



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

FİZİK ANABİLİM DALI

**4-BROM-2-[(E)-2-(FENİLHİDRAZİNİDEN)METİL]FENOL
KRİSTALİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem ÖZTÜRK

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK**

AKSARAY, 2025

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 222310709 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Özlem ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “**4-BROM-2-[(E)-2-(FENİLHİDRAZİNLİDEN) METİL]FENOL KRİSTALİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI TAYİNİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OYBİRLİĞİ ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman:Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Üye:Prof. Dr. Saime Şebnem AYDIN

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Üye:Prof. Dr. Tuncay TUNÇ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Tez Savunma Tarihi:02/06/2025

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Fazliye KARABÖRK

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden olduğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Özlem ÖZTÜRK

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında değerli hocam Prof. Dr. Nefise Özçelik'e bilgi ve yönlendirmeleriyle araştırmamın her aşamasında yol gösterdiği için teşekkür ederim. Akademik bir rehber olmanın ötesinde sabrı ve yapıcı eleştirileriyle süreci daha verimli hale getirdiği için minnettarım. İncelediğim kristali sentezleyerek yapının yorumlanması aşamasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Tuncay Tunç'a ve çalışmam boyunca her fırsatta yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hacı Özışık'a teşekkür ederim. Ailem bu süreçte en büyük desteğim oldu. Varlıklarıyla bana güç veren, her zaman yanımda olduklarını hissettiren sevgili eőime, dünyanın en güzel duygusunu tattıran kızıma ve oğluma teşekkür ederim. Bu çalışma, tek başıma çıktığım bir yolculuk gibi görünse de, arkamda olan bu değerli insanların katkılarıyla mümkün olmuştur.

Özlem ÖZTÜRK

AKSARAY, 2025

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. X-IŞINLARININ KRİSTALLERLE ETKİLEŞİMİ.....	3
2.1 X-ışınları.....	3
2.2 X-Işınlarının Elde Edilmesi.....	4
2.3 X-Işınlarının Kırınımıyla Birim Hücreden Saçılması.....	5
2.4 Yapı Faktörü.....	6
2.5 Şiddet Düzeltmeleri.....	8
2.5.1 Skala faktörü.....	8
2.5.2 Lorentz faktörü.....	9
2.5.3 Polarizasyon faktörü.....	11
2.5.4 Sıcaklık faktörü.....	13
2.5.5 Soğurma faktörü.....	16
2.5.6 Sönüm faktörü.....	18
3. KRİSTAL YAPILAR.....	19
3.1 Kristaller.....	19
3.2 Kristal Sistemleri.....	20
3.3 Kristal Düzlemler ile Miller İndisleri.....	22
3.4 Kristalin Simetrisi.....	22
3.4.1 Saf simetri elemanı.....	23
3.4.2 Karışık simetri elemanları.....	25
3.5 Uzay Grupları.....	26
4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ.....	27
4.1 Faz Problemi ve Fourier Analizi.....	27
4.2 Patterson Yöntemi.....	29
4.3 Direkt Yöntemler.....	31
5. KRİSTAL YAPI ARITIMI.....	33
5.1 Fark Fourier.....	33
5.1.1 Konumda yapılan hata.....	34
5.1.2 Eksik atom hatası.....	35
5.1.3 İzotropik sıcaklık faktörü hatası.....	35
5.1.4 Anizotropik sıcaklık faktörü etkisi hatası.....	36
5.2 En Küçük Kareler.....	37
5.3 Yapının Çözümü İçin Gerekli Kriterler.....	38
5.3.1 Rint ve Rsigma.....	38
5.3.2 Güvenilirlik faktörü.....	38
5.3.3 Yerleştirme faktörü (GooF).....	40
5.3.4 Fark fourier haritası.....	40
5.3.5 Tahmini standart sapmalar.....	40
6.SHELX PROGRAMINA GENEL BAKIŞ.....	41
6.1. SHELXS ile SHELXL Yazılımları.....	41
6.1.1 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin “tez1.INS” dosyası ve içeriği.....	41

6.1.2 SHELXL ile 4-brom-2[(<i>E</i>)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol Kristalinin Yapı Arıtımı.....	44
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
7.1 4-brom-2[(<i>E</i>)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol Kristali.....	46
7.1.1 Kristalin elde edilmesi	46
7.1.2 Kristal yapı çözümü ve atom parametrelerinin arıtımı	46
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	55
8.1 4-brom-2[(<i>E</i>)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol Kristali.....	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	58



YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-BROM-2[(E)-(2-FENİLHİDRAZİNİDEN)METİL]FENOL KRİSTALİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİ İLE YAPI TAYİNİ

Özlem ÖZTÜRK
Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

ÖZET

Bu çalışmada kimya, tıp ve teknoloji disiplinlerinde çeşitli uygulama alanlarına sahip hidrazon türevi olan yapımız başarıyla sentezlenmiştir. 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin moleküler ve kristal yapısı, X-ışını tek kristal kırınım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yapı analizine yönelik kırınım verileri, Bruker Smart Breeze model difraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen kırınım verilerine, multi-scan soğurma düzeltmesi yapılmıştır. İncelediğimiz yapımız için SHELXS-2018 programı kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözüm ve ardından SHELXL-2019 programı en küçük kareler yöntemiyle arıtım yapılmıştır. Birim hücrede moleküler yapının yerleşimi, moleküllerin birbirleriyle etkileşimleri ve molekülde oluşan hidrojen bağları PLATON programı kullanılarak analiz edilmiştir. Son olarak moleküler yapılar ve şekiller, ORTEP-III programı kullanılarak çizilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristal; Hidrazin; X-ışını

Mayıs, 2025; 70 sayfa

M.Sc. THESIS

STRUCTURE DETERMINATION OF 4-BROMO-2[(E)-(2-PHENYLHYDRAZINYLDENE)METHYL]PHENOL CRYSTAL BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

Özlem ÖZTÜRK

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

ABSTRACT

In this study, hydrazone derivative with various application areas in the fields of chemistry, medicine, and technology have been successfully synthesized. The molecular and crystal structure of 4-bromo-2[(E)-(2-phenylhydrazinylidene)methyl]phenol crystal was determined using X-ray single-crystal diffraction. Diffraction data for structure analysis were obtained using the Bruker Smart Breeze model diffractometer. Multi-scan absorption correction was applied to the obtained diffraction data. For our structure, we used the SHELXS-2018 program to solve it using direct methods and then purified it using the least squares method with the SHELXL-2019 program. The placement of the molecular structure in the unit cell, the interactions of the molecules with each other and the hydrogen bonds formed in the molecule were analyzed using the PLATON program. Finally, molecular structures and shapes were drawn using the ORTEP-III program.

Keywords: *Crystal; Hydrazine; X-ray;*

May,2025; 70 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	3
Şekil 2.2. Sıradan bir X-ışını tüpü.(Cullity, 1978).....	4
Şekil 2.3. Molibdene ait X-ışını spektrumu.....	5
Şekil 2.4. Bragg saçılması.....	6
Şekil 2.5. Lorentz düzeltmesi (Giacovazzo, 2011).....	10
Şekil 2.6. Elektrondan saçılma (Cullity, 1978).....	12
Şekil 2.7. Atomun ısısal titreşimi.....	16
Şekil 2.8. Kristalde Bragg açıları için ışınların yönleri (Giacovazzo, 2011).....	17
Şekil 2.9. Gelen ve saçılan ışınların gösterimi (Woolfson, 1987).....	18
Şekil 3.1. Örgü ve onu oluşturan birim hücre.....	19
Şekil 3.2. Kristal sistemlerinin ayrıntılı gösterimi.....	21
Şekil 3.3. Bravais örgüleri (Cullity, 1978).....	21
Şekil 3.4. Miller indisleri ile düzlemin gösterimi.....	22
Şekil 3.5. (a) simetri merkezi (b) ayna düzlemi (c) dönme simetrisi (d) kayma düzlemi (e) 2_1 vida eksenini (Woolfson, 1979).....	24
Şekil 3.6. 14 numaralı uzay grubunun gösterimi (Int. Tab. for Cryst. A).....	26
Şekil 4.1. 3 atomlu faz vektörü gösterimi.....	28
Şekil 4.2. Patterson yönteminde birim hücre gösterimi.....	31
Şekil 5.1. Konum hataları (Giacovazzo,1992).....	35
Şekil 5.2. Isısal hareketten oluşan hatalar(Giacovazzo vd., 2011).....	36
Şekil 5.3. Anizotropik sıcaklık faktörünün göz ardı edildiği durum(Woolfson,1979).....	36
Şekil 6.1. SHELX programı için seçilmiş komutlar.....	42
Şekil 6.2. SHELXS programı için, “tez1.INS” dosyasının içeriği.....	43
Şekil 6.3. SHELXL için “tez2.INS” içeriği.....	45
Şekil 7.1. 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin sentezi.....	46
Şekil 7.2. %50 olasılıkla çizilen termal elipsoitlerle oluşturmuş moleküler yapının ORTEP-III çizimi.....	49
Şekil 7.3. Molekülde bulunan hidrojen bağı ve molekülün <i>a</i> eksenini boyunca paketlenişi.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 7.1. Kristal içeriği ve deneysel veriler.....	48
Çizelge 7.2. Kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri(hidrojen atomları hariç).....	49
Çizelge 7.3. Atomların anizotropik termal parametreleri(\AA^2)	50
Çizelge 7.4. Atomlar arası bağ uzunlukları (\AA), (Hidrojen atomları hariç).....	51
Çizelge 7.5. Atomlar arası bağ açıları ($^\circ$),(Hidrojen atomları hariç).....	52
Çizelge 7.6. Atomlar arası torsiyon açıları ($^\circ$), (Hidrojen atomları hariç).....	53
Çizelge 7.7. Hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA},^\circ$).....	54



SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Soğurma faktörü
E	Normalize yapı faktörü
F_{hkl}	Yapı faktörü
Goof	Yerleştirme faktörü
h,k,l	Miller indisleri
K	Skala faktörü
L	Lorentz faktörü
P	Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
R	Güvenilirlik faktörü
T	Sıcaklık faktörü
U	Birim yapı faktörü
wR	Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
Z	Birim hücredeki molekül sayısı
ρ	Elektron yoğunluğu
μ	Çizgisel soğurma katsayısı
θ	Bragg açısı
a, b, c, γ, β, α	Birim hücre parametreleri

1. GİRİŞ

Bu çalışma için bir Schiff bazı ligandı 4-brom-2-[(E)-2-(fenilhidrazinliden)metil]fenolkristalinin yapısı X-ışını tek kristal kırınım yöntemi ile karakterize edildi.

Hidrazonlar, organik kimyada önemli bir bileşik grubudur ve genellikle bir aldehit veya keton ile hidrazin türevlerinin kondensasyonu sonucu elde edilir. Bu bileşiklerin genel formülü $-C=NNH-$ olup, bir karbon atomuna bağlı olan azot atomları içerir. Hidrazonlar, kimyasal yapıları ve biyolojik aktiviteleri ile dikkat çekerler ve çeşitli farmasötik, tarım kimyası ve biyoteknoloji uygulamalarında önemli yer tutar (Sundberg, 2015).

Kimyasal açıdan, hidrazonlar güçlü nükleofilik özelliklere sahip olup, reaksiyonları çoğunlukla nükleofilik substitüsyonlar veya kondensasyonlarla gerçekleşir. Bu bileşiklerin hidrojen bağları kurabilme yetenekleri, onları kristal yapıların stabilizasyonu ve moleküller arası etkileşimler açısından değerli kılar (Jones & Taylor, 2016).

Biyolojik açıdan ise, hidrazon türevlerinin antioksidan, antimikrobiyal ve antikanser etkileri geniş çapta araştırılmıştır. Birçok çalışmada, hidrazonların çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılabilecek potansiyel bileşikler olduğu vurgulanmıştır (Patel, 2017). Ayrıca, bu bileşikler, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır.

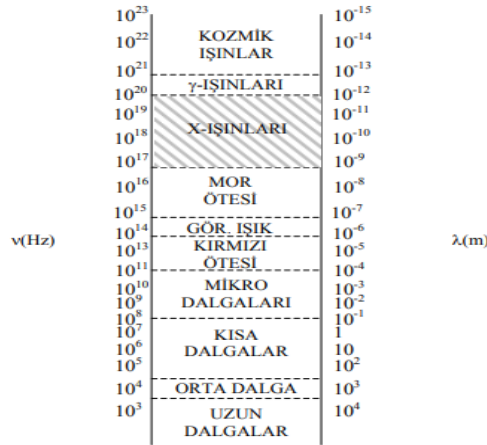
Kristal için şiddet verileri Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi X-ışınları Laboratuvarında bulunan Bruker D8-QUEST dört çember tek kristaldifraktometresinde Yüksek hassasiyete sahip PHOTON III C14 dedektör ile Molibden X-ışınımı kullanılarak toplandı. 5222 yansıma kullanılarak birim hücre parametreleri belirlendi. Bulunan parametrelere göre yapının monoklinik sistemde kristalleştiği görüldü. Toplanan verilere multi-scan soğurma düzeltmesi uygulandı. 25015 adet deneysel yansımadan 2702tane bağımsız yansıma ile WinGX programı dahilinde bulunan SHELXS-2018 programı kullanılarak direkt yöntemle kristal yapı çözüldü. Arıtım işleminde belirlenen kritere göre 1495 yansıma için 155 parametre dikkate alınarak SHELXL-2019 programı kullanılarak enküçük kareler yöntemiyle arıtım yapıldı. Parametrelerde bir değişim olmadığı gözlenene kadar arıtım işlemi sürdürüldü. Arıtım sonucu bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, atom koordinatları ve sıcaklık parametreleri elde edildi.

2. X-IŞINLARININ KRİSTALLERLE ETKİLEŞİMİ

2.1 X-ışınları

Alman fizikçi W. Conrad Röntgen, 1895'te yaptığı bir deneyde, Crookes tüpü adı verilen bir vakum tüpünü kullanarak indüksiyon bobinine elektrik akımı uyguladığında, tüpten yayılan ışımının, biraz uzakta duran ve içinde baryumlu platin siyanür bulunan bir kavanozda belirgin bir şekilde görülebildiğini fark etti. Bu ışımının niteliği ve özelliği o dönemde bilinmeyen ve daha önce tanımlanmamıştı. Bu nedenle, Röntgen bu ışımının özelliğini belirtmek için ona "X-ışınları" adını verdi (Güven,2001).

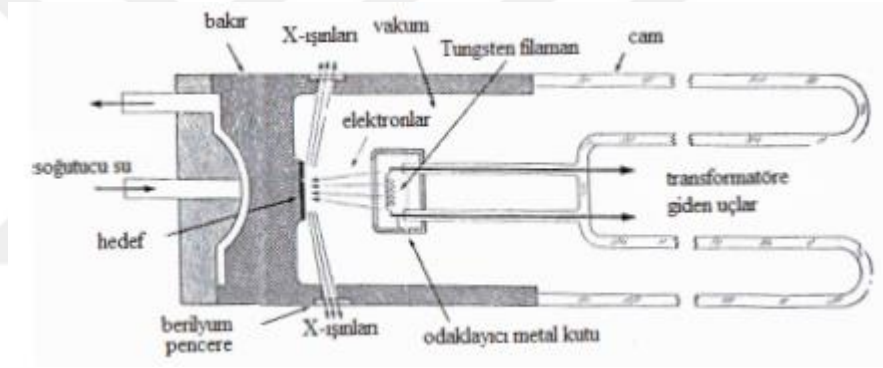
X-ışınları, elektromanyetik spektrumun ultraviyole ışınları ve gama ışınları arasındadır, dalga boyları genellikle 0.1 ve 100 angstrom arasındadır. Bu özellikleri nedeniyle X-ışınları, bir malzemenin iç yapısını incelemek için son derece uygun bir araçtır çünkü bu dalga boyları, atomlar ve moleküller arasındaki uzaklıklarla benzer ölçektir. Max von Laue, 1912'de kristal numunenin X-ışınlarını kırarak dağılacığını söylemiş ve bunu kanıtlamıştır. Daha sonra, W. L. Bragg, kırınım açısı ile kristal düzlemler arasındaki ilişkiyi açıklayan basit bir geometrik model geliştirmiştir. Bu ilerlemeler, X-ışınlarının maddelerin iç yapısını araştırmak isteyen mühendisler ile fizikçiler tarafından yaygın biçimde tercih edilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum

2.2 X-Işınlarnın Elde Edilmesi

Elektronların yüksek hızla hareket ederken ani bir şekilde yavaşlatılması veya durdurulması sonucu ortaya çıkan elektromanyetik dalgalar X-ışınları olarak adlandırılır. Bu süreçte, yeterli kinetik enerjiye sahip yüklü parçacıkların ani ivme değişimi X-ışını oluşumunu tetikler. X-ışını tüplerinde genel olarak bir elektron kaynağı ve iki metal elektrot bulunur. Elektrotlar arasında uygulanan yüksek potansiyel farkı, elektronların hızlanarak hedef anot yüzeyine yüksek enerjiyle çarpmasına neden olur. Bu çarpışma sonucunda X-ışınları üretilir. X-ışınları, elektronların hedef metale çarpması sırasında meydana gelir ve oluşan bu ışınlar, tüm yönlerde doğru yayılarak ortamda dağılır.

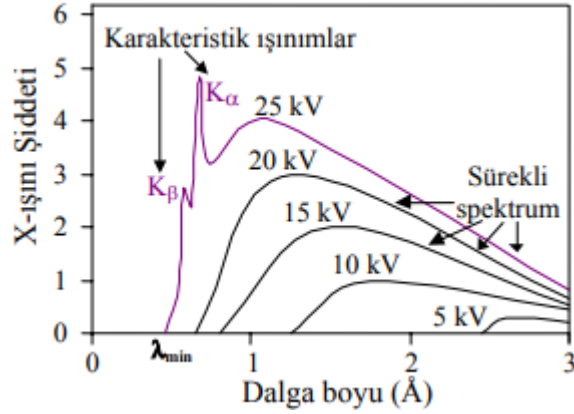


Şekil 2.2. Sıradan bir X-ışını tüpü.(Cullity, 1978).

