

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI RODYUM(I) N-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE
KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Hasan KARABIYIK

Aralık, 2008

İZMİR

**BAZI RODYUM(I) N-HETEROSİKLIK KARBEN
KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE
KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Hasan KARABIYIK

Aralık, 2008

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Hasan KARABIYIK tarafından **YRD. DOÇ. DR. Muhittin AYGÜN** yönetiminde hazırlanan “**BAZI RODYUM(I) N-HETEROSİKLİK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Danışman

Prof. Dr. Mustafa EROL

Prof. Dr. Serap ALP

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Engin KENDİ

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez kapsamında yürüttüğüm çalışmalar sırasında ihtiyaç duyduğum değerli desteğini benden esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e

Tez çalışması kapsamında incelenen numunelere ait tek kristal X-ışını kırınımı verilerinin toplanması konusundaki yardımlarından ötürü Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e

Bu tez çalışmasının motivasyon kaynağını oluşturan bileşiklere ait tek kristal numunelerini sentezleyen Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a

Yakın dostluğunu ve yardımseverliğini her daim hissettiğim Araş. Gör. Aytaç Gürhan GÖKÇE'ye

Doktora eğitimim süresince sağladığı mali destekten ötürü TÜBİTAK-BİDEB Yurt İçi Doktora Burs Programı'na

teşekkürlerimi sunarım.

Hasan KARABIYIK

BAZI RODYUM(I) N-HETEROSİKLIK KARBEN KOMPLEKSLERİNİN KRİSTALOGRAFİK VE KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZ

Bu tez çalışması kapsamında, [1,3-bis(2-metil-4-dietilaminofenil) imidazolidin-2-iliden] kloro (1,5-siklooktadien) rodyum(I), [1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil) imidazolidin-2-iliden] kloro (1,5-siklooktadien) rodyum(I) ve [1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(4-metilfenil) imidazolidin-2-ilidene] iyodo (1,5-siklooktadien) rodyum(I) bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Bileşiklerdeki bağlanma durumları kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramına dayanarak Doğal Bağ Yörüngemleri ve Kısım Yaklaşımı yardımıyla incelenmiştir. Komplekslerin kararlılıklarına başat katkının N-Heterosiklik Karben (NHK) ligandlarındaki azot atomlarından karben karbonunun boş $p(\pi)$ yörüngemlerine yapılan elektron bağıışı yoluyla sağlandığı deneysel ve kuramsal olarak ortaya konmuştur. İncelenen komplekslerdeki NHK ligandlarının yalnızca σ - değil aynı zamanda π -bağlanma ve π -geri bağlanma süreçlerine de katıldıkları ortaya konmuştur. Ayrıca, imidazolidin halkasının 4 ve 5 konumlarındaki karbon atomlarına bağlanan hacimli sterik grupların NHK ligandlarının σ -vericiliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür.

Anahtar sözcükler: N-Heterosiklik Karben (NHK), Rh(I), X-ışını Kırınımı, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK), Doğal Bağ Yörüngemsi (DBY), Kısım İncelemesi.

THE CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM MECHANICAL ANALYSIS OF SOME RHODIUM(I) N-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES

ABSTRACT

In this thesis, molecular and crystal structures of [1,3 – bis(2 – methyl – 4 – diethylaminophenyl) imidazolidin – 2 – ylidene] chloro (1,5 – cyclooctadiene) rhodium(I), [1,3 – bis(methoxyethyl) – 4,5 – bis(2,4,6 – trimethylphenyl) – imidazolidin – 2 – ylidene] chloro (1,5 – cyclooctadiene) rhodium(I) and [1,3 – bis(methoxyethyl) – 4,5 – bis(4 – methylphenyl) imidazolidin – 2 – ylidene] iodo (1,5 – cyclooctadiene) rhodium(I) were determined by the single crystal X-ray diffraction technique. Bonding situations in the compounds have been examined by quantum mechanical principles in the framework of Density Functional Theory (DFT) with the aid of Natural Bond Orbital (NBO) and Fragment Approach analyses. It has been experimentally and theoretically showed that the dominant factor stabilizing the N-Heterocyclic Carbene (NHC) ligands is the electron donation from the nitrogen lone pairs into the formally empty $p(\pi)$ orbitals of the carbene carbon atoms. Not only are the NHC ligands in the complexes under discussion contributed to σ -donation process, but also they are participated in π -donation and π -back donation mechanisms. In addition, it is shown that the presence of bulky substituents on the carbon atoms at 4 and 5 positions of the imidazolidin rings affects negatively σ -donation properties of NHC ligands.

Keywords: N-Heterocyclic Carbene (NHC), Rh(I), X-ray Diffraction, Density Functional Theory (DFT), Natural Bond Orbitals (NBO), Fragment Analysis.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Karbenlerin Ligand Olarak Kullanımları.....	3
1.2 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	6
BÖLÜM İKİ - TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ.....	9
2.1 Numune Seçimi.....	9
2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler: Veri İndirgeme.....	11
2.2.1 Lorentz Çarpanı.....	11
2.2.2 Kutuplanma Çarpanı.....	12
2.2.3 Soğurma Düzeltmesi.....	13
2.2.4 Sönüm Düzeltmesi.....	14
2.2.5 Sıcaklık Çarpanı.....	15
2.2.6 Ölçek Çarpanı.....	16
2.3 STOE IPDS II Kırınım metresi.....	16
2.4 Kristal Yapı Çözümü.....	19

2.4.1 Doğrudan Yöntemler: Faz Sorunu ve Çözümü.....	20
2.4.2 Faz Seti Genişletmesinde Kullanılan Doğruluk Ölçütleri.....	24
2.4.2.1 MABS Fonksiyonu.....	24
2.4.2.2 $R\alpha$ Fonksiyonu.....	25
2.4.2.3 $PSI0$ Fonksiyonu.....	25
2.4.2.4 NQUEST Fonksiyonu.....	25
2.4.2.5 NQUAL Fonksiyonu.....	26
2.4.2.6 Harman Yaraşırılık Biçimi Fonksiyonları.....	26
2.4.3 Patterson Yöntemi.....	27
2.5 Yapı Arıtımı.....	30
2.5.1 Fark Fourier Sentezi.....	31
2.5.2 Tam Matris En Küçük Kareler Yöntemi.....	33
2.5.3 Kısıtlamalı ve Sınırlandırılmalı En Küçük Kareler Yöntemiyle Arıtım.....	35
2.5.4 Yapı Arıtımında Doğruluk Ölçütleri.....	38
2.5.5 Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar: Konumsal Düzensizlik ve İkizlenme...	39

BÖLÜM ÜÇ - YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI VE KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....43

3.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	45
3.2 Kohn-Sham Öz uyumlu Alan Eşitlikleri.....	47
3.3 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri.....	51
3.3.1 Yerel Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri.....	53

3.3.2 Yerel Olmayan Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri.....	54
3.3.2.1 Becke88 Değiş-Tokuş Fonksiyoneli.....	56
3.3.2.2 Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyoneli.....	56
3.3.2.3 Vosko-Wilk-Nusair Korelasyon Fonksiyoneli.....	57
3.3.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonellerinin Ayrıştırılması.....	57
3.3.4 Melez Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri.....	58
3.4 Geometri Optimizasyonu.....	63
3.4.1 Newton-Raphson Optimizasyon Algoritması.....	65
3.4.2 Optimizasyon Algoritmaları.....	66
3.4.2.1 BFGS Optimizasyon Algoritması.....	67
3.4.2.2 Eşlenik Gradyent Algoritmaları.....	68
3.4.2.3 BERNY Optimizasyon Algoritması.....	68
3.4.3 Optimizasyon Ölçütleri.....	71
3.5 Doğal Bağ Yörüngemsilerinin İncelenmesi.....	72
3.6 Baz Seti Ataması ve Etkin Kor Potansiyeli: YFK'nın Geçiş Metali İçeren Bileşiklere Uygulanması.....	75
3.7 Koordinasyon Bağlarının Tanımındaki Belirsizlikler.....	77
3.8 Moleküler Kısım Yaklaşımı.....	80

BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR.....81

4.1 Kompleks 1: [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin–2–iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	81
4.1.1 Kompleks 1'in X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı.....	81

4.1.2 Kompleks 1'in Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları.....	83
4.2 Kompleks 2: [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	84
4.2.1 Kompleks 2'nin X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı..	84
4.2.2 Kompleks 2'nin Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları.....	86
4.3 Kompleks 3: [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	87
4.3.1 Kompleks 3'ün X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı...	87
4.3.2 Kompleks 3'ün Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları.....	89
4.4 Kısım Yaklaşımı Hesaplamaları.....	90
BÖLÜM BEŞ - BULGULAR VE TARTIŞMA.....	91
5.1 [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	91
5.1.1 Kompleks 1'in Moleküler ve Kristal Yapısı.....	91
5.1.2 Kompleks 1'in Kuantum Mekaniksel İncelemesi.....	93
5.2 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	96
5.2.1 Kompleks 2'nin Moleküler ve Kristal Yapısı.....	96
5.2.2 Kompleks 2'nin Kuantum Mekaniksel İncelemesi.....	102
5.3 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I).....	104
5.3.1 Kompleks 3'ün Moleküler ve Kristal Yapısı.....	104
5.3.2 Kompleks 3'ün Kuantum Mekaniksel İncelemesi.....	110

5.4 Doğal Bağ Yörüngemsilerinin İncelenmesi.....	112
5.5 Moleküler Kısım İncelemeleri.....	116
KAYNAKLAR.....	123

BÖLÜM BİR GİRİŞ

Biraz daha ilerleyebilsem, hiç olmazsa ‘Giriş’e kadar gelebilsem!

– Oğuz Atay

Bu tez çalışması kapsamında bazı Rodyum(I) N-Heterosiklik Karben (NHK) komplekslerinin moleküler ve kristal¹ yapıları, tek-kristal² X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. İncelenen komplekslerin deneysel olarak elde edilen yapılarıyla, kuantum mekaniksel modellemeleri sonucunda elde edilen yapıları karşılaştırılarak, tercih edilen moleküler biçimlenim üzerinde kristallenme süreçlerinden gelen etkiler gözlenmeye çalışılmıştır. Moleküler modelleme sonuçları üzerinde yapılan Doğal Bağ Yörüngemsi (DBY) ve Kısım Yaklaşımı (Fragment Approach) altında moleküler yörüngemsi etkileşmeleri hesaplamalarından elde edilen sonuçlar tartışılacaktır.

Yukarıda özetlenen tarzda bir metodoloji izlenmesinin iki temel nedeni bulunmaktadır. Bunlardan ilki, moleküler modelleme çalışmalarına rehberlik edecek deneysel sonuçlara (kristal ve moleküler yapılarının bilinmesi) duyulan gereksinimdir. İkincisi ise, koordinasyon kimyasında kompleks oluşum mekanizmalarını açıklamak için ortaya konulan yaklaşımların kendilerine özgü kimi eksiklikleri bünyelerinde barındırmalarıdır. Bu yaklaşımların arketipleri *değerlik-bağ* ve *kristal alan kuramı* (Bethe, 1929; van Vleck, 1932; van Vleck, 1935) yöntemleridir. Değerlik-bağ yaklaşımında, metal iyonuyla ligandlar³ arasında

¹ 1992 yılında Uluslararası Kristalografi Birliği (IUCr) İcra Heyetinin güncellediği tanıma göre *kristal*, birbirinden ayrık lekelere haiz kırınım deseni üretebilen katı malzemedir (International Union of Crystallography, 1992, s. 928).

² İçerisinde aynı bir kristallenme düzenine sahip olan kristal numuneleri tek kristal olarak adlandırılır.

³ “*Ligand*” sözcüğü Latince “*ligare*” (*bağlanmak*) fiilinden türetilmiştir. Koordinasyon kimyasında merkezi metal atomuna (veya iyonuna) bağlanan yüksüz molekülleri (veya anyonları) betimlemek üzere kullanılır. Yüksüz bir molekülün (veya anyonun) ligand olarak kullanılabilmesi için ortaklanmamış bir elektron çiftine sahip olması gerekmektedir. Ligandlar ortaklanmamış elektron çiftlerini doğrudan ya da dolaylı (Bkz. Dipnot 57) olarak merkez iyonuna vererek koordinasyon bağlarını oluştururlar. Ortaklanmamış elektron çiftine sahip atomlar genellikle F, Cl, Br, I, O, S, N ve C gibi elektronegatif elementlerin atomlarıdır. Bu nedenle, ligandların içinde bu atomlardan biri veya birkaçı bulunur. Ayrıca bir ligand merkez iyonuyla birden fazla bağ yapabilir. Eğer ligandın merkez

kovalan bağların var olduğu düşünülürken, kristal alan kuramında kompleksteki birimleri bir arada tutan etkinin kovalan bağlanmadan çok metal ve ligandlara atfedilen nokta yükler ya da dipol momentler arasındaki elektrostatik etkileşimler olduğu ve bunun sonucunda metal iyonunun *d*-yörüngemsilerinin elektronik yapılarının değiştiği varsayılır. Kristal Alan Kuramında öngörüldüğünün aksine kompleks oluşumu sırasında etkin olan tek kavram elektrostatik çekim değildir. Yine değerlik-bağ kuramında belirtildiği gibi metal iyonu ile ligandlar arasında kovalan olmayan koordinasyon bağları bulunmaktadır.

Koordinasyon kimyasında moleküler yörüngemsi yöntemlerinin kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, komplekslerin geometrik ve enerjetik özelliklerinin araştırılmasında kullanılmak üzere *Ligand Alan Kuramı* geliştirilmiştir (Ballhausen, 1962; Dunn, McClure ve Pearson, 1965; Jørgensen, 1971). Ligand Alan Kuramı, Kristal Alan Kuramında yapıldığının aksine serbest iyonlar için düşünülenlerden farklı olabilen, metal ile ligandlar arasındaki bağlanmalara gelen kovalan katkıların ağırlıklarını yansıtan spin-yörünge çiftlenim sabiti gibi belirli parametreleri göz önüne alarak metalin *d*-yörüngemsilerinde meydana gelen yarılmaları betimlemeye çalışır. Ligand Alan Kuramı tetrahedral, oktahedral ve kare-düzlemsel koordinasyon çevrelerinin oluşumunu başarıyla açıklayabilmekteyken (Griffith ve Orgel, 1957), bunların dışındaki düşük simetri özelliklerine sahip koordinasyon geometrilerini moleküler yörüngemsi düzeyinde açıklama konusunda yetersiz kalmaktadır (Larsen ve La Mar, 1974; Miessler ve Tarr, 2003). Bu nedenle, koordinasyon geometrilerinde gözlenen çeşitliliği de kapsayacak biçimde Ligand Alanı Kuramının genelleştirilmesi olarak düşünülebilecek Açısız Üst Üste Binme Yöntemi (*Angular Overlap Method*) Larsen ve La Mar (1974) tarafından geliştirilmiştir. Buna göre, ligandın kendi moleküler yörüngemsileriyle metalin *d*-yörüngemsileri arasındaki etkileşim enerjisi her iki grup yörüngemsinin üst üste binmesi ile ilişkilendirilerek koordinasyon çevresi tümüyle betimlenmeye çalışılır. Böylece hem σ - hem de π -etkileşimlerinin hesaba katılmasının yanında, farklı koordinasyon sayıları ve geometrilerine sahip komplekslerin oluşum mekanizmalarının açıklanması mümkün kılınmıştır.

iyonuyla yaptığı bağlar üzerinden halka oluşumu söz konusuysa bu tür halkalara “*kelat*” (chelate) adı verilir. “*Kelat*” sözcüğü kadim Yunan dilinde “*yengeç kışkacı*” anlamına gelmektedir.

Yukarıda kısaca değinilen ve metal-ligand etkileşiminin doğasını durgun biçimde resmeden kuramlar ligand kaynaklı kimi özel etkileşimleri ele alma konusunda yetersiz kalabilmektedirler. Bu bakımdan, koordinasyon bağları içeren moleküllerin (komplekslerin) geometrileriyle bağlanma durumlarının kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde incelenmesi günümüzde önemini korumaktadır.

1.1 Karbenlerin Ligand Olarak Kullanımları

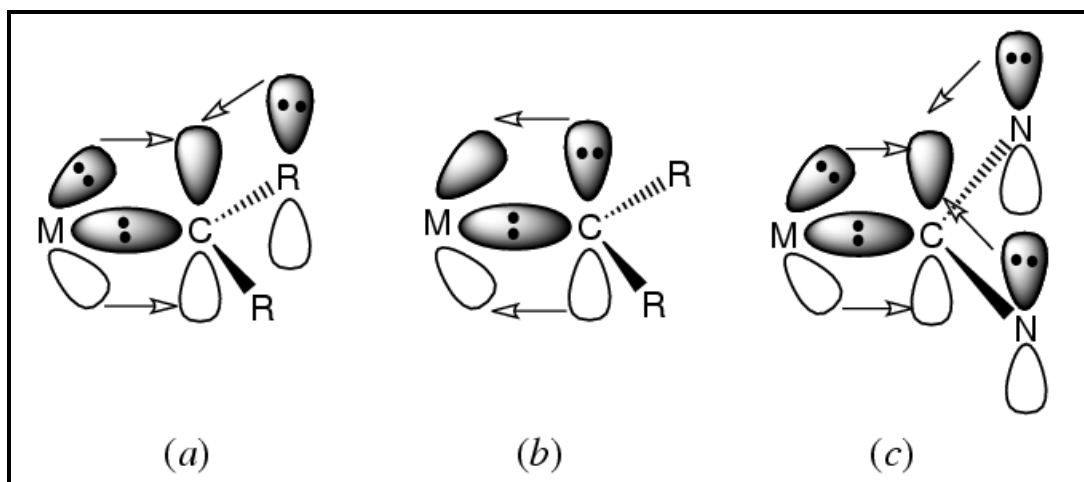
Karbenler karbon atomu üzerinde bağ yapmamış halde iki tane elektron barındıran elektronca yetersiz (*electron-deficient*) iki koordinasyonlu bileşiklerdir. Taban durumunda, söz konusu iki elektron karbenik karbonun ya aynı atomik yörüngesinin paralel olmayan spinli (*singlet*-Fischer karbenleri) elektronları ya da iki farklı atomik yörüngesinin paralel spinli (*triplet*-Schrock karbenleri) elektronları olabileceklerinden karbenlerin kararlılıkları uzun süre tartışmalı bir konu olarak kalmıştır. Karbenlerin kararlılıkları üzerine yapılan tartışmalar, Wanzlick ve Kleiner (1961) ile Wanzlick (1962) tarafından karbenlerin kararlılıklarının komşu (*vicinal*) amino sübstitüentler aracılığıyla dikkate değer biçimde artırılabilceğinin rapor edilmesine dek devam etmiştir.

