

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI KUANTUM SİSTEMLERİ MODELLEME
ANABİLİM DALI



**(E)-4-BROM-2-TERT-BÜTİL-6-[(2-
KLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL BİLEŞİĞİNİN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE
KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

NAGEHAN AYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
PROF. DR. ONUR ŞAHİN

2025

TEZ KABUL

Nagehan AYHAN tarafından hazırlanan “ (E)-4-BROM-2-TERT-BÜTİL-6-[(2-KLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL BİLEŞİĞİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ ” başlıklı bu çalışma, 10.07.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI
Sinop Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi

**Üye
(Danışman)**

Prof. Dr. Onur ŞAHİN
Sinop Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Fakültesi

Üye

Prof. Dr. Gökhan KAŞTAŞ
Samsun Üniversitesi / Özdemir Bayraktar Havacılık ve Uzay
Bilimleri Fakültesi

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Hüseyin Turan ARAT

ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nagehan AYHAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(E)-4-BROM-2-TERT-BÜTİL-6-[(2-KLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL BİLEŞİĞİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI VE KURAMSAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

NAGEHAN AYHAN

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI KUANTUM SİSTEMLERİ MODELLEME ANABİLİM
DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ONUR ŞAHİN

Bu tez çalışması, Schiff bazı olan (E)-4-brom-2-tert-bütıl-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol ($C_{17}H_{17}BrClNO$) bileşığının tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmesi ve kuantum mekaniksel hesaplamaları üzerine planlanmıştır. İncelenen kristalin X-ışınları kırınımı verileri Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (SUBITAM) bünyesinde bulunan Bruker D8-QUEST difraktometresi ile toplanmıştır. Elde edilen veriler ile kristal yapının çözüm işlemi gerçekleştirilmiş, moleküllerin geometrik ve termal parametreleri ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri belirlenmiştir. ($C_{17}H_{17}BrClNO$) bileşığı monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda çözülmüş ve birim hücre parametreleri $a=8,1741(7)$ Å, $b=9,1175(8)$ Å, $c=22,033(2)$ Å, $\alpha=\gamma=90,00^\circ$, $\beta=94,382(3)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bileşığın tautomerizasyonunu belirleyen C=N ve C-O bağ uzunlukları incelendiğinde molekülün fenol imin tautomerik formunda kristallendiğı tespit edilmiştir. Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki açı değeri molekülün düzlemsellikten saptığını göstermektedir. Bu durumda (E)-4-brom-2-tert-bütıl-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşığının fotokromik özelliğe sahip olabileceğı söylenebilir. Moleküller arası meydana gelen zayıf C-H...Br ve C-H...Cl hidrojen bağlarının birleşimi sonucunda [110] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan $R_2^1(6)$, $R_2^2(8)$, $R_2^1(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkaları meydana gelmektedir. Yapı aynı zamanda benzen halka merkezleri arasında meydana gelen bir adet moleküller arası $\pi\cdots\pi$ etkileşimine sahiptir. Tek kristal X-ışınları analizine ek olarak moleküle ait kuramsal hesaplamalar Gaussian 03W yazılımı bünyesindeki Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemi ve B3LYP/6-311+G(d,p) baz seti ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametreler ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında yüksek oranda uyum elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: X-ışınları Kırınımı; Schiff Bazı; Kuantum Mekaniksel Yöntemler.

Temmuz 2025, 58 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF (E)-4-BROMO-2-TERT-BUTYL-6-[(2-CHLOROPHENYLIMINO)METHYL]PHENOL BY EXPERIMENTAL X-RAY DIFFRACTION AND THEORETICAL METHODS

NAGEHAN AYHAN

SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS
DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY MODELING QUANTUM
SYSTEMS

SUPERVISOR: PROF. DR. ONUR ŞAHİN

This thesis is planned to investigate the Schiff base compound (E)-4-bromine-2-tert-butyl-6-[(2-chlorophenylimino)methyl]phenol (C₁₇H₁₇BrClNO) by single crystal X-ray diffraction method and quantum mechanical calculations. X-ray diffraction data of the investigated crystal were collected by Bruker D8-QUEST diffractometer in Sinop University Scientific and Technological Research Application and Research Centre (SUBITAM). With the data obtained, the crystal structure was solved, the geometrical and thermal parameters of the molecules and intermolecular interactions were determined. (C₁₇H₁₇BrClNO) compound was solved in the monoclinic P2₁/n space group and the unit cell parameters were determined as a=8.1741(7) Å, b=9.1175(8) Å, c=22.033(2) Å, α=γ=90.00°, β=94.382(3)°. When the C=N and C-O bond lengths determining the tautomerization of the compound were examined, it was determined that the molecule crystallized in the phenol imine tautomeric form. The angle value between the two benzene rings in the molecule shows that the molecule deviates from planarity. In this case, it can be said that (E)-4-bromine-2-tert-butyl-6-[(2-chlorophenylimino)methyl]phenol compound may have photochromic properties. As a result of the combination of weak intermolecular C-H·····Br and C-H·····Cl hydrogen bonds, repeating rings R21(6), R22(8), R21(6) and R22(8) are formed along the [110] direction. The structure also has one intermolecular π·····π interaction between benzene ring centers. In addition to the single crystal X-ray analysis, the theoretical calculations of the molecule were carried out with the Density Functional Theory method and the B3LYP/6-311+G(d,p) basis set within the Gaussian 03W software. When the geometrical parameters obtained as a result of the calculations were compared with the experimental results, high agreement was obtained.

KEYWORDS: X-ray Diffraction; Schiff Base; Quantum Mechanical Methods.

July 2025, 58 Page

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım süresince bana yol gösterip bilimsel deney imkanlarını kullanmama olanak sağlayan, değerli bilgisini, deneyimini, yardımını esirgemeyen, hoşgörüsünü, sabrını, desteğini her zaman arkamda hissettiğim, öğrencisi olmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkürlerimi borç bilir, şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda bana değerli bilgilerini aktaran, öğrenme sürecinde desteklerini esirgemeyen, yardımseverliği, sabrı ve çalışmalarına olan katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cem Cüneyt ERSANLI ve Sayın Prof. Dr. Zarife Sibel ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullandığım kristali sentezleyerek tezime katkı sağlayan, güler yüzünü ve hoşgörüsünü esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Çiğdem ALBAYRAK KAŞTAŞ'a teşekkür ederim.

Bu uzun süreç boyunca beni anlayışla karşılayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, özellikle bu yola tekrar başlamama vesile olan babam merhum Kamil AYHAN'a ve abim merhum Gökhan AYHAN'a, desteğini esirgemeyip her türlü kolaylığı sağlayan Eski İl Emniyet Müdürümüz Asayiş Daire Başkanımız Sayın Tarıkhan ÇETİNER, Sinop İl Emniyet Müdürümüz Sayın Sibel KILIÇOĞLU ve mesai arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmam esnasında Schiff bazları konusunu işlerken çıkarımda bulunduğum şu cümleyi de sizinle paylaşmak isterim. *“Bir hidrojen atomunun yapıdaki konumu bile bu kadar önemliyken senin hayattaki duruşun nasıl önemsiz olabilir ki...”*

Nagehan AYHAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. X-IŞINLARI.....	3
2.1. X-ışınlarının Elde Edilmesi	4
2.2. X-ışını Kırınımı ve Bragg Yasası	7
2.2.1. X-ışınlarının atomdan kırınımı	8
2.2.2. X-ışınlarının elektron tarafından saçılması.....	9
2.2.3. X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması	9
2.2.4. X-ışınlarının kristalden kırınımı ve kristal yapı faktörü	10
2.3. X-ışınlarının Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler	11
2.3.1. Skala faktörü (K)	11
2.3.2. Lorentz faktörü (L)	12
2.3.3. Kutuplanma faktörü (P)	12
2.3.4. Sıcaklık faktörü (T).....	13
2.3.5. Soğurma faktörü (A).....	14
3. KRİSTAL YAPI.....	15
3.1. Bravais Örgü	15
3.2. Kristal Örgü	15
3.2.1. Basit örgü.....	16
3.2.2. İki boyutlu örgü	17
3.2.3. Üç boyutlu örgü	17
3.3. Kristallerde Simetri.....	19

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI	21
4.1. Faz Sorunu	21
4.1.1. Patterson ağır atom yöntemi	22
4.1.2. Direkt yöntemler	22
4.2. Kristal Yapı Arıtımı	23
4.2.1. Fark fourier yöntemi	23
4.2.2. En küçük kareler yöntemi	24
4.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri	25
4.3.1. Güvenilirlik faktörü	25
4.3.2. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü	25
4.3.3. Yerleştirme faktörü	26
5. KURAMSAL HESAPLAMALAR	27
5.1. Moleküler Modelleme.....	27
5.1.1. Moleküler mekaniksel yöntemler	27
5.1.2. Kuantum mekaniksel yöntemler	28
5.2. Baz Seti	29
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
7. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR.....	31
7.1. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol Kristali.....	31
7.1.1. (C ₁₇ H ₁₇ BrClNO) bileşiğinin elde edilmesi	31
7.1.2. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kristal yapısı.....	31
7.1.3. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kuramsal çalışmaları üzerine tartışma	39
8. SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	47

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 7.1 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait veriler ve arıtım değerleri	32
Tablo 7.2 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait seçilmiş kesirsel koordinatlar ($\text{\AA}$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2$).....	33
Tablo 7.3 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları ($\text{\AA}$).....	34
Tablo 7.4 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları ($^\circ$).....	35
Tablo 7.5 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları ($^\circ$).....	36
Tablo 7.6 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	37
Tablo 7.7 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.).....	40
Tablo 7.8 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait dipol momentler.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 o-Hidroksi Schiff bazlarında görülen tautomerik yapılar.....	1
Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrumun gösterimi.....	3
Şekil 2.2 X-ışını tüpü	4
Şekil 2.3 Sürekli X-ışınları gösterimi	5
Şekil 2.4 Karakteristik X-ışınları gösterimi	5
Şekil 2.5 (a) Molibden hedefli bir X-ışını tüpünden 35 kV'ta elde edilen spektrum, (b) Molibden atomu için basitleştirilmiş enerji seviyesi diyagramı	6
Şekil 2.6 X-ışını yansımalarının gerçekleştiği kristalin paralel düzlemleri.....	7
Şekil 2.7 Elektromanyetik dalga bileşenleri	9
Şekil 2.8 Kristal yapı faktörüne üç atomun katkıda bulunduğu durum için bir faz vektörü gösterimi.....	10
Şekil 3.1 Basit örgü gruplarının gösterimi.....	16
Şekil 3.2 İki boyutlu örgü gruplarının gösterimi	17
Şekil 3.3 Üç boyutlu örgü gruplarının gösterimi	18
Şekil 5.1 Baz seti adlandırılmasının gösterimi	29
Şekil 7.1 (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kimyasal yapısı.....	31
Şekil 7.2 (C ₁₇ H ₁₇ BrClNO) molekülünün Ortep şekli (H atomları içi boş diğer atomlar %40 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir).....	32
Şekil 7.3 Moleküller arası zayıf C-H...Br hidrojen bağlarının gösterimi	37
Şekil 7.4 Moleküller arası zayıf C-H...Cl hidrojen bağlarının gösterimi.....	38
Şekil 7.5 Moleküller arası zayıf hidrojen bağlarının [110] doğrultusu boyunca oluşturduğu kendini tekrarlayan R ₂ ¹ (6), R ₂ ² (8), R ₂ ¹ (6) ve R ₂ ² (8) halkalarının gösterimi.....	38
Şekil 7.6 π...π etkileşimlerinin oluşturduğu R ₂ ² (12) halkasının gösterimi	39
Şekil 7.7 (C ₁₇ H ₁₇ BrClNO) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi	41
Şekil 7.8 (C ₁₇ H ₁₇ BrClNO) molekülüne ait dipol moment gösterimi.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}$	: Derece
$\text{\AA}$	: Angstrom
λ	: Dalga boyu
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	: Birim hücre parametreleri
V	: Birim hücre hacmi
ρ	: Elektron yoğunluğu
θ	: Bragg gelme ve yansıma açısı
h, k, l	: Miller indisleri
A	: Soğurma faktörü
K	: Skala faktörü
L	: Lorentz faktörü
P	: Kutuplanma faktörü
T	: Sıcaklık faktörü
E	: Sönüm faktörü
K	: Kelvin
$T_{min,max}$	: Minimum veya maksimum geçirgenlik
μ	: Çizgisel soğurma katsayısı
f	: Atomik saçılma faktörü
$F(hkl)$	: Yapı faktörü
R	: Güvenirlilik faktörü
wR_2	: Ağırlıklı güvenirlilik faktörü
R_{int}	: Toplanan verilerin kalitesini gösteren indis
$\hat{H}$	: Hamiltonien
S	: Yerleştirme faktörü
$\Delta\rho_{maks} / \Delta\rho_{min}$	: Artık pik

1. GİRİŞ

Kristalografi, doğanın her alanında bulunan ve kristal yapıya sahip olan malzemelerin moleküler yapılarını incelemektedir. X-ışını kırınım verilerinin kristalografi yöntemiyle incelemesi sonucunda elde edilen bilgiler özellikle sentetik kimyada, uzay teknolojisinde, sağlık sektöründeki ilaç üretiminde, yenilenebilir enerji çalışmalarında olmak üzere hayatın birçok alanında kullanılmaktadır.

Malzemenin moleküler yapı tayininde Bragg yansımalarının açısal dağılımı ve bağlı şiddetleri deneysel olarak ölçülen niceliklerdir. Bu niceliklerden yansıma açıları incelenen malzemenin en küçük birimi hakkında bilgi verirken; ölçülen yansıma şiddetleri, uzay grubu ve atomların yer koordinatları titreşim değerleri ile ilgili bilgi vermektedir.

Bu tez çalışmasında incelenen ($C_{17}H_{17}BrClNO$) kapalı formülüne sahip (E)-4-brom-2-tert-bütıl-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiği Schiff bazı yapısına sahiptir. Schiff bazı yapılar tautomer özelliği gösteren bileşiklerdir. Tautomer bileşikler yapıda bulunan hidrojen atomlarının hareketleriyle birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Böyle bir dönüşümde daima bir σ -bağı kopması ve oluşması meydana gelir. Bir hidrojenin bağlı olduğu atomdan ayrılarak aynı molekülün bir başka atomuna bağlanması proton tautomerisi olarak tanımlanmaktadır. Hidrojen atomunun konumuna bağlı olarak o-hidroksi Schiff bazları, fenol-imin form veya keto-amin forma ayrılır.



Şekil 1.1. o-Hidroksi Schiff bazlarında görülen tautomerik yapılar. (Şahin, 2012)

Aynı zamanda bazı Schiff bazları fotokromik ve termokromik özellik gösterebilir. Maddenin ışıqla başka bir maddeye dönüşmesi fotokromizm olarak tanımlanırken bu

dönüşümün ısı etkisiyle oluşması termokromizm olarak tanımlanmaktadır. İncelenen molekülün düzlemsellik durumuna bağlı olarak termokromik veya fotokromik özellik tanımı yapılmaktadır.

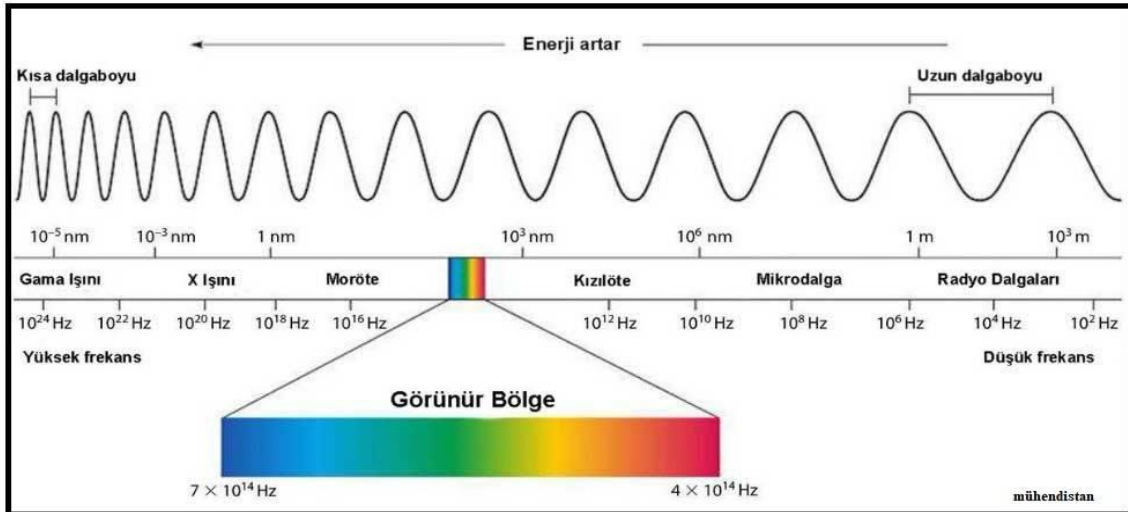
Yapı çözümü sonucunda incelediğimiz ($C_{17}H_{17}BrClNO$) kapalı formülüne sahip bileşiğimizin düzlemsel bir yapıya sahip ve fenol-imin formunda olduğu görülmüştür.