Elektrona ait yük $e = 1,6 \times 10^{-19}$ (coulomb) , elektrotların arasında bulunan potansiyel fark V olmak üzere, elektronların hedefe ulaştıklarında sahip olabilecekleri en yüksek joule cinsinden kinetik enerji şu ifade ile hesaplanabilir.

$$K = \frac{1}{2} m v_m^2 = h v_{\max} = \frac{h c}{\lambda_{\min}} \quad (2.1)$$

denklemden (m) elektrona ait kütle ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), v_m elektronların hedef üzerine çarpmadan hemen öncesine ait hız değeridir. Olay sırasında elektrona ait kinetik enerji değerinin büyük bölümü ısıya evrilir. Elektronun kinetik enerjisinin çok az bir kısmı X-ışınına dönüşür. Şekil 2.3, tüpteki potansiyel farkı ile şiddet arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil2.3. Molibdene ait X-ışını spektrumu

Spektral dağılımı meydana getiren eğrilerin altındaki alanlar, X-ışının birim zaman içerisinde yayılan toplam enerjisiyle orantılı bir ilişki içindedir. Ortaya çıkan toplam foton enerjisi; hedef malzemenin atom numarası (Z) ile belirli bir sürede hedefe ulaşan elektronların sayısını yansıtan tüp akımına (i) bağlı olarak değişir. Toplam X-ışını şiddeti,

$$I_{\text{sürekli spektrum}} = A \cdot i \cdot Z \cdot V^m \quad (2.2)$$

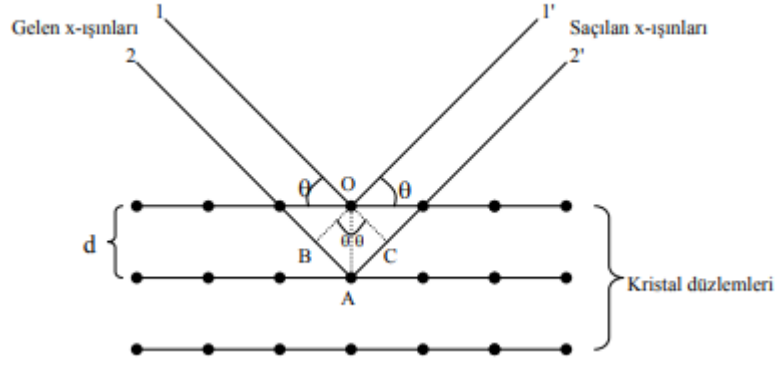
denklemlerle ifade edilmiştir. Bu ifadede m büyüklüğü iki diyebileceğimiz sabit, A ise orantı sabitidir. Anlaşıldığı üzere, hedef materyal yayılan ışınımın şiddeti üzerinde etkili olsa da, sürekli spektruma ait dalga boyuna bağlı dağılımını doğrudan değiştirmez. Sürekli spektral bileşenin şiddet değerini yükseltmek amacıyla, uygulanan gerilimin olabildiğince yüksek tutulması ve Z değeri 74 olan Tungsten gibi yüksek atom numarasına sahip elementlerin tercih edilmesi gerekmektedir.

2.3 X-Işınlarmın Kırınımın Birim Hücreden Saçılması

X-ışınları bir kristal üzerine gönderildiğinde kristalin meydana getiren bütün atomlarca dalga boyu değişmeden yani kohorent bir şekilde saçılırlar. Atomların uzayda düzenli ve periyodik bir biçimde konumlanmış olması, saçılan ışınların yalnızca belirli yönlerde yoğunlaşmasını doğal kılar. Bu nedenle, saçınım yönleri Bragg yasası temel alınarak hesaplanmaktadır. Bu yasa, saçılma olayının gerçekleştiği farklı düzlemlerden gelen X-ışınlarının yapıcı girişim oluşturabilmesi için, dalga boyu ile orantılı olacak şekilde, kat ettikleri yollar arasında tam katlara karşılık gelen bir

fark bulunması gerektiğini belirtir. (Cesur 2004, Cullity 1966). Şekil 2.4’ te, ardışık düzlemlerden Bragg Saçılması sonucu ışınlar arasında oluşan yol farkı şu şekildedir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Bragg kanunu)} \quad (2.3)$$



Şekil2.4. Bragg saçılması

2.4 Yapı Faktörü

Kristal yapıya yöneltilen X-ışınları, yapı içerisinde yer alan atomlardaki elektronlar tarafından çeşitli yönlere saçılır. Bir atomun belirli doğrultularda X-ışınlarını saçma kapasitesi, atomik saçma faktörü olarak adlandırılır ve bu büyüklük, söz konusu atomun oluşturduğu dalga genliğinin, tek bir elektronun neden olduğu genliğe oranı şeklinde tanımlanır (Yaşar, 2000).

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

Yapı faktörü, farklı bir yaklaşım benimsenerek elektron yoğunluğu üzerinden de tanımlanabilir. N atom içeren birim hücre söz konusu olduğunda, her bir atomun çevresinde yer alan elektron bulutu, ayrı ayrı saçılma merkezleri olarak değerlendirilir. Formülde $\rho(x, y, z)$ elektron yoğunluğunu tanımlar (x,y,z konumları için). Verilen bir dV hacmi için bu yoğunluk ;

$$\rho(x, y, z)dV \quad (2.5)$$

ifade edilir. Söz konusu hacim elemanından yayılan toplam dalga ise üstel gösterimle

$$\rho(x, y, z)e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (2.6)$$

şeklinde. Birim hücre hacmi içerisinde yer alan tüm dV elemanları üzerinden yapılan integrasyon sonucunda, yapı faktörü elektron yoğunluğu üzerinden şu şekilde tanımlanabilir:

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (2.7)$$

Kristal yapılar içerisindeki düzenli ve tekrarlayan dönüşümleri ifade etmek amacıyla, genellikle Fourier dönüşüm yöntemine başvurulur. Atomların ve buna bağlı olarak elektron yoğunluğunun, kristal içinde üç boyutlu periyodik bir şekilde dağıldığı dikkate alındığında, bu yoğunluğun tanımlanmasında Fourier dönüşümlerinin kullanılması gerekir (Hauptman, 1986). Elektron yoğunluğunun üç boyutlu uzaydaki dağılımı, Fourier dönüşüm temelli olarak ifade edilip denklem (2.7)'de yerine yerleştirildiğinde ve integral uygulandığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.8)$$

Elektron yoğunlukları gerçek uzayda, ters uzaydaki yapı faktörleriyle ilişkilidir. Yapı faktörü ile elektron yoğunluğu, birbirlerinin Fourier dönüşümleri olarak kabul edilir. Elektron yoğunluğunun faz bileşeni şu şekilde ifade edilebilir:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \Phi_{hkl}) \quad (2.9)$$

Bir kristal sistemde, yapı faktörleri ile faz bilgileri arasındaki bağlantı biliniyorsa, bu veriler kullanılarak elektron yoğunluğu hesaplanabilir ve atomların birim hücre içindeki konumları belirlenebilir. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için, deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddeti I_{hkl} ile ilgili yapı faktörü F_{hkl} arasındaki ilişki netleştirilmelidir (Schenk 1990, Cullity ve Stock 2001).

Kristal yapı analizinin güvenilir bir şekilde yapılabilmesi için, mümkün olan en fazla ölçüde Bragg yansıma şiddetinin ölçülmesi önem arz eder. Deneysel ölçümler sonucu elde edilen bu şiddet değerleri, çok sayıda fiziksel ve yapısal parametreyi bünyesinde barındırır. Elde edilen veriler, kristalin boyutsal özelliklerine, kimyasal yapısına ve

kullanılan yöntemlerin deneysel, geometrik ya da fiziksel koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Birim hücre içerisinde bulunan tüm atomların Bragg koşulunu sağladığı bir yönelimde, kırınımına uğramış şiddet yapı faktörünün karesiyle doğru orantılıdır (Omar 1975, James 1965).

$$I(hkl) \approx |F(hkl)|^2 \quad (2.10)$$

Verilen orantının eşitliğe dönüştürülebilmesi için, bazı düzeltme ifadelerinin hesaba katılması gerekir. Bir kristalin birim hücresinde N adet atom bulunduğu durumda, (hkl) düzlemine karşılık gelen X-ışını yansımasının şiddeti aşağıdaki biçimde gösterilir (Ladd ve Palmer, 1985). Verilen formül bir hkl düzleminden yansıma için verilmiştir.

$$I(hkl) = K. L. P. A. T. E. |F(hkl)|^2 \quad (2.11)$$

Bu kısımda E sönüm katsayısını, T sıcaklık faktörünü, K ölçek faktörü, A soğurma faktörünü, P polarizasyon (kutuplanma) faktörünü, L lorentz faktörü, F(hkl) kristal yapı faktörünü belirtir. Buradaki Lorentz (L) ile polarizasyon (P) faktörleri geometrik düzeltme faktörlerini; diğerleri ise (T(sıcaklık), E(sönüm), A(soğurma))fiziksel düzeltme faktörlerini ifade eder.

2.5 Şiddet Düzeltmeleri

Kristal yapının çözümünde gerekli olan yapı faktörünün hesaplanabilmesi için, deneysel yolla elde edilen I(hkl) kırınım şiddetleri üzerinde çeşitli düzeltmelerin uygulanması zorunludur. Bu hesaplamalarda doğrudan pik yüksekliği yerine, kırınım deseninde yer alan sinyalin alanını temsil eden integre edilmiş şiddet değerlerinden yararlanılmalıdır (McKinney, 2010).

2.5.1 Skala faktörü

Skala faktörü düzeltmesi, kristal yapılarının çözümünde elde edilen X-ışını kırınım verilerinin doğruluğunu artırmak için uygulanan önemli bir adımdır. Bu düzeltme, deneysel olarak ölçülen kırınım şiddetlerinin teorik kırınım şiddetleriyle uyumlu hale getirilmesini sağlar. Teorik şiddet yapı faktörlerinden (F) hesaplanan bir değerdir,

ancak bu teorik değer genellikle deneysel ölçümden farklıdır. Skala faktörü düzeltilmesi, deneysel verilerin bu teorik değerlere uygun hale getirilmesi için kullanılır(Wilson, 2004).Deneysel ölçümler sonucunda ulaşılan şiddet değeri I (deneysel), hesaplamalarla bulunan şiddet ise I (hesaplanan) ve K da skala faktörünü gösterirse;

$$I(\text{deneysel}) = KI(\text{hesaplanan}) \quad (2.12)$$

ya da

$$|F(\text{deneysel})|^2 = K |F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (2.13)$$

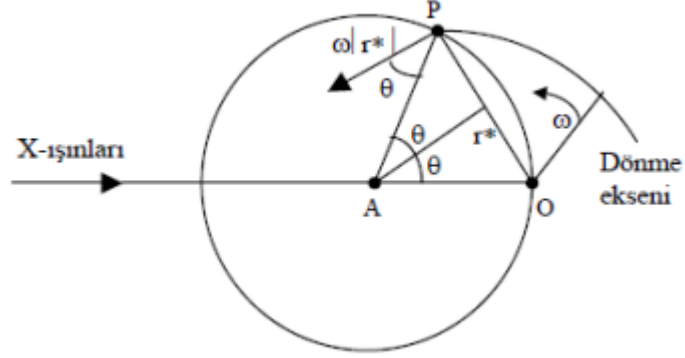
şeklindedir. F (deneysel) deneysel yapı faktörü, F(hesaplanan) ise hesaplanan yapı faktörüdür.

2.5.2 Lorentz faktörü

Lorentz düzeltme faktörü, kristaldeki çeşitli düzlemlerin yansıma pozisyonlarında geçirdikleri sürelerin eşit olmamasını dikkate alarak uygulanır. Bu fiziksel durumu kavramsal olarak açıklamak ve daha iyi görselleştirebilmek amacıyla, yansıma uzayı geometrisini temsil eden Ewald küresi kullanılmaktadır (Blake vd., 2009).Kristal yapılarda ters örgü noktalarına karşılık gelen konumlarda kırınım şiddetinde belirgin bir artış gözlemlenir. Bu noktalardan biri kırınım yönelimiyle daha uzun süre örtüştüğünde, meydana gelen yansımanın gücü de buna paralel olarak yükselir. Yansıma küresi üzerinde yer alan her bir nokta, kendine özgü bir yansıma süresine sahiptir. Oluşan yansıma şiddeti ise, ters örgü noktası bu pozisyonda ne kadar fazla zaman durursa o kadar artar. (Azaroff, 1968). Bu durumu göz önünde bulunduran düzeltme, literatürde Lorentz Faktörü olarak bilinir ve genellikle L sembolüyle gösterilir. Ters örgü noktasının yansıma konumunda kalma süresi ise temelde iki unsurdan etkilenir: söz konusu noktanın kristal içindeki konumu ve yansıma küresinin tarama hızı (Giacovazzo ve diğerleri, 2011).

Şekil 2.5'e bakıldığında, kristalin O noktasında, gösterilen düzleme dik yönlü bir dönme eksenini etrafında sabit ω açısız hızıyla döndürüldüğü görülmektedir. Aynı

şekilde kristalin ters uzayındaki örgü eşzamanlı bir hareket gerçekleştirir. P harfiyle ters örgü noktası gösterilmektedir. Yansıma küresinin yüzeyinde konumlandığında ve Bragg koşulunu sağladığında, ilgili konumda kırınım gözlemlenir.



Şekil 2.5. Lorentz düzeltmesi (Giacovazzo, 2011).

P noktasının çizgisel hızı;

$$v = |r^*| \cdot \omega = \frac{\omega}{d} \quad (2.14)$$

şeklindedir. Çizgisel hızın küreye dik bileşeni şu şekilde verilir.

$$v_n = |r^*| \cdot \omega \cdot \cos\theta = \omega \cdot \frac{\cos\theta}{d} \quad (2.15)$$

Bragg yasasından;

$$|r^*| = \frac{1}{d} = 2 \sin \frac{\theta}{\lambda} \quad (2.16)$$

Sonucuna ulaşılır. Bu sonuç denklem (2.15)' te yerine yazıldığında;

$$v_n = |r^*| \cdot \omega \cdot \cos\theta = \omega \cdot \frac{\cos\theta}{d} = \omega \left(\frac{2 \sin \theta \cos \theta}{\lambda} \right) = \omega \left(\frac{\sin 2\theta}{\lambda} \right)$$

Denklemine ulaşılır. v_n , ters örgü noktasının çizgisel hızı olarak verilir (yansımayı gösteren Ewald küresinin yarıçapı boyunca). Lorentz faktörü aşağıdaki gibi olur.

$$L = \frac{\omega}{v_n \lambda} = \frac{\omega \lambda}{\omega \lambda \sin 2\theta} = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.17)$$

Lorentz faktörüyle yapılan düzeltme, ters örgü noktalarının Ewald küresi yüzeyi boyunca geçirdiği süreler arasındaki farklılıkların, kırınım şiddeti üzerindeki etkisini ortadan kaldırmayı hedefler.

2.5.3 Polarizasyon faktörü

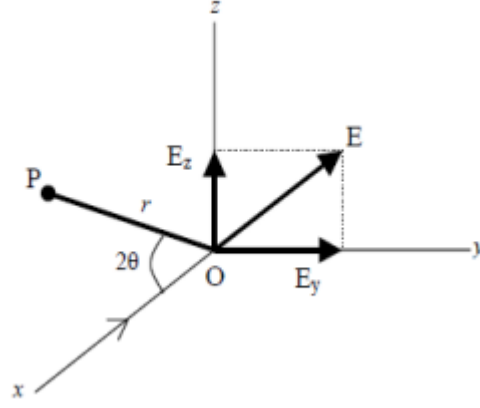
Tüpten çıkan X-ışınları kutuplanmamışlardır. Deneysel düzende bulunan monokromatörden geçtikten sonra kutuplanma özelliği kazanır. Bu süreçte kırınım ışınının saçılma açısı ile birlikte polarizasyon faktörü de değişkenlik gösterir. (Blake, 2009; Arndt ve Wonnacott, 1997). Kutuplanmamış bu ışınlar, kristale çarptığında polarizasyon kazanır. Bu durum, ışının şiddetinde azalmaya neden olur. Bu durumu düzeltmek için, şiddetlere uygulanan polarizasyon faktörü adlı düzeltme kullanılır (Cullity, 1978; Marton, 1962).

Thomson tarafından;

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^2}{r^2 m^2 c^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \left(\frac{K}{r^2} \right) \sin^2 \alpha \quad (2.18)$$

denklemini verilir (Thomson, 1933). Bu ifade de I_0 “gelen ışınların şiddeti”, $\mu = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m.kg C}^{-2}$, c “ışığın boşluktaki hızı” gösterir. α “elektronun ivmelenme yönelimi ile ışınların saçılma doğrultusu arasında oluşan açı”, K ise sabit olarak verilen bir değerdir.

Gelen ışın demetinin Ox doğrultusu üzerinde yayılır. Daha sonra O noktasında bulunan elektrona çarpar. OP doğrultusu ile gelen ışın arasında 2θ lık bir açı vardır. Işınlar, doğrultularına dik bir düzlemde, E elektrik alan vektörü doğrultusunda bir bileşen gösterir. Bu demet, elektrik alan bileşenleri E_y ile E_z olarak iki farklı düzleme ayrılabilir.



Şekil 2.6. Elektrondan saçılma (Cullity, 1978).

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \alpha \quad (2.19)$$

şeklindedir. E_y , E_z ' ye E'nin ortalama olarak bileşeni eşit olur. (E'nin doğrultusu keyfidir). Bu sebepten;

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \alpha \quad (2.20)$$

ifade edilir. Elektrik alan, dalga genliğini temsil ettiğinden, gelen ışının şiddeti bu alan vektörlerinin kareleriyle orantılıdır.

$$I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_o \quad (2.21)$$

P noktasındaki şiddeti (y bileşeni için)denklem (2.21)' da $\alpha = \frac{\pi}{2}$ alınırsa;

$$I_{Py} = I_{oy} \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) \quad (2.22)$$

yazılır. Aynı şekilde (z bileşeninin şiddeti) $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$

$$I_{Pz} = I_{oz} \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2} \right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \right) \cos^2 2\theta \quad (2.23)$$

şeklindedir. Bu noktadaki(P)şiddet toplamı iki bileşenin toplamıyla gösterilir.

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}\right) (I_{0y} + I_{0z} \cos^2 2\theta) \quad (2.24)$$

Bu ifade de $I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0$ yazarsak,

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}\right) \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta\right) \quad (2.25)$$

denkleminde ulaşırız. I_0 ortak parantezine aldıktan sonra, $K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right)$ yazarsak

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi^2}\right) \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$$

$$I_P = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right) \quad (2.26)$$

ifadesine ulaşırız. Bu ifadedeki $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$ ‘‘polarizasyon faktörü’’ dır. Yani polarizasyon faktörü dızelmesi θ açısına (yansıma açısı) bağlıdır (Makie ve Makie, 1986) ve Şiddet olme tekniğinden bağımsızdır.