Literatürde bilinen karben türleri; Fischer, Schrock ve N-Heterosiklik Karbenler (NHK) şeklinde üç sınıfa ayrılabilir (Garrison ve Youngs, 2005). Bu karben türlerinin kararlılıkları ve koordinasyon kimyasındaki kullanımlarını değerlendirebilmek ve metal atomuyla (veya iyonuyla) oluşturabilecekleri koordinasyon bağlarının oluşum mekanizmalarını anlayabilmek için atomik yörüngesi şemalarına yakından bakmak gerekir. Yukarıda adları geçen karben türlerinin yörüngesi şemaları Şekil 1.1'de görülmektedir.

Şekil 1.1'den görüleceği üzere, Fischer karbenleri⁴ metale σ bağıyla bağlıdır ve en azından bir alkil (R) grubu karben karbonunun boş *p* orbitaline elektron bağışında bulunabilir. Dolayısıyla Fischer karbeni alkil gruplarının en az birinden sağlanan

⁴ Bilinen ilk kararlı Fischer karben kompleksi 1964 yılında Ernst O. Fischer tarafından sentezlendi (Fischer, 1964).

elektron bağışıyla kararlı hale gelir. Öte yandan, Schrock tipi karbenlerde dolu karben karbonunun p orbitalinden metalin d_{π} orbitaline doğru bir elektron akışı söz konusudur. Bu sırada metal-karbon arasındaki σ bağındaki elektronların itici etkisi, Schrock karben komplekslerinin kararlılığını azaltır. Fischer karbenlerinin geç geçiş metalleriyle⁵ (d^6-d^{10}) oluşturdukları komplekslerin kararlılıkları metal iyonu ile ligand atomları arasındaki elektron-sever (*electrophilic*) etkileşimle açıklanırken, Schrock karbenlerinin⁶ erken geçiş metalleriyle (d^0-d^5) oluşturdukları komplekslerin kararlılıkları çekirdek-sever (*nucleophilic*) etkileşimle açıklanmaktadır (Díez-González ve Nolan, 2007). Karbenlerin koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanımlarına yönelik bu iki gelişmeye ek olarak, Wanzlick ve Schönherr (1968) ile Öfele (1968) literatürdeki ilk kararlı NHK komplekslerini birbirlerinden bağımsız biçimde rapor etmişlerdir.



Şekil 1.1 Ligand olarak kullanılan karben türlerinin yörüngesi diyagramları: (a) Fischer (b) Schrock ve (c) NHK.

N-Heterosiklik Karbenlerde (NHK) oluşan kompleksin kararlılığı, azot atomlarının p orbitalinden karben karbonunun boş olan p orbitaline doğru π -elektronu bağışısı sayesinde dikkate değer biçimde artırılmış olur. Dolayısıyla NHK'lerin ligand olarak kullanımları sırasında mükemmel σ -vericileri gibi

⁵ Rh metalinin de geç geçiş metallerinden biri olduğu gerçeğinin bu noktada hatırlanması yararlı olacaktır. Geç geçiş metalleri genellikle 16 elektron düzeninde kompleks oluşturma eğilimindedirler ve bunun sonucu olarak 5 ya da daha az sayıda koordinasyon bağı yaparlar.

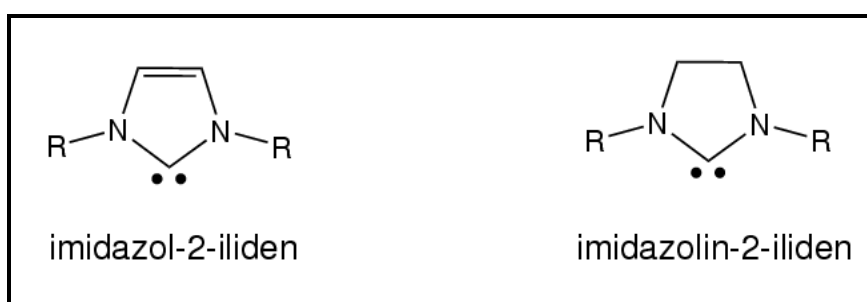
⁶ Bilinen ilk Schrock karben kompleksi 1974 yılında (Schrock, 1974; 1979) sentezlenmiştir.

davranırlar (Herrmann ve Köcher, 1997; Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000). Azot atomlarından, karben karbonunun boş p orbitallerine π -elektron bağışı NHK'lerin özellikle geçiş metalleriyle kompleks oluşturma yeteneklerini artırır, çünkü bu sayede NHK'den metal iyonuna güçlü bir bağlanma meydana gelir. NHK'lerin metallerle kompleks oluşturma mekanizmalarındaki ayırt edici özellikleri, onların iyi σ -donörleri ve kötü π -akseptörleri olmaları şeklinde özetlenebilir. Bunun nedeni de azot atomlarının ortaklanmamış elektronlarını kısmen karben karbonuna vermeleri gerçeğidir. İlgili literatürde NHK geçiş metali komplekslerinde π -geri bağlanmasının (*back donation*) ihmal edilebilir düzeyde olduğunu belirten pek çok deneysel ve kuramsal çalışma bulunmakla birlikte (Green, Scurr, Arnold ve Cloke, 1997; Boehme ve Frenking, 1998; Niehues ve diğer., 2002; Lee ve Hu, 2004; Saravanakumar, Kindermann, Heinicke ve Köckerling, 2006), NHK ligandların genel olarak σ -vericileri gibi davranacakları ve π -yörüngemsilerinin metale bağlanmaya katkı vermeyeceği biçiminde basitleştirilen düşüncenin her zaman geçerli olmadığını ve NHK halkasının boş π - π^* yörüngemsilerinin NHK-metal bağına katkı verebileceğini belirten çalışmalar da bulunmaktadır (Arduengo III, Gamper, Calabrese ve Davidson, 1994; Boehme ve Frenking, 1998; Gérard, Clot ve Eisenstein, 1999; Huang ve diğer., 2000; McGuinness, Saendig, Yates ve Cavell, 2001; Jazzar, Macgregor, Mahon, Richards ve Whittlesey, 2002; Deuvel, 2002; Termaten, Schakel, Ehlers, Lutz, Spek ve Lammertsma, 2003; Sübner ve Plenio, 2005). Hu, Castro-Rodriguez, Olsen ve Meyer (2004), Tonner, Heydenrych ve Frenking (2007) ile Díez-González ve Nolan (2007), π -geri bağlanması ihmal edilemeyecek düzeyde olan NHK komplekslerinde gözlenen π -geri bağlanma enerjisinin tüm yörüngemsi etkileşim enerjisinin %15-30 arasında değişen bir kısmını karşılayabileceğini rapor etmişlerdir.

Bununla birlikte, karbenlerin tek başlarına izole edilememelerinden kaynaklanan ve onların serbest halde kararlı halde bulunamayacakları düşüncesi Arduengo III, Harlow ve Kline (1991) tarafından rapor edilen ve imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile kararlı karben bileşiklerinin izole edilebileceğini ortaya koyan çalışmayla itibarını kaybetmiş ve koordinasyon kimyasında karbenlerin ligand olarak kullanıldığı geçiş metali içeren kompleksler için yeni sentez rotalarının önünü

açmıştır (Arduengo III, Gamper, Calabrese ve Davidson, 1994; Regitz, 1996; Kuhn, Kratz, Boese ve Bläser, 1994; Öfele ve diğer., 1993; Arduengo III, Dias, Calabrese ve Davidson, 1993). 1991 yılında imidazol-2-iliden bileşiklerinin izolasyonunun ardından, bu tez çalışması kapsamında incelenen imidazolin-2-iliden ligandlarının izolasyonu Arduengo III, Goerlich ve Marshall (1995) tarafından rapor edilmiştir. Şekil 1.2’de görülen NHK ligandlarının singlet taban durumları ile triplet uyarılmış durumları arasında 85 kcal/mol enerji farkı bulunmaktadır (Dixon, Dobbs, Arduengo III, Bertrand, 1991).

Karben ligandlarının kompleks oluşturma süreçlerinde ve bunun ötesinde sentezlenen karben komplekslerin çeşitli kimyasal mekanizmalarda sergiledikleri davranış çeşitliliği dikkate alındığında, yukarıda kısaca özetlenmeye çalışılan gelişmelerin koordinasyon kimyasında önemli bir atılıma tekabül ettiği söylenebilir. Yaygın olarak kullanılan farklı kovalan çatılara sahip N-Heterosiklik Karbenlerden bazıları Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında incelenen NHK’ler doymuş C-C bağı içeren imidazolin-2-iliden türevleridir. Doymuş C-C bağına sahip NHK’lerin katalitik aktivitelerinin doymamış muadillerine kıyasla daha yüksek olması bu noktada kayda değerdir (Herrmann, 2002). Bu davranışları onların doymamış muadillerine nazaran daha güçlü σ -vericileri olmalarıyla ilişkilendirilmektedir.



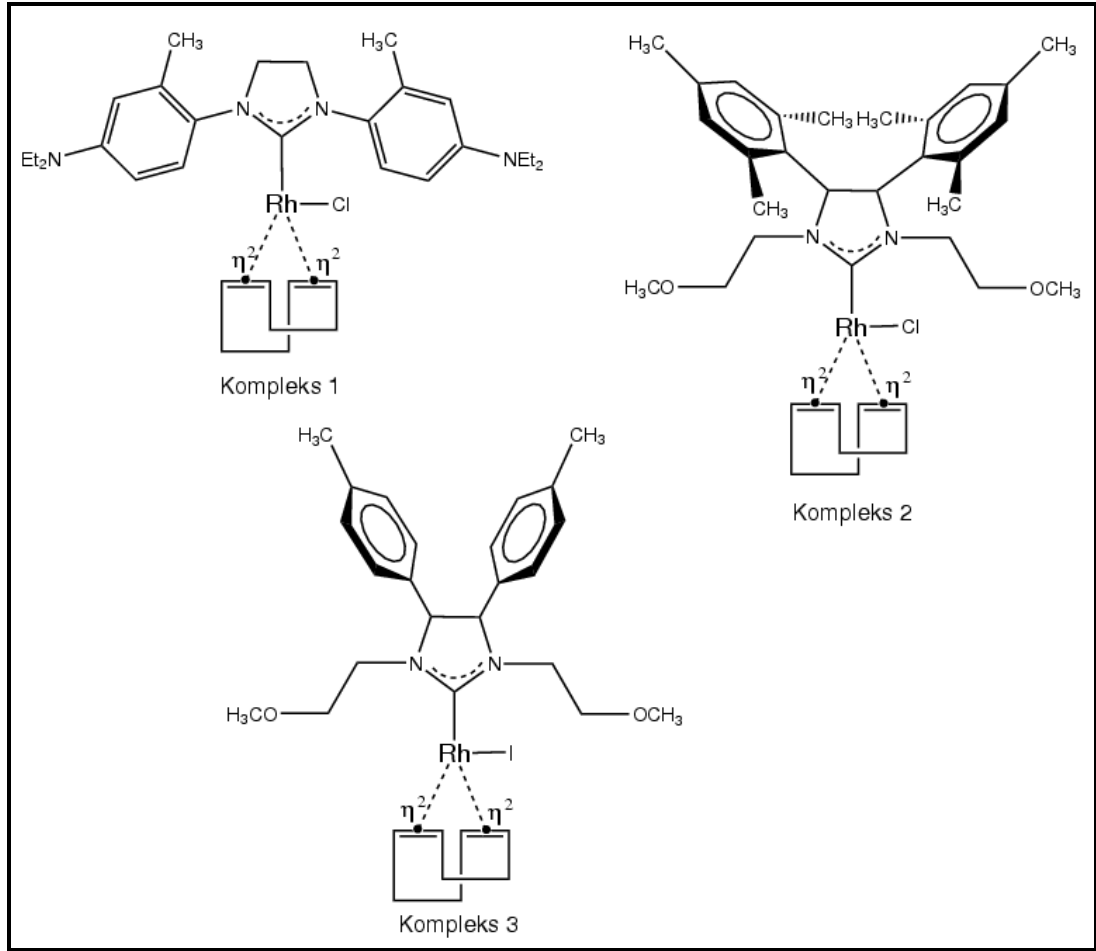
Şekil 1.2 Yaygın biçimde kullanılan NHK ligandları.

1.2 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları

Homojen katalizde kullanılan fosfin komplekslerine alternatif olarak kullanımları nedeniyle, N-Heterosiklik Karben (NHK) kompleksleri son zamanlarda giderek artan

bir öneme sahiptir (Herrmann ve Köcher, 1997; Weskamp, Böhm ve Herrmann, 2000; Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000; Jafarpour ve Nolan, 2000; Cowley, 2001). Bunun yanı sıra N-sübstitüye karben ligandlarının doğası bu komplekslerin katalitik etkinlikleri üzerine etkiye sahiptir (Çetinkaya, Özdemir ve Dixneuf, 1997; Çetinkaya, Özdemir, Bruneau ve Dixneuf, 1997). N-Heterosiklik Karbenlerin (NHK) geçiş metalleriyle oluşturdukları komplekslerin rodyum katalizli hidroformilasyon (Chen, Ren, Decken ve Crudden, 2000), hidrosilasyon (Herrmann, Goossen, Köcher ve Artus, 1996), furan sentezi (Küçükbay, Çetinkaya, Guesmi ve Dixneuf, 1996; Çetinkaya, Gürbüz, Seçkin ve Özdemir, 2002) ya da CO-C₂H₄ polimerleşmesi (Gardiner, Herrmann, Reisinger, Schwarz ve Spiegler, 1999) gibi bazı önemli kimyasal dönüşümlerde etkin olarak kullanılmaları nedeniyle son yıllarda dikkate değer bir ilgi odağı oluşturmaktadırlar. Ayrıca NHK kompleksleri beş üyeli hetero-halkalar içeren varyantları organometallic kimyada yaygın biçimde ligand olarak kullanılmaktadırlar (Bourissou, Guerret, François, Gabbai ve Bertrand, 2000).

Öte yandan, NHK komplekslerinin katıldığı katalitik tepkimelerin geleneksel katalitik tepkimelerden daha etkin olduklarını belirten çalışmalar literatürde yer almaktadır (Navarro, Kelly ve Nolan, 2003; Morrill, Funk ve Grubbs, 2004). NHK komplekslerinin sahip oldukları katalitik etkinliklerini onların yapısal özellikleriyle ilişkilendirerek anlamaya yönelik çalışmalar (yapı-reaktivite çalışmaları) özellikle karben halkasındaki C atomu civarındaki hacimli sterik grupların ya da imidazol halkasındaki C₄-C₅ bağının doyumunluğuyla katalitik aktiviteleri arasında ilişki kurma eğilimindedirler (Denk, Thadani, Hatano ve Lough, 1997; Arduengo III ve diğer., 1997; Arduengo III, Goerlich ve Marshall, 1995). Bununla birlikte, şimdiye kadar literatürde karben halkasının C₄ ve C₅ konumlarında hacimli (*bulky*) sterik gruplar içeren NHK komplekslerine ilişkin herhangi bir çalışmanın rapor edilmemiş olması, bu tez çalışması kapsamında hem N-sübstitüye hem de C₄ ve C₅ konumlarında hacimli sterik gruplar içeren doymuş NHK komplekslerinin yapısal karakterizasyonu konusundaki motivasyonumuzun kaynağını teşkil etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında incelenen Rh(I) NHK komplekslerine ait kimyasal diyagramlar ve IUPAC adlandırmaları Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3 İncelenen NHK komplekslerinin IUPAC adlandırılmaları: Kompleks 1 için [1,3-bis(2-metil-4-dietilaminofenil) imidazolidin-2-iliden] kloro (1,5-siklooktadien) rodyum(I), Kompleks 2 için [1,3-bis(metoksietil)-4,5-bis(2,4,6-trimetilfenil) imidazolidin-2-iliden] kloro (1,5-siklooktadien) rodyum(I) ve Kompleks 3 için [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I). η^2 dokunmaları için Bkz. dipnot 57.

BÖLÜM İKİ

TEK KRİSTAL X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİ

*Önce, belirsiz şekiller gibi görünen bu esrarlı çizgiler yavaş yavaş,
anlaşılır sistemler haline gelmeye başladı.*

– Oğuz Atay

XX. yüzyılın deneysel bilimlerindeki en önemli atılımlarından biri sayılan ve günümüzde de güncelliğini koruyan tek kristal X-ışını kırınımına yönelik ilk çalışmalar birbirlerinden bağımsız olarak Cambridge’te W. H. Bragg ve W. L. Bragg (1913) ve Münich’te M. von Laue (1914) öncülüğünde gerçekleştirilmiştir (Sayre, 2002). Bu çalışmalar esas itibarıyla, dalgalı boyları yaklaşık örgü parametresi düzeyinde olan X-ışınlarının kristal numuneleri tarafından kırınımına uğratılabileceği ve elde edilen kırınım lekelerinin şiddetleriyle konumlarından yararlanılarak kristalin atomik kompozisyonu hakkında ayrıntılı bilgi sağlanabileceği düşüncesine dayanmaktadır. Devrimsel nitelikteki bu düşünce sayesinde, o güne değin morfolojik düzeyde kalan kristalografi bilimi etkin bir deneysel inceleme aracına dönüştürülebilmştir.

Bu bölümde, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle moleküler ve kristal yapı analizi çalışmalarının altında yatan fiziksel kavram ve ilkelere ek olarak, yöntemin deneysel aşamalarına yönelik bilgilerin özet halinde sunulması hedeflenmektedir. Bu nedenle, numune seçiminde dikkat edilecek noktalar, veri indirgeme sürecinin ayrıntıları, veri toplamada kullanılan kırınım metrenin tanıtımı, yapı çözümü ve arıtımı ile arıtımda karşılaşılan zorluklara ilerleyen kısımlarda sırasıyla değinilecektir.

