdaki tabloda verilen simetri işlemleri kullanılmaktadır.

Tablo 3.1: Simetri elemanları.

Simetri Elemanları	Simge	Simetri İşlemi
Simetri Eksen	C_n	Dönme
Simetri Düzlemi	σ	Yansıma
Simetri Merkezi	i	Terslenme
Dönme -Yansıma	S_n	Dönme -Yansıma
Özdeşlik	E	360°'lik Dönü

Aynı simetri grubu içerisinde bulunan moleküllerin pek çok ortak özelliği aynıdır. Simetri elemanları ve işlemleri üzerinden moleküllerin karakter tabloları belirlenir ve bu sayede molekül titreşimlerinden hangilerinin Raman, hangilerinin IR aktif olduğu önceden öngörülebilir.

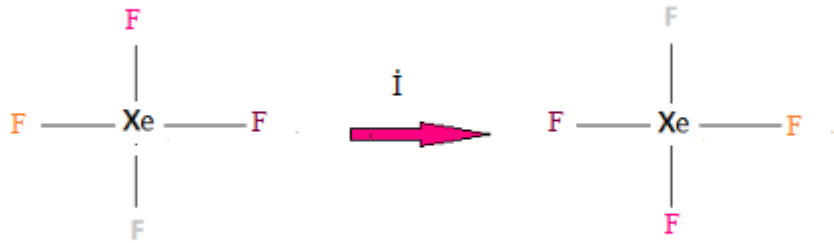
1.Özdeşlik Elemanı (E): Kütle merkezi etrafında 360°'lik döngüyü tanımlamaktadır. Her molekülün sahip olduğu bir simetri işlemidir.



Şekil 3.15: Birim elemanın BF_3 molekülüne uygulanması.

E ya da bazı kaynaklarda I ile gösterilmektedir.

2.Terslenme İşlemi: Bir molekülde bulunan her atomun kütle merkezinden geçen doğru boyunca merkezin diğer tarafına taşınması işlemine terslenme işlemi denilmektedir. i ile gösterilmektedir. Koordinatları x, y, z olan bir noktada (-x, -y, -z) olan koordinatlara taşınması işlemidir.



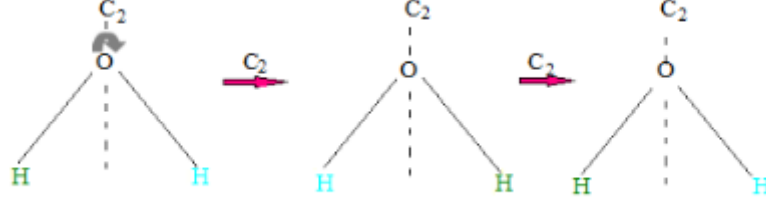
Şekil 3.16: Terslenme merkezi elemanın XeF_4 molekülüne uygulanması.

3. Dönme İşlemi: Molekülün kütle merkezinden geçen bir eksen etrafında belirli bir açıda döndürülmesidir. Dönme işleminin uygulandığı eksen dönü (simetri) eksenidir.

θ dönme açısı $n = \frac{360}{\theta}$ bağıntısından n simetri ekseninin derecesi ya da katlılığıdır.

C_n işleminin kaç kez uygulandığı C_n 'nin sağ üst köşesine yazılmaktadır.

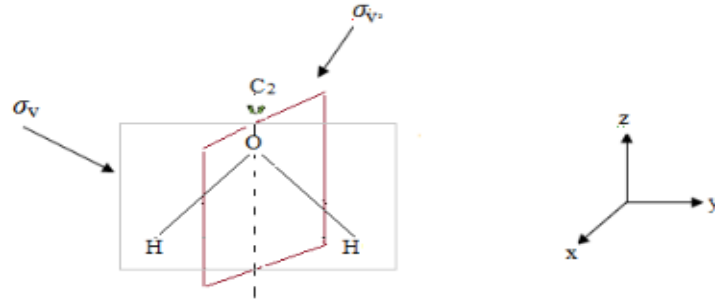
C_3^3 : C_3 işleminin (60° 'lik dönü) ard arda üç kez uygulandığını belirtmektedir.



Şekil 3.17: 180° 'lik dönü elemanın H_2O molekülüne uygulanması.

4.Yansıma İşlemi: Simetri düzlemi molekülü ayna görüntü gibi iki eş parçaya bölmektedir. Ayna düzlemi olarak da adlandırılmaktadır. Düzlemin bir tarafında yer alan atomlar diğer tarafa taşınmaktadır. Yansıma işlemi σ ile gösterilmektedir. Tüm atomları aynı düzlemde olan moleküller düzlemsel moleküller olarak isimlendirilmektedir. $n \geq 2$ olmak üzere C_n elemanına sahip moleküllerde üç çeşit simetri düzlemi bulunmaktadır.

- 1.Yatay (Horizontal) Simetri Düzlemi: (σ_h) En yüksek katlı dönme simetri eksenine dik olan simetri düzlemidir.
2. Dikey (Vertical) Simetri Düzlemi: (σ_v) En yüksek katlı dönme simetri eksenini içeren iki düzlem vardır. Biri dikey simetri düzlemi diğeri diagonal simetri düzlemidir.
3. Diagonal Simetri Düzlemi: (σ_d) Dihedral simetri düzlemi olarak da isimlendirilen bu düzlem dikey simetri eksenini içermektedir. $n \geq 2$ olmak üzere C_n elemanı içermeyen moleküllerdeki simetri işlemi için sadece σ simgesi kullanılmaktadır.

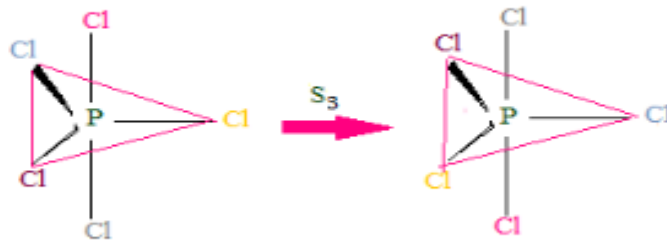


Şekil 3.18: Yansıma düzlemi elemanının H_2O molekülüne uygulanması.

5. Dönü-Yansıma İşlemi: Molekül önce n katlı dönü eksenini etrafında belirli bir açı ile döndürülüp bu eksene dik bir düzlemden yansıtılmaktadır. Dönü yansıma işlemi S_n ile gösterilmektedir.

Uygulanan dönme işlemi C_n

$S_n = C_n \sigma$ n defa uygulanırsa özdeşlik elemanına eşit olmaktadır [33-35].

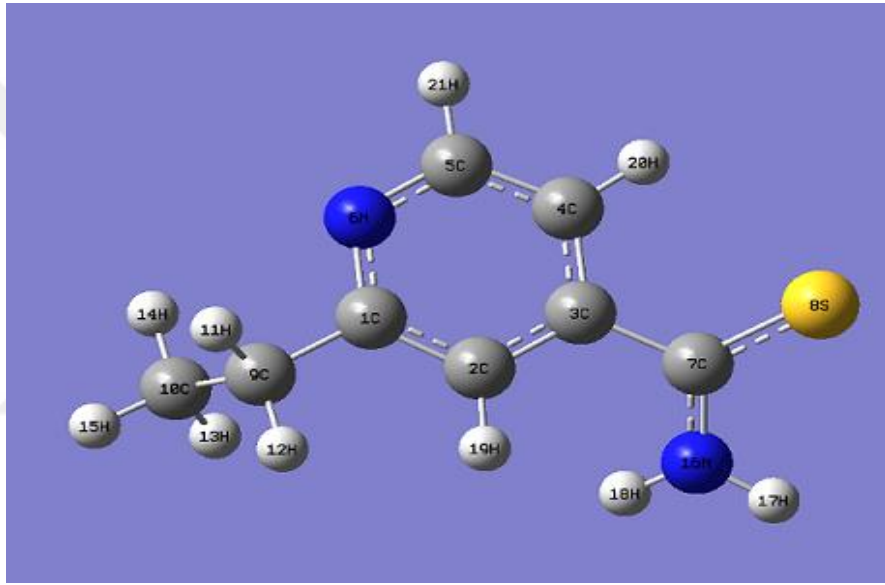


Şekil 3.19: n katlı dönü-yansıma eksenini elemanının PCl_5 molekülüne uygulanması.