Bileşiğin kristal yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle ortaya çıkarıldıktan sonra direkt yöntemler ile elde edilen yapıya ait atomik koordinatlar Fark Fourier yöntemleri kullanılarak arıtılmıştır. Kristale ait kırınım şiddeti verileri Sinop Üniversitesi bünyesinde bulunan Bruker D8-QUEST Tek Kristal XRD Difraktometresi ile toplanmıştır. Yapı çözümü WINGX (Farrugia, 2012) programı bünyesindeki SHELXS (Sheldrick, 2008) ve SHELXL (Sheldrick, 2015) programları ile yapılırken elde edilen yapının görselleştirilmesi aşamasında MERCURY (Macrae ve ark., 2020) programından yararlanılmıştır.

2. X-IŞINLARI

Günümüzde, başta tıp olmak üzere, endüstri, yerbilimleri ve kristalografi gibi pek çok alanda kullanılan X-ışınları, 1895 yılında Wilhelim Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. W.C. Röntgen, Würzburg Üniversitesi'nde yaptığı bir deney sırasında "Crookes tüpü"nü indüksiyon bobinine bağlayıp tüp üzerinden elektrik akımı geçirdiğinde katot ışın tüplerinde oluşan lüminesans olayını araştırırken bu sırada biraz uzakta cam bir kavanoz içinde bulunan baryumlu platinsiyanür kristallerinde birtakım ışımlar gözlemlemiş ve o ana kadar fark edilmeyen ve tanımlanmayan bu duruma X-ışınları adını vermiştir.

X-ışınlarının keşfi ile bu alanda yapılan çalışmalar giderek artmaya başlamış ve 1912'de Laue'nin kristaller üzerinde yaptığı kırınım deneyleri ile X-ışınlarının dalga özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Dalga boyları 0.1-100Å arasında, enerjileri ise 0.125 ile 125 keV arasında değer alan X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ışınları ile gama ışınları arasında yer almaktadır. Dalga boyları küçük ve yüksek enerjili ışınlar olduğu için girişkenlikleri yüksektir.



Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrumun gösterimi. Erişim: 23.06.2025

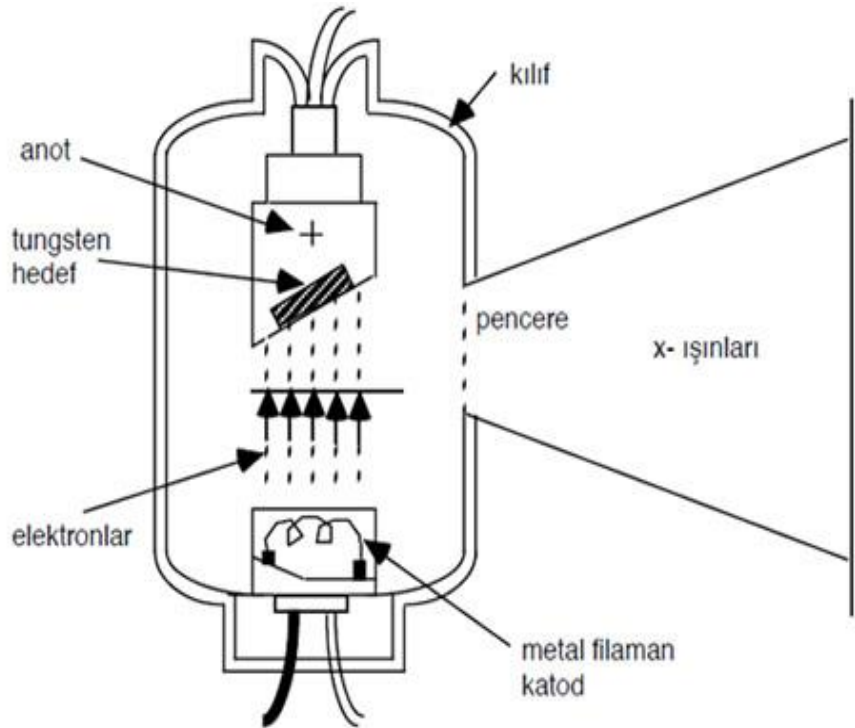
<https://muhendistan.com/elektromanyetik-radyasyon-nedir/>

W. L. Bragg tarafından yapılan çalışmalar neticesinde X-ışınlarının dalga boyunun bir malzemedeki atomların birbirleri arasındaki uzaklıkla aynı mesafede olduğu yorumlanarak cisimlerin iç yapısının araştırılmasında ve malzemelerdeki atom ve moleküllerin diziliminin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

X-ışınları hem dalga hem de tanecik özelliğine sahip olmasına rağmen kristalografide X-ışınlarının dalga özelliğinden yararlanılır. Böylelikle kristal üzerine X-ışını gönderildiğinde ve kristalden saçılan X-ışınları incelendiğinde kristalin yapısı hakkında bilgiler elde edilir.

2.1. X-ışınlarının Elde Edilmesi

X-ışınlarının üretilmesi için elektron kaynağı (katot), elektronların çarpacağı bir hedef (anot) ve elektronları hızlandıracak ve ivme kazanmalarını sağlayacak yüksek gerilim kaynağına ihtiyaç vardır.

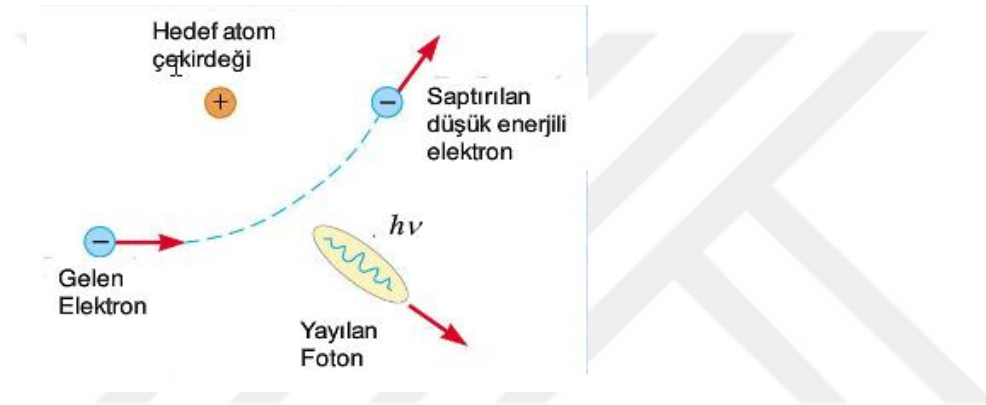


Şekil 2.2 X-ışını tüpü. (Erlik, 2013)

Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi X-ışınları havası boşaltılmış tüp içerisinde üretilir. Bu tüpün temel görevi elektronların hızlarının artırılarak kinetik enerjilerinin bir kısmının elektromanyetik enerji olan X-ışınına dönüştürmektir. X-ışını tüpünün çalışma prensibi tungsten telin güç kaynağı ile akım geçirilerek ısıtılması, yüksek direnç nedeniyle yüksek ısıya ulaşan katoda ait dış yörünge elektronlarının serbestleşerek metalden ayrılması ve bu elektronların hızlandırılarak ve odaklayıcı ile anoda doğru yönlendirilmesi, hedef madde elektronlarının yörüngeden ayrılmadan uyarılmasının

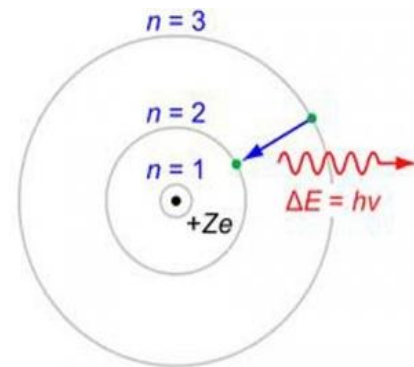
termal enerjiye, çekirdek ve yörünge elektronları ile etkileşimi ile X-ışınlarının oluşumunu sağlamasıdır.

X-ışınları sürekli ve karakteristik olmak üzere iki tür spektruma sahiptir. Sürekli spektrum, elektronların yüksek gerilim altında anoda çarptırılması sonucu etrafa saçılan X-ışınlarının tümüdür ve farklı dalga boyuna sahip ışınların tamamını içinde barındırır. Bunun nedeni ise anoda çarpan elektronların Şekil 2.3’de olduğu gibi ani olarak yavaşlaması ancak her elektronun hızındaki ani yavaşlamanın farklı şekillerde meydana gelmesidir. Sürekli spektrumun içerisinde farklı dalga boylarına sahip ışınlar olduğu için bu spektrumlar karakterizasyon yöntemlerinde kullanılmazlar. Bunun yerine hedef metalin atomlarının uyarılması sonucu oluşan karakteristik spektrumlar kullanılır.



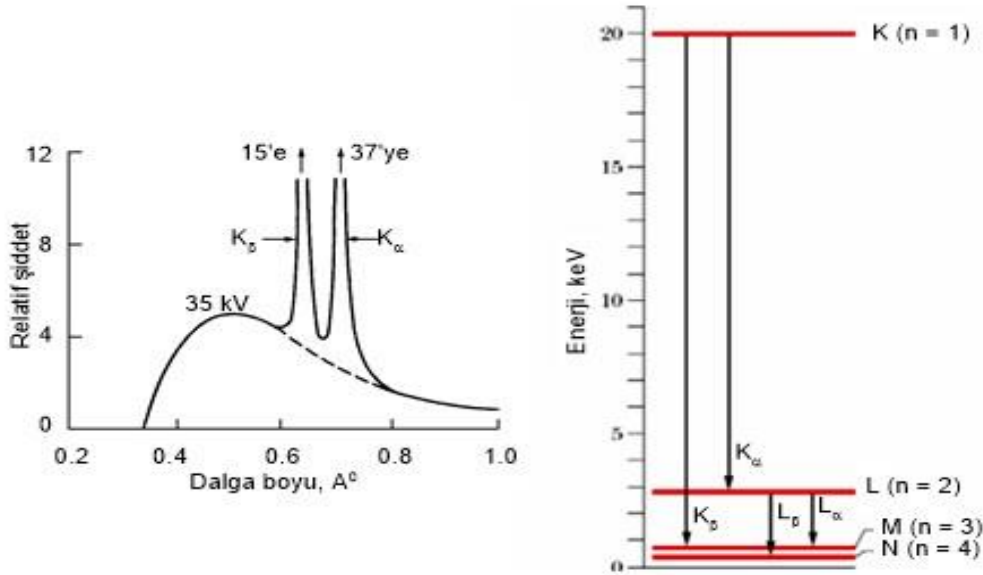
Şekil 2.3 Sürekli X-ışınları gösterimi. (Erlik, 2013)

Karakteristik X-ışınında ise katottan çıkan elektronlar hedef metalin K, L, M kabuklarında farklı enerjilerde bulunan elektronlardan birinin koparılmasına sebep olur. Şekil 2.4.’deki gibi hedef metalin üst seviyelerdeki elektronları kopan elektronun yerini doldurmak için alt seviyelere iner. Böylece aradaki enerji farkından dolayı bu geçiş esnasında ışıma meydana gelir.



Şekil 2.4. Karakteristik X-ışınları gösterimi. (Erlik, 2013)

Karakteristik X-ışınlarını daha iyi anlayabilmek için K, L, M enerji katmanlarını tam olarak anlamak gerekir (Şekil 2.4.). Bir atomun elektronları çekirdek çevresinde belirli enerji seviyelerinde bulunur. Elektronun bulunabileceği bu enerji seviyeleri K, L, M, N, O, P ve Q katmanı olarak adlandırılır. Her bir katmanın da orbital adı verilen alt katmanları bulunur ve s, p, d ve f olarak adlandırılır. Elektronlar ilk olarak çekirdeğe en yakın katmanlara yerleşir ve çekirdekten uzaklaştıkça hem çekirdek tarafından uygulanan çekim kuvveti azalır hem de elektronun enerjisi artar. Karakteristik X-ışınlarında hedef metalden bir elektron koparıldığında bu elektron hangi katmandan koparıldıysa daha üst enerji seviyelerindeki elektronlar tarafından yeri doldurulur ve aradaki enerji farkı foton olarak yayınlanır. Örneğin K kabuğundan kopan bir elektronun yerini L kabuğundan bir elektron doldururken bu geçiş sırasında radyasyon açığa çıkar. K kabuğundaki elektronun koparılması ile oluşan ışımalara, K karakteristik radyasyonu adı verilir. Böylece Şekil 2.5’de görüldüğü gibi K kabuğunda oluşan elektron boşluğunu L kabuğundan bir elektron doldurursa K_{α} , M kabuğundan bir elektron doldurursa K_{β} karakteristik ışınması oluşur. Şekilde de görüldüğü gibi oluşan K_{α} ve K_{β} ışımlarının dalga boyları birbirinden farklılık göstermektedir. Bu farklılıktan yararlanılarak kristal düzlem boyutlarına göre hangi dalga boyundaki ışımanın kullanılacağına karar verilmektedir.



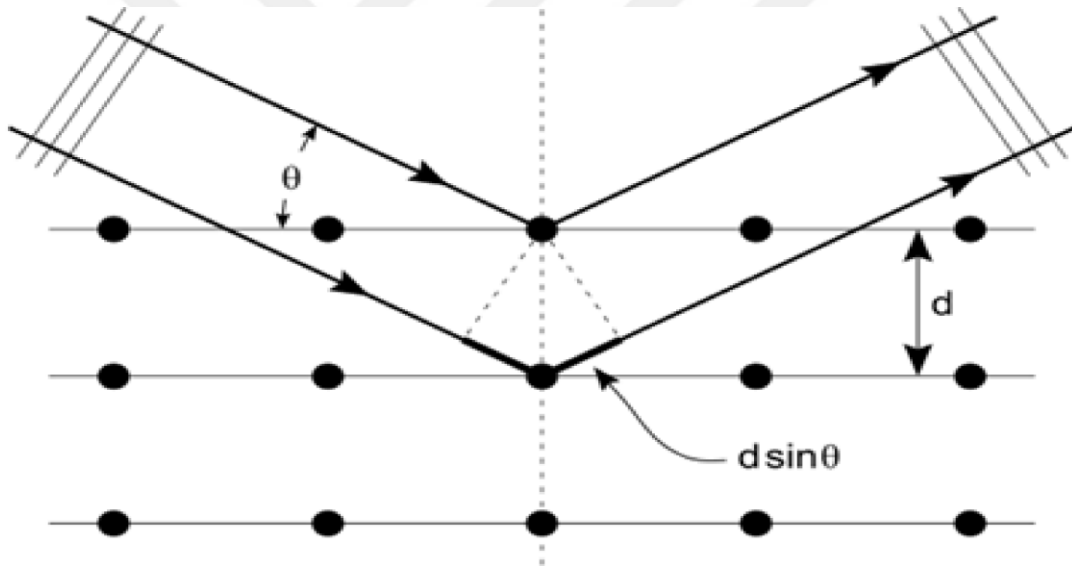
Şekil 2.5 (a) Molibden hedefli bir X-ışını tüpünden 35 kV’ta elde edilen spektrum, (b) Molibden atomu için basitleştirilmiş enerji seviyesi diyagramı. Erişim: 29.06.2025 <https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/x-sn-spektroskopisi-yontemleri-birkac.html>

2.2. X-ışını Kırınımı ve Bragg Yasası

Bilindiği üzere kristaller atomların belirli bir düzen ile dizilmesi sonucunda meydana gelmektedir. Kristale ait bu düzenli yapının ortaya çıkarılabilmesi için X-ışınlarının “kırınım” özelliğinden yararlanılmaktadır.

Kristalografik çalışmalarda yansıma veya saçılma şeklinde de adlandırılan kırınım kristal içinde ilerleyen ışınların atomlarla etkileşimi sonucunda doğrultularında sapmaların meydana gelmesi durumudur.

Yirminci yüzyılın başlarında Max von Loue’nin, kristalin X-ışınlarını kırınıma uğrattığını bulması ile kristalografi çalışmalarının temeli atılmıştır. Bu alanda yapılan deneysel çalışmalar sayesinde artık sadece kristal yapıyı oluşturan birim hücre özelliklerine değil, atomların kristal içerisindeki yerleşim düzeni, safsızlık atomları ve kristal yapı bozuklukları gibi pek çok bilgiye ulaşılmaktadır.



Şekil 2.6 X-ışını yansımalarının gerçekleştiği kristalin paralel düzlemleri. Erişim:

05.07.2025 https://tr.m.wikipedia.org/wiki/Dosya:Bragg_diffraction_2.svg

Yapılan deneyler sırasında X-ışını kırınımı için W.L. Bragg tarafından basit bir bağıntı elde edildi. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi kristalin paralel düzlemlerine gelen bir X-ışını demetini düşündüğünde gelen dalganın kristal içerisindeki düzlemlerden yansımasının düz aynadaki gibi gerçekleşeceği kabul edilmiştir.