2.5.4 Sıcaklık faktörü

Kristal içinde, atomların ısıl hareketleri nedeniyle önemli olde hareketler meydana gelir. Isıl titreŐimlerin etkisiyle, atomdaki her bir elektron, durgun durumda olduklarından çok fazla bir hacmi kaplar. Sıcaklık titreşimleri ile ilgili dızeltelemeleri yapmak olua zordur çünkü her atom, anizotropik bir hacim içinde titreŐir.

Bir atomun titreşim genliği; sıcaklık, atomik ktle ve komşu atomlarla olan etkileŐim kuvvetlerine bağlı olarak değişkenlik gosterir (Jeffrey, 1971). Kristal yapının içinde bulunduğu ortam sıcaklığı arttıkaa, atomların salınım genliği de buna paralel olarak yukselir. Bu termal hareketlilik, kırınım yoluyla elde edilen ışın demetinin Şiddetinde azalmaya yol açar.(Cullity, 1978).

Bu dızenleme, enerjinin minimum olacağı Şekilde gerçekleştirilir. Atomların enerjilerinde herhangi bir artış meydana geldiğinde, sistem denge durumuna, yani en

düşük enerji seviyesine dönme eğiliminde olur. Bu süreçte atomlar, sahip oldukları termal enerji doğrultusunda, denge konumları çevresinde titreşim hareketleri gerçekleştirir. Bu titreşim hareketleri, atomların her biri için hacimsel elektron yoğunluğunu etkileyerek X-ışını saçılım yeteneğinde değişikliklere yol açar. X-ışını saçılma deneylerinde kullanılan zaman aralığı, atomların termal titreşim periyotlarına kıyasla oldukça uzundur. Bu sebeple, bir atomun termal hareketini betimlemek, zaman içinde denge konumu etrafındaki ortalama konumsal dağılımın bilinmesini gerektirir (Giacovazzo vd., 2011).

Saçılma olgusunu belirleyen elektron yoğunluğu $\rho(r)$, zamana bağlı olarak ortalaması alınmış bir yoğunluk dağılımını temsil eder. Dengedeki bir atomun elektron dağılımı yine $\rho(r)$ ile tanımlanırken, hareket halindeki bir atomun elektron yoğunluğunu hesaplayabilmek için, atomun \vec{r} konumuna yer değiştirmesiyle oluşan $\rho(\vec{r} - \vec{r}')$ dağılımı ile bu noktada bulunma ihtimalini veren $\omega(\vec{r}')$ ve bu çarpım tüm uzay boyunca integre edilerek toplam yoğunluk elde edilir.

$$\rho_{AT}(r) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}') \omega \vec{r}' dV_{r'} \quad (2.27)$$

$f_1(\vec{r})$ ve $f_2(\vec{r})$ fonksiyonları ile gösterirsek;

$$\int f_1(\vec{r} - \vec{r}') dV_{r'} = f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r}) \quad (2.28)$$

şekilde olur. Bu işlemi konvülyasyon çarpımı diye adlandırırız. Fourier integrali $\mathcal{F}[\rho]$;

$$\begin{aligned} F(\vec{S}) &= \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})] dV_{r'} \\ &= \iiint_{x,y,z=-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) \exp[2\pi i(r \cdot S)] dx dy dz = \mathcal{F}[\rho] \end{aligned} \quad (2.29)$$

olur. Konvülyasyon teoremlerini kullanırsak;

$$\mathcal{F}[f_1(\vec{r})] = F_1(S), \mathcal{F}[f_2(\vec{r})] = F_2(S)$$

$$\mathcal{F}[f_1(\vec{r}) * f_2(\vec{r})] = F_1(S) \cdot F_2(S) \quad (2.30)$$

Böylece (2.27) bağıntısı

$$\rho_{AT}(r) = \rho_a(\vec{r}) * \omega(\vec{r}) \quad (2.31)$$

verilir. $\omega(\vec{r})$ ısısal hareketi gösterir. Bunun Fourier integrali

$$f_T(\vec{S}) = \int \omega(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})] dV_{r'} \quad (2.32)$$

şeklindedir. Konvülyasyon teoremi, denklem (2.30) ve (2.31)' e göre atomik sıcaklık faktörünü anlatır. Bu formüller ısısal titreşen atomdan saçılmanın fonksiyonu olarak bunu tanımlar.

$$f_{AT}(\vec{S}) = f_A(\vec{S})f_T(\vec{S}) \quad (2.33)$$

$\omega(\vec{r})$ birçok faktöre bağlıdır.

$$\omega(\vec{r}) = \omega(r) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\bar{u}^2)^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\bar{u}^2}\right) \quad (2.34)$$

Buna uygun sıcaklık faktörü,

$$f_T(S) = \exp(-2\pi^2\bar{u}^2S^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (2.35)$$

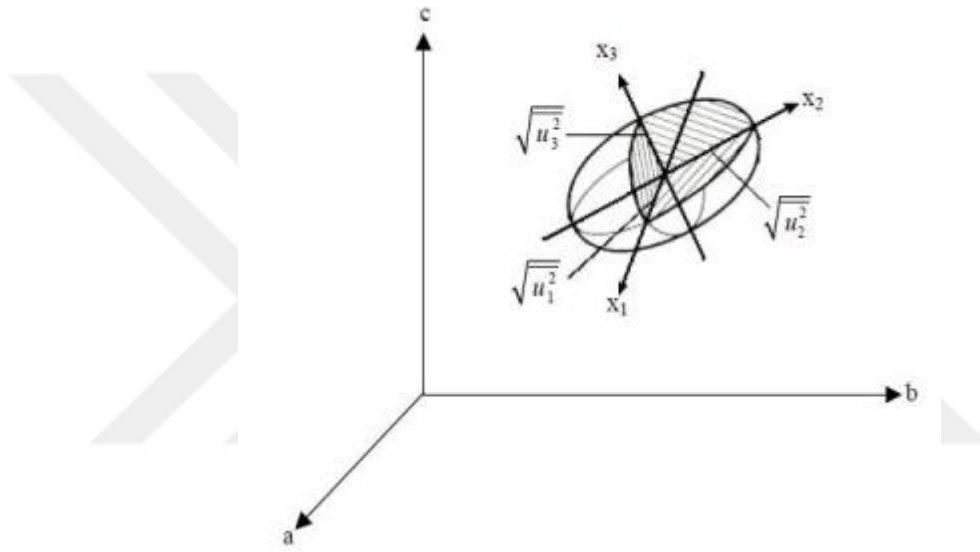
Şeklinde olur. Bu ifade de $B = 8\pi^2\bar{u}^2$ olarak belirtilmiş, atomik sıcaklık faktörü olarak isimlendirilir. Harmonik titreşimlere ait uygun fonksiyon

$$\omega(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}\sqrt{u_1^2}\sqrt{u_2^2}\sqrt{u_3^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x_1^2}{u_1^2} + \frac{x_2^2}{u_2^2} + \frac{x_3^2}{u_3^2}\right)\right] \quad (2.36)$$

Bu bağlamda x_1, x_2, x_3 termal titreşimleri tanımlayan elipsoidin eksenleri doğrultusunda yer değiştirme vektörü \vec{r} 'nin bileşenlerini temsil etmektedir. $\sqrt{u_1^2}$ ise, (r.m.s.) yer değiştirme miktarını ifade eder. Söz konusu elipsoidin eksenleri, çoğunlukla kristal yapının eksenleriyle birebir örtüşmemektedir.

$$f_T(\vec{S}) = \exp\left[2\pi^2(\bar{u}_1^2s_{x_1}^2 + \bar{u}_2^2s_{x_2}^2 + \bar{u}_3^2s_{x_3}^2)\right] \quad (2.37)$$

Bu ifade de S_{xi} ters uzayda tanımlanan \vec{S} vektörünün ilgili eksen üzerindeki izdüşümünü ifade eder ve bu eksenler, termal titreşim elipsoidinin x_i doğrultusundaki temel eksenlerine paralellik gösterir. Bu doğrultuda, kristal yapıda yer alan her bir atomun harmonik titreşim davranışı, elipsoidin üç ana eksenini boyunca tanımlanan $\sqrt{u_i^2}$ ler ve bu elipsoidin uzaydaki yönelimini belirleyen üç açının birleşimiyle, yani toplamda altı bağımsız parametre aracılığıyla tanımlanır. Düşük sıcaklıklarda ise, atomların termal titreşim genliklerinin azalması beklenen bir durumdur. (Vainstein, 1981).



Şekil 2.7. Atomun ısısal titreşimi.

2.5.5 Soğurma faktörü

X-ışınlarının kristallerde soğurulması, ışının madde ile etkileşimi sırasında önemli bir rol oynar. Kristalin atomları, gelen X-ışınlarını soğurarak ışının şiddetinin azalmasına sebep olur. Bu soğurulma, yalnızca kristalin atomik yapısına değil, aynı zamanda ışının geçtiği yolun uzunluğuna ve gelen X-ışınları ile kristalin düzlemleri arasındaki açığa da bağlıdır (Giacavazzo, 2011). Bu düzeltme A ile gösterilir.

Şekil 2.9'da gösterildiği üzere, saçılan X-ışını demetinin kristal içerisindeki farklı noktalardan geçerken izlediği yol uzunluğu, bu noktaların konumlarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Özellikle O, R ve T noktaları için bu yol farkı; saçan

noktanın konumuna ek olarak, ilgili yansımanın gelme ve saçılma açılarına bağlı olarak belirlenmektedir. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının gözlenen şiddeti ise;

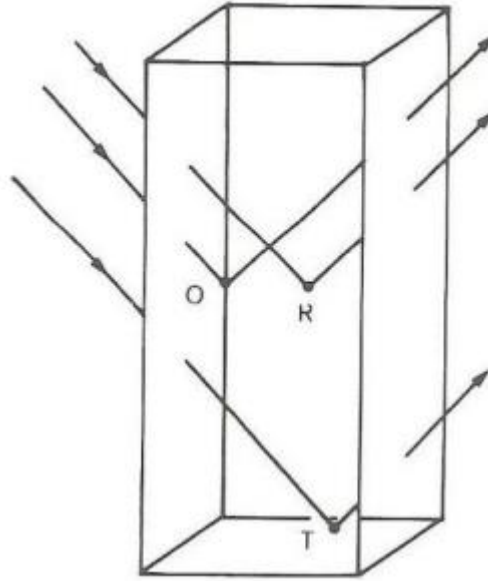
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \quad (2.38)$$

burada μ lineer soğurma katsayısını, t X-ışınlarının madde içinde aldığı yolu, I_0 gelen ışın şiddeti, I geçen ışın şiddetini ifade eder.

μ lineer soğurma katsayısı;

$$\mu = d \sum_i P_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.39)$$

Şeklinde. Denklemden atomların her biri için moleküldeki ağırlık yüzdesi P_i , d kristalin yoğunluğu d , $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ ise kristal içindeki atomların kütle soğurma katsayılarıdır.



Şekil 2.8. Kristalde Bragg açıları için ışınların yönleri (Giacovazzo, 2011).

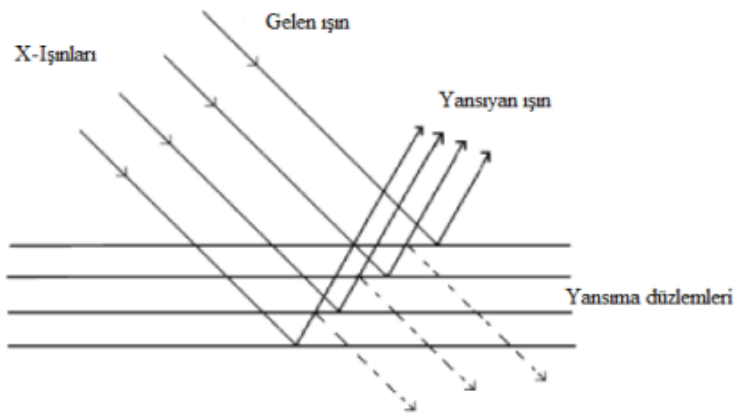
X-ışınlarının kristal içerisindeki soğurulma miktarı, doğrudan kristalin kalınlığıyla doğru orantılıdır. Bununla birlikte, kristalin kalınlığındaki artış, yansıtıcı düzlem sayısının da çoğalmasına neden olur ve bu durum, yansıyan X-ışını şiddetinde bir artışa yol açar. Kristal yapı analizlerinde ideal olan, minimum düzeyde soğurulma gerçekleşirken maksimum düzeyde yansıma şiddeti elde edilmesidir. Bu iki durum

arasında ortaya çıkan çelişkiyi gidermek ve en yüksek şiddette yansıma sağlamak adına, kristalin optimum kalınlığının belirlenmesi gerekir. Böylece, şiddet kaybını en aza indirgeyen uygun malzeme kalınlığı, aşağıda sunulan hesaplamalar doğrultusunda belirlenebilir (Kabak, 2004).

$$t_{optimum} = \frac{2}{\mu} \quad (2.40)$$

2.5.6 Sönüm faktörü

Kristal yapılar, içinde mozaik biçimli blokları barındırır. Bu bloklar genellikle birbirine paralel şekilde konumlanır. Bu yapısal düzen, gelen X-ışınlarının bir bölümünün yansımaya, kalan kısmının ise alt katmanlara ilerlemesine neden olur. Bu süreçte ışın şiddetinde bir azalma gözlemlenir. Ancak sönümleme etkisi, yalnızca çok küçük kristaller veya yüksek hassasiyet gerektiren analizler dışında genellikle göz ardı edilebilir. Gelen X-ışını demetinin bir bölümü, ikinci kez yansiyabilir ve ardından ilk yönüne yakın bir doğrultuda ilerleyebilir. Ancak bu demet, ana demete kıyasla bir miktar faz farkı taşır. Bu faz değişimi, ikincil demetin şiddetinde bir zayıflamaya yol açar ve bu etki birincil sönüm olarak adlandırılır. Öte yandan, kristal içindeki bir düzlemden yansıyan X-ışını ile bunu takip eden düzlemden yansıyan demetler genellikle aynı yönde ilerlemez. Bu farklılık nedeniyle, ikinci bloktan gelen yansımanın kırınım desenine katkısı sınırlı kalır. Bu tür etkiye ise ikincil sönüm denir. Her iki durum da, ölçülen ışın şiddetinin yanlış yorumlanmasına neden olabilir. Bu düzeltme E ile gösterilir.



Şekil 2.9. Gelen ve saçılan ışınların gösterimi (Woolfson, 1987).

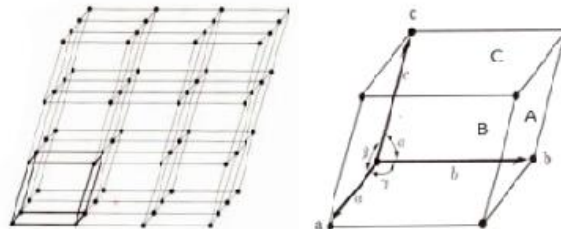
3.KRİSTAL YAPILAR

3.1 Kristaller

Kristaller, atomların üç eksenli(boyutlu) bir düzende ve belirli bir tekrar yapısıyla yerleşmesiyle oluşan katı maddelerdir. Kristalleri amorf yapılar, sıvılar, gazlar ve plazmalar gibi diğer maddelerden ayıran temel özellik, bu düzenli ve periyodik atom dizilimidir.(Cullity, 1978)

Kristallerden bahsederken genel olarak gerçek atomlar ve bunların periyodik düzeni göz ardı edilebilir. Bu bağlamda, kristal atomların konumlarını temsil eden varsayımsal noktaların oluşturduğu bir yapı olarak ele alınabilir. Bu yapıdaki her nokta, birbirine özdeş olan komşu diğer noktaların grubunu oluşturur. Bu özdeş noktaların düzenli biçimde bir araya gelmesi, bir nokta örgüsünün oluşmasına neden olur. Özdeş komşuluk, bir örgü noktasından başka bir örgü noktasına bakıldığında çevresel düzenin aynı şekilde gözlemlenmesi anlamına gelir.

Şekil (3.1)'de, Tüm hücreler birbirinin aynısı olduğundan, kristalin en küçük tekrarlayan birimi olarak herhangi biri birim hücre olarak seçilebilir. Birim hücrenin boyutu ve geometrisi, üç temel vektörle tanımlanır. Başlangıç noktası kabul edilen bir köşeden, hücrenin diğer uçlarına doğru a, b ve c olarak adlandırılan kristalografik eksenler çizeriz. Bu vektörlerin büyüklükleri (a, b, c) ile aralarında bulunan açı değerleri (α , β , γ), birim hücre parametreleri diye ifade edilir. Aynı zamanda örgü parametreleri olarak da bilinir. Her ne kadar bu vektörler (a,b,c) yalnızca birim hücreyi tanımlamak için kullanılsa da, bu vektörler yardımıyla örgüdeki tüm noktalar öteleme işlemiyle elde edilebilir (Cullity, 1978; Giacovazzo, 2011).



Şekil 3.1. Örgü ve onu oluşturan birim hücre.

3.2 Kristal Sistemleri

Kristalin üç boyutlu yapısında, r ile r' şeklindeki örgü vektörleri konumları gösterir. Burada

$$r' = r + T \quad (3.1)$$

T , kristalin öteleme vektörüdür;

$$T = ua + vb + wc \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki (u,v,w) tamsayıları, negatif veya pozitif olabilir; (a,b,c) ise kristal örgüsünü tanımlayan ilkel vektörlerdir. Eğer herhangi iki nokta, örneğin r ve r' , öyle bir tamsayı üçlüsüyle ilişkilendirilebiliyorsa ki bu ilişki atomların konum düzenini değiştirmiyorsa (u, v, w) , o hâlde a,b,c vektörleri ilkel öteleme vektörleri olarak adlandırılır.