4. BULGULAR

4.1. ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜ

Ethionamide molekülünün kimyasal yapısı $C_8H_{10}N_2S$ olmak üzere bir diğer adı da 2-ethylpyridine-4-carbothioamide'dir.



Şekil 4.1: Ethionamide molekülünün kimyasal yapısı ve atomlarının numaralandırılması.

4.2. ETHIONAMIDE MOLEKÜLÜNÜN SİMETRİ VE NOKTA GRUBU

Ethionamide molekülünün simetri nokta grubunu belirlemek için simetri elemanlarını belirlemeliyiz.

Tablo 4.1: Ethionamide molekülünün simetri elemanları.

(E birim eleman)	var
C_n (n katlı dönü eksen)	yok
σ yansıma düzlemi	yok
i (terslenme merkezi)	yok
S_n (n katlı dönü- yansıma eksen)	yok

Görüldüğü gibi ethionamide molekülünün simetri elemanlarından sadece E birim elemanı vardır. Bundan dolayı molekül C_1 nokta grubuna aittir.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Molekülde 21 atom olduğundan ve her bir atomun yukarıdaki matrise göre ize katkısı 3 olacağından toplam:

$$iz(E) = 21 \times 3 = 63$$

Dolayısıyla molekülün toplam serbestlik derecesi 66'dır. Molekülün dönü hareketleri R_x, R_y, R_z ve ötelenme hareketleri (x,y,z) tek bir simetri türü olan A simetrisine aittir ve bu hareketleri toplam serbestli derecesinden çıkardığımızda geriye kalan titreşim serbestlik derecesi olmaktadır.

Molekülün toplam titreşim serbestlik derecesi: $3N - 6 = 21 \times 3 - 6 = 57$ adet olur.;

$$\Gamma_{\text{toplam}} = a_i \Gamma_i$$

Molekülünün sadece Asimetrisi vardır.

$$\Gamma_{\text{toplam}} = a_i A$$

$$a_1 = \frac{1}{1} (1.63.1) = 63$$

$$\Gamma_{\text{toplam}} = 63A$$

Titreşimlerini bulabilmek için dönü (3A) ve öteleme (3A) hareketlerini çıkartıp, sonuç olarak titreşim serbestlik sayısı:

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = 57A$$

Tablo 4.2: C₁ nokta grubu karakter tablosu.

C ₁	E	Dönü	Ötelenme
A	+1	R _x ,R _y ,R _z	x , y, z
Γ	63		

4.3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

4.3.1. Ethionamide Molekülünün Geometrisinin Oluşturulması

Ethionamide molekülü Gaussian'09 programına tanıtılmıştır. En kararlı geometrik yapı ve enerjiyi belirlemek için aç tarama (scan) işlemi yapılmıştır.

Tablo 4.3: Ethionamide molekülü için yapılan potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplama sonuçları.

	SC1	SC2	ENERJİ		SC1	SC2	ENERJİ
1	69.4516	-51.1672	-818.71878	8	279.4516	-51.1672	-818.32681
2	99.4516	-51.1672	-818.69005	9	309.4516	-51.1672	-817.26551
3	129.4516	-51.1672	-818.60064	10	339.4516	-51.1672	-818.37990
4	159.4516	-51.1672	-818.39676	11	369.4516	-51.1672	-818.60625
5	189.4516	-51.1672	-817.23867	12	399.4516	-51.1672	-818.69016
6	219.4516	-51.1672	-818.26712	13	69.4516	-21.1672	-818.69117
7	249.4516	-51.1672	-818.47867	14	99.4516	-21.1672	-818.69217

Tablo 4.3 (devam): Ethionamide molekülünün potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplama sonuçları.

15	129.4516	-21.1672	-818.61484	42	219.4516	38.8328	-818.26722
16	159.4516	-21.1672	-818.39522	43	249.4516	38.8328	-818.59190
17	189.4516	-21.1672	-817.22237	44	279.4516	38.8328	-818.68031
18	219.4516	-21.1672	-818.28557	45	309.4516	38.8328	-818.68386
19	249.4516	-21.1672	-818.55429	46	339.4516	38.8328	-818.60883
20	279.4516	-21.1672	-818.56015	47	369.4516	38.8328	-818.34800
21	309.4516	-21.1672	-818.35406	48	399.4516	38.8328	-817.24367
22	339.4516	-21.1672	-817.25381	49	69.4516	68.8328	-817.25546
23	369.4516	-21.1672	-818.37423	50	99.4516	68.8328	-818.34834
24	399.4516	-21.1672	-818.61369	51	129.4516	68.8328	-818.49595
25	69.4516	8.8328	-818.60485	52	159.4516	68.8328	-818.38160
26	99.4516	8.8328	-818.65302	53	189.4516	68.8328	-817.23214
27	129.4516	8.8328	-818.60803	54	219.4516	68.8328	-818.27067
28	159.4516	8.8328	-818.39906	55	249.4516	68.8328	-818.58040
29	189.4516	8.8328	-817.20835	56	279.4516	68.8328	-818.68259
30	219.4516	8.8328	-818.27635	57	309.4516	68.8328	-818.71692
31	249.4516	8.8328	-818.58706	58	339.4516	68.8328	-818.68964
32	279.4516	8.8328	-818.64027	59	369.4516	68.8328	-818.60163
33	309.4516	8.8328	-818.59837	60	399.4516	68.8328	-818.34808
34	339.4516	8.8328	-818.35307	61	69.4516	98.8328	-818.34425
35	369.4516	8.8328	-817.23974	62	99.4516	98.8328	-817.24046
36	399.4516	8.8328	-818.37123	63	129.4516	98.8328	-818.27226
37	69.4516	38.8328	-818.36944	64	159.4516	98.8328	-818.30291
38	99.4516	38.8328	-818.56920	65	189.4516	98.8328	-817.21696
39	129.4516	38.8328	-818.57191	66	219.4516	98.8328	-818.27280
40	159.4516	38.8328	-818.40164	67	249.4516	98.8328	-818.55825
41	189.4516	38.8328	-817.21684	68	279.4516	93.8328	-818.65202