Kristal tabakalarının her biri gelen ışının belli bir bölümünü yansıtmaktadır. İşte bu yansıyan X-ışınlarının girişimi sonucunda kırınım olayı gerçekleşmektedir. Kırınım olayını tanımlayabilmek için ise geometrik hesaplamalardan yararlanılarak komşu

düzlemlerden yansıyan ışınların arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olarak bulunmuştur. Bu durumda yapıcı girişimin oluşabilmesi için düzlemlerden yansıyan ışınların arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katı olması gerekliliğinden yararlanılarak $2d\sin\theta = n\lambda$ formülü elde edilmiştir.

Bu formül Bragg yasası olarak bilinmektedir. Bragg yasası dalga boyunun düzlemler arası mesafenin iki katı olması durumunda gerçekleşmektedir ki bu durum görülebilir ışığın X-ışınları kırınımında neden kullanılmadığının açıklamasıdır.

2.2.1. X-ışınlarının atomdan kırınımı

X-ışınları bir atomun üzerine düşürüldüğünde, bu ışın Thomson eşitliği uyarınca atomun elektronları tarafından saçılmaya uğrar. Çekirdeğin yükü olmasına rağmen ağır kütleyle sahip olması nedeniyle ışın demeti etkisiyle salınım hareketi yapamaz.

Atomun herhangi bir doğrultuda boyunca saçılma miktarı atomik saçılma faktörüdür. Saçılma $2\theta=0^\circ$ şartını sağladığı takdirde atomun saçılan dalgalar aynı fazda oluşur. Bu durumda dalga genlikleri toplanabilir. Ancak $2\theta=0^\circ$ şartının sağlanmadığı saçılmalarda bu durumdan söz edilemez.

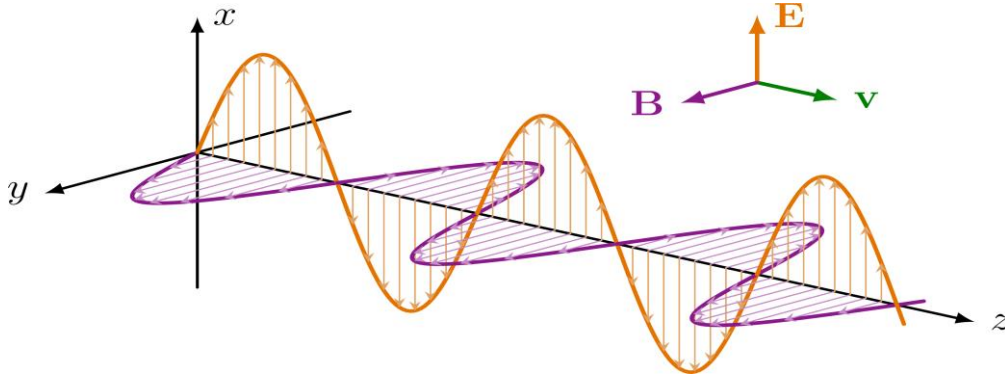
Kristal yapıdaki elektronlar uzayda farklı noktalarda bulunduğundan elektronlardan yayılan dalgalarda faz farkı meydana gelecektir. Bir atoma ait saçılma faktörü (f) ile gösterilir ve atomdan saçılan dalganın genliğinin elektrondan saçılan dalganın genliğine oranlanması ile bulunur. Kristalde bulunan tüm atomlar için saçılma faktörlerinin hesaplanması ile ise kristal yapı faktörü belirlenmektedir.

Atomun türüne göre değişen atomik saçılma faktörünün alabileceği en büyük değer atom numarasıdır. Bu durum sadece gelen demet ile saçılan demet doğrultusunun birbirine paralel olduğu yani $\theta=0$ koşulunun sağlandığı durumda gerçekleşir. Burada θ açısı arttıkça elektronlar tarafından saçılan dalgalar arasındaki faz farkı da artacaktır.

Ayrıca saçılma faktörü elektronlardan saçılan dalganın faz farkı ile ters orantılı olduğundan atomik saçılma faktörü değeri azalır. Elektronların saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı haricinde atomik saçılma faktörünü etkileyen faktörler X-ışınının dalga boyu, sıcaklık faktörü, atomun çevresi ve komşu atomlarla yaptığı bağ çeşitleridir.

2.2.2. X-ışınlarının elektron tarafından saçılması

X-ışını, elektromanyetik dalga olması nedeniyle birbirine dik elektrik ve manyetik alanlardan oluşur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Elektromanyetik dalga bileşenleri. Erişim:01.07.2025

https://tikz.net/elektromagnetic_wave/

X-ışını elektron ile karşılaştığında elektriksel alanının etkisi ile elektron ivmeli hareket yapar. Bu ivmeli hareket yüklü parçacıkların elektromanyetik ışıma yapmalarına neden olur. Bunun sonucunda da elektronlar X-ışınlarını saçarlar. Elektronlar tarafından farklı doğrultularda saçılan X-ışınlarının şiddeti ile saçılma açısı arasındaki bağlantı Thomson eşitliği ile belirlenmiştir.

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.1)$$

Thomson eşitliğinde I=kristalden yansıyan X-ışını şiddetini, I_0 =gelen X-ışını şiddetini, e =elektronun yükünü, m =elektronun kütlesini ifade etmektedir. Ayrıca bu eşitlikteki $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$ ifadesi P kutuplanma faktörünü tanımlamaktadır.

2.2.3. X-ışınlarının birim hücre tarafından saçılması

Kristalin birim hücresi farklı konumlardaki aynı veya farklı atom türlerinden meydana gelmektedir. Her atomun farklı atomik saçılma faktörüne sahip olmasından ötürü birim hücre üzerine düşen X-ışınları her atomdan farklı yönlerde kırınıma uğramaktadır. Böylece tüm atomlardan kırınıma uğrayan X-ışınlarının toplamı birim hücrenin X-ışını kırınımını vermektedir. Kristali oluşturan tüm birim hücrelerden gelen kırınımın bir araya getirilmesi ile kristal yapı faktörü tanımlanır.

$$F_{hkl} = \sum_j^n f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.2)$$

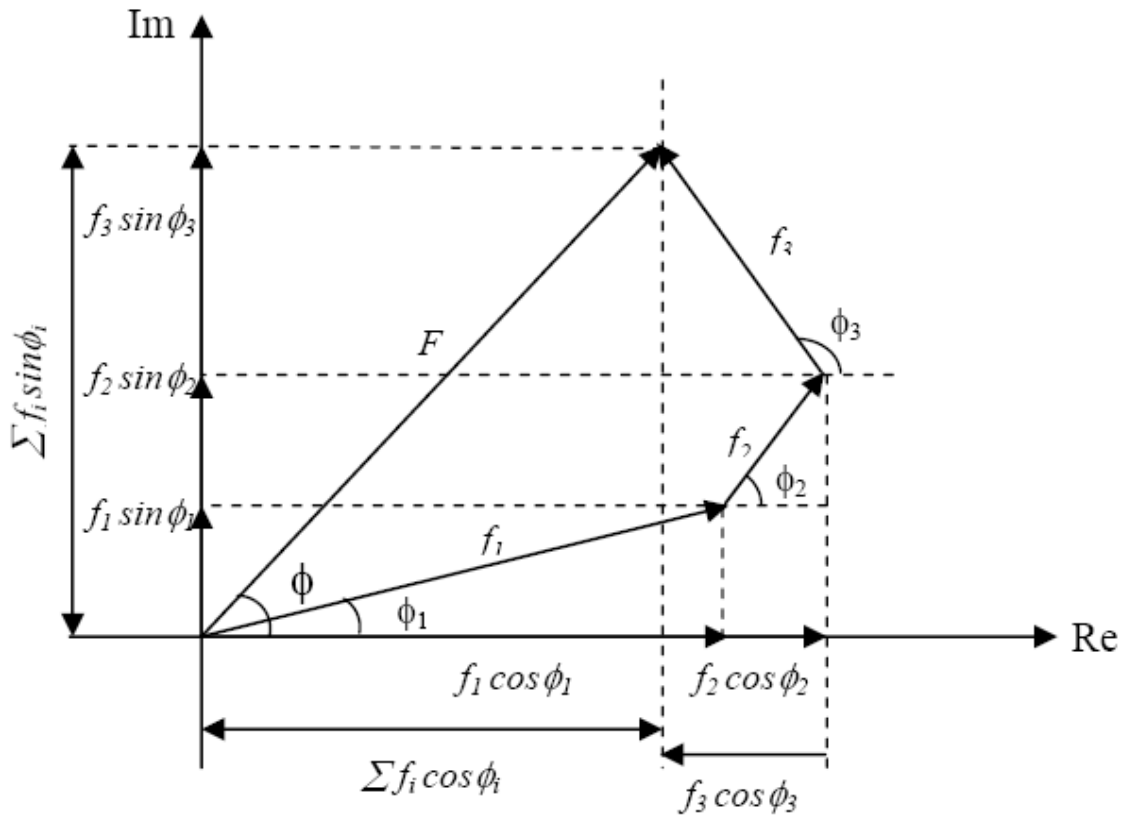
2.2.4. X-ışınlarının kristalden kırınımı ve kristal yapı faktörü

Bir kristal üzerine gönderilen X-ışınları, kristali oluşturan atomlar tarafından Bragg şartını sağlayarak kırınıma uğrar. Atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerinden ötürü kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasında faz farkı oluşur. Birim hücre içerisindeki atomların konumları örgü vektörü ($\vec{r}$) ile ifade edilirken ters örgü vektörü ise ($\vec{s}$) ile gösterilir.

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.3a)$$

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.3b)$$

Bir atomunun saçılmaya olan katkısı $F_{hkl} = f e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}}$ formülü ile hesaplanır. Bu formülde f simgesi bir atomun atomik saçılma faktörünü ifade etmektedir. Kristalde bulunan tüm atomlar için formülü genişletecek olursak $F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (\vec{r}_j \cdot \vec{s})}$ elde edilir. Burada, F_{hkl} kristal yapı faktörü olarak adlandırılır. Tanımı ise birim hücredeki atomlardan saçılan ve bir elektrondan saçılan ışınların genliklerinin oranıdır.



Şekil 2.8 Kristal yapı faktörüne üç atomun katkıda bulunduğu durum için bir faz vektörü gösterimi (Şahin, 2012)

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi kristal yapı faktörü ($F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl}$) reel ve sanal bileşenlerden oluşur.

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad , \quad B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Burada F_{hkl} kristal yapı faktörü için faz açısı $\varphi_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$ ile verilir (Stout ve Jensen, 1989). Eğer açı değerleri biliniyorsa ters Fourier açılımı yardımı ile hesaplanan elektron yoğunlukları sayesinde üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası meydana getirilir. Oluşturulan bu elektron yoğunluğu haritasındaki tepe noktaları atom konumlarını vermektedir. Bu tepe noktaları oluşturan X-ışınlarının şiddeti kristal yapı faktörünün karesi ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$) ile orantılıdır. Bu eşitliği reel ve sanal bileşenler cinsinden yazdığımızda saçılan X-ışınının şiddetinin atom koordinatlarına değil atomlar arası uzaklık vektörlerine bağlı olduğu görülür. Bu nedenle kristal çözümlerinde orjin seçimi çözüm değerlerini etkilememektedir.

2.3. X-ışınlarının Kırınım Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenen kristalin yapısı maksimum sayıdaki Bragg yansıma şiddetleri ile belirlenir. Maddenin yapı analizinin doğru yapılabilmesi, birim hücredeki atomların koordinatlarının doğru saptanabilmesi için bu şiddet değerlerinin ölçümünün en sağlıklı şekilde gerçekleştirilmesi gerekir.

Kırınım şiddetini etkileyen faktörlerin hesaba katılmasıyla Bragg yansımasına uğrayan yansımaların oluşturduğu demetin şiddeti ile genliği arasında oluşan eşitlik elde edilir. N adet atomdan oluşan hücrenin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınları için aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$I_{hkl} = K L P T A |F_{hkl}|^2 \quad (2.4)$$

Yukarıda eşitlikteki K (skala faktörü), T (Debye-Waller sıcaklık faktörü), A (soğurma faktörü) ve E (sönüm faktörü katsayısı) X-ışını kırınımını etkileyen fiziksel özellikler iken L (Lorentz faktörü) ve P (kutuplanma faktörü) ise geometrik özelliklerdir. Bu eşitlik ile kristalden kırınıma uğrayan X-ışınının şiddetinin kristal yapı faktörünün karesi ile direk olarak bağlantılı olduğu belirlenmiştir.

2.3.1. Skala faktörü (K)

Bu faktörün temel amacı yansımalar için elde edilen deneysel yansıma şiddet değerleri ile hesaplanan şiddet değerlerini birbirleriyle kıyaslayabilmek için aynı

skalaya getirmektir. Bunun için skala faktörü (K) ile gözlenen yapı faktörü genlikleri çarpılarak, hesaplanan yapı faktörü genliklerine eşitlenir. Bu durum, $\langle |F_o|^2 \rangle = K \langle |F_c|^2 \rangle$ denklemi ile verilmektedir. F_o gözlenen yapı faktörleri, F_c hesaplanan yapı faktörleridir.

$$K = \frac{\langle |F_o|^2 \rangle}{\langle \sum_{j=1}^N f_{o_j}^2 \rangle \exp(-2B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (2.5)$$

Ayrıca yukarıdaki formülde her iki tarafın logaritması alınarak sıcaklık faktörü (T) ile skala faktörünün katkıları hesaplanabilmektedir.

2.3.2. Lorentz faktörü (L)

Lorentz faktörü, Ewald yansıma küresinden geçen ters örgü noktalarının geçiş süreleri için geometrik bir düzeltme faktörüdür. Üzerine X-ışını düşen (hkl) düzleminin konumu, w açısal hıza bağlı olarak değişir. Kırınımına uğrayan X-ışınlarının Bragg koşulunu sağlayabilmesi için ters örgü noktaları Ewald küresi (yansıma küresi) üzerinde olmalıdır.

Kristalden X-ışını kırınımı ölçümlerinde kristalin dönme veya salınma hareketi nedeniyle ters örgü noktalarının Ewald küresi üzerindeki süreleri farklılık gösterir. Bu süre değişimleri nedeni ile kristalin her (hkl) düzleminin veya bir başka deyişle ters örgü noktasının Bragg yasasını sağlayan açı değeri değişmektedir. Bu geçiş sürelerindeki farklılıklar nedeni ile kırınımına uğrayan her X-ışınının şiddeti açı değerlerine bağlı olarak düzeltilmektedir.

Kırınımın oluştuğu her (hkl) düzlemi için Lorentz faktörü $L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}}$ formülü ile hesaplanmaktadır.

2.3.3. Kutuplanma faktörü (P)

Elektromanyetik X-ışınları kristale gönderildiğinde kutuplanmamış bir ışıdır ancak kristalden yansımaya uğradığında açıya bağlı olarak kısmen kutuplanmış hale gelir. X-ışını kristal üzerine düştüğünde maddenin titreşen elektronları ışığın büyük kısmını dik olarak yayar, çok az kısmı ise titreşim doğrultusunda saçılır.

Titreşim doğrultusunda saçılan ışınlar yansıma oluştururken dik olarak saçılan ışınlar soğurulur ve yansıyan ışın şiddetinde $\cos^2 2\theta$ ile orantılı olarak azalma meydana gelir.

Bu olumsuzluğu gidermek için yansıyan ışınlar; $P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}$ kutuplanma

faktörü düzeltmesi uygulanır. Kutuplanma sonrasında yansıyan ışın şiddetinde meydana gelen bu kayıp deneysel yöntemlerden kaynaklı değil sapma açısından kaynaklıdır.

2.3.4. Sıcaklık faktörü (T)

Atomlar mutlak sıfır haricindeki sıcaklıklarda kararlı olarak durmazlar, sıcaklık artışıyla denge noktasından saparlar. Sıcaklık artışı denge etrafındaki hareketi de artırır. Bu titreşim hareketi atomların bağıl koordinatlarını etkiler. Atomların yapmış oldukları titreşim hareketi her doğrultuda aynı miktarda ise izotropik, her doğrultuda farklı miktarda ise anizotropik titreşim şeklinde adlandırılır.

Sıcaklık değişiminden kaynaklanan atomlardaki bu titreşim durumu Debye-Waller sıcaklık faktörü ile düzeltilmelidir. Denge noktaları etrafında izotropik veya anizotropik titreşim hareketi yapan atomlardan alınan kırınım desenleri titreşim boyutlarına göre değişiklik göstermektedir.

Atomlarda meydana gelen titreşimin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine, atomun oluşturduğu bağ özelliklerine ve atomlar arasında meydana gelen etkileşim kuvvetlerine bağlıdır. İzotropik titreşimler için atomik saçılma faktörü $f = f_0 \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ formülü ile hesaplanmaktadır.

Bu formülde f_0 : sıfır kelvindeki atomik saçılma faktörünü, λ : dalga boyunu, θ : saçılma açısını göstermektedir.

Ölçülen X-ışını şiddetinin termal titreşimler nedeniyle değişimi ise $(I_{hkl})_T = I_{hkl} e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ formülü ile hesaplanır. Burada B izotropik sıcaklık faktörüdür ve sıcaklık artışı ile artmaktadır. Oda sıcaklığındaki izotropik sıcaklık faktörü değeri 0.2-0.8 Å² aralığında değişmektedir.