2.1 Numune Seçimi

X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristalografik inceleme süreci ilgilenilen bileşiğe ait uygun tek kristal numunesinin seçimiyle başlar. Çıplak gözle bir kristal numunesinin tek kristal olup olmadığını anlamak imkânsızdır. Bu nedenle, numune

seçiminin tercihan ışığı kutuplayabilen bir mikroskop yardımıyla yapılması gerekmektedir⁷. Numuneler arasında olabildiğince düzgün iç ve dış morfolojiye sahip olanı seçilir. İçinde hava kabarcığı, çatlak, kırık hatlar ya da belirgin iç bölgeciklerin varlığı gibi optik kusurların yanı sıra dış yüzeylerinde çapaklanma (ya da uydu kristal-*satellite crystal*) kusurlarını en az içeren ya da hiç içermeyen numunenin seçilmesine özen gösterilir. Ayrıca sahip olunan numunelerden belirgin biçimde farklılaşmamış bir örneğin seçimi numunenin bileşiği temsil edebilirliği açısından önemlidir.

Numune seçiminde ikinci bir önemli nokta da numunenin geometrik boyutlarıdır. Kullanılacak X-ışınımının dalga boyuna bağlı olarak optimum boyutlardan söz etmek mümkündür. Kristalin Lambert-Beer yasasında⁸ öngörülen doğrusal soğurma katsayısı (μ) ile kristalin optimum boyutları (t) arasında genel olarak $\mu t \leq 2$ eşitsizliğinin geçerli olduğu düşünülür. MoK_α ışınımı için tek çekirdekli organometalik kristal numunelerinin kabaca $\mu t \leq 1 \text{ mm}^{-1}$ eşitsizliğine riayet ettiği söylenebilir. Kristal seçimi aşamasında uygun büyüklükte kristal bulunamadığında, seçilen kristalin kesilerek istenilen büyüklüğe getirilmesi sağlanır⁹.

Uygun kristal seçimi aşamasını, numunenin gonyometre başlığına takılarak merkezlenmesi aşaması izler. Merkezlenme aşamasının amacı numune üzerine gönderilecek X-ışınlarının tamamının numune üzerine düşmesini sağlamaktır. Numune merkezlenmesi sırasında kırınım metrenin eksenleştirici tüpünün çapı da dikkate alınmalıdır. Numune üzerine gönderilen X-ışınlarının tamamının ya da bir kısmının kristal üzerine düşmemesi durumunda, şiddet verilerinde düzenli

⁷ Uygun bir numune kutuplayıcı optik mikroskop altında 90° döndürüldüğünde tamamen kararmalıdır. Döndürüldükten sonra içerisinde kısmi aydınlıklar içeren numunelerin ya tek kristal olmadıkları ya da ikiz kristal olabilecekleri akla getirilmelidir. İkiz kristaller için Bkz. § 2.5.5.

⁸ Numune içinde d kadar mesafe kat etmiş X-ışınımının şiddeti (I) ile bu ışının numuneye girmeden önceki şiddeti (I_0) arasında $I = I_0 \exp(-\mu d)$ ilişkisi bulunmaktadır. Burada μ numunenin doğrusal soğurma katsayısını göstermektedir. Genelde μ kullanılan ışınımın dalga boyu ve birim hücre içindeki elektron sayısı dolayısıyla da atom sayısı arttıkça artar.

⁹ Kristal numunesinin kesimi deneyim isteyen bir süreçtir. Kristal kesilirken elde edilecek morfolojinin öngörülebilmesi oldukça önemlidir. Kesim sonrasında elde edilecek olan morfolojiye karar veren kavram kristal yüzeylerinin (*facet*) kararlılıklarıdır. Kristal yüzeyleri dikkate alınarak gerçekleştirilecek kesim işlemi ileride açıklanacak kırınım verileri üzerindeki yüzey endeksleri yardımıyla soğurma düzeltilmesinin (§2.2.3) etkin olarak yapılmasını kolaylaştıracak biçimde gerçekleştirilmelidir.

azalmaların varlığı gündeme gelecektir. Bu nedenle, seçilecek numunenin boyutlarının eksenleştirici tüpün çapından büyük olmamasına dikkat edilmelidir.

2.2 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler: Veri İndirgeme

Uygun kristal seçiminin ardından gerçekleştirilecek olan veri toplama ve indirgeme süreci, belirli θ açılarında numune tarafından kırınıma uğratan X-ışınlarının şiddetlerinin ölçülmesiyle başlar. Sözü edilen bu açılar kristal örgü noktalarına yerleşmiş atomları içeren birbirine paralel düzlemler arasındaki mesafeye ve kullanılan X-ışınının dalga boyuna bağlıdır (Bragg ve Bragg, 1913; Bragg, 1914). Ölçülen bu şiddet verileri yapı çözümü sırasında kullanılacak yapı faktörü¹⁰ genliklerinin karesiyle orantılıdır (Bragg, 1929). Yapı faktörü genliklerinin belirlenebilmesi için bazı düzeltme çarpanlarının bu şiddet verilerinin indirgenmesi sırasında dikkate alınması gerekmektedir. Kristal yapı faktörünün genliği ($|F(hkl)|$), kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğu tarafından saçılan X-ışınının genliğinin bir tek elektrondan saçılan X-ışını genliğine oranı olarak tanımlanır (Wallwork, 1980). Burada (hkl) düzlem Miller indislerini göstermektedir. Kristalin (hkl) düzleminden kırınıma uğrayan X-ışınlarının şiddeti ile yapı faktörünün genliği arasında $I(hkl)=L \cdot p \cdot E \cdot A \cdot T \cdot k \cdot |F(hkl)|^2$ eşitliğiyle ifade edilen ilişkinin varlığı öngörülebilir. Bu eşitlikte görülen sembollerin anlamları aşağıdaki alt bölümlerde açıklanacaktır.

2.2.1 Lorentz Çarpanı

Söz konusu bu düzeltme çarpanları *geometrik* ve *fiziksel* olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilir. Geometrik bir düzeltme çarpanı olan Lorentz düzeltmesi (L) genel olarak kırınım geometrisine bağlıdır. Numunenin dönmesi sırasında her bir *karşıt örgü*¹¹ noktasının farklı çizgisel hızlara sahip olması nedeniyle, daha hızlı olan karşıt

¹⁰ Bir kırınım deneyi sonucunda elde edilen kırınım şiddetlerini belirleyen, kristalin birim hücresindeki atomik kompozisyona bağlı olan nicelik. Yapı faktörlerine, kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğunun Fourier katsayıları gözüyle de bakılabilir.

¹¹ Bir kristalden elde edilen üç boyutlu X-ışını kırınım deseni karşıt örgü olarak da adlandırılır ve kırınım desenini üreten üç boyutlu kristal örgü noktaları kümesinin Fourier dönüşümüne karşılık gelir.

örgü noktalarından alınan kırınım şiddetleri daha yavaş olanlardan alınanlara nazaran küçük olacaktır.

Dört eksenli (*serial*) kırınım metrelerde Lorentz düzeltmesi $L = \text{cosec} 2\theta$ çarpanı kullanılarak yapılmaktayken, tüm yansımaların ekvatorial düzlemde toplanmadığı alan detektörlü kırınım metrelerde bu düzeltme, karşıt örgü vektörüyle ekvatorial düzlem arasındaki açı (ϕ) da göz önüne alınarak daha karmaşık bir hesaplamayla yapılır (Kabsch, 1988). Massa (2004) bu düzeltmenin veri toplama sürecinde kullanılan tarama türünün de (ω - ya da Φ -taraması) bir fonksiyonu olduğunu kaydetmektedir. Tüm yansımaların ekvatorial düzlemde toplanmadığı durumlarda ya da karşıt örgünün ϕ enleminden elde edilen yansıma şiddetlerinin düzeltilmesinde kullanılan trigonometrik Lorentz çarpanı $\text{cosec} \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \theta)^{-1/2}$ ile verilir (Lipson, Langford, ve Hu, 2004). Ekvatorial düzlemde toplanan yansıma şiddetleri ($\phi = 0$) için bu düzeltme çarpanının dört eksenli kırınım metrelerdekine indirgenebileceği açıktır.

2.2.2 Kutuplanma Çarpanı

Ölçülen yapı faktörü şiddetleri ile yapı faktörü genlikleri arasındaki fiziksel düzeltmeler arasında kutuplanma (p), sönüm (E), soğurma (A), sıcaklık (T), ve ölçek çarpanı (k) sayılabilir. Kutuplanma düzeltmesi numune üzerine gönderilen kutuplanmamış X-ışınlarının kırınımına uğradıktan sonra kutuplanmalarından kaynaklanır. Veri toplama sırasında $p = (1 + g \cos^2 2\theta) / (1 + g)$ çarpanıyla düzeltilir ve bu sırada monokromatör kullanılmadıysa $g=1$ iken (McLachlan ve Christ, 1949; Jackson, 1975), monokromatör kullanılması durumunda $g \neq 1$. Massa (2004), monokromatör kullanımına bağlı olarak meydana gelecek ek kutuplanmalar söz konusu olduğunda bile kutuplanma düzeltmesinin MoK_α ışınımı için ihmal edilebilir düzeyde kaldığını ve nadiren %1'den büyük düzeltmeler gerektirdiğini kaydetmektedir (s. 86-87).

2.2.3 Soğurma Düzeltmesi

Soğurma düzeltmesi (A), kristal içinden geçen X-ışınlarının şiddetlerinin bir kısmının soğurulmasından kaynaklanır. STOE IPDS II kırınım metresinde X-RED yazılımı kullanılarak yüzey-endeksli Gaussiyen entegrasyonu türünde bir soğurma düzeltmesi uygulanır. Bu amaçla gelen ve yansıyan ışınların numune içinde aldıkları yollar ve dalga vektörleri, yüzey (*facet*) endeksleri yardımıyla hesaplanır. Bu sayede, kristal hacmi içerisine yerleştirilen ızgara çizgilerinin tanımladığı hücreler üzerinden alınan bir toplama dönüştürülen geçirgenlik (*transmission*) faktörünün¹² belirlenmesi kolaylaştırılır.

Birim hücre eksenlerine paralel olarak seçilerek ızgaralara bölünen numune hacmi eşboyutlu (*isometric*) olmayan hücreler üzerinden tanımlanır (Coppens, 1970). Eşboyut yokluğundan kaynaklanan hatalar (hesaplanacak entegrallerin tam değerleriyle kafes hücrelerinin eşit olmayan hacimleri arasındaki fark) Gaussiyen sabitleriyle hücrelere ağırlık ataması yapılarak telafi edilir. Soğurma düzeltmeleri hesap edilirken, birim hücrenin a -ekseni boyunca $x_i = x_{\min} + (x_{\max} - x_{\min})X_i$ olacak biçimde seçilen her x_i için, b -eksenine paralel olarak çekilen çizgilerle iki boyuta yükseltile tarama işlemi, $y_{ij} = y_{\min}(x_i) + [y_{\max}(x_i) - y_{\min}(x_i)]X_j$ noktalarının tanımlanmasıyla devam eder. Benzeri şekilde c -eksenine paralel biçimde tanımlanan $z_{ijk} = z_{\min}(x_i, y_j) + [z_{\max}(x_i, y_j) - z_{\min}(x_i, y_j)]X_k$ noktalarının belirlenmesiyle sonlandırılan ızgaralara ayırma işleminin ardından, toplanan yansıma şiddetleri üzerindeki soğurma düzeltmeleri

$$A = \frac{1}{V} \sum w_i w_j w_k \exp(-\mu T_{ijk}) \quad (2.1)$$

eşitliği yardımıyla sonlu bir toplama indirgenen geçirgenlik faktörleri üzerinden hesaplanabilir (Maslen, 2004). Burada, T_{ijk} gelen ve kırılan ışınların numune içerisinde aldıkları yolların toplamını, P_n , n . Legendre polinomunu göstermek üzere w_i ağırlık faktörleri

¹² A ile gösterilen ve numuneden kırınımına uğrayan X-ışınının şiddetinin (I) numuneye gönderilen X-ışınının şiddetine (I_0) oranı olarak tanımlanan *geçirgenlik* deyimiyile soğurulma sonucunda ışının şiddetindeki azalma kastedilmektedir.

$$w_i = \frac{2}{(1 - X_i^2)} (P'_n(X_i))^2 \quad (2.2)$$

ile tanımlanır. X_i , X_j ve X_k yukarıda belirtilen Gaussiyen ağırlık sabitlerini göstermektedir. Sözü edilen Gaussiyen sabitlerini içeren bir çizelge Abramowitz ve Stegun (1972) tarafından hazırlanmıştır (s. 916).

2.2.4 Sönüm Düzeltmesi

Sönüm düzeltmesi (E) kristalin iç düzlemlerinden yansiyarak kırınıma uğrayan ışınların şiddetlerinde meydana gelen azalmayı düzeltmek amacıyla uygulanır. Birincil ve ikincil olmak üzere iki tür sönümlenmeden bahsetmek mümkündür fakat bunları deneysel olarak birbirlerinden ayırt etmek imkânsızdır. Kristal numuneleri mozaik bloklardan oluşmuştur (Bragg, Darwin ve James, 1926). Bu mozaik blokların yönelimleri birbirlerinden hafifçe farklılık arz edebileceğinden, Bragg kırınım şartının gerçekleşeceği açılarda bir miktar farklılık olması beklenir. Başka bir deyişle, kristalin en dış yüzeyinden kırınıma uğrayan ışınların bir kısmı iç tabakalardan kırınıma uğramayarak kristali terk edebilir. Bu mozaik blokların açısız ayrışmaları ne kadar küçükse (numune ne denli mükemmelse) dış yüzeyden kırınıma uğrayan ışınların kristali terk etmeden önce yeniden kırınıma uğramaları olasılığı o denli büyük olacaktır.

Sönüm düzeltmesinin $[E(2\theta)]$ analitik formunun açısız bağımlılığı $E(2\theta) = E_L \cos^2 \theta + E_B \sin^2 \theta$ biçiminde ifade edilebilir (Sabine, 2004). Burada E_L ve E_B sırasıyla θ kırınım açısının 0 (*Laue*) ve $\pi/2$ (*Bragg*) değerlerine karşılık gelen düzeltmeleri simgelemektedir ve aşağıdaki ifadelerle tanımlanırlar:

$$E_L = \begin{cases} \exp(-y) \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{4} - \frac{5x^3}{48} + \frac{7x^4}{192}\right) & , x \leq 1 \\ \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \exp(-y) \left(1 - \frac{1}{8x} - \frac{3}{128x^2} - \frac{15}{1024x^3}\right) & , x > 1 \end{cases} \quad (2.3)$$

ve

$$E_B = \frac{\exp(-y) \sinh y}{y(\sqrt{1 + Bx})}. \quad (2.4)$$

Bu eşitliklerde kullanılan kısaltmalar ise D kırınan ışının kristal içerisinde kat ettiği mesafe, $\Omega = \frac{\tanh(\mu D/2)}{(\mu D/2)}$, $B = \frac{1}{y} - \frac{\exp(-y)}{\sinh y}$, kırınım düzlemine dik numune kalınlığı T ve $Q=(N_c \lambda F)^2/\sin\theta$ olmak üzere, $x = QTCD$ ve $y = \mu D$ olarak ifade edilebilir (Wilson, 1949a).

Yukarıda açıklanan birincil sönüme ek olarak, numunenin yüzeyinin mükemmel olmamasıyla ilişkili ikincil sönümde ise kristalin dış yüzeyine gelen ışınların büyük ölçüde yansımaları söz konusudur. Daha derinlerde yer alan yansıtıcı tabakalara düşen ışına az olduğundan bu tabakalardan alınan yansıma şiddetlerinde beklenmedik bir azalma meydana gelir (Sabine, 1985). Sheldrick (1998), SHELXL-97 yazılımında sönüm düzeltilmesi yapılırken, her bir kırınım verisinin ilgili $k[1+0.001 \times F_{\text{hes}}^3 \lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$ ifadesiyle çarpıldığını belirtmektedir (s. 7-7). Burada k , genel ölçek çarpanını (*overall scale factor*), λ kullanılan ışının dalgaboyunu, θ kırınım açısını ve F_{hes} hesaplanan yapı faktörü genliğini göstermektedir. Bu deneysel eşitliğin hem birincil hem de ikincil sönümden kaynaklı düzeltmeleri gerçekleştirdiği düşünülür. Literatürde böylesi bir eşitliğin varlığına dair bir çalışma şimdye değin rapor edilmemiş olmakla birlikte, Larson'un (1970) çalışması bu konuda başvurulabilecek geçerli bir kaynak olarak görülebilir.

2.2.5 Sıcaklık Çarpanı

Kristal içerisindeki atomların yerleştikleri örgü noktaları etrafında sıcaklığın etkisiyle titreşim hareketi yapmaları nedeniyle (Tilley, 2006)¹³, gerçekleştirilen bir kırınım deneyinde kristal içerisindeki atomların atomik saçma faktörünün mutlak sıfırdakinden farklı olacağı söylenebilir. Atomik saçma faktörlerinde sıcaklıkla birlikte gözlenen doğrusal olmayan azalma atomların örgü noktaları etrafındaki titreşim genliklerinin artmasıyla açıklanabilir. Bunun sonucunda, yapı faktörlerinin genlikleri (dolayısıyla kırınan X-ışınlarının şiddetleri) etkileneceğinden, sıcaklık çarpanıyla (T) düzeltilmesine gereksinim duyulmaktadır. Bu çarpan atomun yön-bağısız (*isotropic*) sıcaklık faktörü B , kullanılan ışının dalgaboyu λ , kırınım açısı θ

¹³ Bu titreşim hareketleri kırınım desenindeki lekelerin konumlarının değil yalnızca şiddetlerinin değişmesine neden olur (Tilley, 2006, s. 130).