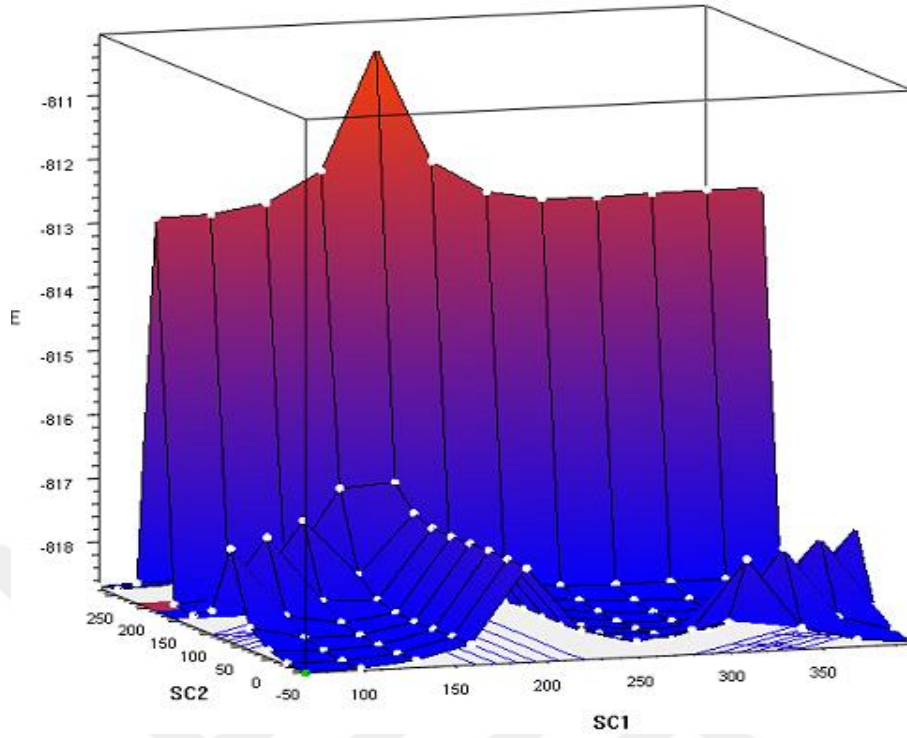
Tablo 4.3 (devam): Ethionamide molekülünün potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplama sonuçları.

69	309.4516	98.8328	-818.69965	97	69.4516	188.8328	-812.55652
70	339.4516	98.8328	-818.70263	98	99.4516	188.8328	-812.54209
71	369.4516	98.8328	-818.66268	99	129.4516	188.8328	-812.40559
72	399.4516	98.8328	-818.57877	100	159.4516	188.8328	-811.94566
73	69.4516	128.8328	-818.54078	101	189.4516	188.8328	-810.04166
74	99.4516	128.8328	-818.29992	102	219.4516	188.8328	-811.87377
75	129.4516	128.8328	-817.13798	103	249.4516	188.8328	-812.39275
76	159.4516	128.8328	-818.03156	104	279.4516	188.8328	-812.54230
77	189.4516	128.8328	-817.11195	105	309.4516	188.8328	-812.56073
78	219.4516	128.8328	-818.23208	106	339.4516	188.8328	-812.54221
79	249.4516	128.8328	-818.52484	107	369.4516	188.8328	-812.52787
80	279.4516	128.8328	-818.59591	108	399.4516	188.8328	-812.53797
81	309.4516	128.8328	-818.63689	109	69.4516	218.8328	-818.40259
82	339.4516	128.8328	-818.65154	110	99.4516	218.8328	-818.39513
83	369.4516	128.8328	-818.64268	111	129.4516	218.8328	-818.32742
84	399.4516	128.8328	-818.60722	112	159.4516	218.8328	-818.02108
85	69.4516	158.8328	-818.49413	113	189.4516	218.8328	-816.63524
86	99.4516	158.8328	-818.42213	114	219.4516	218.8328	-816.59591
87	129.4516	158.8328	-818.08404	115	249.4516	218.8328	-817.98220
88	159.4516	158.8328	-816.79306	116	279.4516	218.8328	-818.32894
89	189.4516	158.8328	-816.74370	117	309.4516	218.8328	-818.40452
90	219.4516	158.8328	-818.01455	118	339.4516	218.8328	-818.41267
91	249.4516	158.8328	-818.41030	119	369.4516	218.8328	-818.40302
92	279.4516	158.8328	-818.48831	120	399.4516	218.8328	-818.39842
93	309.4516	158.8328	-818.50532	121	69.4516	248.8328	-818.61838

Tablo 4.3 (devam): Ethionamide molekülünün potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplama sonuçları.

94	339.4516	158.8328	-818.50619	122	99.4516	248.8328	-818.58623
95	369.4516	158.8328	-818.50750	123	129.4516	248.8328	-818.52689
96	399.4516	158.8328	-818.50888	124	159.4516	248.8328	-818.33345
125	189.4516	248.8328	-817.09331	135	129.4516	278.8328	-818.57075
126	219.4516	248.8328	-817.87340	136	159.4516	278.8328	-818.39032
127	249.4516	248.8328	-817.10259	137	189.4516	278.8328	-817.21869
128	279.4516	248.8328	-818.30829	138	219.4516	278.8328	-818.18034
129	309.4516	248.8328	-818.53781	139	249.4516	278.8328	-818.23069
130	339.4516	248.8328	-818.59652	140	279.4516	278.8328	-817.23877
131	369.4516	248.8328	-818.62408	141	309.4516	278.8328	-818.37190
132	399.4516	248.8328	-818.63007	142	339.4516	278.8328	-818.58120
133	69.4516	278.8328	-818.69292	143	369.4516	278.8328	-818.65637
134	99.4516	278.8328	-818.65194	144	399.4516	278.8328	-818.69400

SC1: (C10 - C9- C1- N6) 30⁰ açı değeri değişimi SC2:(H11-C9-C1-N6) 30⁰ açı değeri değişimi



Şekil 4.2: SC1 ve SC2 dihedral açıları için PES (potansiyel enerji yüzeyi) grafiği.

SCI (C10-C9-C1-N6) 69,4516 açısı SC2 (H11-C9-C1-N6) -51,1672 açısında iken scan edilen molekülün en küçük enerji değeri -818,71878 dir. Grafikte yeşil ile gösterilen durumdur. Açı değeri 30° de bir değiştirilmiştir. Molekülün bu en küçük enerji değeri alınıp optimize edilmiştir.

Daha sonra C-S bağı için açı taraması elle yapılmıştır. 6°, 36°, 66°, 96° , -24° için açı 180° taranmıştır. Tablo 4.3 bu açılara karşı hesaplanan enerji değerleri verilmiştir. SC1 ve SC2 ile birlikte SC3 açılarının tarama sonucu elde ettiğimiz verileri programa giriş değeri olarak vererek molekülün geometrisini tekrar optize ettik. Optimize değerlerimiz Tablo 4.4 te verilmektedir.

Tablo 4.4: SC3 dihedral açısı parametresine bağlı olarak molekülünelektronik enerjisindeki değişim.

ENERJİ (Hartree)	SC3* (°)
-818.69952	6°
-818.71878	36°
-818.70504	66°
-818.56282	96°
-818.43756	-24°

*SC3: (C4-C3-C7- S8) dihedral açısının değerleri.

Tablo 4.5: Ethionamide molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş geometri parametreleri.

	ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL		ATOMLAR	DEĞER	DENEYSEL
R1	R(1,2)	1.398	1,39	A21	A(1,9,11)	108.01	108.00
R2	R(1,6)	1.340	1,34	A22	A(1,9,12)	109.59	-
R3	R(1,9)	1.510	1.50	A23	A(10,9,11)	109.17	111.12
R4	R(2,3)	1.399	1.39	A24	A(10,9,12)	110.07	-
R5	R(2,19)	1.084	0,96	A25	A(11,9,12)	107.22	100.00
R6	R(3,4)	1.396	1.38	A26	A(9,10,13)	111.22	112.00
R7	R(3,7)	1.492	1.49	A27	A(9,10,14)	110.36	-
R8	R(4,5)	1.390	1.38	A28	A(9,10,15)	110.67	113
R9	R(4,20)	1.081	1.01	A29	A(13,10,14)	108.10	104.00
R10	R(5,6)	1.335	1.33	A30	A(13,10,15)	108.00	102.00
R11	R(5,21)	1.086	1.09	A31	A(14,10,15)	108.35	-
R12	R(7,8)	1.661	1.68	A32	A(7,16,17)	118.49	120.00
R13	R(7,16)	1.351	1.31	A33	A(7,16,18)	121.56	123.00
R14	R(9,10)	1.536	1.51	A34	A(17,16,18)	118.64	117.00
R15	R(9,11)	1.094	1.10	D1	D(6,1,2,3)	1.00	-
R16	R(9,12)	1.094	1.06	D2	D(6,1,2,19)	178.10	-

Tablo 4.5 (devam): Ethionamide molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş geometri parametreleri.