Ayrıca X-ışını şiddetinin eşitliğindeki $e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$ terimi Debye-Waller sıcaklık faktörü olarak tanımlanmaktadır. Ekspansiyel değer açı (θ) ve dalga boyu (λ) değerlerine bağlıdır.

Eğer açı değeri küçük ise bu değer çok değişime uğramaz ve küçük açılı kırınımaların termal titreşimden çok etkilenmediği sonucu elde edilir. Ancak yüksek açılı kırınımarda bu değer çok fazla azalacağından bu açılardaki kırınımaların termal titreşimden yüksek seviyede etkilendiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

2.3.5. Soğurma faktörü (A)

Bir kristale X-ışını demeti gönderildiğinde, gönderilen X-ışınının tamamı kristalden yansımaz, bir kısmı atomlar tarafından soğurulur. Buna bağlı olarak yansıyan ışın şiddetinde azalma meydana gelir. Bu nedenle μ çizgisel soğurma katsayısına sahip, x kalınlığındaki madde üzerine gönderilen I_0 ışın şiddeti ile kristalden yansıyan I ışın şiddeti arasında bağlantı;

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan hareketle kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının şiddetinde yansıma sonucunda meydana gelecek azalmanın kristalin boyutlarına ve gelen-yansıyan ışınlar arasındaki açıya bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Kristal düzlemlerinden saçılan X-ışınları kristal boyunca farklı yollar izleyerek farklı miktarlarda soğurulurlar. Bu sebeple her düzlemden saçılan şiddet değerleri için farklı soğurma düzeltmeleri uygulanmaktadır. Buna ek olarak, çizgisel soğurma katsayısı yapıda bulunan atomların kütle soğurma katsayılarına, kristalin boyutlarına ve yapıdaki atomların ağırlık yüzdesine bağlıdır. Kristalin boyutu küçüldükçe saçılma düzlemlerinin sayısı azaldığı için soğurma miktarı da azalır. Tek kristal analizlerinde yaşanan sorunlardan bir tanesi bu durumda ortaya çıkmaktadır. Bu sorun incelenecek kristalin boyutlarının küçük olmasıdır. Bu sorunun çözümü noktasında incelenecek maddenin çizgisel soğurma katsayısı biliniyorsa, hangi kalınlıktaki kristalin en az yoğunluk kaybı ile incelenebileceği netleşmektedir. Böylece kristalin hangi boyutlarda olduğunda yansıma şiddetleri için en doğru ölçümün alınacağı ortaya çıkmaktadır.

3. KRİSTAL YAPI

Bilindiği üzere bütün maddeler atomlardan meydana gelir ve maddeler kendisini oluşturan atomların dizilişine göre kristal yapı ya da amorf yapı olmak üzere ikiye ayrılır. Kristalin genel bir tanımı atomların üç boyutta düzenli bir şekilde oluşturdıkları yapılardır. Üç boyutlu kristaller her doğrultuda belli bir geometrik düzene sahipken farklı geometrik düzene sahip olan yapılar ise polikristal olarak tanımlanmaktadır. Bu iki yapı haricinde geometrik bir düzene sahip olmayan yapılar ise amorf olarak tanımlanmaktadır. Amorf olmayan kristallerin incelendiği kristalografide yapıyı oluşturan atomların konumları belirlendikten sonra bu konumlar geometrik bir desen oluşturmak üzere noktalar ile temsil edilir. Bu noktaların oluşturduğu geometrik desen ise kristal örgü olarak tanımlanmaktadır. Üç boyutlu kristal yapının oluşumunda kendini tekrarlayarak kristali oluşturan en küçük atom grubuna ise birim yapı ya da baz yapı denilmektedir.

3.1. Bravais Örgü

Kristalografide her atomun, atom merkezine yerleştirilen nokta ile temsil edildiğinden, aynı geometrik özelliklere sahip noktaların oluşturduğu desenle de örgülerin elde edildiğinden bahsetmiştik. Bu doğrultuda kristali oluşturan geometrik örgü noktaları eşdeğer ise bu noktalarda bulunan atomların aynı tür olduğu ortaya çıkmaktadır ve bu tür yapılar Bravais örgü olarak tanımlanmaktadır. Bir diğer durum ise örgü noktalarının eşdeğer olmadığı yapılardır. Bu yapılarda örgü noktalarındaki atomlar farklı olacağı gibi gruplar halinde aynı tür atomlarda olabilmektedir. Bu şekilde farklı tür atom veya atom gruplarından oluşan yapılar Bravais olmayan örgü olarak tanımlanmaktadır.

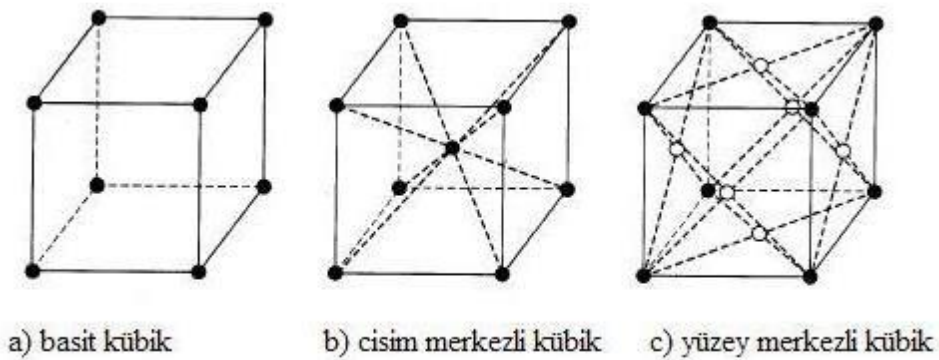
En küçük düzenli örgü noktalarının oluşturduğu hücreler birim hücre olarak tanımlanırken ilkel birim hücre kristali oluşturan en küçük birim hücredir. Birim hücreye öteleme vektörleri uygulanarak kristal yapı elde edilmektedir.

3.2. Kristal Örgü

Kristal örgüler öteleme veya simetri işlemleri ile değişmez kalabilmektedir. Kristal örgü basit örgü, iki boyutlu kristal örgü ve üç boyutlu kristal örgü olarak tanımlanmaktadır. Şimdi bu örgü tiplerini inceleyelim.

3.2.1. Basit örgü

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi basit örgü kendi içinde üç gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi birim hücrede her köşeye bir atomun yerleştiği veya bir başka deyişle birim hücrenin her köşesinde bir örgü noktasının bulunduğu Basit Kübik (Simple Cubic: sc) yapıdır. Birim hücrenin köşelerine yerleşen bu örgü noktalarının komşu sekiz birim hücre tarafından ortaklaşa kullanılması ile sekiz köşedeki örgü noktalarından birim hücre başına düşen örgü noktası bir olarak hesaplanmakta ve böylece Basit Kübik yapıda birim hücre başına düşen atom sayısı bir olmaktadır.



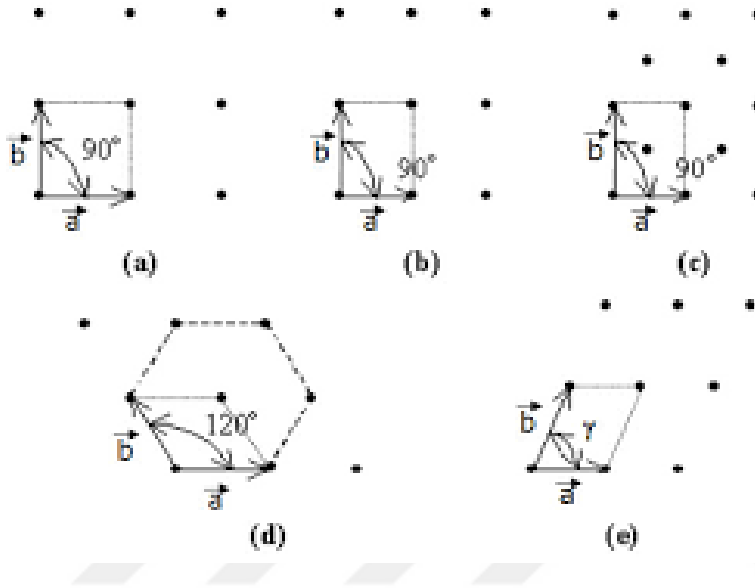
Şekil 3.1 Basit örgü gruplarının gösterimi.

İkinci basit örgü türü birim hücrenin her köşesine yerleşen atomlara ek olarak bir tane de birim hücre merkezine atom yerleşmesi ile elde edilen Cisim Merkezli Kübik (Body Center Cubic: bcc) yapıdır. Cisim Merkezli Kübik yapıda birim hücrenin köşelerine yerleşen örgü noktalarından gelen bir örgü noktasına merkezde bulunan bir örgü noktası eklenerek birim hücre başına düşen atom sayısı iki olarak elde edilir.

Üçüncü basit örgü türü ise Basit Kübik yapıda bulunan örgü noktalarına ek olarak birim hücrenin tüm yüzeylerinin orta noktalarına yerleşen örgü noktaları ile elde edilen Yüz Merkezli Kübik (Face Center Cubic: fcc) yapıdır. Bu yapıda birim hücrenin altı yüzeyinde bulunan örgü noktaları komşu iki birim hücre tarafından paylaşılmakta ve böylece yüzeylerden gelen toplam atom sayısı üç olmaktadır. Böylece sekiz köşeden gelen bir atom ve altı yüzeyden gelen üç atom ile Yüz Merkezli Kübik örgüler için birim hücre başına düşen atom sayısı dört olarak elde edilir.

3.2.2. İki boyutlu örgü

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi iki boyutlu örgü kendi içinde beş gruba ayrılmaktadır. Bunlar eğik, dikdörtgen ($a \neq b$, $\theta = 90^\circ$), merkezli dikdörtgen ($a \neq b$, $\theta = 90^\circ$), kare ($a = b$, $\theta = 90^\circ$) ve hekzagonal ($a = b$, $\theta = 120^\circ$) örgüdür. Örgü noktaları ile beşgen yapılar çizilse de beşgenler ile belirli bir bölge kaplanamayacağından kristal yapı oluşturulamaz.



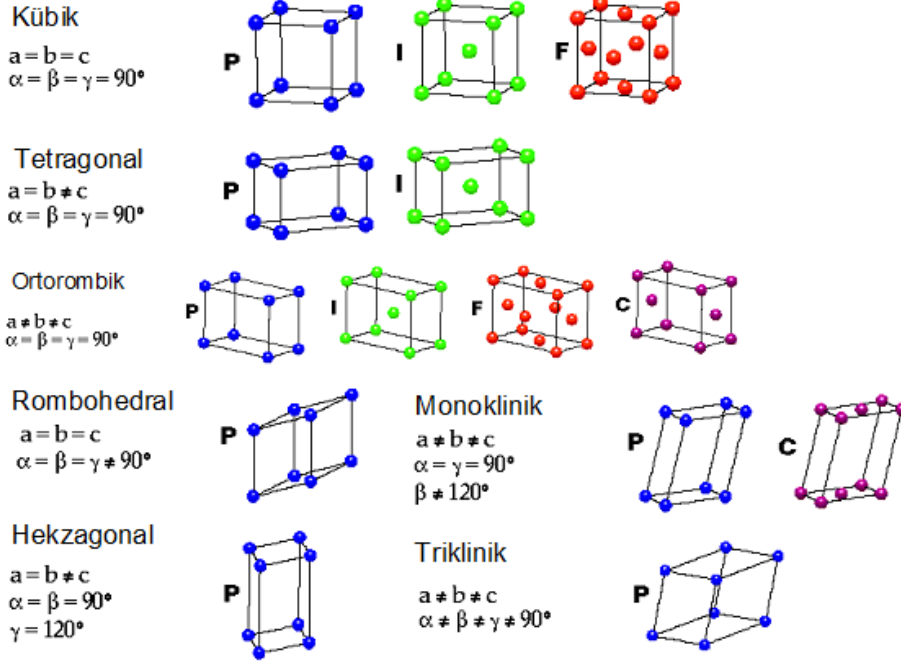
Şekil 3.2 İki boyutlu örgü gruplarının gösterimi.

3.2.3. Üç boyutlu örgü

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi üç boyutlu örgü hacimlerini tanımlayan bağıntılara göre yedi gruba ayrılmaktadır. Üç boyutlu örgü hacimleri triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral, hekzagonal ve kübikdir. Bu sistemler örgü noktalarına göre 14 farklı örgü türüne ayrılmaktadır (Şekil 3.3.). Şimdi bu örgü türlerini inceleyelim.

Triklinik sistemde, kristal farklı değerlere sahip birim hücre boyutları ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) ile tanımlanmaktadır.

Monoklinik sistemde birim hücre eksenleri farklı uzunluktayken $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ dir. Monoklinik sistem iki Bravais kafes yapıya sahiptir. Bunlardan birincisi sadece birim hücrenin köşe noktalarında atom bulunan basit monoklinik kristal iken ikincisi köşe noktalarına ek olarak iki taban merkezinde atom bulunan taban merkezli monoklinik kristaldir.



Şekil 3.3 Üç boyutlu örgü gruplarının gösterimi. (Şahin, 2006)

Ortorombik sistem dikdörtgen bir tabana ve buna dik bir eksene sahip dikdörtgen prizma ($a \neq b \neq c$) şeklindedir. Prizmanın üç yüzeyinde 90° açılarda ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) kesilmektedir. Ortorombik sistem dört Bravais kafes yapıya sahiptir. Bunlar basit (sadece köşe noktalarda atom bulunan) ortorombik kristal yapı, taban merkezli (köşe noktalarına ek olarak iki taban merkezinde atom bulunan) ortorombik kristal yapı, hacim merkezli (köşe noktalarına ek olarak birim hücre merkezinde atom bulunan) ortorombik kristal yapı ve yüzey merkezli (köşe noktalarına ek olarak yüzey merkezlerinde atom bulunan) ortorombik kristal yapıdır.

Tetragonal sistem yapılar küp bir yapının ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) kenar uzunluklarından birinin uzatılması ile oluşturulur. Böylece kare bir taban ve farklı bir uzunluktaki yüksekliğe ($a = b \neq c$) sahip dikdörtgen bir prizma oluşur. Tetragonal sistem basit (sadece köşe noktalarda atom bulunan) tetragonal kristal yapı ve hacim merkezli (köşe noktalarına ek olarak birim hücre merkezinde atom bulunan) tetragonal kristal yapı olmak üzere iki Bravais kafes yapıya sahiptir.

Rombohedral sistem yapılarda üç eksen de eşit uzunluktadır ($a = b = c$) ve tüm eksenler birbiriyle aynı açıdadır ancak hiçbirisi dik ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) değildir. Rhombohedral yapı bir küpün kenar uzunluklarını değiştirmeden köşegenlerinden biri boyunca uzatılması veya kısaltılması yoluyla elde edilir. Rhombohedral sistem sadece

basit (sadece köşe noktalarda atom bulunan) Bravais kafes yapıya sahiptir.

Hegzagonal sistem ($a = b \neq c$) üç adet basit kübik yapının ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) yan yana gelmesi ile oluşur. Hegzagonal sıkı paket yapıda atomlar kübik değil, altıgen prizma simetrisinde yerleşmektedir. Bu yapıya sıkı paket denmesinin nedeni, yüzey merkezli kübik yapı gibi paketleme faktörünün 0.74 olmasıdır. Bu değer eşit büyüklükteki kürelerin üç boyutlu düzende paketlenebileceği en yüksek yoğunluğu tanımladığından bu yapıya sıkı paket adı verilmiştir.

Kübik sistemde birim hücre kenarları eşit ($a = b = c$) bir küp ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) şeklindedir. Kübik sistem basit (sadece köşe noktalarda atom bulunan) kübik kristal yapı, hacim merkezli (köşe noktalarına ek olarak birim hücre merkezinde atom bulunan) kübik kristal yapı ve yüzey merkezli (köşe noktalarına ek olarak yüzey merkezlerinde atom bulunan) olmak üzere üç Bravais kafes yapıya sahiptir.

3.3. Kristallerde Simetri

Bir atom veya molekülün bir noktaya veya düzleme göre eşdeğer yeni bir görünümüne getirilme işlemine simetri işlemi denir. Yeni görüntü elde edilirken eğer simetri işlemi bir nokta için gerçekleştiriliyorsa bu noktaya simetri noktası denir. Eğer bu işlem doğru için gerçekleştiriliyorsa bu doğruya simetri eksen ve düzleme göre yapıyorsa da bu düzleme simetri düzlemi denilmektedir. Simetri işlemlerinin uygulandığı bu geometrik konumlara ise simetri elemanı denilir. Birbirini andıran yapılar bir veya birden fazla simetri elemanına sahip olabilirler. Kristal yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri simetri işlemleri ile incelenebilmektedir. Kristal yapıların sahip olabileceği 14 Bravais örgü; inversiyon merkezi, yansıma veya dönme işlemlerine tek başına veya toplu halde sahip olabilmektedir.