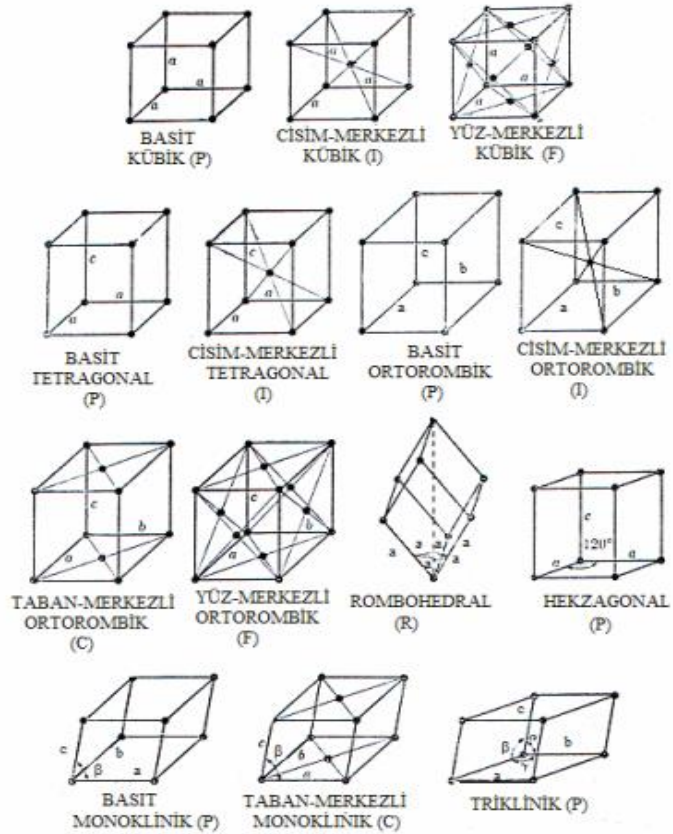
Kristal yapılar için öteleme, temel bir özelliktir; çünkü tüm öteleme işlemleri uzayda düzenli bir örgü meydana getirir ve bu örgü kristal yapısının tanımlanmasında kullanılır. Örgü noktaları arasındaki herhangi iki konum, kristale özgü öteleme vektörleri yardımıyla birbirine bağlanabilir. Bu öteleme vektörleri a,b,c eksenleriyle birlikte, ilkel hücre olarak adlandırılan prizmatik bir yapı oluşturur. Bu hücreler, ardışık öteleme işlemleriyle tekrar edilerek bütün uzayı kesintisiz biçimde kaplar (Kittel, 1996).

Birim hücrelerin şekli ve boyutu, uzunlukları ile açı değerlerinin değişimine bağlı olarak çeşitlenir. Bu farklılıklardan dolayı yalnızca yedi farklı türde birim hücre oluşabilir. Söz konusu hücreleri, kristal sistemleri olarak isimlendiririz. Örgü noktaları, birim hücrelerin köşe noktalarına yerleşebileceği gibi, bazen hacim merkezinde ya da yüzey ortalarında da bulunabilir. Yedi farklı nokta örgüsünün her biri, bu kristal sistemlerinin köşelerine nokta yerleştirilmesiyle elde edilir. Ayrıca, uzayda benzer çevresel düzene sahip farklı nokta dizileri de bulunabilir.

Bravais, 1848 yılında kristal sistemlerini inceleyerek, bu sistemler içerisinde atomların yer alabileceği tüm olası konumları değerlendirmiştir. Bu analiz sonucunda yalnızca on dört farklı nokta örgüsünün var olabileceğini ortaya koymuş ve söz konusu düzenlemeleri Bravais örgüleri olarak tanımlamıştır (Cullity, 1978). İlgili örgülerin görsel temsili Şekil (3.2)'de sunulmuştur.

Kristal sistemi	Örgü parametreleri	Bravais Örgüsü	Örgü sembolü
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit, cisim merkezli ve yüz merkezli	P, I ve F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit ve cisim merkezli	P ve I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit, cisim merkezli yüz merkezli ve taban	P, I, F, C
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	P
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit ve taban merkezli	P ve C
Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

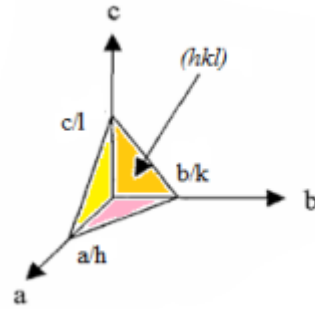
Şekil 3.2. Kristal sistemlerinin ayrıntılı gösterimi.



Şekil 3.3. Bravais örgüleri (Cullity, 1978).

3.3 Kristal Düzlemler ile Miller İndisleri

Kristal yapılarında atomlar, belirli düzlemler boyunca sıralanır ve bu dizilim, ait oldukları kristalin düzlemlerine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bir düzlem, kristalografik eksenlerle belirli açılar yapıyorsa, o düzlemin eksenleri kestiği noktalara olan kesirli uzaklıkları belirlenerek düzlemin konumu tanımlanır. Ancak düzlem eksenlerden birine paralel konumlanmışsa, bu durumda sonsuz bir mesafe söz konusu olur. Bu tür belirsizlikleri ortadan kaldırmak amacıyla, düzlemin eksenleri kestiği yerlerin orijine göre kesirli uzaklıklarının tersinin alınmasıyla tanımlanan Miller indisleri kullanılır. Bu indisler, kristal düzlemlerinin yönünü sayısal olarak ifade eder. Düzlem belirli bir eksen negatif yönde kesebilir. Bu durumda o eksene karşılık gelen indis negatif olarak yazılır ve üzerine kısa bir çizgi yerleştirilir.



Şekil 3.4. Miller indisleri ile düzlemin gösterimi.

3.4 Kristalin Simetrisi

Bravais örgüleri ve bu örgülerle oluşturulan kristaller, geometrik simetri özellikleri sergiler. Bir yapının simetrik olup olmadığı, belirli simetri işlemleri (dönme, yansıma, kayma, tersine çevirme vb.) ile yapının kendisiyle tam örtüşüp örtüşmediğine bağlıdır. Eğer bir yapı, belirli bir simetri işlemi uygulandıktan sonra kendisiyle çakışıyorsa, bu yapı simetrik olarak kabul edilir. Simetri işlemleri, yapının tekrarlayıcı özelliklerini ve kristalin düzenini belirler, bu da kristalin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde doğrudan etkiye sahip olabilir (Woolfson, 1979). Simetri işlemleri saf ve karışık simetri işlemi şeklinde ikiye ayrılır.

3.4.1 Saf simetri elemanı

Herhangi iki şeklin, belirli bir dönüşümle üst üste çakışması durumunda, bu şekiller simetrik olarak değerlendirilir. Bir cismin en az bir noktasını kendisiyle örtüştüren tüm simetri dönüşümleri "nokta grubu simetri işlemleri" başlığı altında sınıflandırılır. Nokta grubu simetrisi kapsamında dört temel işlem tanımlanır: dönme eksenini (rotasyon simetrisi), yansıma düzlemi (ayna simetrisi), dönme-yansıma birleşimi (rotorefleksiyon) ve merkezden yansıma (inversiyon). Bu işlemler, moleküllerin uzaydaki simetrik özelliklerini tanımlamakta önemli bir yer tutar ve kristalografi başta olmak üzere birçok fiziksel bilim dalında temel kavramlar arasında yer alır.

3.4.1.1 Simetri merkezi

Bir atom, herhangi bir \vec{r} konumunda bulunuyorsa ve bu atoma karşılık gelen başka bir atom aynı uzaklıkta fakat zıt yönde, yani $-\vec{r}$ konumunda yer alıyorsa, bu durum söz konusu yapının bir simetri merkezine sahip olduğunu gösterir. Şekil 3.5 (a)'da O noktası simetri merkezi olarak gösterilmiştir. Bu noktaya göre yer alan A ve A₁ konumlarındaki atomlar, O noktası etrafında simetriklerdir.

3.4.1.2 Ayna düzlemi (m)

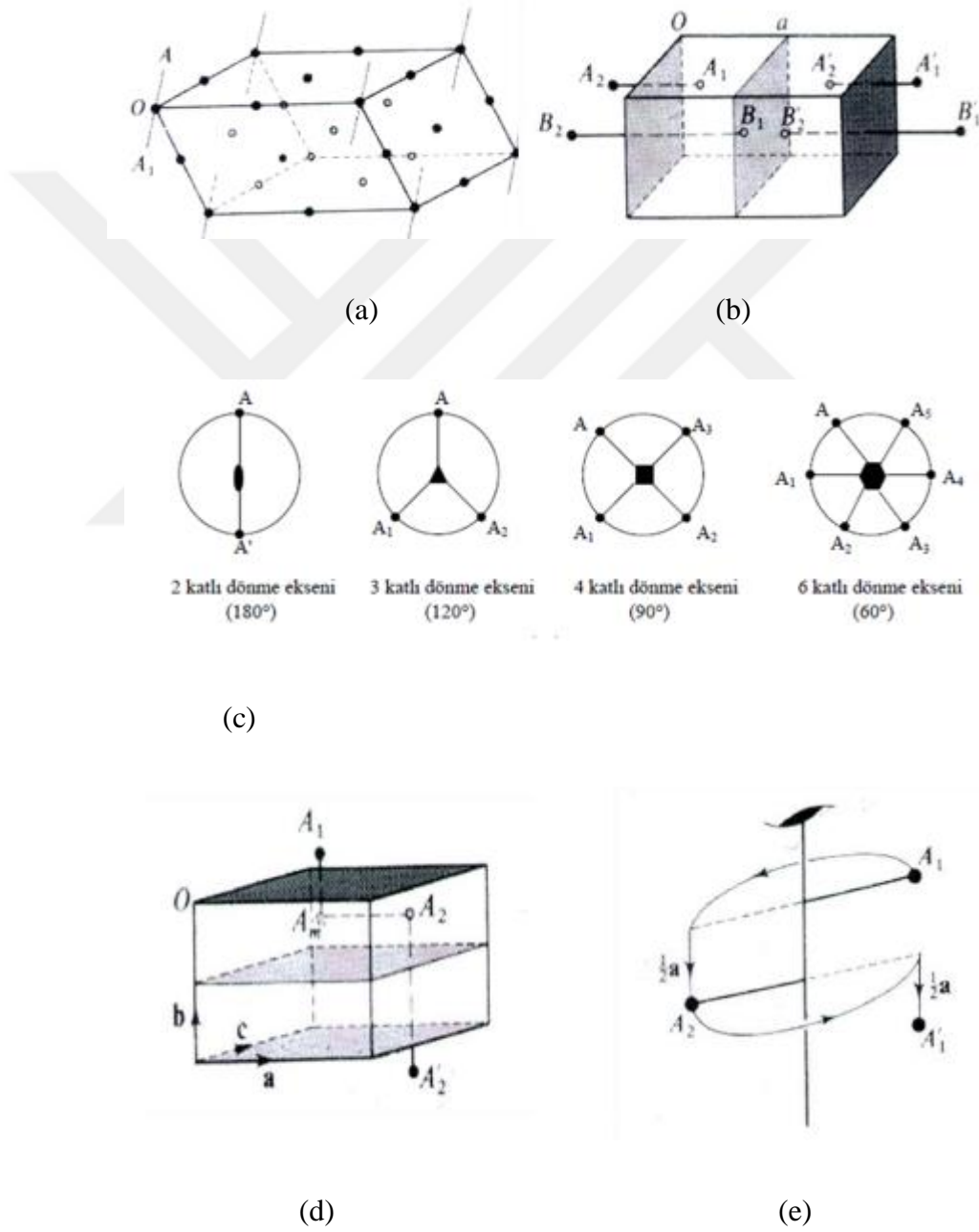
Bir cismin, orta noktasından geçen bir düzleme için simetrik olması durumunda ve bu düzlemin bir tarafındaki kısmın yansıması, diğer taraf ile tam olarak örtüşüyorsa, söz konusu cisim bir ayna düzlemi (yansıma düzlemi) barındırır. Şekil 3.5 (b)'de gösterildiği gibi, O noktasında oluşan düzleme göre (oradan geçen) bu noktalar (A₁ ve A₂ noktaları) simetrik konumdadır. A₁ noktasının bu düzlemde yansıması sonucunda A₂ noktasına ulaşılır.

3.4.1.3 Dönme eksenini

Cismin n katlı dönme simetrisi şu şekilde tanımlanır: "Cisim, belirli eksen çevresinde $360^\circ/n$ (veya $2\pi/n$) döndürüldüğünde kendi üzerine tam olarak örtüşüyorsa, cisminin n katlı dönme simetrisi vardır". Şekil 3.5 (c)'de bu durumu temsil eden bir örnek gösterilmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönme eksenleri mevcuttur.

3.4.1.4 İncersiyon ekseni

R katlı bir incersiyon ekseni, önce eksen etrafında $2\pi/R$ kadar döndürme, ardından bu eksen üzerindeki bir nokta boyunca yapı üzerinde tersleme işlemleri uygulanmasıyla tanımlanır. Ancak, $\bar{1}$ (merkezsel simetri) ve $\bar{2}$ (aynı zamanda bir ayna düzlemi ile eşdeğer) simetri elemanları doğrudan incersiyon ekseni olarak kabul edilmezler. $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$ katlı incersiyon eksenleri vardır.



Şekil 3.5. (a) simetri merkezi (b) ayna düzlemi (c) dönme simetrisi (d) kayma düzlemi (e) 2_1 vida ekseni (Woolfson, 1979).

3.4.2 Karışık simetri elemanları

Bunlar genel olarak iki ana başlık altında incelenir: kayma düzlemleri (glide planes) ve vida eksenleri (screw axes). Bu simetri elemanları, temel nokta grubu simetrilerinin bir araya gelmesiyle oluşan bileşik simetri türleridir ve özellikle uzay gruplarının tanımlanmasında önemli rol oynarlar.

3.4.2.1 Kayma düzlemi

Bir düzlem boyunca yapılan ayna yansıması ile bunu takip eden belirli bir yönde yapılan öteleme hareketinin birleşimi kayma düzlemi olarak tanımlanır. a , b , c , n , d kayma düzlemlerini gösterir. Şekil 3.5 (d)'de gösterildiği gibi, b eksenine dik yönde yer alan bir (a) kayma düzlemi üzerinden A_1 noktasının yansıtılması sonucu atom önce A_m noktasına ulaşır; ardından, $(\frac{1}{2})a$ kadar bir öteleme ile A_2 noktasına taşınır. Burada A_m yalnızca bir ara geçiş konumudur. Sonuç olarak, A_1 noktasından A_2 noktasına ulaşım sağlanmış olur.

Kayma düzlemi uygulanırken, önce seçilen düzlemde yansıma işlemi gerçekleştirilir, ardından kaymanın yapıldığı eksen için birim hücre parametresine ait değerin $1/2$ 'si kadar bir öteleme uygulanır. Bu tür birleşik simetri, özellikle kristal yapılarında sıkça gözlenen bir düzen öğesidir ve yapının uzaysal simetrisini anlamada önemli bir rol oynar.

3.4.2.2 Vida ekseni (R_D)

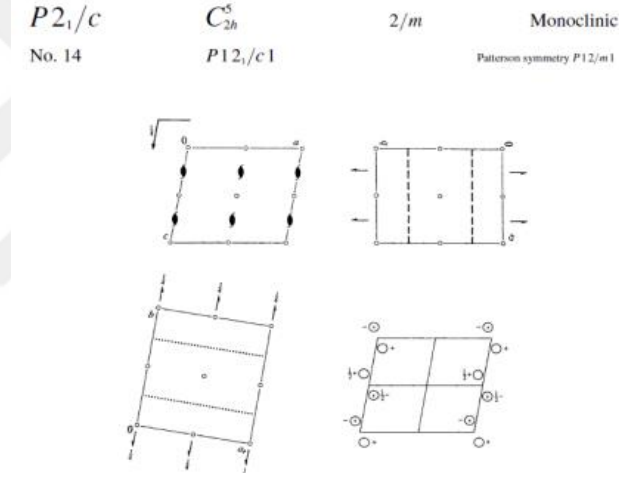
Bir vida ekseni (screw axis) boyunca yapılan simetri işlemi, ilgili eksen etrafında $2\pi/R$ kadar bir dönme ve bunu takip eden eksen yönünde D/R 'lık bir öteleme hareketinin birleşiminden oluşur. Şekil 3.5 (e)'de bu simetri türü, 2_1 vida ekseni örneği üzerinden açıklanmıştır. Bu örnekte, A_1 noktasına uygulanan simetri işlemi ile atom, eksen etrafında π (180°) döndürülüp ardından eksen doğrultusunda birim hücrenin yarısı ($\frac{1}{2}$) kadar ötelenerek A_2 noktasına ulaşır. Aynı simetri işleminin A_2 noktasına tekrar uygulanması sonucunda, bu kez A_1 konumundaki atom elde edilir.

Bu tür ardışık dönüş-öteleme kombinasyonları, vida ekseninin kristal yapıdaki düzenli tekrarını tanımlar ve özellikle helisel (sarmal) yapılar başta olmak üzere birçok kristal sisteminde görülür.

3.5 Uzay Grupları

14 Bravais örgüsü üzerine nokta grubu simetri işlemleri uygulanır. Böylece 32değişik nokta grubu oluşmuş olur. Oluşan bu nokta grubuna, ötelemeyi gösteren elemanlarının eklenmesiyle ise iki yüz otuz değişik uzay grubu ortaya çıkar. Bir uzay grubu, nokta grubu simetri elemanları ile öteleme işlemlerinin birleşiminden meydana gelir. Ancak, bazı uzay grupları, yalnızca nokta grubu ve öteleme işlemleriyle elde edilemez.

Uzay grubu gösterimi, 2 bileşenden oluşur. İlk kısım, harflerle ifade edilen Bravais örgüsünü belirtir. Sembollerle devam eden kısım yapının temel simetri elemanlarını ifade eder. Tabiatta var olan tüm kristal formda olan maddeler, bu iki yüz otuz uzay grubundan birinde kristalleşir. Çalışılan yapının $P2_1/n$ uzay grubunda kristalleştiği tespit edilmiştir. Bu uzay grubu 14 numaralı uzay grubudur.



CONTINUED

$P112_1/n$

UNIQUE AXIS c , CELL CHOICE 2

Origin at 1

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

		Coordinates				
4	c	1	(1) x, y, z	(2) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(3) x, y, z	(4) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
2	d	1	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		
2	c	1	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$		
2	b	1	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2	a	1	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		

No. 14

$P2_1/c$



Reflection conditions

General:

$h0l : h + k = 2n$

$00l : l = 2n$

$h00 : h = 2n$

$0k0 : k = 2n$

Special: as above, plus

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

Şekil 3.6. 14 numaralı uzay grubunun gösterimi(Int. Tab. for Cryst. A).

4. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

4.1 Faz Problemi ve Fourier Analizi

Kristal yapılarındaki atomlar arasındaki bağ açıları, mesafeler ve moleküler yapılar, atomların kristal içerisindeki konumlarına dayanarak hesaplanır. Yapısını bilmediğimiz bir kristalin yapısını belirlemek için ise üç aşamalı bir süreç izlenir:

- i. Birim hücre boyutları deneysel olarak belirlenir ve kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti ölçülür.
- ii. X-ışını kırınımında elde edilen şiddet değerleri, kristal içindeki atomik yapının belirlenmesinden sonra, bu yapıya bağlı teorik hesaplamalarla ortaya konur.
- iii. Deneysel verilerden elde edilen şiddet değerleri, öngörülen atomik düzenle karşılaştırılarak aralarındaki uyum analiz edilir. Kabul edilebilir hata sınırlarına ulaşılan dek bu karşılaştırma süreci sürdürülür.

Bir kristalin yapısının çözümlenebilmesi için, öncelikle birim hücredeki elektron yoğunluğunun belirlenmesi gereklidir. Elektron yoğunluğu, atomların konumları hakkında doğrudan bilgi sağlar. Kristalin üç boyutlu yapıya sahiptir. Buna dayanarak elektron yoğunluğu da ile birim hücre de üç boyutlu yapıdadır diyebiliriz. Bu nedenle ise üç boyutlu Fourier serilerini kullanabiliriz. Yapı faktörü;

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV \quad (4.1)$$

ifade edilir elektron yoğunluğu için dağılım(yukarıdaki denklemin Fourier dönüşümü) fonksiyonu

$$\rho(\vec{r}) = \int_V F(\vec{S}) \cdot \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) dV^* \quad (4.2)$$

şeklindedir, Bu ifade de \vec{S} ,

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* , \quad \vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.3)$$

Yazılırsa elektronun toplam yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4.4)$$

bulunur.

Kristal yapı faktörü, karmaşık bir nicelik olarak tanımlanır ve hem reel hem de sanal bileşenler içerir. Bu bağlamda, A ile B peş peşe olmak üzere yapının gerçek ve sanal kısımlarını temsil eder. Yapı faktörünün ise vektör gösterimi aşağıdaki gibidir;

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (4.5)$$

bu ifade de

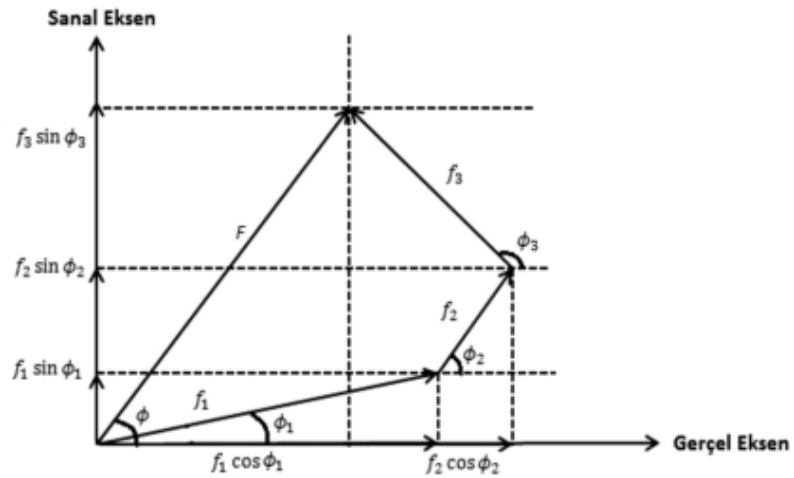
$$A_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos \Phi_i \quad (4.6)$$

$$B_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \sin \Phi_i \quad (4.7)$$

olur. Faz açısı da (kristalin yapı faktörü için karşılık gelen);

$$\Phi_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (4.8)$$

şeklindedir. Aşağıdaki şekilde faz vektörü diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.1.3 atomlu faz vektörü gösterimi

Kristal için yapı faktörünün gerçek ve sanal bileşenleri Denklem (4.5)' te ifade edilmiştir. Buradan kırınım desenleri için simetri merkezli olduğunu belirten Friedel yasası;

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (4.9)$$

$$\Phi_{hkl} = -\Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (4.10)$$

şeklinde olur.(4.6) ile (4.7)' deki A ile B' yi (4.5) ifadesinde kullanırsak;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|(\cos \Phi_{hkl} + i \sin \Phi_{hkl}) = |F_{hkl}| \exp i \Phi_{hkl} \quad (4.11)$$

denkleminde ulaşılır. Bu sonuç (4.4)' de yerine yazıldığında ise elektronun yoğunluk fonksiyonu için;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}| \cos\{2\pi (hx + ky + lz) - \Phi_{hkl}\} \quad (4.12)$$

ulaşılır,

Bir yapının elektron yoğunluğu haritalarına ulaşabilmek için, kristal yapı faktörleri ve bu faktörlere ait faz açılarına ihtiyaç duyulur. Yapı faktörlerinin genlikleri, deneysel ölçümlerle doğrudan elde edilebilirken, faz açıları doğrudan ölçülememektedir. Bu, kristalografide "faz problemi" olarak adlandırılan bir zorluktur (Giacovazzo vd., 1992). Faz açılarını belirlemek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir; bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanlar direk yöntemler ve Patterson ağır atom yöntemidir. Eğer yapı faktörleri için faz açıları bulunabilirse bu elektron yoğunluğu hesaplanabilir anlamına gelir ve artık üç boyutlu elektron yoğunluk haritaları oluşturulabilir. Kristalin atomik yapısını haritalardaki pikleri kullanarak çözümlenebiliriz (Stout-Jensen, 1989).

4.2 Patterson Yöntemi

Elektronların yoğunluk haritasının oluşturulabilmesi için kristal yapı faktörlerinin faz açıları doğrudan ölçülemez. Bu nedenle, Faz probleminin çözülmesi amacıyla Patterson, 1935'te bir teknik önermiştir (Patterson 1934, 1935a,b). Bu teknikte, kristal içindeki her atom bir saçıcı olarak kabul edilerek, ölçülen şiddetlerin Fourier dönüşümüyle Patterson haritasına ulaşılır. Atomlar arasındaki uzaklıklar doğrudan

hesaplanabildiğinden, bu teknikle atom koordinatları yalnızca dolaylı olarak bulunabilir.

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+y) dx \quad (4.13)$$

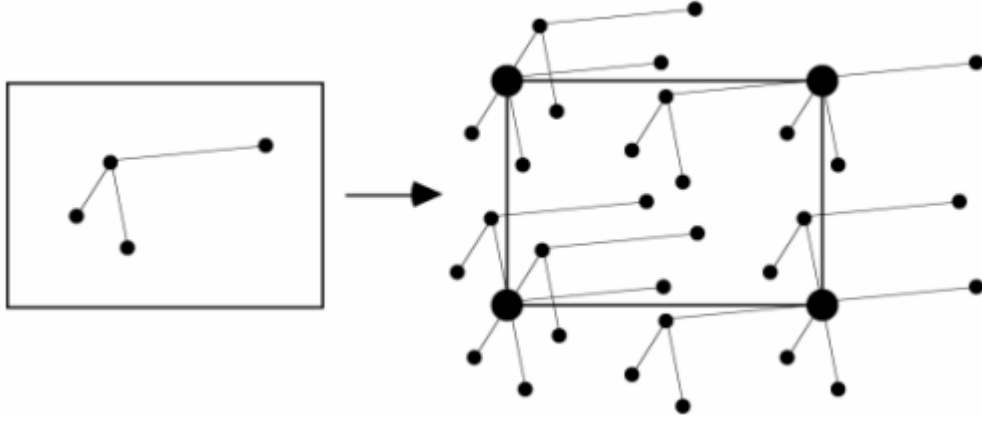
Denklem tek boyutta Patterson fonksiyonudur. “ $\rho(x)$ ”, verilen bir x konumunda bulunan elektron yoğunluk değeri, “ $\rho(x+y)$ ” (x+u) konumunda bulunan elektron yoğunluk değerini belirtir. P(u)nun alacağı değerlerse ρ 'nun alacağı değerlere bağlıdır. P(u)için maximum degerinin orijin olan başlangıç noktasından uzaklığı bu 2 atom arasındaki mesafeyi gösterir.

Fourier serisinde F_{hkl} yerine $|F_{hkl}|^2$ olarak katsayıları değiştirilebilir. Böylece Patterson fonksiyonu elde edilir. Bu fonksiyon, şiddet değerlerini içerdiğinden, hesaplamalarda faz açılara doğrudan ihtiyaç duyulmaz. Patterson yöntemi kullanılarak atom numarası büyük olan atomun koordinatları öncelikle belirlenir. Ardından Fark-Fourier hesaplamaları yapılır. Böylece diğer atomların koordinatları elde edilebilir.

$\rho(x, y, z)$ ile $\rho(x+u, y+v, z+w)$ farklı konumlar için elektron yoğunluklarını ifade eder. Tek boyutlu Patterson fonksiyonunun integralini alırsak üç boyutlu haline ulaşırız.

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (4.14)$$

$u = x_1 - x_2$, $v = y_1 - y_2$, $z = z_1 - z_2$ olarak tanımlanan (u, v, w) pik noktası ise, birim hücre içindeki (x_1, y_1, z_1) ile (x_2, y_2, z_2) noktaları üzerinde atomlar olması gerekir demektir. Birim hücre içinde N adet atom bulunan kristal N^2 adet vektör vardır. Bu uzayda, her bir atomun kendisiyle çakışan N vektörünün uzunluğu sıfırdır ve bu durum orijinde yüksek şiddetli bir pik oluşmasına neden olur. Dolayısıyla, $N^2 - N$ sayısında pik bulunur.(Stouth- Jensen, 1989). Bunlar Patterson pikleridir.



Şekil 4.2. Patterson yönteminde birim hücre gösterimi.

Molekül içerisinde yüksek atom numarasına sahip bir atom(ağır atom) yer alıyorsa, bu atomdan saçılan dalgaların fazı diğer atomlara kıyasla daha baskın hale gelir. Bu ağır atomun konumu tespit edilip faz bilgisi elde edildiğinde, bu faz tüm yapı için temsil edici kabul edilebilir. Bu yaklaşıma ağır atom yöntemi adı verilir. Patterson uzayında, ağır atomlar belirgin piklerle kendini gösterir. Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için, ağır ve hafif atomların atom numaralarının karesinin oranı yaklaşık olarak;

$$\frac{\sum Z_A^2}{\sum Z_H^2} \approx 1 \quad (4.15)$$

bulunur (Ladd ve Palmer, 1986).

4.3 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, belirli faz ilişkilerinden yararlanarak ölçülen şiddet verilerinden yapı faktörlerine ait Φ_{hkl} hkl fazlarını doğrudan belirlemeyi amaçlayan yaklaşımlardır. Bu yüzden direkt yöntemlerin esas hedefi, olabildiğince çok sayıda faz ilişkisini ortaya çıkarmaktır. Bu amaçla, ilk olarak güçlü ve zayıf yansımalar arasındaki faz bağlantıları, yapı faktörlerinden türetilen ilişkiler aracılığıyla saptanır. Daha sonra, bazı uygun yansımaların fazları sayısal yöntemlerle hesaplanır ve bu faz değerleri yapı çözümü süresince sabit kabul edilir.

Faz ilişkilerinden yararlanılarak ek faz değerleri elde edilir. İlk aşamada seçilen yansımaların sayısı arttıkça, elde edilen faz kümelerinin sayısı da önemli ölçüde çoğaltılabilir. Direkt yöntemlerin uygulanması sırasında, elektron yoğunluğu fonksiyonu için şunlara dikkat edilir.

1) Elektronun ait yoğunluk tüm noktalarda pozitif olmalıdır ($\rho \geq 0$),

2)Elektron yoğunluğu fonksiyonu, atomların bulunduğu noktalarda simetrik ve küresel pikler gösterirken, diğer bölgelerde değeri yaklaşık olarak sıfıra yakındır.(Giacovazzo,1992).

Faz ilişkileri için matematiksel formülasyonların ilki, 1948 yılında Harker ile Kasper tarafından basit eşitsizlikler verilmiştir. Bunlar simetri merkezli yapılar için verilmiştir. Bu ilişkiler sonrasında Karle ile Hauptman tarafından ileriye taşınmıştır(Woolfson, 1979). Daha sonra Karle ile Hauptman 1953 yılında, direkt yöntemler için çalışmalar yaptılar (Hauptman- Karle, 1953).

Faz problemi çözümünde yaşanan başka bir zorluk ise, birim hücrenin orijini keskin olarak ifade etmektir. Orijinin rastgele kaydırılması, yapı genliklerini etkilemez ancak faz değerlerinde değişikliklere yol açabilir. Bu yüzden, faz değerleri orijinin seçimine bağlı olarak değişir. Bazı faz kombinleri, hücre orijinlerinin rastgele belirlenmesinden etkilenmezler. Bunlar yapı değişmezleri olarak adlandırılır.(Stout-Jensen, 1989).

Yöntem, Schenk'in tanımına göre kartopu biçiminde bir gelişim gösterir. Orijini belirleyen yansımalar doğru bir şekilde seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilen yansımalar üzerinden elde edilir (Schenk, 1991).

5. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Bir kristal yapının çözülmesi, farklı yöntemlerle gerçekleştirilir. İlk olarak, kristali oluşturan atomlar için konumlarının yaklaşık olarak belirlenip moleküler yapı modeli oluşturulur. Ardından, atomların birim hücredeki en uygun yerleşimleri ve sıcaklık parametreleri belirlenir. Burada, deneysel olarak ulaşılan yapı faktörleriyle uyumlu elektron yoğunlukları, hesaplanan moleküler modelin yoğunluklarıyla karşılaştırılmalıdır. Model parametreleri, sistematik bir şekilde değiştirilerek gerçek yapıya en yakın hale getirilir ve çözümdeki hatalar minimize edilir. Bu süreç, arıtım olarak adlandırılır. Arıtım sırasında, çözüm aşamasında belirlenemeyen atomlar belirlenmeye çalışılır. Ayrıca hidrojen atomlarının da konumları saptanmaya çalışılır. Öte yandan, atomların termal titreşim genlikleri ile atomların doğrultuları da bu sırada netleştirilir. Yapı arıtımı için tercih edilen yöntemler aşağıdaki gibidir.

5.1 Fark Fourier

Çözüm sonrası elektron yoğunluğu haritaları ortaya çıkmış olur. Ortaya çıkan atomik modelde, bulunamamış olan atomların, konumlarını belirlemek gerekir. Bunun için Fark Fourier yöntemi kullanılır. X-ışını analizlerinde, hidrojenin atomik saçma faktörü, diğer elementlere göre ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle, hafif atomlar içeren organik moleküllerde bile hidrojen atomları, bazen diğer elementlerin atomları tarafından örtbas edilebilir.(Brown vd., 2004). Bu yöntemde, elektronların yoğunlukları için üç boyutlu haritalar oluşturularak, gerçek yapı ile model yapı arasındaki elektron yoğunluğuna ait haritalar arasında bulunan fark incelenmektedir.

Kristale ait hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hk + ky + lz)] \quad (5.1)$$

iken, gözlenen elektron yoğunluğu ise;

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hk + ky + lz)] \quad (5.2)$$

şeklindedir. Denklemden V birim hücre için hacim değeridir. Gözlemlenen ve hesaplanan elektron yoğunluk farkı ise;

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] \exp [-2\pi i(hk + ky + lz)] \quad (5.3)$$

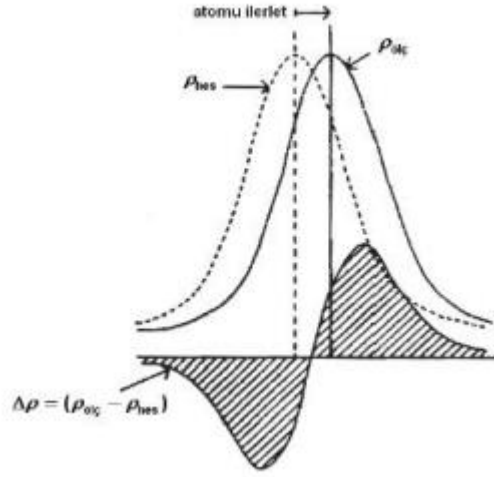
olur. Bu yapılan hesaplama fark Fourier sentezi denir. Fark Fourier sentezi hata sentezidir. Elektron yoğunluk haritası üzerinde ρ_o ile ρ_c eşit olduğu durumda $[F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] = 0$ dır ve Fark Fourier haritasında hiç pik oluşmaz. Eğer böyleyse yapılar (model yapı ve gerçek yapı) tam uyumludur deriz.

Fakat gözlemlenen atomlar için pozitif pikler ve hesaplanan atomlar için negatif pikler oluşuyorsa bu durumda atomlar doğru yerleştirilmemiş deriz. Yani oluşan yapıda bilinmeyen eksik atomlar ile H atomlarının varlığının olduğu anlaşılır(Luzzati, 1952).

Böylece, göz ardı edilen atomların konumları fark-elektron yoğunluğu haritaları incelenerek bulunabilir. Ayrıca atom yerleşimindeki ve sıcaklık parametrelerindeki hatalar da giderilmiş olur(Stout-Jensen, 1968). Oluşan yeni haritalarda pozitif ve negatif bölgeler vardır. Pozitif bölgeler, oluşturulan deneme yapıda eksik elektron yoğunluğu verildiğini anlatır. Negatif bölgeler ise fazla elektron yoğunluğu bulunduğunu anlatır. Sonuç olarak, Fark Fourier sentezi ile modeldeki hatalar net bir şekilde gösterilebilir. Gözlemlenen yapı faktörleri göz önünde bulundurularak yerleştirilen atomlarla hesaplanan ve önerilen yapı faktörleri arasındaki uyumsuzluklar, yapının çözümü esnasında bir takım yanlışlıklardan dolayı olabilir. Bu hatalar şu şekilde sıralanır.

5.1.1 Konumda yapılan hata

Atomlar, beklenen konumlarından sapsmış olabilir. O zaman ρ_o ile ρ_c 'yi uyumlu hale getirme amacıyla atomik yerleşimdeki düzeltme, (Şekil 5.1) gradyenti küçültülmeye çalışılarak yapılır(Glusker-Trueblood, 1972).



