

**2-FENİL-2H-FİTALAZİN-1-ON,
6-[3-FENİL-5-(TRİFLOROMETİL)PİRAZOL-1-İL]-PİRİDAZİN-3(2H)-
ON VE KROM (III) ASETİLASETONAT KRİSTALLERİNİN
X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI ÇÖZÜMÜ
VE TEORİK İNCELENMESİ**

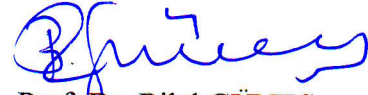
Nefise DİLEK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006
ANKARA**

Nefise DİLEK tarafından hazırlanan 2-FENİL-2H-FİTALAZİN-1-ON, 6-[3-FENİL-5-(TRİFLOROMETİL)PIRAZOL-1-İL]-PİRİDAZİN-3(2H)-ON ve KROM (III) ASETİLASETONAT KRİSTALLERİNİN X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI ÇÖZÜMÜ VE TEORİK İNCELENMESİ adlı bu tezin doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU



Üye : Prof. Dr. Engin KENDİ



Üye : Prof. Dr. Semra İDE



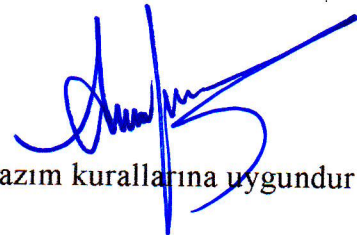
Üye : Prof. Dr. Ayhan ELMALI



Üye : Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ



Tarih : 28/09/2006



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur

TEZ BİLDİRİMİ

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


Nefise Dilek

**2-FENİL-2H-FİTALAZİN-1-ON,
6-[3-FENİL-5-(TRİFLOROMETİL)PİRAZOL-1-İL]-PİRİDAZİN-3(2H)-ON
VE KROM (III) ASETİLASETONAT KRİSTALLERİNİN
X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI ÇÖZÜMÜ VE TEORİK
İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Nefise DİLEK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, 2-fenil-2H-fitalazin-1-on ($a = 8,085(4) \text{ Å}$, $b = 6,817(6) \text{ Å}$, $c = 19,69(1) \text{ Å}$, $\beta = 94,03(4)^\circ$, monoklinik, $P2_1/n$); 6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]-piridazin-3(2H)-on ($a = 7,603(2) \text{ Å}$, $b = 8,079(2) \text{ Å}$, $c = 11,202(4) \text{ Å}$, $\alpha = 82,97(3)^\circ$, $\beta = 74,84(3)^\circ$, $\gamma = 84,95(3)^\circ$, triklinik, $P\bar{1}$) ve krom (III) asetilasetonat ($a = 13,999(5) \text{ Å}$, $b = 7,549(5) \text{ Å}$, $c = 16,376(5) \text{ Å}$, $\beta = 98,960(5)^\circ$, monoklinik, $P2_1/c$) kristallerinin x-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile yapı çözümü yapıldı. Daha sonra moleküler mekanik yöntem, yarıdeneysel metotlar ve *ab-initio* hesaplamaları ile geometrik optimizasyon yapıldı. Kristal yapıların geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Bilim kodu	: 202.1.147
Anahtar Kelimeler	: X-ışını, Kırınım, Kristal yapı çözümü, MM+, AM1, PM3, MNDO, <i>ab-initio</i>
Sayfa Adedi	: 173
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ

**THE STRUCTURE DETERMINATION OF CRYSTALS OF
2-PHENYL-2H-PHTHALAZIN-1-ONE, 6-[3- PHENYL -5-
(TRIFLUOROMETHYL)PYRAZOL-1-YL]- PYRIDAZIN-3(2H)-ONE
AND CHROMIUM (III) ACETYLACETONATE
BY X-RAY DIFFRACTION METHOD AND THEORETICAL STUDY
(Ph. D. Thesis)**

Nefise DİLEK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
October 2006**

ABSTRACT

In this study, the structure of 2-phenyl-2H-phthalazin-1-one ($a = 8,085(4) \text{ \AA}$, $b = 6,817(6) \text{ \AA}$, $c = 19,69(1) \text{ \AA}$, $\beta = 94,03(4)^\circ$, monoclinic, $P2_1/n$), 6-[3- phenyl -5-(trifluoromethyl)pyrazol-1-yl]- pyridazin-3(2H)-one ($a = 7,603(2) \text{ \AA}$, $b = 8,079(2) \text{ \AA}$, $c = 11,202(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,97(3)^\circ$, $\beta = 74,84(3)^\circ$, $\gamma = 84,95(3)^\circ$, triclinic, $P\bar{1}$) and chromium (III) acetylacetonate ($a = 13,999(5) \text{ \AA}$, $b = 7,549(5) \text{ \AA}$, $c = 16,376(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98,960(5)^\circ$, monoklinic, $P2_1/c$) crystals have been determined by x-ray diffraction method. Then, molecular mechanics, semi-emprical methods and *ab-initio* calculations for these crystals have been carried out. Geometric parameters of crystal structures have been obtained theoretically and compared with x-ray results.

Science code	: 202.1.147
Key words	: X-ray, diffraction, crystal structure determination MM+, AM1, PM3, MNDO, <i>ab-initio</i>
Page number	: 173
Adviser	: Prof. Dr. Bilal GÜNEŞ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgisinden faydalandığım hocam Prof.Dr. Bilal GÜNEŞ' e, bölümlerindeki difraktometreyi kullanmamızı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği' nden Prof.Dr. Semra İDE' ye ve yanımda oldukları için ve manevi desteklerini esirgemedikleri için aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI İLE KRİSTALLERİN ETKİLEŞMESİ	4
2.1. X-Işınları	4
2.1.1. X-ışınlarının genel özellikleri	4
2.1.2. X-ışınlarının oluşumu	5
2.1.3. X-ışını tüpü	8
2.2. Kristaller	9
2.2.1. Kristallerin özellikleri	9
2.2.2. Kristal sistemleri	10
2.2.3. Simetri	13
2.2.4. Uzay grubu	15
2.2.5. Örgü doğrultuları ve düzlemleri	15
2.3. X-Işınlının Kristallerden Saçılması	18
2.3.1. Elektrondan saçılma	18
2.3.2. Atomdan saçılma	20

	Sayfa
2.3.3. Birim hücreden saçılma.....	22
2.3.4. Anormal saçılma	28
2.3.5. Difraktometre	31
3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ	33
3.1. Kırınım Şiddeti.....	33
3.1.1. Lorentz faktörü düzeltmesi.....	35
3.1.2. Sıcaklık faktörü düzeltmesi	37
3.1.3. Polarizasyon faktörü düzeltmesi	41
3.1.4. Soğurma düzeltmesi	42
3.2. Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi	44
3.3. Yapı Faktörlerinin Olasılık Dağılımları	46
3.4. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi	50
3.5. Direkt Yöntemler	52
3.6. Olasılık Yöntemleri.....	57
3.7. Yapı Değişmezleri ve Yapı Yarı Değişmezleri.....	57
3.8. Orijini Belirlemek	58
3.9. Figure of Merit (FOM)' ler	59
4. KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	64
4.1. Fark Fourier Yöntemi.....	65
4.2. En Küçük Kareler Yöntemi.....	66
5. MOLEKÜLER MODELLEME.....	69
5.1. Moleküler Modellemede Kullanılan Yöntemler	71
5.1.1. Moleküler mekanik yöntemler	71

Sayfa

5.1.2. Elektronik yapı yöntemleri.....	80
5.1.3. Hartree-Fock teorisi	92
5.1.4. Diferansiyel çakışmanın ihmal(NDO) yaklaşımı.....	98
5.1.5. Ab-initio yöntemi	102
5.2. Geometrik Optimizasyon	103
5.2.1. Geometrik optimizasyon algoritmaları.....	107
5.2.2. Yakınsama kriterinin belirlenmesi	110
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	111
6.1. C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O (2-fenil-2H-fitalazin-1-on) Kristali	111
6.1.1. C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O kristalinin hazırlanması	111
6.1.2. C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması	112
6.2. C ₁₄ H ₉ F ₃ N ₄ O (6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]-piridazin-3(2H) -on) Kristali	118
6.2.1. C ₁₄ H ₉ F ₃ N ₄ O kristalinin hazırlanması	118
6.2.2. C ₁₄ H ₉ F ₃ N ₄ O kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması.....	119
6.3. Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ (Krom (III) Asetilasetonat) Kristali	126
6.3.1. Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ kristalinin hazırlanması.....	126
6.3.2. Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması	127
7. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN UYGULANMASI.....	135
7.1. C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O (2-fenil-2H-fitalazin-1-on) Kristalinin Teorik Hesabı.....	140
7.2. C ₁₄ H ₉ F ₃ N ₄ O (6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]-piridazin-3(2H) -on) Kristalinin Teorik Hesabı	147

Sayfa

7.3. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (Krom (III) Asetilasetonat) Kristalinin Teorik Hesabı	156
8. SONUÇ	163
KAYNAKLAR	164
ÖZGEÇMİŞ	173

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü	11
Çizelge 3.1. Simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan dağılımlardan elde edilen $ E '$ nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri.....	49
Çizelge 3.2. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristali için yapı yarı değişmezleri ve bunlardan elde edilen faz setleri.....	60
Çizelge 3.3. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristali için CFOM değerlerinin dağılımı	63
Çizelge 5.1. Enerji ifadesinden elde edilecek fiziksel büyüklükler	70
Çizelge 6.1. Molekül düzlemleri arasındaki açılar.....	113
Çizelge 6.2. Kristal içeriği ve deneysel veriler	114
Çizelge 6.3. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri. $U_{eq}=(1/3)\sum_i\sum_jU_{ij}a_i^*a_j^*(\mathbf{a}_i.\mathbf{a}_j)$	115
Çizelge 6.4. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$)	116
Çizelge 6.5. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)	116
Çizelge 6.6. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)	117
Çizelge 6.7. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$).....	117
Çizelge 6.8. Molekül düzlemleri arasındaki açılar.....	120
Çizelge 6.9. Kristal içeriği ve deneysel veriler	121
Çizelge 6.10. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri $U_{eq}=(1/3)\sum_i\sum_jU_{ij}a_i^*a_j^*(\mathbf{a}_i.\mathbf{a}_j)$	122
Çizelge 6.11. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$)	123

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.12. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)	123
Çizelge 6.13. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları (°)	124
Çizelge 6.14. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)	124
Çizelge 6.15. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinde bulunan hidrojen bağları	125
Çizelge 6.16. Molekül düzlemleri arasındaki açılar	129
Çizelge 6.17. Kristal içeriği ve deneysel veriler	130
Çizelge 6.18. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$	131
Çizelge 6.19. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å ²)	132
Çizelge 6.20. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)	132
Çizelge 6.21. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları (°)	133
Çizelge 6.22. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)	133
Çizelge 7.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin veri-giriş dosyası	136
Çizelge 7.2. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin veri-giriş dosyası	137
Çizelge 7.3. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin veri-giriş dosyası	139
Çizelge 7.4. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları	144
Çizelge 7.5. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları	144
Çizelge 7.6. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları	145

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.7. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri	146
Çizelge 7.8. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri	146
Çizelge 7.9. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları.....	152
Çizelge 7.10. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları	153
Çizelge 7.11. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları.....	154
Çizelge 7.12. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri	155
Çizelge 7.13. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri	155
Çizelge 7.14. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları.....	158
Çizelge 7.15. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları	159
Çizelge 7.16. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları.....	160
Çizelge 7.17. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri	161
Çizelge 7.18. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri	162
Çizelge 8.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları	163
Çizelge 8.2. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları	165
Çizelge 8.3. Birim hücre parametrelerinin ve bazı geometrik parametrelerin karşılaştırılması	166
Çizelge 8.4. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları	167

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri	4
Şekil 2.2. Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibdenin x-ışını spektrumu.....	5
Şekil 2.3. Çekirdek yapısı ve K_{α} ve K_{β} ışınımalarının oluşumu.....	8
Şekil 2.4. X-ışınları tüpünün iç yapısı.....	9
Şekil 2.5. Nokta örgü ve birim hücre	10
Şekil 2.6. Bravais örgüleri.....	12
Şekil 2.7.a) Sekiz ayrı simetri merkezini gösteren simetri merkezli bir birim hücre b) Ayna düzlemleri c) Kayma düzlemi d) 4 katlı dönme simetrisine sahip bir tetragonal birim hücre e) 2_1 vida eksenli f) 3_1 ve 3_2 vida eksenleri g) 2, 3, 4, 6 katlı dönme simetrisinin iki boyutlu gösterimi	16
Şekil 2.8.a) $P\bar{1}$ ve b) $P2_1/c$ uzay grupları	17
Şekil 2.9. X-ışınlarının tek elektrondan kohorent saçılması	18
Şekil 2.10. Atomdan x-ışını saçılması.....	22
Şekil 2.11. Atomik saçılma faktörünün $\sin\theta/\lambda'$ ya bağlı değişimi (Cu için $Z = 29$).....	22
Şekil 2.12. Kristal düzlemlerden x-ışınlarının saçılması	23
Şekil 2.13. Atom pozisyonunun faz farkına etkisi	24
Şekil 2.14. Şekil 2.13' ün üç boyutta gösterimi	26
Şekil 2.15. Faz ve genlikleri farklı sinüs dalgalarının toplanması	26
Şekil 2.16.a) Dalgaların vektörel olarak toplanması b) Kompleks düzlemde bir dalga vektörü.....	27
Şekil 2.17.a) Birim hücresinde beş atom bulunan yapı için normal saçılma durumu (Friedel kanunu sağlanır) b) Anormal saçılma durumunda Friedel kanununun bozulması.....	30

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür	31
Şekil 2.19. Dört çember difraktometresi	32
Şekil 3. 1. Örgü düzlemlerinin bir grubundan katlı yansımalar	35
Şekil 3.2. Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi	36
Şekil 3.3. Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi.....	40
Şekil 3.4. Verilen 2θ saçılma açısı için, kristaldeki saçıcı noktanın yerine bağlı olarak, kristale gelen ve saçılan ışınların aldığı yollar	43
Şekil 3.5. Simetri merkezi olan ve olmayan yapıların normalize yapı faktörlerinin dağılımı	48
Şekil 3.6. Wilson yöntemine göre çizilen grafik.....	49
Şekil 3.7. Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(x)$ ve $\rho(x)^2$ dağılımı	52
Şekil 4.1. Kristal yapı analizinin grafiksel gösterimi	64
Şekil 5.1. Moleküler modellemenin şematik anlatımı	70
Şekil 5.2.a) Bağ yapan atomlar arasındaki, b) Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmeler.....	73
Şekil 5.3. İki dipolün etkileşmesi	78
Şekil 5.4. Potansiyel yüzeylerinin gösterimi. a) A ve B farklı enerjili isomerlere ait minimumlar, C ise bunları birleştiren geçiş yapısıdır. b) A ve B, C+D' yi oluşturur, E bu reaksiyon için geçiş yapısıdır	84
Şekil 5.5. $(\Psi_1\alpha)$, $(\Psi_1\beta)$, $(\Psi_2\alpha)$, $(\Psi_2\beta)$, $(\Psi_3\alpha)$ için elektron konfigürasyon diyagramı	87
Şekil 5.6. $(\psi_1^\alpha\alpha)$, $(\psi_1^\beta\beta)$, $(\psi_2^\alpha\alpha)$, $(\psi_2^\beta\beta)$, $(\psi_3^\alpha\alpha)$ için elektron konfigürasyon diyagramı	96

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	104
Şekil 5.8. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	106
Şekil 5.9. Steepest descent metodunun işleyişi	108
Şekil 5.10. Conjugate gradyent metodunun işleyişi	109
Şekil 6.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin kimyasal yapısı	111
Şekil 6.2. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir	113
Şekil 6.3. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin kimyasal yapısı	118
Şekil 6.4. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir	120
Şekil 6.5. Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün c eksenı boyunca paketlenişi	125
Şekil 6.6. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin kimyasal yapısı	126
Şekil 6.7. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir	128
Şekil 7.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin moleküler şekli	135
Şekil 7.2. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin moleküler şekli	137
Şekil 7.3. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin moleküler şekli	138
Şekil 7.4. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi	142
Şekil 7.5. Yapıdaki 4 torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi	143
Şekil 7.6. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi	148
Şekil 7.7. $C14-C9-C8-N4$, $C14-C9-C8-C7$, $C10-C9-C8-N4$ ve $C10-C9-C8-C7$ torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi	149

Şekil	Sayfa
Şekil 7.8. N4-N3-C1-C2, N4-N3-C1-N1, C5-N3-C1-C2 ve C5-N3-C1-N1 torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi	150
Şekil 7.9. C7-C5-C6-F1, N3-C5-C6-F1, C7-C5-C6-F2, N3-C5-C6-F2, C7-C5-C6-F3 ve N3-C5-C6-F3 torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi	151
Şekil 7.10. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi	157

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
λ	Dalga boyu
R	Güvenilirlik faktörü
wR	Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
GooF	Yerleştirme faktörü
f	Atomik saçılma faktörü
F	Yapı faktörü
Kısaltmalar	Açıklama
RHF	Sınırlandırılmış Hartree-Fock
UHF	Sınırlandırılmamış Hartree-Fock
MM+	Moleküler Mekanik +
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametrizasyon Metodu 3
MNDO	Modifiye Diferansiyel Çakışmanın İhmali

1. GİRİŞ

2-fenil-2H-fitalazin-1-on ($C_{14}H_{10}N_2O$), 6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]-piridazin-3(2H)-on ($C_{14}H_9F_3N_4O$) ve krom (III) asetilasetonat ($Cr(C_5H_7O_2)_3$) kristallerinin x-ışını kırınım yöntemi ile yapı çözümü yapıldı.

İncelenen tüm kristallere ait yansıma verileri Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü X-ışınları laboratuvarında bulunan Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile toplandıktan sonra yapı çözümüne geçildi. İlk önce $C_{14}H_{10}N_2O$ kristali için direkt metotlar kullanılarak SHELXS-86 programı ile hidrojen dışındaki atomların atomik konumları belirlendi. Yapı çözümü sonunda elde edilen örnek yapıda gerekli düzeltmeler yapılarak arıtıma geçildi. En küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemi kullanılarak SHELXL-97 ile arıtım yapıldı. Arıtım sırasında hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulundu. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik alınıp arıtıma devam edildi. Sonuç olarak bu yapı için 1615 yansımadan, $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 915 yansıma ve 155 parametre için $R = 0,0434$, $wR = 0,1131$ ve $GooF = S = 1,037$ olarak elde edildi. Arıttımdan sonra, kristal yapı ORTEP-III çizim programı ile çizildi. Kristal yapı için elde edilen bağ uzunluk ve açılarının bu tür yapılar için uygun olduğu görüldü. Bu kristal için yapı çözümü sonucu elde edilen kristalografik verileri şu şekilde sıralayabiliriz.

$C_{14}H_{10}N_2O$: $a = 8,085(4)$ Å, $b = 6.817(6)$ Å, $c = 19,69(1)$ Å, $\beta = 94,03(4)^\circ$, monoklinik, $P2_1/n$ (No:14), $M = 224,24$ a.k.b., $Z = 4$, $V = 1082,5(1)$ Å³, $D_x = 1,364$ g/cm³, $T = 293$ (2) K, $\lambda_{MoK\alpha} = 0,71073$ Å, $\mu(MoK\alpha) = 0.09$ mm⁻¹, $(\Delta/\rho)_{max} = 0,036$, $\Delta\rho_{max} = 0,155$ eÅ⁻³, $\Delta\rho_{min} = -0,136$ eÅ⁻³

Daha sonra $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristali için yapı çözümü yapıldı. Öncelikle SHELXS-97 programı kullanılarak hidrojenler dışındaki atom konumları belirlendi. Yapı çözümü sonunda elde edilen örnek yapıda gerekli düzeltmeler yapılarak arıtıma geçildi. En

küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemi kullanılarak SHELXL-97 ile arıtım yapıldı. Arıtım sırasında hidrojen atomlarının konumları da fark Fourier haritasından tespit edildi. Atomlara ait kesirsel koordinatların ve başlangıçta izotropik olarak kabul edilen sıcaklık faktörlerinin en iyi değerleri bulundu. Daha sonra hidrojen atomları dışındaki tüm atomların sıcaklık parametreleri anizotropik arıtıldı. Sonuç olarak bu yapı için 2555 yansımadan, $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 1979 yansıma ve 235 parametre için $R = 0,0470$, $wR = 0,1406$ ve $GooF = S = 1,067$ olarak elde edildi. Yapıda iki adet intermoleküler hidrojen bağının olduğu tespit edildi. Bu kristal için kristalografik sonuçları şu şekilde verebiliriz.

$C_{14}H_9F_3N_4O$: $a = 7,603(2) \text{ \AA}$, $b = 8,079(2) \text{ \AA}$, $c = 11,202(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,97(3)^\circ$, $\beta = 74,84(3)^\circ$, $\gamma = 84,95(3)^\circ$, triklinik, $P\bar{1}$ (No:2), $M = 306,25$ a.k.b., $Z = 2$, $V = 685,0(3) \text{ \AA}^3$, $D_x = 1,546 \text{ g/cm}^3$, $T = 293 (2) \text{ K}$, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$, $\mu(CuK\alpha) = 1,141 \text{ mm}^{-1}$, $(\Delta/\rho)_{\max} = 0,000$, $\Delta\rho_{\max} = 0,217 \text{ e\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0,229 \text{ e\AA}^{-3}$

Son olarak, x-ışını yapı analizi ile $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristali için yapı çözümü yapıldı. SHELXS-97 programı kullanılarak direkt metotlarla hidrojenler dışındaki atom konumları belirlenerek çözüm yapıldı. Yapı çözümü sonunda elde edilen örnek yapıda gerekli düzeltmeler yapılarak arıtıma geçildi. En küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemi kullanılarak SHELXL-97 ile arıtım yapıldı. 3011 deneysel yansımadan $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 1424 yansıma ve 218 parametre kullanılarak yapımız için $R = 0,0587$, $wR = 0,1501$ ve $GooF = 0,963$ olarak elde edilmiştir. Bu kristal için kristalografik sonuçları şu şekilde verebiliriz.

$Cr(C_5H_7O_2)_3$: $a = 13,999(5) \text{ \AA}$, $b = 7,549(5) \text{ \AA}$, $c = 16,376(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98,960(5)^\circ$, monoklinik, $P2_1/c$ (No:14), $M = 349,32$ a.k.b., $Z = 4$, $V = 1709,5(1) \text{ \AA}^3$, $D_x = 1,357 \text{ g/cm}^3$, $T = 293 (2) \text{ K}$, $\lambda_{MoK\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$, $\mu(MoK\alpha) = 0,693 \text{ mm}^{-1}$, $(\Delta/\rho)_{\max} = 0,092$, $\Delta\rho_{\max} = 0,398 \text{ e\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0,576 \text{ e\AA}^{-3}$

Daha sonra bu üç kristale ait geometrik parametreler bir kez de teorik hesaplama yöntemleriyle elde edildi. İlk önce her üç kristal için teorik hesaplamada kullanılacak

olan veri giriş dosyaları oluşturuldu. Bu dosyalar kullanılarak, MM+ moleküler mekanik yöntemi, AM1, PM3, MNDO, MNDO/d yarı deneysel yöntemleri ve *ab-initio* hesaplama yöntemleri kullanılarak geometrik optimizasyonla kristal yapılara ait en düşük enerjili durum elde edildi ve geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları) belirlendi. Elde edilen parametreler deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak, deneysel değerlere karşılık gelen teorik değerler için grafikler çizildi.

Ayrıca her bir yapı için burulmanın olduğu torsiyon açılarında, yarı deneysel PM3 yöntemi kullanılarak torsiyon açısına göre potansiyel enerjinin değişim grafikleri çizildi.

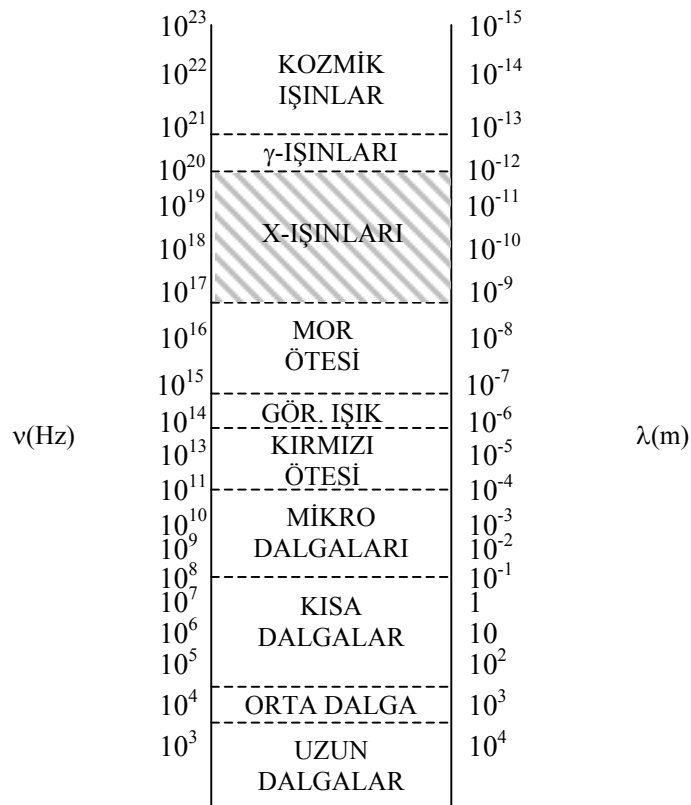
2. X-IŞINLARI İLE KRİSTALLERİN ETKİLEŞMESİ

2.1. X-Işınları

2.1.1. X-ışınlarının genel özellikleri

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilen elektromagnetik dalgalardır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar gözle görülmezler ve fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok giricilik özelliğine sahiptirler.

Görünür ışığın dalga boyu 4000 - 8000 Å ($1\text{Å}=10^{-8}\text{ cm}$) olduğu halde, kırınımda kullanılan x-ışınları 0,5-2,5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle elektromagnetik spektrumda mor-ötesi ve γ -ışınları arasındaki bölgede bulunur. (Şekil 2.1)



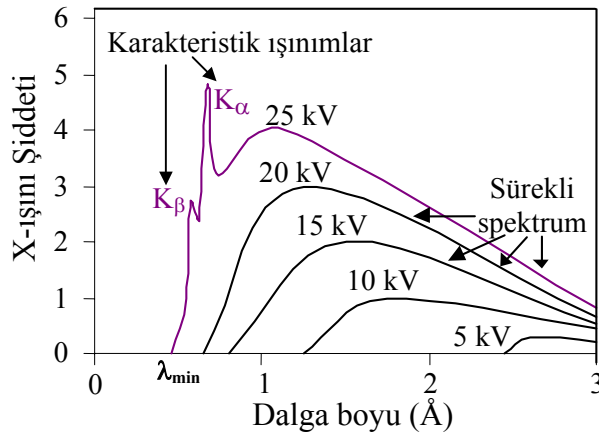
Şekil 2.1. X-ışınlarının elektromagnetik spektrumdaki yeri

2.1.2. X-ışınlarının oluşumu

X-ışınları, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü bir parçacığın, genellikle bu amaç için kullanılan elektronların yüksek negatif bir ivme ile durdurulması sırasında oluşur. Bu amaçla kullanılan x-ışını tüpünde, iki metal elektrot ve bir elektron kaynağı bulunur. Elektrotlar arasına uygulanan yüksek gerilim nedeniyle, hedefe gelen elektronlar çok yüksek hızla anoda çarparlar. İşte x-ışınları bu çarpışma sırasında oluşur ve çıkan ışın tüm doğrultularda yayılır. Eğer e elektronun yükü ($1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb) ve V elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ise, o zaman hedefe ulaşan elektronların sahip olabileceği maksimum kinetik enerji (joule olarak) şu eşitlikle verilir:

$$\text{K.E.} = e \cdot V = \frac{1}{2} m v_m^2 \quad (2.1)$$

burada m elektronun kütlesi ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), v_m elektronun hedefe tam çarpmadan önceki hızıdır. Bu olayda elektronun kinetik enerjisinin büyük kısmı ısıya dönüşür. X-ışınına dönüşen enerji elektronun kinetik enerjisinin %1' inden daha azıdır. Hedeften gelen ışınlar analiz edildiği zaman, bu ışınların farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu ve λ dalga boyu ile şiddetin değişiminin tüpteki elektrotlara uygulanan potansiyel farkına bağlı olduğu görülür. Şekil 2.2, bu potansiyel farkı ile şiddet arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 2.2. Uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak molibdenin x-ışını spektrumu

Şiddet, kısa dalga boyu limiti ($\lambda_{\min} = \lambda_{\text{SWL}}$) olarak adlandırılan belirli bir dalga boyuna kadar sıfırdır. Ani olarak bir maksimum değere çıkar ve sonra azalır. Uzun dalga boyu tarafında keskin bir limit yoktur. Tüp gerilimi arttırıldığı zaman, tüm dalga boylarının şiddeti artar. Kısa dalga boyu limiti ve sürekli spektrum çizgilerinin maksimum pozisyonları, daha kısa dalga boylarına kayar.

Şekil 2.2' de, molibden hedef için, 20 kV ve daha az gerilim uygulanan durumda düzgün eğriler görülür. Bu eğriler *sürekli spektrum* olarak adlandırılır. Bu spektrum bir çok dalga boylu ışının birleşiminden oluşur. Sürekli spektrum, hedefe gönderilen elektronların ani yavaşlatılmasıyla oluşur. Her elektron aynı şekilde yavaşlatılmaz. Bazıları tek çarpmayla durdurulup, enerjilerini bir kerede aktarırlar; bazıları ardışık çarpışmalarla enerjilerini verirler. Tek çarpışmada durdurulan elektronlar, maksimum enerjili fotonlara, yani minimum dalga boylu x-ışınlarına, neden olurlar. Böyle elektronlar tüm enerjilerini foton enerjisine aktarırlar. Bunu;

$$e.V = h.v_{\max}$$

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\text{SWL}} = \frac{c}{v_{\max}} = \frac{h.c}{e.V}$$

$$\lambda_{\min} (\text{\AA}) = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu eşitlik uygulanan V geriliminin fonksiyonu olarak kısa dalga boyu limitini verir. Şekil 2.2' de, sürekli spektrumu oluşturan eğrilerin altında kalan alanlar, birim zamanda yayınlanan toplam x-ışını enerjisi ile orantılıdır. Bu enerji, hedefin Z atom numarasına ve I tüpten geçen akım şiddetine bağlıdır. Buna göre, sürekli spektrumda yayınlanan x-ışınlarının şiddeti;

$$I_{\text{Sür.Sp.}} = A.I.Z.V^m \quad (2.3)$$

olarak verilir. Burada A bir orantı sabiti ve m yaklaşık 2 civarında bir değeri olan sabittir. Görüldüğü gibi, hedef madde şiddeti etkiler, ancak sürekli spektrumun dalga boyu dağılımını etkilemez. Sürekli spektrumun şiddetini arttırmak için, mümkün

olduğunca yüksek bir voltaj uygulamak ve $Z = 74$ olan Tungsten gibi ağır metalleri hedef olarak kullanmak gerekir.

X-ışını tüpündeki gerilim belirli bir kritik değerin üzerine çıkartıldığında, sürekli spektrumun üzerinde, belirli dalga boylarında, hedef maddenin karakteristiği olan keskin şiddet maksimumları oluşur (Şekil 2.2' de K_{α} ve K_{β} ışıınımları). Bu ışıınımlara, kullanılan hedef metalin karakteristiği olduğu için *karakteristik çizgiler* denir. Bu çizgiler K, L, M,... olarak adlandırılan birkaç grupta bulunur. Tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluştururlar.

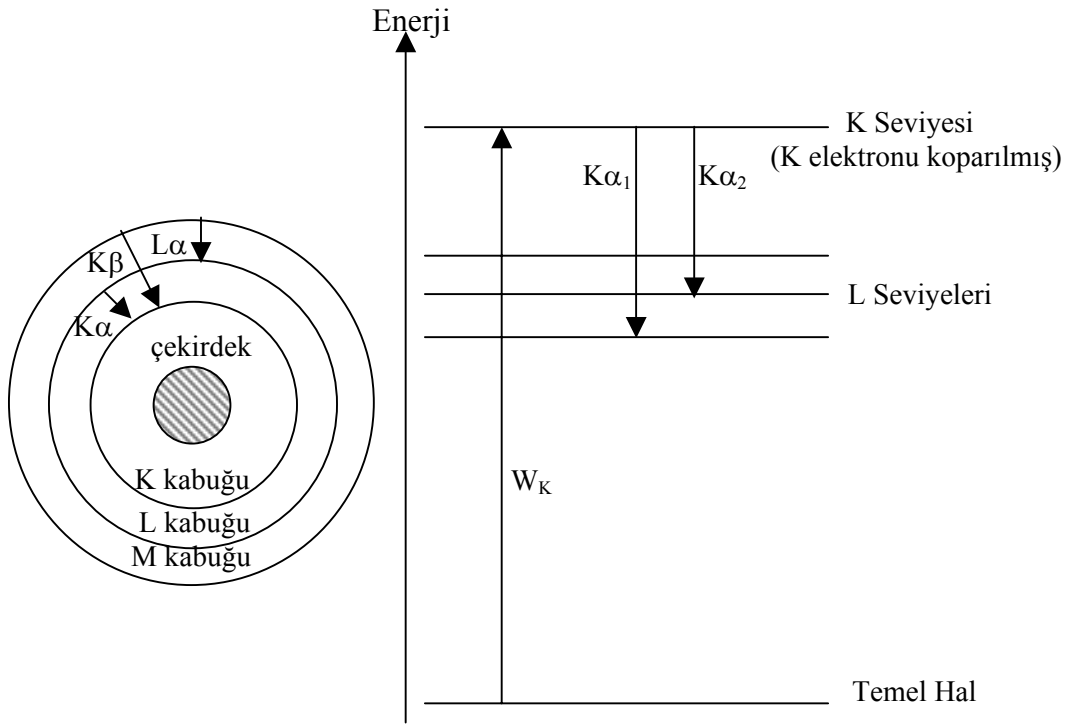
Bu çizgilerin oluşumunu daha basit şekilde açıklamak için atomu K, L, M,... kabuklarıyla çevrili merkezi bir çekirdek olarak düşünelim (Şekil 2.3). X-ışını tüpünde belli bir voltajın üzerinde gönderilen elektronlar, yeterli enerjiye sahip ise hedefin K kabuğundan bir elektron sökebilir. Bu durumda atom uyarılmıştır. Oluşan boşluk daha dıştaki L, M,... kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurularak atom temel hale döner. Bu boşluk L kabuğundan bir elektron ile doldurulursa K_{α} ışıınımları; M' den bir elektronla doldurulursa K_{β} ışıınımları oluşur.

Mo hedef için, K çizgileri $0,7 \text{ \AA}$, L çizgileri $5 \text{ \AA}$ civarında ve M çizgileri daha uzun dalga boyuna sahiptir.

Daha uzun dalga boylu çizgiler çok kolay soğurulduğu için, sadece K çizgileri x-ışını kırınımında kullanılır. Mo hedef için, normal kırınım çalışmalarında gözlenen, en şiddetli üç çizginin dalga boyu: $\lambda_{K_{\alpha 1}}=0,709 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}}=0,714 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\beta 1}}=0,632 \text{ \AA}$ ' dur. Kritik K uyarma gerilimi, yani karakteristik K ışıınımlarının yayınlanması için gereken gerilim $20,01 \text{ kV}$ olduğu için, K çizgileri Şekil 2.2' de daha alttaki eğrilerde görülmez. Kritik gerilimin üzerinde gerilim uygulanması, karakteristik çizgilerinin şiddetini artırır, ancak dalga boyu değişmez. Sürekli spektrum üzerinde ölçülmüş olan herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti, tüp akımına ve bu çizgi için uygulanan gerilimin kritik gerilimi geçme miktarına bağlıdır. K çizgisi için bu şiddet yaklaşık olarak;

$$I_{K-\text{çız.}} = B.I.(V-V_K)^n \quad (2.4)$$

ile verilir. Bu ifadede, B orantı sabiti, V_K K uyarma gerilimi ve n yaklaşık değeri 1,5 olan bir sabittir (n gerçekte sabit değildir, V'ye bağlıdır ve 1 ile 2 arasında bir değer alır).



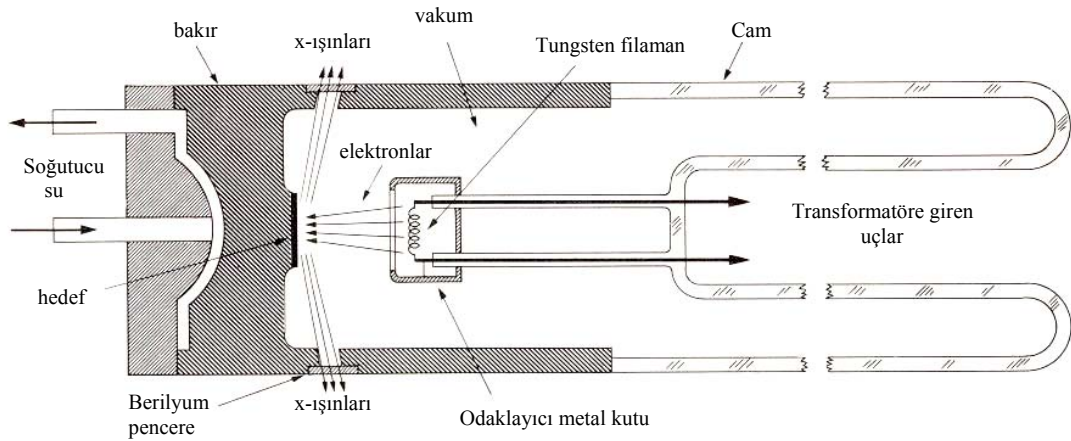
Şekil 2.3. Çekirdek yapısı ve K_α ve K_β ışınımının oluşumu

2.1.3. X-ışını tüpü

Sürekli spektrum x-ışınları yüksek hızlı elektronların bir metal hedefe çarptırılması ile oluşur. Bu nedenle, x-ışınlarının üretildiği herhangi bir x-ışını tüpü **a)** elektron kaynağı **b)** yüksek bir hızlandırma gerilimi ve **c)** bir metal hedef içermelidir. Ayrıca, elektronların kinetik enerjilerinin büyük kısmı hedefte ısıya dönüştüğünden, hedefin aşırı ısınma sonucunda erimesini önlemek için, soğutma sistemi bulunmalıdır. Tüm x-ışını tüpleri, toprak potansiyelinde tutulan anot (metal hedef) ve yüksek bir potansiyelde (kırınım çalışmaları için 30.000-50.000 V) tutulan katot olmak üzere iki elektrot içerir. Birbirinden ayrılmış anot ve katot havası boşaltılmış bir camla

kapatılmıştır. Katot, eşik enerjisi düşük olduğu için, genellikle bir tungsten flamandır. Anot ise istenilen hedef metali içeren su soğutmalı bakır bloktan oluşur.

Şekil 2.4 böyle bir x-ışını tüpünün iç yapısını göstermektedir. Flaman 3 amper civarında bir akımla ısıtılır ve buradan yayılan elektronlar, tüp içerisindeki yüksek gerilim nedeniyle, hedefe doğru hızlandırılır. Hızlanan elektronlar hedefe çarpar ve tüm doğrultularda x-ışını yayınlanır. Bu ışınlar, tüp üzerindeki pencerelerden (genellikle berilyumdan yapılmıştır) dışarı çıkar [1].



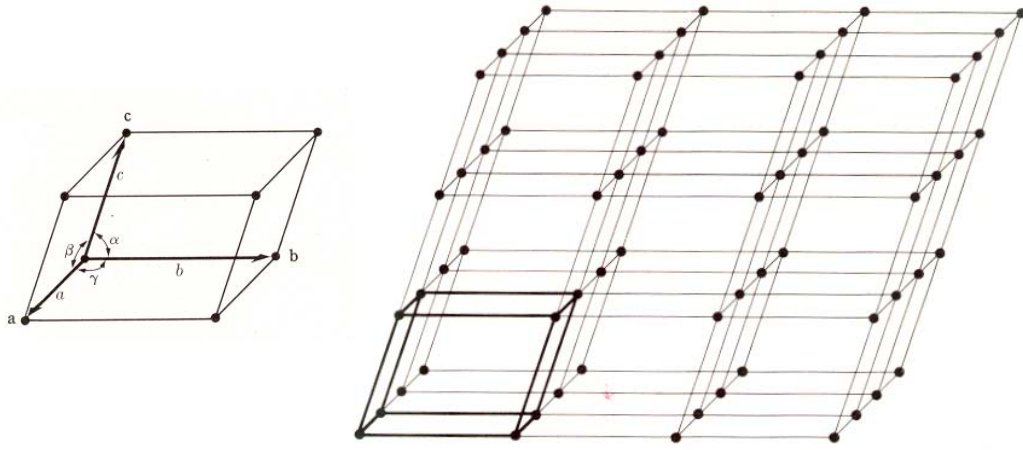
Şekil 2.4. X-ışınları tüpünün iç yapısı

2.2. Kristaller

2.2.1. Kristallerin özellikleri

Kristal, *üç boyutlu uzayda periyodik olarak düzenlenmiş atomların oluşturduğu katı*, olarak tanımlanır [1]. Günümüzde bu tanım sınırları da içine alacak şekilde genişletilmiştir. Kristaller hakkında düşünürken, çoğunlukla kristali oluşturan gerçek atomları ve onların periyodik düzenlenmesini düşünmekten ziyade; kristalin atomları yerine nokta koyarak bir noktalar seti oluşturup gerçek kristali temsil eden bir kafes olduğunu düşünebiliriz. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Böylece her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi ile *nokta örgü* oluşur (Şekil 2.5). Burada özdeş komşulukla anlatılmak

istenen şudur: Nokta örgüde, bir örgü noktasından bakıldığı zaman ne görülüyorsa, herhangi bir diğer örgü noktasından bakıldığı zaman da tamamen aynı şeyin görülmesidir. Şekil 2.5’ de gösterilen örgüdeki tüm hücreler özdeş olduğu için, herhangi birini *birim hücre*, yani kristali oluşturan en küçük yapı taşı, olarak düşünebiliriz. Birim hücrenin büyüklük ve biçimi 3 vektörle tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden, hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a , b , c) ve aralarındaki açılara (α , β , γ) *örgü sabitleri* veya *birim hücre parametreleri* denir.



Şekil 2.5. Nokta örgü ve birim hücre

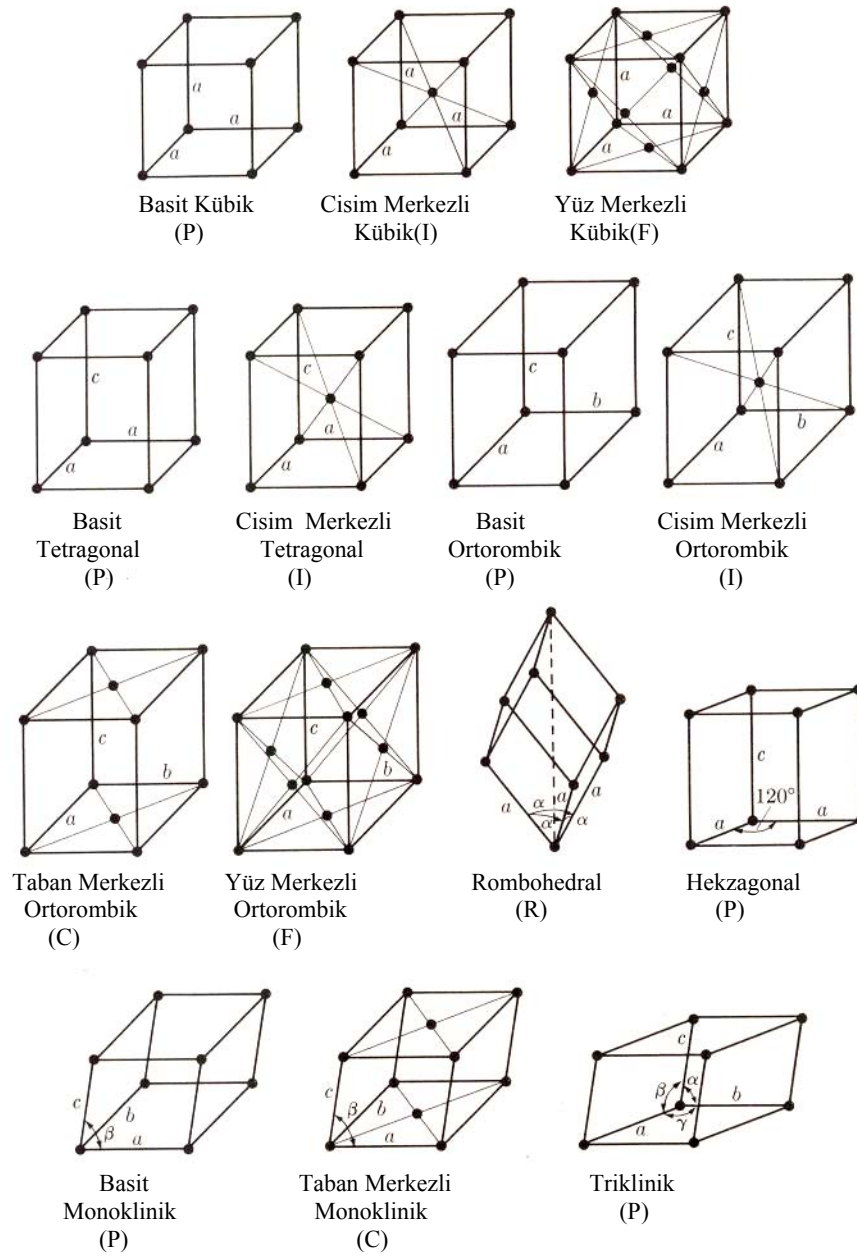
2.2.2. Kristal sistemleri

Birim hücre parametrelerinin değişik kombinasyonları ile çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilebilir. Tüm olası örgü noktalarını içeren sadece yedi farklı birim hücre ortaya çıkar ve pratik olarak bunlardan başka birim hücre elde edilemez. Bunlara *kristal sistemleri* denir. Bütün kristaller, Çizelge 2.1’ de listelenen, bu yedi farklı sistemde sınıflandırılır. Yedi farklı nokta örgü yedi kristal sistemin birim hücrelerinin köşelerine noktalar yerleştirerek basitçe elde edilebilir. Bununla birlikte nokta örgünün her bir noktasının özdeş komşuluklara sahip olması koşulunu sağlayan başka nokta düzenlenmeleri de vardır.

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüsü

SİSTEM	Eksen uzunluk ve açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Yüz merkezli	F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Cisim merkezli	I
		Taban merkezli	C
		Yüz merkezli	F
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	R
Hekzagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit	P
		Taban merkezli	C
Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

Kristal sistemleri ve bunlar içerisindeki atomların tüm olası konumlarını dikkate alan Bravais 1848’ de 14 mümkün nokta örgü olduğunu gösterdi ve bu nokta örgüler *Bravais örgüsü* olarak ifade edilir. Bravais örgüleri basit, cisim merkezli, yüz merkezli ve taban merkezli örgüler olarak düzenlenirler. Bu 14 örgü Çizelge 2.1 ve Şekil 2.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Bravais örgüleri

En basit hücre olan primitif (basit) hücre, hücre başına sadece bir örgü noktası içerirken diğerleri birden çok örgü noktası içerirler. Hücrenin yüzündeki örgü noktası iki hücre tarafından, köşedeki sekiz hücre tarafından paylaşılırken, hücrenin içindeki örgü noktası sadece bu hücreye aittir. Hücredeki örgü noktalarının sayısı şu formülle verilir:

$$N = N_i + N_f/2 + N_c/8 \quad (2.5)$$

burada N_i içteki noktaların, N_f yüzdeki noktaların ve N_c köşedeki noktaların sayısıdır.

2.2.3. Simetri

Bravais örgüleri ve bu örgülerle oluşturulan gerçek kristaller, çeşitli simetriler gösterirler. Bir yapı, belirli işlemlerle kendisiyle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa, yapının *simetrik* olduğu söylenir. Bu işlemlere de *simetri işlemleri* denir [2].

Simetri işlemlerini sırayla inceleyelim:

Saf simetri elemanları

Simetri merkezi

Eğer seçilen bir noktaya göre, $\vec{r}$ vektör pozisyonunda bir atom varken, $-\vec{r}$ pozisyonunda da bir atom varsa, yapı simetri merkezine sahiptir. Şekil 2.7.a' da O noktasında simetri merkezi gösterilmiştir. Şekilde, A ve A₁, O merkezine göre simetriktir.

Ayna düzlemi (m)

Eğer cisim ortasından geçen düzleme göre simetrik ve bu düzleme göre cismin diğer yarısının yansıması cisimle çakışacak şekilde üst üste geliyorsa cisim ayna düzlemine sahiptir. Şekil 2.7.b' de, A₁ ve A₂ O' dan geçen düzleme göre simetriktir. A₁' in bu düzlemden yansımasıyla A₂ elde edilir.

Dönme eksenleri (2, 3, 4, 6)

Eğer bir cisim (360/n) kadar döndürüldüğünde kendisiyle çakışıyorsa, bu cismin o eksen etrafında n-katlı dönme simetrisi vardır. 2, 3, 4 ve 6 katlı dönme eksenleri

mevcuttur. Bunlar Şekil 2.7.d ve g' de verilmiştir.

İnversiyon eksenleri ($\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$)

R inversiyon ekseninin hareketi, $2\pi/R$ açısı ile eksen etrafında döndürülerek ve sonra ekseninde bir nokta boyunca tersi alınarak yapılır. $\bar{1}$ ve $\bar{2}$, sırasıyla simetri merkezi ve ayna düzlemine eşit olduğundan, inversiyon eksenleri olarak alınmazlar.

Yukarıda anlatılan simetri işlemleri, kristalde daima bir noktayı sabit bırakırlar ve bundan dolayı *nokta grubu simetri işlemleri* olarak adlandırılırlar.

Karışık simetri elemanları

Kayma düzlemleri (a, b, c, n)

Kayma düzlemi simetri elemanı, ayna yansıması ve ötelenmenin kombinasyonu ile oluşur. Bu simetri elemanının tanımı, birim hücrenin köşelerini tanımlayan $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ vektörleri ile basit şekilde verilir. Şekil 2.7.c' de, b doğrultusuna dik olan a-kayma düzlemi için, A_1 noktası ilk önce kayma düzleminde yansıtılarak A_m' ye, sonra $\frac{1}{2}a$ kadarlık öteleme ile A_2' ye taşınır. Burada A_m' nin sadece bir ara nokta olduğuna dikkat edilmelidir. İşlemin asıl sonucu, A_1' den A_2' yi oluşturur.

Vida eksenleri (2_1 , 3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_2 , 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5):

Genel olarak herhangi bir eksen boyunca R_D simetri elemanı $2\pi/R$ kadar eksen etrafında dönme ve sonra onu izleyen eksen boyunca (D/R) kadarlık öteleme ile vida eksenini verir. Şekil 2.7.e' de, a eksenine paralel 2_1 vida ekseninin işlemi verilir. A_1 noktası önce a eksenini etrafında π kadar döndürülür, sonra $\frac{1}{2}a$ kadar öteleme ile A_2 elde edilir. A_2' de tekrarlanan aynı işlem, bir sonraki hücrede A_1' e özdeş bir nokta

olan A_1' ' nü verir. 3_1 ve 3_2 simetri elemanları da Şekil 2.7.f ' de gösterilir.