Kristal örgülerde bir tam dönme ile örgünün aynı kaldığı ancak zıt yönlenmesini sağlayacak bir konum belirlenebilirse örgü inversiyon merkezine sahip denmektedir. Böylece bu noktaya göre yapının sahip olduğu tüm atomlar simetriye sahip olacaktır. Bravais örgüler inversiyon merkezine sahiptirler. Yansıma düzlemi, kristal yapıyı birbirinin ayna görüntüsü olacak şekilde iki yarıya bölebilecek bir düzlem olarak tanımlanmaktadır. Böyle bir düzlem ile örgü noktaları yansıtıldığında kristal örgü değişmez kalmaktadır. Kristalin bir eksen etrafında dönerek değişmez kalması durumunda kristal dönme eksenine sahiptir. Dönme eksen tanımlanırken dönme açıları $2\pi/n$ radyanlık aralıklar ile belirlenmektedir. Böylece kristalin sahip olacağı dönme

açıları hesaplanmaktadır. Kristalin bu eksenler etrafında dönüşü 2, 3, 4 veya 6 kez ile sağlanabilir. Bu dönüş sayısına bağlı olarak kristalin o kadar “dönümlü” (örneğin 4 dönümlü, 6 dönümlü) olduğu söylenir. Kristalografide eksene göre beşli dönüm yoktur.

Kristaller sonlu boyutlara sahip oldukları için ölçüm yapılırken atomik boyutlar kullanılmaktadır. Bu amaçla William Hallows Miller tarafından Miller indisleri yöntemi geliştirilmiştir. Kristal yapılar düzlemler ve eksenlerin kesişim bölgeleri ile tanımlanır. Bir düzlemi tanımlarken ilk olarak düzlemler ile eksenlerin kesişim bölgeleri belirlenir ve bulunan koordinatlar bire bölünmüş olarak yazılır. Sonrasında üç boyutlu olarak tanımlama yapılacağından üç koordinat değerini tamsayı yapacak en küçük ortak çarpan değeri ile çarpılır. Son olarak elde edilen üç değer üç boyutlu düzlemin koordinatlarını verir. Bir kristalin sahip olduğu Miller indislerini belirlerken uyulması gereken adımlar aşağıda sıralanmaktadır.

- Kristal örgüde seçilen birim hücre düzleminin örgü öteleme vektörlerin kristal eksenini kestiği bölgelerin değerleri birim hücre eksen boyutları cinsinden belirlenerek bu değerler x , y ve z ile ifade edilir. Böylece elde edilen x , y ve z değerleri örgü sabitlerinin tam katları olacaktır.
- İkinci olarak x/a , y/b ve z/c değerleri belirlenir ve bu değerlerin tersleri alınarak a/x , b/y ve c/z değerleri elde edilir.
- Son olarak a/x , b/y ve c/z değerleri bir çarpanla çarpılır. Elde edilen bu tamsayılar incelenen düzlemin Miller indislerini ifade etmektedir ve (hkl) ile gösterilmektedir.

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ VE ARITIMI

Kristal yapının çözümü aşamasında yapıda bulunan atomların sahip olduğu bağ uzunlukları, bağ açıları ve molekül yapıları, atom konumları ile hesaplanmaktadır. Bu nedenle ilk olarak atomların konumlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kristal yapı çözümünü aşağıda belirtilen üç adımda gerçekleştiririz.

- Birim hücre boyutları deneysel olarak belirlendikten sonra kırınıma uğrayan X-ışını demetlerinin kırınım şiddetleri ölçülür.
- Kristalin sahip olacağı atomik düzen belirlenerek bu düzene göre X-ışını demetlerinin kırınım şiddetleri hesaplanır.
- Deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetler ile hesaplanan kırınım şiddetlerinin uyumu belirlenir. Bu uyum miktarı kabul edilebilir hata limitlerine indirilene kadar çözüm işlemi devam ettirilir. Bu uyumun sağlanabilmesi noktasında karşılaşılan sorun faz sorunu olarak tanımlanmaktadır.

4.1. Faz Sorunu

Kristaldeki atom konumlarının belirlenmesinde kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluklarının hesaplanması gerekir. Kristalde bulunan atomların konumlarının belirlenmesinde kullanılan x, y, z koordinatlarındaki elektron yoğunluğu Fourier serisi ile ifade edilir (Harker ve Kasper, 1948).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.1)$$

Yukarıda ifade edilen üç boyutlu bir Fourier serisi gösterimindeki kristal yapı faktörünün ifadesini yazacak olursak.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos \varphi_{hkl} + i \sin \varphi_{hkl}) = |F_{hkl}|e^{i\varphi_{hkl}} \quad (4.2)$$

Kristal yapı faktörü ifadesini Fourier serisine uyguladığımızda sinüs içeren terimler yok olacağından elektron yoğunluğu ifadesi şu şekilde yazılır.

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

Elde edilen formül ile üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Burada V

terimi birim hücre hacmini tanımlarken $F(hkl)$ terimi (hkl) düzlemine ait yapı faktörünü göstermektedir. Formülde bulunan φ_{hkl} terimi faz bilgisini tanımlamaktadır ve bu bilgi X-ışınları kırınımı deneyleri ile elde edilememektedir. Bu durum faz sorunu olarak bilinmektedir. Bu noktada karşımıza çıkan faz sorununun çözülmesi amacıyla Patterson Ağır Atom Yöntemi ve Direkt Yöntemler geliştirilmiştir.

4.1.1. Patterson ağır atom yöntemi

L. Patterson tarafından geliştirilen bu yöntemde atomların her biri saçıcı olarak davranmaktadır. Bu yöntem kristalde bulunan atom koordinatlarını vermemesine rağmen atomlar arası uzaklıkları direkt olarak vermektedir.

Tek boyut için Patterson Fonksiyonu; $P(u) = \int_0^1 \rho(x) \rho(x+u) dx$ olarak ifade edilir. Burada $\rho(x)$ terimi (x) noktasındaki elektron yoğunluğunu ifade ederken $\rho(x+u)$ terimi $(x+u)$ noktasındaki elektron yoğunluğunu tanımlamaktadır. $P(u)$ fonksiyon değerinin büyük olması ancak iki değer de büyük olduğu durumda gerçekleşir. Patterson fonksiyonu, Fourier dönüşümü olduğundan hesaplanabilmesi için açılış değeri ihtiyacı yoktur. Kristal yapıda bulunan ağır atomun koordinatı belirlendikten sonra (x, y, z) ve $(x+u, y+v, z+w)$ noktalarındaki elektron yoğunlukları $[\rho(x, y, z)$ ve $\rho(x+u, y+v, z+w)]$ belirlenerek üç boyutlu Patterson fonksiyonu elde edilir:

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.4)$$

Patterson fonksiyonu, bir Fourier dönüşümüdür ve hesaplanması için faz açısının bilinmesine ihtiyaç yoktur. Çözülen kristalin birim hücresindeki N atom için Patterson haritasında N^2 adet atomlar arasında oluşan vektör piki elde edilir. Bu formül ile elde edilen haritadaki pikler atom çiftleri arasındaki vektörleri vermektedir.

4.1.2. Direkt yöntemler

Kristal içeriğinde ağır atom bulundurmayan yapılarda faz bilgilerini kristal yapı faktöründen bulmak için direkt yöntemler kullanılmaktadır. Yansıma şiddetlerinden faz bilgileri elde edilirken şu iki kriter dikkate alınır.

- Elektron yoğunluğu hiçbir zaman negatif değeri alamaz ($\rho \geq 0$)

- b. Elektron yoğunlukları, atomik konumlarda birbirinden farklı küresel simetrik pikler verirken diğer konumlarda sıfıra yakın değerler verir.

Direkt yöntemler elektron yoğunluklarının birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımına ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olamayacağı temeline dayanmaktadır. Bu yöntemde ilk olarak güçlü yansımalar hesaba katılarak yapı faktörlerinin yardımı ile faz farkları ile ilgili bağıntılar elde edilir. Yansıma şiddetlerinin güçlü olduğu her yansıma elde edilecek bağıntıların sayısını arttıracak için doğru sonuçlara ulaşmayı kolaylaştıracaktır (Glusker ve Lewis, 1994).

4.2. Kristal Yapı Arıtımı

Yapı arıtımı işlemi birim hücredeki atomların belirlenmesinden sonra diğer atomların konumlarının bulunması ve atomik parametrelerin daha duyarlı hale getirilmesi için kullanılır. Burada hesaplanan elektron yoğunluğu ile yapı faktörlerinden elde edilen deneysel elektron yoğunluğu arasındaki uyum incelenir. Bu amaçla hesaplanan parametreler hassas bir şekilde değiştirilerek gerçek yapıya ulaşılmasına çalışılır. Bu amaçla atom konumlarının ve termal titreşim değerlerinin değiştirilmesi ile gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerinin birbiriyle uyumu incelenir. Yapılan bu işlemler bütününe “yapı arıtımı” denir. Genellikle yapı arıtımı amacıyla kullanılan yöntemler Fark Fourier ve En Küçük Kareler Yöntemleridir. Bu yöntemlerde temel amaç atomların koordinatları ve termal titreşim değerlerinin hesaplanması ve bu şekilde hata seviyelerinin minimum değerlere çekilmesidir.

4.2.1. Fark fourier yöntemi

Fark Fourier yönteminde hesaplanan ve deneysel elektron yoğunlukları arasındaki fark belirlenir. Kristalin birim hücresinde yer alan atomların bir kısmının konumları belirlendikten sonra gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri yardımı ile elektron yoğunluğu haritası hesaplanmaktadır.

Bu elektron yoğunluğu haritalarında, ilk olarak atomların gözlenen veriler ile bulundukları pozisyonlarında pikler belirlenirken, ikinci olarak atomların bulunması gereken pozisyonlarına ait pikler belirlenmektedir.

Gözlenen $\rho_0(\vec{r})$ ve hesaplanan $\rho_c(\vec{r})$ kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonlar şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [(F_0)_{hkl}] e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\varphi_{hkl}]} \quad (4.5)$$

$$\rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l [(F_c)_{hkl}] e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\varphi_{hkl}]} \quad (4.6)$$

Bu fonksiyonların farkı alınırsa,

$$\rho_0(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h [(F_0)_h - (F_c)_h] e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.7)$$

elde edilir. Buradaki $(F_0)_h - (F_c)_h$ çarpanı bir Fourier serisidir. Bu nedenle yapılan bu işleme “Fark Fourier Yöntemi” denmektedir. Yukarıdaki formülden de görüldüğü gibi $\Delta\rho(\vec{r})$ değerinin sıfır olabilmesi için $(F_0)_h - (F_c)_h$ değerinin sıfır olması gerekmektedir.

Bu durum da ancak atomların elektron yoğunluğu haritasında doğru yerlere yerleştirilmesi ile gerçekleşmektedir. Eğer atomların konumları doğru değilse bu durumda ise gözlenen atomlar için pozitif artık pikler oluşurken hesaplanan atom konumları için negatif artık pikler meydana gelecektir. Yapı çözümünün ilk aşamasında elde edilemeyen ağır atomlar ve hidrojen atomları ise elektron yoğunluğu haritasından elde edilebilecektir.

4.2.2. En küçük kareler yöntemi

Bu yöntem adından da anlaşılacağı gibi çok sayıdaki ölçümün büyüklüklerindeki hata değerlerinin karelerinin toplamının minimum olma durumu olarak tanımlanabilir. Bu amaçla ölçüm hatalarının en aza indirilebilmesi için uygulanan işlemler bütününe “En Küçük Kareler Yöntemi” denir. Yöntemin temel amacı ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasında bir fonksiyon oluşturmaktır.

Daha sonrasında bu fonksiyonu minimum yapacak değerlerin bulunmasıdır. Bu aşamada atom konumları ve termal titreşim değerleri değiştirilerek gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerinin birbirine yaklaştırılması amaçlanmaktadır.

Aşağıda verilen hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü formülündeki ΔB_j , Δx_j , Δy_j ve Δz_j : parametrelerdeki hata değerlerini tanımlamaktadır.

$$F_{hes}(hkl) = \sum_{j=1} 2f_j e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}} \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.8)$$

$$F_{göz}(hkl) = \sum_{j=1} 2f_j e^{-(B_j + \Delta B_j) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}} \cdot \cos[2\pi(h(x_i + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j))] \quad (4.9)$$

En küçük kareler yöntemine göre bu iki formül arasındaki farkın minimum olması gerekmektedir.

Bunun için aşağıda verildiği haliyle değişkenlere göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekmektedir.

$$\Delta F(hkl) = \sum_{j=1} \left(\frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial F_{hes}(hkl)}{\partial z_j} \Delta z_j \right) \quad (4.10)$$

4.3. Yapı Çözümünde Doğruluk Kriterleri

Kristallerde yapı arıtım işlemleri sonucunda elde edilen yapıların doğruluğu belli kriterlerle belirlenmektedir. Şimdi bu kriterleri inceleyelim.

4.3.1. Güvenilirlik faktörü

Kristal yapı arıtım işleminin doğru bir şekilde tamamlandığını gösteren en önemli kriter R olarak tanımlanan “**güvenirlik faktörü**” dür. R değeri ölçülen ve hesaplanan veriler arasındaki uyumu göstermektedir.

Bu değer ne kadar düşük olursa arıtım işleminin o kadar başarılı olduğu anlamına gelmektedir. Arıtıma başlandığında 0,4 değerine sahip olan R’nin arıtım işlemin sonunda 0,1 değerinden düşük bir değere sahip olması beklenmektedir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (4.11)$$

4.3.2. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

Kristal yapı arıtım işleminin doğru bir şekilde tamamlandığını gösteren kriterlerden birisi “**ağırlıklı güvenilirlik faktörü**” dür. Ağırlıklı güvenilirlik faktörünün temel amacı hata değeri yüksek yansımaların arıtım işleminde daha az kullanılması ve bunun

sonucunda da doğru yapıya daha yakın bir yapının elde edilmesidir.

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2)^2}{\sum_{hkl} w(|F_{ölç}(hkl)|^2)^2}} \quad (4.12)$$

Ağırlıklı güvenirlik faktörü ifadesindeki w değeri ağırlık fonksiyonunu tanımlamaktadır. Tüm yansımaların eşit ağırlıkta alınabilmesi için w değerinin ($\omega = \frac{1}{\sigma^2(F_{ölç}^2) + (ap)^2 + bp}$) bir olması gerekmektedir. Burada $p = \frac{F_{ölç}^2 + 2F_{hes}^2}{3}$ dir. Ayrıca σ ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki standart sapma değerini tanımlarken a ve b ise değişken katsayılarıdır. Ağırlıklı güvenirlik faktörü değerinin arıtım işlemi sonucunda 0.25 değerinden düşük olması gerekmektedir. Bu değer ne kadar sıfıra yakınsa çözüm işlemi de o kadar iyidir.

4.3.3. Yerleştirme faktörü

Kristal yapı arıtım işleminin doğru bir şekilde tamamlandığını gösteren bir diğer kriter ise “yerleştirme faktörü (Goodness of Fit)” dür ve S ile gösterilmektedir. Doğru bir arıtım işlemi sonucunda S değerinin 0.8 ile 1.2 arasında bir değere sahip olması gerekmektedir.

$$S = \text{Goodness of Fit} = \sqrt{\frac{\sum[\omega(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad (4.13)$$

Yerleştirme faktörü formülündeki n değeri arıtımda kullanılan yansıma sayısını tanımlarken, p değeri de arıtım işlemine maruz kalan toplam parametre sayısını tanımlamaktadır.

5. KURAMSAL HESAPLAMALAR

Kuramsal hesaplamalar kuantum fiziği ile Schrödinger eşitliğinin çözülmesi işlemidir. Schrödinger eşitliği tek elektronlu sistemler için tam olarak çözülebiliyorken iki ve daha fazla elektron içeren sistemlerin çözümü çeşitli yaklaşık yöntemler kullanılarak yapılabilmektedir.

Schrödinger eşitliği $\hat{H}\psi = E\psi$ eşitliği ile verilmektedir. Burada ψ dalga fonksiyonu, E sistemin enerjisi ve $\hat{H}$ Hamiltonien işlemcisidir. N sayıda elektron ve M sayıda çekirdeğin oluşturduğu sistemin Hamiltonien eşitliği aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{R_{jl}} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikteki terimlerden ilki elektronların kinetik enerjisini (T_e), ikincisi çekirdeklerin kinetik enerjisini (T_κ), üçüncüsü elektronlarla çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşme enerjisini ($V_{\kappa e}$), dördüncüsü elektronlar arası Coulomb etkileşme enerjisini (V_{ee}) ve sonuncusu çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşme enerjisini ($V_{\kappa\kappa}$) göstermektedir.

5.1. Moleküler Modelleme

Modelleme, moleküllerin özelliklerini incelemek için gelişmiş bilgisayar sistemlerinin kullanıldığı yöntemlerdir. Modelleme hesaplamaları moleküler mekaniksel yöntemler ve kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki bölüme ayrılmaktadır. Moleküler mekaniksel yöntemler klasik fizik yasalarını kullanırken Kuantum mekaniksel yöntemler Schrödinger eşitliği çözümüne dayanmaktadır.