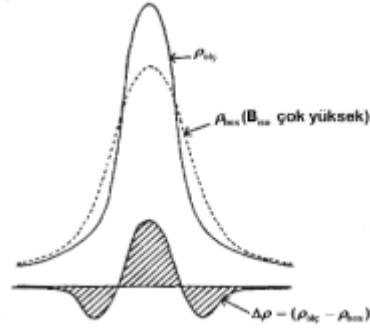
Şekil 5.1. Konum hataları (Giacovazzo,1992).

5.1.2 Eksik atom hatası

Model yapıda olması gerekirken yerleştirilmeyen atomlarla karşılaşıldığında ρ_c sıfır iken ρ_o maksimum olacaktır. Eksik atom model yapıya doğru yerleştirilirse $\rho_o \approx \rho_c$ ile $\Delta\rho = 0$ olur. Nitekim gerçek yapıda bulunan ancak model yapıda yerleştirilmeyen atomlar olabilir. Eğer böyle bir durum var ise, ilgili konumda ρ_c değeri sıfır olurken ρ_o değeri maksimuma ulaşacaktır. Eksik olan atomu oluşturulan modelde doğru yere koyduğumuzda $\rho_o \approx \rho_c$ olacağından $\Delta\rho = 0$ olur. Nitekim, Fark-Fourier haritasında o atomun bulunduğu noktada hiç pik gözlemlenmeyecek ve hata böylece giderilmiş olacaktır.

5.1.3 İzotropik sıcaklık faktörü hatası

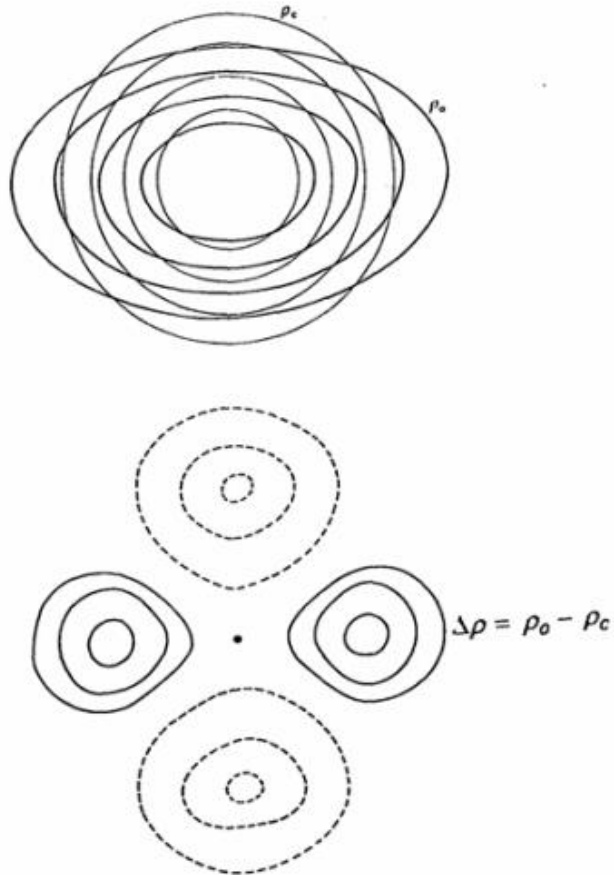
İzotropik sıcaklık faktörünün çok büyük olduğu durumlarda, F_c değerlerini hesaplamak için kullanılan ρ_c değerleri, ρ_o değerlerine kıyasla daha yaygın olacaktır.



Şekil 5.2. Isısal hareketten oluşan hatalar (Giacovazzo vd., 2011).

5.1.4 Anizotropik sıcaklık faktörü etkisi hatası

Fourier yöntemiyle arıtım işleminde; atomların tümüne “izotropik” sıcaklık faktörü uygulanmış olduğu bilinir. İzotropik sıcaklık faktörü uygulandığında ρ_o küresel anizotropik sıcaklık faktörü uygulandığında ise ρ_o 'lar elipsoit şeklinde olur. Sıcaklık faktörü düzeltmesiyle sorun düzeltilebilir.



Şekil 5.3. Anizotropik sıcaklık faktörünün göz ardı edildiği durum (Woolfson, 1979).

5.2 En Küçük Kareler

En küçük kareler yöntemi 1795'te Gauss tarafından bulunmuştur. İlk defa 1941 yılında Hughes, melamin kristalin yapı çözümünde bu yöntemi uygulamıştır (Hughes, 1941). En küçük kareler yönteminde, bir fiziksel büyüklüğün fazla sayıda ölçümü yapıldığında, sadece rastlantısal hatalar içeriyorsa, bu hataların karelerinin toplamını en küçük yapan değer, ölçülen büyüklüğün en olası değeri olarak kabul edilir. Ölçüm hatalarını minimize etmek amacıyla gerçekleştirilen işlem, "En Küçük Kareler Yöntemi" olarak tanımlanır. Yapı arıtımında atom parametreleri, sıcaklık ile ölçek faktörlerindeki ufak değişiklikler ile modelin hesaplanan yapı faktörleri ile gerçek gözlemler arasındaki fark en aza indirilmeye çalışılır (Giacovazzo vd.,2011).

Model yapının (F_{hkl}^c) hesaplanan değeri ve (F_{hkl}^o) gerçek yapının deneysel (gözlenen) değeri arasında bulunan farkın karesini ifade eden bir fonksiyon Taylor serileri yardımı ile açıklanabilir.

$$D = \sum_{hkl} [|F_{hkl}^o| - K |F_{hkl}^c|]^2 \quad (5.4)$$

Bu denklemde K ölçek faktörü olarak ifade edilir.

Arıtım sürecinde yapıların doğruluğunu değerlendirme amacıyla ağırlık katsayısı (faktörü) kullanılır. Bunun sebebi, şiddet verilerinin tümünün aynı hassasiyetle toplanamamasıdır (Lipson-Cochran, 1968). Bu sebeple, ölçülmüş olan şiddetler, ölçümün hassasiyetine göre belirli bir katsayıyla çarpılır. Buradaki çarpmaya ağırlık faktörü denir ve $w(hkl)$ ile gösterilir. Denklem (5.4)'teki toplamaya bu faktör eklenir.

$$D = \sum_{hkl} w [|F_{hkl}^o| - K |F_{hkl}^c|]^2 \quad (5.5)$$

Böylece bütün yansıma verileri üzerinden toplam alınır (Stout-Jensen, 1989). Veilen eşitlikteki ifadeyi minimize etmek için, eşitliğin değişken parametrelere göre türevleri alınarak sıfıra eşitlenir (Cruickshank, 1956). İncelenen kristalimizde N tane atom olduğunu düşünelim. Bu atomlar konumları için parametreler (x_j, y_j, z_j) olsun. Anizotropik arıtım için kullanılan termal titreşim parametreleri ve K skala faktörü de hesaba katılır. Sonuçta $9N+1$ adet parametrenin arıtılması gerekmektedir. Termal titreşim parametreleri, anizotropik arıtımda elipsoidler biçimindedir. Bu elipsoidler altı

tane bağımsız parametre ile ifade edilir. İlk üçü, elipsoit eksenleri doğrultusundaki titreşim oranını gösterirken, son üçü ise eksenlerin kristal eksenine göre sapmalarını ifade eder. İzotropik arıtım sırasında her atom için tek bir sıcaklık parametresi kullanılır ayrıca her atom için sadece bir katkı yapılır. Bunun için $4N+1$ parametre arıtılır (Buerger, 1980). Moleküldeki düzensizlik (disorder) durumunda, bu atomların yerleşim faktörleri için de arıtım işlemi yapılacağından parametre sayısında artış olacaktır.

5.3 Yapının Çözümü İçin Gerekli Kriterler

5.3.1 R_{int} ve R_{sigma}

Ölçülen şiddet verilerinin kalitesini değerlendirmek için R_{int} ile R_{sigma} katsayıları kullanılır.

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_c^2(hkl) - F_c^2(ortalama)(hkl)|}{\sum_{hkl} F_c^2(hkl)} \quad (5.6)$$

ve

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} \sigma F_c^2(hkl)}{\sum_{hkl} F_c^2(hkl)} \quad (5.7)$$

denklemleriyle hesaplanır. Buradaki $\sigma F_c^2(hkl)$ değeri, F_c^2 değerindeki sapmayı temsil eder. Bu değer in sıfıra yakın olması gerekir (Sheldrick, 1997). Böylece hkl ile ifade edilen düzlemlerden elde edilen yansıma şiddetlerinin kalitesinin yüksek olduğunu gösterir

5.3.2 Güvenilirlik faktörü

Arıtım aşamasına geçilmeden önce, kristalde yer alan atomların konumlarının doğruluğu çeşitli değerlendirme ölçütleriyle sorgulanmalıdır. Bu değerlendirme kapsamında, teorik olarak hesaplanan yapı faktörleri ile deneylerden elde edilen gözlemsel değerler arasındaki uyum dikkate alınır. İki veri seti arasındaki bu ilişkiyi tanımlayan oran, literatürde uygunluk indisi ya da güvenilirlik katsayısı olarak bilinmektedir. Güvenilirlik faktörü;

$$R = \frac{\sum_h |F_h^c| - K |F_h^o|}{\sum_h |F_h^o|} = \frac{\sum_h \Delta F_h}{\sum_h |F_h^o|} \quad (5.8)$$

denklemlerle verilir. Bu bağlamda K , F_h^c 'yi F_h^o karşılaştırılabilir hale getirmek için kullanılan ölçekleme katsayısıdır (skala faktörü).

$$K = \sum_h |F_h^o| / \sum_h |F_h^c| \quad (5.9)$$

ifade edilir. Kristal yapının doğruluğu, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın ne kadar küçük olduğuna bağlıdır. Atomların özdeş olduğu durumlarda, rastgele atom yerleşimleri için bu fark, simetrik yapılarda $R \leq 0,83$, simetrik olmayan yapılarda ise $R \leq 0,59$ olarak tarafından ifade edilmiştir (Wilson, 1950). Genel olarak, yapı simetrikse, iyi bir model için $R \leq 0,5$ beklenir; simetrik olmayan yapılar için ise bu değer $R \leq 0,4$ olmalıdır. Arıtım sürecinin ardından ise $R \leq 0,07$ değerine düşmesini bekleriz. Arıtıma başladıktan sonra, modelin doğruluğunu değerlendirmeye yönelik bir diğer ölçüt, gözlemsel ve kuramsal yapı faktörlerinin genlik kareleri arasındaki farkı esas alan ağırlıklı güvenilirlik katsayısıdır (Sheldrick, 1997). Bu değer, hatalı yansıma verilerinin etkisini azaltarak, yapının gerçek geometrisine daha hızlı ulaşılmasına katkı sağlar. Bunu;

$$(wR)^2 = \frac{\sum_h [w(|F_h^o|^2 - |F_h^c|^2)^2]}{\sum_h [w(|F_h^o|^2)^2]} \quad (5.10)$$

şekilde ifade ederiz. Bu bağlamda w , her bir yansımanın katkısını belirleyen ağırlık faktörünü ifade eder ve değeri, yürütülen yapı çözümünün özelliklerine göre farklılık gösterebilir. Yapı çözümünün doğru şekilde gerçekleştirilip arıtıldığı durumlarda, bu katsayının $wR < 0,15$ sınırında kalması beklenir. SHELXL-2019/2 programında bu ölçüt, modelin güvenilirliğini değerlendirmede temel parametrelerden biridir. Bu anlatımın SHELXL-2019/2 programındaki karşılığı,

$$w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0888P)^2 \quad (5.11)$$

dır. Bu denklemde,

$$P = \frac{[2F_c^2 + F_o^2]}{3} \quad (5.12)$$

şeklinde sabittir. Gözlenen yapı faktörü ile hesaplanan arasında olan standart sapma σ ile gösterilir (Buerger, 1960).

$$\sigma F_{hkl} = \sigma \Delta F_{hkl} = F_o - F_c \quad (5.13)$$

5.3.3 Yerleştirme faktörü (GooF)

Arıtım sürecinde yapının doğruluğunu değerlendirmek için kullanılan ölçütlerden biri de yerleştirme faktörü (Goodness of Fit – GooF) değeridir. Yerleştirme faktörü,

$$GooF = S = \sqrt{\sum_h w(|F_h^o|^2 - |F_h^c|^2)/n - p} \quad (5.14)$$

şeklinde verilir. Bu katsayı, kullanılan yansıma sayısı (n) ile arıtılan parametre sayısı (p) dikkate alınarak hesaplanır. Eğer modelde yer alan atom türleri doğru belirlenmiş ve konumlandırmaları doğru şekilde yapılmışsa, GooF değeri 1'e yakın olur. Bu değerden sapmalar ise model ile deneysel veriler arasındaki uyumsuzluğa işaret eder.

5.3.4 Fark fourier haritası

Bu haritada gözlenen artık elektron yoğunluklarının düşük seviyelerde olması ($\Delta\sigma_{\max} < 1e\text{\AA}^3, \Delta\sigma_{\min} < -1e\text{\AA}^{-3}$), yapının arıtımının başarıyla tamamlandığını gösteren önemli göstergelerden biridir (Fair, 1990).

5.3.5 Tahmini standart sapmalar

Bir yapıyı çözerken, atomik parametrelerin doğruluğunu değerlendirmek gereklidir. Bunun için, yapının atomik koordinatlarında, bağ uzunluklarında ve bağ açılarında sırasıyla 0.001 Å, 0.01 Å ve 1°'den küçük standart sapmalar gözlenmelidir. Bu işlem, yapılan çözümün hassasiyetini ve duyarlılığını göstermektedir.(Fair, 1990).

6. SHELX PROGRAMINA GENEL BAKIŞ

6.1 SHELXS ile SHELXL Yazılımları

SHELXS yazılımı, kırınım şiddetine ilişkin deneysel verileri kullanarak kristal yapının çözümünü çeşitli yöntemler aracılığıyla gerçekleştirir. Bu yazılım, hidrojen dışındaki atomlar hariç tutulduğunda, birim hücre başına yaklaşık 100 civarında atom barındıran kristal yapıların çözümünde etkin biçimde kullanılmaktadır. SHELXL yazılımı, daha önce belirlenmiş atom konumlarını esas alarak kristal yapı üzerinde en küçük kareler yöntemi ya da benzer yaklaşımlar aracılığıyla yapısal iyileştirme işlemini gerçekleştirir.

Yapının çözüm ve arıtım işlemleri aşağıda açıklandığı gibidir. Bu tür yazılımların çalıştırılabilmesi için, kırınım verilerini içeren bir hkl dosyasının hazırlanması gerekir; bu dosyada Miller indisleri, şiddet değerleri (veya kareleri) ile bunlara ait hata payları yer alır. Ayrıca yapı arıtım işlemlerinde gerekli komutların bulunduğu .ins uzantılı dosyanın da düzenlenmiş olması zorunludur.

SHELXS yazılımının başlatılabilmesi için komut satırına 'SHELXS dosyaadı' ifadesi girildikten sonra, klavyeden ENTER ya da RETURN tuşuna basılması yeterlidir. Girilen komut, ilgili .HKL dosyasında(dosyaadı.HKL) yer alan kırınım şiddeti verilerini esas alarak, .INS uzantılı dosyada(dosyaadı.INS) tanımlanmış kristal parametreleri ve kontrol komutları doğrultusunda yapı çözümünü gerçekleştirir. Aynı işlemler komut satırı kullanmadan içerisinde çözüm, arıtım ve çizim için bir çok programı barındıran WINGX programı üzerinden de yapılabilir. Bu programda SHELXS in karşılığı SHELXL olarak belirtilmiştir.

6.1.1 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin "tez1.INS" dosyası ve içeriği

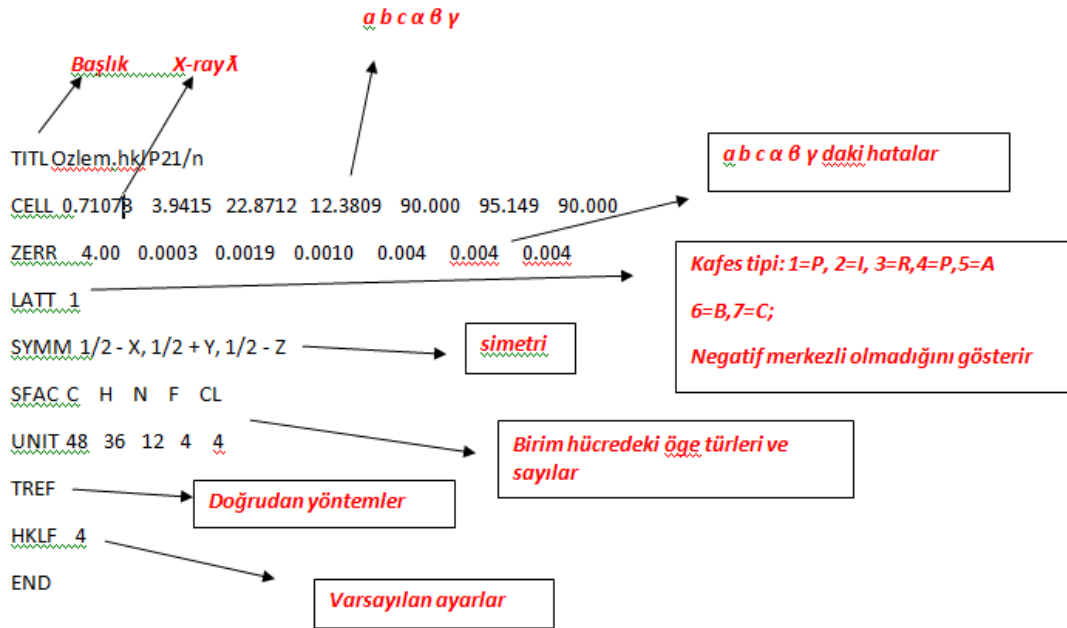
SHELXL-2018 sürümüyle yapı çözüm sürecinde kullanılan tez1.ins dosyasında çeşitli kontrol komutları yer almaktadır. Kristal yapı arıtımına yönelik olarak kullanılan SHELXL-2019/2 versiyonu ile SHELXL-2018'de geçen bazı temel komutlar, aşağıdaki tabloda (Şekil 6.1) karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur. Bu komutların büyük çoğunluğu, İngilizce terimlerin ilk dört harfinin kısaltılması yoluyla yapılmıştır.