2.2.4. Uzay grubu

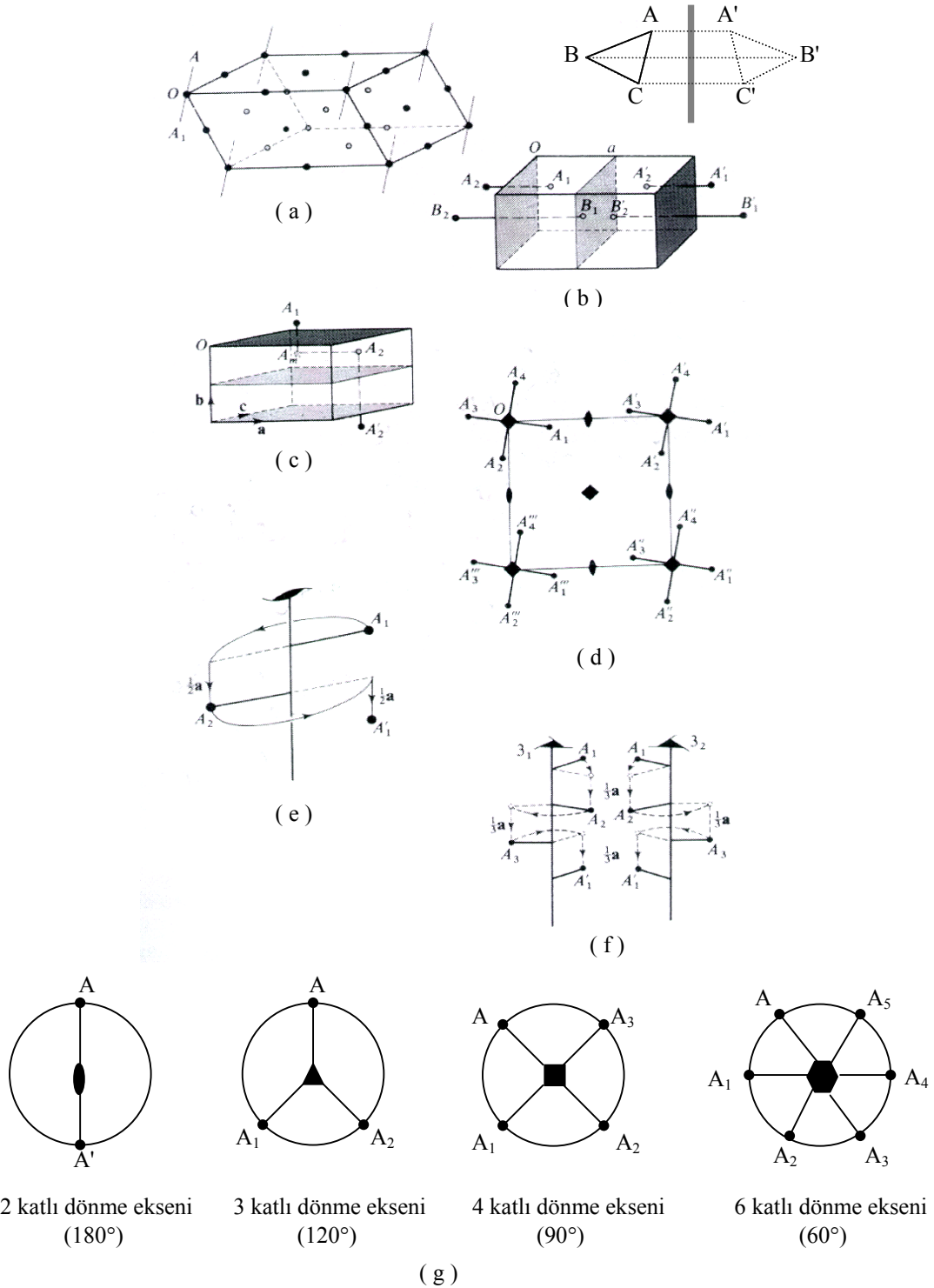
Bravais örgülerine nokta grubu simetri işlemlerinin uygulanması ile 32 kristal sistemi, bunların ötelenmeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 farklı düzenlenme oluşur. Bu düzenlenmeler, *uzay grubu* olarak adlandırılır.

Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler. Bizim çalıştığımız yapılardan birinin triklinik $P\bar{1}$ (No:2); diğer ikisinin ise monoklinik $P_{21/c}$ ve $P_{21/n}$ (No:14) uzay grubunda olduğu görüldü. Bu uzay gruplarının yapısal düzenlenmesi Şekil 2.7' de gösterildiği gibidir [3]. Şekildeki ok işaretleri, eksen boyunca hareket yönünü gösterir.  işareti ise 2_1 vida eksenini temsil eder.

2.2.5. Örgü doğrultuları ve düzlemleri

Örgüdeki herhangi bir noktanın doğrultusu, orijinden bu noktaya çizilen bir çizgiyle tanımlanabilir. Birim hücrenin orijininin geçen bir çizgi ve $(u \ v \ w)$ kesirsel koordinatlarına $(u \ v \ w)$ mutlaka tamsayı) sahip bir nokta alalım. Bu çizgi $(2u \ 2v \ 2w)$ ve $(3u \ 3v \ 3w)$ noktalarından da geçecektir. O zaman $[uvw]$, bu çizginin doğrultusunu gösteren indislerdir. Örgü sonsuz olduğu ve orijin herhangi bir noktada alınabileceği için, bu indisler verilen bir çizgiye paralel olan herhangi bir çizginin de indisleridir. (u, v, w) 'nun değerleri ne olursa olsun daima en küçük tamsayı şekline dönüştürülür.

Buna göre $[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1]$, $[112]$ ve $[224]$ aynı doğrultuyu gösterirler, ancak tercih edilen $[112]$ formudur. Negatif indisler $[\bar{u}vw]$ şeklinde sayının üstüne çizgi çizilerek yazılır. Bu indisler düzlemi tanımlar. Birbirine paralel olan düzlemler de aynı miller indislerine sahiptir.



Şekil 2.7.a) Sekiz ayrı simetri merkezini gösteren simetri merkezli bir birim hücre b) Ayna düzlemleri c) Kayma düzlemi d) 4 katlı dönme simetrisine sahip bir tetragonal birim hücre e) 2_1 vida eksen f) 3_1 ve 3_2 vida eksenleri g) 2, 3, 4, 6 katlı dönme simetrisinin iki boyutlu gösterimi

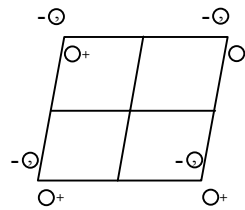
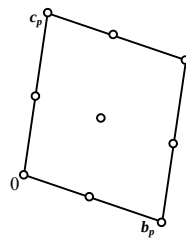
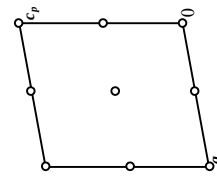
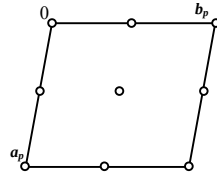
$P\bar{1}$
No. 2

C_1^1
 $P\bar{1}$

$\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry **$P\bar{1}$**



(a)

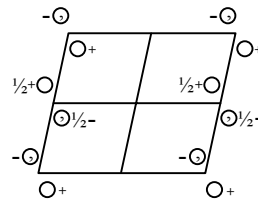
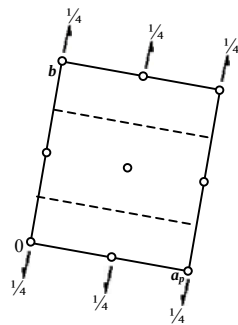
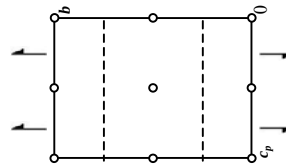
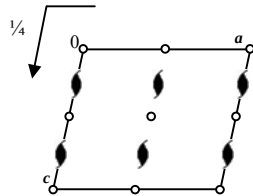
$P 2_1/c$
No. 14

C_{2h}^5
 $P 1 2_1/c 1$

$2/m$

Monoclinic

Patterson symmetry **$P 1 2/m 1$**



(b)

Şekil 2.8.a) $P\bar{1}$ ve b) $P 2_1/c$ uzay grupları (*Int. Tables for Cryst.*' den alınmıştır)

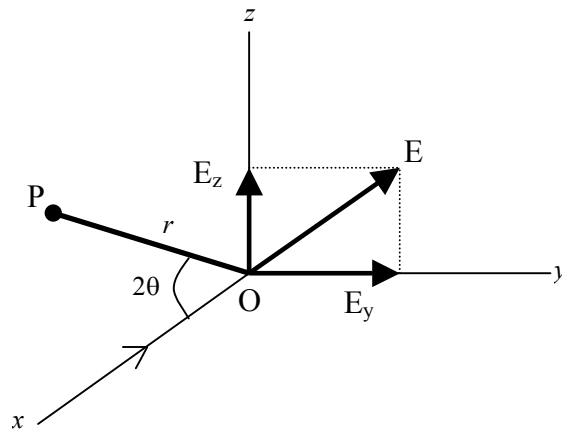
Örgüdeki düzlemlerin yönelimi, Miller tarafından geliştirilen bir sisteme göre sembolik olarak gösterilebilir. *Miller indisleri* olarak adlandırılan sayılarla düzlem

doğrultuları verilir. Bu indisler, kristalografik eksenlerle oluşan düzlemin *kesirsel kesen uzunluklarının tersi* ile orantılıdır [1]. Örneğin, düzlemin eksen uzunlukları a, b, c ; düzlemin eksenleri kesme uzunlukları x, y, z ise; kesirsel eksen uzunlukları $x/a, y/b, z/c$ olur. Kesirsel kesen uzunlukların tersleri , $a/x, b/y, c/z$ alınır. Bu üç sayı en küçük tamsayıyı verecek şekilde bir sabit ile çarpılarak (hkl) miller indisleri elde edilir.

2.3. X-Işınlının Kristallerden Saçılması

2.3.1. Elektrondan saçılma

X-ışınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla sinüzoidal olarak değişen elektrik ve magnetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromagnetik dalgalardır. Elektrik alan, elektron gibi yüklü parçacıklara bir kuvvet uygulayacağından; x-ışınlarının salınım yapan elektrik alanı da karşılaştığı elektronlara salınım hareketi yaptırır. Bu hareket sonucu ivmeli hareket yapan elektronlar elektromagnetik ışımaya yayarlar ve böylece x-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur. Bu saçılmada gelen ve saçılan (kırınımına uğrayan) ışının dalga boyu değişmezse, buna kohorent saçılma denir. Saçılan ışınların şiddeti, saçılma açısına bağlıdır.



Şekil 2.9. X-ışınlarının tek elektrondan kohorent saçılması

Bu saçılma olayını ilk olarak J. J. Thomson incelemiştir (Şekil 2.9). Thomson, e (coulomb) yüklü ve m (kg) kütleli bir elektrondan saçılan ışının elektrondan r uzaklığında bulunan bir noktadaki şiddetinin, şöyle bir formülle verildiğini göstermiştir:

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (2.6)$$

Burada I_0 gelen ışının şiddeti, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$, $K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2} \right) = \text{sabit}$ ve α

elektronun titreşim doğrultusu ile saçılma doğrultusu arasındaki açıdır. Ox doğrultusunda gelen ışın, O noktasında elektronlarla karşılaşmıştır. Polarize olmamış ve x doğrultusunda gelen ışın, yz düzleminde gelişigüzel bir doğrultuda E elektrik alan vektörüne sahiptir. Bu ışının E vektörü, düzlemsel polarize olmuş E_y ve E_z bileşenlerine ayrılabilir.

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

E' nin doğrultusu tamamen gelişigüzel olduğundan, ortalama olarak E_y ve E_z eşit olacaktır. Bu nedenle;

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} (E^2)$$

yazılabilir. Elektrik alan dalganın genliğinin bir ölçüsü olduğu için, gelen ışının şiddeti elektrik alan vektörlerinin karesi ile orantılıdır.

$$I_{0y} = I_{0z} = 1/2(I_0)$$

Gelen ışının y bileşeni elektronu Oy doğrultusunda titreşime geçirir. Şekil 2.9' a göre, $\alpha = \pi/2$ olduğundan, Eş. 2.6' dan saçılmış ışının y bileşeninin P noktasındaki

şiddeti,

$$I_{py} = I_{0y} \frac{K}{r^2}$$

olarak bulunur. Benzer şekilde z bileşeni ($\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$);

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta$$

Bu iki bileşenin toplamı P noktasındaki toplam şiddeti verir.

$$I_p = I_{py} + I_{pz}$$

$$I_p = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.7)$$

Bu ifade tek bir elektron tarafından saçılan x-ışınları için *Thomson eşitliği*' dir. Saçılan ışının şiddeti gelen ışının şiddetinin yalnızca çok küçük bir kesridir ve saçılan ışının şiddeti elektrondan olan uzaklığın karesiyle ters orantılı olarak azalır.

$\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$, *polarizasyon faktörü* olarak adlandırılır. Bu faktör tüm şiddet hesaplamalarında yaygın olarak kullanılır.

2.3.2. Atomdan saçılma

X-ışınları bir atomla karşılaştıklarında, atomdaki her bir elektron Thomson eşitliğine göre kohorent olarak ışınlar saçarlar. Çekirdek ise kütesinin büyük olması nedeniyle bu olaya bir etkiye bulunmaz. Atomun atom numarası Z ise, yani atomda Z tane elektron varsa, ileri saçılma bölgesi için ($2\theta=0$), saçılan dalga genliği, bir elektrondan saçılan dalga genliğinin Z katıdır. Çünkü, $2\theta=0$ ileri saçılma bölgesi için atomun tüm

elektronlarından saçılmış dalgalar aynı fazdadır ve tüm saçılmış dalgaların genliği doğrudan toplanır. Diğer saçılma bölgeleri için ($2\theta \neq 0$), atomun elektronları uzayda farklı noktalarda bulunduğundan farklı elektronlardan saçılan dalgalar arasındaki fazda birtakım farklar oluşur ve genlik direkt olarak toplanmaz. Şekil 2.10' daki A ve B elektronlarından ileri doğrultuda saçılmış dalgalar XX' dalga cephesinde aynı fazdadır. Çünkü her bir dalga saçılmadan önce ve sonra aynı mesafeyi almıştır. Diğer saçılmış dalgalar (CB-AD)' ye eşit bir yol farkına sahiptirler ve YY' dalga cephesi boyunca faz ne olursa olsun yol farkı dalga boyundan daha az olacaktır. A ve B tarafından saçılmış dalgalar arasında oluşan kısmi girişim sonucu olarak bu doğrultuda saçılmış dalganın net genliği, ileri yönde aynı elektronlardan saçılan dalganın genliğinden daha azdır.

Atomik saçılma faktörü olarak adlandırılan f niceliği, verilen bir doğrultuda bir atomun saçma 'etkinliğini' tanımlamak için kullanılır ve genliklerin oranıyla verilir:

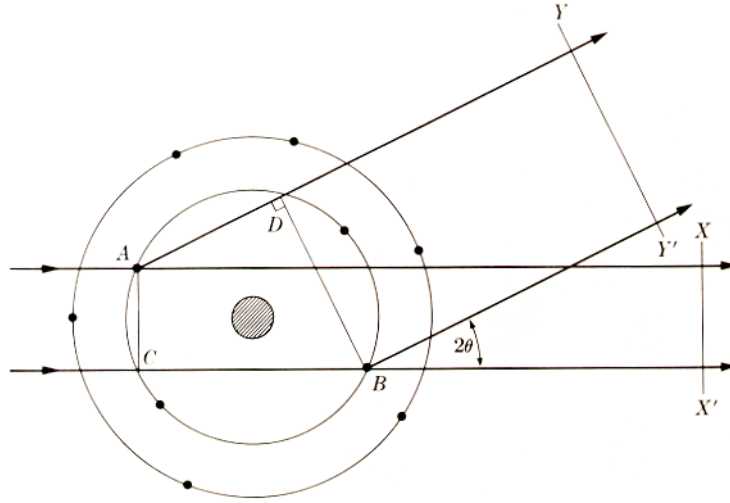
$$f = \frac{\text{Bir atomdan saçılan dalga genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılan dalga genliği}}$$

Atomik saçılma faktörü f ' nin saçılma açısı θ ' ya bağlı ifadesi, kuantum mekaniksel yaklaşımda [4];

$$f = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_0 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]^2} \quad (2.8)$$

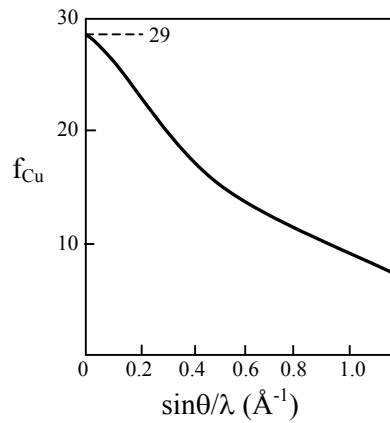
şeklinde verilir. Burada $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ değerindeki Bohr yarıçapıdır.

Görüldüğü gibi maksimum saçılma $\sin \theta / \lambda$ ' nın sıfır olduğu duruma karşılık gelir. İleri doğrultuda saçılmada, herhangi bir atom için $f = Z$ ' dir. Bununla birlikte θ artarken ayrı ayrı elektronların saçtığı dalgalar arasındaki faz gittikçe artar ve f azalır. Atomik saçılma faktörü, sabit bir θ değerinde, gelen ışının dalga boyuna da bağlıdır.



Şekil 2.10. Atomdan x-ışını saçılması

Dalga boyuna bağlı olarak yol farkı daha büyük olacağı için, daha kısa dalga boylarında saçılmış ışın daha küçük olacaktır. f , θ ' dan çok $\sin\theta$ ' ya bağlıdır ve $\sin\theta/\lambda$ niceliği azalırken f artar. Atomik saçılma faktörü f , atomik form faktörü olarak da adlandırılır. Çünkü çekirdek çevresinde dağılmış elektronların durumuna bağlıdır. f ' nin $\sin\theta/\lambda$ ' ya göre değişimi, bakır için, Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Atomik saçılma faktörünün $\sin\theta/\lambda$ ' ya bağlı değişimi (Cu için $Z = 29$)

2.3.3. Birim hücreden saçılma

X-ışınları bir kristalle karşılaştıklarında kristali oluşturan tüm atomlar tarafından kohorent olarak kırınıma uğrarlar (saçılırlar). Atomlar uzayda periyodik bir

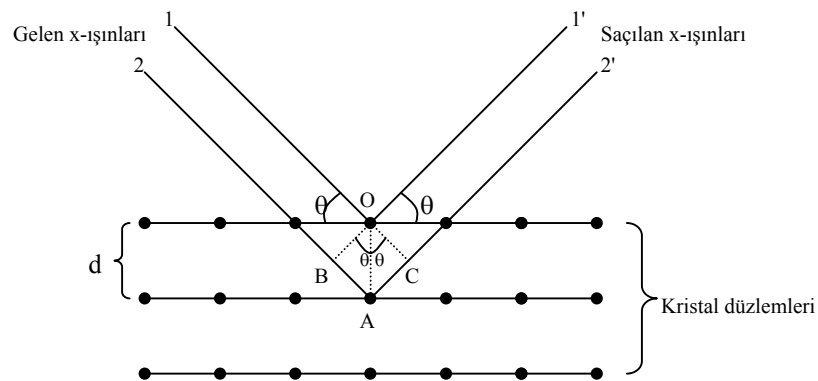
düzenlenmeye sahip olduğu için, saçılmış ışının bazı belirli doğrultularla sınırlandırılmış olması doğaldır. Bundan dolayı saçılan ışınların doğrultuları *Bragg kanunu* ile belirlenir. Bu kanun şu şekilde ifade edilebilir: farklı atomik düzlemlerden saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturarak birbirlerini kuvvetlendirmesi için, farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı kullanılan ışının dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Gelen ışının dalga boyu λ , atomik düzlemler arası uzaklık d , yansıma açısı θ olmak üzere; Şekil 2.12' deki, ardışık düzlemlerden saçılan 1 ve 2 ışınlarını düşünelim. Gelirken 2 ışını AB kadar, saçılırken 2' ışını AC kadar fazla yol alır. Bu durumda yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = |AB| + |AC| = d \cdot \sin\theta + d \cdot \sin\theta = 2d \sin\theta$$

olarak bulunur. Yapıcı girişim oluşabilmesi için yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Buradan;

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Bragg kanunu})$$

elde edilir.



Şekil 2.12. Kristal düzlemlerden x-ışınlarının saçılması

Bragg kanununun sağlandığını düşünerek atom pozisyonlarının bir fonksiyonu olarak kristalden kırınıma uğramış ışınların dalga boyu elde edilebilir. Kristal birim hücrenin tekrarıyla oluştuğundan, kırınıma uğramış ışın için, tek bir birim hücrenin

atomlarını düşünmek yeterlidir. Birim hücrenin atomlarından saçılan dalgalar arasındaki faz farkı atomların düzenlenmesine bağlıdır.

Şekil 2.13' deki ortogonal birim hücre kesitini ele alalım. A atomu orjinde yerleşmiş olsun ve koyu çizgilerle belirtilen $(h00)$ düzlemlerinden kırınım oluşsun.

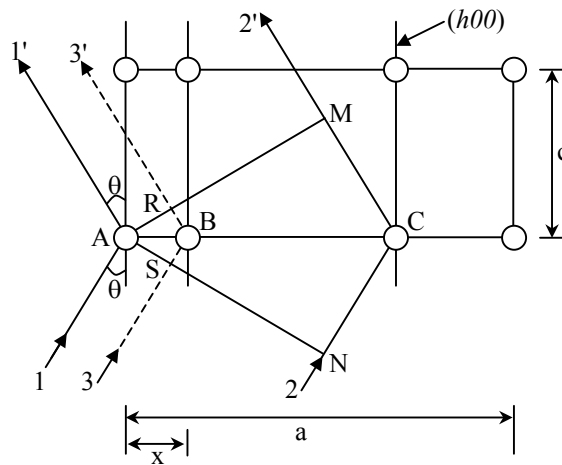
Bu yansıma için Bragg kanunu sağlanır ve $\delta_{2'1'}$, $2'$ ve $1'$ ışınları arasındaki yol farkı;

$$\delta_{2'1'} = MCN = 2d_{h00} \cdot \sin\theta = \lambda$$

olur. Miller indislerinin tanımından;

$$d_{h00} = AC = a / h$$

elde edilir. A atomundan x uzaklığında bulunan B atomu tarafından saçılan x -ışınlarını dikkate alalım. $(h00)$ için sadece bu doğrultuda Bragg kanunu sağlandığından sadece bu doğrultuyu düşünmek gerekir. Açıkça görüleceği gibi $3'$ ve $1'$ ışınları arasındaki yol farkı, $\delta_{3'1'}$, λ ' dan daha az olacaktır. Böylece basit bir oran kullanabiliriz.



Şekil 2.13. Atom pozisyonunun faz farkına etkisi

$$\delta_{3'1'} = \text{RBS} = \frac{AB}{AC}(\lambda) = \frac{x}{a/h}(\lambda)$$

Faz farkları dalga boyu cinsinden ifade edildiği gibi açısal olarak da ifade edilebilir. Yol farkı tam bir λ' ya eşit olan iki ışın için fazdaki fark 360° veya 2π radyandır. Eğer yol farkı δ ise radyan olarak ϕ faz farkı;

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda}(2\pi)$$

ile verilir. Orijindeki atom ve B atomundan saçılan dalgalar arasındaki faz farkı;

$$\phi_{3'1'} = \delta_{3'1'} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi hx}{a}$$

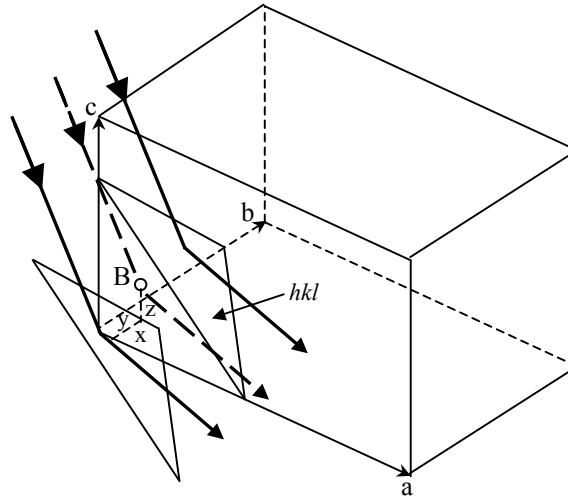
olur. Eğer B atomunun pozisyonu $u = x/a$ kesirsel koordinatı ile verilirse, o zaman faz farkı;

$$\phi_{3'1'} = 2\pi hu$$

olur. Bu sonuç Şekil 2.14' deki 3 boyutta bir hücre için genelleştirilebilir. B atomunun gerçek koordinatları x, y, z ve kesirsel koordinatları $u = x/a, v = y/b, w = z/c$ olarak verilir. Bu durumda (hkl) yansıması için, B atomundan ve orijindeki A atomundan saçılmış dalgalar arasındaki faz farkı;

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (2.9)$$

ile verilir. Bu ifade geneldir ve herhangi bir birim hücreye uygulanabilir. Eğer B atomu ve A atomu farklı atomlarsa, bu iki dalganın sadece fazı değil, aynı zamanda genlikleri de farklı olur. Bu dalgaların genlikleri, atomik saçılma faktörü f' nin değerleri ile değişir.

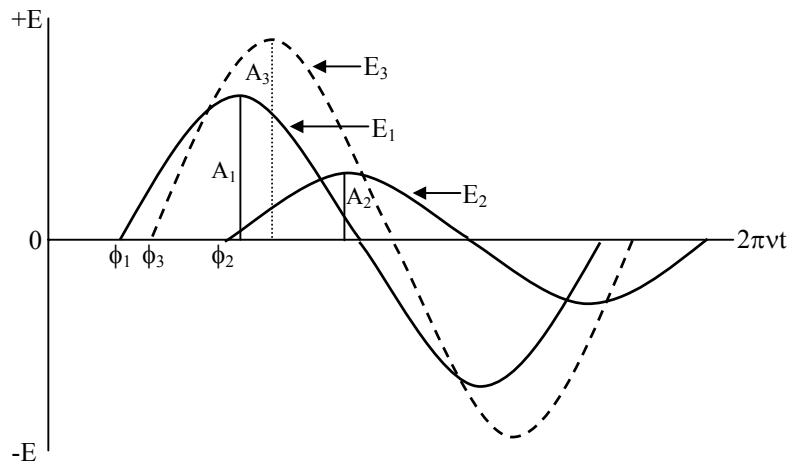


Şekil 2.14. Şekil 2.13' ün üç boyutta gösterimi

Kırınımına uğramış x-ışınında herhangi bir dalga cephesindeki iki ışın için, elektrik alan şiddetinin zamanla değişimi Şekil 2.15' deki gibi gösterilebilir. Elektrik alan değişimi dalga denklemleri olarak,

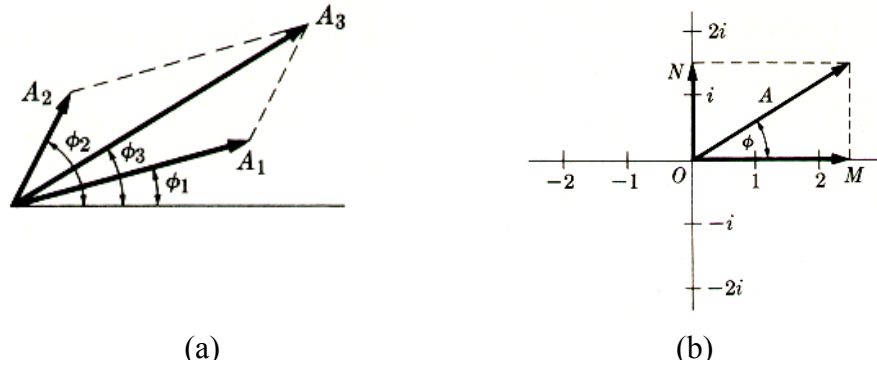
$$E_1 = A_1 \sin(2\pi\nu t - \phi_1) ; E_2 = A_2 \sin(2\pi\nu t - \phi_2)$$

ifade edilir. Aynı frekansa ve dolayısıyla aynı dalga boyuna sahip bu dalgaların genlik ve fazları farklıdır. Toplam dalga E_3 , bu iki dalganın toplamıdır ve genlik ve fazı farklıdır.



Şekil 2.15. Faz ve genlikleri farklı sinüs dalgalarının toplanması

Genlik ve fazları farklı dalgalar, vektörlerle gösterilerek de toplanabilir. Şekil 2.16.a' da her bir dalga elemanı, büyüklüğü dalganın genliğine eşit ve faz açısı x eksenine yaptığı açı olarak, bir vektörle gösterilebilir. Bu durumda toplam dalganın genliği ve fazı, paralelkenar kuralına göre vektörlerin toplanmasıyla basitçe elde edilir.



Şekil 2.16.a) Dalgaların vektörel olarak toplanması b) Kompleks düzlemde bir dalga vektörü

Dalga genliği A vektörün boyu, ϕ fazı ise vektörün reel eksenle yaptığı açı olarak verilirse dalga vektörü ($Ae^{i\phi} = A\cos\phi + iA\sin\phi$) şeklinde kompleks formda yazılabilir (Şekil 2.16.b).

Birim hücrenin her bir atomundan saçılan dalgaları kompleks formda ifade edersek;

$$Ae^{i\phi} = f e^{2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (2.10)$$

olur. Birim hücrenin tüm atomlarından saçılmış toplam dalga genliği, *yapı faktörü* olarak adlandırılan bir nicelikte ifade edilir. Yapı faktörü ifadesi bireysel atomlardan saçılan tüm dalgalar basit şekilde toplanarak elde edilir. Eğer birim hücrede, kesirsel koordinatları (u_1, v_1, w_1) , (u_2, v_2, w_2) ,...ve atomik saçma faktörleri $f_1, f_2, f_3, \dots$ olan N tane atom varsa, o zaman (hkl) yansıması için yapı faktörü;

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.11)$$

ifadesiyle verilir. F genelde kompleks bir sayıdır ve toplam dalga'nın genliği ile fazını ifade eder.

Yapı faktörünün mutlak değeri, $|F|$;

$$|F| = \frac{\text{Birim hücrenin tüm atomlarından saçılan dalga genliği}}{\text{Bir elektrondan saçılan dalga genliği}}$$

olarak tanımlanır. Bragg kanunu ile belirlenmiş doğrultuda, birim hücrenin tüm atomları tarafından kırınıma uğramış ışınların şiddeti toplam dalga'nın genliğinin karesiyle, $|F|^2$, orantılıdır. $|F|^2$, Eş. 2.10' daki ifade kompleks eşleniği ile çarpılarak elde edilir. Yapı faktörü ifadesi atomik pozisyon bölgesinden herhangi bir (hkl) yansımasının şiddetinin hesaplanmasını sağladığı için, x-ışını kristalografisinde önemli bir bağıntıdır.

2.3.4. Anormal saçılma

Kristal yapıdaki atomun elektronları doğal frekanslı salınıcılar olarak düşünülür. Kristal üzerine gönderilen x-ışınlarının frekansı bu doğal frekansa yakınsa rezonans oluşur ve bu şartlar altında oluşan saçılma "anormal" olarak adlandırılır [5]. Bir kristal üzerine düşen x-ışınlarının dalga boyu, kristaldeki atomlardan herhangi birinin doğal frekansına karşılık gelen soğurma kenarı dalga boyu değerinden çok az küçükse, atomdan saçılan x-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdakinden farklı olacak şekilde *anormal saçılma* oluşur [6]. Normal saçılma durumunda saçılma faktörü f_0 iken, anormal saçılma durumunda saçılma faktörü f ise, bunlar arasındaki bağıntı,

$$f = f_0 + \Delta f' + if'' = f' + if'' \quad (2.12)$$

burada $\Delta f'$ ve f'' sırasıyla, anormal saçılma nedeniyle saçılma faktörüne ilave edilen reel ve imajiner terimlerdir. Anormal saçılmanın en önemli sonuçlarından birisi,

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \text{ şeklindeki Friedel yasasını bozulmasıdır.}$$

Birim hücrede beş atom içeren bir yapı için, beşinci atomun anormal saçılma yaptığı durumu incelersek Friedel yasasının bozulduğu Şekil 2.16.b' de gösterilir.

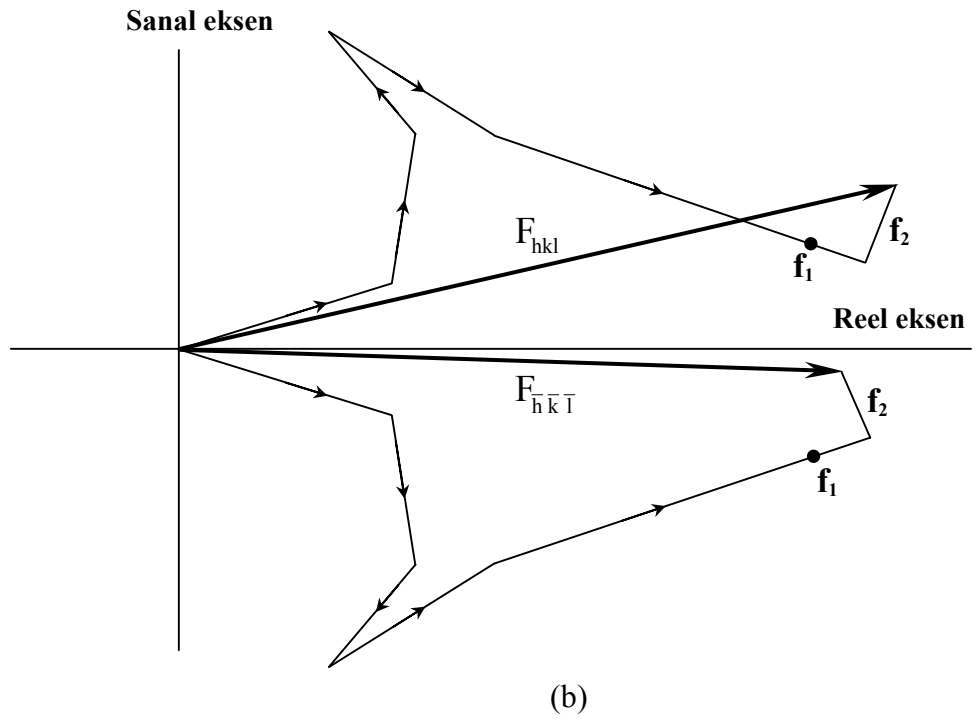
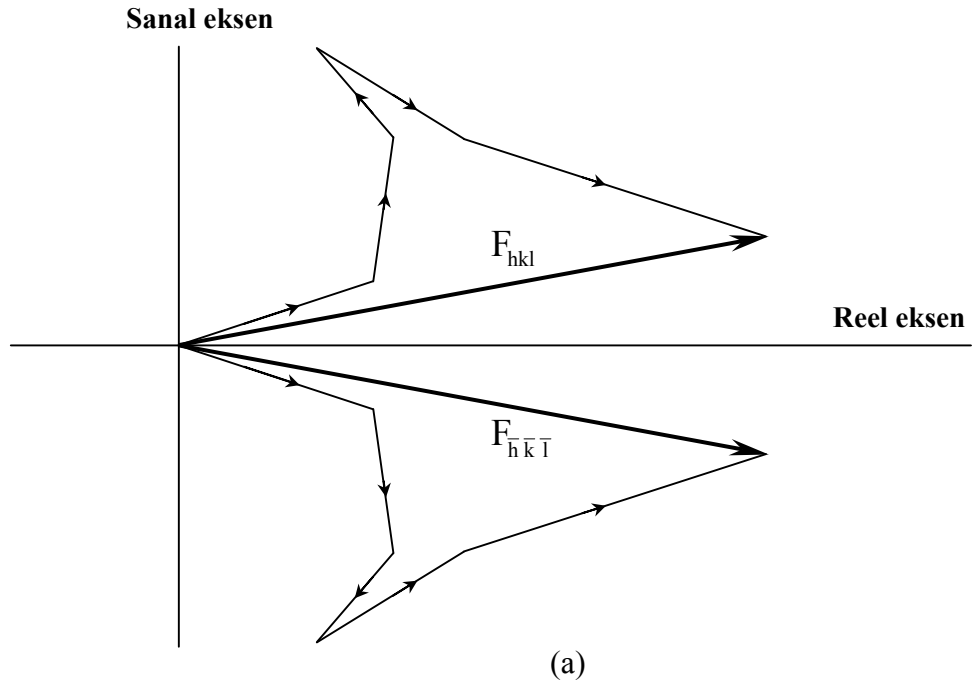
Burada ilk dört atom normal saçıcılarıdır ve bunların yapı faktörüne katkısı $R.e^{i\phi}$ olarak alınırken; beşinci atom anormal saçıcı olduğundan yapı faktörüne katkısı $(f_0 + \Delta f' + if'')$. $e^{2\pi i(\vec{r}_5 \cdot \vec{S})}$ olur.

Bu durumda,

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= R.e^{i\phi} + (f_0 + \Delta f' + if'') e^{2\pi i(\vec{r}_5 \cdot \vec{S})} \\ &= R\cos\phi + (f_0 + \Delta f')\cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} - f''\sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + \\ &i[R\sin\phi + (f_0 + \Delta f')\sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + f''\cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} &= R\cos\phi + (f_0 + \Delta f')\cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + f''\sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} + \\ &i[R\sin\phi + (f_0 + \Delta f')\sin 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S} - f''\cos 2\pi \vec{r}_5 \cdot \vec{S}] \end{aligned}$$

Görüldüğü gibi Friedel yasası geçersiz kalmaktadır. Yapı faktörleri hesaplanırken, difraktometre tarafından anormal saçılma olup olmadığı araştırılıp gerekli düzeltmeler otomatik olarak yapılır. Yapı çözümü ve arıtımı işlemlerinde de anormal saçılma düzeltilmesi yapılabilir.



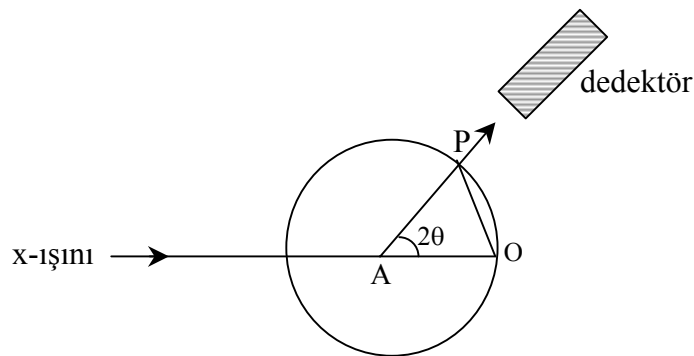
Şekil 2.17.a) Birim hücreinde beş atom bulunan yapı için normal saçılma durumu (Friedel kanunu sağlanır) b) Anormal saçılma durumunda Friedel kanununun bozulması

2.3.5. Difraktometre

Kristaller için yansımalar Enraf-Nonius CAD-4 difraktometresi ile elde edildi. Bu difraktometre bir *dört çember difraktometresi*' dir. Dört çember ifadesi dört farklı düzlemde dönmeyi anlatır.

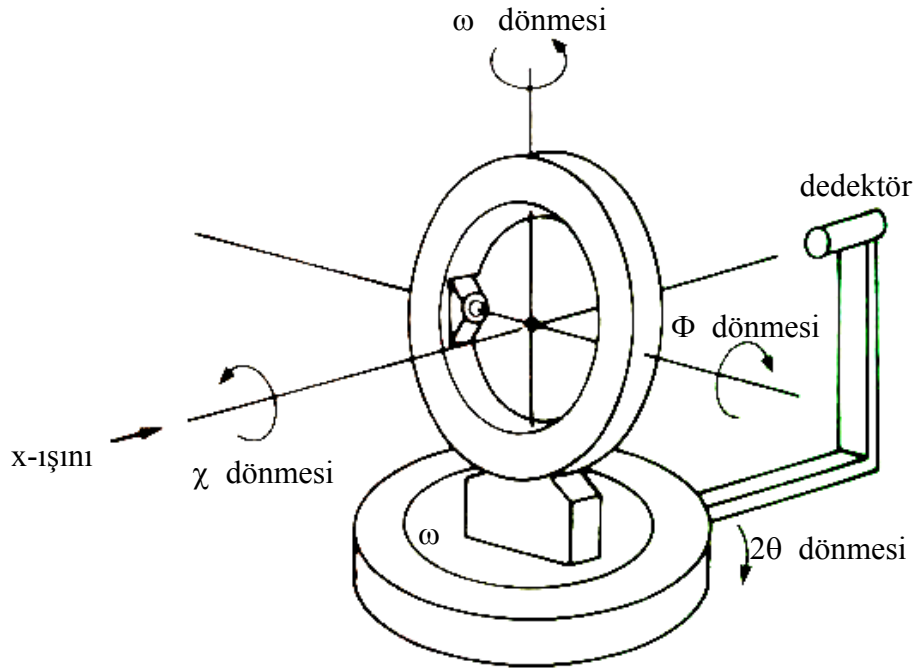
Tek dedektör difraktometreleri, bir x-ışını kaynağı, bir x-ışını dedektörü, dedektör tarafından algılanan kırınımına uğramış x-ışını için kristali yönlendiren bir gonyometre ile gonyometre ve dedektörü kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. Dedektör genellikle bir floresans maddeyi uyaran ve böylece uygun yolla ölçülebilecek görünür ışın oluşturan bir sintilasyon sayacıdır [4].

Kırınımına uğramış ışınlardaki ekvatorial geometriyi kullanan difraktometreler, gelen x-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör, gelen ışınla 2θ açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder (Şekil 2.18). Şekilde P noktası Ewald küresi (yansıma küresi) üzerindedir ve dolayısıyla saçılmış ışın tespit edilir. Kırınımı gözlemek için, tüm ters örgü noktaları, ekvatorial düzlem ve yansıma küresinin kesişimi ile tanımlanan daire üzerinde bulunmalıdır.



Şekil 2.18. Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür

En yaygın olarak rastlanan gonyometre tipi Euler dönmesini (Şekil 2.19) kullanan gonyometrelerdir.



Şekil 2.19. Dört çember difraktometresi

Alet ekvatorial düzleme (kırınım düzlemine) dik olan (bu nedenle yansıyan x-ışınlarına ve gelen x-ışınlarına dik olan) ve kristali kesen bir ana eksene sahiptir. χ halkası kristal ile gonyometre başlığını taşır. Ana eksen etrafında halkanın dönmesi ω açısı ile; gonyometre başlığının mil eksen etrafında dönmesi Φ açısıyla tanımlanır. χ açısı difraktometrenin ana eksen ve gonyometre başlığının mil eksen tarafından tanımlanır. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan χ ve Φ dönmeleri, halkanın dönmesini tanımlayan ω dönmesi ve ana eksen etrafında dedektörün dönmesini sağlayan 2θ dönmesi ile difraktometrenin dört farklı dönüşü sağlanır. 2θ ve ω dönmelerinin her ikisi de ana eksen etrafında oluşur. Tek fark, ilkinde dedektörün ikincisinde halkanın hareketli oluşudur.

3. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

3.1. Kırınım Şiddeti

Kristalin hacmi içerisinde, saçılmış dalgalar arasındaki girişim etkileri kinematik teori ile araştırılmıştır. Bunu yaparken, gelen dalga'nın kristalin içine girdiği zaman, soğurulan ya da saçılan ışına dönüşen bir kısım enerji sebebiyle, şiddetinin büyük ölçüde düşmesi durumu ihmal edilir. Kırınıma uğramış dalgaların her biri birbiri ile ve gelen ışınla girişim oluşturur. Bunları hesaba katan teori kırınımın dinamik teorisi olarak adlandırılır.

Yeterince küçük kalınlıklar için gelen ışın önemli ölçüde zayıflatılmıştır. Kırınıma uğramış dalgalar, soğurulan ve gelen ışın ile etkilenen girişim önemli ölçüde azaldığından, yeterince güçlü değildir.

Kırınım şiddetlerine ait kusurların önemi, onların yapısına ve yoğunluğuna bağlıdır. Örneğin tek bir nokta kusuru, maksimum kırınım üzerinde belirlenebilir bir etki sağlamaz. Ancak kusurların sayısının çokluğu kırınımı güçlü bir şekilde etkiler. Bu nedenle, denge pozisyonundaki atomların değişimi veya yer değiştirmesi veya örgü distorsiyonu ile kristalin periyodikliğinin bozulmasının kırınıma uğramış şiddet üzerinde bazı değişiklikler ($\sin\theta/\lambda$ ile kırınım şiddetinin azalması hızlanır) yapabileceğini bekleriz. Özellikle örgü distorsiyonları birim hücre boyutlarında değişimlere neden olur ve bu nedenle ters örgü noktalarının hacmi ve düzeni değişir. H düzleminin (hkl düzlemini H ile gösterdik) yönelimindeki değişimler r_H^* 'ın yöneliminde değişimlere sebep olur; d_H aralığının değişimi, r_H^* 'ın büyüklüğünü değiştirir.

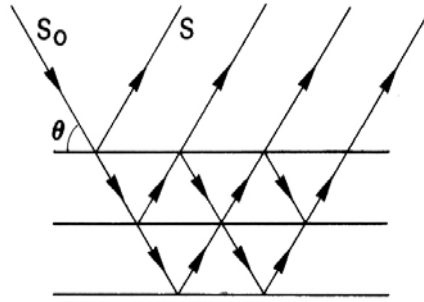
Tüm bunlara göre, asıl ilgilenilen nicelik kırınım pikinin maksimum şiddeti değil integre edilmiş şiddettir. Deneysel düzenlemeler, normalde kristalin yönelimini değiştirerek kırınım şiddetlerini ölçmeye çalışır. Böylece integre edilmiş şiddet [5];

$$I_H = K_1.K_2 .I_0.L.P.T.E. | F_H |^2 \quad (3.1)$$

burada I_0 gelen ışının şiddeti, $K_1 = e^4/m^2c^4$ şeklinde evrensel sabitleri içeren bir sabit ve $K_2 = \lambda^3 \Omega / V^2$, Ω kristalin hacmi, V birim hücrenin hacmi olmak üzere verilen kırınım deneyi için bir sabittir.

P polarizasyon faktörü, L lorentz faktörüdür ve kırınım tekniklerine bağlıdır. T geçirme faktörüdür ve kristalin x-ışınlarını soğurma kapasitesine bağlıdır. E sönüm katsayısıdır ve kristalin mozaik yapısına bağlıdır. E 'nin iki farklı kısmı vardır. En önemlisi, daha içteki düzlemler daha az gelen ışınla karşılaştığından gelen şiddetin önemli bir kesrini yansıtacak olan gelen ışının karşılaştığı ilk örgü düzlemlerini göz önüne alan *ikincil (secondary) sönüm*'dür. Bu, kırınımına uğramış şiddetin zayıflamasına sebep olur. Aslında, mükemmel kristallerde, düşük $\sin\theta/\lambda$ değerlerinde yüksek-şiddet yansımaları için gözlenebilir. İkincil sönüm lineer soğurma katsayısının artışına yol açar. Böylece yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir. İkincil sönüm tarafından etkilenen yansımalar yüksek şiddet yansımaları, gözlenen yapı faktörü hesaplanandan küçük, $|F_{obs}| < |F_{cal}|$, olduğu zaman kristal yapı arıtımının son aşamalarında dahil edilir. İkincil sönümün dahil edilmesi için kullanılan bir yöntem, en küçük kareler arıtımı yöntemi (L.S.M) olarak adlandırılan bir yöntemdir. Sönüm katsayısının ikinci kısmı *ilk (primary) sönüm* olarak adlandırılır. Herhangi bir tek blok içindeki, dinamik etkilerin sebep olduğu, şiddet kayıplarını göz önüne alır. Bu Şekil 3.1 yardımıyla anlaşılabilir.

Bragg açısında gelen herhangi bir dalga, farklı örgü düzlemlerinden yansımalarla katlanır. Çift sayıda yansımaların doğrultusu, kırınımına uğramış ışınla aynı olurken; tek sayılı yansımaların doğrultusu ilk ışınla aynı olur. Her bir saçılma $\lambda/4$ 'lük bir faz gecikmesine sebep olur. Böylece S_0 doğrultusuna sahip saçılmamış ışın, daha düşük şiddetli π faz farklı iki kat saçılmış ışın ile birleşerek yıkıcı girişim oluşturur. Aynı düşünce kırınımına uğramış ışın doğrultusu boyunca ilerleyen dalgalar için de geçerlidir. Sonuçta gelen ve kırınımına uğramış ışınların her ikisi dinamik etkiler nedeniyle zayıflar.



Şekil 3. 1. Örgü düzlemlerinin bir grubundan katlı yansımalar

3.1.1. Lorentz faktörü düzeltmesi

Kristalin ters örgü noktalarında kırınım artar. Eğer ters örgü noktası yansıma (kırınım) pozisyonunda daha uzun süre kalırsa, buna bağlı olarak yansımanın şiddeti de büyük olur. Yansıma küresine (Ewald küresi) düşen her farklı nokta için gereken yansıma zamanı farklıdır. Böylece yansımanın şiddeti, yansımanın olduğu düzlemin (ya da ters örgü noktasının) yansıma konumunda kalma süresiyle orantılıdır. Bunu dikkate alan düzeltme *Lorentz Faktörü*, L , ile ifade edilir [5].

Yansıma pozisyonundaki bir ters örgü noktasının bu pozisyonda kalma zamanı iki faktöre bağlıdır. Bunlar; noktanın pozisyonu ve yansıma küresinin süpürme hızıdır.

Şekil 3.2’ de kristaldeki kırınım deneyi için Ewald küresinin, gelen ve saçılan ışınların tanımladığı düzleme dik olan eksen etrafında dönmesini gösterebiliriz. Kristalin ve buna bağlı olarak ters örgüsünün sabit bir ω açısal hızıyla döndüğünü düşünelim. Dönme düzlemi O' dan $r^* = 1/d$ uzaklığındaki P ters örgü noktasının çizgisel hızı;

$$v = |r^*| \cdot \omega = \omega / d$$

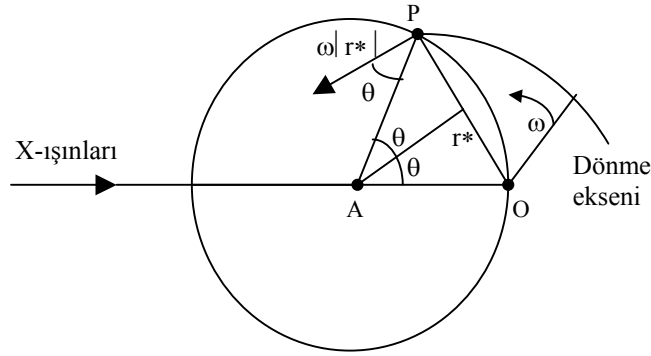
Bu hızın yarıçap boyunca küreye dik bileşeni;

$$v_n = |r^*| \cdot \omega \cdot \cos\theta = \cos\theta \cdot \omega / d$$

Bragg kanunundan $|r^*| = 1/d = \frac{2 \cdot \sin\theta}{\lambda}$ bulunursa;

$$v_n = \omega \frac{2 \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta}{\lambda} = \omega \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$$

elde edilir.



Şekil 3.2. Gelen ve saçılan x-ışınları tarafından tanımlanmış düzleme dik olan eksen etrafında dönen bir kristal için Lorentz düzeltmesi

Eğer v_n , yansıma küresinin yarıçapı boyunca ters örgü noktasının çizgisel hızı ise, Lorentz faktörü şu şekilde tanımlanır:

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda} = \frac{\omega \cdot \lambda}{\lambda \omega \sin 2\theta} = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.2)$$

Lorentz faktörü için en basit form budur. Daha genel bir durumda kırınım deneyinin geometrisine göre v_n hesaplanmalıdır. Dönme eksenini gelen x-ışını ile $90-\mu$ açısı yapıyorsa ve P noktası O tabakası (sıfır seviye tabakası) üzerinde değil ancak, $90-\nu$ ye eşit yan açılı kırınım konisinde n. tabakada ise;

$$L = (\cos\mu \cdot \cos\nu \cdot \sin\gamma)^{-1} \quad (3.3)$$

γ , gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki 2θ açısının sıfır seviye tabakası üzerindeki izdüşümüdür. Eğer dönme eksenini gelen x-ışınına dik ise ve yansıma sıfır seviye

tabakasında ise, $\mu = 0$ ve $\nu = 0$ olur. Bu durumda izdüşüm, $2\theta'$ 'nın sıfır seviyesi üzerindedir ve L için ifade, Eş. 3.3' den Eş. 3.2' ye dönüşür.

Lorentz faktörü düzeltmesi ters örgü noktalarının Ewald küresinden geçiş süreleri arasındaki farkın, şiddet üzerindeki etkilerini kaldırır.

3.1.2. Sıcaklık faktörü düzeltmesi

Kristal yapıda bulunan bir atom çeşitli kuvvetlerle diğer atomlara bağlıdır. Bu düzenlenme minimum enerjiye uygun şekildedir. Eğer atomlar herhangi bir biçimde rahatsız edilirlse, tekrar minimum enerji durumuna dönmeye meyilli olacaklardır. Atomlar minimum enerji pozisyonu civarında termal enerjiler ile salınım yaparlar. Salınımlar, her bir atomun hacimsel elektron yoğunluğunu ve sonuç olarak onların x-ışını saçma kapasitelerini değiştirecektir. Saçılma deneyinin zaman skalası, atomun termal titreşiminin periyodundan çok daha uzundur. Bu yüzden, atomun termal hareketinin tanımı dengeye ait pozisyonun zaman ortalaması dağılımı bilgisini gerektirir [5].