R17	R(10,13)	1.094	1.1	D3	D(9,1,2,3)	-179.55	-
R18	R(10,14)	1.091	0.95	D4	D(9,1,2,19)	-2.45	-
R19	R(10,15)	1.093	0.98	D5	D(2,1,6,5)	-0.92	-
R20	R(16,17)	1.008	0.91	D6	D(9,1,6,5)	179.60	-
R21	R(16,18)	1.008	0.94	D7	D(2,1,9,10)	-110.01	-
A1	A(2,1,6)	121.83	121.48	D8	D(2,1,9,11)	129.36	-
A2	A(2,1,9)	121.58	123.56	D9	D(2,1,9,12)	12.85	-
A3	A(6,1,9)	116.58	114.93	D10	D(6,1,9,10)	69.45	-
A4	A(1,2,3)	119.86	119.94	D11	D(6,1,9,11)	-51.16	-
A5	A(1,2,19)	119.32	120.00	D12	D(6,1,9,12)	-167.67	-
A6	A(3,2,19)	120.74	120.00	D13	D(1,2,3,4)	-0.05	-
A7	A(2,3,4)	117.73	117.97	D14	D(1,2,3,7)	179.38	-
A8	A(2,3,7)	121.39	121.47	D15	D(19,2,3,4)	-177.11	-
A9	A(4,3,7)	120.86	120.52	D16	D(19,2,3,7)	2.33	-
A10	A(3,4,5)	118.39	118.66	D17	D(2,3,4,5)	-0.87	-
A11	A(3,4,20)	120.35	114.00	D18	D(2,3,4,20)	178.90	-
A12	A(5,4,20)	121.24	127.00	D19	D(7,3,4,5)	179.66	-
A13	A(4,5,6)	123.99	123.61	D20	D(7,3,4,20)	-0.54	-
A14	A(4,5,21)	120.00	125.00	D21	D(2,3,7,8)	-142.70	-
A15	A(6,5,21)	116.00	111.00	D22	D(2,3,7,16)	35.74	-
A16	A(1,6,5)	118.16	118.30	D23	D(4,3,7,8)	36.72	-
A17	A(3,7,8)	122.83	121.27	D24	D(4,3,7,16)	-144.82	-
A18	A(3,7,16)	114.86	117.25	D25	D(3,4,5,6)	1.00	-
A19	A(8,7,16)	122.28	121.43	D26	D(3,4,5,21)	179.31	-
A20	A(1,9,10)	112.59	116.79	D27	D(20,4,5,6)	-178.78	-
D28	D(20,4,5,21)	0.89	-	D36	D(1,9,10,14)	-57.41	-
D29	D(4,5,6,1)	-0.09	-	D37	D(1,9,10,15)	-177.36	-

Tablo 4.5 (devam): Ethionamide molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde optimize edilmiş geometri parametreleri.

D30	D(21,5,6,1)	-179.77	-	D38	D(11,9,10,13)	-177.47	-
D31	D(3,7,16,17)	179.18	-	D39	D(11,9,10,14)	62.53	-
D32	D(3,7,16,18)	12.37	-	D40	D(9,10,11,15)	-57.41	-
D33	D(8,7,16,17)	-2.35	-	D41	D(12,9,10,13)	-60.03	-
D34	D(8,7,16,18)	-169.17	-	D42	D(12,9,10,14)	179.97	-
D35	D(1,9,10,13)	62.57	-	D43	D(12,9,10,15)	60.03	-

R atomlar arası bağ uzunluğunu (Å); A atomlar arası açığı (°); D atomlar arası dihedral açısı değerini (°) temsil eder. Deneysel veriler [5]'den alınmıştır.

Tablo 4.6: Ethionamide molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

İşaretleme	DENEYSEL		DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)			
	FT-IR	FT-Ra	ν^a	ν^b	IR ^c	Ra ^d
$\tau_{C-CH_2-CH_3}$ (59)	-	-	36	36	0.7	0.6
$\tau_{C-CS-NH_2}$ (71)	-	-	45	44	3.5	3.0
γ_{C-CH_2} (38) + τ_{halka} (30) + δ_{halka} (10)	-	108	128	126	2.1	2.6
$\gamma_{CH_2-CH_3}$ (24) + δ_{CCC} (19)	-	-	142	140	3.2	2.9
δ_{C-C-CH_2} (39) + δ_{CCN} (13)	-	166	171	167	0.2	0.7
τ_{CH_3} (58) + δ_{CCC} (12)	-	199	230	226	1.2	0.3
δ_{CNS} (28) + ν_{C-CS} (14)	-	249	274	269	2.4	1.7
$\delta_{C-CH_2-CH_3}$ (26) + τ_{halka} (21)	-	-	302	296	1.3	0.8
$\delta_{C-CS-NH_2}$ (24) + τ_{C-NH_2} (13)	-	329	367	359	30.7	1.3
NH ₂ wag (79)	409	412	382	374	137.7	0.7
τ_{C-CH_2} (27) + δ_{halka} (21)	-	-	400	392	6.0	0.5
τ_{halka} (26) + δ_{halka} (14)	455	455	482	472	2.0	1.3
δ_{CNS} (25)	513	513	514	504	5.8	12.5
δ_{halka} (20)	529	501	538	527	5.8	2.1
NH ₂ twist (39) + δ_{halka} (11)	564	567	592	580	2.9	2.2
NH ₂ twist (41) + γ_{C-CS} (33)	648	-	615	603	8.4	0.6
γ_{C-CS} (30) + $\gamma_{C-CH_2CH_3}$ (34)	660	660	695	681	2.2	4.8
ν_{halka} (24) + δ_{halka} (23) + ν_{C-S} (13)	708	711	729	714	3.6	15.7
τ_{halka} (55)	729	731	768	753	0.7	0.6
$\tau_{CH_2-CH_3}$ (65)	-	-	796	780	0.6	0.9
ν_{C-S} (22) + ν_{halka} (19) + δ_{halka} (11)	809	812	832	815	25.8	3.2
γ_{CH} (82)	865	-	872	854	19.0	0.2
γ_{CH} (66)	879	-	908	890	9.9	8.5
δ_{C-NH_2} (23) + ν_{S-C} (20) + $\nu_{CH_2-CH_3}$ (17)	943	945	942	923	5.8	35.0
$\nu_{CH_2-CH_3}$ (35) + ν_{C-NH_2} (11)	-	-	993	974	1.7	10.3
γ_{CH} (91)	985	-	996	974	1.7	3.2
δ_{halka} (50) + ν_{halka} (23)	994	995	1013	992	0.8	34.5
$\tau_{CH_2-CH_3}$ (21)	1009	1008	1069	1048	4.2	1.1
$\tau_{CH_2-CH_3}$ (45)	1056	1058	1087	1065	5.4	6.5
δ_{CH} (40) + ν_{halka} (15)	1103	1105	1135	1112	2.4	3.0
δ_{CH} (36) + ν_{halka} (19)	1150	1151	1147	1124	2.4	20.0

Tablo 4.6 (devam): Ethionamide molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumlarından elde edilen deneysel dalgasayıları ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplanan temel titreşim dalgasayıları, IR şiddeti ve Raman aktivite değerleri ve VEDA programı ile hesaplanan potansiyel enerji dağılımları.