5.1.1. Moleküler mekaniksel yöntemler

Klasik fizik yasalarını kullanan moleküler mekaniksel yöntemler moleküllerin yaylar ile birbirine bağlanmış atom gruplarından oluştuğunu kabul etmektedir. Moleküler mekaniksel yöntemlerde elektron etkileşimleri dikkate alınmaz. Bunun yerine hesaplamalarda çekirdekler arası etkileşimler hesaplanmaktadır. Bu nedenle elektron etkileşim bilgilerine ihtiyaç duyulan kimyasal problemler açıklanamamaktadır.

5.1.2. Kuantum mekaniksel yöntemler

Moleküler mekaniksel yöntemlerin aksine kuantum mekaniksel yöntem hesaplamalarında kuantum mekaniği yasaları kullanılmaktadır. Molekül ile ilgili özelliklerin belirlenmesi amacı ile molekülde bulunan elektronlar hesaba katılarak Schrödinger eşitliği yaklaşık yöntemlerle çözülmektedir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalar iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bunlardan birincisi yarı deneysel yöntemlerdir. Bu yöntemde deneysel veriler kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır (Stewart, 2008). Yapılan hesaplamalarda sadece değerlik elektronları hesaplamaya katılmaktadır (Moore, 1983). Ayrıca yaklaşımlar kullanılarak birçok terim ihmal edilip hesaplama işlemlerine dahil edilmemektedir. Bu ihmaller sonucunda diğer yöntemlere göre çok daha hızlı sonuçlar elde edilmesine rağmen elde edilen sonuçların güvenilirliği azalmaktadır (Jensen, 1999).

Kuantum mekaniksel hesaplamaların bir diğer yöntemi ise “*ab-initio*” yöntemlerdir. Başlangıçtan itibaren anlamına gelen bu yöntemdeki hesaplamalarda deneysel veri kullanılmamaktadır. Bu yöntemde sabit olarak sadece ışık hızı, elektronun kütlesi ve elektronun yükü kullanılmaktadır (Jensen, 1999). *ab-initio*” yöntemler kullanılan yaklaşımlara göre Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Yöntemi (HF-ÖUAY) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı molekülün enerjisini tanımlarken elektron korelasyon etkileri de dahil olmak üzere molekülün tüm elektronlarının etkileşimlerini dikkate almaktadır. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Yöntemi ise kullandığı yaklaşım ile bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir alanla etkileşimlerini dikkate almaktadır. Bu nedenle Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yönteminden daha az doğruluğa sahip sonuçlar verdiği kabul edilmektedir (Baerends ve Gritsenko, 1997). Ayrıca Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Yöntemi’nde enerji dalga fonksiyonuna bağlı iken, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı’nda enerji elektron yoğunluğuna bağlıdır. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı’na göre elektronik enerji aşağıda verilen denklem ile ifade edilmektedir.

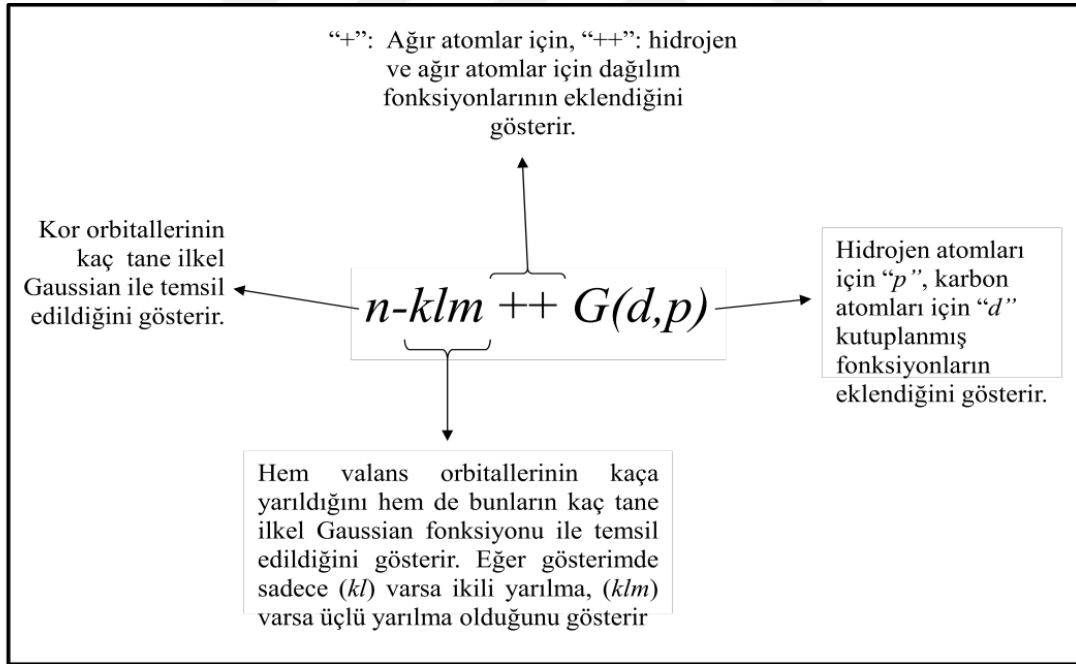
$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{DTK} \quad (5.2)$$

Bu denklemde E^T elektron kinetik enerjisini, E^V çekirdek-elektron ve çekirdek-çekirdek potansiyel enerjisini, E^J elektron-elektron Coulomb itme enerjilerini ve E^{DTK} değiş-

tokuş korelasyon enerji terimi ve diğer elektron-elektron etkileşimlerini ifade etmektedir.

5.2. Baz Seti

Kuramsal hesaplamalarla Schrödinger eşitliği çözülürken kullanılan moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olarak alınırken atomik orbitaller baz fonksiyonları ile tanımlanmaktadır. Bu durumda bir baz fonksiyonu bir orbitali tanımlarken baz seti ise tüm orbitalleri tanımlamaktadır. Seçilecek baz setlerinin yapılacak matematiksel hesaplamalarda kolaylık sağlamasının yanısıra dalga fonksiyonunu iyi tanımlaması gerekmektedir. Bu durumda hesaplamaların güvenilirliği de artacaktır. Baz setleri Gaussian tip orbitaller (GTO) ve Slater tip orbitaller (STO) olmak üzere ikiye ayrılır. Slater tip orbital setleri küçük moleküller ile yapılan hesaplamalarda iyi sonuçlar verirken, daha büyük moleküller ile yapılan hesaplama sonuçları güvenilirlikten sapmaktadır. Bu durumda Slater tip orbital setleri yerine Gaussian tip orbital setleri tercih edilmektedir.



Şekil 5.1 Baz seti adlandırılmasının gösterimi. (Şahin, 2012)

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında incelenen (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğine ait kristaller Sinop Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında sentezlenmiştir. Yapı çözümü aşamasında kullanılacak yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan Bruker D8-QUEST difraktometresi ile MoK_α X-ışını kullanılarak toplandı. Toplanan verinin indirgeme işlemi APEX 3 (APEX3, 2013) ile gerçekleştirilirken absorpsiyon düzeltmesi multi-scan metodu (SADABS, 2012) ile yapılmıştır. Kristal yapı çözümü aşamasında *WinGX* (Farrugia, 2012) paket programı içerisinde yer alan *SHELXS* (Sheldrick, 2008) yazılımı kullanılırken elde edilen yapının arıtım işleminde *SHELXL* (Sheldrick, 2015) yazılımı kullanılmıştır. Elde edilen yapının ve etkileşimlerinin görsel hale getirilmesi için *Mercury* (Macrae ve ark., 2020) programından yararlanılmıştır. Yapı çözümü aşamasında ilk olarak atomların konumları izotropik olarak belirlenmiş daha sonrasında anizotropik arıtım uygulanmıştır. Anizotropik arıtım sonrasında karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının arıtım işlemi binme (riding) modeli ile gerçekleştirilirken oksijen atomuna bağlı hidrojen atomunun pozisyonu artık pikler yardımı ile belirlenmiştir.

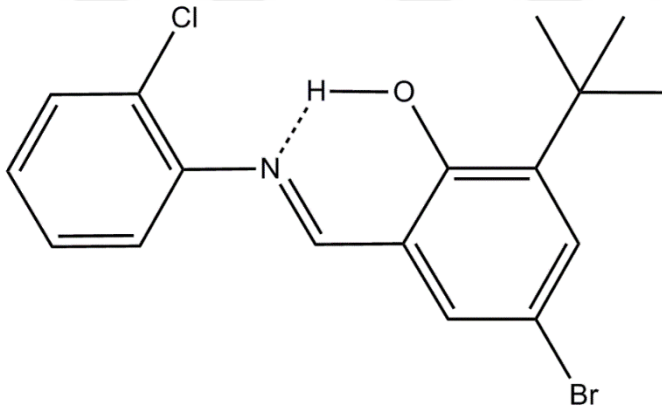
Bu tez çalışmasında yer alan kristale ait kuantum mekaniksel hesaplamalar, Gaussian 03W (Frisch ve ark., 2004) yazılımı bünyesindeki Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı hesaplamaları B3LYP/6-311+G(d,p) baz seti ile tamamlandı. Hesaplama sonucunda elde edilen geometrik parametreler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Böylece deneysel ve kuramsal sonuçların birbiri ile uyumu incelendi. Ayrıca kuramsal hesaplamalar sonucunda Mulliken atomik yükleri, elektrostatik potansiyel yüzeyi ve moleküle ait dipol moment değerleri elde edildi.

7. DENEYSEL VE KURAMSAL ÇALIŞMALAR

7.1. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol Kristali

7.1.1. (C₁₇H₁₇BrClNO) bileşiğinin elde edilmesi

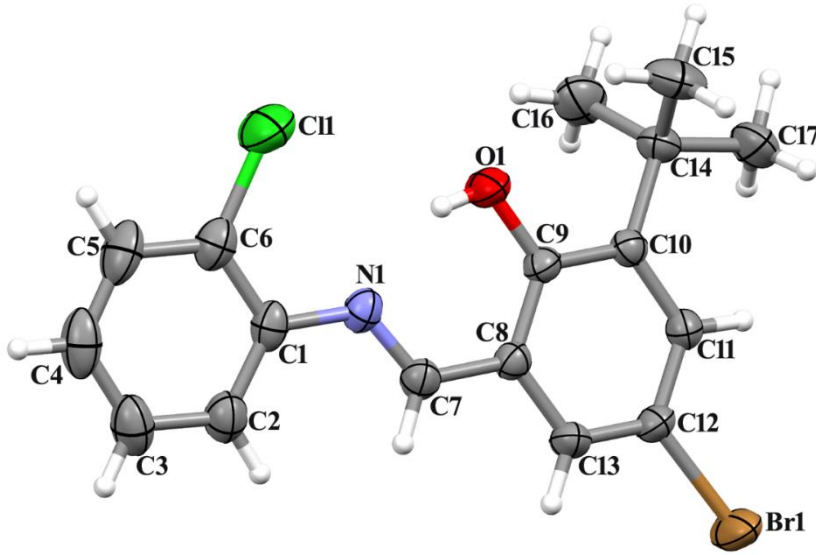
(E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin eldesinde 5-brom-3-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit (0,1 g, 0,39 mmol) ve etanol (20 ml) çözeltisi, 2-kloranilin (0,05 g, 0,39 mmol) ve etanol (20 ml) çözeltisine eklendi. Karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatılarak oluşan katı süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin tek kristalleri etanolün oda sıcaklığında yavaş buharlaştırılması ile elde edildi. Bileşiğe ait kimyasal yapı Şekil 7.1.'de verilmektedir.



Şekil 7.1 (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kimyasal yapısı.

7.1.2. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kristal yapısı

Schiff bazlı yapılar keto-amin (N–H···O) veya fenol-imin (N···H–O) şeklinde molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır. Tek kristal X-ışınları (SCXRD) sonuçları Schiff bazı olan, “(E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol” (C₁₇H₁₇BrClNO) bileşiğinin fenol-imin formunda kristallendiğini göstermektedir. Bileşikteki atomların elipsoidal çizimi Şekil 7.2.'de gösterilmiştir. Bileşiğin veri toplama ve kristal yapı arıtımına ait ayrıntılar Tablo 7.1’de, yapı çözümü sonucunda elde edilen kesirsel koordinat verileri Tablo 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülünün Ortep şekli (H atomları içi boş diğer atomlar %40 olasılıklı elipsoitlerle gösterilmiştir).

Tablo 7.1 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait veriler ve arıtım değerleri

Kimyasal Formül	$C_{17}H_{17}BrClNO$
Kristal Rengi ve Biçimi	Turuncu, Blok
Kristal Boyutları (mm)	0,10; 0,07; 0,05
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	366,67
Kırınım Toplama Metodu	ω -taraması
X-Işını ve Dalga Boyu (Å)	MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å
Veri Toplama Sıcaklığı	293 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
a (Å)	8,1741 (7)
b (Å)	9,1175 (8)
c (Å)	22,033 (2)
α (°)	90,00
β (°)	94,382 (3)
γ (°)	90,00
Birim Hücre Hacmi (Å ³)	1637,3 (2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
Hesaplanan Yoğunluk (Mg.m ⁻³)	1,488
F ₀₀₀	744
Gözlenen Yansıma Sayısı	58165
Bağımsız Yansıma Sayısı	4 026
Çizgisel Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	2,67
h, k, l Aralığı	-10→10, -11→12, -29→29
Parametre Sayısı	196
S(F ²)	1,03
$\Delta\rho_{\text{maks}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,82 / -0,93
R _{int}	0,039
R ₁ / wR ₂	0,045 / 0,108

Tablo 7.2 (C₁₇H₁₇BrClNO) molekülüne ait seçilmiş kesirsel koordinatlar (Å) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri (Å²)

Atom	x	y	z	U _{eş}
C1	0,8184 (3)	0,5830 (3)	0,47013 (12)	0,0427 (6)
C2	0,8579 (4)	0,5079 (4)	0,41834 (14)	0,0557 (8)
H2	0,8248	0,4109	0,4129	0,067
C3	0,9454 (4)	0,5748 (4)	0,37474 (15)	0,0653 (9)
H3	0,9697	0,5230	0,3402	0,078
C4	0,9963 (4)	0,7164 (5)	0,38219 (16)	0,0674 (10)
H4	1,0558	0,7607	0,3529	0,081
C5	0,9600 (4)	0,7936 (4)	0,43256 (18)	0,0692 (10)
H5	0,9942	0,8904	0,4375	0,083
C6	0,8719 (4)	0,7271 (3)	0,47636 (14)	0,0538 (7)
C7	0,6764 (3)	0,3931 (3)	0,51701 (12)	0,0416 (6)
H7	0,6812	0,3369	0,4820	0,050
C8	0,6023 (3)	0,3306 (3)	0,56891 (11)	0,0359 (5)
C9	0,5933 (3)	0,4104 (3)	0,62346 (12)	0,0367 (6)
C10	0,5309 (3)	0,3452 (3)	0,67498 (11)	0,0359 (5)
C11	0,4743 (3)	0,2022 (3)	0,66866 (12)	0,0394 (6)
H11	0,4300	0,1569	0,7015	0,047
C12	0,4819 (3)	0,1250 (3)	0,61470 (12)	0,0425 (6)
C13	0,5458 (3)	0,1860 (3)	0,56531 (12)	0,0435 (6)
H13	0,5519	0,1321	0,5297	0,052
C14	0,5296 (4)	0,4275 (3)	0,73587 (12)	0,0440 (6)
C15	0,4233 (5)	0,5663 (4)	0,72788 (16)	0,0694 (10)
C16	0,7056 (4)	0,4677 (4)	0,75917 (16)	0,0676 (10)
C17	0,4595 (5)	0,3325 (4)	0,78525 (14)	0,0707 (10)
Br1	0,40306 (6)	-0,07140 (4)	0,61156 (2)	0,08077 (18)
Cl1	0,82679 (16)	0,82529 (11)	0,54039 (5)	0,06930 (4)
N1	0,7351 (3)	0,5224 (2)	0,51794 (10)	0,0421 (5)
O1	0,6461 (3)	0,5498 (2)	0,62741 (10)	0,0575 (6)
H1	0,683 (5)	0,569 (4)	0,5979 (17)	0,069

Bileşiğin tautomerizasyonunu belirleyen C-N ve C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C7-N1 bağ uzunluğu 1,272 (3) Å iken C9-O1 bağ uzunluğu 1,343 (3) Å değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu bağ uzunlukları literatürle (Şahin ve ark., 2005) karşılaştırıldığında C7-N1 bağının çift bağ değerinde, C9-O1 bağının ise tek bağ karakterinde olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca C6-Cl1 bağı 1,734 (3) Å bağ uzunluğuna sahipken C12-Br1 bağ uzunluğu 1,902 (3) Å değerine sahiptir. Bileşiğe ait diğer bağ uzunluk değerleri Tablo 7.3, burulma açıları Tablo 7.4 ve bağ açıları Tablo 7.5’de verilmiştir.