Kristaldeki atomlar termal olarak hareketli durumdadırlar. Saçılmayı tanımlayan elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(r)$, elektron yoğunluğunun zaman ortalamasıdır. Kırınım deneyinin süresi atomların termal titreşiminin periyotlarını büyük ölçüde aşar. Termal hareketi hesaba katmak için, atomların denge konumu civarında, atom merkezlerinin dağılımlarının zaman ortalamasını veren $\omega(\vec{r})$ olasılık fonksiyonları bilinmelidir [8]. Bu fonksiyon atomun bu noktada bulunma olasılığı gösterir ve atomik genlikleri tanımlayan dengedeki atomun elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ' yi perdeler. Hareketli bir atomdaki elektron yoğunluğunu bulmak için; atomun $\vec{r}'$ noktasına yerdeğiştirmesi ile oluşan elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r} - \vec{r}')$ ile bu noktadaki bulunma olasılığı olan $\omega(\vec{r}')$ olasılığı ile çarpıp, hacim boyunca integralini alırsak;

$$\rho_{AT}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') \omega(\vec{r}') d\mathbf{v}_r \quad (3.4)$$

olur. Eğer genel durumda, bir $f_1(\vec{r})$ fonksiyonu ve bir diğer $f_2(\vec{r})$ fonksiyonu ile bunlar gösterilirse ;

$$\int f_1(\vec{r} - \vec{r}') f_2(\vec{r}') d\mathbf{v}_{r'} = f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r})$$

olur. Böyle bir integrale konvülyasyon çarpımı adı verilir veya f_1 ve f_2 fonksiyonlarının basit olarak konvülyasyonu denir. Bu integral önemli bir özelliğe sahiptir [8].

$$\begin{aligned} F(\vec{S}) &= \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})] d\mathbf{v}_r \\ &= \iiint_{x,y,z=-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) \exp[2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})] dx dy dz = \mathcal{F}[\rho] \end{aligned}$$

şeklinde Fourier integrali $\mathcal{F}[\rho]$ tanımlanır. Bazı fonksiyonların Fourier integralleri biliniyorsa, konvülyasyon Fourier integrali her bir fonksiyonun Fourier integrallerinin çarpımıdır:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[f_1(\vec{r})] &= F_1(S) \quad , \quad \mathcal{F}[f_2(\vec{r})] = F_2(S) \\ \mathcal{F}[f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r})] &= F_1(S) \cdot F_2(S) \end{aligned} \tag{3.5}$$

Bu bağıntılar konvülyasyon teoremi olarak bilinir. Böylece Eş. 3.4 bağıntısı;

$$\rho_{AT}(\vec{r}) = \rho_a(\vec{r}) * \omega(\vec{r}) \tag{3.6}$$

olur. Termal hareketi tanımlayan $\omega(\vec{r})$ fonksiyonunun Fourier integrali;

$$f_T(\vec{S}) = \int \omega(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{S})] d\mathbf{v}_r$$

ile verilir. Konvülyasyon teoremi, Eş. 3.5 ve Eş. 3.6' ya göre termal hareketteki atom

tarafından saçılmanın fonksiyonu, atomik sıcaklık faktörü olarak adlandırılır.

$$f_{AT}(\vec{S}) = f_a(\vec{S}) f_T(\vec{S})$$

$\omega(\vec{r})$ fonksiyonunun, yani atomların termal titreşimlerinin perdelenmesi, birçok faktöre bağlıdır. $\omega(\vec{r})$ molekül ve kristallerdeki atomların kimyasal bağlanma kuvvetleri ile ters orantılıdır, atomik kütle ile ters ve sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çoğu durumda $\omega(\vec{r})$ fonksiyonu anizotropiktir. Ancak ilk yaklaşımlarda izotropik düşünülür, yani atomların termal titreşimi küresel simetrik kabul edilir. Küresel simetrik titreşimler denge pozisyonundan atomun yer değiştirmesinin karesinin ortalamasının karekökü (r.m.s) ile, $\sqrt{u^2}$, Gaussian dağılımla tanımlanır.

$$\omega(\vec{r}) = \omega(r) = \frac{1}{(2\pi u^2)^{3/2}} \exp(-r^2/2u^2) \quad (3.7)$$

ve buna uygun olarak sıcaklık faktörü;

$$f_T(S) = \exp(-2\pi^2 u^2 S^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3.8)$$

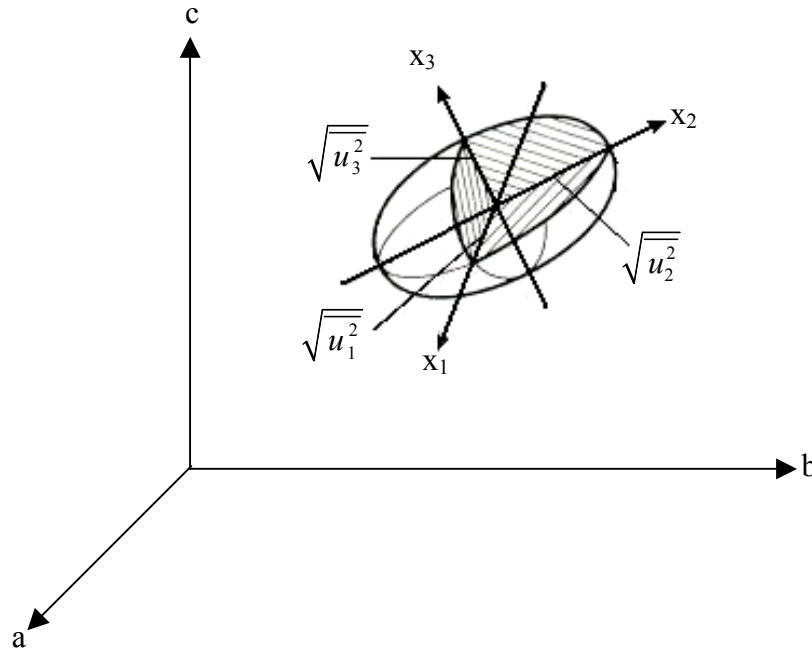
ile ifade edilir. Burada $B=8\pi^2 u^2$ olarak tanımlı olup, *atomik sıcaklık faktörü* olarak adlandırılır. Eş. 3.8' deki ifade Eş. 3.7' den elde edilir. Farklı kristaller için $\sqrt{u^2}$ yer değiştirmesi, inorganik kristaller için 0,05-0,1 Å civarındadır. Atomların anizotropik titreşimleri sonucu, r.m.s. yer değiştirmesi her yönde farklıdır. Harmonik titreşimler için uygun fonksiyon;

$$\omega(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{u_1^2} \sqrt{u_2^2} \sqrt{u_3^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1^2}{u_1^2} + \frac{x_2^2}{u_2^2} + \frac{x_3^2}{u_3^2}\right)\right]$$

Burada x_1, x_2, x_3 termal titreşimi karakterize eden elipsoidin eksenleri boyunca $\vec{r}$ yer değiştirme vektörünün koordinatları ve $\sqrt{u_i^2}$ bu eksenler boyunca r.m.s. yer değiştirmesidir. Bu elipsoidin eksenleri genel olarak kristalin eksenleri ile birbirine uymaz (Şekil 3.3). $f_T(\vec{S})$ fonksiyonunun formu,

$$f_T(\vec{S}) = \exp[-2\pi^2(\overline{u_1^2}S_{x_1}^2 + \overline{u_2^2}S_{x_2}^2 + \overline{u_3^2}S_{x_3}^2)] \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada S_{x_i} ters uzaydaki eksenler üzerindeki $\vec{S}$ vektörünün izdüşümüdür ve termal titreşim elipsoidinin x_i temel eksenlerine paraleldir.



Şekil 3.3. Bir örgüdeki atomların termal titreşim elipsoidi (rasgele yönelmiş durum)

Böylece genel durumda, kristal yapıdaki her bir atomun harmonik titreşimleri, titreşim elipsoidinin üç temel eksenine olan $\sqrt{u_i^2}$ ler ve bu elipsoidin yönelimini belirten üç açı olmak üzere toplam altı parametreyle tanımlanır. Doğal olarak daha düşük sıcaklıkta atomların termal titreşimleri daha küçüktür.

Eş. 3.9' un küresel ortalaması bize Eş. 3.8' i verir. Prensipite atomik etkileşme

kuvvetlerinin enerji eğrisi asimetrik olduğu için harmonik olmayan titreşimi hesaba katmak gerekir.

3.1.3. Polarizasyon faktörü düzeltmesi

Kristal üzerine düşürülen x-ışını ile saçılan x-ışını arasındaki en belirgin fark, saçılan ışının polarize olmasıdır. Bu polarizasyon ışının şiddetinde bir azalmaya yol açar. Bu farkın giderilmesi için, elde edilen şiddetler üzerinde bir düzeltme yapılması gerekir ve bu düzeltme polarizasyon faktörü ile ifade edilir [10].

Polarizasyon düzeltmesi geçen x-ışınının polarizasyon durumuna ve saçılmış ışının saçılma açısına bağlıdır. X-ışını kristalden kırınıma uğratıldığında, kırınıma uğramış ışının şiddeti polarizasyon faktörü denen bir faktörle etkilenir. Bu faktör, Bragg yansıma açısı θ olmak üzere basit olarak şu şekilde ifade edilir [11]:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.10)$$

Polarizasyon katsayısı için bu basit ifade her durumda uygulanabilir. Teoride bu faktör, saçılma açısına bağlı olarak 0,5 ile 1 arasında değişen değerler alır. 50 Å ve 2 Å arasında ayırma gücüne sahip olan CuK_α ışını ile toplanan veri grupları için polarizasyon faktörü, $P_{50} = 0,9995$ ve $P_2 = 0,7470$ arasında değişen bir değerdir. Kristal ile monokromatize olmuş gelen ışın için, polarizasyon katsayısının daha genel bir formu;

$$P = \frac{(\cos^2 2\theta \cdot \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) \cos^n 2\theta_M + \cos^2 2\theta \cdot \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (3.11)$$

burada θ numuneden saçılan yansımanın Bragg açısı, θ_M ise dalga boyunu seçmekte kullanılan monokromatör kristalin yansıma açısı ($2\theta_M$ monokromatörden gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı) ve ρ gelen monokromatize olmuş x-ışınlarına dik

olan düzlem üzerindeki yansıma düzlemi normalinin izdüşümü ve gelen ışın düzlemi arasındaki açıdır. n monokromatik kristalin karakteristiğine bağlı bir değerdir. Eğer kristal tam olarak mozaik kristal ise $n=2$, ideal kristalse $n=1$ 'dir. Orijinal x-ışını, monokromatik ışın ve saçılmış ışın aynı düzlemde bulunur. Bu açının sıfıra eşit olduğu durumda polarizasyon faktörü için daha basit ifade edilir:

$$P = \frac{\cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_M| + 1}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (3.12)$$

P çoğunlukla Lorentz düzeltmesi ile birleştirilerek, L_P , *Lorentz-polarizasyon faktörü* olarak ifade edilir.

3.1.4. Soğurma düzeltmesi

Soğurma bir maddeden geçen x-ışınlarının şiddetinin azalmasına sebep olur. Bu azalmanın miktarı maddede ışının aldığı yolun uzunluğuna ve maddeye bağlıdır [5]. Şekil 3.4' de gösterildiği gibi, saçılan ışın için, bu yol kristaldeki farklı noktalar için farklı olabilir. O, R, T noktaları için yolun uzunluğu, şekilden de görüleceği gibi, x-ışınlarını saçan noktanın yerine ve düşünülen yansımadaki gelme ve saçılma açısına bağlıdır. Böylece kırınıma uğramış x-ışınlarının şiddeti;

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (3.13)$$

ile azalır. Kristaldeki her nokta için bu değerdedir. Burada x toplam yol uzunluğu, μ ise kristalin *lineer soğurma katsayısı*dır.

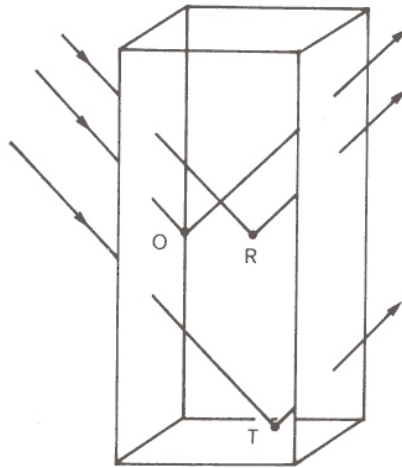
Eş. 3.13 lineer soğurma katsayısı μ olarak verilen bir bileşik için optimum kristal kalınlığının çok kaba bir tahminle hesaplanması için kullanılabilir. Eş. 3.1' de kristal hacmi Ω 'yı içeren K_2 sabiti x^3 ile orantılı olacaktır. Bundan dolayı; $I_0 \propto x^3$ ve $I \propto x^3 e^{-\mu x}$ olur. I 'nın maksimum değerinde;

$$\frac{dI}{dx} = 3x^2 e^{-\mu x} - x^3 \mu e^{-\mu x} = x^2 e^{-\mu x} (3 - \mu x) = 0$$

buradan optimum kalınlık $x = \frac{3}{\mu}$ olarak tespit edilir. Tüm kristal için *geçirme faktörü*

T' yi elde etmek için Eş. 3.13' ün integrali alınır. Eğer x yerine, gelen veya ilk ışının aldığı p yolu ve kırınıma uğramış veya ikinci ışının aldığı q yolunun toplamı alınır; geçirme faktörü T , tüm kristalin V hacmi üzerinden integre edilerek şu şekilde yazılır:

$$T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+q)} dV \quad (3.14)$$



Şekil 3.4. Verilen 2θ saçılma açısı için, kristaldeki saçıcı noktanın yerine bağlı olarak, kristale gelen ve saçılan ışınların aldığı yollar

Soğurma katsayıları yapısal bir bilgi gerektirmez ve istenirse *International tables for crystallography*' den bulunur. Verilen bir dalga boyu için μ_m (kütle soğurma katsayısı) değerlerinden μ elde edilirse;

$$\mu = \rho \sum_i g_i \mu_m^i \quad (3.15)$$

burada g_i birim hücrede bulunan i . elementin kesirsel kütlesi, μ_m^i i . elementin kütle

soğurma katsayısı ve ρ kristalin yoğunluğudur. μ_m^i kullanılan ışının dalga boyunun ve elementin atom numarasının bir fonksiyonudur. Daha kısa dalga boyları için ve daha düşük atom numaraları için μ_m^i daha küçük bir değerdedir. Bu nedenle ağır element kristalleri için ve daha uzun dalga boyları için soğurma katsayısı önem kazanır.

Eş. 3.14' e göre teoride T 'nin analitik değerlendirmesi soğurma katsayısının dikkate alınması için kullanılan ideal bir yöntemdir. Sonuç, düşünülen yansımanın fonksiyonu olan, kristaldeki ışının aldığı yola bağlıdır; yani ölçülen her bir yansıma için T 'nin farklı bir değeri vardır. Buradaki problem, Eş. 3.14' deki integralin en basit kristal düzenlenmesinde bile analitik olarak hesaplanamamasıdır. Lipson tarafından bulunan numerik eşitlikler küre veya silindir durumları için sağlanmıştır. Bu yöntemde T , μ_i veya θ 'nın fonksiyonu olarak verilir; R küre veya silindirin yarıçapı, θ saçılma açısıdır. Bununla birlikte küre veya silindirler gerçek kristal düzeni için çok iyi bir yaklaşım değildir.

3.2. Kristal Yapı Çözümünde Faz Problemi

Kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden başlayarak birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımlarını elde etmektir [2]. Kristal üç boyutlu periyodik bir düzenlenmeye sahip olduğu için elektron yoğunluğunu yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serileri ile ifade edebiliriz. Yapı faktörü ve elektron yoğunluğu dağılımı fonksiyonu birbirlerinin Fourier dönüşümleridir. Yapı faktörü;

$$F(\vec{S}) = \int_v \rho(\vec{r}) \cdot \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

ise, bunun Fourier dönüşümü olan elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu;

$$\rho(\vec{r}) = \int_v F(\vec{S}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) d\vec{S}^*$$

burada $\vec{S}$, Fourier dönüşüm uzayında ters örgü vektörü ve $\vec{r}$ kristal örgü uzayında bir konum vektördür.

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad ; \quad \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

Toplam elektron yoğunluğunu tekrar yazarsak;

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3.16)$$

F_{hkl} normal yapı faktörü ise $\rho(\vec{r})$, $X = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ koordinat matrisi birim hücredeki bir

noktanın kesirsel koordinatlarını tanımlamak üzere, birim hücredeki elektronları tanımlayan elektron yoğunluğudur [5]. Eş. 3.16' daki toplamda, $H = [h, k, l]$ ve $-H = [-h, -k, -l]$ katkılarının ayrı ayrı toplamını; $F_H \cdot \exp(-2\pi i H \cdot X) + F_{-H} \cdot \exp(2\pi i H \cdot X)$ şeklinde yazarsak ($F_H = A_H + i B_H$);

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} [A_H \cdot \cos 2\pi H \cdot X + B_H \cdot \sin 2\pi H \cdot X] \\ &= \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} [A_{hkl} \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \cdot \sin 2\pi(hx + ky + lz)] \end{aligned}$$

elde edilir. Kırınım sonucu elde edilen yansıma şiddetlerinden, Eş. 3.1' deki şiddet ifadesine göre, yalnızca yapı faktörlerinin karesi elde edilir. Bu geçişte atomik konumları içeren faz bilgisi kaybolur. Buna *kristalografide faz problemi* denir [5]. Kayıp olan faz ifadesini bulmak için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En çok kullanılanları ise direkt yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemidir. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir.

3.3. Yapı Faktörlerinin Olasılık Dağılımları

Gözlenen yapı faktörlerinin analizi, sistematik sönümlere neden olmayan simetri elemanlarının bulunup bulunmadığını göstermekte çok yararlıdır.

Yapı faktörü genliklerinin olasılık dağılımları, atomik pozisyonların birim hücre içindeki sabit dağılımlarla gelişigüzel değişkenler olduğu kabulü ile çıkarılır. Kristalin inversiyon veya simetri merkezine sahip olup olmamasına göre olasılık dağılımları sırasıyla *simetri merkezli* ve *simetri merkezine sahip olmayan dağılımlar* olarak adlandırılır. Bu iki durum için;

$$P_1(|F|) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi \Sigma}} \exp\left(-|F|^2 / 2\Sigma\right) \quad \text{simetri merkezli} \quad (3.17)$$

$$P_1(|F|) = \frac{2|F|}{\Sigma} \exp\left(-|F|^2 / \Sigma\right) \quad \text{simetri merkezli değil}$$

burada $\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \frac{1}{\varepsilon} \langle |F|^2 \rangle$ ve ε ağırlıklı ters örgünün simetrisine bağlı bir çarpandır ve uzay sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelir. Tüm nokta grupları için bu değerler Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolarla belirlenebilir [12]. Atomik saçılma faktörünün bir fonksiyonu olan Σ tüm ters uzayda sabit bir değer değildir ve $\sin\theta/\lambda'$ 'nin artan değeri ile azalacaktır. Eş. 3.17' deki dağılımlarının pratikte kullanımı zordur. Bu problemi aşmak için, *birim yapı faktörü*,

$$|U_h| = \frac{|F_h|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.18)$$

ve *normalize yapı faktörü* [12],

$$|E_h| = \frac{|F_h|}{\sqrt{\langle |F|^2 \rangle}} = \frac{|F_h|}{\sqrt{\epsilon \Sigma}} \quad (3.19)$$

$$E_h = F_h / \left[\epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2 \right]^{1/2}$$

olarak tanımlanır ($\langle |F|^2 \rangle$ ifadesi daha önce tanımladığımız r.m.s. değeridir) .

$\langle |F|^2 \rangle = \epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2$ tanımını kullanarak Eş. 3.18' de her iki tarafın karesinin ortalamasını alırsak;

$$\langle |U_h|^2 \rangle = \epsilon \sum_{j=1}^N \left[\frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \right]^2 = \epsilon \Sigma_U$$

Tüm atomların aynı olduğu durumda $\Sigma_U = 1 / N$ olur. Aynı işlemi normalize yapı faktörü için yaparsak; $\langle |E_h|^2 \rangle = 1$ olur.

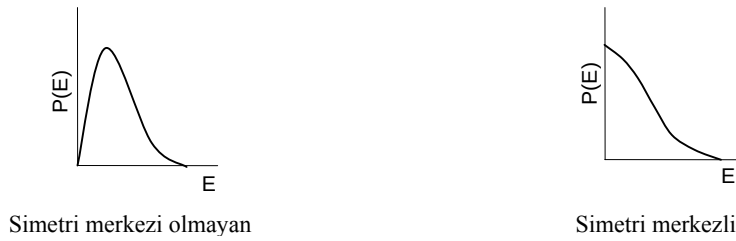
U ve E saçılma açısı θ 'dan bağımsızdır. Simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan dağılımları normalize yapı faktörleri cinsinden ifade edebiliriz.

$$P_1(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp(-|E|^2 / 2) \quad (3.20)$$

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2)$$

Bu dağılımların grafikleri Şekil 3.5' de gösterilmiştir. Bu iki eğri birbirinden oldukça

farklıdır. Simetri merkezine sahip dağılımda maksimum şiddetli yansımaların yüzdesi, simetri merkezine sahip olmayan dağılımdan daha yüksektir (5). Şekil 3.5' in teorik dağılımları ile gözlenen şiddetlerin dağılımlarının karşılaştırılması, kristalin simetri merkezi olup olmadığını tahmin etmemizi sağlar. Dağılımlardan E için bazı teorik değerler elde edilir (Çizelge 3.1).



Şekil 3.5. Simetri merkezi olan ve olmayan yapıların normalize yapı faktörlerinin dağılımı

Yapının simetri merkezine sahip olup olmadığına karar vermek için deneysel değerler bunlarla karşılaştırılır. Gözlenen yapı faktörü mutlak skaladadır, ancak genellikle $|F_h|_{\text{obs}}^2$ değerleri I_{hkl} şiddetlerinden (Eş.3.1) elde edildiği için bağıl (relative) skaladadır. Atomların tümünün eşit ve termal hareketinin izotropik olduğu kabul edilirse;

$$|F_h|_{\text{obs}}^2 = K' \cdot |F_h|^2 \exp(-2Bs^2) \quad (3.21)$$

olur. Burada K' skala faktörü (daha sonra tanımlanacak K'nin tersi bir faktör) ve $|F_h|$ dengedeki atomlar için mutlak skaladaki yapı genliği, B toplam izotropik sıcaklık faktörü ve $s = \sin\theta/\lambda$ ' dir.

Şiddetlerin istatistiksel analizinin sonuçlarını kullanarak Wilson, K' ve B değerlerini türetmek için bir yöntem önerdi [13].

Gözlenen şiddetlerin bir seti, s ile f_s ' lerin artışının ihmal edildiği, s' nin belirli bir aralığına düşsün.

Çizelge 3.1. Simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan dağılımlardan elde edilen $|E|$ 'nin bazı fonksiyonlarının teorik değerleri

	Simetri merkezli	Simetri merkezi olmayan
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$\langle E \rangle$	0,798	0,886

Eş. 3.21' de her iki tarafın ortalama değeri alınırsa;

$$\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle_s = K' \langle |F_h|^2 \rangle_s \cdot \exp(-2B \langle s^2 \rangle) = K' \cdot \Sigma_s \cdot \exp(-2B \langle s^2 \rangle)$$

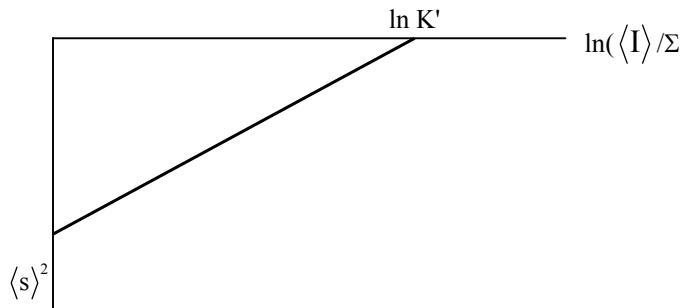
ve bu eşitlik düzenlenerek;

$$\ln \left(\frac{\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle}{\Sigma_s} \right) = \ln K' - 2B \langle s^2 \rangle \quad (3.22)$$

burada $\langle s^2 \rangle$, dikkate alınan aralıkta $\sin^2 \theta / \lambda^2$ 'nin ortalama değeri ve $\Sigma_s = \sum_{j=1}^N f_j^2$ ise

$s = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$ için dengedeki atomların atomik saçma faktörlerinin toplamıdır.

$\ln \left(\langle |F_{\text{obs}}|^2 \rangle / \Sigma_s \right)$ ile $\langle s^2 \rangle$ doğru orantılıdır ve grafiği çizilirse (Şekil 3.6), doğrunun düşey eksenini kestiği yer $\ln K'$ ve eğimi de $2B$ değerini verir [9].



Şekil 3.6. Wilson yöntemine göre çizilen grafik

3.4. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Arıtım işlemine geçmeden önce kristal yapıdaki atomların konumlarını kullanılan yöntemle göre belirlenmeye çalışılır. Konumları ilk aşamada doğru belirleyip belirlemediğimizi bir kritere göre değerlendirmemiz gerekir [5]. Yapı için M tane konum vektöründen yapı faktörleri,

$$F_h^C = \sum_{m=1}^M f_m \cdot \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_m)$$

şeklinde hesaplanır. Bu şekilde hesaplanan yapı faktörleri, $|F_h^C|$ 'ler, direkt olarak şiddetlerden elde edilmiş gözlenen yapı faktörleri, $|F_h^O|$ 'ler, ile karşılaştırılır. İkisi arasındaki iyi uygunluk modelin doğruluğunu gösterir. Bu uyum “*güvenilirlik faktörü*” veya uygunluk indisi denilen bir oran olan;

$$R = \frac{\sum_h \left| |F_h^C| - K |F_h^O| \right|}{\sum_h |F_h^O|} = \frac{\sum_h \Delta F_h}{\sum_h |F_h^O|} \quad (3.23)$$

ile verilir. Burada K, $|F_h^C|$ 'yi $|F_h^O|$ ile aynı skala üzerine taşıyan *skala faktörü*dür. K

$$= \frac{\sum_h |F_h^O|}{\sum_h |F_h^C|} \text{ olarak verilir.}$$

Özdeş atom durumunda, toplam olarak gelişigüzel atom pozisyonları için R değerinin istatistiksel olarak simetri merkezli yapılarda 0,83 ve simetri merkezi olmayan yapılarda 0,59 değerinde olduğunu Wilson göstermiştir [14].

Bu maksimum değerlerden daha düşük R değerine sahip yapısal modeller arıtım sürecine başlamak için iyi modeller olarak düşünülebilir. Genellikle yapı, simetri merkezli ise $R \leq 0,5$; simetri merkezli değilse $R \leq 0,4$ olan bir model iyi bir başlangıç noktası olacaktır.

Arıtım işlemine geçtikten sonra yapıların doğruluğunu test etmek için “*ağırlıklı güvenilirlik faktörü*” kullanılır [15]:

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_h [w (|F_h^O|^2 - |F_h^C|^2)^2]}{\sum_h [w (|F_h^O|^2)^2]}} \quad (3.24)$$

Burada w *ağırlık faktörü*’dür ve değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. Bu çalışmada ağırlık faktörü;

$$w = \frac{q}{[\sigma^2 (F_h^O)^2 + (ap)^2 + bp + e \sin \theta]}$$

şeklindedir. Bu bağıntıda,

$$p = \frac{(F_h^O)^2 + 2(F_h^C)^2}{3}$$

şeklinde bir sabittir. a , b , q ve e yapının durumuna bağlı değer alan katsayılardır. σ , gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapmadır [9].

$$\sigma(\Delta F_{hkl}) = F_O - F_C$$

Yine arıtım aşamasında yapıların doğruluk derecesini belirlemede bir diğer kriter de “*yerleştirme faktörü (Goodness of Fit)*”dür. Bu faktör,

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_h [w (|F_h^O|^2 - |F_h^C|^2)]}{(n - p)}} \quad (3.25)$$

ile ifade edilir. Burada n , arıtımda kullanılan yansıma sayısı; p ise arıtılan toplam

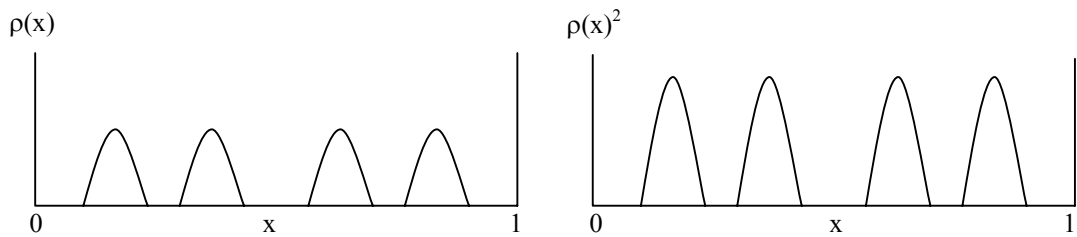
parametre sayısıdır. Kristali oluşturan atomlar doğru seçilmişse ve konumları doğru ise GooF değeri 1' e yaklaşır.

3.5. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, matematiksel bağıntılar yolu ile gözlenen şiddet verilerinden *doğrudan* yapı faktörlerinin ϕ_{hkl} fazını bulmaya çalışan yöntemlerdir. Direkt yöntemlerle çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki önemli özelliği göz önüne alınır [5]:

- a) Elektron yoğunluğu her yerde pozitifdir ($\rho \geq 0$),
- b) Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomik konumlarda küresel ve simetrik pikler şeklinde oluşurken, diğer yerlerde yaklaşık sıfırdır.

İlk olarak matematiksel bağıntılar 1948' de Harker ve Kasper tarafından, simetri merkezli kristaller için ölçülen yapı faktörleri arasında basit eşitsizlikler oluşturuldu. Daha sonra Karle, Hauptman ve diğerleri tarafından geliştirildi. 1953' de Karle ve Hauptman direkt yöntemlerin esaslarını oluşturdular. Ayrıca Sayre, atomların bütünüyle özdeş ve birbirleriyle etkileşmediği durumda elektron yoğunluğunun karesinin değişmez kaldığı esasına dayanarak yapı faktörleri arasında geçerli olan “*Sayre eşitliği*” ni oluşturdu. Bu eşitlik yansımaların yeterince şiddetli olması şartıyla elde edilir. Yaklaşık eşit atomlardan oluşan bir yapı için, $\rho(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r})^2$ oldukça benzerdir ve aynı pozisyonlarda maksimum gösterirler [2]. Tek boyut için Şekil 3.7 bu fonksiyonların değişimini göstermektedir.



Şekil 3.7. Tek boyutta özdeş ve etkileşmeyen atomlar için $\rho(x)$ ve $\rho(x)^2$ dağılımı

Elektron yoğunluğu ve yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümü olduğundan, tüm özdeş atomlar için, $\rho(\vec{r})$ ' nin Fourier dönüşümü F_h ,

$$F_h = f_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j)$$

olarak tanımlanır. Buradaki f_h değeri her bir atomun saçılma faktörüdür ve ters örgü uzayında $\vec{h}$ ' a karşılık gelen noktadaki bir atomun konumunun Fourier dönüşümüdür. Benzer şekilde $\rho(\vec{r})^2$ ' nin Fourier dönüşümü olan G_h ,

$$G_h = g_h \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j)$$

şeklinde yazılırsa, g_h karesi alınmış pikin Fourier dönüşümüdür. $\rho(\mathbf{r})$ fonksiyonunun Fourier katsayıları $\frac{1}{V} F_h$ iken; $\rho(\mathbf{r})^2$ ' nin Fourier katsayıları $\frac{1}{V} G_h$ olacaktır.

$$\rho(x) = \frac{1}{V} \sum_h F_h \cdot e^{-2\pi i h x} \quad \text{ve} \quad \rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_h G_h \cdot e^{-2\pi i h x} \quad (3.26)$$

Buradan şu şekilde bir bağıntı yazılabilir:

$$F_h = \frac{f_h}{g_h} G_h = \theta_h G_h \quad (3.27)$$

Elektron yoğunluğunun karesi şu şekilde yazılırsa;

$$\begin{aligned} \rho(x)^2 &= \rho(x) \cdot \rho(x) \\ &= \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \left(\frac{1}{V} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) = \frac{1}{V} \sum_{h_1} \left[\frac{1}{V} \sum_{h_2} F_{h_1} F_{h_2} \right] \cdot e^{-2\pi i (h_1 + h_2) x} \end{aligned}$$

$h_1+h_2 = h$ ve $h_1 = h'$ olsun. Bu durumda,

$$\rho(x)^2 = \frac{1}{V} \sum_{h'} \left[\frac{1}{V} \sum_{h-h'} F_h F_{h-h'} \right] \cdot e^{-2\pi i h x} \quad (3.28)$$

olur. Eş. 3.26, 3.27, 3.28 karşılaştırılırsa,

$$G_h = \frac{1}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} = \frac{1}{\theta_h} F_h$$

buradan da,

$$F_h = \frac{\theta_h}{V} \sum_{h'} F_h F_{h-h'} \quad (3.29)$$

eşitliği “*Sayre Eşitliği*” dir ve simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan yapılar için uygulanabilir. F_h ’ ın işareti $S(h)$ ile $F_{h-h'}$ ’ nün işareti de $S(h-h')$ ile gösterilirse,

$$S(h).S(h').S(h-h') \cong +1 \quad \text{veya} \quad S(h) \cong S(h').S(h-h') \quad (3.30)$$

sonucu bulunur. Bunlar Sayre’ nin olası işaret bağıntılarıdır [23]. Bu bağıntılar kullanılarak bilinmeyen ($hk\ell$) yansımaları için yapı faktörlerinin işareti ve fazı belirlenir. Böylece bilinmeyen fazlar belirlenerek sonuçlar listelenip Σ_2 listeleri oluşturulur. Bunların güvenilirliği olasılık yöntemleri ile açıklanır. Fazlar ve büyüklükleri arasındaki bağıntıları elde etmek için olasılık tekniklerinin kullanımı direkt yöntemlerin kullanımı için en önemli yaklaşımları sağlar.

Direkt yöntemlerde öncelikle güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o denli kolay ulaşılır. Birkaç uygun yansıma seçilerek bunların fazları ve orijin sabit tutulur ve sonuçta elde edilen faz bağıntıları

kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Başlangıçta kullanılan yansımaların sayısı artırılarak çok daha fazla faz seti elde edilebilir.

Bu açıklama direkt yöntemlerin çok kısa bir özetidir. Yöntem, Schenk' in tanımladığı gibi, aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijini belirleyen yansımalar çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir [17]. Yapı faktörlerinin işaretlerinin belirlenip bilinmeyen fazların elde edilmesi için bir başka yöntem [2], 1948' de Harker ve Kasper tarafından,

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right)$$

şeklindeki *Cauchy eşitsizliği* birim yapı faktörüne uygulanarak verilmiştir. Birim yapı faktörü şu şekilde tanımlanmıştır:

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}}$$

bu ifadedeki $n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$, *birim saçılma faktörü* olarak tanımlanır. Buradan birim

yapı faktörü için,

$$U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)]$$

elde edilir. Cauchy eşitsizliğindeki $a_j = \sqrt{n_j}$ ve $b_j = \sqrt{n_j} \cdot \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})$ olarak alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N n_j [\exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})]^2 \right)$$

$$|\exp 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}|^2 = |\cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} + i \sin 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}|^2 = 1 \quad \text{ve} \quad \sum_{j=1}^N n_j = \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} = 1 \quad \text{olduğunda}$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq 1$$

bulunur [18]. Bu eşitsizlik tek başına kristalografik olarak bizi bir sonuca ulaştırmaz.

Simetri merkezine sahip yapılar için; $U_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}$ ve $a_j = \sqrt{n_j}$,

$b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}$ alınırsa,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N n_j \cos^2(2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}) \right)$$

$\sum_{j=1}^N n_j = 1$ ve $\cos^2 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} = [1 + \cos 2\pi(2\vec{r} \cdot \vec{S})]/2$ ifadeleri yerleştirilirse,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h2k2l})$$

$$U_{2h2k2l} \geq 2U_{hkl}^2 - 1 \quad (3.31)$$

elde edilir. Bu son ifadeye göre; eğer U_{hkl} yeterince büyük ise U_{2h2k2l} 'nin işareti pozitif ve fazı sıfırdır. Buradan yapı faktörleri ile ilgili şöyle bir genelleme yapılabilir: “Eğer F_{hkl} yeterince kuvvetli bir yansıma ise F_{hkl} 'nin işareti ne olursa olsun F_{2h2k2l} yansımasının işareti daima pozitifdir ve bu yansıma ile ilgili faz değeri ϕ_{2h2k2l} sıfırdır”. Böylece tüm çift indisli yansımaların fazı belirlenerek Σ_l listeleri oluşturulur.

3.6. Olasılık Yöntemleri

Sayre' nin işaret bağıntılarının doğru olma olasılığı, özdeş atomlar dikkate alınarak Woolfson tarafından birim yapı faktörleri cinsinden;

$$P_+(h, h') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh(N |U_h U_{h'} U_{h-h'}|) \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada $P_+(h, h')$, $S(h).S(h').S(h-h')$ işaretinin pozitif olma olasılığıdır [19]. N ise birim hücrede birbiri ile etkileşmeyen özdeş atomların sayısıdır. Özdeş olmayan atomlar için olasılık değerleri Cochran ve Woolfson tarafından;

$$P_+(U_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2^{3/2}} \right) U_h U_{h'} U_{h-h'} \right] \quad (3.33)$$

ile verilir [20, 21]. Burada $P_+(U_h)$, U_h birim yapı faktörünün işaretinin pozitif olma

olasılığıdır. ε değeri ise; atomlar özdeş ise $\varepsilon_m = N^{1-m}$; atomlar farklıysa, $\varepsilon_m = \sum_{j=1}^N n_j^m$

olarak tanımlanır.

3.7. Yapı Değişmezleri ve Yapı Yarı Değişmezleri

Anlaşıldığı gibi, direkt yöntemlerin amacı, gözlenen şiddetlerden fazları doğrudan elde etmektir. Genelde fazlar seçilen referans sistemine bağlıyken, şiddetler referans sisteminden bağımsızdır. Gözlenen şiddetlerden tek faz bilgileri veya orijin seçiminden bağımsız olan fazların lineer kombinasyonları elde edilir. Referans sisteminin diğer özellikleri uzay grubunun seçimi ile tanımlanır. Şiddetlerden elde edilen tek fazların ve bunların lineer kombinasyonlarının değeri sadece yapıya bağlı olduğundan bunlar *yapı değişmezleri* olarak adlandırılır [22]. En genel yapı değişmezi, $\vec{h}_1 + \vec{h}_2 + \dots + \vec{h}_m = 0$ iken, şu şekilde bir çarpımla verilir:

$$F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} = \left| F_{h_1} F_{h_2} \dots F_{h_m} \right| \exp[i(\phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \dots + \phi_{h_m})] \quad (3.34)$$

En basit yapı değişmezleri [5];

1. $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$, birim hücredeki elektronların sayısını verir ve fazı daima sıfırdır.
2. $F_h \cdot F_{-h} = |F_h|^2$, herhangi bir faz bilgisi içermez.
3. $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ fazına sahip $F_{-h} F_k F_{h-k}$, *triplet* değişmez olarak adlandırılır.
4. $\phi_{-h} + \phi_k + \phi_t + \phi_{h-k-t}$ fazına sahip $F_{-h} F_k F_t F_{h-k-t}$, *quartet* değişmez olarak adlandırılır.
5. Basit bir genişletme ile *quintet*, *sextet*,... değişmezleri tanımlamak mümkündür.

Yapı yarı değişmezleri, orijin pozisyonunun aynı nokta simetrisine sahip olan hücredeki noktalar için sınırlandırılması şartıyla (olası orijinler olarak adlandırılır), orijin değişimiyle ilgili değişmezler olan tek fazlar veya fazların lineer kombinasyonlarıdır [22]. Yapı yarı değişmezlerinin temel özelliği, simetrik eşdeğer fazların bir ya da daha çok çifti toplanarak yapı değişmeğine dönüşebilmesidir.

Örnek olması açısından incelediğimiz yapılardan bir tanesi için, yapı çözümünde kullanılan 20 adet yapı yarı değişmezi ve bunlara uygulanan faz permütasyonları sonucu elde edilen 44 adet faz seti Çizelge 3.2' de verilmiştir.

3.8. Orijini Belirlemek

Kristal yapıyı tam olarak tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre atom konumlarını tanımlamak gerekir. Yapı değişmezleri ve yarı yapı değişmezlerinden fazları elde etmek için orijinin yerleştirilmesi gerekir. Verilen bir uzay grubu için orijin olacak konumlar sınırlandırılmış olup, olası orijinler olarak adlandırılır [3]. Bu konumlar aynı nokta simetrisine sahiptir. Uygun olan noktalardan birisi orijin olarak seçilir ve eğer bu konum simetri merkezinde bulunursa, yapı faktörlerinin tamamının

fazları 0° veya 180° olacaktır. Her fazı bu iki değerden birine sınırlayarak orijinin simetri merkezinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin bir simetri merkezinden diğerine taşındığında yapı faktörlerinin fazları bu değişimden etkilenecektir. Bu durumda olası orijinlerden her birine orijin taşınarak yapı faktörlerin orijin değişiminden nasıl etkilendiği incelenir. Yapı değişmezleri orijin değişiminden etkilenecekken; yapı yarı değişmezleri orijin değişiminden etkilenir. Simetri merkezine sahip olmayan yapılar için enantiyamorfun da belirlenmesi gerekir.

Orijin ve enantiyamorf, aynı fazları farklı yollardan etkilerler. Bir enantiyamorfdan diğerine geçilirken, tüm fazların ve bunun sonucu olarak fazların tüm lineer kombinasyonlarının işareti değişecektir. Bu nedenle enantiyamorfu belirlemenin en genel yolu $0-\pi$ aralığındaki uygun yapı değişmezlerini veya yapı yarı değişmezlerini sınırlandırmaktır [5].

3.9. Figure of Merit (FOM)' ler

Yapı çözümü için elde edilen çok fazla sayıdaki faz setlerinin herbiri için oluşan yapıyı görmek için tüm uygun elektron yoğunluğu haritalarını hesaplamak, yorumlamak ve bunların içinden doğru yapıyı belirlemek çok zordur. Bunun yerine FOM denilen bazı yaklaşık fonksiyonları hesaplayarak bunların aldıkları değerlere göre doğru yapıyı belirlemek daha kolaydır. En olası ϕ_h fazını belirlemede en uygun çözüm, $\sum_h \alpha_h$ değerinin maksimum olduğu duruma karşılık gelir [24].

Burada,

$$\alpha_h = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h| \cdot \left| \sum_{h'} E_{h'} E_{h-h'} \right| \quad (3.35)$$

olup, burada $\sigma_n = \sum_{j=1}^N n_j^n$ ile tanımlıdır. $\sum_h \alpha_h$ ' ın maksimum olduğu durum için

çeşitli FOM' ler elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristali için yapı yarı değişmezleri ve bunlardan elde edilen faz setleri (bir kısmı verilmiştir)

ONE-PHASE SEMINVARIANTS							
h	k	l	E	P+	Phi		
	0	2	10	3,124	0,88		
	-6	0	2	2,582	0,52		
	6	2	8	2,675	0,70		
	2	6	4	2,501	0,61		
	4	4	6	2,467	0,44		
	-2	4	6	2,636	0,48		
	-6	0	4	2,251	0,26		
	4	4	2	1,963	0,45		
	-4	2	4	2,091	0,45		
	6	2	6	2,076	0,46		
	-6	4	6	2,299	0,55		
	-4	0	12	1,868	0,70		
	2	0	16	1,714	0,46		
	-2	0	4	1,626	0,49		
	0	2	12	1,562	0,68		
	2	6	0	1,464	0,46		
	4	4	4	1,641	0,48		
	8	0	0	1,695	0,48		
	2	2	6	1,637	0,51		
	4	0	4	1,421	0,47		
	0	0	6	1,349	0,46		
	4	4	8	1,496	0,47		
	4	0	14	1,644	0,40		
	-4	4	2	1,476	0,47		
	2	4	4	1,486	0,47		
	-4	4	10	1,602	0,47		
	0	2	8	1,250	0,75		
	-4	4	6	1,500	0,47		
	6	4	0	1,453	0,57		
	2	0	10	1,252	0,52		
	-2	0	16	1,351	0,52		
	-2	0	2	1,387	0,42		
	6	2	2	1,381	0,49		
	Try	Ralpha	Nqual	Sigma-1	M(abs)	CFOM	Seminvariants
	1740051.	0,090	-0,007	0,133	1,077	0,980	+---+ --+-+ +-+-+ -+-+ -+++- ---+- ---
	311647.	0,156	0,072	0,292	0,849	1,200	+++++ ++++++ --+-+ -+++++ ---+- -+-+ -+-
	1558235.	0,218	0,589	0,448	0,778	2,586	+++++ ++++++ ++++++ -+++++ +-+-+ +-+-+ +++++
	1499719.	0,090	-0,007	0,133	1,077	0,980	+---+ --+-+ +-+-+ -+-+ -+++- ---+- ---
	1207139.	0,142	0,471	0,554	0,898	2,160	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+
	1202003.	0,086	-0,722	0,112	0,990	0,138*	+---+ --+-+ ---+ +---+ ---+ +---+ +---+ +---+
	818347.	0,195	-0,072	0,374	0,813	0,966	+++++ -+-+ -+-+ +---+ -+++++ +---+ +---+ +---
	366675.	0,118	0,121	0,300	0,940	1,265	+---+ --+-+ ++++++ ++++++ ---+ -+-+ +---+ +---+
	1833375.	0,141	0,196	0,324	0,893	1,454	+++++ ++++++ ++++++ +-+-+ +---+ +-+-+ +---+
	778267.	0,106	-0,397	0,316	0,961	0,412	+++++ --+-+ +---+ ---+ +---+ +---+ --+-
	1076235.	0,111	-0,345	-0,046	1,021	0,477	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	1186871.	0,119	0,099	-0,089	0,923	1,218	+++++ -+-+ +---+ +---+ +---+ -+-+ +---+ -+-
	236603.	0,108	-0,416	-0,046	1,024	0,393	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	709639.	0,090	-0,007	0,133	1,077	0,980	+---+ --+-+ +-+-+ -+-+ -+++- ---+- ---
	1763107.	0,105	-0,378	0,316	0,964	0,432	+++++ --+-+ +---+ ---+ +---+ +---+ --+-
	1386939.	0,111	-0,345	-0,046	1,021	0,477	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	1578763.	0,111	-0,345	-0,046	1,021	0,477	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	2030343.	0,089	-0,729	0,112	0,993	0,138	+---+ --+-+ ---+ +---+ ---+ +---+ +---+ +---+
	825499.	0,106	-0,397	0,316	0,961	0,412	+++++ --+-+ +---+ ---+ +---+ +---+ --+-
	1482999.	0,182	0,182	0,111	0,830	1,462	+++++ -+-+ +---+ ---+ +---+ +---+ -+-+ +---+
	1404415.	0,111	-0,345	-0,046	1,021	0,477	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	280883.	0,110	-0,245	-0,046	1,018	0,607	+---+ +---+ -+-+ +---+ +---+ +---+ +---+ -+-
	1554891.	0,180	-0,014	0,121	0,833	1,057	+++++ -+-+ +---+ ---+ +---+ +---+ -+-+ +---+
	1430543.	0,042	-0,495	0,354	1,126	0,249	+---+ +---+ -+++++ +---+ +---+ -+-+ +---+
	1065435.	0,141	-0,483	-0,035	0,874	0,359	+++++ +---+ +---+ +---+ +---+ +---+ +---+ +---+

Çalıştığımız yapı çözümünde FILTER, $R\alpha$, NQUAL, M(ABS) ve birleştirilmiş CFOM şeklinde belirtilen kriterler alınmıştır.

Bunlar şu şekilde verilir [5]:

$R\alpha$, tripletlerin beklenen istatistiksel davranışından kaç tane triplet çıkacağını bir ölçüsüdür ve şu şekilde tanımlanır:

$$R\alpha = \frac{\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle|}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.36)$$

Doğru faz seti için bu değer minimum olmalıdır.

MABS kriteri, hesaplanan fazlarda kullanılan triplet bağıntıların uyum aralığının bir ölçüsüdür.

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (3.37)$$

Doğru yapı için $MABS \cong 1$ olmalıdır. Pratikte doğru faz setleri için $\sum_h \alpha_h$, $\sum_h \langle \alpha_h \rangle$ 'dan büyüktür ve MABS uygun faz seti için 0,9 - 1,3 aralığında bir değer gösterir.

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5)]}{\sum [| \sum (E_1 E_2) | | \sum (E_3 E_4 E_5) |]}$$

Doğru çözüm için NQUAL değeri -1' e yaklaşmalıdır. Gelişigüzel fazlar için, bu değer sıfıra eşittir. Programla yapı çözülürken belli sayıda yansıma ile oluşan alt yansıma kümesinin permütasyonları bulunarak bunların belli bir yüzdesi en iyi

çözüm olarak belirlenir. Bu çözümü belirlemek için $R\alpha$ ve NQUEST' i içeren bir FILTER kullanılır. NQUEST şöyle verilir:

$$NQUEST = \frac{\sum_h |E_h E_k E_l E_m| \cos(\phi_h + \phi_k + \phi_l + \phi_m)}{\sum_h |E_h E_k E_l E_m|}$$

Doğru çözüm NQUEST' in -1 olduğu duruma karşılık gelir. Programda kullanılan filtre ise,

$$FILTER = R\alpha + [0 \text{ veya } (0.25 + NQUEST)]^2 \quad (3.38)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu bağıntıda, köşeli parantez içindeki terimlerden 0 ile (0.25 + NQUEST) terimlerinden hangisi büyükse o alınır.

Farklı şekillerde tanımlanmış bu FOM' lerin ayrı ayrı etkinliği tek başına yeterli olmadığı için FOM' ler ağırlıklı bağıntılarla birleştirilerek, Combined Figure of Merit' ler (CFOM) oluşturulur. CFOM' ler de farklı şekilde pek çok tanımlamaya sahiptir. Doğru çözüm daima CFOM ile elde edilir. Programda kullanılan CFOM bağıntısı,

$$CFOM = R\alpha + [0 \text{ VEYA } (NQUAL - WN)^2] \quad (3.39)$$

ile verilir. WN değeri program kapsamındaki CFOM bağıntısında kullanılan bir değerdir. Parantez içindeki ifadelerden 0 veya (NQUAL - WN) değerlerinden hangisi büyükse o kullanılır.

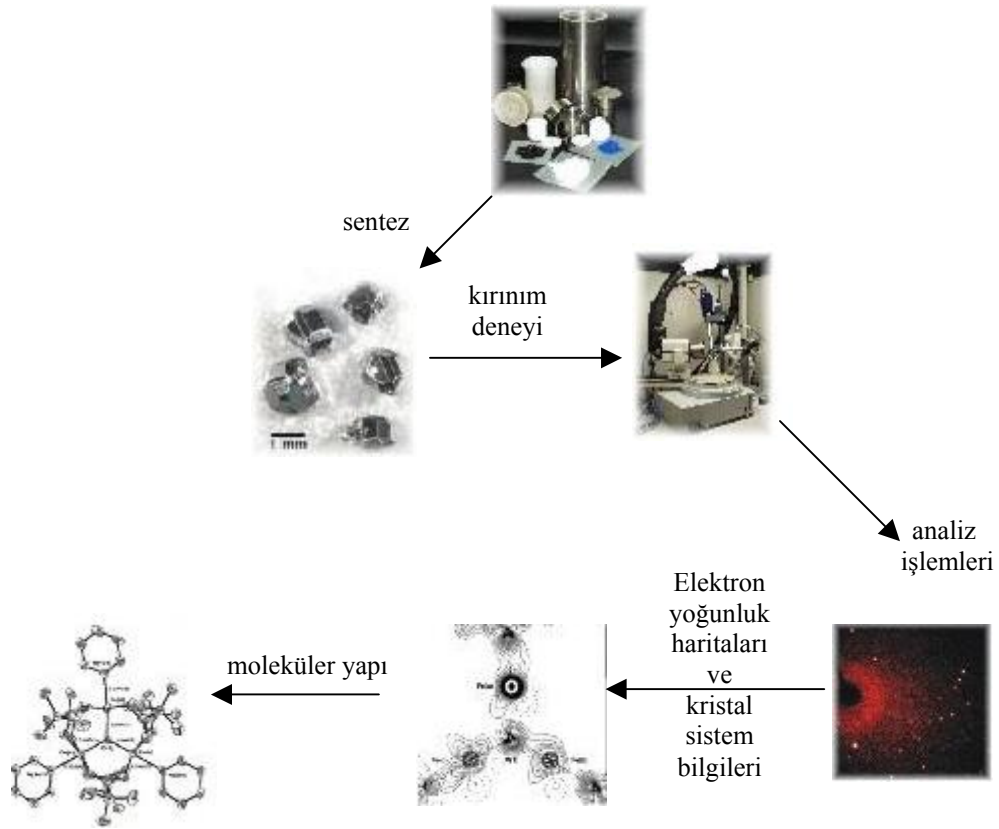
Yapı çözümünde sonuçların daha iyi izlenebilmesi için CFOM değerleri belli bölgelere ayrılarak, bu bölgelere düşen faz setlerinin frekansları program tarafından, Çizelge 3.3' de verildiği gibi, belirlenir.