Komut	Türkçe Anlamı	İçerik	Açıklama
TITL	Başlık	Başlık	Dosyanın veya çalışmanın adı verilir.
CELL	Hücre (birim)	λ a b c α β γ	Tek kristal difraktometresinde, veri toplanmasında kullanılan X-Işını dalga boyu (λ), tek kristalin birim hücre parametreleri (a, b, c, α , β ve γ) bilgileri bulunur.
ZERR		$z\alpha\sigma b\sigma c$ $\sigma\alpha$ $\sigma\beta$ $\sigma\gamma$	Sırasıyla, birim hücre içerisindeki molekül sayısı ve birim hücre parametrelerinin standart sapmaları bulunur.
LATT [N]			Belirtilen bir N sabiti ile örgü tipini ve yapının merkezi simetrik olup olmadığını belirtmek için kullanılır.
SYMM	Simetri	Simetri Operatörleri	Kristal yapının sahip olduğu uzay grubuna göre genel koordinatları vermek için kullanılır.
SFAC	Yapı Faktörü	Elementler	Kristal yapıda bulunan elementler belirtilir.
UNIT	Birim	Birim hücredeki atom adetleri	SFAC ile belirtilen atom çeşitlerinin, birim hücrede buldukları sayı ile çarpımı olan değerleri bulundurmaktadır.
TREF			Yapı çözümünde doğrudan yöntemin kullanılacağını belirtir.
PATT			Yapı çözümünde kullanılacak olan metotlardan bir tanesi olan Patterson metodunu uygulamaktadır.
PLAN [n]		Sayı değeri girilir	Elektron yoğunluğu haritasında, belirlenen atomlar dışında kalan elektron yoğunluklarının gösterilmesini sağlayan komuttur.
OMIT h k l	İhmal etme	İlgili düzlemler h,k ve l	Fiziksel olarak kullanılmayacak olan h, k ve l düzlemlerini belirtir. Bu düzlemler dışındakiler kullanılır.
L.S.	En küçük kareler işlemi	En küçük kareler döngü sayısı	En küçük kareler işleminin kaç defa tekrarlanacağı belirlenir. Bu işlemde deneysel veriler ile ortaya konulan yapı ile teorik (olması gereken) yapı arasındaki farkın belirlenmesi yapılır.
BOND \$H	Bağ		Sadece ağır atomların değil, aynı zamanda hidrojen atomları için de bağ uzunlukları, bağ açılarının hesaplanmasını sağlayan komuttur.
HKLF		3 (F için) veya 4 (F ²) olabilir	X-Işınları tek kristal difraktometresinde elde edilen yansıma şiddetinin F ² veya F olarak seçilmesini sağlar. F ² , yansıma şiddetinin karesidir ve "HKLF 4" komutu ile ifade edilir. F ise, yansıma şiddeti değerinin kendisidir ve bazen - (negatif) değer alabilir, "HKLF 3" komutu ile ifade edilir.

Şekil 6.1. SHELX programı için seçilmiş komutlar

Komut	Türkçe Anlamı	İçerik	Açıklama
FMAP			Fourier sentezinin yapılmasını sağlayan komut satırıdır.
WGHT			Kristal yapının arıtımda kullanılacak ağırlık fonksiyonunun tanımlandığı komut satırıdır.
MPLA			Belirlenen atomların oluşturdukları düzlemin denklemini ve atomların bu düzleme dik uzaklıklarının hesaplandığı komut satırıdır.
HFIX			Hidrojen atomlarının geometrik olarak yerleştirilmesini sağlayan komuttur.
ANIS			Anizotropik arıtma yapılmasını sağlayan komuttur.
CONF			Torsiyon açılarını tanımlanmasını sağlayan komuttur..
EXTI			Sönüm düzeltmesi yapmak için kullanılan komuttur.
FVAR			Skala faktörünü tanımlayan komut satırıdır.
END	Son		Komutların bittiğini belirtir.

Şekil 6.1. SHELXS ve SHELXL seçilmiş komutlar(devam)



Şekil 6.2. SHELXS programı için, “tez1.INS” dosyasının içeriği

SHELXS yazılımı çalıştırıldığında, işlem sonucunda tez1.res ve tez1.lst uzantılı iki çıktı dosyası oluşturulmuş olur. Oluşturulan dosyalar arasında yer alan tez1.lst uzantılı belge, girilen komutlara bağlı olarak yapı çözüm sürecinde izlenen yöntemle ilişkin

ayrıntıları içermektedir. Bu dosyada; analiz edilen kırınım şiddeti verileri (örneğin özgün – unique – veri setleri, değerlendirme dışında bırakılması gereken ölçümler vb.), kullanılan çözüm stratejileri ve sonuçlara ilişkin yorumlar yer almaktadır. Ayrıca, elde edilen yapı modelinin güvenilirliği, elektron yoğunluk haritasında saptanan konumlar ile bu noktalara atanan atom türlerinin yoğunluk uyumları üzerinden değerlendirilir. İlk aşamanın ardından, tez1.lst dosyasındaki verilerin değerlendirilmesi ve yapı modelinin görsel olarak incelenmesi sonucunda, çözümün başarılı olduğu varsayılmış ve bu noktadan itibaren arıtım sürecine geçilmiştir.

6.1.2 SHELXL ile 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin yapı arıtımı

Kristal yapı çözümü sonrası, 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol tek kristalinin yapı arıtımı yapılmıştır. Atomların konumları izotropik olarak belirlenen kristal için yapı arıtım basamakları şöyledir. Yapı çözümünün ardından elde edilen tez1.res dosyasındaki bilgiler esas alınarak, SHELXL programında kullanılmak üzere gerekli komutları içeren tez2.ins adlı yeni bir giriş dosyası oluşturulmuştur (Bkz. Şekil 6.3).

İlgili giriş dosyasında; çözüm işlemi sonucunda belirlenen atomlara ait kesirli koordinatlar (x, y, z), doluluk değerleri ve atomların kütle denge parametreleri gibi çeşitli kristalografik bilgiler yer almaktadır. Yapı arıtım süreci, tez2.hkl(tez1.hkl dosyası ile aynı sadece ismi değiştirilmiştir) aşağıdaki dosya ile başlatılmıştır. SHELXL ile gerçekleştirilen ilk arıtım sonrasında, tez2.res, tez2.lst ve tez2.cif dosyaları elde edilmiştir. Dosyalar incelendiğinde, yapı çözümü ardından oluşan atomik koordinatların uyumlu olduğu tespit edilmiştir. İlk arıtım basamağının ardından 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristali için atomların konumları anizotropik arıtılmıştır. Elde edilen veriler incelendikten sonra, en başında rastgele seçilen atom numaraları düzeltilmiş, atomik doluluk oranları gözden geçirilmiş ve arıtımın bir sonraki aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada, "tez3.ins" ve "tez3.hkl" (içeriği tez1.hkl ile aynıdır) dosyaları kullanılarak arıtım süreci bir adım daha ilerletilmiştir. Çıktı olarak "tez3.res", "tez3.lst" ve "tez3.cif" dosyaları incelenmiştir. Elektron yoğunluğu haritasında artık elektron yoğunluklarından tüm atomların belirlenip belirlenmediği kontrol edilmiştir. En son güvenilirlik değerleri kontrol edilerek kristal yapının çözümü sonlandırılmıştır.

```

TITL Ozlem.hkl P21/n
CELL 0.71073 3.9415 22.8712 12.3809 90.000 95.149 90.000
ZERR 4.00 0.0003 0.0019 0.0010 0.004 0.004 0.004
LATT 1
SYMM 1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N F CL
UNIT 48 36 12 4 4
OMIT 4.00 180.00

```

```

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20

```

```

MOLE 1
C1 1 0.8373 0.1475 0.2122 11.000000 0.05 181.16
C2 1 0.9780 0.2059 0.2380 11.000000 0.05 146.08
C3 1 1.0834 0.2437 0.1618 11.000000 0.05 122.57
C4 1 1.0218 0.2308 0.0545 11.000000 0.05 108.68
C5 1 0.8661 0.1757 0.0226 11.000000 0.05 112.62
C6 1 0.7789 0.1368 0.1048 11.000000 0.05 154.40
C7 1 0.7331 0.1088 0.2974 11.000000 0.05 181.75
C8 1 0.8368 0.0727 0.5717 11.000000 0.05 213.00
C9 1 0.8428 0.0286 0.7380 11.000000 0.05 180.65
C10 1 1.0349 0.0722 0.7852 11.000000 0.05 156.85
C11 1 1.1386 0.1170 0.7252 11.000000 0.05 149.97
C12 1 1.0412 0.1207 0.6168 11.000000 0.05 172.29
N1 3 0.8281 0.1142 0.3958 11.000000 0.05 230.83
N2 3 0.7246 0.0723 0.4624 11.000000 0.05 219.96
N3 3 0.7421 0.0288 0.6282 11.000000 0.05 194.08
F 4 1.0523 0.2222 0.3427 11.000000 0.05 220.17
CL 5 0.6105 0.0709 0.0614 11.000000 0.05
HKLF 4
END

```

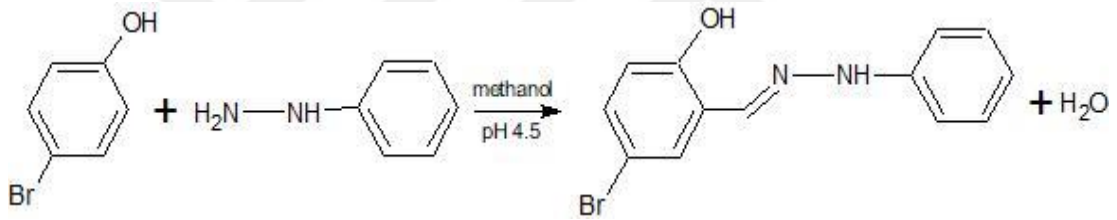
Şekil 6.3. SHELXL için “tez2.INS” içeriği

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol Kristali

7.1.1 Kristalin elde edilmesi

Sıcak metanol (2mL) içerisinde hazırlanmış fenil hidrazine (0,546 g,0,025 mol) çözeltisi sabit karıştırma ile, sıcak metanol (30 mL) içerisinde hazırlanmış olan 5-bromo-2hydroxybenzalhid (1,225 g,0,025 mol) çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Her iki çözelti 1,5 saat karıştırılarak tam çözünme sağlandı. Kondensasyon reaksiyonu asidik koşullarda gerçekleştiğinden sentez pH 4-5'te yapıldı. Reaksiyon yaklaşık 30 dakikada gerçekleştirildi. Oluşan soluk sarı renkli kristal üzeri kapatılarak 3 gün süreyle çeker ocakta bırakıldı ve süzüldü. Açık sarı renkli çökelti sıcak metanol içinde çözüldü, 3 saat süreyle geri soğutucuda refluks edilerek tekrar kristallenmesi için 2 gün süreyle çeker ocakta bırakıldı ve süzüldü.



Şekil 7.1. 4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol kristalinin sentezi

7.1.2 Kristal yapı çözümü ve atom parametrelerinin artımı

İncelediğimiz kristal için deneysel veriler Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi X-ışınları Laboratuvarında bulunan Bruker D8-QUEST dört çember tek kristal difraktometresinde yüksek hassasiyete sahip PHOTON III C14 dedektör ile MoK α ışınımı kullanılarak toplandı. Kristal içeriği ve deneysel veriler Çizelge 7.1' de toplu olarak verilmiştir. Birim hücreye ait parametreler, 5222 adet yansımanın incelenmesiyle saptanmıştır. Yapıya ait parametreler incelendiğinde, kristallenmenin monoklinik sistemde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Toplanan veriler üzerinde multi-scan yöntemiyle soğurma düzeltmesi uygulanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen 25.015 deneysel yansımadan 2.702'si bağımsız olarak değerlendirilmiş ve kristal yapı, WinGX yazılım paketinde

yer alan SHELXS-2018 programı aracılığıyla doğrudan yöntem kullanılarak çözümlenmiştir.

Yapının arıtım sürecinde, $I > 2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 1.495 yansıma esas alınarak, 155 parametre üzerinden SHELXL-2019 programıyla en küçük kareler yöntemi uygulanmıştır. Parametre değerlerinde herhangi bir değişiklik kalmayana kadar arıtım işlemi yinelenmiştir.

Başlangıçta, atom konumlarının daha hassas belirlenmesi ve olası eksik atomların saptanması amacıyla izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomları dışında yapıda eksik birime rastlanmadığı belirlenince, izleyen adımda anizotropik arıtım gerçekleştirilmiştir.

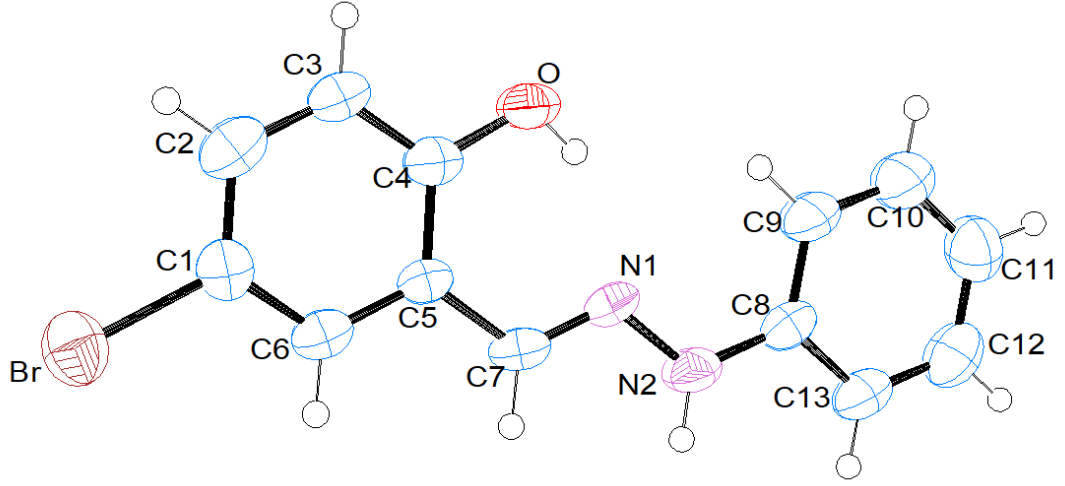
Kristal yapıda bulunması gereken hidrojenlerin konumları fark Fourier yöntemiyle doğrudan gözlemlenemediğinden, bu atomlar hesaplamaya dayalı olarak yerleştirilmiştir. Hidrojen atomlarının arıtımında riding model yaklaşımı kullanılmış, yani hidrojenler bağlandıkları atomun üzerine konumlandırılarak onunla birlikte hareket edecek şekilde modellenmiştir. Bu yöntem kapsamında aromatik C–H, N–H ve O–H bağ uzunlukları sırasıyla 0,93 Å, 0,86 Å ve 0,82 Å olacak biçimde sabitlenmiş, hidrojenlerin yer değiştirme parametreleri ise bağlı oldukları atomların eşdeğer değerlerinin 1,2 katı olarak alınmıştır ($U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N, O)$).

Arıtım sonucunda elde edilen fark Fourier haritası, minimum ve maksimum artık elektron yoğunluklarını sırasıyla $-0,532 \text{ eÅ}^{-3}$ ve $0,335 \text{ eÅ}^{-3}$ olarak göstermektedir. Bu değerler, yapıda eksik atom kalmadığını ve modelin ölçüm verileriyle uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır $[(\Delta/\sigma)_{max} = 0,109]$.

Sonuç olarak güvenilirlik faktörleri $R = 0,0464$, $wR = 0,1190$ ve yerleştirme kalitesi $GooF = 1,021$ olarak hesaplanmıştır. Yapıya ait bağ uzunlukları, açı değerleri, atom koordinatları, torsiyon açıları, ve termal parametreler Çizelge 6.2 ile 6.6 arasında ayrıntılı biçimde sunulmuştur. Moleküler yapı, ORTEP-III yazılımı (Farrugia, 1997) kullanılarak modellenmiş ve elde edilen görüntü Şekil 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kristal içeriği ve deneysel veriler.

Formül	C ₁₃ H ₁₁ BrN ₂ O
Formül Ağırlığı	M=291.15
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	Z=4
Birim Hücre Parametreleri	a=4.6128(6)Å α=90 b=22.370(3)Å β=95.723(4)° c=11.8086(15)Å γ=90
Kristal Hacmi	1213.3(3) Å ³
Yoğunluk	D _x =1.594 g/cm ³
Soğurma Katsayısı	μ(MoK _α)=3.372 mm ⁻¹
Sıcaklık	T=293(2)K
Kristal Rengi	Sarı
Kristal Boyutları(mm)	0.110x0.120x0.140
Kullanılan X-Işını	MoK _α
F(000)	584
2θ _{max}	27.264°
R (F ² >2σ(F ²))	0.0464
wR (F ² >2σ(F ²))	0.1190
Goof	1.021
(Δ/σ) _{max}	0.109
(Δρ) _{max}	0.335 (eÅ ⁻³)
(Δρ) _{min}	-0.532 (eÅ ⁻³)
Ölçülen Yansıma Sayısı	25015
Bağımsız Yansıma Sayısı	2702
Kullanılan Yansıma Sayısı	5222 (F ² >2σ(F ²))
Kullanılan Parametre Sayısı	155
Ölçümler	Bruker/D8 QUEST
Yapı Çözümü	SHELXS-2018 (Sheldrick 2008)
Arıtım	SHELXL-2019 (Sheldrick 2008) En Küçük Kareler Yöntemi-Fark Fourier Yöntemi
Hidrojen Atomlarının Yerleştirilmesi	Geometrik Hesap



Şekil 7.2. %50 olasılıkla çizilen termal elipsoitlerle oluşturmuş moleküler yapının ORTEP-III çizimi.

Çizelge 7.2. Kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer anizotropik sıcaklık parametreleri(hidrojen atomları hariç).

