

## KATILARIN INFRARED SPEKTRUMLARI

Dr. Sevgi HAMAN (\*)

### GIRIŞ

Aynı maddenin katı, sıvı ve buhar fazlarında aynı yerde beklenen bandlarında farklılıklar gözlenmiştir.

Katı fazdaki bir maddenin spektrumunda  $400 \text{ cm}^{-1}$  den küçük frekans bölgesinde yeni bandlar gözlenir. Ayrıca serbest molekül için aktif olmayan titreşimler, seçim kurallarına göre kristal spektrumunda zayıf şiddette belirir. Kristalin birim hücrelerinde bulunan moleküller arasındaki etkileşmeler kuvvetli ise, titreşim bandlarında yarılmalar görülür. Serbest molekülün, birim hücrenin, birim hücre içindeki molekülün ve kristalin simetrisine dayanarak kristal spektrumlarının analizini yapmak mümkündür. (1-4)

### SİMETRİ

Titreşimsel spektroskopi, moleküler orbital teori ve elektronik spektroskopi incelemelerinde, moleküler simetrisinin kullanılması önemlidir. Molekül atomlarının uzaydaki geometrik düzeni simetrisini belirler. Simetri elemanları nokta, düzlem, eksen gibi geometrik niceliklerdir. Bir molekülün tüm simetri işlemleri bir grup oluşturur. Molekülleri simetri özelliklerine göre az sayıda gruplar içinde sınıflandırabiliriz (Nokta grupları) (5-8).

Titreşen simetrik moleküllerin normal modları belirli simetri özellikleri gösterdiğinden, grup teorisi titreşim problemlerine uygulanabilir. Böylece simetriden yararlanılarak temel titreşimlerin aktifliği ve dejenere durumları, bandların özellikleri, infrared ve Raman spektrumları için seçim kuralları, Raman çizgilerinin polarizasyon özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

### KATILARIN SİMETRİ ÖZELLİKLERİ

#### Birim Hücre

Serbest halde bulunan bir molekülün simetrisi kristal içinde farklı olduğundan, katıların spektrumu serbest molekülün spektrumuna göre farklılıklar gösterir. Ayrıca spektrumda kristal örgü titreşimleri de gözlenir.

Kristal örgü birim hücrelerden oluşmuştur. Bu birim hücrelerden her biri bir diğeriyle aynı özelliğe sahiptir. Bir birim hücredeki moleküler titreşim modları ile

(\*) Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Araştırma görevlisi

aynı fazda olduğu zaman kristalin titreşimleri infrared veya Raman aktif olabilir. Bu nedenle tüm kristal yerine birim hücrenin incelenmesi yeterlidir.

### **Birim Hücre Grubu**

Kristalin birim hücresinin sahip olduğu simetri işlemcileri uygulandığında, birim hücre içindeki bir nokta bir başka eşdeğer noktaya taşınır. Bu işlemler birim hücre grubunu (Faktör grup) oluşturur.

### **Kristal simetrisi (Uzay grup)**

Kristal sonsuz sayıda birim hücrelerin uzayda ötelenmeleriyle oluştuğundan, kristal için uzay grup tanımı yapılmıştır. Uzay grup teorisine göre, örgü yapısı 230 uzay grubunun birine sahip olmalıdır. Bir kristalin uzay grubunun bir simetri işlemcisi uygulandığında her atom bir diğer özdeş atoma taşınır.

### **Yer Simetrisi (Site simetri)**

Kristal içindeki bir molekülün simetrisine yer simetrisi denir. Yer simetrisi, molekülün serbest halde sahip olduğu simetriden farklıdır. Bu nedenle yer simetri grubu moleküler nokta grubu ile kristalin uzay grubunun bir alt grubudur. Kristal spektrumlarının analizi yer grup simetrisi yardımıyla yapılır.

Yer simetrisine göre yasaklanan bir band, kristal içinde aktif değildir. Yine yer simetrisine göre bir titreşim modu aktif ise, faktör grup seçim kurallarına uygun olarak en az bir aktif bileşen vardır. Bir titreşim modu yer simetriye göre dejenere ise, faktör grup analizlerine göre de dejenere olur.

Yer simetrisi molekülün serbest haldeki simetrisinin bir alt grubu olduğundan simetri düşmesi, dejenere olan bir titreşim modunun kristal spektrumundaki bandının yarılmasına sebep olur. (yer grubu veya statik alan yarılması)

## **BİRİM HÜCRE İÇİN POTANSİYEL ENERJİ**

Serbest bir molekülün potansiyel enerji fonksiyonu  $V_0$  yalnız atomlar arasındaki uzaklıklara, dolayısıyla kuvvet sabitlerine bağlıdır. Bu kuvvet sabitleri molekülün titreşim frekanslarını, simetrisi ise infrared ve Raman aktifliğini belirler.