Çizelge 3.3. C₁₄H₁₀N₂O kristali için CFOM değerlerinin dağılımı

CFOM Range	Frequency
0,000 - 0,020	0
0,020 - 0,040	0
0,040 - 0,060	0
0,060 - 0,080	0
0,080 - 0,100	0
0,100 - 0,120	0
0,120 - 0,140	13
0,140 - 0,160	0
0,160 - 0,180	0
0,180 - 0,200	0
0,200 - 0,220	0
0,220 - 0,240	0
0,240 - 0,260	34
0,260 - 0,280	2
0,280 - 0,300	4
0,300 - 0,320	0
0,320 - 0,340	1
0,340 - 0,360	12
0,360 - 0,380	3
0,380 - 0,400	13
0,400 - 0,420	7
0,420 - 0,440	4
0,440 - 0,460	0
0,460 - 0,480	15
0,480 - 0,500	0
0,500 - 0,520	0
0,520 - 0,540	0
0,540 - 0,560	0
0,560 - 0,580	0
0,580 - 0,600	0
0,600 - 9,999	92
200. Phase sets refined - best is code 1202003. with CFOM = 0,1379	

4. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristal yapının belirlenme sürecini şematik olarak Şekil 4.1’ deki gibi gösterebiliriz.



Şekil 4.1. Kristal yapı analizinin grafiksel gösterimi

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan “arıtıma” geçilir.

Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılır. En yaygın kullanılanları ise fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemidir.

4.1. Fark Fourier Yöntemi

Kristal yapıda bulunan hafif atomların koordinatları fark Fourier sentezi kullanılarak, elektron yoğunluğu haritalarından hesaplanır. Yapı çözümünün ilk aşamalarında moleküler yapıdaki atomların konumları yaklaşık olarak belirlenerek bir deneme yapı oluşturulur. Arıtımın ilk aşamalarında da, konumları yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları fark Fourier sentezi ile belirlenebilir. Bu deneme yapı ile gerçek yapının uyumu yapılan çalışmaların doğruluğunu gösterir.

Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, gerçek yapı ile deneme yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir.

Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.1)$$

iken, gözlenen elektron yoğunluğu da,

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.2)$$

ile verilir.

Burada V birim hücrenin hacmidir. Gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark,

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^c - F_{hkl}^o] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.3)$$

şeklinde verilir ve bu şekilde yapılan işleme fark Fourier sentezi denir. Bu sentez bir hata sentezidir. F_{hkl}^c ve F_{hkl}^o , hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü değerleri, Fourier katsayıları kabul edilerek iki ayrı Fourier serisi hesaplanır. F_{hkl}^c ile F_{hkl}^o , atomların bulundukları yerde büyük değerlere sahiptir. Eğer deneme yapı olarak seçilen modeldeki atomların konumu ile gerçek yapıdaki atomların konumu çakışırsa, fark elektron yoğunluğu haritalarında atomların bulundukları yerlerde oluşan pikler kaybolur. Çünkü, fark elektron yoğunluğu fonksiyonunu Fourier katsayıları, $\Delta F = F_{hkl}^o - F_{hkl}^c$ şeklinde, gözlenen ve hesaplanan yapı genliklerinin farkıdır. ΔF haritasında bazı pikler görülürse, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların bulunduğu şüphe edilir. Bu pikler incelenerek, yapıda olması muhtemel atom konumları belirlenebilir.

4.2. En Küçük Kareler Yöntemi

Eğer aynı fiziksel büyüklüğün farklı birçok ölçümü yapılmışsa ve bu ölçümler yalnızca tesadüfi hatalar içeriyorsa, en küçük kareler yöntemi ile hataların kareleri toplamını minimum yapan değer bulunur. Elde edilen değer ölçülen niceliğin en olası değerini verir. En küçük kareler yöntemi ile arıtmada, örnek yapının F_{hkl}^c hesaplanan değerleri ile gerçek yapının F_{hkl}^o gözlenen değerleri arasındaki farkı belirten bir fonksiyon tanımlanır. Taylor serisi yardımıyla elde edilen,

$$D = \sum_{hkl} w (|F_{hkl}^o| - |K F_{hkl}^c|)^2 \quad (4.4)$$

bağıntı kullanılır. Bu eşitlikte toplam tüm gözlenen yansımalar üzerinden alınır. w , F_{hkl}^o için ağırlık fonksiyonu ve K ise skala faktörüdür. Eş. 4.4' ü minimum yapan parametre değerlerinin belirlenebilmesi için, bu eşitliğin değişken parametrelere göre türevlerinin alınıp, sıfıra eşitlenmesi gerekir. Bu işlem yapılırsa şu şekilde bağıntılar elde edilir.

$$\begin{aligned}
a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1n}X_n &= v_1 \\
a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2n}X_n &= v_2 \\
&\vdots \\
a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + \dots + a_{nn}X_n &= v_n
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Bu bağıntılardaki katsayılar şu şekilde verilir:

$$\begin{aligned}
a_{ij} &= \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |KF^c, r|}{\partial P_i} \frac{\partial |KF^c, r|}{\partial P_j} \\
X_j &= \Delta P_j \\
v_i &= \sum_{r=1}^m w_r (\Delta F_r) \frac{\partial |KF^c, r|}{\partial P_i}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Bu ifadelerdeki m ölçüm sayısı, n parametre sayısı ve P skala, sıcaklık ve konum parametrelerini tanımlar.

Eş. 4.4' deki denklemleri matris şeklinde gösterebiliriz.

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{vmatrix} \tag{4.7}$$

a_{ij} elemanlarından oluşmuş matris simetrik ($a_{ij} = a_{ji}$) ve kare matristir. Matris gösterimi ile,

$$A X = V \tag{4.8}$$

elde edilir. Bulunması istenilen X değerleri, dolayısıyla P değerleri olduğu için,

$$A^{-1} AX = A^{-1} V$$

(4.9)

$$X = A^{-1} V$$

işlemleriyle sonuç bulunur. A^{-1} matrisi, A matrisinin özelliklerine sahip olup, elemanları b_{ij} ile gösterilir.

Bilgisayar programında bu yöntem kullanıldığında, matris hesabı hem uzun zaman alır, hem de bilgisayar belleğinde fazla yer tutar. Bu sorunları azaltmak için, A^{-1} matrisinin diyagonal terimleri dışında kalan elemanları, diyagonal terimlere göre ihmal edilebildiğinden, *diyagonal en küçük kareler yaklaşımı* yapılır. Bunun yanı sıra bir başka yaklaşım, *blok diyagonal en küçük kareler matrisini* kullanmaktır. Bu durumda aynı atoma ait skala, sıcaklık ve konum parametrelerini kapsayan diyagonal bloklar hesaplamalarda dikkate alınırken; bunların dışında kalan elemanların değeri sıfır olarak alınır.

Sonucun güvenilirliğini arttırmak için, birden fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan R güvenilirlik faktörü değeri ve wR ağırlıklı güvenilirlik faktörü değerleri hesaplanır.

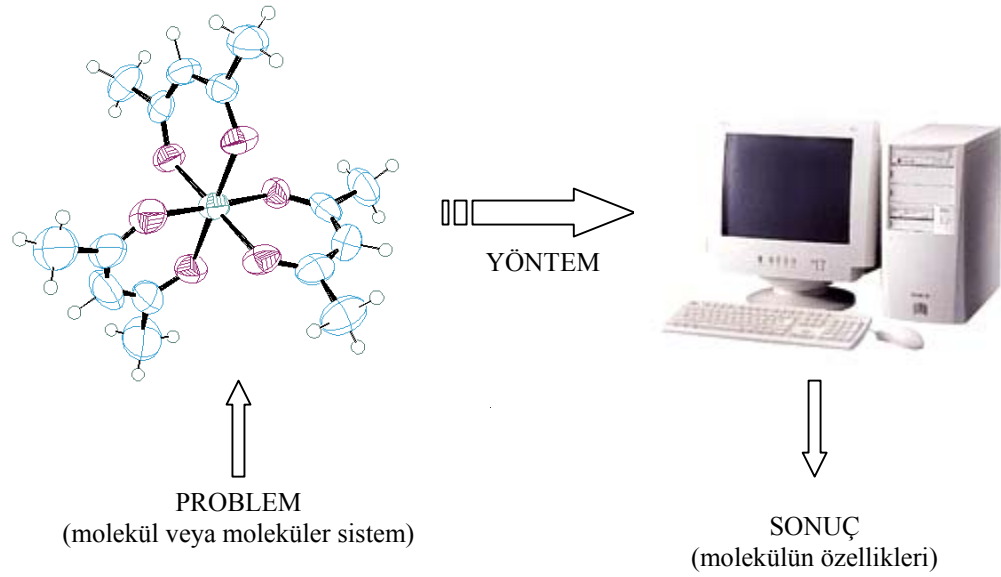
5. MOLEKÜLER MODELLEME

Bir molekülün veya moleküler sistemin incelenmesinde iki tane temel yöntem vardır.

- 1) Deneysel Yöntemler
- 2) Teorik Yöntemler
 - a) Analitik
 - b) Moleküler modelleme

Bir moleküler yapıyı incelemek için x-ışını kırınımı, IR spektroskopisi, NMR,... gibi deneysel yöntemler kullanılabilir. Bunun yanında teorik yöntemler de kullanılabilir. Analitik yöntem, bir problem için Schrödinger denkleminin matematiksel çözümünü elde etmeye çalışır. Moleküler modellemenin ise fizikte, kimyada, biyolojide, ilaç sanayisinde, malzeme biliminde...vb. geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareket ederek bilgisayar yardımıyla hesaplanmasıdır. Öncelikle incelenecek bir problemin yani molekülün olması gerekir. Amaç molekülün fiziksel özelliklerini hesaplamaktır. Molekülün fiziksel özelliklerini hesaplarken fizik yasalarına dayanan matematiksel olarak ifade edilmiş bir yöntem kullanmak gereklidir. Bu yöntemler analitik olarak moleküle doğrudan uygulanamazlar ya da uygulanmaları çok zor ve zaman alıcıdır. Bu yüzden problemi çözecek yöntemler bilgisayar programında kodlanmış olarak kullanılır. Moleküler modellemeyi şematik olarak Şekil 5.1' de gösterebiliriz. Bir molekülün fiziksel özellikleri, geometrisini oluşturan yapısal büyüklükler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı), enerjisi, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli, elektrostatik potansiyel gibi büyüklükler olabilir. Tüm bu özellikleri hesaplamak için bilinmesi gereken şey sistemin enerjisinin analitik ifadesidir. Bir molekülün toplam enerjisini yaklaşık olarak şu şekilde ifade edebiliriz. Molekülün toplam enerjisi(E_T) şunlardan oluşur;

- i. moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji (E_e),
- ii. moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi (E_t),
- iii. molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisi (E_d),



Şekil 5.1. Moleküler modellemenin şematik anlatımı

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (5.1)$$

Deneysel ve teorik çalışmalar bu enerjilerin büyüklükleri arasında $E_e \cong 10^3 \cdot E_t \cong 10^6 \cdot E_d$ ilişkisinin olduğunu göstermiştir. Buna göre bir molekülün toplam enerjisinde baskın terim elektronik enerjidir. Moleküler modellemede de amaç toplam enerjide baskın olan amaç elektronik enerji ifadesini yazabilmektir. Çünkü bir molekülün enerji ifadesi biliniyorsa diğer fiziksel özellikleri de bulunur. Enerji ifadesinden elde edilecek fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.1’ de gösterebiliriz.

Çizelge 5.1. Enerji ifadesinden elde edilecek fiziksel büyüklükler

Enerji Türevi	Hesaplanan Fiziksel Büyüklük
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, molekülün geometrisi, kararlı denge noktaları
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve raman spektrumları, Titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha$	Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddeti
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Bu çizelgede ϵ elektrik alan bileşenine, R konuma karşılık gelir [27].

5.1. Moleküler Modellemede Kullanılan Yöntemler

Moleküler modellemede molekülün enerji ifadesini elde etmekte kullanılan başlıca iki yöntem vardır.

- 1) Moleküler mekanik yöntemler
- 2) Elektronik yapı yöntemleri

Moleküler mekanik ve elektronik yapı yöntemlerinin her ikisi de benzer hesaplamalar yapar: Belirli bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak, geometrik optimizasyon yapmak (en düşük enerjili moleküler yapıyı yani denge durumu geometrisini bulmak),...vb. Geometri optimizasyonları temelde enerjinin gradyentine yani enerjinin konuma göre birinci türevine dayanır [27].

Elektronik yapı yöntemleri klasik fizik yasalarından ziyade kuantum mekanik yasalarını kullanır. Bu yöntemler değişik yaklaşık matematiksel yöntemlerle karakterize edilir. Elektronik yapı yöntemleri iki ana grupta toplanır: Yarı deneysel yöntemler ve *ab-initio* yöntemler.

Yarı deneysel yöntemler ilgilenilen molekül için çok sayıda deneysel veri kullanır. AM1, PM3, MINDO, MINDO/d yöntemleri bu çalışmada kullandığımız yarı deneysel yöntemlerdir. *Ab-initio* yöntemler ise moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerin aksine ilgilenilen molekül için temel fiziksel sabitler (ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi,...vb) hariç deneysel veri kullanmaz [27].

5.1.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri iki grupta toplayabiliriz:

- 1) Moleküler mekanik (MM) yöntemler
- 2) Moleküler kuvvet alanı yöntemleri (FFM)

Tüm yöntemlerin temel amacı enerjinin analitik ifadesini elde etmektir. Enerjinin konuma bağlı ifadesine genel olarak *potansiyel enerji yüzeyi* denir.

Moleküler kuvvet alanları molekülün fiziksel özelliklerini ve özellikle potansiyel enerji yüzeylerini tanımlamak için klasik mekaniğin eşitliklerini kullanır. Basit analitik fonksiyonlarla her biri diğeriyle etkileşen atomların bir araya gelmesi bir molekülü tanımlar. Bu tanımlama *kuvvet alanı* olarak adlandırılır [28].

Moleküler mekanik hesaplamalar moleküler sistemdeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Moleküldeki etkileşmeler ise bağ yapan atomlar arasındaki etkileşmeler ve bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmeler olmak üzere ikiye ayrılır.

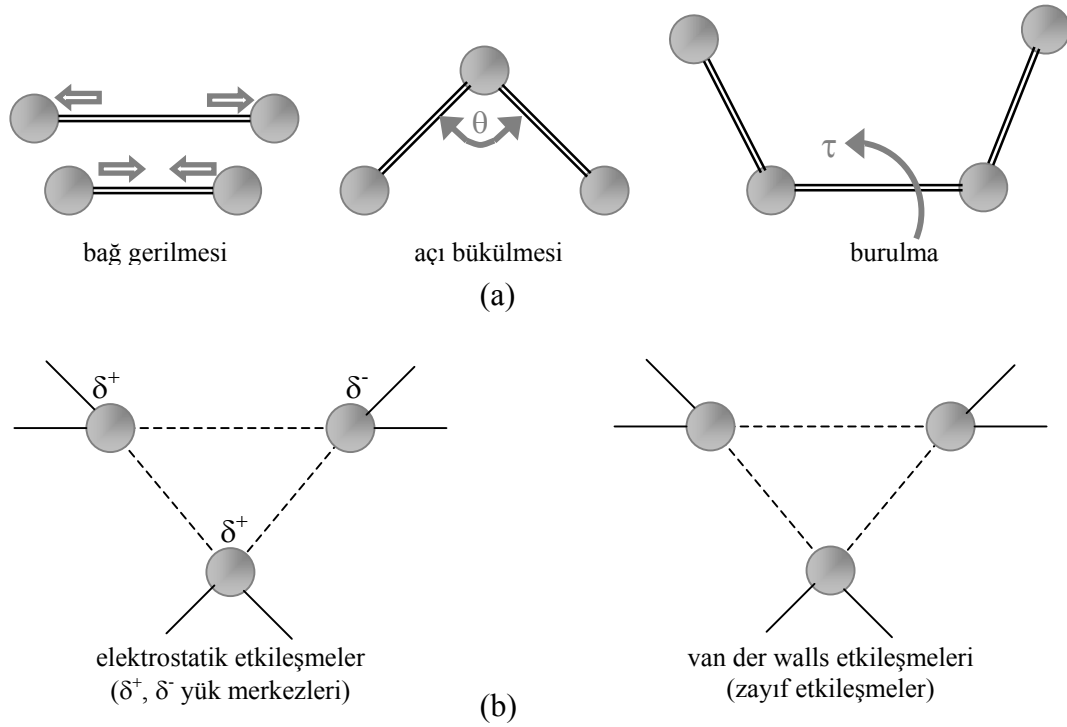
Moleküler kuvvet alanına katkısı olan etkileşmeler şunlardır:

- a) Bağ yapan atomlar arası etkileşmeler
 - i) Bağ gerilmesi
 - ii) Açık bükülmesi
 - iii) Açık burulması (torsiyon)
- b) Bağ yapmayan atomlar arası etkileşmeler
 - i) Elektrostatik
 - ii) Van der Waals

Bu etkileşmeleri Şekil 5.2' deki gibi gösterebiliriz. Bağ gerilmesi, açı bükülmesi ve torsiyon temel titreşim hareketleridir. Bunlar kendi aralarında da etkileşebilirler. Tüm etkileşimlerin oluşturduğu enerjiye *oluşum* veya *konformasyon enerjisi* (E_{FF}) denir. Bu enerji molekülün gerçek enerjisini ifade etmez. Bir molekülün konformasyon enerjisi, $E_{FF} = \text{Gerilme enerjisi} + \text{Bükülme enerjisi} + \text{Burulma enerjisi} + \text{Bağ yapmayan atomların etkileşim enerjisi} + \text{Etkileşim enerjisi}$ olarak veya;

$$E_{FF} = E_{\text{gerilme}} + E_{\text{bükülme}} + E_{\text{torsiyon}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{elektrostatik}} + E_{\text{etkileşim}} \quad (5.2)$$

ifadesiyle verilir.



Şekil 5.2.a) Bağ yapan atomlar arasındaki, b) Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşmeler

Moleküler mekanik yöntemleri kullanan değişik yaklaşımlar vardır; MM1, MM2, MM⁺, CHARM, AMBER, BIO, MMFF,...vb. Bunlar arasındaki fark, konformasyon enerjisinde ne kadar etkileşimi göz önüne aldıklarına bağlıdır. Şimdi bu etkileşim enerjilerini kısaca gözden geçirelim.

Bağ gerilme enerjisi

Moleküler mekanik yöntemlerde, molekülü oluşturan atomlar birer küre, atomlar arasındaki bağlar ise yay olarak düşünülür. Yani kütle-yay sistemi olarak modellenir. Kuvvet alanının bir bileşeni bağ gerilmesi ya da büzülmesi sonucu oluşan enerjidir. Bu enerji bir harmonik osilatörün enerjisi olarak Hooke kanunundan

$$V_{\text{gerilme}} = \frac{1}{2} K_r (R - R_o)^2 \quad (5.3)$$

ile hesaplanır. İki atom arasındaki bağ, iki kütleyi birleştiren bir yay olarak düşünülür. Bu eşitlikteki potansiyel enerji, kütle-yay sisteminin potansiyel enerjisi ve K_r kuvvet sabitidir. Atomların denge ve yer değiştirme bağ uzunlukları sırasıyla R_o ve R ile verilmiştir. Belirli bir atom çifti için K_r ve R_o sabittir. K_r ve R_o kuvvet alanı *parametreleridir* [28]. Daha genel bir ifadeyle A ve B şeklinde iki atom için bağ gerilme enerjisi şu şekildedir [30]:

$$E_{\text{gerilme}}(R^{AB}-R_o^{AB}) = E(0) + \frac{dE}{dR}(R^{AB} - R_o^{AB}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial R^2}(R^{AB} - R_o^{AB})^2 \quad (5.4)$$

İlk iki terim $R = R_o$ da sıfır olacağından harmonik yaklaşımda enerji;

$$E_{\text{gerilme}}(R^{AB}-R_o^{AB}) = k^{AB}(R^{AB} - R_o^{AB})^2 \quad (5.5)$$

ifadesine dönüşür.

Açı bükülme enerjisi

Harmonik yaklaşım kullanılarak A, B ve C atomları arasındaki açının bükülmesi veya açılması sonucu oluşan enerjiyi şu şekilde yazarız:

$$E_{\text{bükülme}} = (\theta^{ABC} - \theta_o^{ABC}) = k^{ABC}(\theta^{ABC} - \theta_o^{ABC})^2 \quad (5.6)$$

Torsiyon enerjisi

Moleküler mekanikte torsiyon enerjisini yazmak için genellikle kısaltılmış Fourier serileri kullanılır.

$$E_{\text{torsiyon}}(\phi) = \sum_n \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \phi_o)] \quad (5.7)$$

Bu ifadedeki V_n , torsiyon (burulma) sabiti, n fourier teriminin periyodikliğini gösterir. Burada ϕ_0 faz açısı ve ϕ torsiyon açısıdır.

Van der Waals enerjisi

Molekülde bağ yapmayan atomlar arasında oluşan itici ya da çekici enerjilerdir. Moleküler mekanik kuvvet alanlarında genellikle 6-12 fonksiyonu (Lennard-Jones fonksiyonu olarak bilinir) van der Waals etkileşmelerine karşılık gelir:

$$V_{VDW} = \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right] \quad (5.8)$$

R_{ij} bağ yapmayan iki atom arasındaki uzaklıktır. A_{ij} ve B_{ij} etkileşen atom çiftleri için van der Waals parametreleridir. R^{-6} terimi iki atom arasındaki çekici London dispersiyon etkileşmesini; R^{-12} terimiye Pauli dışarılama ilkesinin sebep olduğu itici etkileşmeyi tanımlar. 6-12 fonksiyonu hızlı bir şekilde hesaplamaya imkan tanır [28].

Elektrostatik etkileşme enerjisi

Elektrostatik enerji bilindiği şekliyle;

$$E_{\text{elektrostatik}} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (5.9)$$

olarak verilir.

Elektrostatik etkileşmenin bu modelinde iki atom(i ve j) sırasıyla q_i ve q_j yüklerine sahiplerdir. Elektrostatik enerji, atomlar arasındaki R_{ij} uzaklığıyla ters orantılı olarak değişir [28].

Etkileşme enerjileri (çapraz terimler)

Tüm kuvvet alanı yöntemlerinde toplam enerjiyi oluşturan terimlerin ilk beşi hep aynıdır (bağ gerilmesi, açı bükülmesi, torsiyon, van der Waals ve elektrostatik enerji). Son terim etkileşme enerjisi ($E_{\text{etkileşme}}$) terimidir.

Moleküldeki atomlar arasındaki bağ gerilirken aynı zamanda açı bükülmesi ya da burulma da olabilir. Ya da aynı anda birden çok gerilme, bükülme olabilir. Bunların hepsi etkileşme enerjisini oluşturur.

A, B, C ve D atomları göstermek üzere çapraz etkileşme terimlerini şöyle gösterebiliriz:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{gerilme} | \text{bükülme}} &= k^{ABC} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) [(R^{AB} - R_0^{AB}) + (R^{BC} - R_0^{BC})] \\
 E_{\text{gerilme} | \text{gerilme}} &= k^{ABC} (R^{AB} - R_0^{AB}) \cdot (R^{BC} - R_0^{BC}) \\
 E_{\text{bükülme} | \text{bükülme}} &= k^{ABC} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) \cdot (\theta^{BCD} - \theta_0^{BCD}) \\
 E_{\text{gerilme} | \text{torsiyon}} &= k^{ABCD} (R^{AB} - R_0^{AB}) \cdot \cos(n\phi^{ABCD} - \phi_0^{ABCD}) \\
 E_{\text{bükülme} | \text{torsiyon}} &= k^{ABCD} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) \cdot \cos(n\phi^{ABCD} - \phi_0^{ABCD}) \\
 E_{\text{bükülme} | \text{torsiyon} | \text{bükülme}} &= k^{ABCD} (\theta^{ABC} - \theta_0^{ABC}) \cdot (\theta^{BCD} - \theta_0^{BCD}) \cdot \cos(n\phi^{ABCD} - \phi_0^{ABCD})
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Bu çalışmada moleküler mekanik hesaplama için sadece MM^+ kullanıldı.

MM^+

MM yöntemler küçük moleküllerdeki hesaplamalar için yaygın olarak kullanılır. MM yöntemler elektron difraksiyonu yoluyla elde edilmiş değerlere göre parametrize edilmiştir. Moleküler mekanik yöntemlerden MM2 bağ gerilme enerjisi için Hooke kanununun genişletilmiş şeklini kullanır. MM2' nin genişletilmiş hali olan MM^+ Allinger ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin uygulamaları günümüzde peptitlere ve diğer sistemlere genişletilmiş olsa da aslında küçük organik

moleküller için tasarlanmıştır. Allinger grubunun çalışmaları moleküllerin belirli bir sınıfı için çok geçerli sonuçlar vermiş olup, organik kimyadaki hemen hemen tüm durumlara uygulanabilen bir yöntemdir. MM2 kuvvet alanı parametrelerinin olmadığı çoğu durumda yanlış sonuç verecektir. Belirlenmiş MM⁺ kuvvet alanı, MM2 parametreleri ile hesaplamayı çalıştırmayı dener. Ancak MM2 parametrelerinin olmadığı durumda bir default değere sahiptir.

Bu çalışmada MM⁺ kuvvet alanı, en son MM2 parametrelerini ve atom tiplerini kullanır [28].

Bağ gerilmesi

MM2 bir kübik gerilme terimi kullanır:

$$E_{\text{gerilme}} = 143,88 \sum_{\text{baglar}} \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 [1 + CS(r - r_0)] \quad (5.11)$$

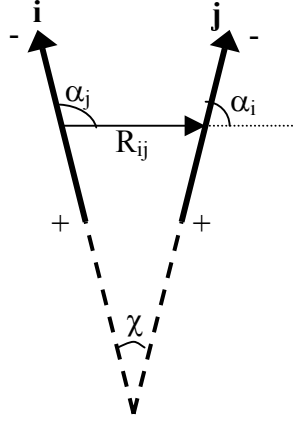
İfadedeki CS sabiti keyfi bir değere ayarlanabilir. MM2 ve MM⁺ için CS = -2' dir.

Bağ dipolleri

MM⁺ hesaplamaları genellikle elektrostatik yüklerin etkileşmelerine sahip değildir. Bunun yerine elektrostatik katkı, kutupsal bağlarla ilgili bağ dipol momentlerinin tanımından gelir. Bu dipol momentler bağ gerilme parametreleriyle birlikte başlangıçta tanımlanmıştır ve birimi debye' dir. Dipolün merkezi bağların orta noktasında tanımlanmıştır ve aralarındaki uzaklık R_{ij} olan μ_i ve μ_j şeklindeki iki dipolün (Şekil 5.3) MM⁺ dipol etkileşme enerjisi;

$$E_{\text{dipol}} = 14,39418\epsilon \sum_{ij \in \text{polarbaglar}} \mu_i \mu_j \left[\frac{\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j}{R_{ij}^3} \right] \quad (5.12)$$

şeklindedir. Burada ϵ , dielektrik sabiti, 1,5 olarak alınmıştır. χ açısı iki dipol vektörü arasındaki açıdır. α_i ve α_j iki dipol vektörünün R_{ij} vektörüyle yaptıkları açılardır. Bu ifadedeki 14,39418 sabiti erg/mol' ü kcal/mol' e çevirmek için kullanılan orantı katsayısıdır.



Şekil 5.3. İki dipolün etkileşmesi

Açı bükülmesi

MM^+ da açı bükülme terimi şu şekilde verilir:

$$E_{\text{bükülme}} = 0,043828 \sum_{\text{açı}} \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \left[1 + SF(\theta - \theta_0)^4 \right] \quad (5.13)$$

Bu ifadedeki SF skala sabitidir. Bu sabit gelişigüzel bir değere ayarlanabilir. MM^+ için bu değer $SF = 7 \cdot 10^{-8}$ olarak alınır. İfadedeki 0,043828 sabiti, radyan² başına milidyn-Å' u derece başına kcal/mol' e çevirmek için kullanılan bir orantı katsayısıdır.

MM^+ kuvvet alanında, atomlar üç veya dört elemanlı bir halkadan oluştuğu zaman, bükülme kuvvet sabitleri için belirli değerler kullanır.

Bağ gerilmesi ve açı bükülmesi çapraz terimleri

MM^+ bağ gerilmesi ve açı bükülmesi arasındaki etkileşim terimlerini içerir. Eğer k merkezi atom olmak üzere i, j, k atomları arasındaki açı tanımlanmışsa; o zaman MM^+ , açı ile ij ve jk bağlarının gerilmesini birleştirir.

$$E_{\text{gerilme-bükülme}} = 2,51118 \sum_{\text{açı}} K_{sb} (\theta - \theta_0)_{ijk} \left[(r - r_0)_{ik} - (r - r_0)_{jk} \right] \quad (5.14)$$

İfadedeki 2,5118 sabiti MM^+ daki gerilme-bükülme kuvvet sabitlerini radyan başına milidyn' den derece başına kcal' e çevirmek için kullanılır.

R atomuna göre K_{sb} ' nin alacağı değerler şu şekildedir:

- XR_2 için $K_{sb} = 0,120$ veya XRH için $K_{sb} = 0,090$, (X : 1. satırdaki bir atom)
- XRH için $K_{sb} = -0,400$ veya XR_2 için $K_{sb} = 0,250$, (X : 2. satırdaki bir atom)

Torsiyonlar

MM^+ da torsiyon enerji etkileşmesi,

$$E_{\text{torsiyon}} = \sum_{\text{torsiyonlar}} \frac{V_1}{2} (1 + \cos \phi) + \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\phi) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\phi) \quad (5.15)$$

olarak verilir. V_1, V_2, V_3 değerleri kcal/mol birimindedir.

Van der Waals

MM^+ van der Waals etkileşmeleri, Lennard-Jones potansiyelini kullanmaz ancak, çekici $1/R^6$ etkileşmesi ile exponansiyel itmeyi birleştirir. Temel parametreler, her bir atom tipi için van der Waals yarıçapı r_i^* ve sertlik parametresi ϵ_i ' dir (iyi bir çekimin derinliğini, zorluğunu ya da kolaylığını tanımlar).

Bir çift atom için parametreler aşağıdaki her bir atomun parametrelerinden elde edilmiştir:

$$r_{ij}^* = r_i^* + r_j^* \quad (5.16)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (5.17)$$

Burada van der Waals etkileşmesi hesaplanabilir:

$$E_{vdw} = \sum_{ij \in vdw} \varepsilon_{ij} (2,9 \times 10^5 \exp(-12,5\rho_{ij}) - 2,25\rho_{ij}^{-6}) \quad (5.18)$$

Burada $\rho_{ij} = \frac{R_{ij}}{r_{ij}^*}$ olarak tanımlıdır. $r_{ij} \leq 3,311 \text{ \AA}$ olan kısa mesafelerde, yukarıdaki

ifade şu hale dönüşür:

$$E_{vdw} = 336.176 \sum_{ij \in vdw} \varepsilon_{ij} \rho_{ij}^{-2} \quad (5.19)$$

C-H etkileşmeleri için ε ve r^* değerleri, $r_{CH}^* = 3,340$ ve $\varepsilon_{CH} = 0,046$ şeklindedir. X ağır bir atom olmak üzere XH bağları için, hidrojen elektron yoğunluğu hidrojen çekirdeğinin merkezinde konumlanmamıştır. Bunun yerine X' e doğru bağ boyunca yer değiştirmiştir. Hidrojen atomları ile van der Waals etkileşimlerini hesaplamak için XH bağ uzunluğu 0,915 çarpanı ile azalır.

5.1.2. Elektronik yapı yöntemleri

Yarı-deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, moleküler mekanik hesaplamalardan ziyade kuantum mekanik yaklaşımları kullanır. Kuantum mekaniğine göre, bir molekülün kararlı durumunun birçok özelliği ve enerjisi Schrödinger kısmi diferansiyel denkleminin çözümüyle elde edilebilir [29].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.20)$$

Burada H , *hamiltonyen*, toplam enerjiyi gösteren bir diferansiyel operatördür. E , *enerjinin sayısal değeri*; Ψ ise *dalga fonksiyonu*’dur. Dalga fonksiyonu tüm parçacıkların kartezyen koordinatları ($-\infty$ ’ dan $+\infty$ ’ a herhangi bir değer alabilir) ve spin koordinatları (belirli bir doğrultudaki spin açısal momentum bileşenleri için uygun sonlu değerler alabilir) cinsinden ifade edilir. Dalga fonksiyonunun karesi, molekül içerisindeki parçacıkların dağılım ihtimaliyetlerini ölçmek için kullanılır.

Hamiltonyen, klasik mekanikteki enerjiye benzer olarak, kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olarak yazılır.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (5.21)$$

Kinetik enerji operatörü;

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (5.22)$$

şeklindedir. Buradaki toplam tüm i parçacıkları (çekirdek+elektronlar) üzerinden alınmıştır ve m_i , i . parçacığın kütlesidir. Potansiyel enerji operatörü ise coulomb etkileşmesi şeklinde verilir:

$$\hat{V} = \sum_i \sum_j \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (i < j) \quad (5.23)$$

Buradaki toplam aralarındaki uzaklık r_{ij} , elektriksel yükler e_i , e_j olan tüm parçacık çiftleri (i, j) üzerinden alınmıştır. Elektronlar için $e_i = -e$ iken; çekirdek için ise Z_i çekirdeğin atom sayısı olmak üzere, $e_i = +Z_i e$ ’ dir. Yukarıda tanımlanan hamiltonyen relativistik değildir.

Diğer bir sınırlama da dalga fonksiyonu üzerine getirilir. Eş. 5.20' de verilen denkleminin fiziksel olarak uygun çözümleri, özdeş parçacıkların yer değiştirmesi altında uygun simetrikli çözümlerdir. Bozon parçacıkları için, yer değiştirmeler altında, dalga fonksiyonu değişmez ve simetriktir. Fermiyonlar için, dalga fonksiyonu -1 ile çarpılmış olmalıdır ve antisimetriktir. Elektronlar da fermiyonlardandır ve elektronların herhangi birinin yer değiştirmesine ait dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır.

Herhangi bir molekül için farklı kararlı durumlara uygun olarak, Schrödinger denkleminin birçok çözümü olabilir. En düşük enerjili durum *taban durum*' dur.

Kuantum mekaniğinde genel moleküler problemlerde ilk başlangıç adımı çekirdek ve elektron hareketlerinin ayrılmasıdır [29]. Çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden çok daha büyük olduğu için çekirdek çok daha yavaş hareket eder ve bu ayrımı yapmak mümkün olur. Sonuç olarak moleküldeki elektronlar, çekirdek konumundaki değişime uygun olarak dağılırlar. Bu, elektron dağılımının çekirdeğin anlık konumlarına bağlı olması yaklaşımının bir sonucudur. Diğer taraftan, ilk önce kuantum mekaniksel olarak sabit çekirdek alanındaki elektron hareketi problemi çözülebilir. Bunun için bağıl çekirdek koordinatlarına ($\mathbf{R}$) bağlı olarak *etkin* elektronik enerji, $E^{\text{etkin}}(\mathbf{R})$ tanımlanır. Çekirdek hareketini incelemek için bu etkin enerji potansiyel enerji olarak kullanılır. $E^{\text{etkin}}(\mathbf{R})$, bağıl çekirdek koordinatlarının tümüne bağlı olacaktır. İki atomlu molekül için, $\mathbf{R}$ sadece çekirdekler arası uzaklıktır ve $E^{\text{etkin}}(\mathbf{R})$ molekülün potansiyel eğrisini verir. Çok atomlu sistem için, daha çok bağıl koordinat gerekir ve $E^{\text{etkin}}(\mathbf{R})$ molekülün *potansiyel yüzeyi* olarak adlandırılır. İki parçacıklı genel problemin bu ayrımı *Born-Oppenheimer Yaklaşımı* olarak adlandırılır. Bu yaklaşıma göre sabit çekirdek alanındaki elektronlar için Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}^{\text{elektronik}} \Psi^{\text{elektronik}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E^{\text{etkin}}(\mathbf{R}) \Psi^{\text{elektronik}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.24)$$

Bu eşitlikteki elektronik dalga fonksiyonu, çekirdek koordinatları ($\mathbf{R}$) kadar

elektronik koordinatlarına (r) da bağlıdır. Elektronik hamiltonyen ise sadece elektronun hareketini ifade eder.

$$\hat{H}^{\text{elektronik}} = \hat{T}^{\text{elektronik}} + \hat{V} \quad (5.25)$$

$T^{\text{elektronik}}$, elektronik kinetik enerjidir ve V coulomb potansiyel enerjisidir.

$$\hat{T}^{\text{elektronik}} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i^{\text{elektronlar}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (5.26)$$

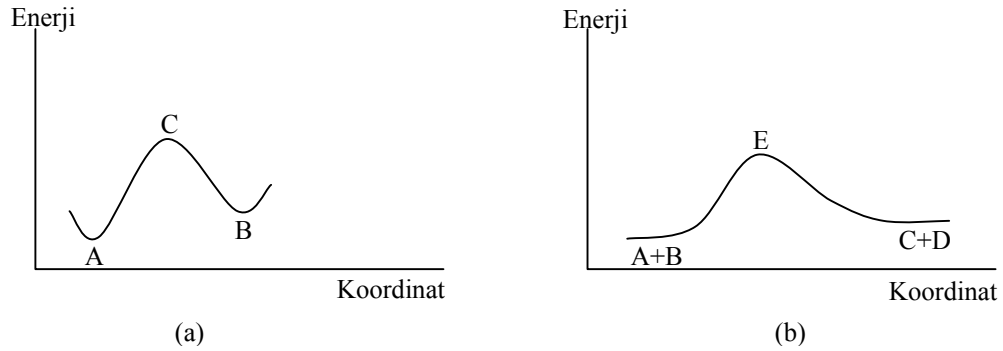
$$\hat{V} = - \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_s^{\text{çekirdek}} \frac{Z_s e^2}{r_{is}} + \sum_{i < j}^{\text{elektronlar}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{s < t}^{\text{çekirdek}} \frac{Z_s Z_t e^2}{R_{st}} \quad (5.27)$$

Eş. 5.27' de, ilk kısım elektron-çekirdek çekimi, ikinci terim elektron-elektron itmesi ve üçüncüsü çekirdek-çekirdek itmesine karşılık gelir. Son terim elektronik koordinatlardan bağımsızdır ve herhangi bir belirli çekirdek konfigürasyonu için enerjiye katkısı sabittir.

Elektronik yapının teorik incelemesindeki başlıca amaç, elektronik Schrödinger eşitliğini (Eş. 5.24) en azından yaklaşık olarak çözmek ve buradan da etkin çekirdek potansiyel fonksiyonunu ($E^{\text{etkin}}(\mathbf{R})$) bulmaktır. Bu noktadan itibaren sadece elektronik harekete ait hamiltonyenin H, dalga fonksiyonunun Ψ ve enerjinin E olduğunu düşünelim. Her bir nicelik bağlı çekirdek koordinatlarının (R) kesin olarak bir fonksiyonudur.

Potansiyel yüzeyi, E(R), kimyasal yapıların ve reaksiyon süreçlerinin tanımlanması için gereklidir. Eğer biz elektronik Schrödinger eşitliğinin en düşük enerjili çözümüyle ilgileniyorsak, E(R) taban durum potansiyel enerji yüzeyidir. R' nin fonksiyonu olarak inceleme yapıldığı zaman, genel olarak, Şekil 5.4.a' da gösterildiği gibi lokal (yerel) minimumların bir sayısı olacaktır. Bunlar *denge yapıları*' dir. E(R)' nin bir minimumuna uyan geometrisi, molekülün geometrisi

olacaktır (eğer çekirdek gerçekten durgunsa). Pratikte, düşük sıcaklıklarda bile, sıfır-nokta titreşimi sebebiyle bir çekirdek hareketi meydana gelir. Yine de, potansiyel minimumu ortalama yapı için genellikle iyi bir yaklaşımdır.



Şekil 5.4. Potansiyel yüzeylerinin gösterimi. a) A ve B farklı enerjili izomere ait minimumlar, C ise bunları birleştiren geçiş yapısıdır. b) A ve B, C+D'yi oluşturur, E bu reaksiyon için geçiş yapısıdır.

Eğer birkaç farklı potansiyel minimumu varsa, molekül izomerik formlara sahiptir ve teori bu izomerlerin yapıları ve bağlı enerjilerini araştırmak için kullanılabilir. Potansiyel yüzeyi *eyer noktalarını* da içerebilir. Matematiksel açıdan enerjinin çekirdek koordinatlarına göre ikinci türevi böyle bir noktada bir veya daha fazla negatif öz değere sahiptir. Bir negatif öz değerli eyer noktası kimyasal reaksiyon için bir *geçiş yapısını* gösterir. Bu, potansiyel enerji yüzeyinde iki minimumu birleştiren vadideki en düşük maksimum enerjili noktayı tanımlar. Örneğin, Şekil 5.4.b' de A+B----C+D iki moleküllü reaksiyon için E geçiş yapısıdır.

Eş. 5.20' deki Schrödinger eşitliği için kullanılacak temel sabitleri tanımlamak gerekir. Bohr yarıçapı, a_0 , şu şekilde verilir:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \quad (5.28)$$

Bu *uzunluğun atomik birimi "bohr"* dur. Şimdi yeni koordinatları $x' = x/a_0$ olarak tanımlayabiliriz. Benzer yöntemle, enerji için yeni bir atomik birim tanımlayabiliriz (E_H). 1 bohr' luk uzaklıktaki iki elektron arasındaki coulomb itmesi;

$$E_H = \frac{e^2}{a_0} \quad (5.29)$$

Bu birimi *hartree* olarak isimlendirelim. Yeni enerjiler (E') de $E' = E/E_H$ şeklinde verilir. Schrödinger denkleminde bunları kullanırsak şu ifade elde edilir.

$$\hat{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (5.30)$$

Burada $\hat{H}'$, atomik birimlerde verilen hamiltonyendir.

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elektronlar}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i'^2} \right) - \sum_i^{\text{elektronlar}} \sum_s^{\text{çekirdekler}} \left(\frac{Z_s}{r_{is}'} \right) + \sum_{i<j}^{\text{elektronlar}} \left(\frac{1}{r_{ij}'} \right) + \sum_{s<t}^{\text{çekirdekler}} \frac{Z_s Z_t}{R_{st}'} \quad (5.31)$$

Moleküler orbital teori

Moleküler orbital teori, tam dalga fonksiyonuna yaklaşmak için orbitalleri veya tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanan bir moleküler kuantum mekaniği yaklaşımıdır [29].

Bir moleküler orbital, $\Psi(x,y,z)$, bir tek elektronun x,y,z koordinatlarının bir fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karesi, Ψ^2 , elektronun uzaydaki ihtimaliyet dağılımı olarak ifade edilir. Elektronun dağılımını tam olarak ifade etmek için spin koordinatlarını da (ξ) dahil etmemiz gerekir. Bu koordinat iki olası değerinden birini($\pm 1/2$) alır ve z eksenini boyunca spin açısal momentum bileşenini gösterir. Pozitif z eksenini boyunca yönelmiş spin için, spin dalga fonksiyonu $\alpha(\xi)$ olarak yazılır;

$$\alpha(+1/2) = 1 \text{ ve } \alpha(-1/2) = 0 \quad (5.32)$$

Benzer şekilde, negatif z eksenindeki spin için, spin dalga fonksiyonu $\beta(\xi)$;

$$\beta(+1/2) = 0 \text{ ve } \beta(-1/2) = 1 \quad (5.33)$$

şeklindedir. Tek elektron için tam dalga fonksiyonu, moleküler orbitalle spin fonksiyonunun çarpımıdır. $\Psi(x,y,z).\alpha(\xi)$ veya $\Psi(x,y,z).\beta(\xi)$, spin orbitali, $\chi(x,y,z,\xi)$, olarak adlandırılır.

n-tane elektronu olan bir sistemi tanımlayan uygun dalga fonksiyonunun en basit şekli spin orbitallerinin çarpımı şeklinde verilir:

$$\Psi_{\text{çarpım}} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \dots \cdot \chi_n(n) \quad (5.34)$$

Bu ifadedeki $\chi_i(i)$, i. elektronun spin orbitalidir ve $\chi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$ olarak yazılır. Bununla birlikte elektronun dalga fonksiyonunun antisimetrik olma özelliğinden dolayı, böyle bir dalga fonksiyonu ile temsil etmek uygun değildir. Antisimetriden emin olduğumuz için, spin orbitallerini bir *dalga fonksiyonu determinantı* şeklinde daha düzenlemek uygundur:

$$\Psi_{\text{determinant}} = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ & & \ddots & \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (5.35)$$

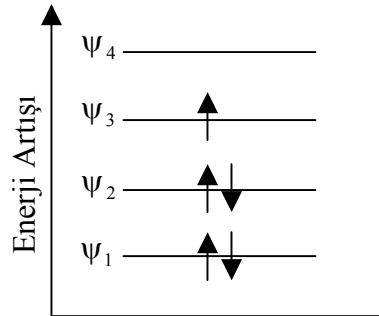
Bu determinantın 1. satırındaki elemanlar, tüm $\chi_1(1)$, $\chi_2(1)$,....., $\chi_n(1)$ spin orbitalleri için 1. elektronun durumlarına aittir; 2. satırdakiler 2. elektronun tüm olası durumlarına aittir.

Eş. 5.35 ile verilen determinine dalga fonksiyonu antisimetri özelliğine sahiptir. i ve j elektronlarının yer değiştirmesi, determinanttaki i ve j satırlarının yer değişmesine karşılık gelir ki bu da işareti değiştirir. Sonuç olarak determinant, spin orbitallerinin çarpımlarının bir toplamı olacaktır,

$$\Psi_{\text{determinant}} = \sum_P (-1)^P \hat{P}[\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)] \quad (5.36)$$

Burada $\hat{P}$, permütasyon operatörüdür ve 1,2,...,n koordinatları, n tane elektron arasında n! tane olası permütasyonların herhangi birine göre değişir. $(-1)^P$ sırasıyla çift ve tek permütasyonlar için sırasıyla +1 ve -1' dir. Eş. 5.36' daki dalga fonksiyonu, *antisimetrik çarpım fonksiyonu* olarak adlandırılır.

Determine edilmiş dalga fonksiyonunu oluşturmak için $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ moleküler orbitallerin bir seti seçilir. Bu durumda, orbitallerin α veya β spinli elektronları düşünülür. Her bir orbital bir enerjiyle düşünüleceği için, elektronların bu gösterimi (Şekil 5.5), *elektron konfigürasyon diyagramı* olarak adlandırılır. Elektronlar diyagramın en altındaki en düşük enerji seviyeli orbitallere oklarla gösterildiği şekilde yerleştirilirler (α için $\uparrow$ ve β için $\downarrow$).



Şekil 5.5. $(\Psi_1\alpha)$, $(\Psi_1\beta)$, $(\Psi_2\alpha)$, $(\Psi_2\beta)$, $(\Psi_3\alpha)$ için elektron konfigürasyon diyagramı

Bir moleküler orbitalin aynı spinli iki elektronla doldurulmuş olması mümkün değildir. Bu *Pauli dışarılama ilkesi*' nin bir sonucudur. Eğer Eş. 5.35' deki iki sütun özdeşse, determine edilmiş dalga fonksiyonu ortadan kalkar. Orbitalleri çift olarak doldurulmuş (Şekil 5.5' de Ψ_1, Ψ_2) orbitaller, tek olarak doldurulmuş (Ψ_3) ve boş (Ψ_4) orbitaller olarak sınıflandırabiliriz. Birçok molekülün taban durumunda (en düşük enerji) çift sayıda elektron vardır. Molekülün tamamen elektronlarca doldurulmuş orbitallerine kor (öz) orbitalleri; bu orbitallerdeki elektronlara da kor elektronları denir. Çift olarak doldurulmuş veya boş orbitaller *kapalı-kabuk dalga*

fonksiyonları ile gösterilir.

Moleküler orbital dalga fonksiyonlarının bir başka özelliği, her birinin diğerine *dik* olmasıdır:

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j \, dx dy dz = 0 \quad (i \neq j) \quad (5.37)$$

α ve β spin fonksiyonları, spin uzayı üzerinden integrasyonları birbirine diktir, geçerli toplam ξ 'nin iki olası değeri üzerinden alınır:

$$\sum_{\xi} \alpha(\xi) \beta(\xi) = \alpha\left(+\frac{1}{2}\right) \beta\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) \beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (5.38)$$

Moleküler orbitaller normalize edilmişse;

$$S_{ii} = \int \Psi_i^* \Psi_i \, dx dy dz = 1 \quad (5.39)$$

Eş. 5.39' da verildiği gibi, determine edilmiş dalga fonksiyonu (Eş. 5.35 veya 5.36) normalize edilmiş ise, $(n!)^{-1/2}$ ile çarpılmış olarak verilir:

$$\int \dots \int \Psi^* \Psi \, d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1 \quad (5.40)$$

Bu integral tüm elektronların tüm koordinatları (kartezyen ve spin) üzerinden alınmıştır.

Tüm bu özellikleri dikkate alarak; n tane elektronu (çift sayıda), $n/2$ tane doldurulmuş orbitali olan bir molekülün kapalı kabuk taban durumu için moleküler orbitalini yazarsak;

$$\Psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\alpha(1) & \Psi_1(1)\beta(1) & \Psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \Psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \Psi_1(2)\alpha(2) & \Psi_1(2)\beta(2) & \Psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \Psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ & & & \ddots & \\ \Psi_1(n)\alpha(n) & \Psi_1(n)\beta(2) & \Psi_1(n)\alpha(n) & & \Psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (5.41)$$

Eş. 5.41' de verilen determinant *Slater determinantı* olarak adlandırılır.

Temel fonksiyonlar (baz setleri)

Slater determinantının pratikteki uygulamalarında, temel fonksiyonlar olarak bilinen tekli-elektron fonksiyonlarının N tane sonlu setinin lineer kombinasyonu olarak yazılan bireysel moleküler orbitalleri kullanmak gerekir [29]. Eğer, $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ temel fonksiyonlarsa, o zaman bireysel orbital ψ_i şu şekilde yazılır:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5.42)$$

Buradaki $c_{\mu i}$ ' ler *moleküler orbital genişleme katsayıları*dır. Bu katsayılar, kabaca orbitali tanımlamayı sağlar, ancak ϕ_{μ} tam bir seti tanımlamadıkça tam olarak orbitali ifade etmez. Bununla birlikte, orbitalleri bulma problemi, her bir orbitalin lineer katsayılarının bir setini bulmak için üç boyutlu ψ_i fonksiyonlarını bulmaya indirgenmiş olur. Moleküler orbital teorisinin basit yorumlarında, molekülü oluşturan atomların atomik orbitalleri temel fonksiyonlar olarak kullanılır. Bu yorumlar *atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) teorileri* olarak adlandırılır. Matematiksel yorum daha geneldir ve uygun olarak tanımlanmış fonksiyonların herhangi bir seti baz genişlemesi için kullanılabilir.

Herhangi bir çekirdek konfigürasyonunu iyi şekilde tanımlayan bir temel fonksiyon sağlamak için, çekirdeklerdeki yüklere bağlı olarak her bir çekirdeğe ait temel fonksiyonların belirli bir setinin tanımlanması uygun olur. Böyle fonksiyonlar atomik orbitallerin simetri özelliklerine sahiptir ve açısal özelliklerine uygun olarak s,p,d,f,...

olarak sınıflandırılabilirler.

Atomik temel fonksiyonların iki tipi yaygın olarak kullanılır. *Slater tipi atomik orbitaller* (STOs) üstel radyal bileşene sahiptir.