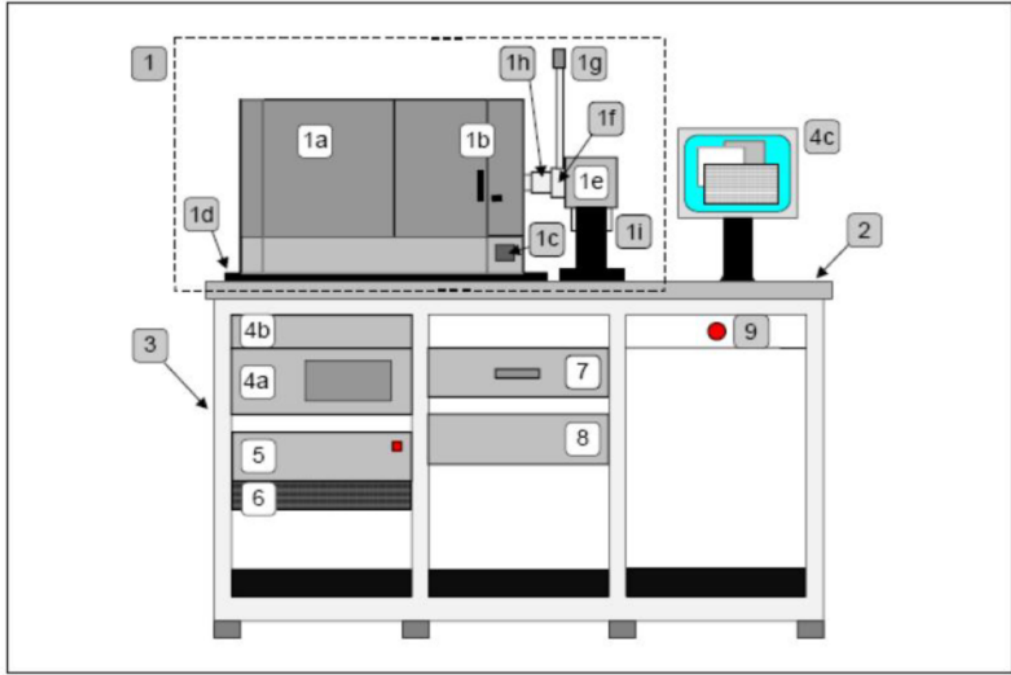
olmak üzere $\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$ ile verilir (Wilson, 1949b). Atomun yön-bağlı (*anisotropic*) ortogonal ısı yer değiştirme parametresi tensörünün izinin üçte biri olarak hesaplanan U_{iso} ile yön-bağısız titreşim parametresi B arasında $B=8\pi^2U_{\text{iso}}$ ilişkisi vardır ve geleneksel birimi Å^2 'dir. Bilhassa büyük kırınım açılarında (θ), kırınan ışınların şiddetleri üzerinde büyük bir düzeltme yapılmasına neden olan bu etkinin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kırınım deneyleri yardımıyla azaltılması mümkündür.

2.2.6 Ölçek Çarpanı

Kırınan X-ışınlarına ait deneysel olarak gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü genlikleri birbirinden farklıdır. Bu fark ölçek çarpanıyla (k) giderilir. Tez çalışması kapsamında kullanılan SHELXL-97 yazılımı ölçek çarpanını hesaplarken, tüm veri seti üzerinden hesaplanan ölçülen yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasının hesaplanan yapı faktörü genliklerinin karelerinin ortalamasına oranını dikkate alır.

2.3 STOE IPDS II Kırınım Metresi

Bu tez çalışması sırasında incelenen numunelere ait kırınım verileri, ana kısımları Şekil 2.1'de gösterilen STOE IPDS II kırınım metresi kullanılarak toplanmıştır. IPDS II kırınım metresi gonyometre başlığında tutulan numunenin Şekil 2.2'de gösterilen iki eksen (ω - ve Φ -eksenleri) etrafında dönmesine izin veren bir yapıya sahiptir. Kristal numunesi düşey ω -ekseni etrafında 0° - 180° aralığında dönebilirken, ω -ekseniyle 45° 'lik bir eğim yapacak şekilde duran Φ eksenini 0° - 360° aralığında değişen değerler alabilir. Eksen sayısının görece azlığından ötürü toplanacak yansımaların birbirinden istenilen ölçüde bağımsız olmaması nedeniyle bir numuneye ait yapının aydınlatılabilmesi için üç ya da dört eksenli kırınım metrelerde toplanandan daha fazla sayıda yansıma toplanır. Bununla birlikte 34 cm çapında gelişmiş bir görüntüleme plakasına sahip olması nedeniyle saatte iki bin civarında yansıma toplayabilme kapasitesine sahiptir ve bu özelliği veri toplama süresini makul bir düzeye indirir. Kırınım metrenin çalışmasını açıklamak için Şekil 2.3'de görülen IPDS II cihazının iç kısmının ayrıntılarına değinmek yerinde olacaktır.



Şekil 2.1 STOE IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) kırınım metresinin şematik temsili. (1) IPDS II cihazı: (1a) Gonyometre ve tarayıcıyı içeren ışın koruma yuvası (1b) Güvenli Bölme (1c) Örnek aydınlatma kadranı (1d) Hizalama için alt plaka (1e) X-ışını tüpü ve yuvası (1f) X-ışını panjuru (1g) Panjur ışığı (1h) Monokromatör (1i) Güvenlik devresi (2) Tezgâh (3) Raflar (4) Kırınım kontrolü için PC ve ana şalter (4a) PC (4b) Tuş takımı ve fare (4c) Monitör (5) Ara birim ve şalter (6) Toz filtreleri ve fanlar (7) Çekmece (8) Jeneratör (9) Acil durum kapatma düğmesi.

Görüntüleme Plakası (GP): 340 mm çapındaki plaka 15 mm'lik koruyucu bir tabaka ile kaplanmış ve 0.3 mm kalınlığındaki BaFBr:Eu⁺² tabakası içeren esnek polyesterden imal edilmiştir. Numuneden kırınımına uğrayan X-ışınlarına maruz kalan plakadaki BaFBr'de elektronlar F merkezlerinde tuzaklanırken Eu⁺²'da tuzaklanmışdeşiklerin (*holes*) oluşması sağlanır (Zimmermann, Kolb, Hesse, Schlapp, Schmechel ve von Seggern, 2004). F merkezleri yaklaşık 600 nm'lik bir soğurma bandına sahiptir. GP taraması sırasında okuyucu kafa bünyesinde bulunan He-Ne lazeri (633 nm) sayesinde plakayı ışınlar ve bunun sonucunda F merkezlerinde tuzaklanmış elektronlar iletim bandına çıkarak Eu⁺²'da tuzaklanmış boşluklar ile birleşirler. Tuzaklanan bu elektron ve boşluklar arasındaki enerji farkına karşılık gelen ve dalgaboyu yaklaşık 400 nm olan mavi bir ışınım gözlenir. Yayınlanan bu fotoyarımlı mavi ışınım okuyucu kafa tarafından bir foto-çoğaltıcı tüpe gönderilerek şiddetlerinin sayısallaştırılması sağlanır. Sayısallaştırılan bu şiddetler entegre

edilerek dijital ortamda kaydedilir. GP üzerindeki kırınım deseni on saat saklanabilir. Eksen açılarının belirli birer değerine karşılık gelen her bir kırınım deseninin GP üzerinde yarattığı şiddetlere ilişkin bilgi yaklaşık 5 MB'lık bir bellek hacminde saklanır. Görüntüleme plakası üzerindeki kırınım lekelerinin konumları birim hücre parametreleriyle ilişkiliyken, bu lekelerin şiddetleri birim hücredeki atomların kesirsel koordinatlarıyla ya da başka deyişle atomik düzenlenişle ilişkilidir.

Görüntüleme Plakası Taşıyıcısı: Okuyucu kafa, silici halojen lamba gibi tarayıcının tüm aksamını taşıyan parçadır. Stepper motor yardımıyla numune ile IP arasındaki uzaklık hassas biçimde ayarlanabilmektedir.

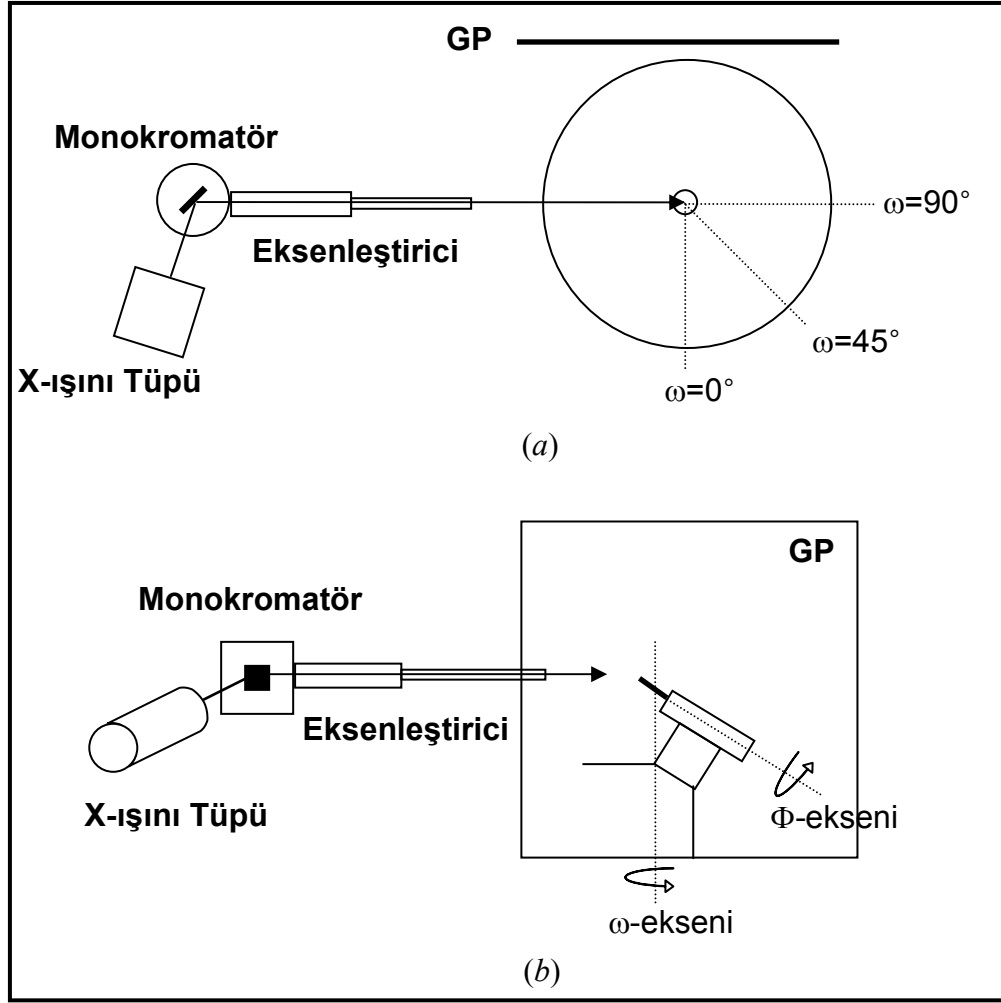
Eksenleştirici: 0.5 ve 0.8 mm çapındaki ince metal bir tüptür ve monokromatik X-ışını demetinin ıraksamasını azaltarak demeti ışın haline getirir.

Gonyometre: Birer stepper motor yardımıyla başlığa takılan tek kristal numunesini ω - ve Φ -eksenleri etrafında döndürmeye yarar.

Okuyucu Kafa: GP üzerinde depolanan bilgiyi okuyan opto-elektronik bir araçtır. Bir foto-çoğaltıcıya bağlı olan okuyucu kafa bünyesinde yukarıda açıklanan mekanizma çerçevesinde bir He-Ne lazeri barındırır.

Silici ışıklar: Halojen lambalar kullanan bu kısım her bir kırınım desenine ait şiddetler okunup kaydedildikten sonra GP üzerinde kırınım lekelerine ait bilginin silinmesi işlevini üstlenir.

Video Kamera: Gonyometre başlığına takılan kristal numunenin istenildiği gibi yönlendirilmesi ve numunenin merkezlenmesi işlemini kolaylaştırır. Ölçeklendirilmiş olan kamera numunenin boyut tayininde ve soğurma düzeltmesinde kullanılan numune yüzeylerinin (*facet*) endekslenmesinde kolaylık sağlar.



Şekil 2.2 STOE IPDS II kırınım metresindeki dönü eksenlerinin şematik gösterimi: (a) Üstten (b) Yandan görünümü.

2.4 Kristal Yapı Çözümü

Kristalografi, herhangi bir tek kristal numunesinden kırınımına uğrayan X-ışınlarının genlik ve faz bilgilerinin elde edilmesi durumunda birim hücreye ait elektron yoğunluğu haritasının (E -map) bir Fourier dönüşümü yardımıyla elde edilebileceği düşüncesine dayanmaktadır (Bragg, 1929). Elektron yoğunluğunun atomların bulunduğu konumlarda yüksek değerler alacağı düşünüldüğünde, söz konusu bu E -haritaları atomik konumların belirlenmesi amacıyla kullanılabilir. Böylesi bir haritayı, yalnızca kırınım deneyi sonucunda elde edilen yapı faktörlerine ait genlik bilgilerinden yararlanarak ortaya çıkarmak kristalografinin temel problemidir. E -haritalarının kullanımını etkileyen üç temel etken; verilerin

çözünürlüğü, içerdikleri deneysel hatalar ve fazlara ilişkin hesapsal hatalar biçiminde sıralanabilir.



Şekil 2.3 IPDS II cihazının iç kısmının ayrıntıları. (1) Görüntüleme plakası-GP (2) Okuyucu kafa (3) Ana ışın tutucusu (4) Silici ışıklar (5a) ve (5b) Örnek aydınlatma lambaları (6) Video kamera (6a) Kamerayı hareket ettiren tutucu (6b) Optik kısım (7a) Eksenleştirici (7b) Eksenleştirici tutucusu (7c) Ek sabitleme vidası (7d) Güvenlik düğmesi (8) Omega dönü eksen (9) Phi eksen-örneği döndüren eğik eksen (10) Gonyometre başlığı (11) Görüntüleme plakası taşıyıcısı.

2.4.1 Doğrudan Yöntemler: Faz Sorunu ve Çözümü

Yapı faktörleri ile birim hücredeki elektron yoğunluğu arasında

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

bağıntısı bulunmaktadır (Hauptman, 1986). Burada \mathbf{h} kırınım deneyinde şiddet verisi toplanan herhangi bir (hkl) düzleminin Miller indislerini, \mathbf{r} birim hücre içindeki herhangi bir konumu, V ise birim hücrenin hacmini göstermektedir.

Kompleks bir nicelik olan yapı faktörü $F(\mathbf{h})=|F(\mathbf{h})|\exp(i\phi(\mathbf{h}))$ biçiminde genlik ve faz bileşenlerine ayrılabilceğinden, elektron yoğunluğu haritasını elde etmek amacıyla ölçülen yapı faktörleri genliklerinin yanı sıra, $\phi(\mathbf{h})$ fazlarının da bilinmesi gerekir. Yapı faktörlerine ait fazların deneysel olarak belirlenmesi mümkün olmadığından, genlik bilgisinden yararlanarak fazların belirlenmesi esasına dayanan *doğrudan yöntemler* (DY) kullanılarak yapı faktörlerinin fazları belirlenebilir.

Literatürde faz sorununun aşılmasına yönelik çalışmaların, 1940'lı yılların sonu ile 50'li yılların başlarında yoğunlaştığı gözlenir (Gillis, 1948; Harker ve Kasper, 1948; Goedkoop, 1950; Okaya ve Nitta, 1952a; 1952b; 1952c; Sakurai, 1952). Bu çalışmalarda, ortaya konan eşitsizlikler simetri merkezli (sentrik) yapılara ait şiddetli yansımaların genlik bilgilerinden yararlanarak fazları bilinmeyen yansımaların fazlarının bulunmasına yardımcı olmakla birlikte, sınırlı bir kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle faz sorununa doyurucu yanıtlar sunamamaktadırlar (Woolfson, 1987).

Faz sorununa doyurucu yanıtlar üreten DY'in dayandığı iki vazgeçilmez koşul (*conditio sine qua non*) vardır. Bunlardan ilki, birim hücreye ait elektron yoğunluğunun birim hücre içindeki her noktada *pozitif tanımlı* olmasıdır. Bu özellik birim hücre dâhilinde Fourier dönüşümü tanımlanabilmesi için gereklidir, zira *yapı faktörleri* ile *elektron yoğunluğu* birbirlerinden Fourier dönüşümüyle elde edilebilir büyüklüklerdir. Bu düşünce esas itibarıyla pozitif tanımlı Fourier serileri üzerine yapılan bir incelemeye dayanır (Bricogne, 2001). Toeplitz-Carathéodory-Herglotz teoreminden¹⁴ hareketle, 1950 yılında kristalin birim hücresindeki elektron yoğunluğunun pozitif tanımlı olması düşüncesi faz seti genişletme¹⁵ sürecinde kullanılacak ve elemanları yapı faktörlerinin kendileri olan Karle-Hauptman determinantlarının pozitif tanımlı olmasıyla ilişkilendirildi (Karle ve Hauptman, 1950; Hauptman ve Karle, 1950). Bu sayede elde edilen determinantsal eşitsizlikler

¹⁴ Bu teorem, toplanabilir ve entegre edilebilir tüm fonksiyonlar sınıfı L^1 'nin elemanı olan f fonksiyonunun ancak ve ancak tüm n değerleri ($n \geq 1$) için f pozitif tanımlı $T_n(f)$ Toeplitz formuna sahip ise negatif tanımlı olmadığını ifade eder. Toeplitz formunun determinant temsilinin kristalografik faz probleminin çözümü için uygulanabileceği düşüncesi Karle ve Hauptman tarafından önerilmiştir (Karle ve Hauptman, 1950; Hauptman ve Karle, 1950).

¹⁵ *Faz seti genişletmesi*, fazları bilinen az sayıdaki yansımadan hareketle fazları bilinmeyen diğer yansımaların fazlarının elde edilmesi işlemidir.

bilgisayar programları yardımıyla kolayca işlenebilir olduklarından, şiddetli olmayan yansımaları da içerecek tarzda faz seti genişletme sürecinin yürütülmesini kolaylaştırır.

İkinci varsayım ise *atomiklik* olarak adlandırılır. Buna göre kristal yapıdaki atomlar birbirinden ayrık küresel nesnelere betimlenir. Atomiklik varsayımı ($\rho = \rho^2$) birim hücredeki elektron yoğunluğu haritasında gözlenen maksimumların şiddetleriyle değil yalnızca konumlarının belirlenmesine odaklanır. Bu düşünceden yararlanan Sayre (1952) kendi adıyla anılan bağıntıyı ortaya koymuştur. Sayre'nin ardından şiddetli yansımalar için geçerli olan kullanışlı bir işaret ilişkisi Cochran (1952) tarafından elde edilmiştir. Sentrik kristallere ait üçül (*triplet*) yansımaların işaretleri¹⁶ (fazları) arasında

$$s(\mathbf{h}) \approx s(\mathbf{h}')s(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \quad (2.6)$$

ilişkisi bulunmaktadır. Burada, \mathbf{h} indisli yansımanın işareti $s(\mathbf{h})$ ile gösterilmiştir. Bu bağıntıyı yazarken “ \approx ” kullanılmasının nedeni öngörülen bu işaret ilişkisinin matematiksel bir kesinlikten uzak olan istatistikî doğasını vurgulamaktır. Üçül yansıma şiddetlerinin işaretleri hakkında yazılan (2.6) eşitliğinin doğru olma olasılığı (p) ilgili normalize yapı faktörü¹⁷ genlikleri ($|E(\mathbf{h})|$) cinsinden

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{h}')E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \right) \quad (2.7)$$

ile verilmektedir (Cochran ve Woolfson, 1955). Burada N birim hücredeki toplam

atom sayısını ve f_j atomik saçma faktörlerini göstermek üzere $\varepsilon_m = \sum_{j=1}^N n_j^m$ ve

¹⁶ Sentrik kristal yapılarda faz probleminin çözümü görece olarak daha kolay anlaşılabilir. Çünkü böyle bir kristalden kırınım uğrayan şiddet verilerine atanacak olan faz açısı değerleri 0° ya da 180° 'dir. Bu faz değerlerinin yalnızca kırınım deneyinden elde edilen yapı faktörü genliklerinin büyüklüklerini değil yalnızca işaretlerini değiştirir. Friedel yasası olarak bilinen bu gerçek, yapı faktörü cebirinin Hermitiyen simetriye sahip olduğu biçiminde de özetlenebilir. Ancak ağır atomların varlığından kaynaklı anormal saçılma durumunda, Friedel yasasının geçerliğini yitireceği hatırlanmalıdır.