$\delta_{CH} (29) + \nu_{hal\text{ka}} (17)$	1207	1211	1238	1213	1.2	7.4
$\nu_{hal\text{ka}} (47) + \delta_{CH} (10)$	1237	1236	1257	1232	13.6	8.9
$\delta_{CH_2} (22) + \tau_{CH_2-CH_3} (16) + \nu_{C-NH_2} (12)$	1267	1274	1285	1260	14.1	9.2
$\delta_{CH} (38) + \nu_{CS} (11)$	1287	1290	1326	1299	130.0	78.7
$\delta_{CH} (36)$	-	1299	1333	1307	25.9	79.5
CH_2 wag (39)	-	1309	1351	1324	15.1	3.2
$\nu_{C-NH_2} (49) + \nu_{C-CS} (11)$	1339	1342	1373	1345	114.5	29.8
$\delta_{CH_3(s)} (90)$	1380	1380	1405	1377	6.1	4.2
$\delta_{CH} (26) + \delta_{hal\text{ka}} (11) + \nu_{hal\text{ka}} (11)$	1396	1399	1429	1400	63.1	62.2
$\delta_{CH_2} (77)$	1418	1424	1484	1454	2.6	14.5
$\delta_{CH_3} (74) + \tau_{CH_2-CH_3} (15)$	1451	1454	1497	1467	10.8	8.2
$\delta_{C-NH_2} (23) + \delta_{CH_2} (15) + \delta_{C-CH_3} (10)$	1473	1477	1506	1476	3.9	8.6
$\delta_{CH_3} (42) + \delta_{C-NH_2} (12)$	-	-	1511	1481	13.0	2.0
$\nu_{hal\text{ka}} (54) + \delta_{hal\text{ka}} (20)$	1553	-	1591	1559	46.6	5.5
$\nu_{CC} (36)$	1594	1594	1626	1593	51.8	86.4
$\delta_{NH_2} (85)$	1655	-	1633	1601	106.9	3.6
$\nu_{CH_3(s)} (99)$	2877	2879	3027	2906	33.9	212.0
$\nu_{CH_2(s)} (98)$	2912	2915	3034	2913	22.3	110.5
$\nu_{CH_3(as)} (42) + \nu_{CH_2(s)} (41)$	2934	2938	3068	2946	6.8	84.6
$\nu_{CH_3(as)} (87)$	2965	2963	3091	2967	43.0	129.4
$\nu_{CH_3(as)} (86)$	-	-	3109	2985	22.2	38.7
$\nu_{CH} (98)$	-	-	3153	3027	20.7	125.0
$\nu_{CH} (99)$	-	-	3174	3047	4.1	59.0
$\nu_{CH} (98)$	3064	3062	3208	3080	1.7	67.0
$\nu_{NH_2(s)} (100)$	3262	3270	3564	3422	48.7	168.2
$\nu_{NH_2(as)} (100)$	3370	-	3692	3545	45.8	65.0

Ölçeklendirme faktörü molekülün hesaplanan titreşim kiplerinin 1800 cm^{-1} 'den küçük olan dalgasayıları için $0,980$, 1800 cm^{-1} 'den büyük olan dalgasayıları için $0,960$ olarak belirlenmiştir [36].
a: Teorik olarak hesaplanmış dalgasayısı değeri; b: Ölçeklendirilmiş dalgasayısı değerleri;
c: IR şiddet değerleri; d: Raman aktivite değerleri; ν : gerilme hareketi; δ : düzlem içi bükülme hareketi; τ : düzlem dışı bükülme hareketi; τ : torsiyon hareketi; s:simetrik hareket; as:anti-simetrik hareket.

4.3.2. Ethionamide Molekülünün Deneysel Kırmızıaltı Spektrumlarının Kaydedilmesi

Ethionamide molekül deneysel FT-IR Spektrumu Jasco 6300 FV FT-Raman Spektrumu ise 1064 nm Nd-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram Spektrometreleri kullanılarak ölçülmüştür.

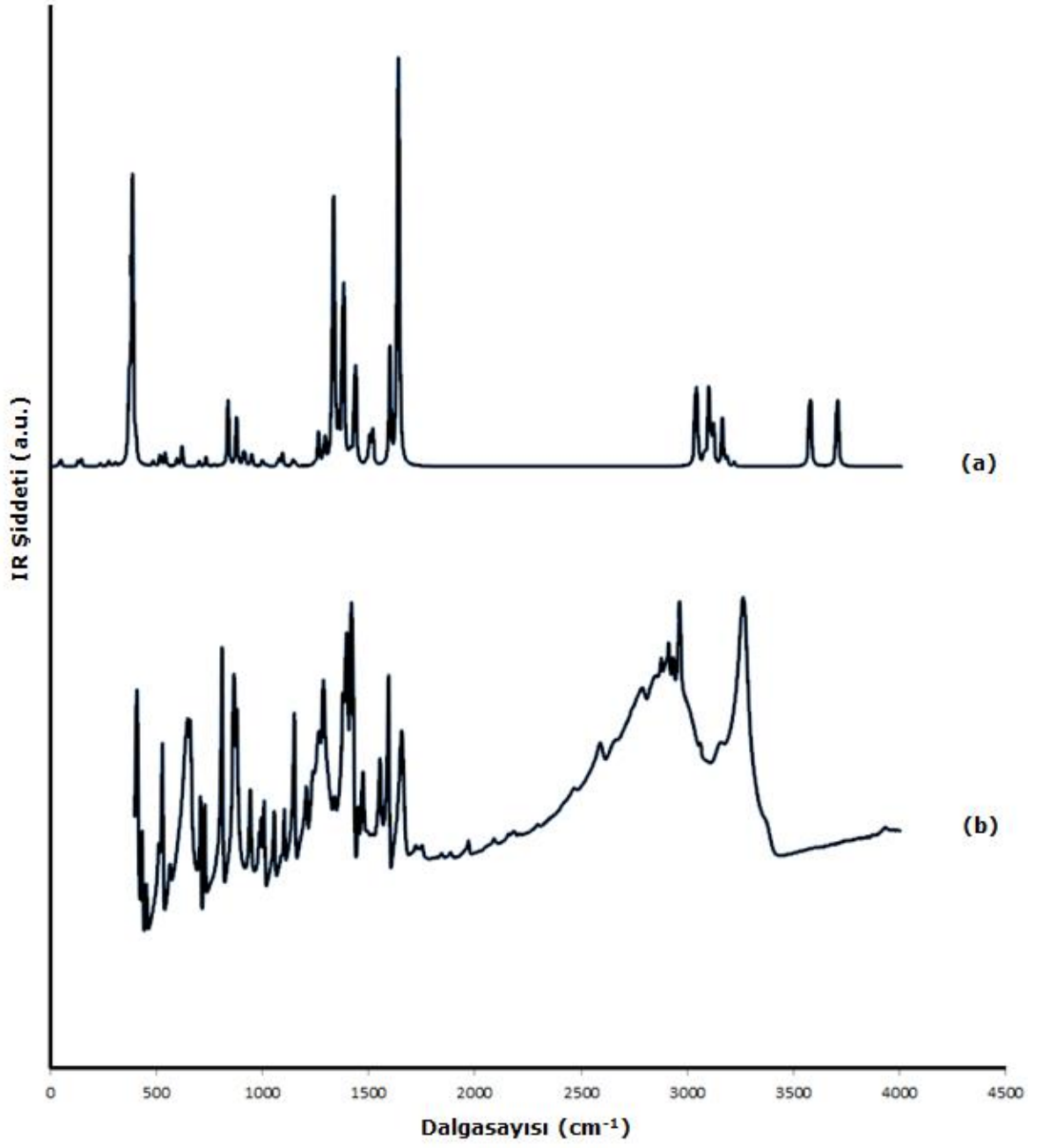
Ethionamide molekülü toz yapıda olduğu için FT-IR Spektrumu KBr disk yöntemi kullanılarak çekilmiştir. Disk hazırlamak için malzeme 400-4000 cm^{-1} bölgesinde geçirgen olan potasyum bromür (KBr) ile belli oranda karıştırılıp basınç uygulanarak disk haline getirilmiştir.