Bu orbitaller hidrojene benzer atomik orbitallerle isimlendirilirler (1s, 2s, 2p_x,...) ve normalize edilmiş formları;

$$\begin{aligned}
 \phi_{1s} &= \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{(-\zeta_1 r)} \\
 \phi_{2s} &= \left(\frac{\zeta_2^5}{96\pi} \right)^{1/2} r \cdot e^{\left(\frac{-\zeta_2 r}{2} \right)} \\
 \phi_{2p_x} &= \left(\frac{\zeta_2^5}{32\pi} \right)^{1/2} x \cdot e^{\left(\frac{-\zeta_2 r}{2} \right)} \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

şeklindedir. Burada ζ_1 ve ζ_2 , orbitallerin büyüklüğünü belirleyen sabitlerdir. STOs, Slater tarafından önerilen standart ζ -değerleri ile atomik orbitallerin uygun gösterimlerini verirler. Bununla birlikte, bunlar nümerik çalışmalar için çok uygun değildir ve pratik olarak moleküler orbital hesaplamalarında sınırlandırılmış şekilde kullanılırlar.

Temel fonksiyonların ikinci tipi, *Gaussian tipi atomik fonksiyonlar*' dan oluşmuştur. Bu fonksiyonlar şu şekilde verilir:

$$\begin{aligned}
g_s(\alpha, r) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{(-\alpha r^2)} & g_{yy}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4} y^2 \cdot e^{(-\alpha r^2)} \\
g_x(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x \cdot e^{(-\alpha r^2)} & g_{zz}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4} z^2 \cdot e^{(-\alpha r^2)} \\
g_y(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y \cdot e^{(-\alpha r^2)} & g_{xy}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy \cdot e^{(-\alpha r^2)} \\
g_z(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} z \cdot e^{(-\alpha r^2)} & g_{xz}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xz \cdot e^{(-\alpha r^2)} \\
g_{xx}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4} x^2 \cdot e^{(-\alpha r^2)} & g_{yz}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} yz \cdot e^{(-\alpha r^2)}
\end{aligned} \tag{5.44}$$

g_s , g_x , g_y ve g_z gaussian fonksiyonları s-tipi ve 3 p-tipi atomik orbitalin açısai simetrilerine sahiptirler. Altı tane ikinci mertebeden fonksiyonlar; g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} , g_{xy} , g_{xz} ve g_{yz} , atomik orbitallerin tüm açısai simetrisine sahip değillerdur. Ancak beş tane d-tipi atomik fonksiyonları vermek için bunlar birleştirilebilir. Bu beş d-tipi atomik fonksiyonlar; g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} ve řu iki fonksiyondur:

$$g_{3zz-r} = \frac{1}{2}(2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}) \tag{5.45}$$

$$g_{xx-yy} = \left(\frac{3}{4} \right)^{1/2} (g_{xx} - g_{yy})$$

Altıncı lineer kombinasyon s-tipi fonksiyonu verir:

$$g_{rr} = 5^{-1/2}(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \tag{5.46}$$

Benzer şekilde, on tane üçüncü mertebe gaussian fonksiyonlar 7 tane f-tipi ve 3 tane p-tipi atomik fonksiyonların tekrar birleştirilmesiyle elde edilebilir.

Gaussian tipi fonksiyonlar Boys tarafından moleküler orbital hesaplamalarını ortaya koymuştur. Atomik orbitallerin gösterimi için, GTOs, STOs den daha az elveriliidir.

Çünkü orijinde bir *pike* sahip değillerdir. Yine de, nümerik integrasyon için, yardım olmadan açık şekilde değerlendirilebilen hesaplamalardaki tüm integrallerde önemli avantajları vardır.

Üçüncü olasılık, temel fonksiyonlar için gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanmaktır. Örneğin, s-tipi baz fonksiyonu ϕ_μ , s-tipi gaussianlar şeklinde yazılabilir:

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad (5.47)$$

Buradaki $d_{\mu s}$ katsayıları sabittir. Bu tip temel fonksiyonlar *sınırlı gaussianlar* ve $g_{\mu s}$ ’ler *primitif gaussianlar* olarak isimlendirilir.

5.1.3. Hartree-Fock teorisi

Yarı deneysel ve *ab-initio* yöntemlerin Schrödinger denklemini çözerken kullandığı temel yaklaşım Hartree-Fock teorisi’ dir [29]. Hartree-Fock teori kuantum mekaniğindeki varyasyon yöntemine dayanır. Eğer Φ elektronik koordinatların antisimetrik normalize edilmiş fonksiyonu ise, o zaman bu fonksiyona karşılık gelen enerjinin beklenen değeri şu integralden elde edilir:

$$\langle E \rangle = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (5.48)$$

Burada integral tüm elektronların koordinatları üzerinden alınır. Eğer Φ tam olarak dalga fonksiyonuna (Ψ) karşılık geliyorsa, elektronik taban durumu için Schrödinger eşitliği ($\hat{H} \Psi = E \Psi$) sağlanır. Ψ normalize olduğu için $\langle E \rangle$, tam olarak E enerjisine karşılık gelir.

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \quad (5.49)$$

Bununla birlikte, eğer Φ başka bir normalize edilmiş antisimetrik fonksiyon ise $\langle E \rangle$, E den daha büyüktür.

$$\langle E \rangle = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau > E \quad (5.50)$$

Eğer Φ Slater determinantı ile ifade edilen antisimetrik moleküler orbital fonksiyonu ise (Eş. 5.41), Eş. 5.48' den bulunan enerji beklenen değeri, çok daha büyük olacaktır.

Varyasyon yöntemi, tekli-determinant dalga fonksiyonlarındaki optimum orbitalleri belirlemek için uygundur. Tekli determinant dalga fonksiyonu ve temel fonksiyon kullanılarak kabul edilen sınırlar içerisinde $\langle E \rangle$, gerçek E değerine mümkün olduğunca yakın olacaktır. Bundan dolayı enerjiyi düşünürken en iyi tekli-determinant dalga fonksiyonu, $c_{\mu i}$ katsayılarına ait minimize edilmiş $\langle E \rangle$ ile bulunur.

Varyasyon eşitliği dediğimiz eşitlik şudur:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_{\mu i}} = 0, \text{ (tüm } \mu \text{ ve } i' \text{ ler)} \quad (5.51)$$

Kapalı-kabuk sistemleri

Eş. 5.51' deki varyasyon şartı, $c_{\mu i}$ ' ler için cebirsel eşitliklerin bir setini verir. Bu cebirsel eşitlik seti, kapalı-kabuk dalga fonksiyonu (Eş. 5.41) için Roothaan ve Hall tarafından bağımsız olarak çıkarılmıştır. *Roothaan-Hall* Eşitlikleri [29];

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu i} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{\mu i} = 0 \quad \mu=1,2,3,\dots,N \quad (5.52)$$

şeklindedir. Bu eşitlikler şu normalizasyon şartı ile verilir:

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1 \quad (5.53)$$

Burada ε_i , ψ_i moleküler orbitalinin *tek-elektron enerjisi*' dir. $S_{\mu\nu}$ ' ler N X N terimli *çakışma matrisi*' nin elemanlarıdır.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (5.54)$$

$F_{\mu\nu}$ ' ler başka bir N X N terimli *Fock matrisi*' nin elemanlarıdır.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{kor}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu|\lambda\sigma) \right] \quad (5.55)$$

Bu ifadedeki $H_{\mu\nu}^{\text{kor}}$ “yalın(bare)” çekirdek alanındaki tek bir elektronun enerjisini gösteren matristir. Bu matrisin elemanları;

$$H_{\mu\nu}^{\text{kor}} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{H}^{\text{kor}}(1) \phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1$$

$$\hat{H}^{\text{kor}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (5.56)$$

şeklinindedir. Burada Z_A , A atomunun atom numarasıdır ve toplam tüm atomlar üzerinden alınmıştır. Eş. 5.55' deki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ nicelikleri, *iki-elektron itme integralleri* olarak adlandırılır:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (5.57)$$

Eş. 5.55' deki, iki-elektron itme integralleri tek-elektron yoğunluk matrisi $P_{\lambda\sigma}$ ' nin elemanları ile çarpım halindedir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\sigma i} \quad (5.58)$$

Buradaki toplam sadece *doldurulmuş* moleküler orbitaller üzerinden alınmıştır. İki elemanlı çarpan her bir moleküler orbitalin *iki elektronla dolu* olduğunu gösterir.

Elektronik enerji E^{ee} ;

$$E^{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{kor}}) \quad (5.59)$$

olarak verilir. Çekirdekler arası itme;

$$E^{\text{nr}} = \sum_A^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, (A < B) \quad (5.60)$$

ile verilir. Burada Z_A ve Z_B sırasıyla A ve B atomların atom numarası, R_{AB} atomlar arası uzaklıktır.

Roothann-Hall eşitlikleri lineer değildirler. Çünkü Fock matrisi $F_{\mu\nu}$, yoğunluk matrisi ifadesindeki (Eş. 5.58) $c_{\mu i}$ katsayılarına bağlıdır. Bu nedenle çözüm yinelemeli (*iteratif*) bir süreci de beraberinde getirir. Ortaya çıkan moleküler orbitaller kendi sahip oldukları etkin potansiyelden türetildikleri için, çözüm tekniği genellikle *öz uyumlu alan (SCF) teorisi* olarak adlandırılır.

Roothaan-Hall eşitliklerinin SCF yöntemiyle çözülmesinde sırasıyla şu işlemler yapılır:

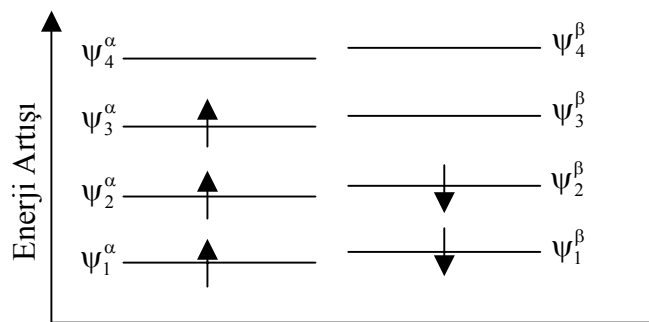
1. Başlangıç için, $\Psi_i^0 = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}$ temel fonksiyonları seçilir.
2. $F_{\mu\nu}$, Fock matrisi hesaplanır.

3. $\sum_v c_{\mu i} (H_{\mu i} - \epsilon_i S_{\mu v}) = 0$ eşitliği oluşturulup $c_{\mu i}$ katsayıları bulunur. Böylece yeni Ψ_i^1 temel fonksiyonları bulunur.
4. Bu işlem her defasında yeniden bulunan temel fonksiyonlar için ardışık iki sonucun aynı olmasına kadar devam eder.

Açık kabuk sistemleri

Elektronların orbitalleri tam olarak doldurmadığı açık kabuk sistemleri için, Roothann-Hall eşitliklerinin düzenlenmesi gerekir [29].

Basit moleküler orbital teori, iki yöntemle açık kabuk sistemlerine genişletilebilir. İlk yöntem, *spin sınırlamalı Hartree-Fock (RHF) teori* olarak tanımlanır. Bu yaklaşımda, moleküler orbitallerin tekli seti kullanılır. Bu orbitallerin bir kısmı çift olarak doldurulmuştur ve bir kısmı α spinli elektronlarla tekli olarak doldurulmuştur. Şekil 5.5' de 5 elektronlu durum için bu gösterilmiştir. Tekli determinantda kullanılan spin orbitalleri $(\psi_1\alpha)$ $(\psi_1\beta)$ $(\psi_2\alpha)$ $(\psi_2\beta)$ $(\psi_3\alpha)$ 'dır. $c_{\mu i}$ katsayıları Eş. 5.42 ile tanımlıdır ve optimum değerleri Eş. 5.51' in değişik şartlarında elde edilir. Bununla birlikte tekli ve çift orbitallere farklı şartları uygulandığı için, detayları daha karışıktır.



Şekil 5.6. $(\psi_1^\alpha\alpha), (\psi_1^\beta\beta), (\psi_2^\alpha\alpha), (\psi_2^\beta\beta), (\psi_3^\alpha\alpha)$ için elektron konfigürasyon diyagramı

Açık-kabuk sistemleri için yaygın olarak kullanılan ikinci tip moleküler orbital *spin-sınırlamasız Hartree-Fock (UHF) teori*' dir. Bu yaklaşımda, α ve β elektronları için

farklı uzaysal orbitaller kabul edilmiştir. Böylece ψ_i^α ve ψ_i^β ($i = 1, \dots, N$) moleküler orbitallerinin iki farklı seti oluşturulur. Beş elektronlu durum için elektron konfigürasyonu $(\psi_1^\alpha \alpha)(\psi_1^\beta \beta)(\psi_2^\alpha \alpha)(\psi_2^\beta \beta)(\psi_3^\alpha \alpha)$ şeklinde yazılır ve Şekil 5.6' da gösterildiği gibidir. Önceki gösterimden farklı olarak burada dikkat edilmesi gereken şey, daha önce iki elektronla doldurulmuş ψ_1 orbitali; şimdi ψ_1^α ve ψ_1^β şeklinde iki ayrı orbitalle yer değiştirmiştir. RHF fonksiyonu, UHF fonksiyonunun özel bir hali olduğu için, optimize edilmiş UHF enerjisi optimize edilmiş RHF enerjisinin altında olmalıdır. Diğer taraftan UHF fonksiyonları, toplam spin operatörünün (gerçek dalga fonksiyonundan farklı nicelik) doğru özfonksiyonları olmadıkları için dezavantajlıdır.

UHF teorisinde, iki katsayılar seti ile iki moleküler orbitallerin seti tanımlanır;

$$\psi_1^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu 1}^\alpha \phi_\mu \quad ; \quad \psi_1^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu 1}^\beta \phi_\mu \quad (5.61)$$

Roothaan-Hall eşitliklerinin UHF genelleştirmelerine ulaşmak için, bu katsayılar bağımsız olarak değiştirilir. UHF için yapılan bu genelleştirmeler:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^\alpha - \epsilon_i^\alpha S_{\mu\nu}) c_{\mu i}^\alpha = 0$$

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu}^\beta - \epsilon_i^\beta S_{\mu\nu}) c_{\mu i}^\beta = 0 \quad \mu=1,2,3,\dots,N \quad (5.62)$$

Buradaki iki Fock matrisi şu şekilde tanımlıdır:

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu}^{\text{kor}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \left[(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\alpha(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

$$F_{\mu\nu}^\beta = H_{\mu\nu}^{\text{kor}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N \left[(P_{\lambda\sigma}^\alpha + P_{\lambda\sigma}^\beta)(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\beta(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (5.63)$$

Yoğunluk matrisleri de şöyle verilir:

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{\alpha_{occ}} c_{\mu i}^{\alpha*} c_{\nu i}^{\alpha} \quad ; \quad P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i=1}^{\beta_{occ}} c_{\mu i}^{\beta*} c_{\nu i}^{\beta} \quad (5.64)$$

UHF eşitliklerindeki $H_{\mu\nu}^{kor}, (\mu\nu|\lambda\sigma), S_{\mu\nu}$ integralleri, kapalı-kabuk hesaplamalarındaki Roothann-Hall işleminde tanımlandığı gibidir.

5.1.4. Diferansiyel çakışmanın ihmali (NDO) yaklaşımı

Başlıca yarı-deneysel yöntemler genellikle iki yaklaşımdan birini içerir [28]. İlk yaklaşım, *etkin* tek-elektron Hamiltonyenidir. Burada Hamiltonyen matris elemanları, deney sonuçları ile hesaplama sonuçlarını karşılaştırmak için deneysel veya yarı-deneysel değerlerle verilir.

İkinci yaklaşım, belirli *diferansiyel çakışma* terimlerinin ihmal edildiği belirgin matematiksel yaklaşımı temel alır. Bu yaklaşımlar, deneysel parametrelerle ve deneysel sonuçlar için uygun bir süreç olarak ayarlanabilir parametreleriyle Schrödinger eşitliğinin yeni bir yaklaşık formunun kullanılmasıyla dengelenirler. Moleküller için Schrödinger eşitliğinin herhangi bir çözümünde karşılaşılan başlıca zorluk, iki-elektron integrallerinin $(mn|ls)$ sayısının çok fazla olmasıdır ($\approx N^4$). Bu integraller şu şekilde tekrar tanımlanırsa:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_{\mu}^A(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^C(r_2) \phi_{\sigma}^D(r_2) dr_1 dr_2 \quad (5.65)$$

burada ϕ_{μ}^A , A atomunun atomik orbitalidir. Genelde bu integraller A, B, C, D şeklinde dört farklı merkezdeki ϕ_{μ} atomik orbital temel fonksiyonlarını içerir. Başlıca fonksiyonun iki-merkez yük dağılımı, $\phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B$, olduğu düşünülebilir. Bu dağılımlar integre edildiği zaman çakışma integrali elde edilir.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^A(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) dr_1 \quad (5.66)$$

Diferansiyel çakışma yaklaşımı şunu söyler: Çoğu durumda $S_{\mu\nu} \ll 1$ ’ dir. Çakışmanın ya da onun yukarıdaki integrant da gösterilen orijinal argümanı çeşitli yollarla ihmal edilebilir veya yaklaştırılabilir. En basit yaklaşım, *diferansiyel çakışmanın tam ihmalidir*.

$$\phi_{\mu} \phi_{\nu} = \delta_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\mu} \quad (5.67)$$

İkinci temel yaklaşım diatomik diferansiyel çakışmanın ihmalidir.

$$\phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B = \phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^A \delta_{AB} \quad (5.68)$$

Her iki yaklaşım da genel eşitliklerde önemli sadeleştirmelere yol açarlar. En önemli sadeleştirme diferansiyel çakışmanın tam ihmalıyla (CNDO) ile ilgili olanıdır. Diferansiyel çakışmanın ara ihmali (INDO, ZINDO/1, ZINDO/S) tek-merkez terimlerinin bazılarını korur. Diatomik diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO) tek-merkez terimlerinin tümünü korur. TND0 yöntemi atom numarasından ziyade atom tipine dayanan parametrelerle CNDO/INDO’ nun bir versiyonudur.

Şimdi bu çalışmada kullanılan yarı deneysel yöntemleri kısaca inceleyelim.

MNDO

MNDO, diatomik diferansiyel çakışmanın ihmali (NDDO) yaklaşımını temel alan, düzenlenmiş diatomik çakışma integrali yöntemidir. Bu yöntem Dewar ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur. NDDO yaklaşımına dayanan MNDO Fock matrisinin elemanları aşağıdaki şekilde tanımlanır. ϕ_{μ} ve ϕ_{ν} Fock matrisinin diyagonal elemanları dışındaki farklı merkezlerdeyse;

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} - \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (\mu, A' \text{ da}; \nu, B' \text{ de ve } A \neq B) \quad (5.71)$$

şeklindedir. ϕ_{μ} ve ϕ_{ν} aynı merkezdeki farklı orbitallerse, o zaman Fock matrisinin diyagonal dışındaki elemanları;

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + P_{\mu\nu}^{\alpha} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_B \sum_{\sigma}^B \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha+\beta} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (5.72)$$

$(\mu, A' \text{ da}; \nu, A' \text{ da ve } \mu \neq \nu)$,

Fock matrisinin diyagonal elemanları;

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = H_{\mu\mu} + \sum_{\nu}^A [P_{\nu\nu}^{\alpha+\beta} (\mu\mu|\nu\nu) - P_{\nu\nu}^{\alpha} (\mu\nu|\mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma}^{\alpha+\beta} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (5.73)$$

burada $P^T \equiv P^{\alpha+\beta} \equiv P^{\alpha} + P^{\beta}$, dır. Yukarıdaki üç eşitlikte, α ve β üst indisleri sırasıyla β ve α ile yer değiştirilerek, beta orbitallerindeki Fock matrisi elemanları için üç benzer eşitlik basitçe elde edilebilir.

Sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) hesaplamalarının Fock matrisi için yukarıdakine benzer ifadeler eşitliklerde $1/2P^T$ ile P^{α} (yada P^{β}) yer değiştirilerek basitçe oluşturulabilir.

Karışım modeller

MNDO, AM1 ve PM3' de kullanılan karışım modeller birbiriyle özdeştir. Çünkü bu üç yöntem de NDDO yaklaşımını temel alır [28]. Klasik bölge ve kuantum mekanik bölge arasındaki yüklerin etkileşmesi sebebiyle kor Hamiltonyen düzeltilmesi (μ ve ν , A atomunda);

$$\Delta H_{\mu\nu} = - \sum_B (Z_B - Q_B) \gamma_{\mu\nu}^{AB} \quad (5.74)$$

şeklindedir ve $\gamma_{\mu\nu}^{AB}$;

$$\gamma_{AB} = (\mu_A v_A | s_A s_B) \quad (5.75)$$

ile hesaplanır. Kuantum mekaniksel bölgedeki çekirdek ve yükler (elektronik ve çekirdek yüklerini içerir) arasındaki etkileşme enerjisi şu şekilde verilir.

$$\Delta E_N = \sum_{(A,B)} \left\{ Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) \left[1 + \exp(-a_A R_{AB}) + \frac{\exp(-a_A R_{AB})}{R_{AB}} \right] - Z_A Q_B (s_A s_A | s_B s_B) \right\} \quad (5.76)$$

$$(s_A s_A | s_B s_B) = \frac{1}{\left[R_{AB}^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{AM_A} + \frac{1}{AM_B} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (5.77)$$

burada AM monopol-monopol etkileşim parametresidir.

MNDO/d

Bu yöntem d orbitallerini kullanması yönüyle MNDO' dan ayırt edilebilir.

AM1 ve PM3

AM1 (Austin Model 1) düzenlenmiş MNDO yöntemidir ve Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. James J. P. Stewart tarafından geliştirilen PM3, NDDO yaklaşımına dayanır ve AM1' in yeniden parametrize edilmiş halidir. Coulomb ve değiş-tokuş integralleri hesaplandığı zaman NDDO tüm tek-merkez diferansiyel çakışma integrallerini muhafaza eder. PM3, AM1' den sadece parametrelerin değerleriyle ayrılır. PM3 için parametreler, hesaplanmış moleküler özelliklere karşı daha geniş ve çok daha büyük sayıda çeşitli deneylerle karşılaştırılarak çıkarılır. Tipik olarak PM3' de bağlı olmayan etkileşmeler AM1' den daha az iticidir. PM3

başlıca organik moleküller için kullanılır.

5.1.5. *Ab-initio* yöntemi

Ab-initio yöntemler moleküler orbital genişletmesi için keyfi baz setinin oluşturulması ile karakterize edilmiştir. Tüm gereken integrallerin hesabı bu baz setini içerir [28].

Ab-initio hesaplamalar öz uyumlu alan (SCF) hesabına eşit olan Hartree-Fock yaklaşımıyla ya da korelasyonun etkisini içeren geliştirilmiş Hartree-Fock yaklaşımıyla yapılabilir. Bu çalışmada *ab-initio* SCF hesaplamaları, belirli bir sonlu sayıda temel fonksiyonun kullanılmasıyla ortaya çıkan herhangi bir ileri yaklaşıma gerek olmadan Roothaan-Hall eşitlikleri ile yapıldı. Bu nedenle *ab-initio* hesaplamaları genellikle yarı deneysel hesaplamalardan daha iyi sonuçlar verir ve Schrödinger eşitliğini çözmek için yarı deneysel yöntemlerden daha temel yaklaşımlar içerir.

Ab-initio yönteminde, atomik orbital temel fonksiyonları üzerindeki tüm integraller hesaplanabilir ve SCF hesabının Fock matrisi integrallerden oluşturulur. Fock matrisi iki kısma ayrılır: tek-elektron Hamiltonyen matrisi H ve iki-elektron matrisi G;

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^{\text{eff}} | \nu \rangle \quad (5.78)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (5.79)$$

Ab-initio hesaplaması aşağıdaki integral çeşitlerinin hesabını içerir:

1. Çakışma integralleri: $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$
2. Kinetik enerji integralleri: $T_{\mu\nu} = \langle \mu | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) | \nu \rangle$

3. Çekirdek-elektron çekim enerjisi integralleri: $V_{\mu\nu} = \langle \mu | \frac{Z_A}{r_A} | \nu \rangle$
4. Elektron-elektron itme enerjisi integralleri: $(\mu\nu|\lambda\sigma) = \langle \mu\nu | \frac{1}{r_{12}} | \lambda\sigma \rangle$

İlk üç integral tipi tek veya iki merkez içerir. Dördüncü integral tipi dört merkeze kadar içerebilir.

Bu noktada temel yaklaşım, toplam dalga fonksiyonunun tekli Slater determinantı olması ve moleküler orbitallerin atomik orbitallerin temel fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan (MO-LCAO) oluşmasıdır. Diğer taraftan *ab-initio* hesaplaması LCAO temel fonksiyon (baz seti) seçildiği zaman başlatılır. Matematiksel olarak, fonksiyonların herhangi bir seti *ab-initio* hesaplaması için bir temel fonksiyon olabilir. Bununla birlikte temel fonksiyon seçilirken düşünülecek iki temel şey vardır. İlki en etkin ve en doğru fonksiyonların kullanılmasını istemek; ikincisi iki-elektron integral hesabının hızını düşündürmek.

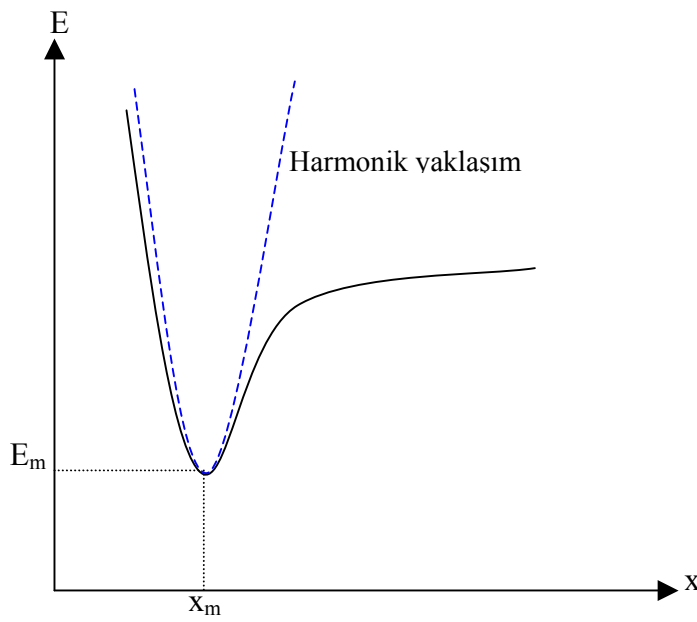
Hidrojen atomu için Schrödinger eşitliği $e^{-\alpha r}$ formunda dalga fonksiyonu için tam olarak çözülür. Bu Slater tipi orbitaller (STOs) iyi temel fonksiyonlardır. Bununla birlikte STO temel fonksiyonlarını kullanan çoklu-merkez iki-elektron integrallerinin ihtiyacı olan hesabın analitik olarak yapılması çok zordur. Gaussian temel setleri ile MO Gaussian tipi atomik orbitallerin (GTOs) lineer kombinasyonu olarak genişletilir. GTO' ler iki-elektron integral hesabını büyük ölçüde basitleştirir. Çünkü GTO' leri içeren çoklu-merkez integralleri STO' leri içeren integrallerden çok daha kolayca hesaplanabilir.

5.2. Geometrik Optimizasyon

Moleküler modellemede hesaplamalar sistem belirli bir geometrideyken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak

tanımlanır. PES moleküler yapı ile sonuç arasındaki ilişkiyi verir [27].

Bir molekül için potansiyel enerji eğrileri ya da yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta da bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 5.7' deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjiye karşılık gelen nokta E_m ve x_m ile gösterilmiştir.



Şekil 5.7. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Potansiyel enerjinin harmonik kısmı Hooke yasasına uygundur.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (5.80)$$

Bu ifadedeki G enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (5.81)$$

ifadesiyle verilir. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (5.82)$$

olarak ifade edilir. Burada $(x - x_m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen sabitlerin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır. Bu matrisi şu şekilde gösterebiliriz:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \quad (5.83)$$

Geometri optimizasyonu, $x_1^m, x_2^m, \dots$ konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulma işlemine verilen addır. Bu, ilk aşama olarak gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (5.84)$$

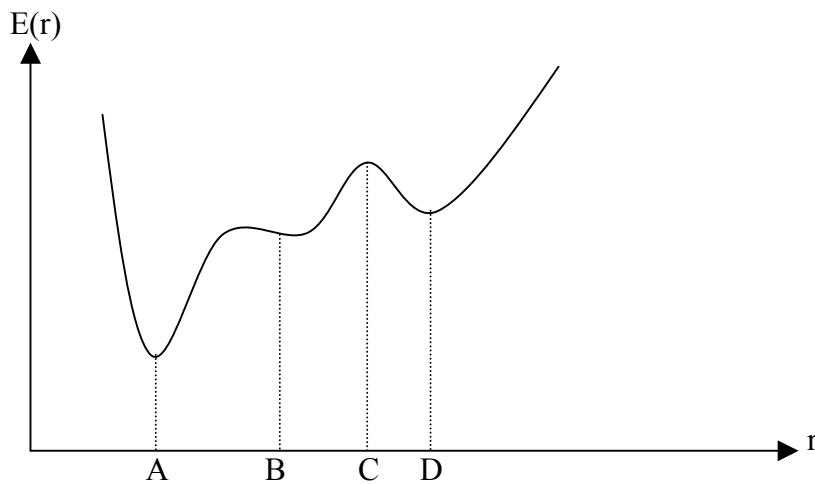
İkinci aşama ise gradyent vektörünü sıfır yapan noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (5.85)$$

Bu gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisine karşılık gelir. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar

görülebılır (Şekil 5.8). Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar varsa, bunlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimuma, diğér yönde yerel maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalara “eyer noktaları” adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş noktalarına karşılık gelir.

Geometrik optimizasyon işlemi, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Dolayısıyla moleküler sistemin denge yapılarını bulmuş olur. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara optimizasyona *minimizasyon* denir. Bu çalışmada minimumlara optimizasyon göz önüne alındı.



Şekil 5.8. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet bu gradyentin negatif işaretlisidir. Bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfır olur. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g' nin sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denir. Geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı amaçlar.

Geometrik optimizasyonu bir giriş geometrisindeki moleküler yapıyla başlar ve optimizasyon sırasında potansiyel enerji yüzeyini tarar. Bir noktada enerji ve

gradyent hesabı yapıldıktan sonra, bir sonraki adımda hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Gradyent, eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı da verir.

Enerjinin konuma göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu, kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian matrisini de hesaplar. Kuvvet sabitleri mevcut hesaplanan noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ve bir sonraki adımın belirlenmesi için gerekli bilgiyi sağlar. Optimizasyon kuvvetin sıfır olduğu noktaya *yakınsadığında* tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride $\mathbf{g}$ vektörü sıfırdır ve bir sonraki adımda hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon işlemi tamamlanmış olur [27].

Bu çalışmada kullanılan geometri optimizasyonunun algoritmalarını kısaca inceleyelim.

5.2.1. Geometrik optimizasyon algoritmaları

Geometrik optimizasyon hesabının yapılma amaçları:

1. Potansiyel enerji yüzeyinin minimumunu karakterize etmek. Bu durumdaki bir molekülün atomik koordinatları ve enerjisi incelenebilir.
2. Yeni bir kararlı yapı elde etmek.
3. Moleküler dinamik simülasyona bir molekül hazırlamak.

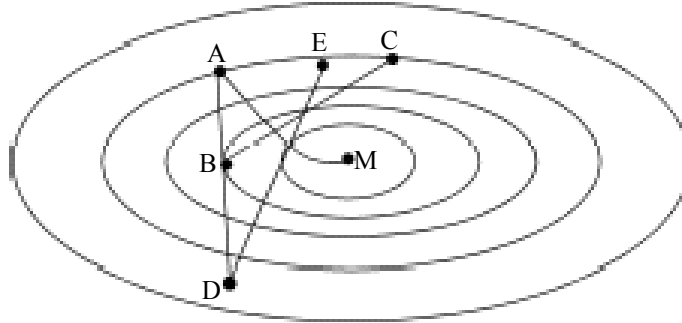
Geometrik optimizasyon işleminde genelde şu üç algoritmayı kullanır [28].

1. Steepest descent
2. Conjugate gradient
3. Block diagonal

Steepest descent

Bu yöntem birinci mertebeden bir minimizasyon yöntemidir. Potansiyel enerjinin konuma göre birinci türevini kullanır. Bu yöntem, potansiyel enerji yüzeyindeki atomlar arası kuvvetin en dik eğiminin aşağısına hareket eder. Azalma, potansiyel enerjinin negatif gradyentinin doğrultusundaki koordinatlara bir artış eklenerek tamamlanır.

Şekil 5.9’ daki potansiyel enerji yüzeyi M’ de minimuma sahip olsun. Eğer minimizasyona A noktasından başlanmışsa ve sonsuz küçük adımlarla işleme devam ediliyorsa, yapı steepest descent optimizasyonu sırasında A-M yolunu izler. Eğer ilk adım daha büyükse ve B noktasına gelinmişse; bir sonraki adım yapıyı B-C yolu boyunca ilerleyerek C noktasına götürebilir. Daha büyük başlangıç adımı, yapıyı D’ ye götürebilir. İkinci adım minimumdan uzaklaşan D-E yolu boyunca ilerleyerek E noktasına götürebilir. Başlangıç adımının sonsuz küçük olmadığı durumlarda minimumdan uzaklaşılır.



Şekil 5.9. Steepest descent yönteminin işleyişi

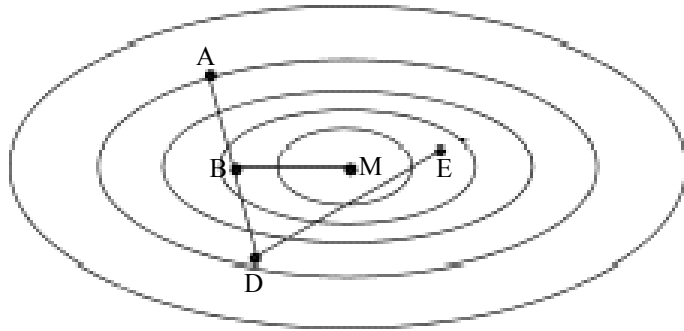
Steepest descent yöntemi, atomdaki büyük kuvvetleri hızlı şekilde azaltır. Bu, özellikle başlangıç yapılarında bulunan bağımsız büyük etkileşimleri ortadan kaldırmak da yararlı olur. Steepest descent’ deki her bir adım, minimum hesaplama süresi kullanır. Bu yöntemin dezavantajı ise minimuma doğru yakınsamanın çok zaman almasıdır.

Conjugate gradient

Conjugate gradient yöntemi da birinci mertebeden bir minimizasyon yöntemidir. Bu yöntem, hem anlık gradyenti hem de bir önceki araştırma doğrultusunu kullanır. Bu yönüyle steepest descent yönteminden farklıdır.

Conjugate gradient minimizasyonunun avantajı: doğrultuyu bulmak için minimizasyonun geçmişini kullanması ve steepest descent yönteminden daha hızlı yakınsamasıdır. Ayrıca, adım büyüklüğünü belirtmek için bir b skala faktörü kullanılır.

Steepest descent yöntemiyle karşılaştırıldığı zaman; bu yöntem en uygun adım büyüklüklerini verir. Örneğin, bu yöntemle steepest descent yönteminin adımlarını karşılaştıralım. Şekil 5.10' da, eğer ilk adım A' dan B' ye ilerlerse; sistem ikinci adımdan sonra minimum potansiyel enerjiye ulaşabilir.



Şekil 5.10. Conjugate gradient yönteminin işleyişi

Eğer ilk adım A-D olacak şekilde daha büyükse, bu durumda yöntem ikinci adımda minimuma çok yakın olan E noktasına ulaşır. Çünkü optimizasyon sondan bir önceki adımı hatırlar.

Conjugate gradient yönteminin iki çeşidi vardır: Polak-Ribiere ve Fletcher-Reeves. Polak-Ribiere Conjugate gradient yöntemi daha iyi bir yöntemdir.

Büyük moleküllerin geometrik optimizasyonları beklenenden daha uzun sürer. Conjugate gradient için gerekli hesap döngüsünün sayısı yaklaşık olarak atom sayısı (N) ile orantılıdır ve döngü zamanı N^2 ile orantılıdır.

Block diagonal

Newton-Raphson blok diyagonal yöntemi ikinci mertebeden bir minimizasyon yöntemidir. Bu yöntem, konuma göre potansiyel enerjinin birinci ve ikinci türevlerini hesaplar. Bu türevler potansiyel enerji yüzeyinin eğrilik ve eğimi hakkında bilgi verir. Tam Newton-Raphson yönteminin aksine blok diyagonal algoritması, iki atoma göre ikinci türevden kaçınmak için bir atoma ait ikinci türev matrisini hesaplar.

Bu yöntem sadece MM^+ kuvvet alanı için kullanışlıdır. Conjugate gradyent yöntemi için doğru olsa da, başlangıç yapısındaki atomlar arası kuvvet çok büyük olduğu zaman (bu durumda moleküler yapı minimum değildir) bu algoritmayı kullanmamak gerekir. Bu yöntemde, diyagonal blokların dışındaki terimler ihmal edildiği için bazen yakınsama hatalı ya da kararsız olabilir. Bu tür durumlarda conjugate gradient yönteminin kullanılması daha iyidir.

5.2.2. Yakınsama kriterinin belirlenmesi

Geometrik optimizasyon işlemi yapılırken, yöntem seçildikten sonra iki yakınsama kriterini belirtmek gerekir:

1. Rms gradyent
2. Optimizasyon döngülerinin maksimum sayısı

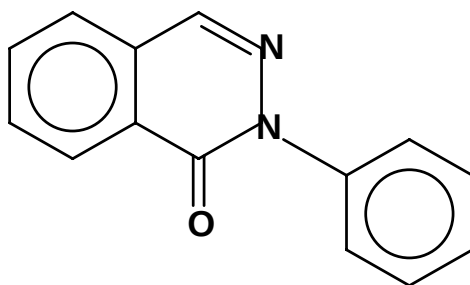
Kullanılan optimizasyon yöntemine ve atomların başlangıç kuvvetlerine göre bir molekülün minimizasyonu için gereken döngü sayısı değiştiğinden, yeterli geometrik optimize için kaç döngü gerektiğini önceden bilmek mümkün değildir. Döngü sayısını bulmak için atom sayısı başına 15 döngü alınır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ (2-fenil-2H-fitalazin-1-on) Kristali

6.1.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin hazırlanması

O-karboksibenzaldehit fenilhidrazon sentezlenmesi amacı ile fenilhidrazin (2,16 g, 0,02 mol) ile o-karboksibenzaldehit (2,56 g, 0,01 mol), pH değeri 5-6 olan methanolik ortamda reaksiyona sokuldu. Kristalografik yapı çözümü sonucu, oluşan ürünün beklenildiği gibi o-karboksibenzaldehit fenilhidrazon değil 2-fenil-2H-fitalazin-1-on bileşiğinin oluştuğu görüldü. Oluşan bileşiğin şekli Şekil 6.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin kimyasal yapısı

Fitalazin ($C_8H_6N_2$, 2,3-benzodiazin olarak da adlandırılır) iki bitişik N atomlu diazanaphthalene’ dir. Benzodiazin serisinin diğer üyeleri gibi fitalazinin de iyileştirici ilaç olarak geniş uygulamaları bulunmaktadır. Ayrıca endüstride, eczacılıkta ve anti-sıtma ilaçlarının sentezinde ara ürün olarak yaygın biçimde kullanılır. Çeşitli fitalazin bileşikleri ayrılmış hepatocytes’ larde acroleinin sebep olduğu zehirlenmelere karşı güçlü koruyucudur. Fitalazin içeren bazı bileşikler PDE4 inhibitörü olarak kullanılır. Test edilmiş bütün bileşiklerin özellikle PDE4 tutucu (engelleyici) olduğu bulunmuştur [31]. Bazı fitalazin türevlerinin de AMPA karşıt aktivitesine sahip olduğu görülmüştür [32].

6.1.2. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması

2 fenil-2H-fitalazin-1-on (C₁₄H₁₀N₂O) kristali için yansıma verileri toplandıktan sonra 25 yansıma dikkate alınarak birim hücre parametreleri tespit edildi. Bulunan parametrelere göre yapının P2₁/n uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

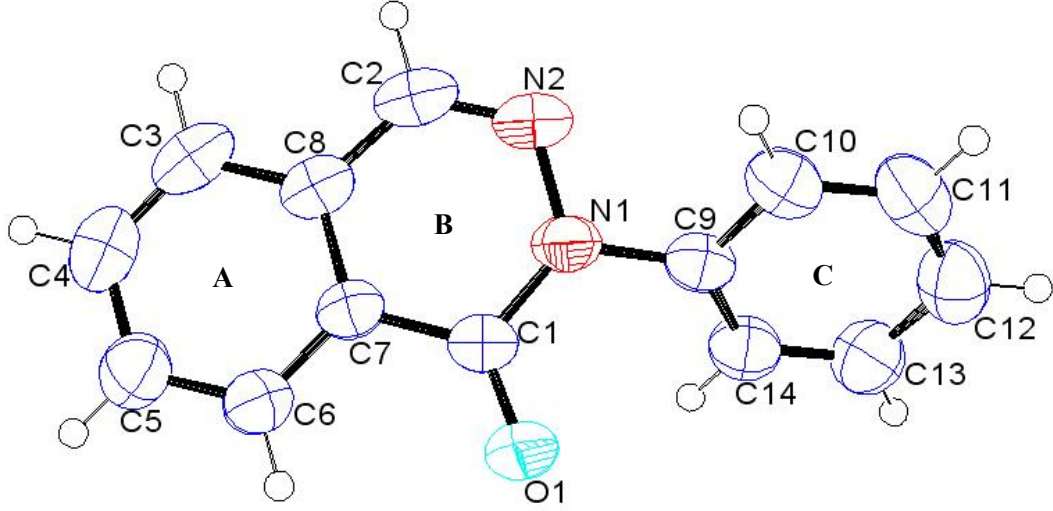
Toplanan verilere soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra, yapı SHELXS-86 programı [16] kullanılarak direkt yöntemlerle atom konumları belirlenerek çözüldü. Çalıştığımız kristal yapıda çözüm işlemleri sonucu R = 0,201 elde ettiğimiz çözüm yapımız simetri merkezine sahip olduğu için 0,201 < 0,5 kriterine uyduğundan; bu aşamadan sonra arıtım işlemlerine geçildi. 1615 deneysel yansımadan $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 915 yansıma ve 155 parametre kullanılarak SHELXL-97 [15] programı ile F^2 ye göre arıtım yapıldı. Arıtım işlemleri sonucu R = 0,0434, wR = 0,1131 ve GooF = 1,037 olarak elde edildi.

Kristal içeriği ve deneysel veriler Çizelge 6.2' de verilmiştir. Ağırlık faktörü programda; $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_h^0)^2 + (0,0722p)^2 + 0,00p]}$ ve $p = \frac{(F_h^0)^2 + 2(F_h^c)^2}{3}$ olarak alınmıştır.

Moleküldeki hidrojen atomlarının yerleri fark Fourier sentezi ile belirlenemediği için, geometrik olarak yerleştirildi. Hidrojen atomları hariç diğer tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı.

Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge 6.3 - Çizelge 6.7 arasında verilmiştir. ORTEP-III çizim programı [25] kullanılarak molekülün şekli oluşturuldu (Şekil 6.2). Bu çalışmada incelenen yapı için bulunan bağ uzunluk ve açıları benzer yapılarla karşılaştırdığımızda, bağ uzunluk ve açı değerlerinin bu tür yapılar için uygun olduğu

görüldü [33-38].



Şekil 6.2. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir

Moleküldeki tüm halkalar düzlemseldir. O1 atomu B düzleminin 0,079(3) Å aşağısındadır. C9 atomu ise B düzleminin 0,190(4) Å yukarısındadır. Moleküldeki halkaları şu şekilde isimlendirirsek; C3-C4-C5-C6-C7-C8 atomlarının oluşturduğu halka A, N1-N2-C1-C2-C7-C8 atomlarının oluşturduğu halka B, C9-C10-C11-C12-C13-C14 atomlarının oluşturduğu halka C halkası, olarak tanımlansın. Bu halkaların oluşturduğu düzlemler arası dihedral açıları Çizelge 6.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Molekül düzlemleri arasındaki açılar

Halkalar	Dihedral Açılar (°)
A - B	3,7(1)°
A - C	53,3(1)°
B - C	53,0(1)°

Çizelge 6.2. Kristal içeriği ve deneysel veriler

Formül	$C_{14}H_{10}N_2O$
Formül Ağırlığı	$M = 224,24$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	$Z = 4$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 8,085(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 6,817(6) \text{ \AA}$ $\beta = 94,03(4)^\circ$ $c = 19,69(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,00^\circ$
Kristal Hacmi	$V = 1082,5(1) \text{ \AA}^3$
Yoğunluk	$D_x = 1,364 \text{ g/cm}^3$
Soğurma Katsayısı	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,09 \text{ mm}^{-1}$
Sıcaklık	$T = 293 (2) \text{ K}$
Kristal Rengi	Açık sarı
Kullanılan X-Işını	MoK_α
$F(000)$	464
$2\theta_{\max}$	$48,30^\circ$
$R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0434
$\omega R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,1131
GooF	1,037
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,036
$(\Delta\rho)_{\max}$	$0,155 \text{ e\AA}^{-3}$
$(\Delta\rho)_{\min}$	$-0,136 \text{ e\AA}^{-3}$
Ölçülen Yansıma Sayısı	1615
Kullanılan Yansıma Sayısı	915 $(F^2 > 2\sigma(F^2))$
Aritılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler (SHELXS-86)
Aritım	En Küçük Kareler Yöntemi (SHELXL-97) Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.3. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,1222(3)	0,0497(4)	0,0998(1)	0,0496(7)
C2	-0,1415(4)	-0,1996(5)	0,1196(2)	0,0679(9)
C3	-0,3424(3)	0,0507(5)	0,0716(1)	0,0670(9)
C4	-0,3692(4)	0,2321(6)	0,0434(2)	0,0721(9)
C5	-0,2366(4)	0,3530(5)	0,0323(1)	0,0696(9)
C6	-0,0771(3)	0,2932(4)	0,0503(1)	0,0600(8)
C7	-0,0468(3)	0,1098(4)	0,0785(1)	0,0470(7)
C8	-0,1801(3)	-0,0130(5)	0,0891(1)	0,0546(7)
C9	0,2877(3)	-0,2009(4)	0,1655(1)	0,0503(7)
C10	0,3379(4)	-0,3908(5)	0,1537(2)	0,0623(8)
C11	0,4775(4)	-0,4635(5)	0,1890(2)	0,0710(9)
C12	0,5662(4)	-0,3500(5)	0,2365(2)	0,0726(9)
C13	0,5147(4)	-0,1597(5)	0,2479(1)	0,0671(9)
C14	0,3765(3)	-0,0864(4)	0,2124(1)	0,0571(8)
N1	0,1342(3)	-0,1305(3)	0,1333(1)	0,0519(6)
N2	0,0035(3)	-0,2572(3)	0,1413(1)	0,0653(7)
O1	0,2465(2)	0,1468(3)	0,0911(9)	0,0627(6)
H2	-0.2290	-0.2861	0.1240	0.082
H3	-0.4318	-0.0304	0.0792	0.080
H4	-0.4768	0.2742	0.0317	0.087
H5	-0.2555	0.4756	0.0126	0.084
H6	0.0111	0.3768	0.0434	0.072
H10	0.2776	-0.4689	0.1222	0.075
H11	0.5124	-0.5907	0.1806	0.085
H12	0.6596	-0.4004	0.2606	0.087
H13	0.5741	-0.0816	0.2798	0.081
H14	0.3427	0.0416	0.2201	0.069

Çizelge 6.4. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å²). ($\exp[-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} \ell^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} h\ell a^* c^* + 2U_{23} k\ell b^* c^*)]$ ifadesinin katsayıları)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0,053(2)	0,045(2)	0,051(2)	-0,001(1)	0,007(1)	-0,008(1)
C2	0,062(2)	0,065(2)	0,077(2)	-0,003(2)	0,009(2)	-0,026(2)
C3	0,048(2)	0,089(3)	0,065(2)	-0,017(2)	0,008(1)	-0,019(2)
C4	0,056(2)	0,090(3)	0,069(2)	-0,010(2)	-0,005(2)	0,007(2)
C5	0,064(2)	0,070(2)	0,073(2)	-0,003(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
C6	0,053(2)	0,061(2)	0,065(2)	0,006(2)	0,001(1)	-0,008(2)
C7	0,047(2)	0,049 (2)	0,046(2)	-0,004(1)	0,007(1)	-0,007(1)
C8	0,050(2)	0,063(2)	0,051(2)	-0,007(1)	0,007(1)	-0,012(2)
C9	0,056(2)	0,046(2)	0,050(2)	0,002(1)	0,010(1)	-0,006(1)
C10	0,073(2)	0,050(2)	0,065(2)	-0,001(2)	0,010(2)	0,002(2)
C11	0,083(2)	0,058(2)	0,073(2)	0,010(2)	0,019(2)	0,017(2)
C12	0,072(2)	0,085(3)	0,062(2)	0,015(2)	0,008(2)	0,011(2)
C13	0,068(2)	0,071(2)	0,062(2)	-0,003(2)	-0,000(2)	-0,002(2)
C14	0,064(2)	0,050(2)	0,057(2)	-0,007(1)	0,005(2)	-0,004(2)
N2	0,064(2)	0,051(2)	0,080(2)	0,002(1)	0,006(1)	-0,020(1)
N1	0,051(1)	0,045(2)	0,060(1)	0,001(1)	0,006(1)	-0,010(1)
O1	0,049(1)	0,056(1)	0,083(1)	0,012(1)	0,009(1)	-0,011(1)

Çizelge 6.5. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	Bağ Uzunlukları(Å)
C7-C6	1,384(4)
C7-C8	1,392(3)
C7-C1	1,459(3)
C6-C5	1,375(3)
C5-C4	1,381(4)
C4-C3	1,367(4)
C3-C8	1,402(4)
C8-C2	1,431(4)
C2-N2	1,281(3)
C1-O1	1,226(3)
C1-N1	1,394(3)
C9-C14	1,372(3)
C9-C10	1,381(4)
C9-N1	1,436(3)
C10-C11	1,375(4)
C11-C12	1,376(4)
C12-C13	1,385(4)
C13-C14	1,371(4)
N2-N1	1,382(3)

Çizelge 6.6. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları (°)

Atomlar	Bağ açıları (°)	Atomlar	Bağ açıları (°)
C6-C7-C8	119,1(3)	N1-C1-C7	114,6(2)
C6-C7-C1	120,3(2)	C14-C9-C10	120,0(3)
C8-C7-C1	120,5(3)	C14-C9-N1	120,1(3)
C5-C6-C7	120,5(3)	C10-C9-N1	119,6(3)
C6-C5-C4	120,4(3)	C11-C10-C9	119,6(3)
C3-C4-C5	120,1(3)	C10-C11-C12	120,7(3)
C4-C3-C8	119,9(3)	C11-C12-C13	119,3(3)
C7-C8-C3	119,9(3)	C14-C13-C12	120,1(3)
C7-C8-C2	116,7(3)	C13-C14-C9	120,4(3)
C3-C8-C2	123,4(3)	C2-N2-N1	117,4(2)
N2-C2-C8	125,4(3)	N2-N1-C1	125,1(2)
O1-C1-N1	120,7(2)	N2-N1-C9	112,6(2)
O1-C1-C7	124,6(3)	C1-N1-C9	122,2(2)

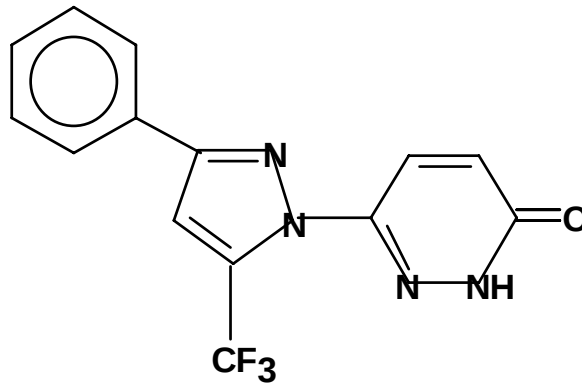
Çizelge 6.7. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)

Atomlar	Torsiyon açıları (°)	Atomlar	Torsiyon açıları (°)
C8-C7-C6-C5	-0,6(4)	N1-C9-C10-C11	-174,6(2)
C1-C7-C6-C5	-177,8(2)	C9-C10-C11-C12	1,0(4)
C7-C6-C5-C4	1,2(4)	C10-C11-C12-C13	-0,9(4)
C6-C5-C4-C3	-0,8(4)	C11-C12-C13-C14	0,3(4)
C5-C4-C3-C8	-0,2(4)	C12-C13-C14-C9	0,3(4)
C6-C7-C8-C3	-0,4(4)	C10-C9-C14-C13	-0,3(4)
C1-C7-C8-C3	176,7(2)	N1-C9-C14-C13	173,9(2)
C6-C7-C8-C2	-178,9(2)	C8-C2-N2-N1	-1,4(4)
C1-C7-C8-C2	-1,8(4)	C2-N2-N1-C1	-4,2(4)
C4-C3-C8-C7	0,8(4)	C2-N2-N1-C9	173,9(2)
C4-C3-C8-C2	179,2(3)	O1-C1-N1-N2	-175,0(2)
C7-C8-C2-N2	4,3(4)	C7-C1-N1-N2	6,2(3)
C3-C8-C2-N2	-174,2(3)	O1-C1-N1-C9	7,0(4)
C6-C7-C1-O1	-4,5(4)	C7-C1-N1-C9	-171,8(2)
C8-C7-C1-O1	178,4(2)	C14-C9-N1-N2	-124,7(3)
C6-C7-C1-N1	174,2(2)	C10-C9-N1-N2	49,6(3)
C8-C7-C1-N1	-3,0(3)	C14-C9-N1-C1	53,6(3)
C14-C9-C10-C11	-0,3(4)	C10-C9-N1-C1	-132,2(3)

6.2. C₁₄H₉F₃N₄O (6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]piridazin-3(2H)-on) Kristali

6.2.1. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin hazırlanması

Bu bileşiğin sentezi için, 30 ml asetik asitte sodyum asetat trihidrat (15 mmol) ve 1-(6-klorpiridazin-3-il)-3-fenil-5-hidroksi-5-triflorometil-4,5-dihidropirazol (10 mmol) geri çeviren soğutucu altında kaynatıldı ve daha sonra 150 ml buzlu-su karışımına boşaltıldı. Oluşan çökelti süzüldü. Önce sodyum karbonat çözeltisi ile sonra su ile yıkandı. Daha sonra kurutularak toluenden kristallendirildi [39]. Oluşan bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 6.3' de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.3. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin kimyasal yapısı

Bu bileşik analjezik ve antienflamatuvar etki gösterebilecek bir ilaç olarak kullanmak amacıyla sentezlenmiştir. Bu özellikleri açısından incelemesi devam etmektedir.