Atom	X	Y	Z	U_{eq} (Å ²)
Br	0.20962(12)	0.01400(3)	0.29952(5)	0.0625(3)
C1	0.3924(9)	0.0793(2)	0.3811(4)	0.0440(11)
C2	0.3495(11)	0.0875(2)	0.4949(4)	0.0544(13)
C3	0.4856(10)	0.1345(2)	0.5526(4)	0.0531(13)
C4	0.6619(9)	0.1735(2)	0.5008(4)	0.0436(11)
C5	0.7078(9)	0.1653(2)	0.3855(3)	0.0358(10)
C6	0.5693(9)	0.1181(2)	0.3275(4)	0.0428(11)
C7	0.8988(9)	0.2042(2)	0.3278(3)	0.0427(11)
C8	1.3662(9)	0.3293(2)	0.3748(4)	0.0423(11)
C9	1.3464(12)	0.3442(3)	0.4871(4)	0.0635(15)
C10	1.5004(12)	0.3915(3)	0.5343(5)	0.0776(18)
C11	1.6753(11)	0.4251(3)	0.4721(5)	0.0685(16)
C12	1.6952(11)	0.4108(3)	0.3595(5)	0.0646(15)
C13	1.5417(10)	0.3633(2)	0.3106(4)	0.0532(13)
N1	1.0348(7)	0.24758(16)	0.3795(3)	0.0398(9)
N2	1.2129(8)	0.28130(19)	0.3216(3)	0.0491(10)
O	0.7907(7)	0.21855(16)	0.5638(2)	0.0560(9)

Çizelge 7.3. Atomların anizotropik termal parametreleri(\AA^2), (Hidrojen atomları hariç). $(\exp[2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)])$ ifadesinin katsayıları

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br	0.0685(5)	0.0480(4)	0.0701(4)	0.0004(3)	0.0012(3)	-0.0031(3)
C1	0.039(3)	0.040(3)	0.053(3)	-0.001(2)	0.002(2)	0.005(2)
C2	0.054(3)	0.054(3)	0.057(3)	0.014(3)	0.015(2)	0.006(3)
C3	0.061(3)	0.062(3)	0.039(3)	0.005(2)	0.016(2)	-0.009(3)
C4	0.045(3)	0.051(3)	0.036(3)	0.002(2)	0.007(2)	0.005(2)
C5	0.037(2)	0.039(3)	0.033(2)	0.003(2)	0.0085(19)	0.007(2)
C6	0.045(3)	0.047(3)	0.038(2)	0.007(2)	0.010(2)	0.007(2)
C7	0.052(3)	0.047(3)	0.031(2)	0.005(2)	0.014(2)	0.007(2)
C8	0.038(3)	0.046(3)	0.044(3)	0.011(2)	0.012(2)	0.009(2)
C9	0.077(4)	0.071(4)	0.046(3)	0.002(3)	0.022(3)	-0.023(3)
C10	0.090(5)	0.084(5)	0.062(3)	-0.009(4)	0.022(3)	-0.030(4)
C11	0.067(4)	0.061(4)	0.076(4)	-0.009(3)	0.002(3)	-0.010(3)
C12	0.061(4)	0.060(4)	0.074(4)	0.017(3)	0.015(3)	-0.006(3)
C13	0.052(3)	0.063(4)	0.047(3)	0.010(3)	0.016(2)	0.003(3)
N1	0.044(2)	0.043(2)	0.035(2)	0.0082(17)	0.0153(17)	0.0009(18)
N2	0.063(3)	0.052(3)	0.035(2)	0.0045(18)	0.0170(19)	-0.007(2)
O	0.076(2)	0.058(2)	0.0358(18)	-0.0038(16)	0.0194(16)	-0.0126(18)

Çizelge 7.4. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å), (Hidrojen atomları hariç).

Atomlar		Bağ Uzunlukları(Å)
Br	C1	1.903(5)
C1	C6	1.385(6)
C1	C2	1.388(6)
C2	C3	1.373(7)
C3	C4	1.374(6)
C4	O	1.356(5)
C4	C5	1.410(6)
C5	C6	1.382(6)
C5	C7	1.452(6)
C7	N1	1.280(5)
C8	C9	1.379(6)
C8	C13	1.385(6)
C8	N2	1.403(6)
C9	C10	1.365(7)
C10	C11	1.365(7)
C11	C12	1.379(7)
C12	C13	1.374(7)
N1	N2	1.347(4)

Çizelge 7.5. Atomlar arası bağ açıları (°),(Hidrojen atomları hariç).

Atomlar			Bağ Açılı(°)
C6	C1	C2	120.1(5)
C6	C1	Br	120.1(3)
C2	C1	Br	119.7(4)
C3	C2	C1	118.8(5)
C4	C3	C2	121.9(5)
O	C4	C3	118.4(4)
O	C4	C5	122.0(4)
C3	C4	C5	119.6(4)
C6	C5	C4	118.3(4)
C6	C5	C7	119.9(4)
C4	C5	C7	121.8(4)
C5	C6	C1	121.2(4)
N1	C7	C5	121.5(4)
C9	C8	C13	119.2(5)
C9	C8	N2	122.7(4)
C13	C8	N2	118.1(4)
C10	C9	C8	120.1(5)
C11	C10	C9	121.2(6)
C10	C11	C12	119.1(5)
C13	C12	C11	120.4(5)
C12	C13	C8	119.9(5)
C7	N1	N2	118.5(4)
N1	N2	C8	120.5(3)

Çizelge 7.6. Atomlar arası torsiyon açıları (°), (Hidrojen atomları hariç).

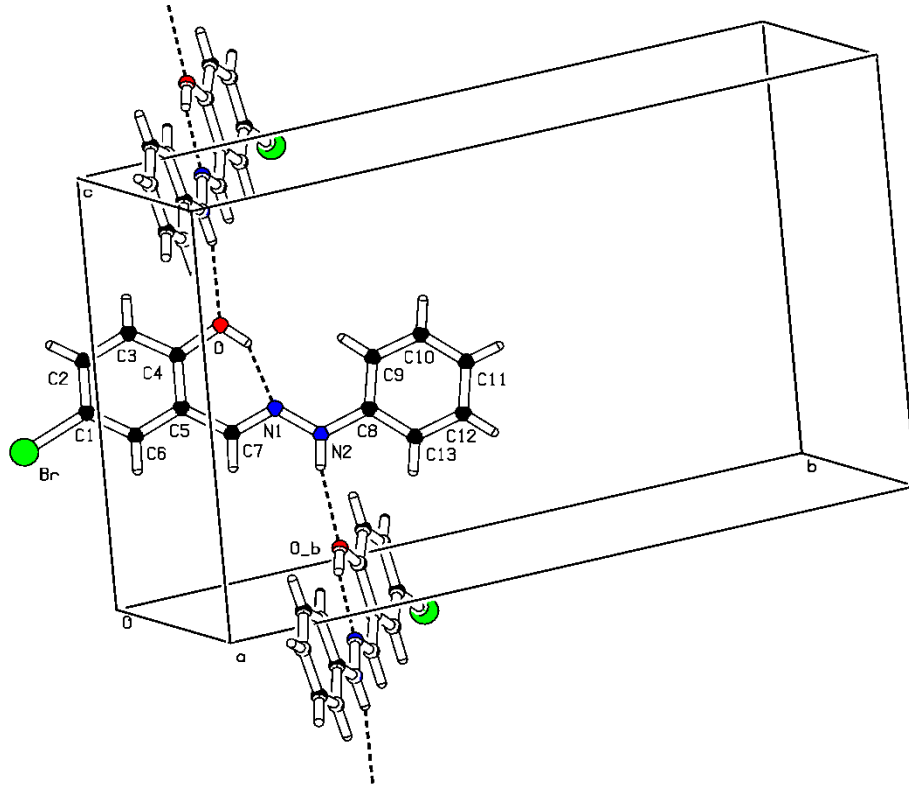
Atomlar				Torsiyon Açıları(°)
C6	C1	C2	C3	-0.1(7)
Br	C1	C2	C3	179.3(4)
C1	C2	C3	C4	0.1(8)
C2	C3	C4	O	-179.4(5)
C2	C3	C4	C5	-0.5(7)
O	C4	C5	C6	179.7(4)
C3	C4	C5	C6	0.8(6)
O	C4	C5	C7	0.8(7)
C3	C4	C5	C7	-178.2(4)
C4	C5	C6	C1	-0.8(6)
C7	C5	C6	C1	178.2(4)
C2	C1	C6	C5	0.5(7)
Br	C1	C6	C5	-179.0(3)
C6	C5	C7	N1	-178.7(4)
C4	C5	C7	N1	0.3(6)
C13	C8	C9	C10	-0.6(8)
N2	C8	C9	C10	-179.9(5)
C8	C9	C10	C11	0.2(9)
C9	C10	C11	C12	0.2(9)
C10	C11	C12	C13	-0.2(8)
C11	C12	C13	C8	-0.2(8)
C9	C8	C13	C12	0.6(7)
N2	C8	C13	C12	179.9(4)
C5	C7	N1	N2	178.8(4)
C7	N1	N2	C8	180.0(4)
C9	C8	N2	N1	0.6(7)
C13	C8	N2	N1	-178.7(4)

Kristal yapıdaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının bulunduğu belirlenmiştir. Hidrojen bağlarının geometrik özelliklerine ilişkin veriler Çizelge 7.7'de sunulmuştur. Birim hücredeki molekül konumu ve hidrojen bağı etkileşimleri PLATON yazılımı yardımıyla modellenmiş olup, bu modellemeye ait görsel Şekil 6.12'de yer almaktadır (Speak, 2009). Hidrojen bağları burada kesikli çizgilerle temsil edilmiştir.

Çizelge 7.7. Hidrojen bağ geometrisi (Å,°).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	DHA
N2-H2A....O ⁽¹⁾	0.86	2.26	3.098(5)	163.4
O-H0....N1	0.82	1.90	2.622(4)	146.3

Simetri Kodu = (1) $-x+1, -y, -z+1$



Şekil 7.3. Molekülde bulunan hidrojen bağı ve molekülün a eksenine boyunca paketlenişi.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

8.1 4-brom-2[(*E*)-(2-fenilhidrazinliden)metil]fenol Kristali

Kristal yapının çözümü sonunda ulaşılan bağ uzunlukları ile bağ açılarının yapıya benzeyen bileşikler için gözlemlenenlerle uygunluğu saptanmıştır. Benzer çalışmalar için Br-C, C-N, C=N ve N-N bağ uzunluk değerleri sırasıyla ortalama olarak 1,887(3), 1,350(5), 1,272(5), 1,389(4) Å değerlerinde bulunmuştur. İncelediğimiz kristal yapı için Br-C 1,903(5), C-N 1,403(6), C=N 1,280(5), N-N 1,347(4) Å olarak bulunmuştur. Benzer çalışmalarda Br-C-C, Br-C=C, C=N-N, C-N-N, C=C-N, C-C-N, bağ açılarının değerleri sırasıyla ortalama olarak 121,953(8), 121,226(7), 114,97(8), 116(8), 120,9(9), 123,34(9) °değerlerinde bulunmuştur. İncelemiş olduğumuz kristal yapı için Br-C-C 120,1(5), Br-C=C 120,1(3), C=N-N 118,5(3), C-N-N 120,5(3), C=C-N 122,7(4), C-C-N 118,1(4) °olarak bulunmuştur. İncelediğimiz yapıda molekül halkalarının düzlemsel olduğu gözlenmiştir. İki benzen halkası arasındaki dihedral açı da 1,7(3)° olarak bu düzlemselliği desteklemektedir. C1-C6 atomlarından oluşan benzen halkasında, Br atomu halkanın oluşturduğu düzlemin 0,020(6) Å, C7 atomu ise 0,041(7) Å yukarisındadır. O atomu ise 0,009(7) Å değeriyle halkayla aynı düzlemedir diyebiliriz. C8-C13 atomlarında oluşan benzen halkasında, N1 atomu 0,022(9) Å bu düzlemin aşağısındadır. Benzen halkasına doğrudan bağlı olan N2 atomu ise tamamen halkayla aynı düzlemedir.

Tüm hidrazin yapılarında olduğu gibi incelediğimiz yapı *E* konfigürasyonundadır. C=N azometin çift bağı oluşturur. Bu konfigürasyon için N2-N1-C7-C5 torsiyon açısı 178,8(4)°'dir. C5'teki dış ters asimetri neredeyse aynıdır [C6-C5-C7 =119,9(4)° ve C4-C5-C7=121,8(4)°]. C8'deki ise daha belirgindir [C13-C8-N2=118,1(4)° ve C9-C8-N2=122,7(7)°].

KAYNAKLAR

- Arndt, U.W. ve Wonacot, A.J., 1977. The Rotation Method in Crystallography, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland.
- Azaroff, L.V., 1955. Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation, *Acta Crystallographica*, 8, 1, 701-704.
- Azaroff, L. V., 1968. Elements of X-Ray Crystallography, Mc Grow-Hill-Book Company, New York, ABD.
- Buerger, M.J., 1960. X-Ray Crystallography, John Wiley ve Sons, Seventh Printing, New York, ABD.
- Blake, A.J., Clegg, W., Cole, J.M., Evans, J.S.O., Main, P, Parsons, S. ve Watkin, D.J., 2009. Crystal Structure Analysis, William Clegg (Editör), Second Edition, Oxford University Press, Newyork, ABD.
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E.N., O'Keefe ve Willis, T.M., 2004. Intensity of diffracted intensities, Third Edition, 554–595, Prince, E. (Editör), International tables for crystallography (Vol. C): Mathematical, physical and chemical tables, Kluwer Academic Publishers, London, England.
- Buerger, M.J., 1980. Crystal-Structure Analysis, Robert E., Krieger Publishing Company Huntington, NewYork, ABD.
- Cesur, A.F., 2004. X-Işınları Kristalografisi, M. Kabak (Editör), Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
- Cruickshank, D.W.J., 1956. The determination of the anisotropic thermal motion of atoms in crystals, *Acta Crystallographica*, 9, 9, 747-753.
- Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition, Adision Wesley Publishig Company, USA.
- Cullity, B.D., 1966. X-Işınlarının Difraksiyonu, Çeviren: Prof. Dr. Ali SÜMER, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- Cullity, B.D. ve Stock, S.R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, USA.
- Crichton, W.A., ve Mezouar, M. (2004). From Phase Identification to Structure Solution: X-Ray Crystallography at High Pressures. In A. Katrusiak & P. McMillan (Eds.), *High-Pressure Crystallography* (Vol. 140, pp. 175–193).
- Fair, C. K., 1990. MoIEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Farrugia, L. J., 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI), *Journal of Applied Crystallography*, 30, 5, 565-565.
- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Milanesio, M., Ferraris, G., Gilli, G., Gilli, P., Zanotti, G. ve Catti, M., 2011. Fundamentals of Crystallography, Giacovazzo C. (Editör), Third Edition, Oxford University Press, New York, USA.

- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M., 1992. *Fundamentals of Crystallography*, Giacovazzo C. (Editör), Second Edition, Oxford University Press, New York, USA.
- Glusker, J.P. ve Treublood, K.N., 1972. *Crystal Structure Analysis: A Primer*, Second Edition, Oxford University Press, London, England.
- Hauptman, H. ve Karle, J., 1953. *Solution of The Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*, American Crystallographic Association. ACA Monograph, 3, Polycrystal Book Service, New York, USA.
- Hauptman, H., 1986. The direct methods of X-ray crystallography, *Science*, 233 4760, 178–183.
- Hughes, E. W., 1941. The crystal structure of melamine, *Journal of the American Chemical Society*, 63,6, 1737–1752.
- James, R.W., 1965. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Cornell University Press, Ithaca, New York, USA.
- Jeffrey, J. W., 1971. *Methods in X-Ray Crystallography*, Academic Press, London, New York, 571.
- Jones, L. ve Taylor, M., 2016. Organizing Chemical Reactions: Hydrazone Derivatives and Their Applications. *Journal of Organic Chemistry*, 81(3), 547-555.
- Kabak, M., 2004. *X-ışınları Kristalografisi*, Bıçaklar Kitabevi, Ankara.
- K. Güven, Lazer Işınının N,N- Bis (5-kloro-2-hidroksi bezofenon)-1,3 propandiamin Kristal Yapısı Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2001.
- Kittel, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley ve Sons, 7th Edition, New York, USA.
- Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., 1985. *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, second edition, Published by Plenum Pub Corp, New York, USA.
- Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., 1986. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, second edition, Published by Plenum Pub Corp, New York, USA.
- Lipson, H. ve Cochran, W., 1968. *The Determination of Crystal Structures*, G. Bell ve Sons Ltd., London, England.
- Luzzati, V., 1952. Traitement statistique des erreurs dans la détermination des structures cristallines, *Acta Cryst.* 5, 6, 802–810.
- Makie, C. ve Makie, D., 1986. *Essentials of Crystallography*, Blackwell Scientific Publication, Oxford, London Edinburgh Boston Melbourne.
- Marton, L., 1962. *Methods of Experimental Physics, Molecular Physics, Vol. 3*, Williams, D., (Editör), Academic Press, New York, USA.
- Omar, M. A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, Boston.

- Patel, R. K., Sharma, M. K., & Kumar, P. (2017). Biological Activities and Applications of Hydrazone Derivatives: A Review. *Medicinal Chemistry*, 23(10), 1197-1210.
- Patterson, A. L., 1934. A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Physical Review*, 46, 5, 372–376.
- Patterson, A.L., 1935. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, *Zeitschrift für Kristallographie* 90, 6, 517–542.
- Patterson, A.L., 1935. Tabulated data for the seventeen plane groups., *Zeitschrift für Kristallographie*, 90, 6, 543–554.
- Sundberg, R. J. (2015). *The Chemistry of Hydrazones and Azines*. Wiley-Interscience.
- Schenck, H., 1990. *Direct Methods of Solving Crystal Structures*, Plenum Press, New York, USA.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1989, *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Schenck, H., 1991. *Direct Methods of Solving Crystal Structures*, Plenum Press, New York, USA.
- Stout, G.H. ve Jensen, L.H., 1968. *X-Ray Structure Determination*, The McMillan Company Collier-McMillan Limited, London, England.
- Sheldrick, G.M., 1997. SHELXL97 and SHELXS97. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M., 1997. SHELXL97-A Program Manual for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany.
- Spek, A.L., 2009. Structure Validation in Chemical Crystallography, *Acta Cryst.*, D65,148-155.
- Vainstein, B.K., 1981. *Modern Crystallography*, Vol. I, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, USA.
- Wilson, A.J.C., 1950. Largest Likely Values for The Reliability Index, *Acta Cryst.*, 3, 5, 397-398.
- Woolfson, M., 1979. *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- Yaşar, E., Bis [N-(2-bromo-4-metilfenil)-naftaldimato] Cu[II]'nin Kristal Yapısı Üzerinde Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Özlem ÖZTÜRK

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2008-2013

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Öztürk, Ö,*Özçelik, N, Tunç, T. “4-brom-2[(E)-(2-fenilhidrazinliden)metil] fenol” ISSRIS'25-5. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar ve Yenilikçi Çalışmalar Sempozyumu, Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi, Balıkesir, 19-22 Mart 2025. (sözlü sunum)