Kristal içindeki potansiyel alanın değişimi ve simetri farklılığı spektruma etki eder. Bu yüzden birim hücre içindeki molekülün potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$V = \sum_j (V_j^0 + V_j^1) + \sum_j \sum_k V_{jk} + V_L + V_{Lj}$$

Bu toplam birim hücredeki tüm molekülleri kapsar (4,9)

Burada

$V_j^0$  = j. molekülün serbest haldeki potansiyel enerjisi

$V_j$  = Kristal alanın j. molekülün potansiyel enerjisinde yaptığı değişiklik (pertürbasyon)

$V_{jk}$  = Farklı moleküllerin iç modlarının kuplajı (çiftlenim) nedeniyle j. ve k. moleküller arasındaki etkileşim

$V_L$  = Kristal örgüsünün potansiyel fonksiyonu (Moleküllerin iç titreşimleri ile etkileşme olmaksızın)

$V_{Lj}$  = Örgü ve iç titreşimler arasındaki etkileşme

Potansiyel enerji ifadesinde sadece  $V_L$  ve  $V_j^0$  terimlerinin olması durumunda serbest molekül ve kristal örgü titreşimlerini ayırmak mümkün olduğundan, spektrumların yorumu kolaylaşır.

$V_{Lj}$  etkileşme ve  $V_j$  pertürbasyon terimi oldukça küçüktür ve ihmal edilebilir. Böylece problem klasik ve kuantum mekaniksel olarak molekül ve örgü titreşimleri probleminde indirgenebilir. Ancak  $V_{jk}$  teriminin bulunması bu işi biraz zorlaştırabilir.  $V_{jk}$  terimi küçük olduğundan titreşim frekansları üzerindeki etkisi pertürbasyon hesaplarından bulunabilir.

Moleküller arası etkileşme yoksa ( $V_{jk} = 0$ ), birim hücredeki N sayıdaki molekülün titreşim modları N katlı dejenere olacaktır.  $V_{jk} \neq 0$  ise bu dejenere durumlar ortadan kalkacak ve spektrumda yarılmalara gözlenecektir. Titreşim bandının yarılması  $V_{jk}$  teriminin değeri ile belirlenebilir. Bu yarılmalara faktör grup yarılması denir.

Harmonik yaklaşımda  $V_j$  terimi ihmal edilebilirken, anharmonik yaklaşımda bu terim de göz önüne alınır. Anharmoniklik etkisiyle kristal spektrumunda örgü titreşimleri ve iç titreşimler arasında kombinasyon seviyelerinin olması beklenebilir. Anharmonik terim, spektrumda üst ton bandlarının gözlenmesine sebep olalabilir (4). Bir çok kristalde örgü titreşim modları  $200 \text{ cm}^{-1}$  den daha küçük frekanslarda olduğundan kombinasyon bandları ayrı bandlar olarak görünmeyebilir.

### KRİSTAL SPEKTRUMLARINDA SICAKLIK ETKİSİ

Düşük sıcaklıklarda, örgü ve moleküller temel durumda bulunur (10). Bu durumda anharmoniklik etkileri minimum olduğundan, geçiş kuralları harmonik yaklaşım kullanılarak çıkarılabilir. Bu sıcaklıklarda anharmoniklik var olsa bile fark bandları izinli olmayacak ve kombinasyon bandları temel frekansların yanında daha yüksek frekansta bir omuz olarak gözlenecektir.

Sıcaklık artırıldığında temel durumda bulunan moleküllerin bir kısmı üst örgü durumlarına geçeceğinden, fark bandları düşük frekans omuzu olarak gözlenecektir. Sıcaklık anharmoniklik etkisini arttırdığından, örgü modlarının uyarılması, çizgi genişliği ve kombinasyon çizgilerinin şiddetinin artmasına sebep olur. Ayrıca spektrumda yasaklanan bandlarda gözlenebilir (4).

Sonuç olarak büyük anharmonik terimler için bir çizginin şiddeti sıcaklığa oldukça bağımlıyken, harmonik yaklaşımda şiddet sıcaklıktan bağımsızdır. Spektrumların sıcaklığa bağımlılığının incelenmesi, kristal dinamiğinin aydınlanmasında oldukça önemlidir.

#### KAYNAKLAR

1. Adams, D.M. and Newton D.C., "Tables for Factor-group Analysis of the Vibrational Spectra of Solids", J. Chem. Soc. (A), p. 2822, 1970.
2. Halford, R.S., "Motion of Molecules in Condensed Systems: I. Selection Rules, Relative Intensities, and Orientation Effects for Raman and Infrared Spectra", Jour. Chem. Phys. Vol. 14, Num. 1, 1946.
3. Winston, H. and Halford, R.S., "Motion of Molecules in Condensed Systems : V. Classification of Motion and Selection Rules for Spectra According to Space Symmetry" Jour. of Chem. Phys. Vol.17, Num. 7, 1947.
4. Hornig, D.F., "The Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. I. General Theory" Jour. of Chem. Phys., Vol. 16 Num. 11, 1948.
5. Harris, D. and Pertolucci, M.D., Symety and Spectroscopy, Oxford University, 1978.
6. Cotton, A.F., Chemical Application of Group Theory, Wiley-Interscience, New York, 1971.
7. Woodward, L.A., Introduction to the Theory of Molecular Vibration and Vibrational Spectroscopy, Oxford Uni. London, 1972.
8. Chang, R., Rasic Principles of Spectroscopy, Mc Graw Hill, New York, 1971.
9. Davies, M., Infrared Spectroscopy and Molecular Structure Elsevier, Amsterdam, 1963.
10. Banwell, C. N., Fundamental of Molecular Spectroscopy Mc Graw Hill, London, 2nd. ed. 1972.