4.3.3. Raman Aktivite-Şiddet Dönüşümü

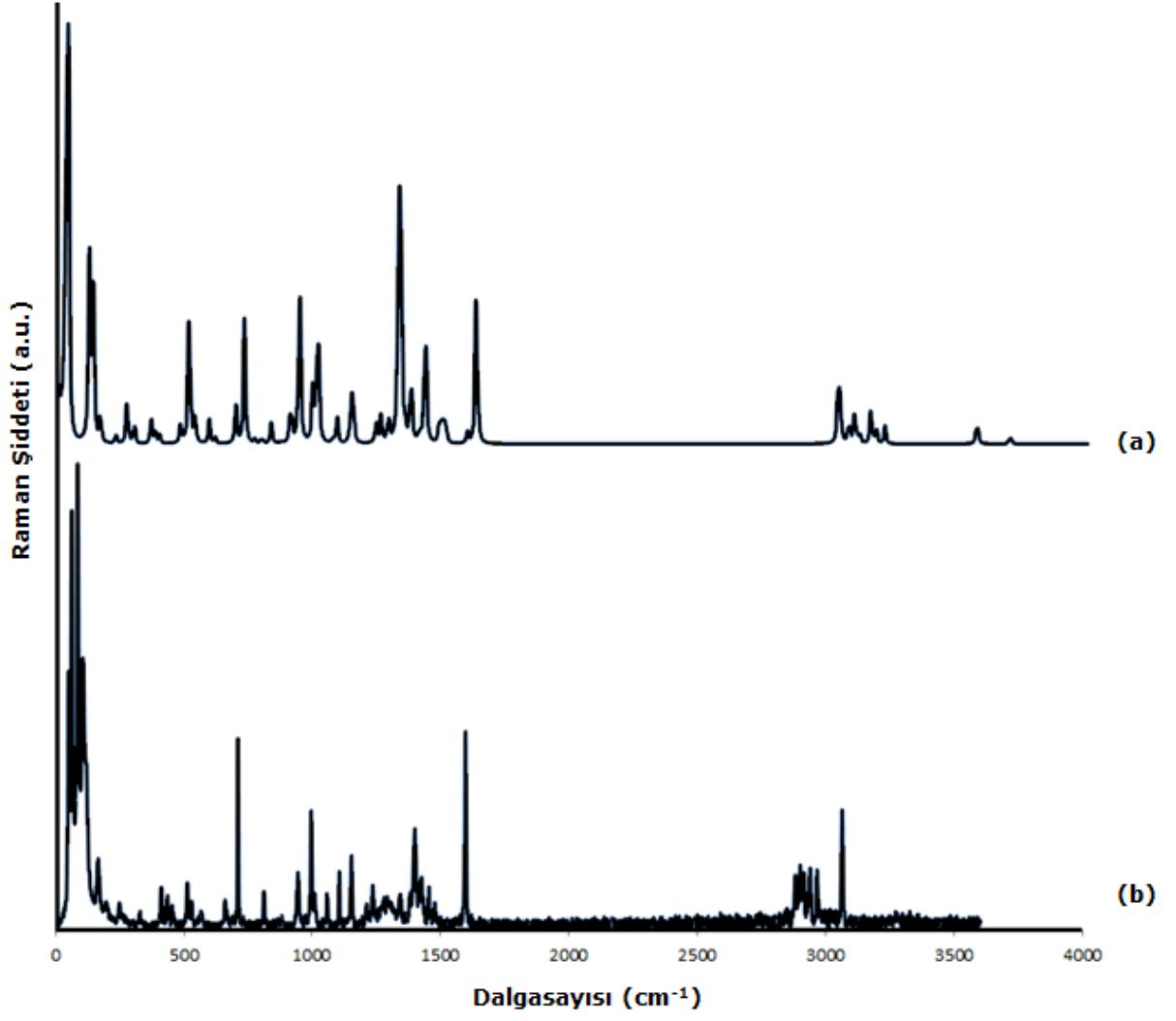
Gaussian'09 paket programı teorik IR ve Raman spektrumlarını elde etmemizi sağlar. Ancak, dalga sayısı-Raman aktivite cinsinde Gaussian'09 paket programı teorik IR ve Raman spektrumlarını elde etmemizi sağlar. Ancak, dalga sayısı-Raman aktivite cinsinde elde edilen Raman spektrumunun, şiddet cinsine dönüştürülmesi gerekir. Bunun için de aşağıdaki bağıntı kullanılabilir [37-39].

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i [1 - \exp(-\frac{hcv_i}{k_b T})]} \quad (4.3.1)$$

Bu bağıntıda yer alan f değeri 10^{-12} olan bir sabit, v_0 laser uyarıcı dalga sayısı (bu çalışmada uyarıcı dalga sayısı 1064 nm dalga boyuna sahip Nd-Yag lasere denk gelen $v_0 = 9398,5 \text{ cm}^{-1}$ olarak alındı), v_i i. normal titreşim modunun dalgasayısı, S_i Raman aktivitesi, h Planck sabiti, c ışık hızı, k_b Boltzman sabiti ve T Kelvin cinsinden ortam sıcaklığıdır.



Şekil 4.3: Ethionamide molekülüne ait teorik (a) deneysel (b) IR spektrumları.



Şekil 4.4: Ethionamide molekülüne ait teorik (a) deneysel (b) Raman spektrumları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Serbest haldeki Ethionamide molekülü için geometri parametreleri, SC1, SC2 ve SC3 olarak tanımladığımız 3 adet dihedral açının “rigid scan” yöntemiyle 30’ar derecelik aralıklarla taranmasıyla elde edildi. SC1 ve SC2 dihedral açıları birlikte tarandı ve 144 farklı enerji elde edildi, ancak SC3 açısı için diğer ikisinden bağımsız olarak elle değerler girilerek enerjiler hesaplandı. Açı tarama hesaplarıyla elde edilen enerjiler Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’te verilmiştir. Tablolar incelenerek her tablo için en düşük enerjili durum belirlendi ve giriş geometrisi olarak bu açılar verildi Daha sonra B3LYP/DFT yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz kümesi ile tekrar geometri optimizasyonu yapıldı. Sonuçta elde ettiğimiz dihedral açılar yaklaşık (SC1 açısı: 69,5, SC2 açısı: -51,2 ve SC3 açısı: 36,0) olarak bulundu.

Aynı teori düzeyi ve baz kümesi kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmış monomer haldeki molekülün titreşim dalgasayısı hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalardan elde edilen sonuçlar için VEDA programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımları (PED) belirlendi (Tablo 4.6). Dalgasayılarının iyileştirilmesi amacıyla “ikili ölçeklendirme çarpanı” yöntemi uygulandı. Ölçeklendirme çarpanı olarak 1800 cm^{-1} ’den küçük dalgasayıları için 0,980, daha büyük dalgasayıları için ise 0,960 değerleri kullanıldı [36].