¹⁷ X-ışınları için atomik saçma faktörü yön-bağımsız ısı parametresi (B) ve $\sin\theta/\lambda$ oranına bağlı olarak doğrusal olmayan hızlı bir azalma gösterir. DY 'lerin başarıyla uygulanması kullanılacak yapı faktörlerinin DY 'in varsayımlarıyla uyumlu olup olmamasına bağlıdır. Örneğin atomiklik varsayımı küresel rijit atomların varlığını öngörmektedir. Oysa yapı faktörleri atomların ısı titreşim hareketlerinden etkilenmektedir. Bir $F(hkl)$ yapı faktörüne karşılık gelen $E(hkl)$ ($\equiv E(\mathbf{h})$) normalize yapı faktörünün genliği $|E(hkl)| = |F(hkl)| / (\varepsilon \sum_j f_j^2)^{1/2} \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$ bağıntısıyla tanımlanır. Burada ε uzay grubuna bağlı olarak değişen bir düzeltme çarpanıdır (Iwasaki ve Ito, 1977).

$n_j = f_j / \sum_{j=1}^N f_j$ tanımlamalarından yararlanılmıştır. Bu eşitlikten de görüleceği üzere, özdeş atomlar varsayımı altında (2.6)'deki gibi yazılan bir işaret ilişkisinin doğru olma olasılığı birim hücredeki atom sayısı (N) arttıkça azalırken üçül normalize yapı faktörü şiddetlerinin büyüklüğü arttıkça artar. Bu nedenle başlangıçta az sayıdaki şiddetli yansımaların işaretleri (başlangıç seti) Cochran-Woolfson eşitlikleri yardımıyla yüksek bir doğrulukla belirlenebilir (Woolfson, 1954).

Faz genişletmesinin daha ileri aşamalarında işareti bilinen yansımaların sayısının artmasından ötürü işareti bilinmeyen yansımaların işaretleri için

$$s(\mathbf{h}) \approx \sum_{\mathbf{h}'} s(\mathbf{h}') s(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \quad (2.8)$$

ilişkisi geçerli olacaktır (Zachariasen, 1952). Bu ilişkinin daha çok sayıda yansımaların işaret bilgisini içermesi nedeniyle (2.6)'den daha doğru işaretler belirleyeceği düşünülür. (2.8) ilişkisi yardımıyla belirlenen bir işaretin pozitif (p_+) ya da negatif (p_-) olma olasılığı

$$p_{\pm} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\mathcal{E}_3}{\mathcal{E}_2}\right) |E(\mathbf{h})| \sum_{\mathbf{h}'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \quad (2.9)$$

eşitliğiyle verilir.

Simetri merkezli olmayan (asentrik) kristal yapılarda faz belirleme işleminin sentrik olanlara kıyasla daha karmaşık olduğu söylenebilir. Bunun başlıca nedeni asentrik kristallerin kırınım şiddetlerine ait fazların (0° - 360°) aralığında herhangi bir değere sahip olabilmesidir. Atomiklik varsayımından hareketle, karşıt uzaydaki harmanlama teoreminden yararlanarak $\rho = \rho^2$ eşitliğinin Fourier dönüşümünü normalize yapı faktörleri cinsinden ifade edersek

$$E(\mathbf{h}) = K \sum_{\mathbf{h}'} E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}') = K \sum_{\mathbf{h}'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \exp[i\phi(\mathbf{h}') + i\phi(\mathbf{h} - \mathbf{h}')] \quad (2.10)$$

eşitliği yazılabilir. Burada, K kolayca belirlenebilecek ölçek çarpanıdır. Yukarıda ρ^2 'nin Fourier dönüşümü alınırken karşıt uzaydaki harmanlama teoremi ve bir kristal yapı için entegral ifadesinin sonlu bir toplama dönüştürülebilmesi özelliklerinden yararlanılmıştır. (2.10) eşitliğinin gerçel ve sanal kısımları birbirine oranlarsa,

asentrik kristallere ait kırınım şiddetlerinin fazlarını belirlemede kullanılan tanjant eşitliği aşağıdaki gibi elde edilebilir (Karle ve Hauptman, 1956):

$$\tan\phi(\mathbf{h}) = \frac{\sum_{h'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \sin(\phi(\mathbf{h}') + \phi(\mathbf{h} - \mathbf{h}'))}{\sum_{h'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \sin(\phi(\mathbf{h}') - \phi(\mathbf{h} - \mathbf{h}'))} \quad (2.11)$$

Hauptman (1986), Sayre eşitliği ile tanjant bağıntısı arasındaki yakın ilişkinin varlığına dikkat çekmekte ve bu eşitliğin yalnızca faz seti genişletmesinde değil, aynı zamanda düşük çözünürlükteki faz setlerinin yüksek çözünürlükteki faz setlerine ekstrapolasyonunun sağlanması amacıyla da hizmet ettiğini kaydetmektedir.

2.4.2 Faz Seti Genişletmesinde Kullanılan Doğruluk Ölçütleri

Faz belirleme işlemi, fazları *a priori* bilinen az sayıda yansımadan (başlangıç seti) yararlanarak §2.4.1’de anlatıldığı biçimde şiddet verileri toplanan tüm yansımaların fazları elde edilinceye değin devam eder. Bu süreç faz seti genişlemesi adıyla bilinir. Doğrudan yöntemlerin Karle-Hauptman determinantlarını pozitif kılan herhangi bir faz atama işlemini olası çözümlerden biri olarak görmeleri hasebiyle (Karle, 1978) çoklu çözüm karakteri taşıdığı ve elde edilen bu faz setlerinin genellikle bir tek (*unique*) çözüme karşılık gelmediği söylenebilir (Gilmore, 2000). Başlangıç setinde göz önüne alınacak muhtemel hatalar, faz seti genişlemesi sırasında ele alınacak olan diğer tüm yansımaların fazlarına da sirayet edecektir (*error propagation*). Bu nedenle, olası başlangıç setlerine ait faz bilgilerinin doğrulukları ve bunlar arasından en doğru başlangıç setinin seçimi yapı çözümü sürecinde kilit rol oynamaktadır. Bu faz atama setleri arasında hangisinin en doğru olduğunun bilinmesine duyulan ihtiyacın karşılanması amacıyla “yaraşırılık biçimi” (*figure of merit–FOM*) fonksiyonlarından yararlanılmaktadır. §2.4.2.1-6’da bu fonksiyonlara ilişkin kısa bir değerlendirme yapılacaktır.

2.4.2.1 MABS Fonksiyonu

Tahmin edilen üçül yansıma fazlarının içsel tutarlılığını temsil eden *MABS* fonksiyonu

$$MABS = \frac{\sum_h \alpha_h}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} = \frac{A}{A_e} \quad (2.12)$$

biçiminde tanımlanır (Germain, Main ve Woolfson, 1970). Buna göre, fazları olabildiğince doğru belirlenmiş başlangıç seti için *MABS* bire yakın bir değere sahip olmalıdır. Uygulamada ise 0,9 ile 1,3 arasında bir değere sahip olan *MABS* değerine sahip faz setinin doğru olduğu kabul edilir (Viterbo, 2002, s.453).

2.4.2.2 R_α Fonksiyonu

Yaygın olarak kullanılan diğer bir FOM fonksiyonu olan R_α ise göz önüne alınan faz setindeki tripletlerden kaç tanesinin beklenen değerlerinden saptığını dikkate alır ve

$$R_\alpha = \frac{\left(\sum_h |\alpha_h - \langle \alpha_h \rangle| \right)}{\sum_h \langle \alpha_h \rangle} \quad (2.13)$$

eşitliğiyle tanımlanır (Roberts, Petterson, Sheldrick, Isaacs ve Kennard, 1973). Doğru faz seti atamaları için R_α değerinin minimum olması beklenir (Karle ve Karle, 1966).

2.4.2.3 *PSIO* Fonksiyonu

PSIO FOM fonksiyonu ise aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır ve 1,20'den küçük değerleri güvenilir bir faz atama sürecinin gerçekleştiği biçiminde yorumlanır (Cochran ve Douglas, 1957):

$$PSIO = \frac{\sum_h \sum_k |E_k E_{h-k}|}{\sum_h \left(\sum_k |E_k E_{h-k}|^2 \right)^{1/2}} \quad (2.14)$$

2.4.2.4 *NQUEST* Fonksiyonu

Dördül (*quartet*) yapı değişmezleri üzerinden tanımlanan FOM fonksiyonu *NQUEST*

$$NQEST = \sum_j G_j \cos \Phi_j \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Burada $\Phi = \varphi_h - \varphi_k - \varphi_l - \varphi_{h-k-l}$, N birim hücredeki atom sayısı

$$\varepsilon_i = (|E_i|^2 - 1), \quad Q = (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \varepsilon_4) \varepsilon_5 + (\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_4) \varepsilon_6 + (\varepsilon_1 \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \varepsilon_3) \varepsilon_7 \quad \text{ve}$$

$C = R_1 R_2 R_3 R_4 / N$ olmak üzere,

$$G = \frac{2C(1 + \varepsilon_5 + \varepsilon_6 + \varepsilon_7)}{1 + Q/2N}$$

ile tanımlanır. Burada R_i 'ler ($i=1, \dots, 4$), ($R_1=h, R_2=k, R_3=l, R_4=h+k+l$) için *baz büyüklükleridir* (Hauptman, 1975).

2.4.2.5 NQUAL Fonksiyonu

Aritılan fazlarla faz belirlemede kullanılan toplam ifadeleri arasındaki uyumun bir ölçüsü olarak görülen *NQUAL* fonksiyonu

$$NQUAL = \frac{\sum_h \alpha(\mathbf{h}) \eta(\mathbf{h})}{\sum_h |\alpha(\mathbf{h})| |\eta(\mathbf{h})|} \quad (2.16)$$

ile tanımlanmaktadır. Burada $\alpha(\mathbf{h})$ ve $\eta(\mathbf{h})$ fonksiyonları sırasıyla

$$\alpha(\mathbf{h}) = \frac{2}{\sqrt{N}} |E(\mathbf{h})| \sum_{\mathbf{h}'} E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')$$

$$\eta(\mathbf{h}) = N^{-1} |E(\mathbf{h})| \sum_{\mathbf{h}', \mathbf{h}''} E(-\mathbf{h}') E(-\mathbf{h}'') E(\mathbf{h} + \mathbf{h}' + \mathbf{h}'')$$

eşitlikleri ile verilmektedir (Sheldrick, 1985). Doğru kabul edilebilecek faz atama süreçlerinde *NQUAL* fonksiyonu -1'e yakın değerlere sahiptir.

2.4.2.6 Harman Yaraşırılık Biçimi Fonksiyonları

Faz belirleme işlemi sırasında ortaya konmuş farklı FOM fonksiyonlarının çeşitli ağırlık katsayıları yardımıyla harmanlanmasıyla elde edilen CFOM (*combined figure of merit*) fonksiyonlarından yararlanır. CFOM fonksiyonları yapı çözümünde kullanılan yazılıma göre değişiklik arz eder.

Bu tez çalışması sırasında kullanılan SHELXS-97 yazılımının göz önüne aldığı CFOM aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$CFOM = \begin{cases} R_\alpha & , NQUAL < wn \\ R_\alpha + (wn - NQUAL)^2 & , NQUAL \geq wn \end{cases} \quad (2.17)$$

Burada kullanılan wn parametresinin $NQUAL$ fonksiyonundan 0,1 daha negatif olması beklenmektedir (Sheldrick, 1990; Sheldrick, 1998). Bu durumun sağlanmaması durumunda kullanılacak CFOM sadece R_α terimini içermektedir. Toplanan veri dosyasındaki zayıf şiddetli yansımalara ait standart sapmalar büyük değerlere sahipse $NQUAL$ fonksiyonu kullanışlı bir ölçüt olmaktan çıkar. Doğru kabul edilebilecek faz atama süreçleri için SHELXS-97 yazılımında kullanılan CFOM değerinin mümkün olan en küçük değere sahip olması istenir (Sheldrick, 1990).

2.4.3 Patterson Yöntemi

§2.4.1'de açıklanan DY'in dışında günümüzde kullanılan bir diğer kristal yapı çözümü yöntemi de Patterson sentezidir. 1930'lu yılların ilk yarısında kristal yapı çözümü probleminin üstesinden gelmek amacıyla Patterson (1934) tarafından önerilen birim hücre içindeki elektron yoğunluğunun kendisiyle harmanlanması (*auto-convolution*) sonucu elde edilen

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{u}) \cdot \rho(\mathbf{x} + \mathbf{u}) d\mathbf{x} \quad (2.18)$$

\mathbf{u} vektörüne ait Patterson fonksiyonunun tanımında, $\rho(\mathbf{x})$ kristalin periyodik elektron yoğunluğunu, V birim hücrenin hacmi üzerinden alınan bir entegrasyonu göstermektedir. Patterson fonksiyonu yukarıdaki eşitliğin sağ tarafı yapı faktörlerinin kareleri cinsinden ters Fourier dönüşümüyle kolayca elde edilebileceğinden deneysel olarak şiddetleri ölçülen veriler yardımıyla

$$P(\mathbf{u}) = \frac{2}{V^2} \sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \quad (2.19)$$

eşitliği kullanılarak kolayca hesaplanabilir (Patterson, 1934; 1935a; 1935b). Kristal yapının simetri merkezli olup olmamasından bağımsız olarak Patterson fonksiyonu

her zaman simetri merkezli bir fonksiyon olduğundan, buradaki toplam ifadesi Ewald yarı küresi göz önüne alınarak hesaplanmaktadır. Patterson fonksiyonu birim hücre içerisindeki tüm atomların ikili etkileşimlerinin haritası olarak görülebilir. Patterson haritasındaki bir vektör (\mathbf{u}), orijini Patterson orijinine ötelenmiş gerçek uzaydaki (*direct space*) bir atomlar arası vektöre karşılık gelir ve bu vektörlerin şiddetleri göz önüne alınan vektörün uçlarında yer alan saçıcı merkezlerin yük yoğunluklarıyla orantılıdır. Başka deyişle, birim hücre içerisinde tanımlanabilecek atomlar arası vektörler için Patterson fonksiyonu bir maksimum değere sahip olacaktır. Bu nedenle atom numarası büyük olan elementleri içeren yapıların çözümünde bir ucunda ağır atom bulunduran atomlar arası vektörlerin saptanması Patterson fonksiyonunun kullanımıyla kolaylaştırılmış olur.

Birim hücresinde N atom bulunan bir yapının Patterson fonksiyonunda $N(N-1)$ tane maksimum bulunacaktır. Bu fonksiyon $N \times N$ boyutlu bir matris ile temsil edilebilir. Köşegen elemanları birim hücre içerisindeki N tane atomun kendileriyle harmanlanmaları sonucu elde edilen Patterson orijinlerini temsil ederken, arta kalan $N(N-1)$ tane köşegen dışı elemanın oluşturduğu alt ve üst üçgenlerde yer alan elemanlar birbirlerine bir simetri merkezinin varlığıyla bağlıdır¹⁸. Bu matris, esasında birim hücredeki her bir atomu orijine taşıyacak biçimde seçilen N tane görüntünün üst üste bindirilmesini (süperpozisyonunu) temsil eder.

Patterson yönteminin hafif atomların konumlarını belirlenmesinde kullanılabilmesi Patterson vektör yöntemleri ve *görüntü arama fonksiyonlarının* (GAF) (*image-seeking functions*) gelişimiyle (Andrushevsky, Shchedrin ve Malinowsky, 1988) mümkün olmuştur. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak atomik konumları ortaya çıkarmak için vektör ve görüntü arama yöntemleri uygulanabilir hale gelmişlerdir (Mighell ve Jacobson, 1963; Kraut, 1961; Hamilton, 1965; Simpson, Dobrott ve Lipscomb, 1965; Nordman ve Nakatsu, 1963; Huber, 1965). Açıklayıcı olması amacıyla, bir Patterson fonksiyonunun diğeri üzerine bindirildiği vektör bindirmesini (*vector superposition*) düşünelim. Bu iki

¹⁸ Bu noktada, Patterson haritasındaki \mathbf{u}_{ij} vektörü için yazılabilecek $\mathbf{u}_{ij} = (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i) = -(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = -\mathbf{u}_{ji}$ eşitliğini takip etmek anlamlı olacaktır, zira bu eşitlik yardımıyla Patterson fonksiyonunun simetri merkezli bir fonksiyon olduğu açıkça görülmektedir.

haritadan ikincisinin orijini birincisinin bir atomlar arası vektörünün bir ucunda yer aldığını düşünürsek, bu iki haritanın birbirinden bir atomlar arası vektör ile ayırt edilebileceği söylenebilir. Özel olarak, bu iki haritanın üst üste bindirilmesinde ortak bir pik varsa çözülmek istenen yapı ve onun enantiyomorf¹⁹ elde edilmiştir ve asentrik bir kristal yapının varlığı söz konusudur. Sentrik kristaller için söz konusu bu iki haritanın (ya da fonksiyonun) süperpozisyonu bir tek görüntü üretecek şekilde çakışır. Kristale ait gerçek uzaydaki iki atoma Patterson fonksiyonuyla tanımlanan haritada bir pik karşılık gelir. Yapı sınırlı sayıda ağır atom içeriyorsa bu atomların konumlarını bulmak oldukça kolaydır ancak, ağır atomların atomik saçma faktörleri hafif atomlara kıyasla çok büyük olduğundan Patterson haritasında hafif atomların varlığını perdeleyebilir ve onların konumlarını saptamayı güçleştirir. Öte yandan, kullanılan GAF'dan kaynaklanan belirli zorluklar da bu tartışmaya dâhil edilebilir.