Tablo 7.3 (C₁₇H₁₇BrClNO) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları	X-Işınları	YFK
C1-C2	1,390 (4)	1,404
C1-C6	1,388 (4)	1,406
C1- N1	1,410 (3)	1,402
C2- C3	1,383 (4)	1,390
C3-C4	1,363 (5)	1,393
C4-C5	1,365 (5)	1,393
C5-C6	1,387 (4)	1,390
C6-Cl1	1,734 (3)	1,754
C7-C8	1,451 (3)	1,450
C7-N1	1,272 (3)	1,288
C8-C9	1,411 (3)	1,421
C8-C13	1,397 (4)	1,407
C9-C10	1,411 (3)	1,419
C9-O1	1,343 (3)	1,341
C10-C11	1,387 (3)	1,395
C10-C14	1,538 (3)	1,543
C11-C12	1,387 (4)	1,398
C12-C13	1,361 (4)	1,375
C12-Br1	1,902 (3)	1,920
C14-C15	1,538 (4)	1,548
C14-C16	1,534 (4)	1,548
C14-C17	1,535 (4)	1,541

Tablo 7.4 (C₁₇H₁₇BrClNO) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş burulma açıları (°)

Burulma Açıları	X-Işınları	YFK
C6-C1-C2-C3	-0,6 (4)	-1,1
N1-C1-C2-C3	-177,5 (3)	-177,9
C1-C2-C3-C4	0,6 (5)	0,2
C2-C3-C4-C5	-0,5 (5)	0,4
C3-C4-C5-C6	0,4 (5)	-0,1
C4-C5-C6-C1	-0,3 (5)	-0,8
C4-C5-C6-Cl	179,8 (3)	-179,8
C2-C1-C6-C5	0,4 (4)	1,4
N1-C1-C6-C5	177,6 (3)	178,4
C2-C1-C6-Cl1	-179,7 (2)	-179,7
N1-C1-C6-Cl1	-2,5 (4)	-2,7
N1-C7-C8-C13	-177,7 (3)	-179,9
N1-C7-C8-C9	-0,7 (4)	0,3
C13-C8-C9-O1	-179,6 (3)	-179,6
C7-C8-C9-O1	3,5 (4)	0,2
C13-C8-C9-C10	1,2 (4)	0,3
C7-C8-C9-C10	-175,7 (2)	-179,9
O1-C9-C10-C11	178,6 (2)	179,7
C8-C9-C10-C11	-2,2 (4)	-0,1
O1-C9-C10-C14	-2,8 (4)	-0,3
C8-C9-C10-C14	176,4 (2)	179,9
C9-C10-C11-C12	1,5 (4)	-0,1
C14-C10-C11-C12	-177,1 (3)	179,9
C10-C11-C12-C13	0,1 (4)	0,1
C10-C11-C12-Br1	179,2 (2)	-179,9
C11-C12-C13-C8	-1,2 (4)	0,1
Br1-C12-C13-C8	179,8 (2)	-179,9
C9-C8-C13-C12	0,5 (4)	-0,3
C7-C8-C13-C12	177,5 (3)	179,9
C11-C10-C14-C16	118,2 (3)	119,4
C9-C10-C14-C16	-60,4 (3)	-60,6
C11-C10-C14-C17	-0,2 (4)	0,1
C9-C10-C14-C17	-178,7 (3)	-179,9
C9-C10-C14-C15	61,4 (3)	60,7
C8-C7-N1-C1	175,3 (2)	176,5
C6-C1-N1-C7	178,1 (3)	142,3
C2-C1-N1-C7	-4,9 (4)	-40,9

Tablo 7.5 (C₁₇H₁₇BrClNO) molekülünün hidrojen atomu dışındaki atomlarına ait seçilmiş bağ açıları (°)

Bağ Açıları	X-Işınları	YFK
C6-C1-C2	117,2 (3)	117,8
C6-C1-N1	117,6 (3)	119,7
C2-C1-N1	125,1 (3)	122,4
C3-C2-C1	121,2 (3)	121,2
C4-C3-C2	120,2 (3)	120,0
C3-C4-C5	120,2 (3)	119,9
C4-C5-C6	119,8 (3)	119,9
C5-C6-C1	121,4 (3)	121,3
C5-C6-Cl1	119,6 (3)	118,9
C1-C6-Cl1	119,0 (2)	119,8
C13-C12-C11	121,5 (2)	120,8
C13-C12-Br1	120,3 (2)	119,9
C11-C12-Br1	118,14 (19)	119,3
C12-C13-C8	119,0 (2)	119,2
C16-C14-C17	106,8 (3)	107,5
C16-C14-C10	109,9 (2)	109,9
C16-C14-C15	110,4 (3)	110,1
C10-C14-C15	110,1 (2)	109,9
N1-C7-C8	122,1 (2)	122,8
C13-C8-C9	119,7 (2)	120,1
C13-C8-C7	118,8 (2)	118,2
C9-C8-C7	121,4 (2)	121,7
O1-C9-C10	118,7 (2)	119,4
O1-C9-C8	120,4 (2)	120,0
C10-C9-C8	120,9 (2)	120,6
C11-C10-C9	117,0 (2)	117,1
C11-C10-C14	121,5 (2)	121,3
C9-C10-C14	121,6 (2)	121,6
C10-C11-C12	121,8 (2)	122,3
C7-N1-C1	123,7 (2)	121,2

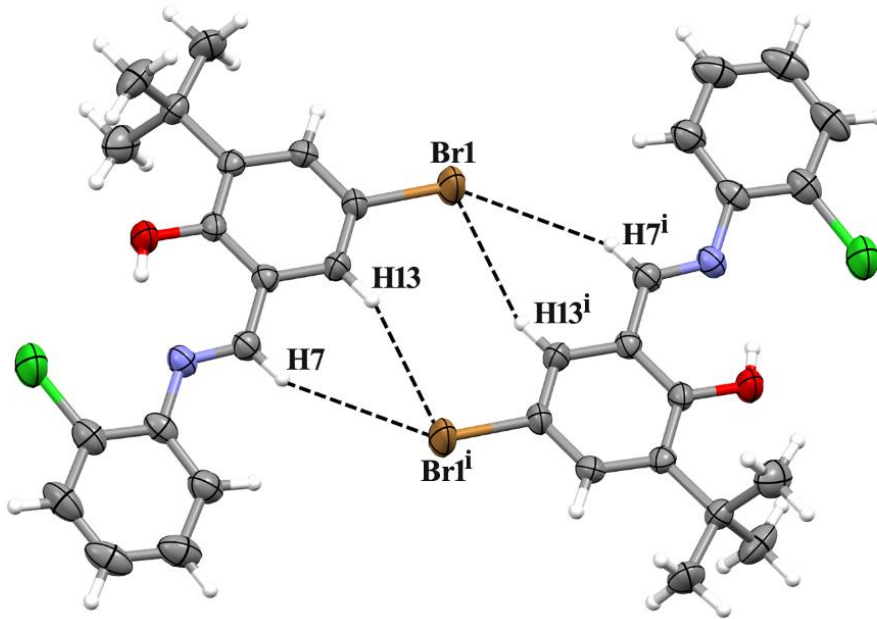
Schiff bazlı yapılar tautomerik özelliklerinin yanısıra termokromizm ve fotokromizm özelliklerine de sahiptir. Bu özellik yapının düzlemsel olup olmama durumuna göre belirlenmektedir. Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki 10,38(2)° değeri molekülün düzlemsellikten saptığını göstermektedir. Bu durumda (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenebilir. Benzen halkaları arasındaki C1-N1=C7-C8 burulma açısının değeri 175,3(2)°'dir. Benzen halkaları düzlemsel olup halka düzleminden en yüksek sapma değerine sahip atomlar 0,0025(2) Å ile C2 atomu ve 0,0115(2) Å ile C10 atomudur.

Tablo 7.6 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0,76 (4)	1,89 (4)	2,584 (3)	151
C7-H7...Br1 ⁱ	0,93	3,22 (2)	4,095 (3)	158
C13-H13...Br1 ⁱ	0,93	3,21 (3)	4,087 (2)	158
C5-H5...Cl1 ⁱⁱ	0,93	2,99 (2)	3,913 (2)	168

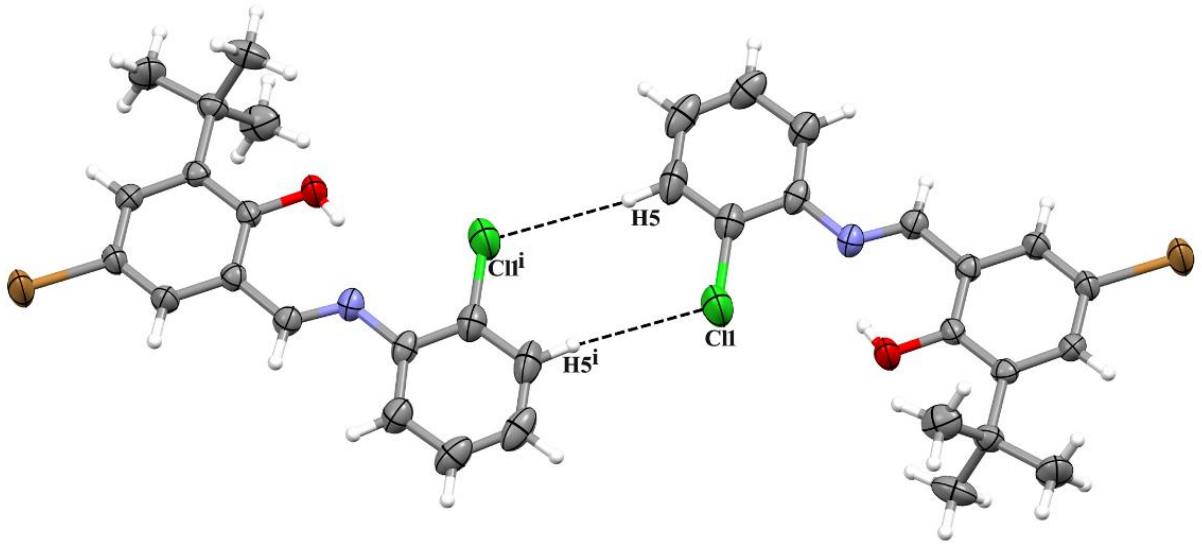
(i = 1-x, -y, 1-z; ii = 2-x, 2-y, 1-z)

Tablo 7.6’da verilen ve fenol imin tautomerik formuna sahip yapıların temel özelliklerinden birisi olan O-H...N hidrojen bağı S(6) (Bernstein ve ark., 1995) halkası oluşturur. Yapı moleküller arası zayıf C-H...Br ve C-H...Cl hidrojen bağlarına sahiptir. Şekil 7.3’de görüldüğü gibi C7 atomuna bağlı H7 atomunun Br1ⁱ atomuyla etkileşimi ile merkezi simetrik $R_2^2(12)$ halkası oluşurken C13 atomuna bağlı H13 atomunun Br1ⁱ atomuyla etkileşimi sonucunda merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkası meydana gelmektedir (i = 1-x, -y, 1-z).

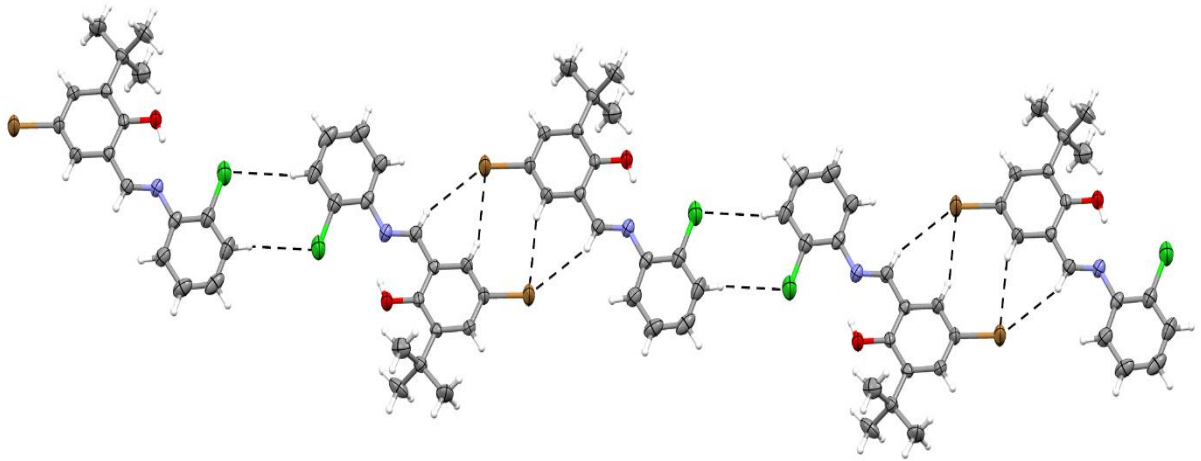


Şekil 7.3 Moleküller arası zayıf C-H...Br hidrojen bağlarının gösterimi.

Benzer şekilde Şekil 7.4’de görüldüğü gibi C5 atomuna bağlı H5 atomunun Cl1ⁱⁱ atomuyla etkileşimi sonucunda merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkası oluşmaktadır (ii = 2-x, 2-y, 1-z). C-H...Br ve C-H...Cl hidrojen bağlarının birleşimi sonucunda [110] doğrultusu boyunca kendi tekrarlayan $R_2^1(6)$, $R_2^2(8)$, $R_2^1(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkaları meydana gelmektedir (Şekil 7.5).

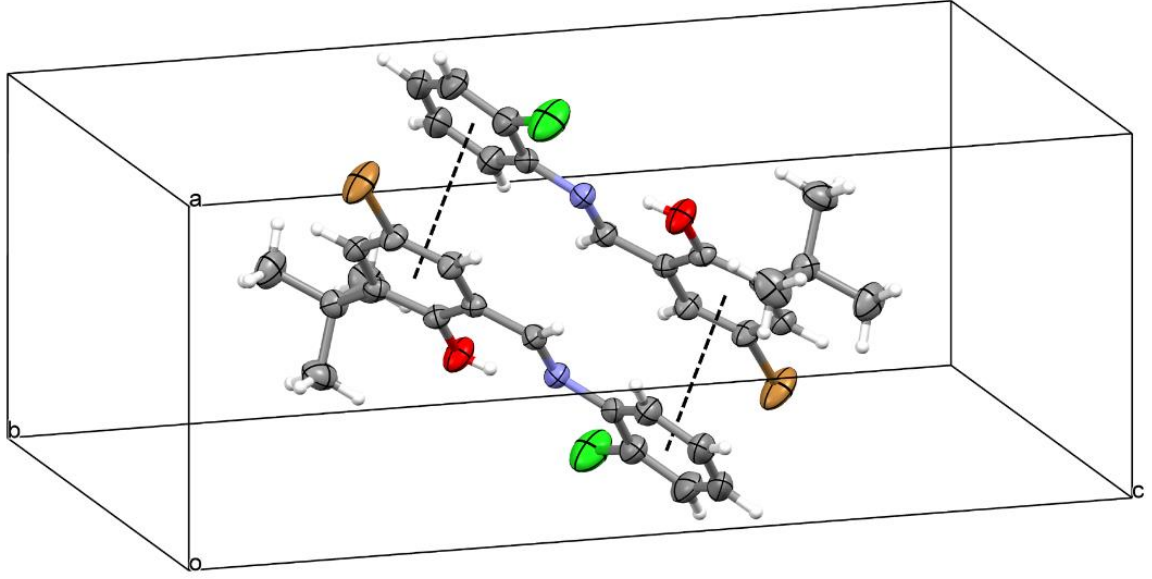


Şekil 7.4 Moleküller arası zayıf C-H...Cl hidrojen bağlarının gösterimi.



Şekil 7.5 Moleküller arası zayıf hidrojen bağlarının [110] doğrultusu boyunca oluşturduğu kendini tekrarlayan $R_2^1(6)$, $R_2^2(8)$, $R_2^1(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi.

Yapı aynı zamanda benzen halka merkezleri arasında meydana gelen bir adet moleküller arası $\pi \cdots \pi$ etkileşimine sahiptir. C1-C6 ve C8-C13 halka merkezlerinin mesafesi 3,7839(3) Å iken halka merkezlerinin dik uzaklığı 3,6396 Å'dur. Halkalar arasındaki kayma miktarı ise 1.035 Å'dur. Şekil 7.6'da görüldüğü gibi moleküller arası $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri merkezi (1/2, 1/2, 1/2) olan $R_2^2(12)$ halkası oluşturmaktadır.



Şekil 7.6 $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin oluşturduğu $R_2^2(12)$ halkasının gösterimi.

7.1.3. (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin kuramsal çalışmaları üzerine tartışma

Tez kapsamında yapılan tek kristal X-ışınları analizine ek olarak moleküle ait kuramsal hesaplamalar Gaussian 03W yazılımı bünyesindeki Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemi ile gerçekleştirildi. Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı hesaplamaları B3LYP/6-311+G(d,p) baz seti ile tamamlandı. Kuramsal hesaplamalar ile belirlenen geometrik parametreler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Kuramsal hesaplamalar gaz fazında gerçekleştirildiği için moleküller arası kuvvetleri ve etkileşimleri dikkate almamaktadır. Bu durum deneysel veriler ile kuramsal veriler arasında farklılıklar ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu doğrultuda moleküle ait deneysel ve kuramsal veriler Tablo 7.3-7.4 ve 7.5’de verilmiştir. Moleküler geometrik hesaplamalar dışında kuramsal hesaplamalar kapsamında Mulliken atomik yükleri, elektrostatik potansiyel yüzeyi ve moleküle ait dipol moment değerleri hesaplanmıştır.