Seçici COX-2 (siklooksijenaz-2) inhibitörleri geliştirmek için yapılan kapsamlı yapı aktivitesi çalışmaları sonucunda yapıdaki iki aromatik halkanın uzaysal yöneliminin COX-2 aktif bölgesi ile farmodinamik etkileşimde önemli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca iki aromatik halkanın, merkezde bulunan 5-6 üyeli karbosiklik veya heterosiklik halkası civarında yakın pozisyonlarda olması gerektiği gösterilmiştir. Bununla birlikte birkaç çalışma da merkezi heterosiklik halkaya substitüre edilmiş 1,3-diaril yapısı taşıyan bileşiklerin (bu çalışmadaki gibi), seçici COX-2 inhibisyonu yapabildikleri gösterilmiştir [40-41].

6.2.2. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması

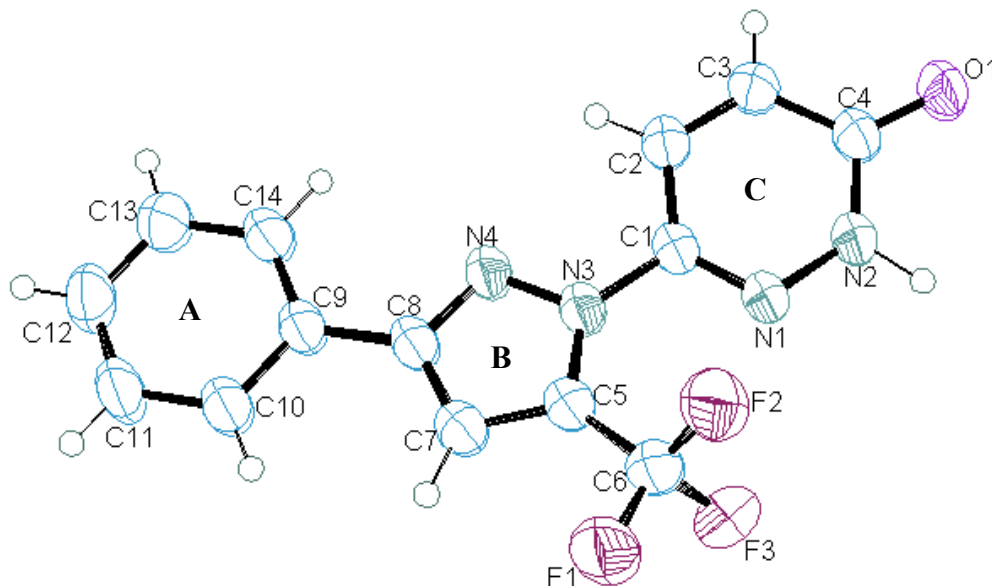
C₁₄H₉F₃N₄O kristali için yansıma verileri toplandıktan sonra 25 yansıma dikkate alınarak birim hücre parametreleri tespit edildi. Bulunan parametrelere göre yapının P-1 uzay grubunda triklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra, yapı SHELXS-97 [42] programı kullanılarak direkt yöntemlerle atom konumları belirlenerek çözüldü. Çalıştığımız kristal yapıda çözüm işlemleri sonucu $R = 0,231$ elde edildi. Simetri merkezli yapılar için bu değer $0,231 < 0,5$ kriterine uyduğundan; bu aşamadan sonra arıtım işlemlerine geçildi. 2555 deneysel yansımadan $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 1979 yansıma ve 235 parametre kullanılarak SHELXL-97 [15] programı ile F^2 ye göre arıtım yapıldı. Arıtım işlemleri sonucu $R = 0,0470$, $wR = 0,1406$ ve $GooF = 1,067$ olarak elde edildi.

Kristal içeriği ve deneysel veriler Çizelge 6.9' da verilmiştir. Ağırlık faktörü programda; $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_h^0)^2 + (0,0722p)^2 + 0,00p]}$ ve $p = \frac{(F_h^O)^2 + 2(F_h^C)^2}{3}$ olarak alınmıştır.

Moleküldeki hidrojen atomlarının yerleri fark Fourier sentezi ile belirlenebildiği için, hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesi tercih edilmedi. Hidrojen atomları hariç yapıdaki diğer tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı.

Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge 6.10 - Çizelge 6.14 arasında verilmiştir. Şekil 6.4, ORTEP-III çizim programı [25] kullanılarak oluşturulmuş molekülün şeklini göstermektedir.



Şekil 6.4. $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.

Bulunan bağ uzunluk ve açıları bu çalışmadaki yapıya benzeyen yapılarla karşılaştırıldığında, bağ uzunluk ve açı değerlerinin bu tür yapılar için uygun olduğu görüldü [43-45]. Moleküldeki tüm halkaları düzlemseldir. C6, F1 ve F2 atomları, sırasıyla B düzleminin 0,124(4) Å, 0,349(4) Å ve 1,150(4) Å yukarısında; F3 atomu ise 0,958(4) Å aşağısında bulunur. O1 atomu ise C düzleminin 0,064(3) Å aşağısındadır. Moleküldeki halkaları şu şekilde isimlendirirsek; C9-C10-C11-C12-C13-C14 atomlarının oluşturduğu halka A, N3-N4-C5-C7-C8 atomlarının oluşturduğu halka B, C1-C2-C3-C4-N1-N2 atomlarının oluşturduğu halka C, olarak tanımlansın. Bu halkaların oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açıları Çizelge 6.8’ de gösterebiliriz.

Çizelge 6.8. Molekül düzlemleri arasındaki açılar

Halkalar	Dihedral Açılar (°)
A - B	9,1(2)°
A - C	7,9(1)°
B - C	16,8(1)°

Çizelge 6.9. Kristal içeriği ve deneysel veriler

Formül	C ₁₄ H ₉ F ₃ N ₄ O
Formül Ağırlığı	M = 306,25
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z = 2
Birim Hücre Parametreleri	a = 7,603(2) Å α = 82,97(3)° b = 8,079(2) Å β = 74,84(3)° c = 11,202(4) Å γ = 84,95(3)°
Kristal Hacmi	V = 685,0 (3) Å ³
Yoğunluk	D _x = 1,546 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(CuKα) = 1,141 mm ⁻¹
Sıcaklık	T = 293 (2) K
Kristal Rengi	Yarı saydam beyaz
Kullanılan X-Işını	CuKα
F(000)	312
2θ _{max}	148,48°
R (F ² > 2σ(F ²))	0,0470
ωR (F ² > 2σ(F ²))	0,1406
GooF	1,067
(Δ/σ) _{max}	0,000
(Δρ) _{max}	0,217 eÅ ⁻³
(Δρ) _{min}	-0,229 eÅ ⁻³
Ölçülen Yansıma Sayısı	2555
Kullanılan Yansıma Sayısı	1979 (F ² > 2σ(F ²))
Arıtılan Parametre Sayısı	235
Ölçümler	Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler (SHELXS-97)
Arıtım	En Küçük Kareler Yöntemi (SHELXL-97) Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Fark Fourier yöntemi

Çizelge 6.10. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i \cdot a_j)$

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
C1	0,2939(3)	-0,4488(2)	1,1358(2)	0,0465(4)
C2	0,1312(3)	-0,3914(3)	1,1007(2)	0,0537(5)
C3	0,1239(3)	-0,2370(3)	1,0411(2)	0,0572(5)
C4	0,2789(3)	-0,1347(2)	1,0149(2)	0,0514(5)
C5	0,4238(3)	-0,6724(2)	1,2734(2)	0,0498(5)
C6	0,5696(3)	-0,5848(3)	1,3019(2)	0,0585(5)
C7	0,3721(3)	-0,8291(3)	1,3214(2)	0,0541(5)
C8	0,2180(3)	-0,8534(2)	1,2790(2)	0,0499(5)
C9	0,1033(3)	-0,9977(2)	1,3115(2)	0,0502(5)
C10	0,1570(3)	-1,1401(3)	1,3798(2)	0,0629(6)
C11	0,0465(4)	-1,2739(3)	1,4165(3)	0,0702(7)
C12	-0,1156(4)	-1,2689(3)	1,3852(2)	0,0663(6)
C13	-0,1696(3)	-1,1299(3)	1,3154(2)	0,0653(6)
C14	-0,0604(3)	-0,9950(3)	1,2787(2)	0,0582(5)
F1	0,6319(2)	-0,6792(2)	1,3911(2)	0,0839(5)
F2	0,5103(2)	-0,4381(2)	1,3457(1)	0,0745(4)
F3	0,7137(2)	-0,5574(2)	1,2069(1)	0,0779(5)
N1	0,4380(2)	-0,3650(2)	1,1113(2)	0,0529(4)
N2	0,4272(2)	-0,2098(2)	1,0512(2)	0,0541(4)
N3	0,3046(2)	-0,6077(2)	1,2048(1)	0,0487(4)
N4	0,1779(2)	-0,7182(2)	1,2075(2)	0,0517(4)
O1	0,2840(2)	0,0113(2)	0,9645(2)	0,0674(5)
H1	0.031(4)	-0.467(3)	1.117(2)	0.077(7)
H2	0.538(4)	-0.148(3)	1.046(2)	0.079(8)
H3	0.026(4)	-0.189(4)	1.020(3)	0.089(9)
H7	0.429(3)	-0.899(3)	1.381(2)	0.073(7)
H10	0.265(3)	-1.139(3)	1.400(2)	0.062(6)
H11	0.085(4)	-1.362(4)	1.463(3)	0.098(10)
H12	-0.191(4)	-1.358(4)	1.409(3)	0.096(9)
H13	-0.280(3)	-1.126(3)	1.292(2)	0.060(6)
H14	-0.100(3)	-0.896(3)	1.233(2)	0.063(6)

Çizelge 6.11. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri (Å²). ($\exp[-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} \ell^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} h\ell a^* c^* + 2U_{23} k\ell b^* c^*)]$ ifadesinin katsayıları)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	0,049(1)	0,0348(9)	0,055(1)	0,0026(7)	-0,0154(8)	-0,0043(7)
C2	0,051(1)	0,043(1)	0,068(1)	0,0050(9)	-0,0205(9)	-0,0084(8)
C3	0,050(1)	0,048 (1)	0,076(1)	0,010(1)	-0,027(1)	-0,0059(8)
C4	0,053(1)	0,040 (1)	0,062(1)	0,0068(8)	-0,0214(9)	-0,0062(8)
C5	0,049(1)	0,0402(9)	0,062(1)	0,0005(8)	-0,0190(8)	-0,0034(7)
C6	0,054(1)	0,050(1)	0,077(1)	-0,002(1)	-0,029(1)	-0,0038(9)
C7	0,056(1)	0,043 (1)	0,065(1)	0,0044(8)	-0,0239(9)	-0,0038(8)
C8	0,056(1)	0,0350(9)	0,060(1)	0,0018(8)	-0,0190(9)	-0,0025(7)
C9	0,056(1)	0,0355(9)	0,060(1)	0,0020(8)	-0,0183(9)	-0,0050(8)
C10	0,066(1)	0,045(1)	0,084(1)	0,013(1)	-0,035 (1)	-0,0117(9)
C11	0,084(2)	0,041(1)	0,090(2)	0,019(1)	-0,037 (1)	-0,018 (1)
C12	0,076(1)	0,049(1)	0,075(1)	0,006(1)	-0,021(1)	-0,021 (1)
C13	0,063(1)	0,055(1)	0,084(1)	0,000(1)	-0,028(1)	-0,012 (1)
C14	0,062(1)	0,040(1)	0,075(1)	0,004(9)	-0,026(1)	-0,0040(9)
F1	0,090(1)	0,073(1)	0,105(1)	0,0117(8)	-0,0615(9)	-0,0127(8)
F2	0,0809(9)	0,0565(8)	0,097(1)	-0,0201(7)	-0,0365(8)	-0,0066(6)
F3	0,0485(7)	0,082(1)	0,101(1)	-0,0002(8)	-0,0174(7)	-0,0109(6)
N1	0,0489(9)	0,0370(8)	0,073(1)	0,0072(7)	-0,0206(8)	-0,0054(6)
N2	0,0512(9)	0,0377(8)	0,075(1)	0,0094(7)	-0,0228(8)	-0,0087(7)
N3	0,0508(9)	0,0344(8)	0,064(9)	0,0027(7)	-0,0210(7)	-0,0070(6)
N4	0,0534(9)	0,0366(8)	0,069(1)	0,0041(7)	-0,0244(8)	-0,0093(7)
O1	0,0666(9)	0,0462(8)	0,094(1)	0,0209(8)	-0,0375(9)	-0,0123(7)

Çizelge 6.12. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları (Å)

Atomlar	Bağ uzunlukları(Å)	Atomlar	Bağ uzunlukları(Å)
O1-C4	1,243(2)	C9-C14	1,384(3)
F2-C6	1,335(3)	C9-C10	1,393(3)
N3-N4	1,362(2)	C9-C8	1,470(3)
N3-C5	1,367(2)	C3-C2	1,344(3)
N3-C1	1,422(2)	C3-C4	1,445(3)
F3-C6	1,326(3)	C8-C7	1,411(3)
N1-C1	1,289(2)	C7-C5	1,362(3)
N1-N2	1,356(2)	C14-C13	1,385(3)
N4-C8	1,336(2)	C5-C6	1,486(3)
F1-C6	1,343(3)	C10-C11	1,384(3)
N2-C4	1,365(3)	C11-C12	1,363(4)
C1-C2	1,418(3)	C12-C13	1,383(3)

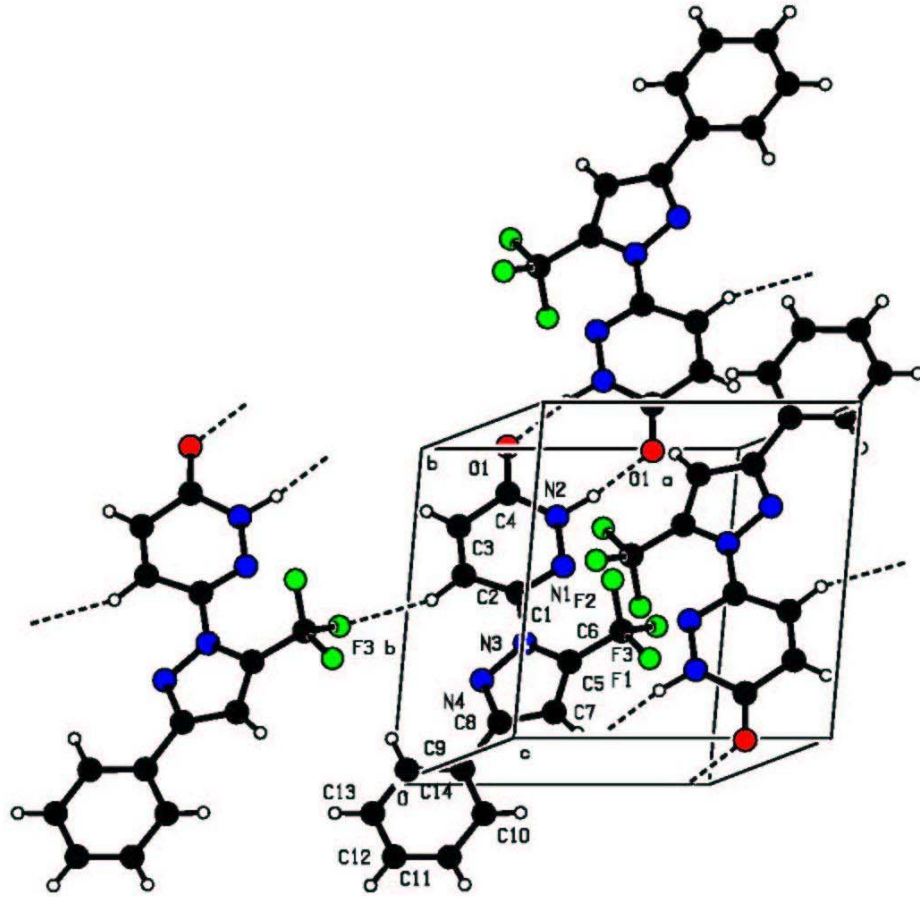
Çizelge 6.13. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları (°)

Atomlar	Bağ açıları (°)	Atomlar	Bağ açıları (°)
N4-N3-C5	111,5(1)	C7-C8-C9	127,7(2)
N4-N3-C1	118,1(1)	C3-C2-C1	118,0(2)
C5-N3-C1	130,5(2)	C5-C7-C8	106,2(2)
C1-N1-N2	116,3(2)	C13-C14-C9	120,4(2)
C8-N4-N3	105,4(1)	C7-C5-N3	106,6(2)
N1-N2-C4	126,2(2)	C7-C5-C6	125,9(2)
N1-C1-C2	124,5(2)	N3-C5-C6	127,2(2)
N1-C1-N3	115,5(2)	C9-C10-C11	120,5(2)
C2-C1-N3	120,0(2)	F3-C6-F2	107,2(2)
C14-C9-C10	118,6(2)	F3-C6-F1	106,2(2)
C14-C9-C8	121,7(2)	F2-C6-F1	106,4(2)
C10-C9-C8	119,6(2)	F3-C6-C5	114,6(2)
C2-C3-C4	120,1(2)	F2-C6-C5	113,0(2)
O1-C4-N2	119,9(2)	F1-C6-C5	108,9(2)
O1-C4-C3	125,2(2)	C12-C11-C10	120,4(2)
N2-C4-C3	114,9(2)	C11-C12-C13	119,9(2)
N4-C8-C7	110,3(2)	C14-C13-C12	120,1(2)
N4-C8-C9	121,8(2)		

Çizelge 6.14. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları (°)

Atomlar	Torsiyon açıları (°)	Atomlar	Torsiyon açıları (°)
C5-N3-N4-C8	0,1(2)	N4-C8-C7-C5	0,4(3)
C1-N3-N4-C8	-179,1(2)	C9-C8-C7-C5	-175,5(2)
C1-N1-N2-C4	0,3(3)	C10-C9-C14-C13	1,2(4)
N2-N1-C1-C2	2,1(3)	C8-C9-C14-C13	-177,0(2)
N2-N1-C1-N3	-176,8(2)	C8-C7-C5-N3	-0,3(2)
N4-N3-C1-N1	-164,2(2)	C8-C7-C5-C6	174,0(2)
C5-N3-C1-N1	16,7(3)	N4-N3-C5-C7	0,1(2)
N4-N3-C1-C2	16,8(3)	C1-N3-C5-C7	179,3(2)
C5-N3-C1-C2	-162,3(2)	N4-N3-C5-C6	-174,1(2)
N1-N2-C4-O1	177,2(2)	C1-N3-C5-C6	5,0(4)
N1-N2-C4-C3	-2,3(3)	C14-C9-C10-C11	-1,5(4)
C2-C3-C4-O1	-177,3(2)	C8-C9-C10-C11	176,8(2)
C2-C3-C4-N2	2,2(3)	C7-C5-C6-F3	113,4(2)
N3-N4-C8-C7	-0,3(2)	N3-C5-C6-F3	-73,4(3)
N3-N4-C8-C9	175,9(2)	C7-C5-C6-F2	-123,3(2)
C14-C9-C8-N4	-5,7(3)	N3-C5-C6-F2	49,9(3)
C10-C9-C8-N4	176,0(2)	C7-C5-C6-F1	-5,4(3)
C14-C9-C8-C7	169,8(2)	N3-C5-C6-F1	167,8(2)
C10-C9-C8-C7	-8,5(3)	C9-C10-C11-C12	0,6(4)
C4-C3-C2-C1	-0,2(4)	C10-C11-C12-C13	0,6(4)
N1-C1-C2-C3	-2,1(4)	C9-C14-C13-C12	-0,1(4)
N3-C1-C2-C3	176,7(2)	C11-C12-C13-C14	-0,9(4)

Yapıdaki moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı etkileşimleri incelendiğinde, yapıda iki tane moleküller arası N2-H2...O1 ve C2-H1...F3 hidrojen bağlarının bulunduğu tespit edildi. Molekülün birim hücrede paketlenişi Şekil 6.5’ de gösterilmiştir. Şekilde hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Moleküldeki hidrojen bağı ve molekülün c eksenine boyunca paketlenişi

Bileşiğin hidrojen bağı geometrisi Çizelge 6.15’ de verilmiştir.

Çizelge 6.15. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinde bulunan hidrojen bağları

D-H...A	D-H bağ uzunluğu (Å)	H...A bağ uzunluğu (Å)	D...A bağ uzunluğu (Å)	D-H...A Bağ açısı (°)
N2 H2 O1 ⁱ	1,01(3)	1,79(3)	2,790(2)	172(2)
C2 H1 F3 ⁱⁱ	0,99(3)	2,50(3)	3,418(3)	156(2)

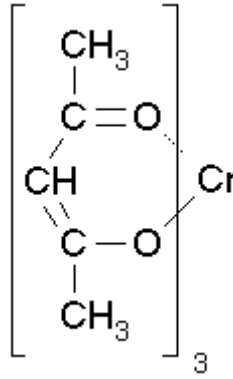
Simetri kodları: i) $-x+1, -y, -z+2$; ii) $1-x, y, z$

6.3. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (Krom (III) Asetilasetonat) Kristali

6.3.1. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin hazırlanması

Sentezlenen bu bileşiğin kristalografik incelemesi daha önce 1965 yılında yapılmıştır. Ancak hidrojenler tam olarak bizim çalışmamızda tespit edilmiştir.

Bileşiğin sentezi için toz halindeki 3 gr krom (III) asetilasetonat 50 ml etanolde çözüldü ve bekletildi. Bir süre sonra kırmızı renkli krom (III) asetilasetonat tek kristalinin oluştuğu gözlemlendi. Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 6.6' da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin kimyasal yapısı

Bu bileşik, moleküler örgülerde kristallenmiş geçiş metallerinin β -diketonat komplekslerindendir ve krom tris-asetilasetonat olarak da adlandırılır. Metal β -diketonat'lar günlük hayatta yaygın olarak kullanılmaktadır (metalleri ayırmada, metal kaplama uygulamalarında, katalizör olarak,...vb).

Krom (III) asetilasetonatın düşük sıcaklıklarda ısı kapasitesi değişir ve sıvı azot sıcaklığına soğutulduğu zaman kristalin renginde tersine bir değişme olur [46]. Krom (III) asetat ve krom (III) asetilasetonat genellikle krom belirleyici olarak kullanılır [47].

6.3.2. Cr(C₅H₇O₂)₃ kristalinin yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtılması

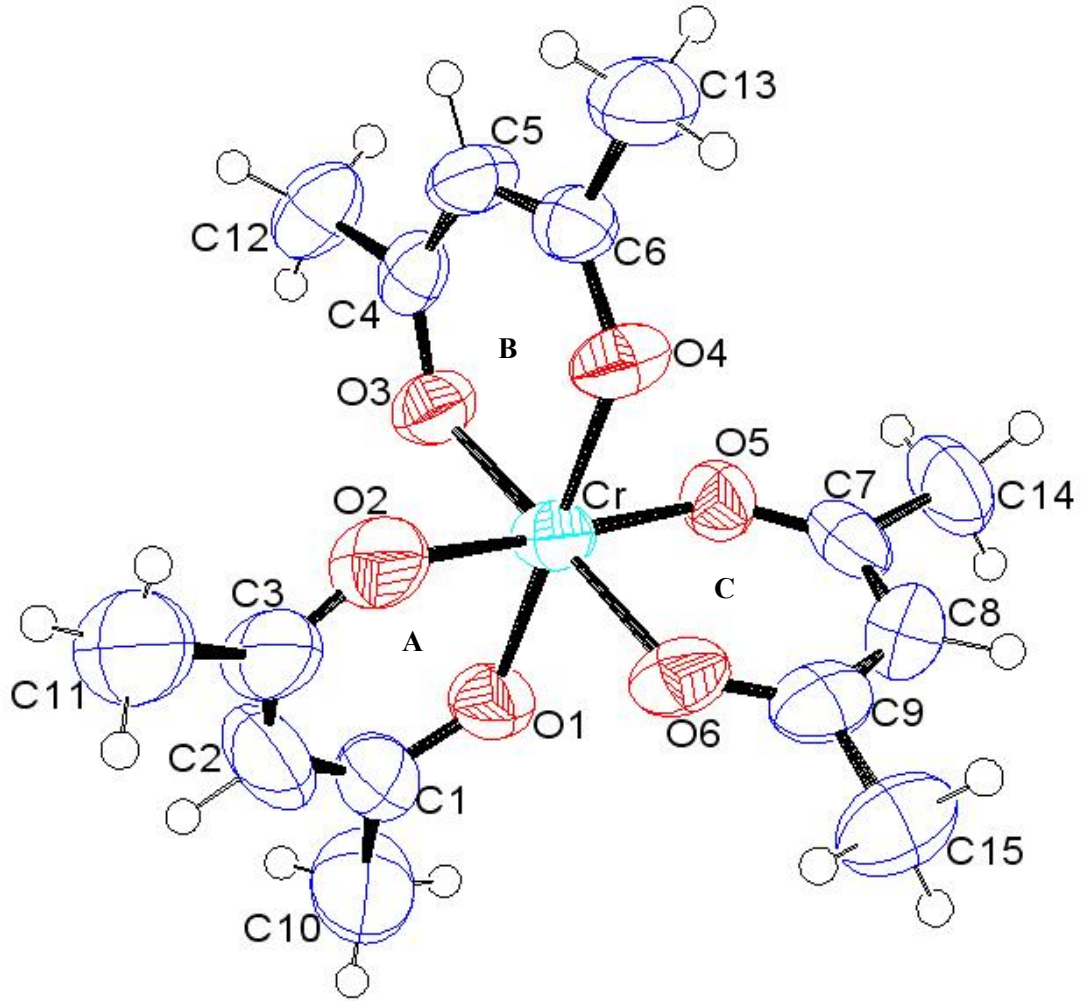
Krom (III) asetilasetonat (Cr(C₅H₇O₂)₃) kristali için yansıma verileri toplandıktan sonra 25 yansıma dikkate alınarak birim hücre parametreleri tespit edildi. Bulunan parametrelere göre yapının P2₁/c uzay grubunda monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü.

Toplanan verilere soğurma düzeltmesi uygulandıktan sonra, yapı SHELXS-97 [42] programı kullanılarak direkt yöntemlerle atom konumları belirlenerek çözüldü. Çalıştığımız kristal yapıda çözüm işlemleri sonucu R = 0,431 elde ettiğimiz çözüm yapımız simetri merkezine sahip olduğu için ve 0,431 < 0,5 kriterine uyduğundan; bu aşamadan sonra arıtım işlemlerine geçildi. 3011 deneysel yansımadan $F^2 > 2\sigma(F^2)$ şartını sağlayan 1424 yansıma ve 218 parametre kullanılarak SHELXL-97 [15] programı ile F^2 ye göre arıtım yapıldı. Arıtım işlemleri sonucu R = 0,0587, wR = 0,1501 ve GooF = 0,963 olarak elde edildi.

Kristal içeriği ve deneysel veriler Çizelge 6.17' de verilmiştir. Ağırlık faktörü programda; $w = \frac{1}{[\sigma^2(F_h^0)^2 + (0,0722p)^2 + 0,00p]}$ ve $p = \frac{(F_h^0)^2 + 2(F_h^c)^2}{3}$ olarak alınmıştır.

Moleküldeki hidrojen atomlarının yerleri fark Fourier sentezi ile belirlenemediği için, hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi. Hidrojen atomları hariç diğer tüm atomlar anizotropik olarak arıtıldı.

Arıtım sonucu elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri Çizelge 6.18 - Çizelge 6.22 arasında verilmiştir. ORTEP-III çizim programı [25] kullanılarak molekülü şekli oluşturuldu (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin molekül yapısının ORTEP-III çizimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir

Bulunan bağ uzunluk ve açıları literatürdeki benzer yapılarınkilerle karşılaştırıldığında, bağ uzunluk ve açı değerlerinin bu tür yapılar için uygun olduğu görüldü [48-49]. Moleküldeki tüm asetilasetonat halkaları düzlemseldir ve Cr atomu yapının merkezinde bulunmaktadır. Moleküldeki halkaları şu şekilde isimlendirirsek; Cr-O1-O2-C1-C2-C3 atomlarının oluşturduğu halka A, Cr-O3-O4-C4-C5-C6 atomlarının oluşturduğu halka B, Cr-O5-O6-C7-C8-C9 atomlarının oluşturduğu halka C, olarak tanımlansın.

Bu halkaların oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açıları Çizelge 6.16' da gösterilmiştir.

Çizelge 6.16. Molekül düzlemleri arasındaki açılar

Halkalar	Dihedral Açılar (°)
A - B	85,2(2)°
A - C	86,6(2)°
B - C	86,7(1)°

Tüm düzlemler Cr atomu merkezde olacak şekilde birbirlerine dik olarak bulunmaktadır. O3 atomu A düzleminin 1,987(6) Å aşağısında; O6 atomu ise bu düzlemin 1,933(6) Å yukarısında bulunur. C10 atomu A düzleminin 0,032(2) Å yukarısında ve C11 atomu bu düzlemin 0,020(2) Å aşağısındadır. C12 ve C13 atomları sırasıyla B düzleminin 0,035(9) Å ve 0,010(1) Å aşağıda bulunmaktadır. C14 atomu C düzleminin 0,027(1) Å aşağısında ve C15 atomu da aynı düzlemin 0,109(1) Å yukarısındadır.

Çizelge 6.17. Kristal içeriği ve deneysel veriler

Formül	$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$
Formül Ağırlığı	$M = 349,32$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/c$
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	$Z = 4$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 13,999(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00^\circ$ $b = 7,549 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 98,960(5)^\circ$ $c = 16,376(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,00^\circ$
Kristal Hacmi	$V = 1709,5(1) \text{ \AA}^3$
Yoğunluk	$D_x = 1,357 \text{ g/cm}^3$
Soğurma Katsayısı	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,693 \text{ mm}^{-1}$
Sıcaklık	$T = 293 (2) \text{ K}$
Kristal Rengi	Kırmızı
Kullanılan X-Işını	MoK_α
$F(000)$	732
$2\theta_{\text{max}}$	$51,20^\circ$
$R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0587
$\omega R \quad (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,1501
GooF	0,963
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0,092
$(\Delta\rho)_{\text{max}}$	$0,398 \text{ e\AA}^{-3}$
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	$-0,576 \text{ e\AA}^{-3}$
Ölçülen Yansıma Sayısı	3011
Kullanılan Yansıma Sayısı	1424 $(F^2 > 2\sigma(F^2))$
Arıtılan Parametre Sayısı	200
Ölçümler	Enraf-Nonius CAD-4 Difraktometresi
Yapı Çözümü	Direkt Yöntemler (SHELXS-97)
Arıtım	En Küçük Kareler Yöntemi (SHELXL-97) Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap

Çizelge 6.18. Cr(C₅H₇O₂)₃ kristalinin kesirsel atomik koordinatları ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri. $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) a$

Atom	x	y	z	$U_{eq} (\text{\AA}^2)$
Cr	0,26233(8)	0,2655(1)	0,02938(6)	0,0515(4)
O1	0,3204(4)	0,1902(6)	-0,0659(3)	0,064(1)
O2	0,3876(4)	0,3352(7)	0,0886(3)	0,077(2)
O3	0,2833(3)	0,0278(6)	0,0765(3)	0,060(1)
O4	0,2041(4)	0,3425(6)	0,1240(2)	0,062(1)
O5	0,1345(3)	0,1931(6)	-0,0253(3)	0,057(1)
O6	0,2429(4)	0,5034(6)	-0,0201(3)	0,063(1)
C1	0,4090(7)	0,188(1)	-0,0715(5)	0,096(3)
C2	0,4806(6)	0,242(2)	-0,0084(6)	0,133(5)
C3	0,4673(7)	0,312(2)	0,0660(5)	0,100(3)
C4	0,2660(4)	-0,0235(9)	0,1453(4)	0,052(2)
C5	0,2265(5)	0,079(1)	0,2013(4)	0,063(2)
C6	0,1964(5)	0,253(1)	0,1880(4)	0,055(2)
C7	0,0694(5)	0,293(1)	-0,0627(4)	0,061(2)
C8	0,0820(6)	0,470(1)	-0,0799(5)	0,070(2)
C9	0,1669(7)	0,564(1)	-0,0611(4)	0,065(2)
C10	0,4313(7)	0,116(2)	-0,1527(5)	0,148(5)
C11	0,5546(7)	0,375(2)	0,1284(6)	0,169(6)
C12	0,2915(6)	-0,215(9)	0,1660(4)	0,075(2)
C13	0,1519(6)	0,349(1)	0,2538(4)	0,082(3)
C14	-0,0282(5)	0,205(1)	-0,0924(5)	0,088(3)
C15	0,1734(7)	0,754(1)	-0,0907(5)	0,087(3)
H2	0.5443	0.2282	-0.0180	0.164
H5	0.2202	0.0283	0.2517	0.075
H8	0.0274	0.5314	-0.1059	0.084
H10A	0.3887	0.0214	-0.1714	0.226
H10B	0.4974	0.0754	-0.1460	0.226
H10C	0.4237	0.2101	-0.1936	0.226
H11A	0.5388	0.4778	0.1559	0.252
H11B	0.6086	0.3963	0.0997	0.252
H11C	0.5722	0.2800	0.1680	0.252
H12A	0.2577	-0.2907	0.1234	0.109
H12B	0.2729	-0.2452	0.2180	0.109
H12C	0.3598	-0.2316	0.1685	0.109
H13A	0.1441	0.4718	0.2398	0.125
H13B	0.1917	0.3357	0.3062	0.125
H13C	0.0888	0.2980	0.2563	0.125
H14A	-0.021	0.1219	-0.1345	0.132
H14B	-0.0746	0.2938	-0.1118	0.132
H14C	-0.0486	0.1443	-0.0457	0.132
H15A	0.1778	0.8337	-0.0445	0.130
H15B	0.1180	0.7817	-0.1302	0.130
H15C	0.2310	0.7667	-0.1161	0.130

Çizelge 6.19. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomlarının anizotropik termal parametreleri ($\text{\AA}^2$). ($\exp[-2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} \ell^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} h\ell a^* c^* + 2U_{23} k\ell b^* c^*)]$ ifadesinin katsayıları)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr	0,0555(7)	0,0565(8)	0,0431(6)	0,0024(5)	0,0094(4)	-0,0085(6)
O1	0,061(3)	0,085(4)	0,048(3)	0,000(2)	0,014(2)	-0,003(3)
O2	0,069(4)	0,102(4)	0,054(3)	0,004(3)	-0,009(3)	-0,028(3)
O3	0,069(3)	0,065(3)	0,046(3)	0,007(2)	0,009(2)	0,004(3)
O4	0,088(4)	0,056(3)	0,043(3)	0,005(2)	0,017(2)	0,001(3)
O5	0,047(3)	0,057(3)	0,065(3)	0,003(2)	0,008(2)	-0,003(2)
O6	0,076(4)	0,056(3)	0,055(3)	0,009(2)	0,007(3)	-0,018(3)
C1	0,063(6)	0,16(1)	0,069(5)	0,024(6)	0,018(4)	0,020(6)
C2	0,044(5)	0,27(1)	0,083(6)	0,018(9)	0,010(4)	-0,008(8)
C3	0,067(6)	0,16(1)	0,064(6)	0,033(6)	-0,017(5)	-0,040(6)
C4	0,045(4)	0,053(4)	0,053(4)	0,002(4)	-0,010(3)	-0,009(3)
C5	0,072(6)	0,067(5)	0,052(4)	0,020(4)	0,013(4)	-0,005(4)
C6	0,051(4)	0,071(5)	0,043(4)	-0,003(4)	0,005(3)	-0,009(4)
C7	0,047(4)	0,084(6)	0,057(4)	-0,014(4)	0,021(3)	-0,005(4)
C8	0,067(5)	0,067(5)	0,074(5)	0,008(4)	0,002(4)	0,013(4)
C9	0,094(6)	0,066(5)	0,039(4)	-0,007(4)	0,017(4)	0,003(5)
C10	0,119(9)	0,26(1)	0,067(6)	0,008(8)	0,037(6)	0,067(9)
C11	0,079(7)	0,31(1)	0,101(7)	0,06(1)	-0,036(6)	-0,079(9)
C12	0,090(6)	0,057(5)	0,070(5)	0,008(4)	-0,013(4)	-0,011(4)
C13	0,100(7)	0,088(6)	0,063(5)	0,001(4)	0,030(5)	0,011(5)
C14	0,045(5)	0,120(8)	0,101(6)	-0,006(5)	0,013(4)	-0,005(5)
C15	0,130(8)	0,053(5)	0,078(5)	0,004(4)	0,014(5)	-0,003(5)

Çizelge 6.20. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin hidrojen dışındaki atomları için, atomlar arası bağ uzunlukları ($\text{\AA}$)

Atomlar	Bağ uzunlukları($\text{\AA}$)	Atomlar	Bağ uzunlukları($\text{\AA}$)
Cr-O2	1,940(5)	C4-C5	1,379(9)
Cr-O4	1,949(4)	C4-C12	1,517(9)
Cr-O5	1,950(4)	C5-C6	1,39(1)
Cr-O1	1,953(5)	C6-C13	1,511(9)
Cr-O3	1,957(5)	C8-C9	1,38(1)
Cr-O6	1,971(5)	C8-C7	1,39(1)
O5-C7	1,265(8)	C7-C14	1,528(9)
O3-C4	1,250(7)	C9-C15	1,520(9)
O4-C6	1,263(7)	C3-C2	1,37(1)
O6-C9	1,254(8)	C3-C11	1,54(1)
O1-C1	1,258(9)	C1-C2	1,38(1)
O2-C3	1,24(1)	C1-C10	1,51(1)

Çizelge 6.21. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası bağ açıları ($^\circ$)

Atomlar	Bağ açıları ($^\circ$)	Atomlar	Bağ açıları ($^\circ$)
O2-Cr-O4	88,8(2)	O3-C4-C5	125,4(6)
O2-Cr-O5	177,4(2)	O3-C4-C12	115,2(7)
O4-Cr-O5	88,9(2)	C5-C4-C12	119,5(6)
O2-Cr-O1	91,3(2)	C4-C5-C6	124,8(6)
O4-Cr-O1	179,5(2)	O4-C6-C5	124,9(6)
O5-Cr-O1	91,0(2)	O4-C6-C13	115,7(7)
O2-Cr-O3	89,0(2)	C5-C6-C13	119,4(6)
O4-Cr-O3	90,9(2)	C9-C8-C7	125,8(7)
O5-Cr-O3	89,7(2)	O5-C7-C8	124,7(7)
O1-Cr-O3	89,6(2)	O5-C7-C14	115,9(7)
O2-Cr-O6	90,8(2)	C8-C7-C14	119,3(7)
O4-Cr-O6	90,4(1)	O6-C9-C8	124,1(7)
O5-Cr-O6	90,5(2)	O6-C9-C15	115,5(7)
O1-Cr-O6	89,1(2)	C8-C9-C15	120,4(8)
O3-Cr-O6	178,7(2)	O2-C3-C2	125,0(8)
C7-O5-Cr	126,6(5)	O2-C3-C11	114,5(9)
C4-O3-Cr	127,0(5)	C2-C3-C11	120,5(1)
C6-O4-Cr	126,9(5)	O1-C1-C2	123,3(8)
C9-O6-Cr	127,3(5)	O1-C1-C10	114,1(8)
C1-O1-Cr	126,8(5)	C2-C1-C10	122,6(9)
C3-O2-Cr	126,7(6)	C3-C2-C1	126,6(9)

Çizelge 6.22. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$)

Atomlar	Torsiyon açıları ($^\circ$)	Atomlar	Torsiyon açıları ($^\circ$)
O2-Cr-O5-C7	109(5)	O1-Cr-O2-C3	-5,9(8)
O4-Cr-O5-C7	79,9(5)	O3-Cr-O2-C3	83,6(8)
O1-Cr-O5-C7	-99,7(5)	O6-Cr-O2-C3	-95,1(8)
O3-Cr-O5-C7	170,8(5)	Cr-O3-C4-C5	1,2(9)
O6-Cr-O5-C7	-10,5(5)	Cr-O3-C4-C12	-178,9(4)
O2-Cr-O3-C4	85,0(5)	O3-C4-C5-C6	2,7(1)
O4-Cr-O3-C4	-3,8(5)	C12-C4-C5-C6	-177,1(6)
O5-Cr-O3-C4	-92,7(5)	Cr-O4-C6-C5	-1,9(9)
O1-Cr-O3-C4	176,3(5)	Cr-O4-C6-C13	177,3(5)
O6-Cr-O3-C4	169(9)	C4-C5-C6-O4	-2,4(1)
O2-Cr-O4-C6	-85,0(5)	C4-C5-C6-C13	178,4(6)
O5-Cr-O4-C6	93,7(5)	Cr-O5-C7-C8	8,3(9)
O1-Cr-O4-C6	179(4)	Cr-O5-C7-C14	-173,8(4)
O3-Cr-O4-C6	4,0(5)	C9-C8-C7-O5	1,5(1)
O6-Cr-O4-C6	-175,8(5)	C9-C8-C7-C14	-176,3(7)
O2-Cr-O6-C9	-170,7(6)	Cr-O6-C9-C8	-1,0(1)
O4-Cr-O6-C9	-81,9(6)	Cr-O6-C9-C15	179,4(4)
O5-Cr-O6-C9	7,1(6)	C7-C8-C9-O6	-5,4(1)
O1-Cr-O6-C9	98,1(6)	C7-C8-C9-C15	174,2(7)
O3-Cr-O6-C9	106(9)	Cr-O2-C3-C2	4,6(16)

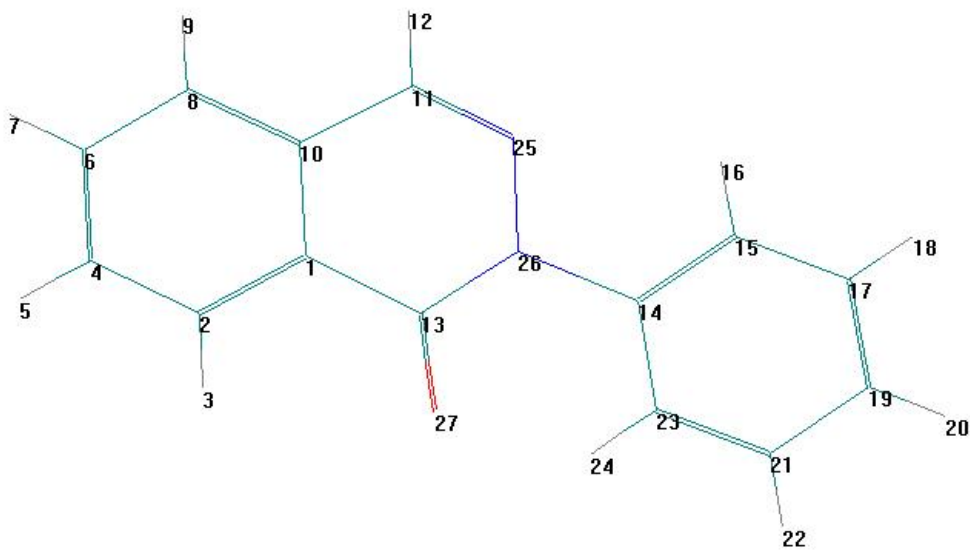
Çizelge 6.22. (Devam) $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristalinin, hidrojen atomu dışındaki atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$)

O2-Cr-O1-C1	3,9(8)	Cr-O2-C3-C11	-177,5(6)
O4-Cr-O1-C1	100(3)	Cr-O1-C1-C2	-0,5(2)
O5-Cr-O1-C1	-174,8(8)	Cr-O1-C1-C10	177,8(6)
O3-Cr-O1-C1	-85,1(8)	O2-C3-C2-C1	1,0(2)
O6-Cr-O1-C1	94,7(8)	C11-C3-C2-C1	-176,9(2)
O4-Cr-O2-C3	174,6(8)	O1-C1-C2-C3	-3(2)
O5-Cr-O2-C3	145(5)	C10-C1-C2-C3	178,8(1)

7. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN UYGULANMASI

Çalışmanın bu kısmında geometrik optimizasyonla moleküler yapıların minimum enerjili durumları elde edildi [50]. Minimum enerjili durumda yapıların geometrik parametrelerini incelendi. Optimizasyonlarda Steepest Descent ve Polak-Ribiere Conjugate Gradyent yöntemleri uygulandı. Optimizasyondaki hesaplamalar molekülü tanımlayan kartezyen koordinatlar, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları verilmiş olan yaklaşık bir geometri ile başlatılır. Bu çalışmadaki tüm geometrik parametreler kristalografik deneysel sonuçlardan başlayarak optimize edildi. Bunun için kristalografik sonuçları içeren dosya (*isim.res*), hesaplama programının veri-giriş dosyasına (*isim.hin*) dönüştürüldü. Tüm optimizasyon hesaplarından önce single point hesabı yapıldı.

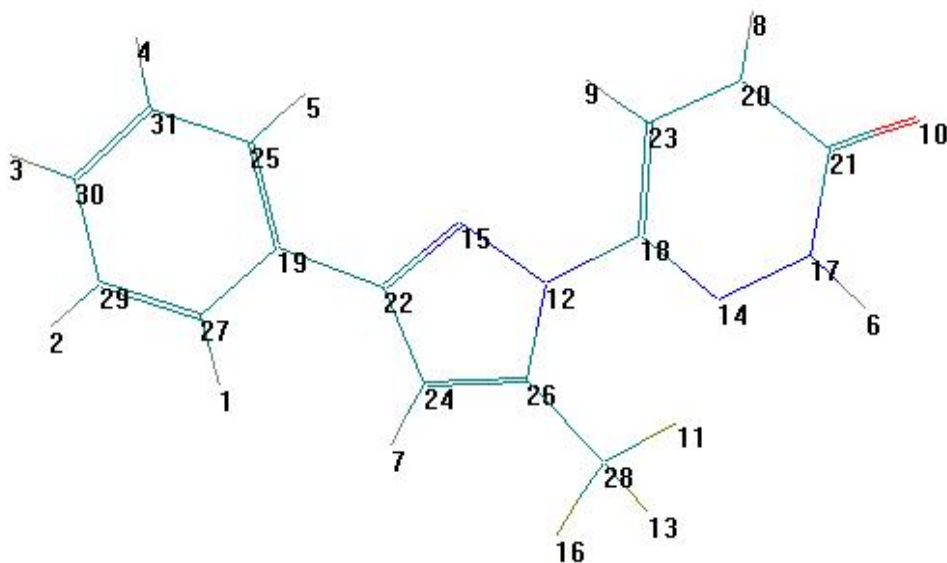
İncelenen yapılar için veri-giriş dosyaları Çizelge 7.1, Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3’ de verilmiştir. Bu giriş dosyalarına göre moleküllerin şekilleri Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3’ de verilmiştir. Giriş dosyasında tüm atomlar numaralandırılmıştır. X-ışını kırınımına sonucundaki atomlarla bu numaraların karşılaştırılması yapıldı. Her bir numaranın x-ışını sonucundaki hangi atoma karşılık geldiği çizelgelere eklenmiştir.