Üç tür GAF vardır: $\Pi(\mathbf{r})$ çarpım, $\Sigma(\mathbf{r})$ toplam ve $M(\mathbf{r})$ minimum fonksiyonları. Çarpım fonksiyonu $\Pi(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}) \times P(\mathbf{r}-\mathbf{u})$ eşitliği ile tanımlanır ve görüntü çakışması durumunda yüksek değerler alır. Bu fonksiyon, süperpozisyonu tanımlayan \mathbf{u} vektöründeki hatalara son derece duyarlıdır. Toplam fonksiyonu $\Sigma(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}) + P(\mathbf{r}-\mathbf{u})$ ile tanımlanır ve \mathbf{u} vektöründeki hatalara duyarlılığı $\Pi(\mathbf{r})$ fonksiyonuna nazaran azdır. Toplam fonksiyonunun en önemli zafiyeti sıklıkla sahte pikler üretmesidir. $M(\mathbf{r}) = \min\{P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r}-\mathbf{u})\}$ ile tanımlanan minimum fonksiyonunun çarpım fonksiyonu gibi \mathbf{u} vektöründeki hatalara duyarlılığı yüksek olmakla birlikte, çarpım fonksiyonunun tersine düşük artalan (fon) gürültüsüne sahiptir.

Patterson yöntemiyle yapı çözümü sırasında doğruluğu yüksek bir ağır atom-ağır atom vektörünü verecek olan keskin bir öteleme vektörü (\mathbf{u}) seçilir. Bunun ardından \mathbf{u} ve $-\mathbf{u}$ öteleme vektörlerini dikkate alarak iki Patterson fonksiyonu hesaplanır. Birim hücrenin her bir kafes hücresinde bu iki fonksiyondan küçük olanı $M(\mathbf{r})$ -GAF yardımıyla belirlenir. Pik listesindeki simetri eşdeğerleri incelenerek olası orijin kaymaları hücre orijinine göre doğru olan görüntünün nerede olacağı belirlenir. Kabul edilebilir her orijin kayması için, ortalama pik şiddetlerine dayanarak, piklere

¹⁹ İki stereoizomer birbirinden bir yansıma simetri işlemiyle elde edilebiliyorsa, birbirlerinin enantiyomorf¹⁹ oldukları söylenir.

atom numaraları atanarak yapı çözülür (atomik pozisyonlar ve termal titreşim parametreleri belirlenir).

Yukarıda ana hatları özetlenmeye çalışılan Patterson yönteminin etkin biçimde kullanılıp kullanılamayacağına karar verebilmek için yapıdaki ağır ve hafif atomların atom numaraları üzerinden tanımlı

$$r = \frac{\sum_{\text{ağır}} Z^2}{\sum_{\text{hafif}} Z^2} \quad (2.20)$$

oranına bakılır. Pratik bir kullanım alanına sahip r -kuralına göre, $r > 1$ durumunda ağır atom konumlarını belirlemeye yönelik makul bir Patterson haritasının elde edilebileceği söylenir (Luzzati, 1953; Woolfson, 1956). Bu oranın 1'den küçük değerleri için yorumlanabilecek makul bir Patterson haritası elde edilemez (Rossmann ve Arnold, 2001, s. 240). Bu tez çalışmasında yapısı aydınlatılan komplekslerin r değerleri sırasıyla: 1,176, 0,856 ve 3,493 tür. r -kuralına göre ikinci kompleks için yapı çözümünde kullanılabilir makul bir Patterson fonksiyonu elde edilemeyeceğinden, her üç kompleksin kristal yapı çözümünde doğrudan yöntemlerin kullanılması tercih edilmiştir.

2.5 Yapı Arıtımı

Asimetrik birimdeki²⁰ atomik konumların ve atom türlerinin belirlenmesinin ardından başlatılan arıtım sürecini, ölçülen yapı faktörleri ile yapı çözümü sonrasında önerilen modele ait atomik parametrelerden hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkı en aza indirgeyecek şekilde modeldeki atomik (ya da kristalografik) parametrelerin değiştirilmesi biçiminde özetlemek mümkündür. Arıtım sürecinde göz önüne alınan kristalografik parametreler ilgilenilen moleküler ve kristal yapıya bağlıdır. Geleneksel olarak hidrojenler dışında N tane atom içeren bir asimetrik birim için $(9N+1)$ parametre arıtıma dâhil edilir²¹. Yapı arıtımı sırasında yapıdaki

²⁰ Birim hücre içerisinde koordinatları uzay grubu simetri işlemleri yardımıyla elde edilemeyecek atomları içinde barındıran kısım.

²¹ Her bir atom için bu dokuz parametrenin üç tanesi kesirsel atomik koordinatları, kalan altı tanesi ise yön-bağlı sıcaklık parametre tensörünün üç köşegen elemanı ile köşegen üzerindeki (ya da altındaki)

eksiklikler ya da önerilen atomik kompozisyondaki konumsal düzensizlik gibi bazı kusurlar giderilerek deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğunu en iyi biçimde temsil eden atomik kompozisyon elde edilmeye çalışılır. Bu aşamada kullanılan yöntemler; “Fark Fourier Sentezi” ve “En Küçük Kareler-Tam Matris Arıtımı”dır.

2.5.1 Fark Fourier Sentezi

Fark Fourier sentezi genellikle yapı çözümü sonunda elde edilen E -haritaları üzerine yerleştirilen atomik modelde çoğu kez hidrojen gibi eksik kalan atomların konumlarını belirlemek amacıyla kullanılır. X-ışınları için hidrojen elementinin atomik saçma faktörünün diğer elementlerinkilerle kıyaslandığında ihmâl edilebilir düzeyde olması nedeniyle (Brown, Fox, Maslen, O'Keefe ve Willis, 2004) hafif atomlar içeren organik moleküllerde bile, hidrojen atomlarının varlığı zaman zaman diğer elementlerin atomları tarafından perdelenabilir.

Ölçülen yapı faktörü ile yapılan Fourier sentezi

$$\rho_{\text{ölç}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\text{ölç}}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) + \mathcal{A} \quad (2.21)$$

olarak tanımlanırken, hesaplanan Fourier sentezi

$$\rho_{\text{hes}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F_{\text{hes}}(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) + \mathcal{A}' \quad (2.22)$$

ile tanımlanır. Burada \mathcal{A} ve \mathcal{A}' , Fourier serilerinde uygulamada kaçınılmayacak olan eksik kısımları tazmin etmek amacıyla göz önüne alınan serilerin artık (*residual*) kısımlarını göstermektedir²². Yazılan son iki terimin farkını almak suretiyle hesaplanan fark Fourier haritası

üç çapraz elemanıdır. Bunların dışında genel ölçek faktörü (*overall scale factor*, k) da arıtıma dâhil edilen parametrelerdendir. Bunlara ek olarak, ilgilenilen moleküler ve kristal yapıya özgü bazı ek parametrelerinde arıtılması gerekebilir. Örneğin stereojenik merkez barındıran moleküllerde Flack parametresi, ikiz kristallerde her bir ikiz bileşenine ait BASF (*batch scale factor*), konumsal düzensizliğe sahip atomların doluluk yüzdeleri, veriler üzerinde sönüm düzeltmesi uygulandıysa sönüm katsayısı gibi parametreler de arıtım sürecine dâhil edilebilir.

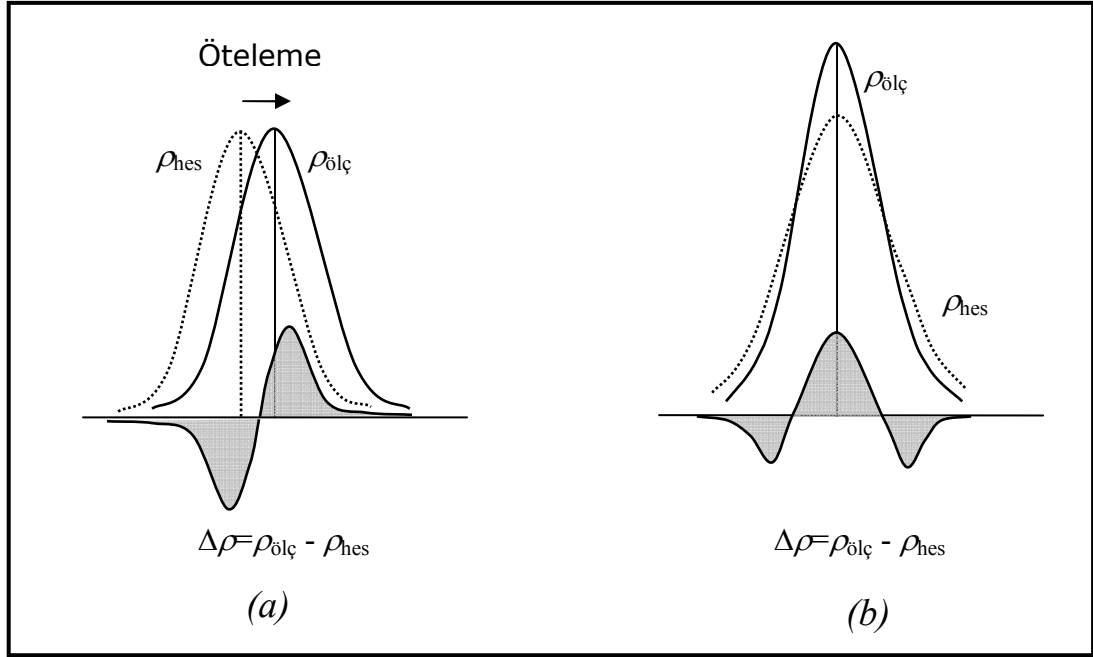
²² Bu ayrık (*discrete*) Fourier dönüşümündeki toplam ifadesi tüm Miller indisleri (prensipte sonsuz tane \mathbf{h} düzlemine karşılık gelir) üzerinden hesaplanmalıdır. Ancak pratikte bu mümkün olmayıp E -haritaları sonlu sayıdaki Miller indislerine karşılık gelen düzlemlere ait yapı faktörleri (*bağımsız yansımalar*) yardımıyla elde edilir. Ancak tüm Miller indisleri üzerinden bir toplam alındığında birim hücrenin her noktasındaki elektron yoğunluğu yüksek bir güvenilirlikle elde edilebilir.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\text{ölç}} - F_{\text{hes}}| \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + i\phi) \quad (2.23)$$

bağıntısıyla elde edilebilir. Burada (2.21) ve (2.22) bağıntılarındaki artık terimlerin birbirlerine yaklaşık olarak eşit olduğu kabulüne ek olarak ölçülen Fourier sentezinde kullanılan fazların (ϕ) hesaplanana eşit olduğu varsayılmıştır.

Yukarıda tanımlanan fark Fourier haritasındaki pozitif bölgeler deneme yapısında ilgili yerlere eksik elektron yoğunluğu atandığını, negatif bölgeler ise fazla elektron yoğunluğu atandığını gösterir. Bu bakımdan, fark Fourier sentezinin sağladığı en önemli kazanç önerilen yapıdaki hataların açıkça ortaya çıkarılmasıdır. Bu noktada iki tür hatadan söz edilebilir. İlki elektron yoğunluğu haritasına yerleştirilen atomların konumlarından, ikincisi ise atomların ısı titreşim parametrelerinden kaynaklanır. Atomik konumlardaki hatalar fark Fourier haritalarında elektron yoğunluğu gradiyentinin oluşmasına neden olur. Bu nedenle, atomik konum, gradiyentin pozitif olduğu bölgeye doğru ötelenerek gradiyent olabildiğince küçültülmeye çalışılır (Şekil 2.4 (a)). Isıl titreşim parametrelerindeki olası bir hatanın fark Fourier haritaları üzerindeki etkisi Şekil 2.4 (b)'de gösterilmektedir. Atomun ısı titreşim parametrelerine olması gerekenden daha büyük değerler atfedildiğinde bu hata, atomun elektron yoğunluğu pikinin yayvanlığının artması sonucu fark Fourier haritasında ilgili atomun konumu etrafında negatif elektron yoğunluğuyla çevrelenmiş pozitif bir yoğunluk bölgesinin varlığıyla kendini belli eder.

Fark Fourier sentezi sonucunda elde edilen elektron yoğunluğu haritası dikkate alınarak önerilen atomik modeldeki eksiklikler tamamlanabilir. Ancak önerilen atomik modelin doğruluğunu niteleyen parametreler (Bkz. §2.5.4) sayısal olarak ifade edilemez. Bu nedenle arıtım sonucunda elde edilen atomik kompozisyonun güvenilirliğini niteleyen parametrelerin tanımlanması ve hesaplanmasında kolaylık sağlayan Tam Matris En Küçük Kareler yönteminden yararlanır.



Şekil 2.4 Fark Fourier sentezinde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluğu haritalarında atomik konumlardan (a) ve ısıl titreşim parametrelerinden (b) kaynaklanan hatalar.

2.5.2 Tam Matris En Küçük Kareler Yöntemi

Çok sayıdaki veriyi bir doğru denklemine uyumlandırırken verileri temsil eden noktaların çizilecek doğruya olan uzaklıklarının kareleri toplamının en küçük olması sağlanır. Ayrıca eldeki verilerden bazılarının daha doğru olduğu düşünülüyorsa veri noktalarına belirli ağırlık atamalarının yapılması da olasıdır. Benzeri bir yol yapı arıtımı sürecinde de izlenerek ölçülen ve hesaplanan kırınım şiddetleri arasındaki fark en aza indirgenmeye çalışılır. En küçük kareler yöntemi biçimsel olarak bilgisayarlar yardımıyla ele alınabilmesinin yanısıra deneysel verileri ağırlıklandırma üstünlüğüne de sahiptir. Bu yöntem, ilk kez Hughes (1941) tarafından melaminin kristal yapısının araştırılması sırasında geliştirilmiştir.

En küçük kareler yöntemine ilişkin genel bir formülasyon üzerinden tartışma yürüterek yöntemin ayrıntılarına değinmek yararlı olacaktır. Kırınım deneyi sonucunda elde edilen m tane bağımsız yapı faktörü ($F^{ölç}$) ile hesaplanan yapı faktörleri (F^{hes}) arasındaki fark (ΔF_i), x 'ler arıtıma dâhil edilen parametreleri göstermek üzere

$$\Delta F_i = F_i^{hes} (x_1, x_2, \dots, x_n) - F_i^{\text{ölç}} \quad (2.24)$$

ile tanımlanırsa ($i=1,2,\dots,m$ ve $m>n$), minimize edilecek ağırlıklandırılmış²³ fonksiyon

$$\mathfrak{S} = \sum_{i=1}^m \omega_i (\Delta F_i)^2 \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edebilir. ΔF_i ifadesinin Taylor seri açılımındaki ikinci ve daha yüksek mertebeli türevleri ihmâl edilerek problemin doğrusal olmayan (*non-linear*) karakterini doğrusallaştırmak mümkündür. O halde, ΔF_i ifadesi için yaklaşık olarak

$$\Delta F_i \approx F_i^{hes} \Big|_{x=x_0} - F_i^{\text{ölç}} + \sum_{r=1}^n \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_r} \Big|_{x=x_0} \Delta x_r \quad (2.26)$$

haline gelir. Burada arıtım sırasında değiştirilen x parametrelerinin başlangıç değerleri x_0 ile gösterilmektedir. O halde, \mathfrak{S} fonksiyonu

$$\mathfrak{S} = \sum_{i=1}^m \omega_i \left(F_i^{hes} \Big|_{x=x_0} - F_i^{\text{ölç}} + \sum_{r=1}^n \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_r} \Big|_{x=x_0} \Delta x_r \right)^2 \quad (2.27)$$

olarak yazıldıktan sonra Δx_r 'lere göre türetilip elde edilen ifade sıfıra eşitlenerek minimizasyonu sağlayan Δx değerleri bulunabilir. (2.27) eşitliğinin Δx_r 'lere göre türevi aşağıdaki eşitlikte görülmektedir:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial \Delta x_r} = 2 \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^m \omega_i \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_r} \Big|_{x=x_0} \cdot \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_k} \Big|_{x=x_0} \Delta x_k + 2 \sum_{i=1}^m \omega_i (F_i^{hes} - F_i^{\text{ölç}}) \Big|_{x=x_0} \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_r} \Big|_{x=x_0} = 0.$$

Bu eşitlik matris formunda $\mathbf{A}=\mathbf{M}^T \mathbf{M}$ ve $\mathbf{B}=\mathbf{M}^T \mathbf{c}$ olmak üzere daha kapalı olarak

$$\mathbf{A} \Delta \mathbf{x} - \mathbf{B} = \mathbf{0} \quad (2.28)$$

biçiminde ifade edilir. Burada $(m \times n)$ -boyutlu \mathbf{M} ve $(m \times 1)$ -boyutlu \mathbf{c} matrislerinin elemanları

²³ Arıtımda kullanılan standart ağırlık fonksiyonu $\omega=1/\sigma^2(F_{\text{ölç}}^2)+(aP)^2+bP$ ile tanımlanabilir. Burada a ve b uygun sabitleri P ise $(F_{\text{ölç}}^2+2 F_{hes}^2)/3$ yi göstermektedir. Ayrıca arıtımda kullanılan bağımsız yansımaların sayısı (m) arıtılan parametre sayısından (n) büyük olmalıdır. Birbirlerine eşit olması durumunda yukarıdaki matematiksel şema yardımıyla arıtılan parametreleri belirlemek mümkün olmakla birlikte, verilerin içerdiği deneysel hataların sonuçlar üzerindeki etkilerini belirlemek imkânsızlaşır. Bu nedenle arıtım sürecinde parametre sayısından (n) çok daha fazla sayıda ağırlıklandırılmış veriye (m) ihtiyaç duyulur. Müller (2006a) m/n oranının asentrik uzay grupları için 8'den, sentrik uzay grupları için ise 10'dan büyük olması gerektiğini belirtmektedir (s. 13). Bu noktada, asentrik kristal yapılarda Friedel çiftlerinin simetriden bağımsız yansımalara dâhil edilemeyeceği de hatırlanmalıdır.

$$M_{ir} = \sqrt{\omega_i} \frac{\partial F_i^{hes}}{\partial x_r} \Big|_{x=x_0} \quad (2.29)$$

$$c_{i1} = \sqrt{\omega_i} (F_i^{ölç} - F_i^{hes}) \Big|_{x=x_0} \quad (2.30)$$

ile tanımlı olup T üst indisi transpozisyon işlemini simgelemektedir. (2.28) doğrusal eşitlikleri çözülerek $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}$ vektörünün Δx_r elemanları belirlenebilir. Bu vektör başlangıçtaki \mathbf{x}_0 vektörüne eklenerek bulunan $(m \times 1)$ -boyutlu yeni \mathbf{x} vektörü yukarıdaki işlemlerde yeni başlangıç vektörü olarak kullanılmak üzere iteratif biçimde ele alınarak çözülür. Ardışık iterasyonlar arasındaki fark olabildiğince küçük kılınıncaya değin ya da diğer bir deyişle $\Delta \mathbf{x} \approx \mathbf{0}$ olana kadar bu işleme devam edilir. Arıtım döngülerinde kullanılan \mathbf{A}^{-1} matrisinin köşegen dışı elemanları köşegen elemanlarına oranla ihmâl edilebilir düzeyde kalıyorsa “*tam matris en küçük kareler*” yöntemi yerine “*köşegen matris en küçük kareler*” yöntemi kullanılabilir. Arıtım sırasında kullanılan bu döngülerin sayısı yapıya göre değişiklik arz edebilir. Eğer yapı arıtımı gerekenden az sayıda döngü kullanılarak sonlandırılırsa moleküler yapıya ilişkin elde edilen geometrik parametrelerin standart sapmalarında ve artık elektron yoğunluklarında istenmeyen fazlalıkların oluşması, başka bir deyişle önerilen atomik modelin deneysel olarak elde edilen elektron yoğunluğunu yeterince iyi yansıtmaktan uzak olması kaçınılmazdır. Öteki koşullar aynı kalmak üzere (*ceteris paribus*), arıtımda kullanılan döngü sayısı artırılarak bu sorun aşılabılır²⁴.