Çalışmanın deneysel kısmında Ethionamide molekülünün FT-IR ve FT-Raman spektrumları çekildi. Bunun için Jasco 6300 FV FT-IR ve 1064 nm Nd-Yag laser kaynaklı Bruker Multiram FT-Raman cihazları kullanıldı. FT-IR spektrumu potasyum bromür (KBr) disk yöntemi kullanılarak çekildi. Elde edilen spektrumlarda titreşim temel bantları belirlendi ve bunların hangi moleküler titreşimlere ait olduğu PED hesabı sonuçlarından, iyileştirilmiş dalgasayısı değerlerinden ve programın titreşim hareketlerini görüntülemek için kullandığımız Gaussian View 5.0 modülünden yararlanılarak tespit edildi. Teorik ve deneysel hesaplamalar sonucu elde ettiğimiz titreşim dalgasayılarının karşılaştırılması Tablo 4.6’da verilmiştir. Deneysel ve teorik spektrumlar ise Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te yine karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Moleküler Geometri

PES (Potansiyel Enerji Yüzeyi) çizerek moleküler geometri ile potansiyel enerji arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde gösterebiliriz. Dihedral açılar SC1 ve SC2 üzerinde yapılan PES taraması Şekil 4.2’de verilmektedir. PES taraması bu çalışmada C10-C9-C1-N6 ve H11-C9-C1-N6 dihedral açılarının her ikisi de her adımda 30° artırılarak 144 adımda yapılmıştır. Sülfürün bulunduğu grup için de SC3 olarak tanımladığımız C4-C3-C7-S8 dihedral açısı yine 30’ar derecelik aralıklar programa elle girilerek taranmıştır. Bu açı tarama hesaplamaları sonucu elde ettiğimiz en düşük enerjiyi veren geometri parametreleri optimizasyon hesabına sokularak son değerler hesaplanmıştır. Tablo 4.3 ve 4.4 incelendiğinde molekülün global minimumun -818.71878 a.u. değerinde olduğu görülmektedir.

Molekülün hesapladığımız tüm bağ uzunluğu ve açı değerleri, molekül için yapılan X-ışını kırınımı çalışması [5] ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5’te verilmiştir. Tüm hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Amino Grubu Titreşimleri

Molekül tek amino grubuna sahip olduğundan bir simetrik bir de antisimetrik N-H bağ gerilmesi titreşimi gözlenir. Propilamin gibi primer aminler IR spektrumlarında simetrik NH₂ gerilmesi yaklaşık 3300 cm⁻¹’de ve antisimetrik NH₂ gerilmesi de yaklaşık 3370 cm⁻¹’de gözlemlendiği bilinmektedir [40]. Biz de çalışmamızda bu kipleri sırasıyla IR’de 3262 ve 3370 cm⁻¹ ve Raman’da 3270 cm⁻¹ (antisimetrik gerilme gözlenememiştir) olarak işaretledik.

NH₂ simetrik ve antisimetrik bağ gerilme dalgasayıları teorik olarak sırasıyla 3564 ve 3692 cm⁻¹ olarak hesaplanmış ve ikili ölçeklendirme ile bu değerler 3422 ve 3545 cm⁻¹ olarak düzeltilmiştir. Deneysel ve teorik veriler arasındaki önemli farklılık molekülün katı yapıdayken NH₂ grubundan moleküllerarası H-bağına iştirak ettiğini göstermektedir.

NH₂ grubunun açı bükülme titreşimleri, makas, wagging, twisting ve rocking olarak adlandırılır. Çalışmamızda makas hareketini IR’de 1655 cm⁻¹’de gözledik, aynı hareket Raman’da gözlenememiştir. Bu kip için hesaplanan ve ikili ölçeklendirmeye düzeltilen dalgasayıları sırasıyla 1633 ve 1601 cm⁻¹’dir. Wagging kipi ise IR’de 409 ve Raman’da 412 cm⁻¹ olarak işaretlenmiştir. Bu işaretleme yapılırken deneysel ve teorik şiddet değerleri göz önüne alındı. Bu kip için hesaplanan ve ikili ölçeklendirmeye düzeltilen dalgasayıları

sırasıyla 382 ve 374 cm^{-1} 'dir. Twisting modu Wysokinski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla [4] uyumlu olarak IR'de 648 cm^{-1} olarak işaretlenmiş, Raman'da gözlenememiştir. Bu hareket için hesaplanan ve düzeltilen dalgasayıları sırasıyla 615 ve 603 cm^{-1} 'dir.

Metil Grubu Titreşimleri

CH_3 grubuna ait asimetrik bağ gerilmelerinin deneysel olarak sırasıyla yaklaşık 2970 ve 2940 cm^{-1} 'de ve simetrik bağ gerilmesinin ise 2865 cm^{-1} 'de gözlemlendiği bilinmektedir [26]. Bu çalışmada asimetrik CH_3 bağ gerilmelerinin bir tanesini, literatürle uyum içinde, 2965 (IR) ve 2963 cm^{-1} (Raman) olarak gözlemledik. Diğer asimetrik CH_3 bağ gerilmesi her iki teknikle de gözlemlenememiştir. Simetrik CH_3 gerilmesinde yine literatürle uyumlu şekilde IR'de 2877 cm^{-1} ve Raman'da 2879 cm^{-1} olarak işaretledik.

Hesaplamalarımızda, CH_3 asimetrik gerilme dalgasayıları harmonik olarak 3091 ve 3109 cm^{-1} olarak bulunmuştur. İkili ölçeklendirme çarpanı ile bu dalgasayıları sırasıyla 2967 ve 2985 cm^{-1} olarak düzeltilmiştir. Simetrik CH_3 gerilmesi ise harmonik olarak 3027 cm^{-1} ve ikili ölçeklendirme iyileştirmesiyle 2906 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değerlerin de deneysel verilerle oldukça uyumlu oldukları görülmektedir.

Düzlem içi metil bükülme titreşimleri üç adettir. Bunlardan simetrik bükülme (şemsiye) titreşimi yaklaşık 1380 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir [28, 34, 41]. Bu çalışmada 1380 cm^{-1} (IR) ve 1380 cm^{-1} (Raman) bantları şemsiye ($\delta_{\text{CH}_3(\text{s})}$) titreşimi olarak işaretlenmiştir. Asimetrik bükülme titreşimleri neredeyse dejeneredir ve 1465 cm^{-1} yakınlarında gözlenmektedir [28, 34, 41]. Biz de IR'de 1451 ve Raman'da 1454 cm^{-1} bantlarını asimetrik CH_3 bükülmesi olarak işaretledik. Diğer asimetrik bükülme bantı çok yakın değerde olduğundan her iki spektrumda da çözülmemiştir. Molekülün şemsiye hareketi harmonik olarak 1405 cm^{-1} ve ölçeklendirilerek 1377 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

CH_3 rocking hareketinin literatürde 1070-1010 cm^{-1} aralığında gözlemlendiği rapor edilmiştir [34, 41]. Bizim çalışmamızda bu hareket IR'de 1056, Raman'da ise 1058 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir. Molekülün harmonik ve ölçeklendirilmiş CH_3 rock hareketinin dalgasayıları sırasıyla 1087 cm^{-1} ve 1065 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Metilen Grubu Titreşimleri

CH₂ grubu titreşimleri de amino grubu titreşimleri gibi altı adettir, simetrik ve asimetrik bağ gerilmeleri ve makas, twisting, wagging ve rocking açı bükülmeleri. Çalışmamızda simetrik ve antisimetrik CH₂ bağ gerilmelerini sırasıyla IR’de 2912 ve 2934 cm⁻¹ ve Raman’da 2915 ve 2938 cm⁻¹ olarak literatürle uyumlu şekilde [6] işaretledik. Bu kiplerin hesaplanmış dalgasayıları sırasıyla 3034 ve 3068 cm⁻¹ ve düzeltilmiş değerleri ise 2913 ve 2946 cm⁻¹’dir.