Şekil 7.1. $C_{14}H_{10}N_2O$ kristalinin moleküler şekli

Çizelge 7.1. C₁₄H₁₀N₂O kristalinin veri-giriş dosyası

mol 1 "phthalazine.hin"		
atom 1 - C	** - 0,00000 -0,48712 0,74832 1,54249 3 2 d 10 s 13 s	
atom 2 - C	** - 0,00000 -0,69289 1,99897 0,98785 3 1 d 3 s 4 s	
atom 3 - H	** - 0,00000 0,02983 2,56845 0,85265 1 2 s	
atom 4 - C	** - 0,00000 -1,95805 2,40631 0,63497 3 2 s 5 s 6 d	
atom 5 - H	** - 0,00000 -2,08281 3,24227 0,24704 1 4 s	
atom 6 - C	** - 0,00000 -3,04483 1,58190 0,85294 3 4 d 7 s 8 s	
atom 7 - H	** - 0,00000 -3,89875 1,86900 0,62211 1 6 s	
atom 8 - C	** - 0,00000 -2,86775 0,34532 1,40707 3 6 s 9 s 10 d	
atom 9 - H	** - 0,00000 -3,60060 -0,20753 1,55604 1 8 s	
atom 10 - C	** - 0,00000 -1,57918 -0,08876 1,75078 3 1 s 8 d 11 s	
atom 11 - C	** - 0,00000 -1,30977 -1,36034 2,34882 3 10 s 12 s 25 d	
atom 12 - H	** - 0,00000 -2,02319 -1,95055 2,43589 1 11 s	
atom 13 - C	** - 0,00000 0,84966 0,33850 1,96050 3 1 s 26 s 27 d	
atom 14 - C	** - 0,00000 2,09717 -1,36930 3,25088 3 15 d 23 s 26 s	
atom 15 - C	** - 0,00000 2,51920 -2,66387 3,01911 3 14 d 16 s 17 s	
atom 16 - H	** - 0,00000 2,07574 -3,19678 2,39922 1 15 s	
atom 17 - C	** - 0,00000 3,59951 -3,15979 3,71100 3 15 s 18 s 19 d	
atom 18 - H	** - 0,00000 3,89305 -4,02677 3,54649 1 17 s	
atom 19 - C	** - 0,00000 4,25039 -2,38566 4,64435 3 17 d 20 s 21 s	
atom 20 - H	** - 0,00000 4,97240 -2,72954 5,11905 1 19 s	
atom 21 - C	** - 0,00000 3,81857 -1,08867 4,86915 3 19 s 22 s 23 d	
atom 22 - H	** - 0,00000 4,25438 -0,55612 5,49475 1 21 s	
atom 23 - C	** - 0,00000 2,75004 -0,58907 4,17107 3 14 s 21 d 24 s	
atom 24 - H	** - 0,00000 2,46613 0,28357 4,32205 1 23 s	
atom 25 - N	** - 0,00000 -0,16681 -1,75305 2,77433 2 11 d 26 s	
atom 26 - N	** - 0,00000 0,90096 -0,88930 2,61801 3 13 s 14 s 25 s	
atom 27 - O	** - 0,00000 1,86677 1,00069 1,78935 1 13 d	
endmol 1		
atom 13-C1	atom 1-C7	atom 21-C13
atom 11-C2	atom 10-C8	atom 23-C14
atom 8-C3	atom 14-C9	atom 27-O1
atom 6-C4	atom 15-C10	atom 26-N1
atom 4-C5	atom 17-C11	atom 25-N2
atom 2-C6	atom 19-C12	



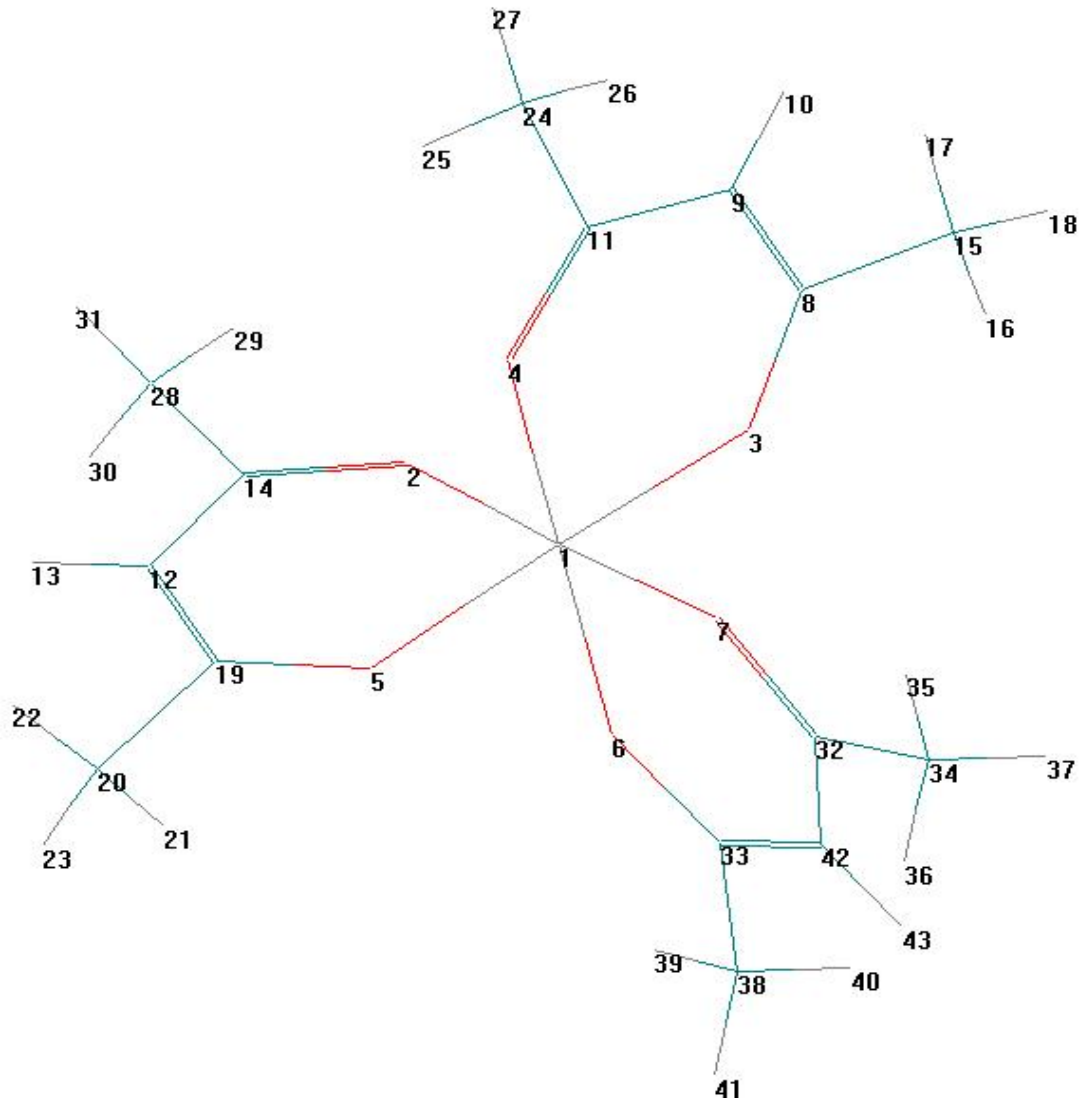
Şekil 7.2. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin moleküler şekli

Çizelge 7.2. C₁₄H₉F₃N₄O kristalinin veri-giriş dosyası

mol 1 "trifluoromethyl.hin"									
atom 1 - H	**	-	0,00000	5,29907	-7,60819	15,05586	1	27	s
atom 2 - H	**	-	0,00000	3,93792	-9,35130	15,72768	1	29	s
atom 3 - H	**	-	0,00000	1,72303	-9,32823	15,17630	1	30	s
atom 4 - H	**	-	0,00000	0,85984	-7,59845	13,89120	1	31	s
atom 5 - H	**	-	0,00000	2,21840	-5,81506	13,25412	1	25	s
atom 6 - H	**	-	0,00000	7,06993	-0,01641	11,26022	1	17	s
atom 7 - H	**	-	0,00000	6,69798	-5,69781	14,88010	1	24	s
atom 8 - H	**	-	0,00000	3,04711	-0,38209	10,97682	1	20	s
atom 9 - H	**	-	0,00000	3,18302	-2,51930	11,98702	1	23	s
atom 10 - O	**	-	0,00000	4,99301	1,16808	10,37251	1	21	d
atom 11 - F	**	-	0,00000	7,50979	-2,02257	14,47154	1	28	s
atom 12 - N	**	-	0,00000	5,41260	-3,54467	12,95597	3	15 s 18 s 26 s	
atom 13 - F	**	-	0,00000	8,56514	-3,13817	12,97864	1	28	s
atom 14 - N	**	-	0,00000	6,32615	-1,69613	11,95127	2	17 s 18 s	
atom 15 - N	**	-	0,00000	4,37849	-4,43089	12,98576	2	12 s 22 d	
atom 16 - F	**	-	0,00000	8,39636	-3,91245	14,95988	1	28	s
atom 17 - N	**	-	0,00000	6,17814	-0,51405	11,30415	3	6 s 14 s 21 s	
atom 18 - C	**	-	0,00000	5,24259	-2,34321	12,21481	3	12 s 14 s 23 d	
atom 19 - C	**	-	0,00000	3,91683	-6,56464	14,10359	3	22 s 25 d 27 s	
atom 20 - C	**	-	0,00000	3,82341	-0,74462	11,19622	3	8 s 21 s 23 s	
atom 21 - C	**	-	0,00000	4,99770	0,04955	10,91477	3	10 d 17 s 20 s	
atom 22 - C	**	-	0,00000	4,79694	-5,43954	13,75461	3	15 d 19 s 24 s	
atom 23 - C	**	-	0,00000	3,94316	-1,92030	11,83723	3	9 s 18 d 20 s	
atom 24 - C	**	-	0,00000	6,11017	-5,19610	14,21050	3	7 s 22 s 26 d	
atom 25 - C	**	-	0,00000	2,57809	-6,57893	13,75095	3	5 s 19 d 31 s	
atom 26 - C	**	-	0,00000	6,47370	-3,98892	13,69461	3	12 s 24 d 28 s	
atom 27 - C	**	-	0,00000	4,42410	-7,63369	14,83882	3	1 s 19 s 29 d	

Çizelge 7.2. (Devam) $C_{14}H_9F_3N_4O$ kristalinin veri-giriş dosyası

atom 28 - C	**	-	0,00000	7,72803	-3,25240	14,00048	4	11	s	13	s	16	s	26	s
atom 29 - C	**	-	0,00000	3,59641	-8,66999	15,23331	3	2	s	27	d	30	s		
atom 30 - C	**	-	0,00000	2,27589	-8,66440	14,89687	3	3	s	29	s	31	d		
atom 31 - C	**	-	0,00000	1,75923	-7,62400	14,14612	3	4	s	25	s	30	d		
endmol	1														
atom 18-C1	atom 28-C6	atom 29-C11	atom 10-O1	atom 14-N1											
atom 23-C2	atom 24-C7	atom 30-C12	atom 16-F1	atom 17-N2											
atom 20-C3	atom 22-C8	atom 31-C13	atom 11-F2	atom 12-N3											
atom 21-C4	atom 19-C9	atom 25-C14	atom 13-F3	atom 15-N4											
atom 26-C5	atom 27-C10														

Şekil 7.3. $Cr(C_5H_7O_2)_3$ kristalinin moleküler şekli

Çizelge 7.3. Cr(C₅H₇O₂)₃ kristalinin veri-giriş dosyası

mol 1 "acetylacetone.hin"			
atom 1 - Cr ** - 0 3,59748 2,004 0,47517 6 2 s 3 s 4 s 5 s 6 s 7 s			
atom 2 - O ** - 0 1,94785 1,45773 -0,40932 2 1 s 14 d			
atom 3 - O ** - 0 3,77089 0,21021 1,23704 2 1 s 8 s			
atom 4 - O ** - 0 2,54078 2,58557 2,00631 2 1 s 11 d			
atom 5 - O ** - 0 3,45167 3,79995 -0,32446 2 1 s 19 s			
atom 6 - O ** - 0 4,65351 1,43609 -1,06585 2 1 s 33 s			
atom 7 - O ** - 0 5,20036 2,5305 1,43334 2 1 s 32 d			
atom 8 - C ** - 0 3,35318 -0,17772 2,34994 3 3 s 9 d 15 s			
atom 9 - C ** - 0 2,65773 0,59633 3,25552 3 8 d 10 s 11 s			
atom 10 - H ** - 0 2,43192 0,2082 4,06994 1 9 s			
atom 11 - C ** - 0 2,2698 1,91271 3,04072 3 4 d 9 s 24 s			
atom 12 - C ** - 0 1,35149 3,55069 -1,29299 3 13 s 14 s 19 d			
atom 13 - H ** - 0 0,66843 4,01132 -1,72444 1 12 s			
atom 14 - C ** - 0 1,13134 2,21149 -1,01358 3 2 d 12 s 28 s			
atom 15 - C ** - 0 3,65804 -1,62563 2,68474 4 8 s 16 s 17 s 18 s			
atom 16 - H ** - 0 4,12833 -2,03117 1,95264 1 15 s			
atom 17 - H ** - 0 2,83672 -2,09827 2,83856 1 15 s			
atom 18 - H ** - 0 4,20197 -1,6637 3,47487 1 15 s			
atom 19 - C ** - 0 2,49268 4,26073 -0,98833 3 5 s 12 d 20 s			
atom 20 - C ** - 0 2,65891 5,6937 -1,46797 4 19 s 21 s 22 s 23 s			
atom 21 - H ** - 0 3,50108 6,03801 -1,16169 1 20 s			
atom 22 - H ** - 0 1,94622 6,23311 -1,11771 1 20 s			
atom 23 - H ** - 0 2,63443 5,71489 -2,42743 1 20 s			
atom 24 - C ** - 0 1,47863 2,63636 4,10483 4 11 s 25 s 26 s 27 s			
atom 25 - H ** - 0 1,2883 3,5299 3,80994 1 24 s			
atom 26 - H ** - 0 1,98984 2,66939 4,91673 1 24 s			
atom 27 - H ** - 0 0,65495 2,16967 4,26407 1 24 s			
atom 28 - C ** - 0 -0,15951 1,54981 -1,49442 4 14 s 29 s 30 s 31 s			
atom 29 - H ** - 0 -0,15391 0,62166 -1,24924 1 28 s			
atom 30 - H ** - 0 -0,22292 1,62823 -2,4491 1 28 s			
atom 31 - H ** - 0 -0,91262 1,98388 -1,08696 1 28 s			
atom 32 - C ** - 0 6,37408 2,35465 1,06769 3 7 d 34 s 42 s			
atom 33 - C ** - 0 5,90853 1,41976 -1,15595 3 6 s 38 s 42 d			
atom 34 - C ** - 0 7,43631 2,831 2,07734 4 32 s 35 s 36 s 37 s			
atom 35 - H ** - 0 7,00128 3,18288 2,85742 1 34 s			
atom 36 - H ** - 0 7,97553 3,51597 1,67527 1 34 s			
atom 37 - H ** - 0 7,99388 2,09091 2,32832 1 34 s			
atom 38 - C ** - 0 6,42712 0,87291 -2,4702 4 33 s 39 s 40 s 41 s			
atom 39 - H ** - 0 5,68663 0,66471 -3,04461 1 38 s			
atom 40 - H ** - 0 6,9385 0,07718 -2,3062 1 38 s			
atom 41 - H ** - 0 6,9848 1,53033 -2,89257 1 38 s			
atom 42 - C ** - 0 6,74927 1,82908 -0,13632 3 32 s 33 d 43 s			
atom 43 - H ** - 0 7,66258 1,73716 -0,28565 1 42 s			
endmol 1			
atom 1-Cr	atom 5-O6	atom 11-C6	atom 34-C11
atom 6-O1	atom 33-C1	atom 14-C7	atom 15-C12

Çizelge 7.3. (Devam) Cr(C₅H₇O₂)₃ kristalinin veri-giriş dosyası

atom 7-O2	atom 42-C2	atom 12-C8	atom 24-C13
atom 3-O3	atom 32-C3	atom 19-C9	atom 28-C14
atom 4-O4	atom 8-C4	atom 38-C10	atom 20-C15
atom 2-O5	atom 9-C5		

7.1. C₁₄H₁₀N₂O (2-fenil-2H-fitalazin-1-on) Kristalinin Teorik Hesabı

İlk olarak MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Bu hesaplama için, optimizasyon işleminde RMS gradyent 0.1 kcal/(Å mol) olarak alındı. Daha sonra sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) içeren AM1, PM3, MNDO, MNDO/d yarı deneysel yöntemleri için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. Hesaplamalar için öz uyumlu alan (SCF) yakınsaması 0,01 kcal/mol' e ve RMS gradyenti 0,1 kcal/(Å mol)' e ayarlandı. *Ab-initio* hesaplamalar için 3 farklı baz setinde (3-21G, 631-G*, 631-G**) hesap yapıldı. Bunların sonuçları birbiriyle karşılaştırıldığında, baz setinin değişiminin elde edilen geometrik parametreleri değiştirmedeği görüldü. Bu nedenle burada 631-G* baz seti kullanılarak elde edilen sonuçları vermeyi tercih ettik. *Ab-initio* hesaplama için yakınsama limiti 0,00001 kcal/mol ve RMS gradyent 0,1 kcal/(Å mol) olarak ayarlandı.

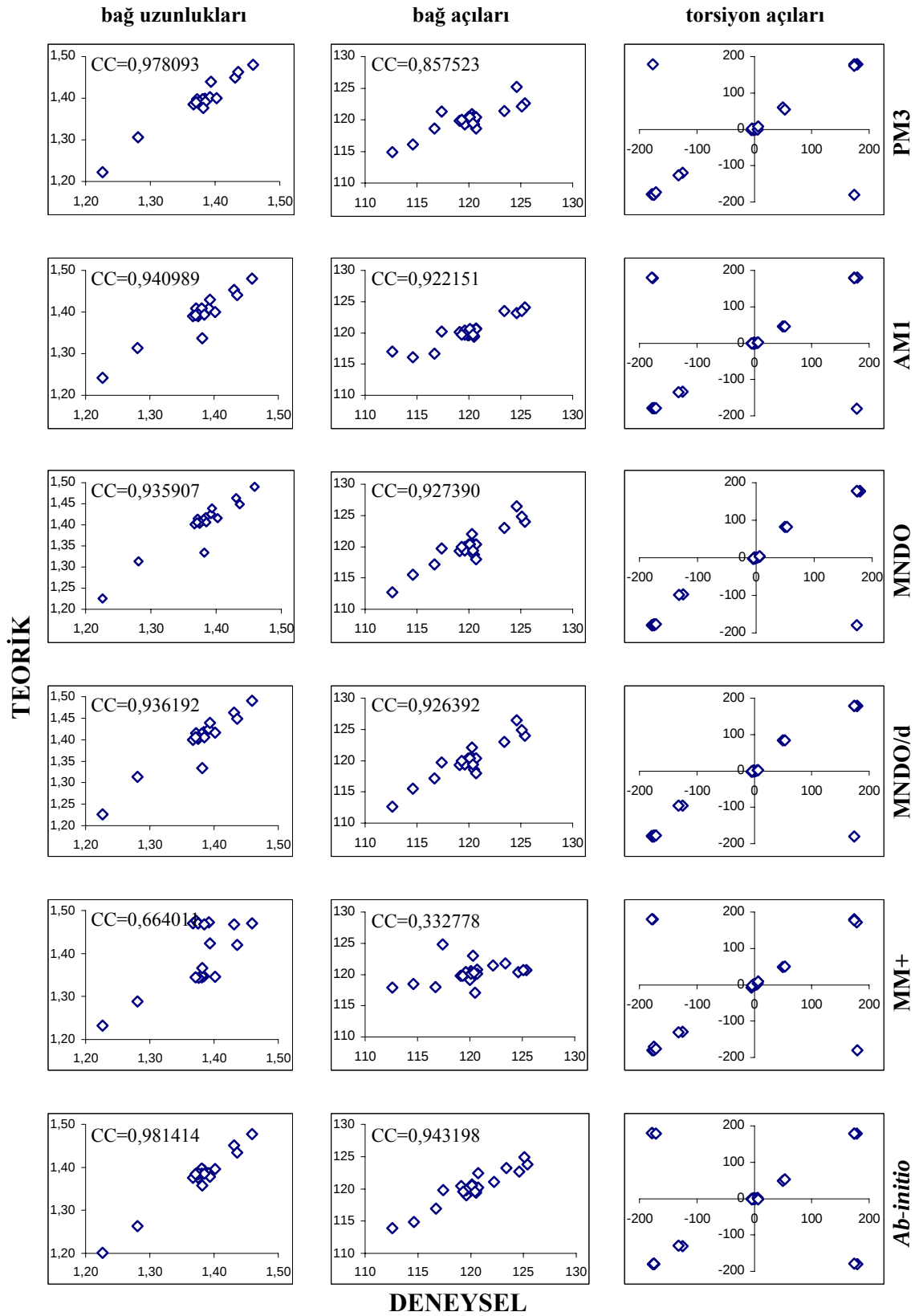
Son olarak yarı-deneysel PM3 yönteminde, yapıda burulmanın olduğu dört farklı torsiyon açısı için potansiyel enerji hesabı yapıldı.

Yapılan hesaplamalar sonunda moleküler yapının geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Şekil 7.4' de deneysel verilere karşılık gelen teorik verilerin grafikleri gösterilmektedir.

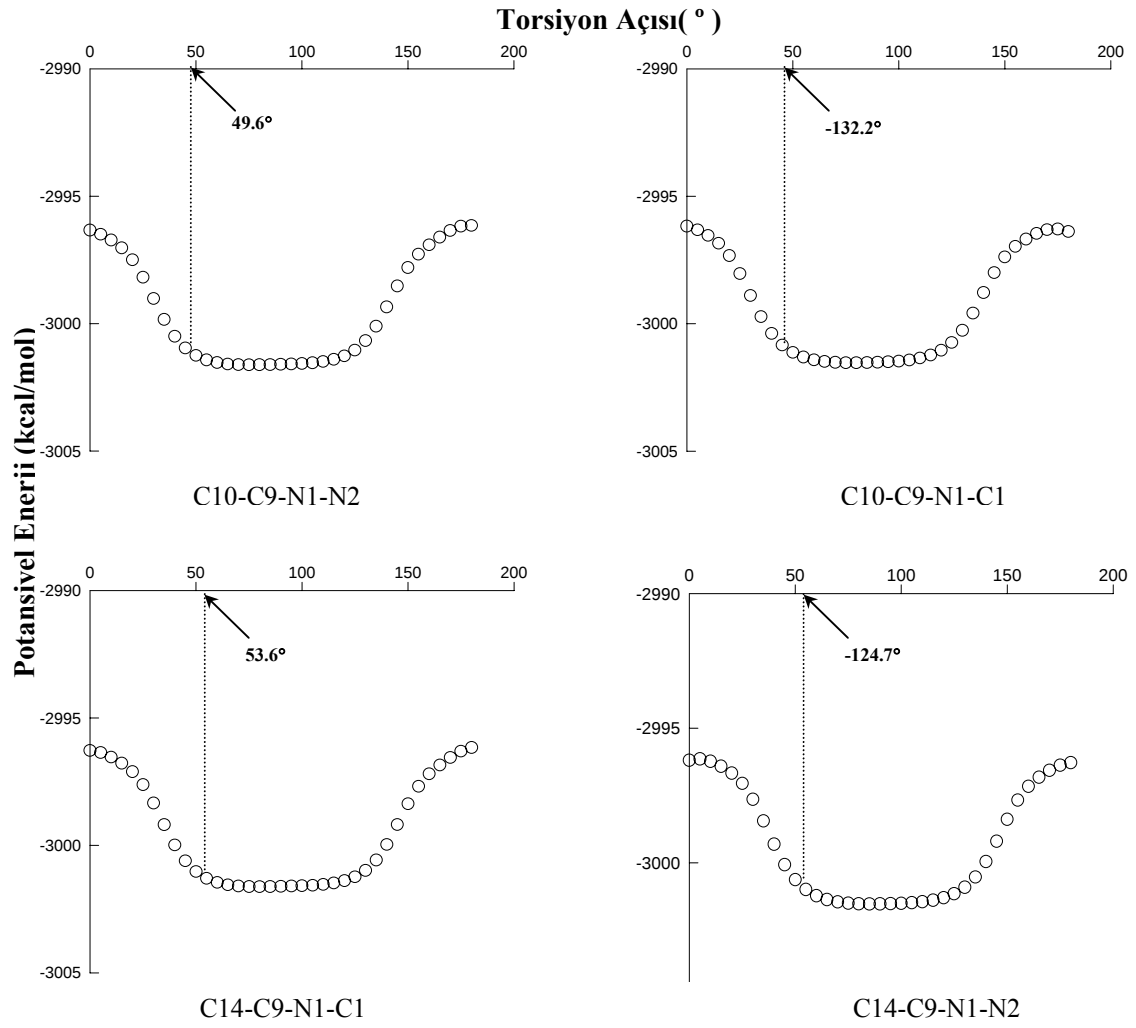
Yapılan hesaplamalarda bağ uzunluk (korelasyon katsayısı-CC = 0,981414) ve açılarında (CC = 0,943198) en iyi sonuç *ab-initio* hesaplamasıyla elde edilmiştir. Literatürde yapılan *ab-initio* çalışmalarında da, hesaplama sonucu bulunan geometrik parametreler deneysel verilerle uygun çıkmıştır [51,52]. Yarı deneysel yöntemlerden

en iyi sonucu ise bağ uzunluklarında PM3 ($CC = 0,978093$), bağ açılarında ise MNDO ($CC = 0,927090$) vermiştir. Literatürde de benzer sonuçlar veren yarı deneysel çalışmalar incelenmiştir [53-57]. Estrada ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada X-ışını kırınımı sonuçları ile AM1, PM3 ve MNDO yöntemi sonuçları arasındaki sistematik karşılaştırma yapılmıştır [54]. Yapılan çalışmada, PM3 yöntemi bağ uzunluk ve açılarında en iyi sonucu vermiştir. MM+ yöntemiyle elde edilen bağ uzunluk ($CC = 0,664011$) ve açılarının ($CC = 0,332778$), diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, deneysel değerlerle daha az uyumlu olduğu görülmüştür. Çizelge 7.4, 7.5 ve 7.6’ da deneysel geometrik parametre değerlerine karşılık gelen teorik değerler verilmiştir. Deneysel sonuçlara en yakın değerler çizelgede işaretlenmiştir.

Son olarak, moleküler yapıda burulmanın olduğu 4 farklı torsiyon açısı için, yarı deneysel PM3 hesabı ile potansiyel enerji değişimi incelendi. Hesaplama sırasında torsiyon açısı 0° ’ den 180° ’ ye her adımda 5° arttırılarak değiştirildi ve her açığa karşılık gelen potansiyel enerji hesaplandı. Potansiyel enerjinin torsiyon açısına bağlı olarak değişimi Şekil 7.5’ de gösterilmiştir. Potansiyel enerjinin minimum olduğu değer aralığı incelenen yapı için bulunan deneysel ve teorik değerlerle uygundur. Deneysel torsiyon açısı değerleri Şekil 7.5’ de belirtilmiştir.



Şekil 7.4. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları,bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi (CC, korelasyon katsayısı)



Şekil 7.5. Yapıdaki 4 torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi

Çizelge 7.4. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları

	Deneyssel	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	MM+	Ab-initio
C7 - C6	1,384	1,401	1,399	1,418	1,418	1,347	1,394*
C7 - C8	1,392	1,409	1,403	1,425	1,425	1,473	1,387*
C7 - C1	1,459	1,48	1,48	1,49	1,49	1,47*	1,477
C6 - C5	1,375	1,39	1,386	1,402	1,402	1,47	1,376*
C5 - C4	1,381	1,4	1,397*	1,41	1,41	1,345	1,397*
C4 - C3	1,367	1,39	1,385	1,401	1,4	1,47	1,376*
C3 - C8	1,402	1,4*	1,4*	1,416	1,416	1,346	1,396
C8 - C2	1,431	1,453	1,45*	1,463	1,463	1,468	1,451
C2 - N2	1,281	1,313	1,306	1,314	1,314	1,289*	1,263
C1 - O1	1,226	1,242	1,222	1,226	1,226*	1,232	1,201
C1 - N1	1,394	1,43	1,44	1,439	1,439	1,424	1,378*
C9 - C14	1,372	1,409	1,398	1,415	1,415	1,476	1,385*
C9 - C10	1,381	1,409	1,398	1,414	1,414	1,348	1,385*
C9 - N1	1,436	1,441	1,463	1,449	1,449	1,42	1,434*
C10 - C11	1,375	1,393	1,391	1,407	1,406	1,47	1,384*
C11 - C12	1,376	1,394	1,391	1,406	1,406	1,344	1,385*
C12 - C13	1,385	1,394	1,391	1,406	1,406	1,468	1,385*
C13 - C14	1,371	1,392	1,39	1,406	1,406	1,345	1,384*
N2 - N1	1,382	1,337	1,376*	1,334	1,334	1,366	1,358

Çizelge 7.5. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları

	Deneyssel	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	MM+	Ab-initio
C6-C7-C8	119,1	120,1	119,8	119,3*	119,3*	119,8	120,4
C6-C7-C1	120,3	120,4*	120,9	122,0	122,1	123,0	119,9
C8-C7-C1	120,5	119,4	119,3	118,7	118,6	117,1	119,7*
C5-C6-C7	120,5	119,5	119,8	120,3*	120,3*	120,0	119,4
C6-C5-C4	120,4	120,4*	120,4*	120,3	120,3	120,1	120,3
C3-C4-C5	120,1	120,5	120,3	120,1*	120,1*	120,0	120,5
C4-C3-C8	119,9	119,6	119,7	120,2	120,3	119,9*	119,5
C7-C8-C3	119,9	119,8	120,0	119,7	119,7	120,1	119,9*
C7-C8-C2	116,7	116,7*	118,6	117,2	117,2	118,0	116,9
C3-C8-C2	123,4	123,5*	121,4	123,0	123,0	121,8	123,2
N2-C2-C8	125,4	124,1*	122,6	124,0	124,0	120,7	123,8
O1-C1-N1	120,7	120,7*	118,6	118,0	118,0	120,8	122,4
O1-C1-C7	124,6	123,2	125,2*	126,5	126,5	120,4	122,7
N1-C1-C7	114,6	116,1	116,1	115,5	115,5	118,5	114,9*
C14- C9-C10	120	119,6	120,5	120,4	120,4	119,1	120,3*
C14- C9-N1	120,1	119,9	120,0*	119,6	119,7	120,5	120,7
C10- C9-N1	119,6	120,4	119,5*	120,0	119,9	120,4	119,0
C11-C10-C9	119,6	119,7*	119,3	119,4	119,4	120,4	119,8*
C10-C11-C12	120,7	120,6*	120,4	120,4	120,4	120,1	120,2
C11-C12-C13	119,3	119,7	120,0	120,0	120,0	119,8	119,6*
C14-C13-C12	120,1	120,6	120,4	120,4	120,4	120,1*	120,5

Çizelge 7.5. (Devam) Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları

C13-C14-C9	120,4	119,7	119,4	119,4	119,4	120,3*	119,6
C2-N2-N1	117,4	120,2	121,3	119,7*	119,7*	124,8	119,8
N2-N1-C1	125,1	123,5	122,1	124,8	124,9*	120,7	124,9*
N2-N1-C9	112,6	117,0	114,9	112,7	112,6*	117,9	113,9
C1-N1-C9	122,2	119,6	122,6	122,5*	122,5*	121,4	121,1

Çizelge 7.6. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları

	Deneysel	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	MM+	Ab-initio
C8-C7-C6-C5	-0,6	0,3	0,2	-0,2*	-0,1	0,1	0,1
C1-C7-C6-C5	-177,8	-179,2*	-179,3	-179,9	-180	-179,9	180
C7-C6-C5-C4	1,2	0	-0,2	-0,1	-0,1	0,1*	-0,1
C6-C5-C4-C3	-0,8	-0,2*	-0,1	0,2	0,1	-0,2*	0,1
C5-C4-C3-C8	-0,2	0,1	0,2	0,1	0*	0*	0*
C6-C7-C8-C3	-0,4	-0,4*	0	0,4	0,3	-0,2	0
C1-C7-C8-C3	-176,7	179,2	179,5	-179,8*	-179,8*	179,8	-180
C6-C7-C8-C2	-178,9	179,9	-179,4	-179,1	-179,4*	179,6	179,9
C1-C7-C8-C2	-1,8	-0,6*	0	0,7	0,4	-0,4	0
C4-C3-C8-C7	0,8	0,2*	-0,2	-0,4	-0,2	0,2	-0,1
C4-C3-C8-C2	179,2	179,9	179,2*	178,1	179,5	-179,6	-180
C7-C8-C2-N2	4,3	0,7	0,8	1,1	0,7	1,4*	0,5
C3-C8-C2-N2	-174,2	-179	-178,6	-178,4*	-179	-178,8	-179,6
C6-C7-C1-O1	-4,5	-0,4	-1,8	-2,9*	-1,9	-7,9	-0,8
C8-C7-C1-O1	178,4	-179,9	178,8	177,3	178,2*	172	179,1
C6-C7-C1-N1	174,2	179,5	179,4	177,2*	178,2	178,2	179
C8-C7-C1-N1	-3	0	0	-2,6*	-1,6	-1,8	-1,1
C14-C9-C10-C11	-0,3	0,2	0	-0,1	-0,3*	-0,7	0,2
N1-C9-C10-C11	-174,6	-179,2	-179,5	-179,7	-179,9	-179,7	-178,3*
C9-C10-C11-C12	1	-0,3	-0,3	-0,2	-0,1	0,2*	-0,4
C10-C11-C12-C13	-0,9	0*	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
C11-C12-C13-C14	0,3	0,4*	0,1	0,1	0	-0,2	0,2*
C12-C13-C14-C9	0,3	-0,5	-0,5	-0,4	-0,3*	-0,3*	-0,4
C10-C9-C14-C13	-0,3	0,2*	0,5	0,4	0,5	0,8	0,2*
N1-C9-C14-C13	173,9	179,6	-179,9	-180	-179,9	179,7	178,7
C8-C2-N2-N1	-1,4	0	-1,6	-0,8	-0,5	0	0,2
C2-N2-N1-C1	-4,2	-0,7	1,6	-1,5	-1	-2,4	-1,5
C2-N2-C1-C9	173,9	178,4	174,3*	178,1	178,7	177,4	-178,5
O1-C1-N1-N2	-175	-179,4	-179,6	-176,8*	-177,9	-170,6	-178,3
C7-C1-N1-N2	6,2	0,7	-0,7	3,1	2	3,3*	2
O1-C1-N1-C9	7	1,6	8,2*	3,7	2,4	9,6	-1,6
C7-C1-N1-C9	-171,8	-178,3	-172,9*	-176,4	-177,6	-176,5	178,7
C14-C9-N1-N2	-124,7	-133,2	-118,9	-97,7	-95,1	-129,6*	-130,4
C10-C9-N1-N2	49,6	46,2	60,5	81,9	84,5	49,3*	48,1
C14-C9-N1-C1	53,6	45,9	53,8*	81,9	84,6	50,2	52,5
C10-C9-N1-C1	-132,2	-134,6	-126,8	-98,5	-95,8	-130,8*	-128,9

Tüm hesaplamalar sonucunda moleküler yapı için elde edilen enerjiler Çizelge 7.7’ de ve dipol moment değerleri ise Çizelge 7.8’ de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri

Moleküler Mekanik		MM+		
Toplam enj. (kcal/mol)		18,4441708		
Bağ gerilme enj. (kcal/mol)		0,820442		
Açı bükülme enj. (kcal/mol)		0,963931		
Torsiyon enj. (kcal/mol)		3,06497		
Van der walls enj. (kcal/mol)		13,5723		
Gerilme-bükülme enj. (kcal/mol)		0,020044		
Elektrostatik enj. (kcal/mol)		0		
Gradyent (kcal/mol/Å)		0,092673		
Yarı-deneysel	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d
Toplam enj. (kcal/mol)	-61387,4039051	-56013,1517778	-61475,0364760	-61475.0915675
Toplam enj. (a.u.)	-97,825101896	-89,260856977	-97,964750499	-97.964838291
Bağlanma enj. (kcal/mol)	-3128,3996051	-3145,3480578	-3152,0379019	-3152.0929925
İzole edilmiş atomik enj.	-58259,0043000	-52867,80372	-58322,9985750	-58322.9985750
Elektronik enj. (kcal/mol)	-364314,2962570	-354172,5155237	-362855,6524269	-362836.1127390
Core-core enj. (kcal/mol)	302926,8923519	298159,3637459	301380,6159510	301361.0211715
Oluşum ısı enj. (kcal/mol)	70,6393949	59,6909422	47,0010990	46.9460075
Gradyent (kcal/mol/Å)	0,0927581	0,0882877	0,1003574	0.0942398
Ab-initio		3-21G	6-31G*	6-31G**
Toplam enj. (kcal/mol)		-449116,3357863	-451642,6287746	-451653,9088565
Toplam enj. (a.u.)		-715,712349968	-719,756229561	-719,738253608
Elektronik kinetik enj. (kcal/mol)		448242,6458718	451086,1832349	451095,1510445
Elektronik kinetik enj. (a.u.)		714,320036636	718,865792418	718,851501306
Nükleer itme enj. (kcal/mol)		682626,5269644	683986,1244460	684095,8742866
RMS Gradyent (kcal/mol/Å)		0,0984013	0,0776018	0,0946030

Çizelge 7.8. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri

Yöntem		μ dipol moment(debye)
Yarı deneysel	AM1	2,746
	PM3	2,585
	MNDO	2,766
	MNDO/d	2,759
Ab-initio	3-21G	4,2633
	6-31G*	3,6861
	6-31G**	3,6871

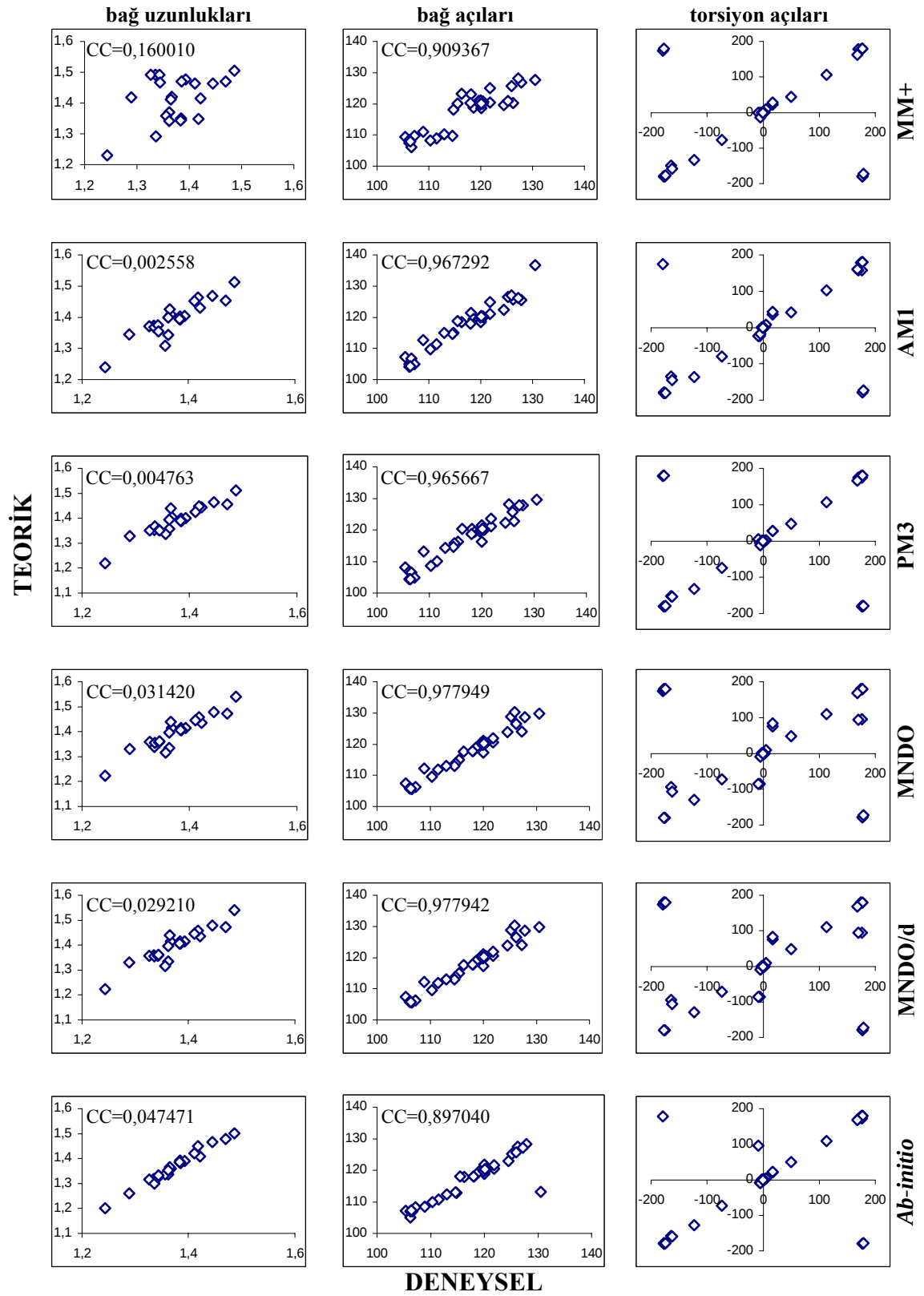
7.2. C₁₄H₉F₃N₄O (6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]piridazin-3(2H)-on) Kristalinin Teorik Hesabı

İlk olarak MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Bu hesaplama için, optimizasyon işleminde RMS gradyent 0,1 kcal/(Å mol) olarak alındı. Daha sonra sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) içeren AM1, PM3, MNDO, MNDO/d yarı deneysel yöntemleri için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. Hesaplamalar için öz uyumlu alan (SCF) yakınsaması 0,01 kcal/mol' e ve RMS gradyenti 0,1 kcal/(Å mol)' e ayarlandı. *Ab-initio* hesaplamalar için 631-G* baz setinde hesap yapıldı. *Ab-initio* hesaplama için yakınsama limiti 0,00001 kcal/mol ve RMS gradyent 0,001 kcal/(Å mol) olarak ayarlandı.

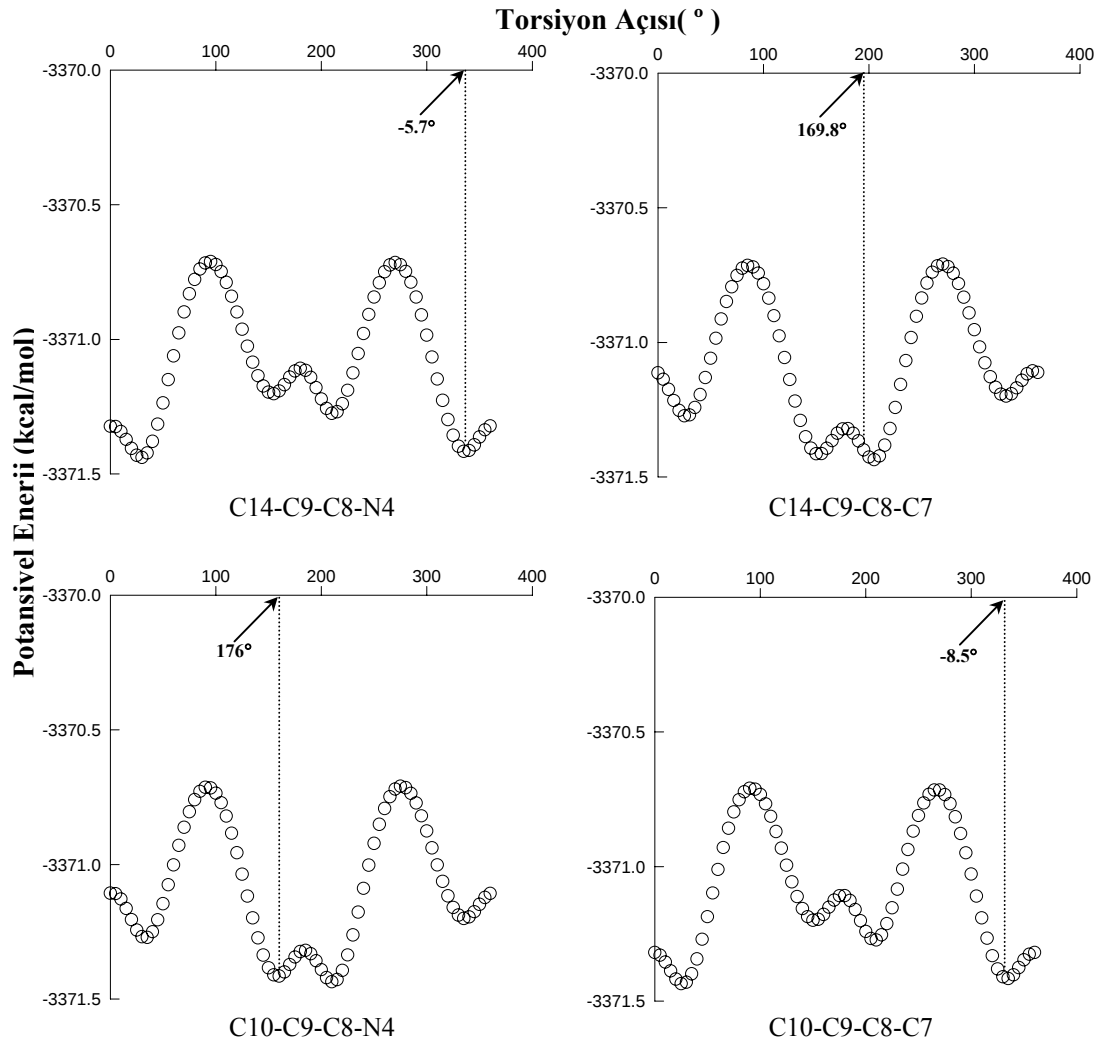
Yapılan hesaplamalar sonunda moleküler yapının geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Şekil 7.6' da deneysel verilere karşılık gelen teorik verilerin grafikleri gösterilmektedir.

Yapılan hesaplamalarda bağ uzunluklarında en iyi sonuç MM+ (CC = 0,160010) hesaplaması ile bağ açıları ise MNDO (CC = 0,977949) hesaplamasıyla elde edilmiştir.

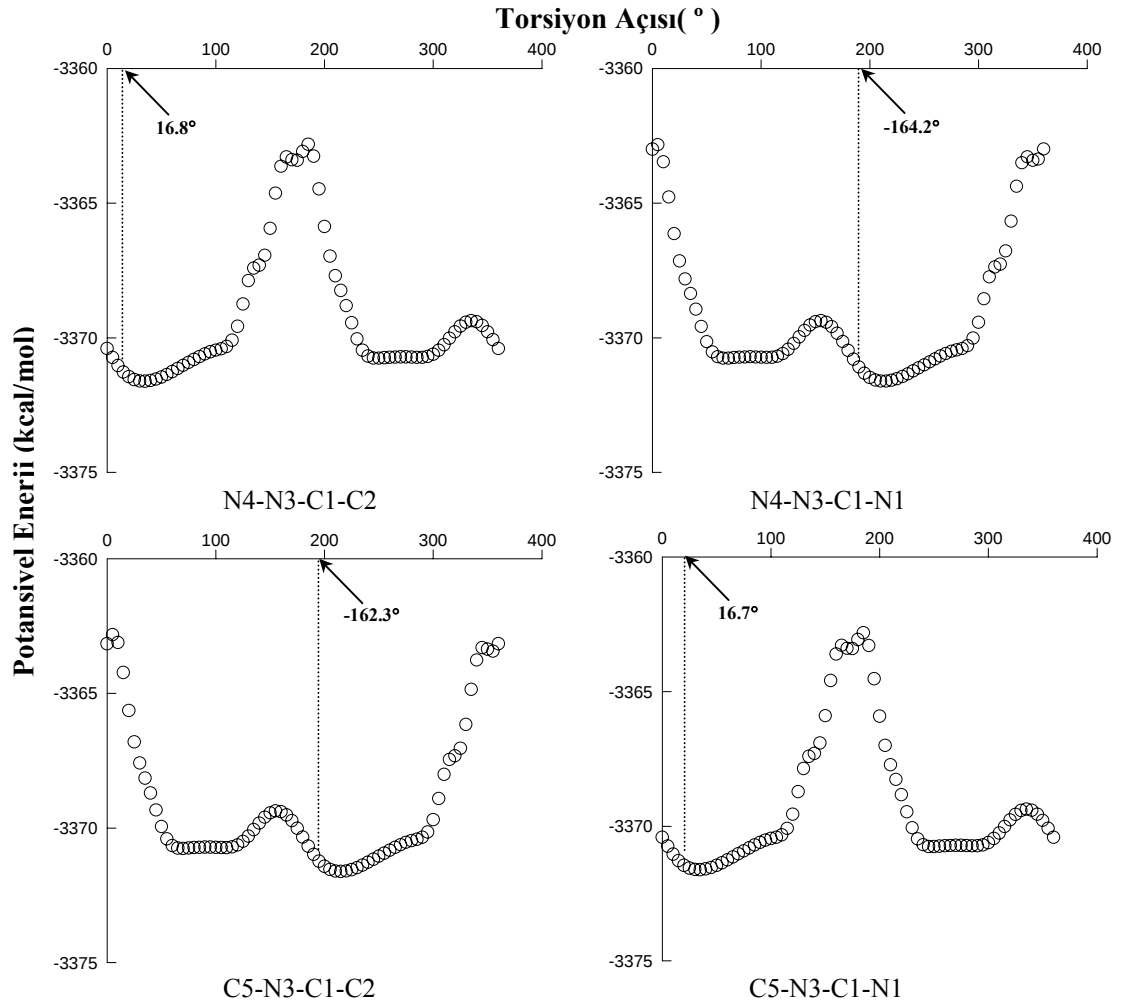
Son olarak, moleküler yapıda burulmanın olduğu 14 farklı torsiyon açısı için, yarı deneysel PM3 hesabı ile potansiyel enerji değişimi incelendi. Hesaplama sırasında torsiyon açısı 0°' den 360°' ye, her adımda 5° arttırılarak değiştirildi ve her açıya karşılık gelen potansiyel enerji hesaplandı. Potansiyel enerjinin torsiyon açısına bağlı olarak değişimi Şekil 7.7, 7.8, 7.9' da gösterilmiştir. Potansiyel enerjinin minimum olduğu değer aralığı incelenen yapı için bulunan deneysel ve teorik değerlerle uygundur. Deneysel torsiyon açısı değerleri Şekil 7.7, 7.8, 7.9' da belirtilmiştir.