2.5.3 Kısıtlamalı ve Sınırlandırılmı En Küçük Kareler Yöntemiyle Arıtım

Kimi durumlarda kırınım deneyinden elde edilen moleküler yapıdaki belirli bağ uzunlukları, bağ açıları değerleri ve aromatik halkaların düzlemselliği gibi kimyasal beklentileri gerçekleştirecek biçimde arıtım sürecine dâhil edilen parametreler üzerinde gerekli görülen doğrusal kısıtlamaların (*constraints*) yapılması gerekir. Arıtılan n -tane kristalografik parametre (x_i) üzerinde istenilen geometrik kısıtlamaların²⁵ yapılmasını sağlayacak p -tane kısıtlama değişkenine sahip

²⁴ Tez kapsamında yürütülen arıtım süreçlerinde kullanılan SHELXL-97 yazılımında kullanılabilen en büyük döngü sayısı 99’dur.

²⁵ Arıtım sürecinde eldeki atomik kompozisyonun geometrisi üzerine kimyasal bilgi dayatma amacıyla kullanılan komutlara örnek olarak FLAT, SADI, SAME, DFIX, DANG verilebilir. FLAT komutu asimetrik birimde yer alan dört ya da daha fazla sayıdaki atomu düzlemsel kılmaya çalışır. Bir

olduğumuzu varsayalım. Artırılan parametrelerde kapalı olarak saklanan bu kısıtlamaları $x_i = x_i(y_1, y_2, \dots, y_p)$ ile ifade edebiliriz. O halde, kısıtlama sırasında artırılan parametrelerde meydana gelecek Δx_i değişimini kısıtlama koordinatlarındaki değişimlere bağlayan

$$\Delta x_i = \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \Delta y_j \quad (2.31)$$

ilişkisinden hareketle ($j < n$) matris formunda kapalı olarak $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{Q} \Delta \mathbf{y}$ biçiminde yazabiliriz. Burada ($n \times p$)-boyutlu \mathbf{Q} matrisinin elemanları

$$Q_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \quad (2.32)$$

ile tanımlıdır. Bu sayede, asimetrik birimdeki atomik kompozisyon üzerine dayatılmak istenen kısıtlamalar §2.5.2'de açıklanan kısıtsız en küçük kareler yöntemine dâhil edilebilir. Bunu yapmak için, §2.5.2'de yer alan matris eşitliklerinde \mathbf{M} matrisi yerine ($m \times p$)-boyutlu $\mathbf{m} = \mathbf{M} \mathbf{Q}$ matrisi konularak elde edilecek olan ($p \times p$)-boyutlu $\mathbf{a} = \mathbf{m}^T \mathbf{m}$ ve ($p \times 1$)-boyutlu $\mathbf{b} = \mathbf{m}^T \mathbf{c}$ matrisleri cinsinden

$$\mathbf{a} \Delta \mathbf{y} - \mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (2.33)$$

eşitliğini çözmek yeterli olacaktır. Bu sayede (2.28) ve (2.33) eşitlikleriyle tanımlanan problem matris blokları cinsinden yazılan

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ b \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

tür benzerlik kısıtlaması olarak görülebilecek SADI komutu atom çiftleri arasındaki uzaklıkları eşitlemeye çalışırken, SAME komutu iki ya da daha fazla sayıda atom grubunu benzer kılmaya çalışır. DFIX ve DANG komutları ise bağ uzunlukları ve açılarını kimyasal beklentileri gerçekleştirecek biçimde kısıtlamak amacıyla kullanılır. Arıtım sürecinde yalnızca geometrik parametreler üzerine değil, ısıt titleşim parametreleri üzerinde de kısıtlamalar yapılması gerekebilir. Bu kısıtlama komutlarının en bilinenleri DELU, SIMU ve ISOR'dur. Kristalografik Enformasyon Dosyası (*Crystallographic Information File-CIF*) kontrolünde sıkça karşılaşılan Hirshfeld testine (Hirshfeld, 1976; Didisheim ve Schwarzenbach, 1987) dayanan hatalardan sakınmak amacıyla SIMU ve DELU kısıtlamalarından yararlanır. Bağlı durumdaki ya da başka deyişle bağlanırlık listesinde (*connectivity list*) yer alan iki atomun yön-bağlı ısıt titleşim parametrelerinin bağ doğrultusu boyunca eşit kılınması DELU komutu sayesinde gerçekleştirilirken, aynı bağın iki ucunda yer alan atomların birbirlerine benzer doğrultularda hareket etmeleri düşüncesinden hareketle bu atomların yön-bağlı ısıt titleşim parametrelerinin birbirlerine benzer kılınması SIMU komutuyla gerçekleştirilir. DELU ve SIMU komutlarının kullanılmasıyla arıtımdaki veri (m)/parametre (n) oranında kısmi iyileştirmeler sağlanır. Bu komutların istenilen iyileştirmeleri doğurmadığı durumlarda (genellikle su gibi çözgen moleküllerin atomları için) kullanılan ISOR komutuyla ilgili atomların yön-bağlı ısıt titleşim parametreleri neredeyse yön-bağısız kılınmaya çalışılır. ISOR komutu çözgen atomlarının pozitif tanımlı olmalarını sağlamak amacıyla da kullanılabilir.

denklem takımının çözümüne indirgenmiş olur. Arıtım sırasında bazı kısıtlanmaların göz önüne alınması sonucunda, yürütülen döngülerde $(n \times n)$ -boyutlu boyutlu matrisler yerine $(n+p) \times (n+p)$ -boyutlu matrislerin kullanılması nedeniyle yukarıda açıklanan tam matris en küçük kareler yönteminde kullanılacak matrislerin boyutlarında bir artış gözlenecektir.

En küçük kareler yöntemiyle arıtımda ele alınan moleküler modele kimyasal bilgi dayatmanın bir diğer yolu olan sınırlandırılmış (*restrained*) arıtımda, minimize edilecek fonksiyon (\mathfrak{R}), kısıtlı arıtımdakinden (\mathfrak{S}) farklıdır. Waser (1963),

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^m \omega_i (F_i^{hes} - F_i^{ölç})^2 + \sum_{k=1}^s \omega_k [X_k(p_1, p_2, \dots, p_n) - Y_k]^2 \quad (2.35)$$

fonksiyonunu kullanarak kristalografik arıttımdan elde edilecek sonuçların kimyasal beklentilerle uyumlu hale getirilebileceği önerisinde bulundu. Burada, p -ler atomik parametreleri, X_k ve Y_k ise moleküler geometri üzerine yapılmak istenen değişiklikler sırasında değiştirilecek n -tane kristalografik parametre cinsinden tanımlanan s -tane sınırlama ifadelerinin gözlenen ve beklenen değerlerini göstermektedir. (2.35) eşitliğinde görülen fonksiyonda dikkat çeken farklılık geometrik kısıtlamalar için değiştirilecek atomik parametrelerle elektron yoğunluğu haritalarının uyumlu hale getirilmesi için değiştirilecek olan parametrelere farklı ağırlık değerlerinin atanmasıdır. Minimizasyon sırasında karşılan parametre sayısının daha fazla olması nedeniyle arıtım döngülerinin tamamlanma sürelerinde bir artışa neden olur.

Waser'in geleneksel yardımcı koşullar formülasyonunun dışında, eşlenik gradiyent arıtım algoritmalarının özellikle büyük moleküllerin arıtımında etkin biçimde kullanılabileceği Konnert (1976) tarafından bildirilmiştir. Eşlenik gradiyent arıtım sürecinin ayırt edici özellikleri (*differentia specifica*) arasında, arıtımda alıkonacak türevleri içeren matris elemanlarının seçimine izin vermeleri ve kırımın verilerinin %1-2'si gibi küçük bir kısmının kullanılarak gerçekleştirilebilmeleri yer alır. Kısıtlamalı ve sınırlamalı arıtıma ilişkin kapsamlı bir gözden geçirme Prince, Finger ve Konnert (2004) tarafından yapılmıştır.

2.5.4 Yapı Arıtımında Doğruluk Ölçütleri

Arıtım sürecinde yapı üzerinde gerekli değişiklikler yapıldıktan sonra, asimetric birime atfedilen atomik kompozisyonun doğruluğu nicel olarak ifade edilebilir. Bu amaçla kullanılan artık (*residual*) faktörlerden biri olan güvenilirlik (*reliability*) faktörünün²⁶ (R) deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu yansıtır ve (2.36) eşitliği ile tanımlanır (Müller, 2006b).

$$R = \frac{\sum_{hkl} (||F_{den}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)||)}{\sum_{hkl} (|F_{den}(hkl)|)} \quad (2.36)$$

Deneysel ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise, kristal yapı çözümü o denli doğrudur ve geleneksel olarak R değerinin 0.07'den küçük olması istenir. Önerilen atomik modelin doğruluğunu niteleyen bir diğer ölçüt de ait gözlenen ve hesaplanan yapı faktörlerine ait genliklerin kareleri arasındaki farka dayandırılan ağırlıklı güvenilirlik faktörü R_w 'dir²⁷. Ağırlıklı güvenilirlik faktörünün göz önüne alınarak güvenilirliği düşük düzeyde olan yansımaların arıtım sürecindeki etkilerinin azaltılması hedeflenmektedir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{ölç}(hkl)|^2)^2}} \quad (2.37)$$

şeklinde tanımlanır (Müller, 2006b). Burada w ağırlık fonksiyonunu temsil etmektedir. Doğru olarak çözülmüş ve arıtılmış bir yapı analizi sonucunda ağırlıklı güvenilirlik faktörünün değerinin 0,19'dan küçük olması beklenir.

Yapının doğruluğu için diğer bir ölçüt, yerleştirme faktörü olarak da bilinen

²⁶ Yapı faktörü genlikleri üzerinden hesaplanan bu artık faktör R_1 ile de gösterilebilir.

²⁷ Ağırlıklı artık faktör wR_2 ile de gösterilebilir.

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)^2}{(m-n)}} \quad (2.38)$$

S indisidir. Burada, m arıtımda kullanılan yansıma sayısı, n ise arıtılan toplam parametre sayısıdır. Arıtım sonunda S^2 'nin sayısal değerinin bire yakın olması istenir.

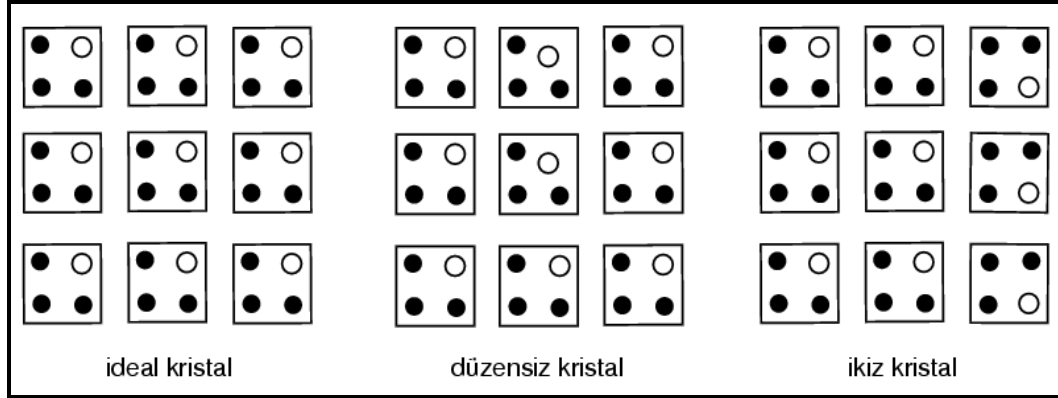
Öte yandan, arıtım süreciyle doğrudan ilgili olmamakla birlikte, kullanılan verilerin dolayısıyla da kristal numunesinin optik kalitesinin güvenilirliğini betimleyen R_{int} değeri

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} \left(|F_{ölç}(hkl)|^2 - \langle |F_{ölç}(hkl)|^2 \rangle \right)^2}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|^2} \quad (2.39)$$

eşitliği ile tanımlanır (Müller, 2006b). Bu ifade $|F_{ölç}(hkl)|^2$ değerlerinin kendi topluluk ortalamasından sapma miktarı olarak görülebilir. Sheldrick (1998), R_{int} değerinin 0,1'den küçük olması durumunda, tek kristal numunesinin ve kullanılan verilerin yüksek kaliteye sahip olduğunu kaydetmektedir (s. 13-3).

2.5.5 Arıtımda Karşılaşılan Zorluklar: Konumsal Düzensizlik ve İkizlenme

Veri toplamak üzere seçilen tek kristal numuneleri bünyelerinde mozaik bloklar olarak adlandırılan mikro yapılar barındırır (Bragg, Darwin ve James, 1926). Söz konusu bu mozaik blokların içerdikleri atomik kompozisyon sitokiyometrik bakımdan birbirlerinin tamamen aynı olmakla birlikte, bunlardan bir kısmının atomik kompozisyonu numunedeki diğer bloklardakilerden konumsal olarak farklı olabileceği gibi, numunede sayıları ihmal edilemeyecek düzeyde ve atomik kompozisyonları birbirinin tamamen aynı olan kimi bloklar beklenen açısız ayrışmalarının dışında belirgin bir yönelimsel farklılık sergileyebilir. Numunenin mozaikliğinden kaynaklanan bu durumlar numuneye ait kırınım deseninin ele alınmasında kendilerine özgü bir takım güçlükler doğururlar. Özellikle arıtım süreci sonucunda ulaşılan doğruluk kriterlerinde kendini belli eden aykırılıkları düzensizleşme (*disordering*) ve ikizlenme (*twinning*) olarak iki genel sınıfa ayırmak mümkündür (Bkz. Şekil 2.5).



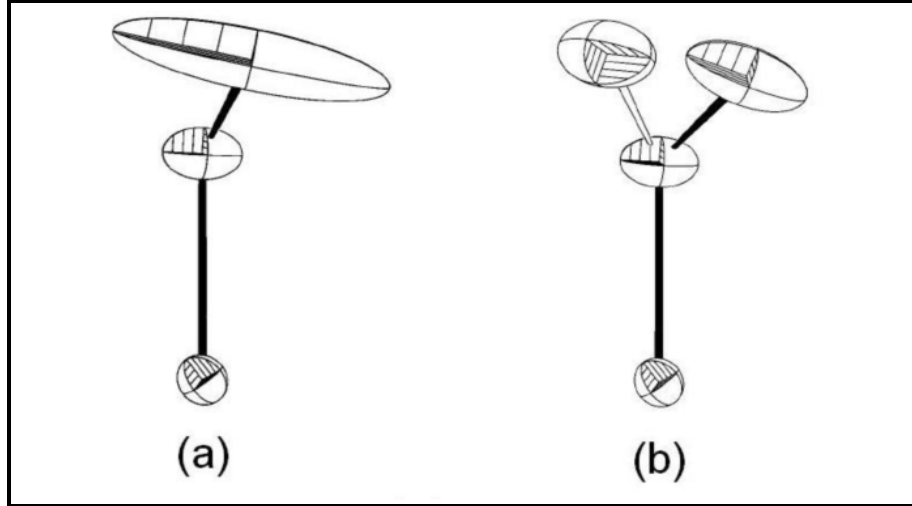
Şekil 2.5 Düzensiz ve ikiz kristal örgülerin şematik temsili. Düzensiz kristal örgülerde mozaik blokların (küçük kareler) atomik kompozisyonu konumsal olarak birbirinin tamamen aynıysa değildir. İkizlenmiş kristallerde ise blokların içerikleri tamamen birbirinin aynıysa olmakla birlikte yönelimleri üzerinde tanımlı bir simetri işleminin varlığı söz konusudur.

Düzensizliğe sahip yapılarda bu mozaik blokların neredeyse tamamı aynı doğrultuda yönelmiştir fakat bu bloklardaki birim hücrelerin bir kısmının içeriği diğerlerinden farklıdır. Başka bir deyişle, yapının bu mozaik bloklarındaki birim hücreler içindeki bazı atom gruplarının konumları ya da yönelimleri komşu birim hücrelerdekiyle aynı değildir. Yapı arıtımı sonucunda farklı yönelime sahip bu moleküler kısımlarda yer alan atomlara ait atomik yer değiştirme parametrelerinin beklenen değerlerinden oldukça büyük olmasıyla kendini belli eden düzensizlik sorununu aşmak amacıyla, büyük bir hacim içerisine yerleşmiş halde bulunan elektron yoğunluğu genellikle iki farklı atomik konum arasında paylaşılır²⁸ (Sheldrick, 2008). Şekil 2.6'da bu anlatılanları temsil eden bir ısı elipsoit görünümü (a) ve elipsoidin elektron yoğunluğunun iki atomik konum arasında paylaşılması (b) resmedilmiştir. Yapıda büyük ısı titreşim parametreleri ya da Şekil 2.6'da gösterildiği gibi dış merkezliği (veya basıklığı-*excentricity*) yüksek bir elipsoidin varlığıyla²⁹ kendini belli eden konumsal düzensizlik sorununun olup olmadığı, yapı

²⁸ Bu paylaşım işlemi sırasında geleneksel olarak PART yönergesinden yararlanılır. Fakat bu yönerge yapıdaki düzensiz atomların konumlarını doldurma oranlarını aynı oranda böler. Bu nedenle, yapıda birden fazla düzensiz atom olması durumunda PART yönergesi yerine düzensiz atomların konumlarını doldurma oranları üzerinde SUMP kısıtlamasının kullanılması daha doğru olacaktır. SUMP komutu sayesinde düzensiz atomların bölünmüş kısımlarına farklı doluluk oranı atamalarının yapılmasını mümkün olmaktadır. SUMP komutu *kullanıcının belirleyeceği* serbest değişkenler üzerinde doğrusal kısıtlamaların uygulanmasını kolaylaştırır.