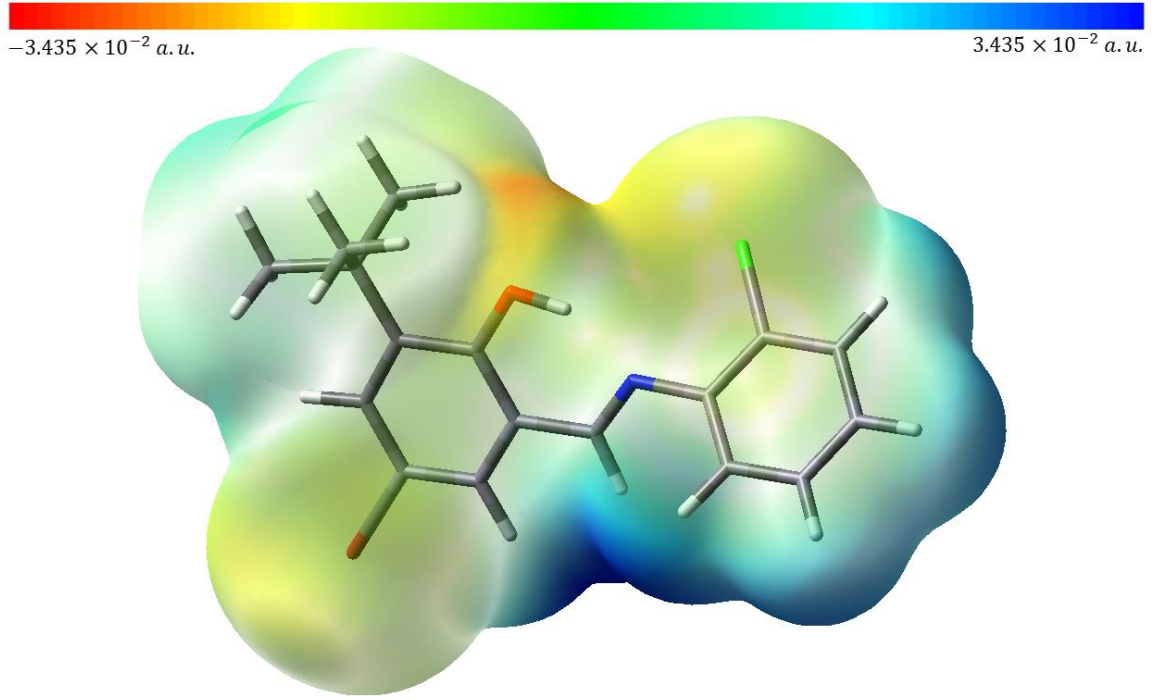
Hesaplanan Mulliken atomik yükleri Tablo 7.7’de verilmektedir. Tablo 7.7’den de görüldüğü gibi yapıda bulunan oksijen, brom ve karbon atomlarının elektronegatifliği yüksek iken klor, azot ve hidrojen atomları pozitif yüklüdür. En yüksek pozitif değere sahip atom aynı zamanda molekül içi kuvvetli hidrojen bağı oluşturan H1 atomudur.

Tablo 7.7 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait YFK yöntemiyle hesaplanan Mulliken atomik yükleri (M.A.Y.)

Atom	M.A.Y.	Atom	M.A.Y.
C1	-1,878996	H13	0,138920
C2	-0,119028	C14	0,302990
H2	0,126831	C15	-0,553443
C3	-0,343364	H15A	0,171954
H3	0,133242	H15B	0,135326
C4	-0,117137	H15C	0,137447
H4	0,134999	C16	-0,563976
C5	-0,475066	H16A	0,136095
H5	0,151139	H16B	0,135795
C6	2,160625	H16AC	0,170919
C7	0,009726	C17	-0,472311
H7	0,107982	H17A	0,141922
C8	0,919958	H17B	0,153356
C9	-0,733165	H17C	0,141733
C10	0,801936	Br1	-0,150311
C11	-0,905525	Cl1	0,266321
H11	0,152060	N1	0,156321
C12	-0,080448	O1	-0,361404
C13	-0,636277	H1	0,502855

Kuramsal hesaplamalar kapsamında elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 7.7’de verilmektedir. Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi incelenen molekül üzerindeki yük dağılımlarını görsel hale getirmek amacı ile hesaplanmaktadır. Aynı zamanda MEP molekülün yük dağılımı ile bir birim yük arasında oluşan etkileşim enerjisini ifade etmektedir. Böylece bu enerji sonucunda molekülün çevre moleküller ile ne şekilde etkileşime gireceği belirlenmektedir. Elde edilen MEP değerlerini ayırt edebilmek için enerji değerleri farklı renk kodları ile tanımlanmaktadır (Cramer, 2004). Bu renk skalasında kırmızı renk en düşük elektrostatik potansiyel enerjiyi tanımlarken mavi renk en yüksek enerjiyi tanımlamaktadır. Bu şekilde elde edilen MEP haritası molekülün farklı bölgelerinin elektriksel özelliklerini ifade etmektedir. Bu harita ile molekülün kimyasal etkileşimleri tanımlanarak molekülün reaksiyon mekanizması belirlenmektedir.

Şekil 7.7’de verilen moleküle ait MEP haritası incelendiğinde negatif bölgelerin oksijen, brom ve klor atomları etrafında olduğu görülmektedir. Ayrıca MEP haritasındaki en negatif bölgenin O1 atomu civarında olduğu görülmektedir. Ve bu değer yaklaşık olarak -0.0244 Hartree (15.31 kcal/mol) olarak belirlenmiştir. En pozitif bölgenin ise H7 atomunun alt kısımlarında toplandığı görülmektedir. Bu bölgedeki en pozitif değerin de yaklaşık olarak 0.0311 Hartree (19.52 kcal/mol) olduğu görülmüştür.



Şekil 7.7 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülünün YFK hesaplarına göre çizdirilen elektrostatik potansiyel yüzeyi.

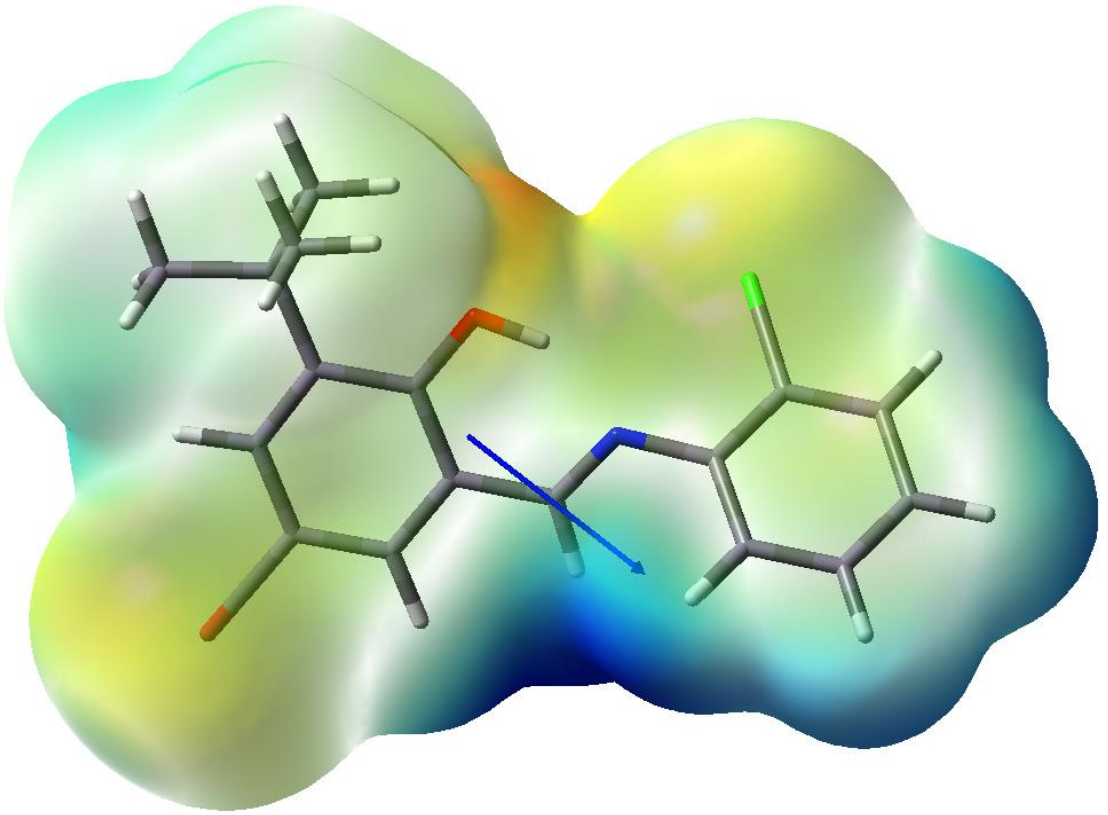
MEP haritası ile elde edilen elektronegatiflik seviyeleri atomun bağ elektronlarına sahip olma yeteneğini göstermektedir. Bir başka deyişle reaksiyon sırasında elektron kazanma eğilimi elektron kaybetme eğiliminden büyük olan atomlar daha yüksek elektronegatiflik göstermektedir. Bu şekilde yüksek elektronegatiflik gösteren bir atomun bağ elektronları diğer atomlara göre daha fazla atom etrafında bulunur. Böylece molekül yüksek elektronegatiflik gösteren atom etrafında polar bir özellik göstermektedir.

Polar özellik gösteren atomların bağ elektronlarının komşu atomlar arasında farklı dağılmasına neden olması ile dipol moment oluşur. Molekülün tamamı elektriksel olarak nötral olmasına rağmen molekülün sahip olduğu elektrik yükü dağılımı asimetriktir. Dipol moment molekülde bulunan yüklerin dağılım şeklinin bir ölçüsüdür

ve üç boyutta bir vektör ile gösterilmektedir. Tez kapsamında incelenen ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait üç boyutlu dipol moment değerleri Tablo 7.8’de verilirken Şekil 7.8’de moleküle ait dipol momentin vektörel gösterimi verilmektedir.

Tablo 7.8 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait dipol momentler.

x	y	z	Toplam moleküler dipol moment (Debye)
1.8992	-1.5894	0.8732	2.6259



Şekil 7.8 ($C_{17}H_{17}BrClNO$) molekülüne ait dipol moment gösterimi.

8. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Schiff bazı olan (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol ($C_{17}H_{17}BrClNO$) kristali incelenmiştir. Bileşiğin kristal yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle ortaya çıkarılmıştır. Yapısı aydınlatılan molekülün monoklinik $P2_1/n$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Yakın enerji seviyelerine sahip atomların yeterli uyarılma ile birbirine dönüşebildiği bileşikler tautomer bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Bileşiğin tautomerizasyonunu belirleyen C-N ve C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C7-N1 bağ uzunluğu 1,272 (3) Å iken C9-O1 bağ uzunluğu 1,343 (3) Å değerine sahip olduğu görülmüştür. Böylece molekülün fenol imin tautomerik formunda kristallendiği tespit edilmiştir. Schiff bazlı yapıların bir diğer özelliği ise molekülün düzlemsel olup olmama durumuna göre belirlenen termokromizm ve fotokromizm özellikleridir. Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki $10,38(2)^\circ$ değeri molekülün düzlemsellikten saptığını göstermektedir. Bu durumda (E)-4-brom-2-tert-bütil-6-[(2-klorofenilimino)metil]fenol bileşiğinin fotokromik özelliğe sahip olabileceği söylenebilir. Moleküller arası meydana gelen zayıf C-H...Br ve C-H...Cl hidrojen bağlarının birleşimi sonucunda [110] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan $R_2^1(6)$, $R_2^2(8)$, $R_2^1(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkaları meydana gelmektedir. Yapı aynı zamanda benzen halka merkezleri arasında meydana gelen bir adet moleküller arası $\pi \cdots \pi$ etkileşimine sahiptir.

Tek kristal X-ışınları analizine ek olarak moleküle ait kuramsal hesaplamalar Gaussian 03W yazılımı bünyesindeki Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı yöntemi ve B3LYP/6-311+G(d,p) baz seti ile tamamlandı. Kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik parametreler ile deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında çok yüksek bir uyum elde edilmiştir. Mulliken atomik yükleri hesaplamaları sonucunda en yüksek pozitif değere sahip atomun aynı zamanda molekül içi kuvvetli hidrojen bağı oluşturan H1 atomu olduğu görülmüştür.

Kuramsal hesaplamalar kapsamında elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) incelenen molekül üzerindeki yük dağılımlarını görsel hale getirmek amacı ile hesaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen MEP haritası molekülün farklı bölgelerinin elektriksel özelliklerini ifade etmektedir. Bu harita ile molekülün kimyasal etkileşimleri tanımlanarak molekülün reaksiyon mekanizması belirlenmektedir. Elde edilen MEP haritası incelendiğinde negatif bölgelerin oksijen, brom ve klor atomları etrafında olduğu görülmektedir. Ayrıca MEP haritasındaki en negatif bölgenin O1

atomu civarında olduğu gör÷lmektedir. Ve bu değer yaklaşık olarak -0.0244 Hartree (15.31 kcal/mol) olarak belirlenmiştir. En pozitif bölgenin ise H7 atomunun alt kısımlarında toplandığı gör÷lmektedir. Bu bölgedeki en pozitif değerin de yaklaşık olarak 0.0311 Hartree (19.52 kcal/mol) olduğu gör÷lmüştür.

Polar özellik gösteren atomların bağ elektronlarının komşu atomlar arasında farklı dağılmasına neden olması ile dipol moment oluşmaktadır. Molekülün tamamı elektriksel olarak nötral olmasına rağmen molekülün sahip olduğu elektrik yükü dağılımı asimetriktir. Dipol moment molekülde bulunan yüklerin dağılım şeklinin bir ölçüsüdür ve üç boyutta bir vektör ile gösterilmektedir. Tez kapsamında incelenen moleküle ait üç boyutlu dipol moment değerleri hesaplandığında toplam moleküler dipol moment değeri 2.6259 D olarak elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

APEX 3, Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin USA (2013).

Baerends, E.J. and Gritsenko, O.V. (1997). A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5383-5403.

Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L., Chang N. L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1995), 34, 1555.

Cramer, C. J., 2004. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, 2.Baskı, 596 s, London.

Erlık, C. (2013) *Karadenizde 4 İstasyondan Alınan Sediment Örneklerinin İçeriğindeki Ana Element ve Kirlilik Element Miktarlarının EDXRF Yöntemi İle Bulunması*. İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Lisans Bitirme Tezi. <https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/2013/05/06/cemerlik/> adresinden alındı

Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Lui, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. *GAUSSIAN 03*, Revision E.01, Gaussian Inc, Wallingford CT.

Glusker, J.P., Lewis, M., 1994. *Crystal Structure Analysis for Chemist and Biologist*, Wiley-VCH, 852s, Newyork.

Harker, D., Kasper, J.S., 1948. Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Cryst.*, 1(2), 70-75.

Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley Sons Ltd., 26-38.

- Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M. & Wood, P. A. (2020). J. Appl. Cryst. 53, 226-235.
- Moore, W.J., 1983. Basic Physical Chemistry. Prentice Hall Inc., 711s, London.
- SADABS, Bruker AXS Inc. Madison Wisconsin USA (2012).
- Sheldrick, G.M. Acta Cryst. 2008, A64, 112.
- Sheldrick, G. M. Acta Cryst. 2015, C71, 3.
- Stewart, J.J.P., 2008. Application of the PM6 method to modeling the solid state. Journal of Molecular Modeling, 14, 499–535.
- Stout, G. H., Jensen L. H.: X-Ray Structure Determination, A Practical Guide, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester 1989.
- Şahin, O., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Acta Cryst. (2005). E61, o1288-o1290.
- Şahin, O. (2006). *X-ışınları Kırınımı İle o-Vanilin Türevi Azo ve Azometin Bileşiklerin Yapı Analizleri*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp> (Tez No:185714) adresinden alındı
- Şahin, O. (2012). *Bazı Metoksisalisilidenanilinlerin Yapısal özelliklerinin Deneysel X-ışını Kırınımı ve Kuramsal Yöntemlerle İncelenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp> (Tez No:324539) adresinden alındı

ÖZGEÇMİŞ

öğrenimini Korgun ilçesinde, ortaöğrenimini Çankırı ilinde tamamladı. 2007 yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2007-2010 yılları arasında Çankırı ilinde Milli Eğitim Müdürlüğüne bağlı okullarda öğretmenlik yaptı. 2010 yılında Polis Akademisi Başkanlığında eğitim görerek 2011 yılından itibaren Emniyet Teşkilatında göreve başladı ve halen Sinop İl Emniyet Müdürlüğünde Başkomiser olarak görev yapmaktadır.