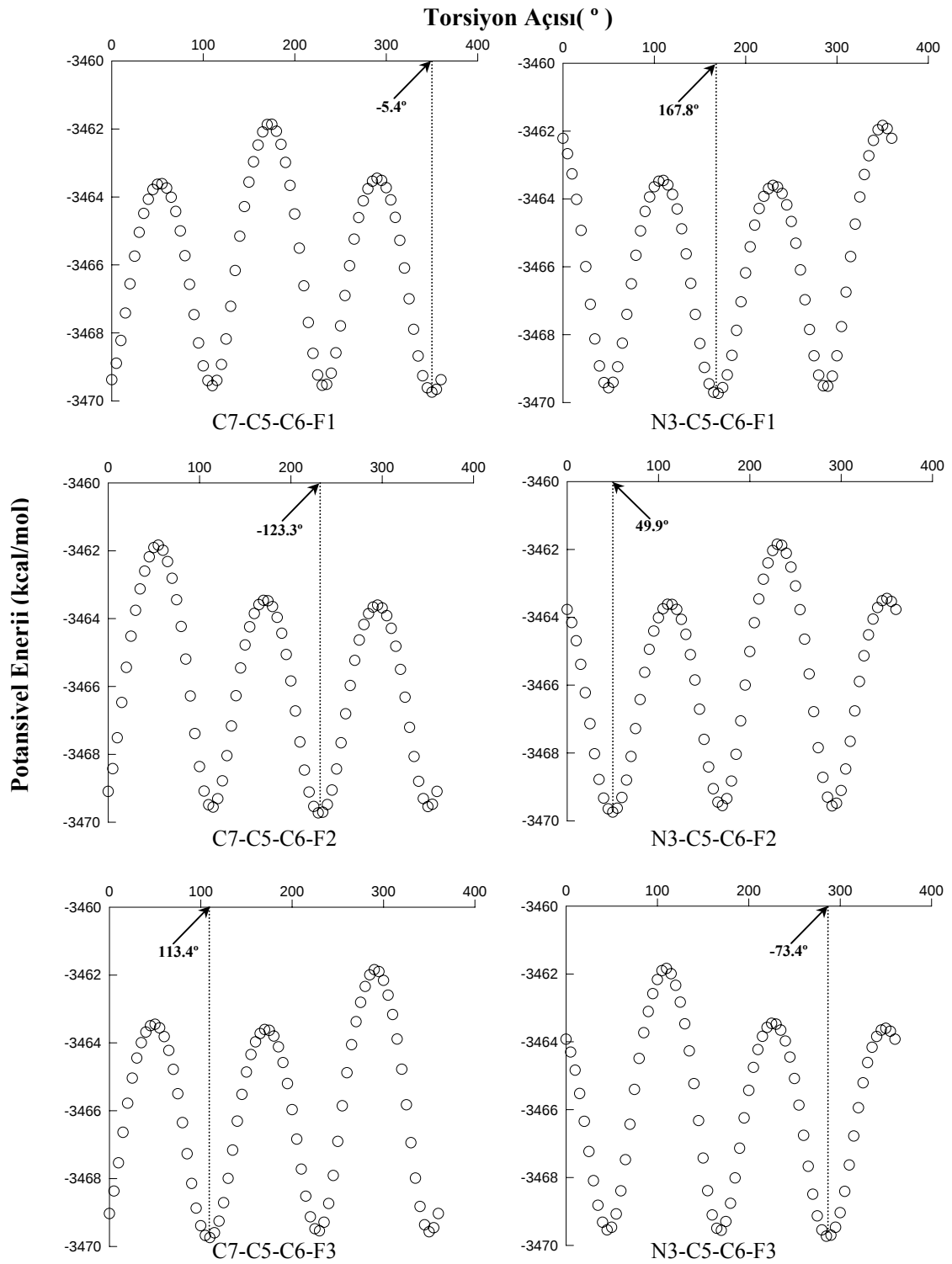
Şekil 7.6. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi (CC, korelasyon katsayı)



Şekil 7.7. C14-C9-C8-N4, C14-C9-C8-C7, C10-C9-C8-N4 ve C10-C9-C8-C7 torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi



Şekil 7.8. N4-N3-C1-C2, N4-N3-C1-N1, C5-N3-C1-C2 ve C5-N3-C1-N1 torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi



Şekil 7.9. C7-C5-C6-F1, N3-C5-C6-F1, C7-C5-C6-F2, N3-C5-C6-F2, C7-C5-C6-F3 ve N3-C5-C6-F3 torsiyon açıları için, torsiyon açısının fonksiyonu olarak potansiyel enerji değişimi

Çizelge 7.9. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları

	Deneysel	MM+	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	Ab-initio
O1 - C4	1,243	1,2305	1,2399*	1,2203	1,2239	1,2239	1,2003
F2 - C6	1,335	1,4913	1,3723	1,3533	1,3385*	1,3585	1,3182
N3 - N4	1,362	1,3692*	1,3432	1,3572	1,3339	1,3339	1,3357
N3 - C5	1,367	1,4205	1,4098	1,4038	1,414	1,414	1,3589*
N3 - C1	1,422	1,4158*	1,4303	1,4428	1,4349	1,4349	1,4095
F3 - C6	1,326	1,4909	1,3713	1,352	1,3586	1,3568	1,316*
N1 - C1	1,289	1,4176	1,3454	1,3292	1,3299	1,3299	1,2613*
N1 - N2	1,356	1,3581*	1,3079	1,3358	1,3155	1,3155	1,3366
N4 - C8	1,336	1,2923	1,3682	1,367	1,3558*	1,3558*	1,3002
F1 - C6	1,343	1,4922	1,3747	1,353*	1,3573	1,3573	1,3236
N2 - C4	1,365	1,411	1,4255	1,4404	1,4405	1,4405	1,3664*
C1 - C2	1,418	1,3478	1,463	1,4468*	1,4584	1,4584	1,4506
C9 - C14	1,384	1,3493	1,4021	1,3988	1,4147	1,4147	1,3926*
C9 - C10	1,393	1,4775	1,4034	1,4	1,4149	1,4149	1,39*
C9 - C8	1,47	1,4708*	1,4531	1,4561	1,4727	1,4727	1,4786
C3 - C2	1,344	1,4659	1,3541	1,3518*	1,3619	1,3619	1,3323
C3 - C4	1,445	1,4634*	1,4675	1,4638	1,4776	1,4776	1,4664
C8 - C7	1,411	1,4641	1,4524	1,4241	1,445	1,445	1,4202*
C7 - C5	1,362	1,3416	1,3992	1,3939	1,3956	1,3956	1,354*
C14 - C13	1,385	1,4701	1,3942	1,3905	1,4058	1,4058	1,3823*
C5 - C6	1,486	1,5049	1,5123	1,5125	1,5405	1,5405	1,5012*
C10 - C11	1,384	1,3451	1,3926	1,3887	1,4058	1,4058	1,3851*
C11 - C12	1,363	1,4678	1,3953	1,3914	1,4057	1,4057	1,384*
C12 - C13	1,383	1,344	1,3943	1,3904	1,4057	1,4057	1,3870*

Çizelge 7.10. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları

	Deneysel	MM+	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	Ab-initio
N4-N3-C5	111,5	108,8	111,4*	110	111,8	111,8	110,7
N4-N3-C1	118,1	123,1	121,4	120,3	117,7	117,7	118,1*
C5-N3-C1	130,5	127,7	136,7	129,7	129,8*	129,8*	113,2
C1-N1-N2	116,3	123,2	118,5	120,3	117,6*	117,6*	118
C8-N4-N3	105,4	109,5	107,2*	108,1	107,4	107,4	107,2*
N1-N2-C4	126,2	120,3	125,7	122,7	126,4*	126,4*	127,5
N1-C1-C2	124,5	119,6	122,5	122,2	123,9*	123,9*	123
N1-C1-N3	115,5	120	118,8	116,3	115*	115*	118,1
C2-C1-N3	120	120,4*	118,7	121,5	121	121	118,9
C14-C9-C10	118,6	118,7*	119,4	119,4	118,9	118,9	118,8
C14-C9-C8	121,8	120,4	121,1	121,1*	120,7	120,7	120,5
C10-C9-C8	119,6	120,9	119,5*	119,5*	120,5	120,5	120,7
C2-C3-C4	120,1	118,5	120,4*	120,7	120,4*	120,4*	120,6
O1-C4-N2	120	121,1*	118,5	116,2	117,3	117,3	121,8
O1-C4-C3	125,2	120,9	126,5	128,1	128,8	128,8	125,2*
N2-C4-C3	114,8	118	115*	115,7	113,9	113,9	112,9
N4-C8-C7	110,3	108,2	109,6	108,5	109,5	109,5	110*
N4-C8-C9	121,8	125	124,9	123,6	121,9*	121,9*	121,7*
C7-C8-C9	127,8	126,8	125,5	127,8*	128,6	128,6	128,3
C3-C2-C1	118	120,3	118	118,7	117,7	117,7	118*
C5-C7-C8	106,2	107,4	105	106,8	105,7*	105,7*	105
C13-C14-C9	120,4	120,7	120	120	120,5*	120,5*	120,5*
C7-C5-N3	106,6	106,1	106,8	106,5*	105,6	105,6	107
C7-C5-C6	125,9	125,7*	126,9	125,6	130,3	130,3	125,7*
N3-C5-C6	127,2	128,1	126,3	127,8	124,1	124,1	127,2*
C9-C10-C11	120,5	120,5*	120,2	120,2	120,5*	120,5*	120,6
F3-C6-F2	107,2	109,7	104,9	104,9	106,3*	106,3*	108,3
F3-C6-F1	106,2	108,4	104,2	104,3	106*	106*	107
F2-C6-F1	106,4	107,9	104,3	104,3	105,8*	105,8*	107,3
F3-C6-C5	114,6	109,7	114,7	114,6*	112,9	112,9	113
F2-C6-C5	113	110,2	114,9	114,3	113*	113*	112,3
F1-C6-C5	108,9	111	112,7	113,2	112,2	112,2	108,5*
C12-C11-C10	120,4	120,1	120,2*	120,2*	120,2*	120,2*	120,1
C11-C12-C13	119,9	119,7	119,8*	119,8*	119,7	119,7	119,6
C14-C13-C12	120,1	120,1*	120,3	120,3	120,2	120,2	120,3

Çizelge 7.11. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları

	Deneysel	MM+	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d	Ab-initio
C5-N3-N4-C8	0,1	-0,1	1,9	-0,2	2,1	2,1	0,1*
C1-N3-N4-C8	-179,1	173,5	174,3	179,1	173,5	173,5	178,3
C1-N1-N2-C4	0,3	-0,5	-1,7	-0,8	-1,6	-1,6	-1,9
N2-N1-C1-C2	2,1	0,8	1,8*	1	1,4	1,4	1,5
N2-N1-C1-N3	-176,8	179,7	-179,1	179,6	179,1	179,1	-178,2*
N4-N3-C1-N1	-164,2	-150	-135,4	-151,3	-94,2	-94,2	-157,5*
C5-N3-C1-N1	16,7	22,3	35,8	27,8	75,4	75,4	20,3*
N4-N3-C1-C2	16,8	28,8	43,7	27,3	83,6	83,6	22,8*
C5-N3-C1-C2	-162,3	-158,8	-145,1	-153,5	-106,7	-106,7	-159,5*
N1-N2-C4-O1	177,2	-179,9	-179,4	-179,8	-179,1	-179,1	-179,1
N1-N2-C4-C3	-2,3	-0,1*	0,6	0,2	1,01	1,01	1,1
C2-C3-C4-O1	-177,3	-179,9	-179,6*	-179,8	180	180	-179,7
C2-C3-C4-N2	2,2	0,2	0,3*	0,2	-0,1	-0,1	0,1
N3-N4-C8-C7	-0,3	0,1	-1,2	0,1	-1,3	-1,3	-0,03*
N3-N4-C8-C9	175,9	179,9	178,6*	-180	178,6*	178,6*	179,3
C14-C9-C8-N4	-5,7	-0,9	-22,8	-5,3*	-85,6	-85,6	-7,5
C10-C9-C8-N4	176	179*	157,3	174,7	94,8	94,8	172,7
C14-C9-C8-C7	169,8	178,9	156,9	174,6	94,3	94,3	171,8*
C10-C9-C8-C7	-8,5	-1,1*	-22,9	5,4	-85,3	-85,3	95,6
C4-C3-C2-C1	-0,2	0,1	-0,1*	-0,1*	-0,05	-0,05	-0,4
N1-C1-C2-C3	-2,1	-0,6	-0,9	-0,5	-0,6	-0,6	-0,4
N3-C1-C2-C3	176,7	-179,5	180	-179,1	-178,2	-178,2	179,2*
N4-C8-C7-C5	0,4	-0,04	0,1*	0,003	0,1*	0,1*	-0,1
C9-C8-C7-C5	-175,5	-179,9	-179,7	-179,9	-179,8	-179,8	-179,4*
C10-C9-C14-C13	1,2	0,04	0,2*	0,04	0,1	0,1	0,1
C8-C9-C14-C13	-177	-180	-179,6	-180	-179,5*	-179,5*	-179,8
C8-C7-C5-N3	-0,3	-0,05	1	-0,1*	1,03	1,03	0,2
C8-C7-C5-C6	174	177,3*	179	179,2	179,4	179,4	178,3
N4-N3-C5-C7	0,1	0,1*	-1,8	0,2	-2	-2	-0,2
C1-N3-C5-C7	179,3	-173,1	-173,7	-179,1	-172,1	-172,1	-178,1
N4-N3-C5-C6	-174,1	-177,1*	-179,8	-179,1	179,5	179,5	-178,3
C1-N3-C5-C6	5	9,6	8,2	1,6	9,4	9,4	3,8*
C14-C9-C10-C11	-1,5	-0,04	-0,2*	-0,02	-0,1	-0,1	-0,1
C8-C9-C10-C11	176,8	180	179,6	180	179,5*	179,5*	179,8
C7-C5-C6-F3	113,4	106	101,8	107,1	109,9*	109,9*	109,5
N3-C5-C6-F3	-73,4	-77,3	-80,5	-73,7*	-72	-72	-72,7
C7-C5-C6-F2	-123,3	-133,2	-136,4	-131,8	-129,4	-129,4	-127,5*
N3-C5-C6-F2	49,9	43,5	41,2	47,4	48,7	48,7	50,2*
C7-C5-C6-F1	-5,4	-13,8	-17,1	-12,4	-9,9	-9,9	-9*
N3-C5-C6-F1	167,8	163	160,5	166,7	168,2*	168,2*	168,7
C9-C10-C11-C12	0,6	0,01	0,08	-0,01	0,1*	0,1*	0,1*
C10-C11-C12-C13	0,6	0,02	0,07	0,03	0,01	0,01	0,1*
C9-C14-C13-C12	-0,1	-0,01	-0,06*	-0,03	-0,05	-0,05	0,1
C11-C12-C13-C14	-0,9	-0,02	-0,08	-0,01	-0,02	-0,02	-0,1*

Tüm hesaplamalar sonucunda moleküler yapı için elde edilen enerjiler Çizelge 7.12’ de ve dipol moment değerleri ise Çizelge 7.13’ de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri

Moleküler Mekanik		MM+		
Toplam enj. (kcal/mol)		26,657045		
Bağ gerilme enj. (kcal/mol)		0,767789		
Açı bükülme enj. (kcal/mol)		16,4589		
Torsiyon enj. (kcal/mol)		0,262128		
Van der walls enj. (kcal/mol)		9,27824		
Gerilme-bükülme enj. (kcal/mol)		0,109982		
Elektrostatik enj. (kcal/mol)		0		
Gradyent (kcal/mol/Å)		0,000720		
Yarı-deneysel	AM1	PM3	MNDO	MNDO/d
Toplam enj. (kcal/mol)	-104150,0315260	-93599,2849188	-103868,6640652	-103868,6640652
Toplam enj. (a.u.)	-165,970326132	-149,156976873	-165,521947494	-165,521947494
Bağlanma enj. (kcal/mol)	-3452,0303530	-3494,7461328	-3499,0515322	-3499,0515322
İzole edilmiş atomik enj.	-100698,0011730	-90104,5387860	-100369,6125330	-100369,6125330
Elektronik enj. (kcal/mol)	-609964,0076261	-588328,4713144	-607784,0929748	-607784,0929748
Core-core enj. (kcal/mol)	505813,9761002	494729,1863956	503915,4289096	503915,4289096
Oluşum ısısı enj.(kcal/mol)	-22,4233530	-65,1391328	-69,4445322	-69,4445322
Gradyent (kcal/mol/Å)	0,0080247	0,0099209	0,0097946	0,0097946
Ab-initio		6-31G*		
Toplam enj. (kcal/mol)		-706785,8517702		
Toplam enj. (a.u.)		-1126,334810353		
Elektronik kinetik enj. (kcal/mol)		706622,7206845		
Elektronik kinetik enj. (a.u.)		1126,074844453		
Nükleer itme enj. (kcal/mol)		1095345,4005466		
RMS Gradyent (kcal/mol/Å)		0,0817757		

Çizelge 7.13. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri

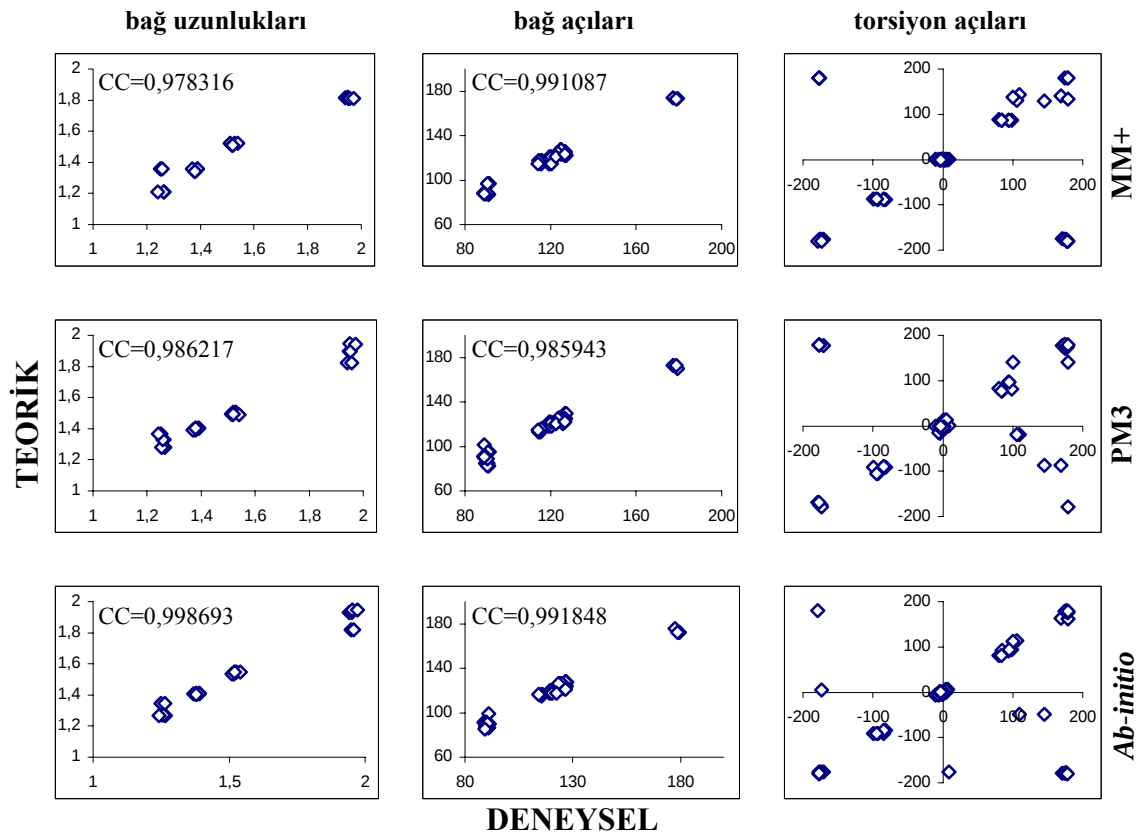
Yöntem		μ dipol moment(debye)
Yarı deneysel	AM1	3,380
	PM3	2,487
	MNDO	3,176
	MNDO/d	3,176
Ab-initio	6-31G*	4,7019

7.3. Cr(C₅H₇O₂)₃ (krom (III) asetilasetonat) Kristalinin Teorik Hesabı

Yine ilk olarak MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Bu hesaplama için, optimizasyon işleminde RMS gradyent 0,001 kcal/(Å mol) olarak alındı. Daha sonra sınırlandırılmamış Hartree-Fock (UHF) içeren PM3 yarı deneysel yöntemi için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. Hesaplamalar için öz uyumlu alan (SCF) yakınsaması 0,001 kcal/mol' e ve RMS gradyenti 0,001 kcal/(Å mol)' e ayarlandı. *Ab-initio* hesaplamalar için minimal baz setinde (STO-3G) hesap yapıldı. *Ab-initio* hesaplama için yakınsama limiti 0,00001 kcal/mol ve RMS gradyent 0,001 kcal/(Å mol) ayarlandı.

Yapılan hesaplamalar sonunda moleküler yapının geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Şekil 7.8' de deneysel verilere karşılık gelen teorik verilerin grafikleri gösterilmektedir.

Yapılan hesaplamalarda bağ uzunluklarında en iyi sonuç (CC = 0,998693) *ab-initio* hesabıyla ve bağ açılarında en iyi sonuç (CC = 0,991748) yine *ab-initio* hesaplamasıyla elde edilmiştir. Literatürde yapılan *ab-initio* çalışmalarında da, hesaplama sonucu bulunan geometrik parametreler deneysel verilerle uygun çıkmıştır [51,52]. Çizelge 7.14, 7.15 ve 7.16' da deneysel geometrik parametre değerlerine karşılık gelen teorik değerler verilmiştir. Deneysel sonuçlara en yakın değerler çizelgelerde işaretlenmiştir.



Şekil 7.10. Deneysel ve teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları,bağ açıları ve torsiyon açıları arasındaki grafik ilişkisi (CC, korelasyon katsayı)

Çizelge 7.14. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları

	Deneysel	MM+	PM3	<i>Ab-initio</i>
Cr -O2	1,94	1,8168	1,8224	1,9308*
Cr -O4	1,949	1,8166	1,8985*	1,8199
Cr -O5	1,95	1,8169	1,945*	1,9295
Cr -O1	1,953	1,8127	1,8981	1,9452*
Cr -O3	1,957	1,8125	1,8222*	1,8201
Cr -O6	1,971	1,8124	1,9444	1,9447*
O5 -C7	1,265	1,2109	1,2791	1,2676*
O3 -C4	1,25	1,3575	1,3649	1,3471*
O4 -C6	1,263	1,2109*	1,3289	1,3471
O6 -C9	1,254	1,3573	1,2794	1,2702*
O1 -C1	1,258	1,3572	1,329	1,2703*
O2 -C3	1,242	1,2108	1,3646	1,2678*
C4 -C5	1,379	1,3427	1,3911*	1,4125
C4 -C12	1,517	1,5098*	1,4897	1,537
C5 -C6	1,39	1,3579	1,402*	1,413
C6 -C13	1,511	1,5236*	1,4938	1,5367
C8 -C9	1,38	1,3426	1,4024	1,4016*
C8 -C7	1,39	1,3578	1,4027*	1,4075
C7 -C14	1,528	1,5236*	1,5042	1,5463
C9 -C15	1,52	1,5095*	1,5042	1,5475
C3 -C2	1,37	1,3577*	1,3913	1,4076
C3 -C11	1,54	1,5236	1,4898	1,5462*
C1 -C2	1,38	1,3424	1,4018	1,4015*
C1 -C10	1,52	1,5098*	1,4938	1,5475

Çizelge 7.15. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan bağ açıları

	Deneysel	MM+	PM3	Ab-initio
O2-Cr-O4	88,8	88,1*	91,1	91,9
O2-Cr-O5	177,4	174	173,2	175,6*
O4-Cr-O5	88,9	88,4	90,2*	91
O2-Cr-O1	91,3	96,8	95,2	90,1*
O4-Cr-O1	179,5	173,5*	170,1	172,5
O5-Cr-O1	91	87,1*	82,7	86,6
O2-Cr-O3	89	87,9*	101,7	91
O4-Cr-O3	90,9	97,1	95,2*	99,3
O5-Cr-O3	89,7	87,6*	84,8	97,8
O1-Cr-O3	89,6	87,4	91,1*	87,8
O2-Cr-O6	90,8	87,9*	84,9	86,5
O4-Cr-O6	90,4	88,3*	82,6	87,7
O5-Cr-O6	90,5	97	88,6	90,3*
O1-Cr-O6	89,1	87,5	90,3*	85,2
O3-Cr-O6	178,7	173*	173*	172,6
C7-O5-Cr	126,6	125,5*	129,4	128,2
C4-O3-Cr	127	122,2	125,3*	124,1
C6-O4-Cr	126,9	125,3*	124,9	124,1
C9-O6-Cr	127,3	122,3	129,4	127,7*
C1-O1-Cr	126,8	122,5	124,9	127,8*
C3-O2-Cr	126,7	125,6*	125,3	128,3
O3-C4-C5	125,4	124,5	125*	124,6
O3-C4-C12	115,2	114,5	112,9	115,5*
C5-C4-C12	119,5	120,9	122	119,9*
C4-C5-C6	124,8	123,4*	122,5	123,2
O4-C6-C5	124,9	127,4	125,1*	124,6
O4-C6-C13	115,7	117,8	114,7	115,5*
C5-C6-C13	119,4	114,8	120,1	119,9*
C9-C8-C7	125,8	123,3*	120,6	121,4
O5-C7-C8	124,7	127,4	125,9*	126
O5-C7-C14	115,9	117,8	115,6*	116,4
C8-C7-C14	119,3	114,8	118,4*	117,6
O6-C9-C8	124,1	124,5*	126	126,1
O6-C9-C15	115,5	114,5	115,6*	116,4
C8-C9-C15	120,4	120,9*	118,4	117,5
O2-C3-C2	125	127,4	125,1*	126
O2-C3-C11	114,5	117,8	113*	116,4
C2-C3-C11	120,5	114,8	121,9*	117,6
O1-C1-C2	123,3	124,5*	125,1	126
O1-C1-C10	114,1	114,6*	114,7	116,4
C2-C1-C10	122,6	121*	120,2	117,6
C3-C2-C1	126,6	123,3*	122,5	121,3

Çizelge 7.16. Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları

	Deneysel	MM+	PM3	<i>Ab-initio</i>
O2-Cr-O5-C7	109	143*	-18,6	-49,2
O4-Cr-O5-C7	79,9	88,2	82,2	80,9*
O1-Cr-O5-C7	-99,7	-87,1	-90,9	-92*
O3-Cr-O5-C7	170,8	-174,6	177,4*	-179,7
O6-Cr-O5-C7	-10,5	0,02	-0,4	-6,8*
O2-Cr-O3-C4	85	87,4*	76,4	95,5
O4-Cr-O3-C4	-3,8	-0,4*	-15,8	3,4
O5-Cr-O3-C4	-92,7	-88,5*	-105,5	-87,8
O1-Cr-O3-C4	176,3	-175,7	171,9*	-174,4
O6-Cr-O3-C4	169	140,9	-86,7	165,9*
O2-Cr-O4-C6	-85	-87,5*	-89,7	-94,8
O5-Cr-O4-C6	93,7	87,6	96,9*	88,6
O1-Cr-O4-C6	179	133,9	141,2	159,5*
O3-Cr-O4-C6	4	0,2*	12,1	-3,4
O6-Cr-O4-C6	-175,8	-175,4*	-174,5	178,8
O2-Cr-O6-C9	-170,7	-176,5	176,8	-175,8*
O4-Cr-O6-C9	-81,9	-88,3	-91,4	-83,8*
O5-Cr-O6-C9	7,1	-0,1	-1,1	7,1*
O1-Cr-O6-C9	98,1	86,6	81,6	93,7*
O3-Cr-O6-C9	106	130,1	-19,8	113,5*
O2-Cr-O1-C1	3,9	-0,5	12	6,6*
O4-Cr-O1-C1	100	137,8	140,8	112,4*
O5-Cr-O1-C1	-174,8	-175,8	-174,5*	-176,3
O3-Cr-O1-C1	-85,1	-88,1	-89,9	-84,4*
O6-Cr-O1-C1	94,7	87,1	96,9	93,1*
O4-Cr-O2-C3	174,6	-175,4	172,3*	-179
O5-Cr-O2-C3	145	129,8*	-87	-48,9
O1-Cr-O2-C3	-5,9	0,3	-15,4	-6,16*
O3-Cr-O2-C3	83,6	87,4	76,8	81,6*
O6-Cr-O2-C3	-95,1	-87	-105,3	-91,4*
Cr-O3-C4-C5	1,2	0,4*	13,9	-2,7
Cr-O3-C4-C12	-178,9	-179,7*	-168,3	178,9
O3-C4-C5-C6	2,7	-0,1	-2,9	0,9*
C12-C4-C5-C6	-177,1	179,9	179,5	179,3
Cr-O4-C6-C5	-1,9	0,03	-5,9*	2,7
Cr-O4-C6-C13	177,3	-180	174,8*	-179,2
C4-C5-C6-O4	-2,4	-0,1	-1,1*	-0,9
C4-C5-C6-C13	178,4	179,9	178,2*	-178,9
Cr-O5-C7-C8	8,3	0,1	1,3	4,6*
Cr-O5-C7-C14	-173,8	-179,9	-179	-176,1*
C9-C8-C7-O5	1,5	-0,1	-0,8	0,2*
C9-C8-C7-C14	-176,3	179,9	179,5	-179,1*
Cr-O6-C9-C8	-1	0,2	1,7	-5,3*
Cr-O6-C9-C15	179,4	-179,8	-178,6	175,5*
C7-C8-C9-O6	-5,4	-0,1	-0,8*	0,3

Çizelge 7.16. (Devam) Deneysel ve teorik hesaplanan torsiyon açıları

C7-C8-C9-C15	174,2	179,9	179,6	179,4*
Cr-O2-C3-C11	-177,5	180	-168,6	-176,5*
Cr-O1-C1-C2	-0,5	0,5*	-5,9	-5,1
Cr-O1-C1-C10	177,8	-179,6	174,7	175,8*
O2-C3-C2-C1	1	-0,2	-2,8	0,2*
C11-C3-C2-C1	-176,9	179,8	179,5	-179,1*
O1-C1-C2-C3	-3	-0,1	-1*	0,3
C10-C1-C2-C3	178,8	179,9	178,4*	179,4

Tüm hesaplamalar sonucunda moleküler yapı için elde edilen enerjiler Çizelge 7.17’ de ve dipol moment değerleri ise Çizelge 7.18’ de verilmiştir.

Çizelge 7.17. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan enerji değerleri

Moleküler Mekanik	MM+
Toplam enj. (kcal/mol)	24,935678
Bağ gerilme enj. (kcal/mol)	0,999244
Açı bükülme enj. (kcal/mol)	5,81116
Torsiyon enj. (kcal/mol)	3,26542
Van der walls enj. (kcal/mol)	14,7374
Gerilme-bükülme enj. (kcal/mol)	0,122419
Elektrostatik enj. (kcal/mol)	0
Gradyent (kcal/mol/Å)	0,000987
Yarı-deneysel	PM3
Toplam enj. (kcal/mol)	-94967,1722668
Toplam enj. (a.u.)	-151,336800594
Bağlanma enj. (kcal/mol)	-4489,1836468
İzole edilmiş atomik enj.	-90477,9886200
Elektronik enj. (kcal/mol)	-724561,8112252
Core-core enj. (kcal/mol)	629594,6389585
Oluşum ısı enj. (kcal/mol)	-379,3376468
Gradyent (kcal/mol/Å)	0,0006092
Ab-initio	STO-3G
Toplam enj. (kcal/mol)	-1285720,9238763
Toplam enj. (a.u.)	-2048,926459598
Elektronik kinetik enj. (kcal/mol)	1278231,8623255
Elektronik kinetik enj. (a.u.)	2036,991881818
Nükleer itme enj. (kcal/mol)	1557359,0752716
RMS Gradyent (kcal/mol/Å)	0,0091134

Çizelge 7.18. Geometrik optimizasyon sonucu hesaplanan dipol moment değerleri

Yöntem		μ dipol moment(debye)
Yarı deneysel	PM3	3,646
Ab-initio	STO-3G	0,419

8. SONUÇ

Bu çalışmada üç farklı kristal için x-ışınları tek kristal kırınımı ile yapı analizi yapıldı. Daha sonra aynı yapılar için teorik hesaplama yöntemleriyle teorik incelemeye geçildi. Kristal yapıların geometrik parametreleri bir kez de teorik olarak elde edilerek deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

C₁₄H₁₀N₂O Kristali: İlk olarak incelenen kristal için o-karboksibenzaldehit fenilhidrazon sentezlenmesi amaçlanmıştı. Yapı analizi sonucu oluşan yapının bu olmadığı, fitalazin türevlerinden 2-fenil-2H-fitalazin-1-on (C₁₄H₁₀N₂O) yapısı olduğu gözlemlendi. Fitalazinin ve türevlerinin endüstride, eczacılıkta ve anti-sıtma ilaçlarının sentezinde ara ürün olarak yaygın kullanım alanları vardır.

Yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açılarının, benzer bileşikler için gözlenenlerle uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca moleküldeki halkaların düzlemsel olduğu ve fenil halkası ile fitalazinin halkaları arasında 53,0(1)° ve 53,3(1)°'lik dihedral açılar olduğu; fitalazinin kendi halkaları arasında da 3,7(1)° dihedral açı olduğu tespit edildi. Benzer çalışmalara ait fitalazin halkasındaki bazı bağ uzunluk ve açıları Çizelge 8.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. C₁₄H₁₀N₂O kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları

Atomlar	Bu çalışma	(33)	(35)	(36)
C1-N1	1,394(3)Å	1,291	1,434	1,501
C2-N2	1,281(3)Å	1,297	1,451	1,264
N2-N1	1,382(3)Å	1,373	1,385	1,391
C7-C1	1,459(3)Å	1,411	1,493	1,508
C7-C8	1,392(3)Å	1,379	1,379	1,392
C8-C2	1,431(4)Å	1,407	1,499	1,454
C3-C8	1,402(4)Å	1,408	1,403	1,378
C4-C3	1,367(4)Å	1,354	1,382	1,383
C5-C4	1,381(4)Å	1,385	1,375	1,382
C6-C5	1,375(3)Å	1,354	1,374	1,379
C7-C6	1,384(4)Å	1,393	1,391	1,382
N2-C2-C8	125,4(3)°	125,8	112,0	125,8
C2-N2-N1	117,4(2)°	118,1	122,8	115,7
N2-N1-C1	125,1(2)°	118,5	124,1	125,4
N1-C1-C7	114,6(2)°	126,1	112,8	107,9

Benzer çalışmalarda C-C, C-N ve N-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,264-1,508, 1,291-1,501 ve 1,373-1,391 Å aralığında değişirken; bu çalışmada bağ uzunlukları C-C için 1,281(3)-1,459(3) Å aralığında, C-N = 1,394(3) Å ve N-N = 1,382(3) Å olarak tespit edildi. Yapı için incelenen bağ açıların da benzer çalışmaların sonuçları ile uyum içinde olduğu görüldü.

Daha sonra bu kristal için teorik incelemeye geçildi. Kristalografik sonuçlarda başlayarak, önce MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Sonra sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) içeren AM1, PM3, MNDO, MNDO/d yarı deneysel yöntemleri için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. *Ab-initio* hesaplamalar için ise 3 farklı baz setinde (3-21G, 631-G*, 631-G**) hesap yapıldı. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Sonuçta, bağ uzunluk ve açılarında deneysel verilerle en uyumlu sonuçların *ab-initio* hesaplamasıyla elde edildiği görüldü. Son olarak yarı deneysel PM3 yöntemiyle, yapıda burulmanın olduğu dört farklı torsiyon açısı için potansiyel enerji hesabı yapıldı. Potansiyel enerjinin minimum olduğu değer aralığının incelenen yapı için bulunan deneysel ve teorik değerlerle uygun olduğu görüldü.

$C_{14}H_9F_3N_4O$ Kristali: 6-[3-fenil-5-(triflorometil)pirazol-1-il]-piridazin-3(2H)-on bileşiği analjezik ve antienflamatuvar etki gösterebilecek bir ilaç olarak kullanmak amacıyla sentezlenmiştir. Bu özellikleri açısından incelemesi devam etmektedir.

Kristal yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açıların benzer yapılar için elde edilenlerle uygun olduğu görüldü. Ayrıca yapıdaki tüm halkaların düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. Piridazinon ve pirazol halkaları arasındaki dihedral açı 16,8(1)°; pirazol ve fenil halkaları arasındaki dihedral açı 9,1(2)°' dir. İnceleme sonucunda yapıda moleküller arası N2-H2...O1 ve C2-H1...F3 hidrojen bağlarının bulunduğu tespit edildi. Benzer çalışmalara ait bazı bağ uzunlukları ve açıları Çizelge 8.2' de gösterilmiştir. Benzer çalışmalarda F-C, N-C, N-N ve C-C bağ uzunlukları sırasıyla 1,298-1,343, 1,271-1,486, 1,353-1,378 ve 1,489-1,490 Å aralığında değişirken; bu çalışmada bağ uzunlukları; F-C için 1,326(3)-1,343(3) Å ve

N-C için 1,336(2)-1,367(2) Å aralığında, N-N = 1,362(2) Å ve C-C = 1,486(3) Å olarak tespit edildi. Yapı için incelenen bağ açılarının da benzer çalışmaların sonuçları ile uyum içinde olduğu görüldü.

Çizelge 8.2. C₁₄H₉F₃N₄O kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları

Atomlar	Bu çalışma	(43)	(44)	(45)
N4-C8	1,336(2)Å	1,374	1,486	1,378
N3-N4	1,362(2)Å	1,360	1,378	1,353
N3-C5	1,367(2)Å	1,333	1,271	1,328
C5-C6	1,486(3)Å	1,489	1,490	1,490
F1-C6	1,343(3)Å	1,312	1,343	1,318
F2-C6	1,335(3)Å	1,309	1,341	1,298
F3-C6	1,326(3)Å	1,326	-	1,328
C8-N4-N3	105,4(1)°	112,6	113,0	112,7
N4-N3-C5	111,5(1)°	103,5	108,2	104,0
C7-C5-N3	106,6(2)°	113,0	115,2	112,3
C7-C5-C6	125,9(2)°	126,4	126,5	128,6
N3-C5-C6	127,2(2)°	120,6	118,2	110,0
F1-C6-C5	108,9(2)°	111,9	110,0	112,8
F2-C6-C5	113,0(2)°	113,6	110,4	113,2
F3-C6-C5	114,6(2)°	110,9	-	110,6
F2-C6-F1	106,4(2)°	107,2	105,2	106,0
F3-C6-F1	106,2(2)°	106,3	-	106,0
F3-C6-F2	107,2(2)°	107,6	-	107,7

Teorik hesaplama için ilk olarak MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Daha sonra sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) içeren AM1, PM3, MNDO, MNDO/d yarı deneysel yöntemleri için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. *Ab-initio* hesaplamalar için 631-G* baz setinde hesap yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonunda moleküler yapının geometrik parametreleri teorik olarak elde edildi. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Yapılan hesaplamalarda bağ uzunluklarında en iyi sonuç (korelasyon katsayısı, CC = 0,160010) MM+ hesaplaması ile bağ açılarında ise MNDO (CC = 0,977949) hesaplamasıyla elde edildiği görüldü. Son olarak, moleküler yapıda burulmanın olduğu 14 farklı torsiyon açısı için, yarı deneysel PM3 hesabı ile potansiyel enerji değişimi incelendi. Potansiyel enerjinin minimum olduğu değer aralığı incelenen yapı için bulunan deneysel ve teorik değerlerle uygun olduğu

görüldü.

$Cr(C_5H_7O_2)_3$ *Kristali*: Daha önce 1965 yılında incelemesi yapılan krom (III) asetilasetonat kristalinin x-ışını yapı analizi bir kez de bizim tarafımızdan incelendi. Bileşiğin sentezlenerek tek kristalleri elde edilmiştir. Bu bileşik, moleküler örgülerde kristallenmiş geçiş metallerinin β -diketonat komplekslerindendir ve krom tris-asetilasetonat olarak da adlandırılır. Metal β -diketonat' lar pratikte yaygın olarak kullanılır (metalleri ayırmada, metal kaplama uygulamalarında, katalizör olarak,...vb). Kristal yapı analizi sonucu elde edilen bağ uzunluk ve açı değerleri benzer yapıların değerleriyle uyumlu çıkmıştır. Moleküldeki tüm Cr-asetilasetonat halkaları düzlemseldir. Cr atomu merkezde olmak üzere halkalar oktahedral koordinasyon oluşturmuşlardır.

Kristal yapı analizi sonucu elde ettiğimiz birim hücre parametreleri Morosin' in sonuçlarıyla karşılaştırdık [48]. Ayrıca, Bott tarafından sonuçları verilen $Al(C_5H_7O_2)_3$ ve $Al_{0.916}Cr_{0.084}(C_5H_7O_2)_3$ yapıları ile de karşılaştırdık [49]. Karşılaştırdığımız değerler Çizelge 8.3' de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Birim hücre parametrelerinin ve bazı geometrik parametrelerin karşılaştırılması

	Bu Çalışma $Cr(C_5H_7O_2)_3$	Morosin' in Çalışması (48) $Cr(C_5H_7O_2)_3$	Bott' un Çalışması (49)	
			$Al(C_5H_7O_2)_3$	$Al_{0.916}Cr_{0.084}(C_5H_7O_2)_3$
$a(\text{\AA})$	13,999(5)	14,031(9)	14,069(9)	13,989(3)
$b(\text{\AA})$	7,549(5)	7,551(5)	7,568(5)	7,539(2)
$c(\text{\AA})$	16,376(5)	16,38(1)	16,37(1)	16,307(3)
$\beta(^{\circ})$	98,960(5)	96,06(2)	99,00(5)	98,82(3)
$V(\text{\AA}^3)$	1709,5(1)	1709,2(1)	1722,3(1)	1699,6(6)
Me-O*	1,954(4)	1,951(7)	1,892(6)	1,886(2)
O-Me-O _(trans) *	178,4(2)	178,5(6)	179,0(2)	178,8(1)
O-Me-O _(chelat) *	91,1(2)	91,1(6)	91,8(2)	90,0(1)

* Ortalama değerleri alındı. Me, metal atomunu (Al veya Cr) göstermektedir.

Birim hücre parametreleri incelendiğinde değerlerin çok uyumlu olduğu gözlenmiştir. Al-O bağ uzunluğu (1,892 Å), Cr-O bağ uzunluğundan (1,954 Å) biraz küçüktür. Bunun nedeni Al^{3+} iyonunun yarıçapının (0,51 Å) Cr^{3+} iyonunun

yarıçapından (0,63 Å) daha küçük olmasıdır. $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ yapısının birim hücre parametreleri de diğer yapılarınkine göre biraz büyüktür. Ayrıca Morosin' in yapısı için bazı bağ uzunluk ve açıların karşılaştırması Çizelge 8.4' de verilmiştir. Morosin' in çalışmasında Cr-O bağ uzunlukları 1,942-1,959 Å arasında değişirken, bu çalışmada 1,940(5)-1,951(5) Å aralığında tespit edilmiştir. Yapı için incelenen bağ açıların da benzer çalışmaların sonuçları ile uyum içinde olduğu görüldü.

Çizelge 8.4. $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ kristali için benzer çalışmalardaki bağ uzunluk ve açıları

Atomlar	Bu çalışma	(48)	Atomlar	Bu çalışma	(48)
Cr-O1	1,953(5)Å	1,943	Cr-O4	1,949(4)Å	1,951
Cr-O2	1,940(5)Å	1,942	Cr-O5	1,950(4)Å	1,956
Cr-O3	1,957(5)Å	1,959	Cr-O6	1,971(5)Å	1,958
O2-Cr-O1	91,3(2)°	91,7	C4-O3-Cr	127,0(5)°	126,4
O4-Cr-O3	90,9(2)°	90,7	C6-O4-Cr	126,9(5)°	127,8
O5-Cr-O6	90,5(2)°	90,9	C9-O6-Cr	127,3(5)°	126,5
C1-O1-Cr	126,8(5)°	126,5	C7-O5-Cr	126,6(5)°	127,5
C3-O2-Cr	126,7(6)°	126,8			

Son olarak bu kristal için de teorik hesaplamalar yapıldı. Yine ilk olarak MM+ yöntemi ile moleküler mekanik hesaplama yapıldı. Daha sonra sınırlandırılmamış Hartree-Fock (UHF) içeren PM3 yarı deneysel yöntemi için moleküler yapının optimizasyon hesapları yapıldı. *Ab-initio* hesaplamalar için minimal baz setinde (STO-3G) hesap yapıldı. Bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilmiş x-ışını verileriyle karşılaştırıldı. Sonuçta, bağ uzunluk ve açılarında deneysel verilerle en uyumlu sonuçların *ab-initio* hesaplamasıyla elde edildiği görüldü. Ayrıca diğer iki yöntemin sonuçları da deneysel sonuçlarla çok uyumlu çıkmıştır. MM+ yöntemi bile oldukça iyi sonuç vermiştir.

KAYNAKLAR

1. Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed.", **Adision Wesley, Pub. Comp.**, U. S. A., 25-32 (1978).
2. Woolfson, M. M., "An Introduction to X-Ray Crystallography", **Cambridge University Press**, Cambridge, 12-22 (1979).
3. "International Tables for X-Ray Crystallography, Vol A, Space Group Symmetry 4th revised ed.", Hahn, T., **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, Boston, London, 104-180 (1996).
4. Azaroff, L. V., "Elements of X-Ray Crystallography", **Mc Grow-Hill-Book Company**, New York, 157-159 (1968).
5. Giacovazzo C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti M., "Fundamentals of Crystallography", **Oxford University Press**, New York, 52-68 (1992).
6. Okaya, Y., Saito, Y., Pepinsky, R., "New Method in X-Ray Crystal Structure Determination Involving the Use of Anomalous Dispersion", **Phys. Rev.**, 98(6): 1857-1858 (1955).
7. Nuffield, E. W., "X-Ray Diffraction Methods", **John Wiley and Sons Inc.**, New York, London, Sydney, 58-72 (1966).
8. Vainstein, B. K., "Modern Crystallography", Vol. I, **Springer-Verlag**, Berlin Heidelberg, New York, 20-30 (1981).
9. Buerger, M. J., "Crystal Structure Analysis", **John Wiley and Sons Inc.**, New York, 110-115 (1960).
10. Marton, L.(Ed.), "Methods of Experimental Physics", Vol. 3, Williams, D. (Ed.), "Molecular Physics", **Academic Press**, 35-38 (1962).
11. Makie, D., Makie, C., "Essentials of Crystallography", **Blackwell Scientific Publication**, Oxford, 22-38 (1986).
12. Iwasaki, I., Ito, T., "Values of ε for obtaining normalized structure factors", **Acta Cryst.**, A33: 277-279 (1977).
13. Wilson, A. J. C., "Determination of absolute from relative x-ray intensity data", **Nature**, 150: 151-152 (1942).
14. Wilson, A. J. C., "Largest likely values for the reliability index", **Acta Cryst.**, 3: 397-398 (1950).

15. Sheldrick, G. M., "SHELXL97-A Program Manual for the Refinement of Crystal Structures", **University of Göttingen**, Germany, 15-25 (1997).
16. Sheldrick, G. M., "SHELXS86-A Program Manual for the Solution of Crystal Structures", **University of Göttingen**, Germany, 10-32 (1990).
17. Schenck, H., "Direct Methods of Solving Crystal Structures", **Plenum Press**, New York and London, 1-8 (1991).
18. Stout, G. H., Jensen, L. H., "X-Ray Determination", **John Wiley and Sons.**, New York, Chischester, Brisbane, Toronto, Singapore, 453-458 (1989).
19. Woolfson, M. M., "The Statistical Theory of Sign Relationships", **Acta Cryst.**, 7: 61-64 (1954).
20. Cochran, W., Woolfson, M. M., "The Theory of Sign Relations Between Structure Factors", **Acta Cryst.**, 8: 1-12 (1955).
21. Klug, A., "Joint Probability Distributions of Structure Factors and the Phase Problem", **Acta Cryst.**, 11: 515-543 (1958).
22. Hauptman, H., Karle, J., "Structure Invariants and Seminvariants for Non-Centrosymmetric Space Groups", **Acta Cryst.**, 9: 45-55 (1956).
23. Sayre, D., "The Squaring Method: a New Method for Phase Determination", **Acta Cryst.**, 5: 60-64 (1952).
24. Giacovazzo, C., "Direct Methods in Crystallography", **Academic Press**, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 432-435 (1980).
25. Farrugia, L. J., "ORTEP-III Manual for Windows", **University of Glasgow**, Scotland, U. K., 8-16 (1997).
26. Enraf-Nonius, "CAD-4 Express Software Manual", **Enraf- Nonius Delft**, The Netherlands, 12-16 (1993).
27. Bahat, M., "Kinazolin Molekülünün Kuvvet Alanının DFT B3LYP/6-31G* Tabanlı SQM Metodu ile Hesabı ve Bazı Hofmann-tipi Komplekslerin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi ", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 44-51 (2000).
28. Hypercube, I., "HyperChem 7.0 Manual", Computational Chemistry, **Hypercube Educational Publications**, USA, 222-300 (2002).
29. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R., Pople, J. A., "Ab Initio Molecular Orbital Theory", **A Wiley-Interscience Publication**, New York, 10-21 (1985).

30. Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", **John Wiley & Sons**, Chichester, 8-20 (1999)
31. Van der Mey, M., Hanzelmann, A., et al., "Novel selective PDE4 inhibitors. 1. Synthesis, structure-activity relationships, and molecular modeling of 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-2H-phthalazin-1-ones and analogues", **J. Med. Chem.**, 44(16): 2511- 2522 (2001).
32. Solyom, S., Hamori, T., et al., "Triazoilo and imidazophthalazines are they non-competitive AMPA antagonist?", **J. Med. Chem.**, 11(1): 29-49 (2002).
33. Fischer, G., Wormell, P., "The electronic spectrum of phthalazine.Theory and experiment", **Chemical Physics**, , 198: 183-206 (1995).
34. Goeta, A. E., Thomson, L. K., et al., "Cu₂{1,4-bis[(3-methyl-2-pyridyl)amino]-phthalazin-H}(N₃)₃] at 40 K", **Acta Crys.**, C55: 1243-1246 (1999).
35. Morgenstern, O., Meusel, M., "Electron Ionization Mass Spectra and Crystal Structures of some [1,2,4] Triazolo [1,2-b]- and [1,3,4] Thiadizolo [3,4-b] phthalazines", **J. Heterocyclic Chem.**, 32: 283-290 (1995).
36. Saczewski, F., Gdaniec, M., "Synthesis and Structure of Novel 1,2 Dihydro-phthalazine Containing Betaines", **J. Heterocyclic Chem.**, 35: 707-710 (1998).
37. Glowka, M. L., Ksiazek, W., "2-(1,2-Dihydro-1-oxophthalazin-2-yl)-4,5-dihydroimidazolium Iodide and 2-(1,2-Dihydro-1-oxophthalazin-2-yl)-4,5,6,7-tetra-hydro-1,3-diazepinium Iodide", **Acta Cryst.**, C54: 1691-1693 (1998).
38. Glowka, M. L., Ksiazek, W., Staszewska, A., Kozłowska, K., Olubek, Z. and Krezel, I., "Crystal Structure of 2-(1,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-yl) phthalazinone-1 Hydroiodide", **Polish Journal of Chemistry**, 72(8): 2009-2013 (1998).
39. Ünlü, S., Ito, S., Banoğlu, E., Şahin, M. F., "Regioselective formation of 1,3-diarylpyrazoles by the reaction of 3-hydrazino-6-chloropyridazine with trifluoromethyl-substituted b-diketones", **Drugs of the Future**, 29(A): 403-407 (2004).
40. Sui, Z., Guan, J., Ferro, M. P., et al., "1,3-Diarylcycloalkanopyrazoles and Diphenyl Hydrazides as Selective Inhibitors of Cyclooxygenase-2", **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 10: 601-604 (2000).
41. Kim, H. H.; Park, J. G., et al., "Synthesis and biological activity of annulated pyrazoles as selective COX-2 inhibitors. I.", **Arch. Pharm. Res.**, 22: 372-379 (1999).

42. Sheldrick, G. M., 1997, SHELXS-97, **A Program for the Solution Crystal Structures**, University of Göttingen, Germany.
43. Vyas, K., Sivalakshmi, A., et al., "5-[5-(4-Methoxyphenyl)-3-trifluoromethyl-1H-pyrazol-1-yl]-2-sulfamoylbenzyl propionate: a novel 1,5-diaryl pyrazole class of COX-2 inhibitor", *Acta Cryst.*, E59: 1731-1732 (2003).
44. Norris, T., Colon-Cruz, R., et al., "New hydroxy-pyrazoline intermediates, subtle regio-selectivity and relative reaction rate variations observed during acid catalyzed and neutral pyrazole cyclization", *Org. Biomol. Chem.*, 3(10): 1884-1849 (2005).
45. Dev, R. V., Rekha, K. S., et al., "Celecoxib, a COX-II inhibitor", *Acta Cryst.*, C55:, 161-162 (1999).
46. Internet: Naumov, V. N., Frolova, G. I., et al., "Thermodynamic and Spectroscopic Properties and Low Temperature Thermochromism of Chromium Tris Acetylacetonate", <http://arxiv.org/archive/cond-mat>, (2000), cond-mat/0001084, access date (2005)*.
47. Ikeda, H., Monoi, T., Sasaki, Y., "Performance of the $\text{Cr}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3/\text{SiO}_2$ Catalyst for Ethylene Polymerization Compared with the Performance of the Phillips Catalyst", *J. Poly. Sci.A: Poly. Chem.*, 41(3): 413-419 (2003).
48. Morosin, B., "The Crystal Structure of Trisacetylacetonatechromium(III)", *Acta Cryst.*, 19: 131-137 (1965).
49. Fahlman, B. D., Bott, S. G., Barron, A. R., "Molecular structure of $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$ ", *J. Chem. Cryst.*, 30(1): 65-67 (2000).
50. Hypercube, I., "HyperChem Release 6.03 Manual for Windows Molecular Modelling System", *Hypercube Educational Publications*, USA, 22-25 (1999).
51. Stroganov, O. V., Chilov, G. G., Shedas, V.K., "Force Field parametrization for 6-aminopenicillanic acid", *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 631: 117-125 (2003).
52. Topaçlı, C. A. Topaçlı, "Ab-initio calculations and vibrational structure of sulfanilamide", *J. Mol. Struct.*, 644: 145-150 (2003).
53. Estrada, E., Gonzales, J. C., et al., "Synthesis, X-ray Molecular Structure, and Semiempirical Calculations of a New Heteroaryl piperazine Derivative", *Struct. Chem.*, 11: 249-256 (2000).
54. Estrada, E., Gomez, M., Castanedo, N., et al., "Theoretical and experimental study on the structure of 1-(5-X-fur-2-yl)-2-nitro-2-Y-ethylenes", *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 468: 193-200 (1999).

55. Hueso-Urena, F., Moreno-Carretero, M. N., et al., "Molecular and crystal structure of 5,6-diamo-1-metyluracil and 5,6-diamo-1,3-dimethyluracil monohydrate. Semiempirical calculations (AM1 and PM3) on 5,6-diaminouracil derivatives", **J. Mol. Struct.**, 435: 133-141 (1997).
56. Gawinecki, R., Raczynska, E. D., et al., "Tautomeric and Conformational Preferences in Nitraminopyridines: Comparison of Theoretical and Experimental Data", **Tetrahedron**, 53: 17211-17220 (1997).
57. Basiuk, V. A., Basiuk, E. V., Gomez-Lara, J., "Molecular modeling of octahedral complex cations composed of $[\text{Ni(II)}(\text{rac-Me}_6[14]\text{aneN}_4)]^{2+}$ units and bidentate carboxylate ligands", **J. Mol. Struct.(Theochem)**, 536:17-24 (2001).

* Krom (III) asetilasetonat kristalinin temel özellikleri ve kullanım alanları için temel bir makale olduğu için bu kaynağı kullandım.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: DİLEK, Nefise

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 01.10.1976 Ankara

Medeni hali: Bekar

Telefon: 0 (312) 212 60 30/27 62

Fax: 0 (312) 212 22 79

e-mail: nefise@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Eğitimi Bölümü	2000
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Eğitimi Bölümü	1997
Lise	Şentepe Lisesi	1993

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1999-....	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Dilek, N., Güneş, B., “Crystal Structure of 2,4 Dimethoxybenzylidene -2-Hydroxyaniline”, Bulgarian Journal of Physcis, 27 Supplemant 2: 57-60, 2000.
2. Dilek, N., Güneş, B., Özcan, Y., İde, S., Tezcan, H., “ Crystal Structure of 2-phenyl-2H -phthalazine-1-one”, Analytical Sciences, X-Ray Structure Online, 20: 157-158, 2004.
3. Dilek, N., Güneş, B., Şahin, E., İde, S., Ünlü, S., “6-[3- phenyl -5-(trifluoromethyl)pyrazol-1-yl]- pyridazin-3(2H)-one”, Acta Cryst. E62: o446-o448, 2006.