CH₂ makas hareketi yine literatürle uyumlu olarak [34]. IR’de 1418 ve Raman’da 1424 cm⁻¹ olarak işaretlenmiştir. Bu hareket için hesaplanan harmonik ve düzeltilmiş dalgasayıları sırasıyla 1484 ve 1454 cm⁻¹’dir. CH₂ wagging hareketinin literatürde yaklaşık 1300 cm⁻¹’de gözlemlendiği rapor edilmiştir [34]. Biz de bu çalışmada bu bantı Raman’da 1309 cm⁻¹ olarak işaretledik, IR’de gözlemedik. Hesap sonuçları ise harmonik ve düzeltilmiş olarak sırasıyla 1351 ve 1324 cm⁻¹’dir.

IR’de 1267 ve Raman’da 1274 cm⁻¹ olarak işaretlediğimiz kip, CH₂ twisting hareketine en yakın görünen ancak diğer CH₂ hareketleriyle oldukça kuplaja girmiş bir kiptir. Bu kip için hesaplanmış harmonik ve düzeltilmiş dalgasayıları sırasıyla 1285 ve 1260 cm⁻¹’dir.

C-S Titreşimleri

C-S için gerilme titreşim dalgasayısı 1035-245 cm⁻¹ gibi geniş bir aralıkta verilmektedir [6]. Bu çalışmada bu kipi IR’de 809 ve Ramanda 812 cm⁻¹ olarak işaretledik. Bu kip için hesaplanmış harmonik ve düzeltilmiş dalgasayıları sırasıyla 832 ve 815 cm⁻¹’dir.

KAYNAKLAR

- [1]. Melo, C.C., Silva, C.C.P., Pereira, C.C.S.S, Rosa, P.C.P., Ellena, J., 2016, Mechanochemistry applied to reformulation and scale-up production of Ethionamide: Salt selection and solubility enhancement, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81 149-156.
- [2]. Frisch, M.J., Trucks, G.W., 2009, *Gaussian 09 Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [3]. Jamroz, M. H., 2004, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4.0*, Drug Institute: Warsaw, Poland.
- [4]. Wysokinski, R., Michalska, D., Bienko, D.C., Ilakiamani, S., Sundaraganesan, N., Ramalingam, K., 2006, Density fuctional study on the molecular structure , infrared and Raman spectra, and vibrational assignment for 4-thiocarbamoylpyridine, *Journal of Molecular Structure*, 791 70-76.
- [5]. Noonan, T., 2012, *The physico-chemical properties of the anti-tuberculosis drug ethionamide*, Yüksek Lisans Tezi, Nort-West University.
- [6]. Muthu, S., Ramachandran, G., Uma maheswari, J., 2012, Vibrational spectroscopic investigation on the structure of 2-ethylpyridine-4-carbothioamide, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93 214-222.
- [7]. Balcı, K., 2003, *Primidin ve Aminopridin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [8]. Foresmen, J.B. and Frisch, A.E., 1996, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Pittsburgh, ISBN: 09636769-3-8.
- [9]. Hinchliffe, A., 1996, *Modeling Molecular Structure*, John Wiley and Sons, New York, ISBN: 0-471-95921-9.
- [10]. Herzberg, G., 1991, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Volume II, Krieger Publishing Company, ISBN: 9780894642692.
- [11]. Haken, H., Wolf, H.C., 1995, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer, ISBN: 3-540-58363-7.
- [12]. Chang,R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company Inc., US, ISBN:978-0070105171.
- [13]. George, W.O. and McIntyre, P.S., 1990, *Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Londra-İngiltere, ISBN: 0471913820.

- [14]. Prof. Dr. Akalın E., 2019, *Modern Infrared ve Raman Yüksek Lisans Ders Notları*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15]. Kendal, D.N., 1966, *Applied Infrared Spectroscopy*, Reinhold Publishing Co., New York, ISBN:978 -0442150730.
- [16]. Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2006, *Principles of Instrumental Analysis*, Altıncı Baskı, Thomson Higher Education, Kanada, ISBN: 978-0495012016
- [17]. Yurdakul, Ş., 2010, *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 978-605-5543-25-9.
- [18]. Stuart, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, İngiltere, ISBN: 978-0-470-85428-0.
- [19]. Prof. Dr. Akalın E., 2015, *Spektral Analiz Lisans Ders Notları*, İ.Ü. Fen Fakültesi.
- [20]. Long, D.A, 1977, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company INC., New York, ISBN:978-0070386754.
- [21]. Sushchinskii, M.M., 1972, *Raman Spectra of Molecules and Crystals*, Israel Program For Scientific Translations, New York, ISBN: 0706511034.
- [22]. Hollans, J.M., 2004 *Modern Spectroscopy*, Dördüncü Baskı, John Wiley&Sons Ltd., New York, ISBN: 978-0470844168.
- [23]. Nakamoto, K., 2009, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., New York, ISBN:978-0471744931.
- [24]. Atkins, P.W. and Friedman, R.S., 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (Üçüncü Baskı), New York, ISBN:0-19-855948-8.
- [25]. Barrow, G.M., 1962, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, International Student Edition, Mc Graw –Hill Book Company Inc., Kogakusha Company Ltd., Tokyo, ISBN: 978 -0070038707.
- [26]. Stuart, B., George, B., McIntyre, P., 1996, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, ISBN: 0471959170.
- [27]. George, W.O. and McIntyre, P.S., 1987, *Infrared Spectroscopy Analytical Chemistry by Open Learning*, Biddles Ltd. Guildford and King's Lynn, İngiltere, ISBN: 0-471-91382-0.
- [28]. Sharma, B. K., 2007, *Spectroscopy*, 20. Baskı, Goel Publishing, ISBN: 81-8283-018-4.
- [29]. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2001, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 978-0-471-98847-2.

- [30]. Vandenabeele, P., 2013, *Practical Raman Spectroscopy: An Introduction*, John Wiley & Sons, Birleşik Krallık, ISBN:978-0-470-68319-4.
- [31]. Hinchliffe, A., 2000, *Modelling Molecular Structures*, İkinci Baskı, John Wiley & Sons Ltd., ISBN : 0-471-62380-6.
- [32]. Gündüz, T., 2007, *Enstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN:9789757313434.
- [33]. Kaya, C. ve Karakaş, D., 2010, *Moleküler Simetri*, Palme Yayıncılık, Ankara, ISBN:978-605-5829-63-6.
- [34]. Socrates, G., 2001, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies: Tables and Charts*, Üçüncü Baskı, John Wiley & Sons Ltd., ISBN : 10-0470-09307-2.
- [35]. Wilson, E.B.Jr. and Decius, J.C. and Cross, P.C., 1955, *Molecular Vibrations the Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York, ISBN:0-486-63941-X.
- [36]. Balci K., Akyuz S., 2008, A vibrational spectroscopic investigation on benzocaine molecule, *Vibrational Spectroscopy*, 48 (2008) 215–228.
- [37]. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2001, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 978-0-471-98847-2.
- [38]. Polavarapu, P.P., 1990, The first quantum mechanical predictions of VROA, *J. Phys. Chem*, 94 8106-8112.
- [39]. Keresztury, G., Holly, S., Besenyei, G., Varga, J. Wang, A.Y., Durig, J.R., 1993, Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *Spectrochimica Acta Part A*, 49 2007-2017.
- [40]. Brian, C.S., 1999, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, ISBN: 0-8493-2463-7.
- [41]. Versanyi, G., 1969, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York, ISBN:12-714950-3.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Münevver KALINCI
Doğum Yeri	Eminönü
Doğum Tarihi	14.06.1985
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	0541 8976072
E-Posta Adresi	munevver-k@hotmail.com
Web Adresi	-

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Fizik Matematik (Çift Anadal)
Mezuniyet Yılı	07.06.2010

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Atom ve Molekül Fiziği