²⁹ Basıklığı yüksek bir ısı elipsoit cif kontrolünde ortaya çıkan PROLAT hatasını doğurur.

arıtımı sırasında üretilen SHELXL.LST dosyasında listelenen atomik ısıl titreşim parametreleri incelenerek ortaya çıkarılır.



Şekil 2.6 Konumsal düzensizlik çözülmeden önce (a) ve çözüldükten sonra (b).

İkizlenmiş bir kristalde yukarıda sözü edilen mozaik bloklardaki birim hücrelerin içerikleri tamamen aynı olmakla birlikte, blokların azımsanmayacak bir kısmının yönelimi geri kalan kısımdakilerden farklıdır. İkizlenme kristal büyütmesinde karşılaşılabilecek çeşitli deneysel aksaklıkların veya ısı (ya da ışık) uyarılma yoluyla moleküler yapıda meydana gelmesi muhtemel biçimlenimsel dönüşümlerin bir sonucu olarak ortaya çıkabilir. Bu iki (ya da daha büyük sayıdaki) büyük kümenin her biri ikiz bileşeni (*twin-component*) olarak adlandırılır. İkizlenmiş kristaller merohedral, merohedral-olmayan ve sanki-merohedral (*pseudo-merohedral*) olarak üç alt sınıfa ayrılır³⁰.

İkizlenmenin saptanabilmesi için kırınım deseninden elde edilebilecek bilgiler yeterli olmayıp tek kristal numunesinden alınan şiddet verilerinin istatistikî dağılımına da bakmak gerekir. Bilindiği gibi, normalize yapı faktörü genliklerinin karelerinin topluluk ortalaması (beklenen değeri) $\langle |E^2| \rangle$ sentrik ya da asentrik kristal

³⁰ İkiz bileşenlerden elde edilen kırınım lekeleri (*diffraction spots*) karşıt uzayda tam olarak çakışyorsa “merohedral” ikizlenme, kısmen çakışyorsa “merohedral-olmayan” ikizlenmeden bahsedilir. Bunların dışında üçüncü bir ikizlenme sınıfı “sanki-merohedral” olarak tanımlanmıştır. Bu ikizlenme türü birim hücre parametreleri üzerinden tanımlanan yüksek mertebeden simetri işlemlerinin varlığına delalettir.

yapılar için 1'e eşittir. Buna karşın, kuramsal olarak elde edilen $\langle |E^2-1| \rangle$ değerleri sentrik kristaller için 0,968 asentrik kristaller için ise 0,736'dır (Giacovazzo, 2001). İkiz kristaller için $\langle |E^2-1| \rangle$ ortalama değeri beklenenin çok altında kalır (Herbst-Irmer, 2006). $|E^2-1|$ -testi kullanışlı ve basit bir test olmakla birlikte, ilgili literatürde ikizlenme sorununun tespitine yönelik geliştirilmiş ve yapı faktörü şiddetlerinin istatistikî dağılımına dayanan pek çok test bulunmaktadır (Rees, 1980; Kahlenberg, 1999; Kahlenberg ve Messner, 2001).

BÖLÜM ÜÇ

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ KURAMI VE KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

*Nereden başlasam? Hangisinden başlasam?
Hepsinden birden başlayın. Ara sıra yavaşlayın.*

– Oğuz Atay

Bilgisayara dayalı moleküler fizik alanında son zamanlarda kullanımı giderek yaygınlaşan kuantum mekaniksel yöntemlerden birisi Yoğunluk Fonksiyoneli³¹ Kuramıdır (Friesner, 2005). Moleküler özelliklerin hesabında kullanılan diğer kuantum mekaniksel yöntemler *Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan* (HF-ÖUA) yaklaşımı ve *Yarı-Deneysel* yöntemler olmak üzere iki genel sınıf altında toplanabilir. Bilindiği gibi Yarı Deneysel yöntemler, HF-ÖUA yaklaşımı üzerinde bir takım ileri basitleştirmelerin yapılması esasına dayanır. Gereksinilen tüm matematiksel araçların en baştan (*ab initio*) adım adım inşa edilebilir olmaları nedeniyle moleküler özelliklerin ve geometrilerin hesabında geleneksel olarak ortaya konmuş kendi içinde tutarlı olan yegâne yaklaşım yönteminin HF-ÖUA şeması olduğu söylenebilir. Başka deyişle HF-ÖUA hesaplamaları sırasında gereksinilen tüm matematiksel araç ve tanımlamaların kurama *deus ex machina*³² biçiminde sokulmasına gerek yoktur. HF-ÖUA şemasında molekülü temsil edecek olan dalga fonksiyonu sıfırdan başlayarak seçilen baz setine ait standart fonksiyonların yardımıyla belirli varsayımlar ve yaklaşıklıklar dâhilinde tam olarak inşa edilebilir (Löwdin, 1955; Szabo ve Ostlund, 1989).

³¹ Fonksiyonel deyimini burada *argümanı da bir fonksiyon olan fonksiyon* anlamında kullanılmıştır. Nasıl ki *fonksiyon* kendi tanım kümesindeki elemanları bir sayı setine (değer kümesine) dönüştürmeye yarayan matematiksel bir araçsa, bir *fonksiyonel* de kendi tanım kümesinin elemanlarının tamamının ya da bir kısmının aynı zamanda *bir başka fonksiyonun değer kümesinin elemanları* olan bir *fonksiyon* olarak görülebilir. Geleneksel olarak fonksiyonların argümanları parantez içinde gösterilirken, fonksiyonellerin argümanları köşeli parantez içerisinde gösterilir.

³² Kuram içinde beliren bir sorunu çözmek amacıyla kurama ithal edilen ve kuram dâhilinde kalındığı takdirde üretilemeyecek olan kavramları ya da araçları nitelemek için kullanılan ve “*makineden Tanrı*” anlamına gelen Latince deyim. Kadim Yunan tiyatrosunda, karşılaşılan zor durumu çözmek üzere dışarıdan getirilen *makineden Tanrı* sahneye çıktığında sorun kendiliğinden çözüldü.

Literatürde rapor edilmiş karşılaştırma çalışmaları, Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramının (YFK) ileride değinilecek yerel olan (ya da olmayan) veya melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri yardımıyla gerçekleştirilen uygulamalarının ürettiği bağlanma enerjileri, titreşim kiplerinin frekans değerleri ve denge geometrilerinin, HF-ÖUA şemasının ürettiklerine kıyasla, deneysel sonuçlara daha yakın olduklarını ortaya koymaktadır (Ziegler, 1991a ve 1991b; Becke, 1993a ve 1993b). Bunun başat nedeni, YFK'nın elektronlar arası değiş-tokuş korelasyon etkileşim enerjisini de yapısı gereği göz önüne almasıdır. Öte yandan, elektron yoğunluğu kavramı üzerine bina edilmiş olan YFK'nın üreteceği sonuçların baz setine bağımlılığı HF-ÖUA yaklaşımına göre azaltılmış olur (Perdew *ve diğer.*, 1992; Becke, 1992a ve 1992b; Hertwig ve Koch, 1995).

Dalga fonksiyonu kavramı üzerine inşa edilmiş olan HF-ÖUA yaklaşımının fiziksel problemler için uygulanabilirliğini tehlikeye sokan en belirgin zafiyeti, çok parçacıklı dizgeler için yapılacak hesaplamaların zamansal maliyetinin dizgedeki elektron sayısına ya da baz seti büyüklüğüne (N) bağlı olarak ölçeklendirilmesi ekseninde yürütülen tartışmalar sırasında açığa çıkar. Kapalı tabakalarla sınırlandırılmış HF-ÖUA hesaplamalarında kullanılan Roothaan-Hall eşitliklerinin (Roothaan, 1951; Hall, 1951) yürütülmesi N^4 ölçeğinde ilerler. Bu oldukça engelleyici bağıllık çeşitli sayısal yöntemlerle N^3 'e, hesaplanacak entegrallerin budanmasıyla N^2 'ye ya da yalnızca büyük moleküller için geçerli olan hızlı çok-kutup yöntemlerini³³ kullanarak $N \log N$ 'ye indirgenebilir (Friesner *ve diğer.*, 1999). HF-ÖUA kuramında elektronlar arası etkileşim hesaplamalara dâhil edildiğinde ölçeklendirme üstelinin daha da arttığı belirtilmektedir. Bu amaçla geliştirilen ve küçük moleküller için etkin biçimde çalışan ikinci mertebe Møller-Plesset (MP2) pertürbasyon kuramı (Møller ve Plesset, 1934) dâhilinde yürütülen hesaplamaların ölçeği N^5 ile ifade edilirken, MP2'den daha gerçekçi sonuçlar üretmesi beklenen dördüncü mertebe Møller-Plesset (MP4) ya da çiftlenmiş küme (Sinanoğlu, 1962) yaklaşımlarının ölçekleri N^7 ile ifade edilmektedir. Zamansal maliyet açısından ele alındığında 10^2 - 10^3 aralığında değişen sayılarda atom içeren orta büyüklükteki

³³ Hızlı çok-kutup yöntemi (*fast multipole method*) esas olarak çok parçacıklı bir dizgedeki nokta yükler arasındaki Coulomb etkileşimini hesaplamak üzere geliştirilmiştir (Greengard ve Rokhlin, 1987).

moleküller için YFK çerçevesinde işleyen ve elektronlar arası etkileşimleri yapısı gereği kendiliğinden göz önüne alan mevcut hesaplama şemalarının atom sayısının karesi ya da küpüyle değişen bir ölçeklendirmeye sahip oldukları görülür. Bu noktada, Kollmar'ın (1999), Rüdberg (1951) yaklaşımını esas alarak Kohn-Sham (KS) şemasına dayalı YFK hesaplamalarının zamansal maliyetinin atomik baz seti büyüklüğü cinsinden N^3 'ten N^2 'ye indirgenebileceğini rapor ettiği çalışma ilk aklı gelen örneklerdendir. Bunun ötesinde, ölçek üstelini bire indirmeye çalışan doğrusal ölçeklendirme (*linear-scaling*) yöntemlerindeki gelişmelere bağlı olarak YFK'nın zamansal maliyetinin HF-ÖUA şemasına nazaran hissedilir ölçüde azaltılmasına çalışılmaktadır (Goedecker, 1999; Kohn, 1999; Koch ve Holthausen, 2001, böl.7). Merrill, Gronert ve Kass (1997) YFK'nın son yıllardaki popülâritesinin ardında yatan temel nedenin elektronlar arası etkileşimleri de göz önüne alan geleneksel HF-ÖUA hesaplamalarının sahip oldukları yüksek ölçek üstelleri olduğunu belirtmektedirler.

Yukarıda kısaca özetlenmeye çalışılan üstünlükleri nedeniyle bu tez çalışması kapsamında ele alınan moleküllere ilişkin kuantum mekaniksel hesaplamalar YFK kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölüm, YFK'nın temel yapısı ve eşitlikleri ile birlikte ilgili literatürde şimdiye değin ortaya konan gelişmelerin gözden geçirilmesinin ardından geometri optimizasyonu ve doğal bağ yörüngemsilerine dayalı popülâsyon analizinin açıklanması biçiminde düzenlenmiştir.

3.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Günümüzde, YFK yaygın olarak Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından yayınlanan iki teoreme dayandırılmaktadır³⁴. İlk Hohenberg-Kohn teoremi, taban

³⁴ Boettger ve Trickey (2000), çağdaş YFK'nın asıl sahibinin sanıldığı aksine, Hohenberg-Kohn-Sham üçlüsü olmayıp Macar Fizikçi Rezső Gáspár olduğunu iddia etmektedirler. Soğuk savaş yıllarında Gáspár'ın düşüncelerinin batılı bilim adamlarına ulaşması on yıldan fazla zaman almış ve süreç içerisinde YFK Hohenberg-Kohn-Sham üçlüsüne mal edilmiştir. Gáspár (1954), varyasyon yaklaşımını kullanarak daha önce Dirac tarafından önerilen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli modifiye etmek suretiyle farklı bir değiş-tokuş enerjisi ifadesi türetti. Bu sayede Cu^+ iyonunun HF öz-enerji ve öz-fonksiyonlarını oldukça iyi bir yaklaşıklıkla elde etmeyi başardı. Böylece homojen olmaktan uzak bir elektron gazının bazı fiziksel özelliklerinin homojen elektron gazı için önerilen yaklaşımları kullanarak elde edilebileceğini ve dahası sistemin öz-fonksiyonlarının da elektronik yoğunluk merkezli bir tartışma neticesinde belirlenebileceğini (başka deyişle Kohn-Sham öz-uyumlu eşitliklerinin muadilini) göstermiştir. Bu minvalde, Gáspár'ın 1954 yılında yayımlanan makalesinin Almanca aslının T. Gál tarafından İngilizce'ye çevirisinin *Journal of Molecular Structure*:

durumunda bulunan çok parçacıklı bir dizgenin tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yalnızca taban durum elektronik yoğunluğu tarafından belirlenebileceğini ifade eden bir “varlık” (*existence*) teoremidir. Olmayana ergiyle (*reductio ad absurdum*) kanıtlanan bu varlık teoremi bir “teklik” (*uniqueness*) teoremiyle tamamlanarak kuram temellendirilmeye çalışılmıştır. Varyasyon hesabına dayalı bir yorumlamaya açık olan bu *teklik* teoremine göre, ilk Hohenberg-Kohn teoremince varlığı öngörülen elektronik yoğunluk, doğru (gerçek) taban durum enerjisini üretir ve bu yoğunluğun dışındaki diğer deneme elektron yoğunlukları gerçek taban durumu enerjisinden bir miktar daha fazla enerji değeri üretir.

İlgilenilen moleküler sisteme ait elektronik yoğunluk üzerinden yürütülen bu tartışmada göze çarpan en önemli nokta, elektron yoğunluğuyla dizgenin enerjisi arasında bire bir karşılık gelme ilkesinin geçerli olduğu varsayımdır. Diğer bir deyişle göz önüne alınan herhangi bir yoğunluk fonksiyonu *bir ve yalnızca bir* enerji değeri üretir ve ancak taban durumu için söz konusu bu değer, *doğru (gerçek)* elektronik yoğunluğu kullanılarak elde edilebilir. Hohenberg-Kohn teoremleri ilk olarak taban durumu katlı olmayan (*non-degenerate*) dizgeler için kanıtlanmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Buna karşın, Hohenberg-Kohn teoremlerinin katlı taban durumuna sahip dizgeler için de geçerli oldukları Levy’nin (1979; 1982) geliştirdiği koşullu arama (*constrained search*) formülasyonu sayesinde anlaşılmıştır (Parr ve Yang, 1989). Bu bakımdan, söz konusu teoremlerde taban durum yoğunluğu ifadesi yerine “*herhangi bir taban durum yoğunluğu*” ifadesi konularak, teoremlerin katlı taban durumlarına sahip dizgeleri de kapsayacak biçimde genelleştirilmeleri mümkündür (Kohn, 1999).

Çok parçacıklı bir dizgenin tüm fiziksel (ve kimyasal) özelliklerinin o dizgenin sahip olduğu elektron yoğunluğu yardımıyla karakterize edilebileceği iddiasını taşıyan YFK’nın temel amacı, dizgenin enerjisinin farklı bileşenleri (kinetik, elektron-çekirdek çekimi, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi gibi) ile dizgenin elektronik yoğunluğu arasında bir takım ilişkiler kurmaktır. Elbette tüm bu söylenenler yalnızca dizgenin enerjisi için değil, elektronik yoğunluğu argümanı olarak kabul

eden herhangi bir fiziksel gözlenebilirliği için de geçerlidir ve bir yoğunluk fonksiyoneli ilgilenilen gözlenebilirin yalnızca bir tek değerini üretmeye muktedirdir.

3.2 Kohn-Sham Öz Uyumlu Alan Eşitlikleri

Hohenberg-Kohn teoremlerinin yayımlanmasının ardından, Kohn ve Sham (1965) tarafından geliştirilen kurama uygun bir öz uyumlu hesaplama şeması önerildi. Günümüzde yoğun madde fiziği, atom ve molekül fiziği ya da çekirdek fiziği gibi pek çok farklı disiplinde yaygın olarak kullanılan YFK hesaplamaları Kohn-Sham (KS) tarafından geliştirilen ve HF-ÖUA şemasıyla biçimsel bakımdan benzerlik taşıyan bu öz uyumlu eşitliklerin çözülmesi esasına dayanır. KS eşitliklerinin ardında yatan iki temel düşünceden ilki, moleküler dizgenin enerjisi çeşitli terimlerin toplamı olarak yazılırken dizgenin toplam enerjisine yalnızca küçük bir katkı sağlayan, ancak asla göz ardı edilemeyecek olan değiş-tokuş korelasyon enerjisine karşılık gelen ve tam olarak elde edilemeyen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerini içermesinden ötürü bu terimlerin barındıracağı olası büyük hataların sonuçlar üzerindeki etkisinin azaltılmasıyken, ikincisi, elektron yoğunluğu ile KS moleküler yörüngemsilerinin (*orbital*) birbiriyle tutarlı hale getirilmesidir. Prensipite YFK dalga fonksiyonu kavramına dayanmaz, ancak bilgisayar destekli hesaplamalar sırasında gereksinilen öz uyum (*self-consistency*), moleküler yörüngemsilerin dizgedeki elektron yoğunluğunu üretecek şekilde hesaplamalara dâhil edilmesiyle yakalanır.

Moleküler kuantum mekaniği alanında yürütülen YFK hesaplamalarında ilgilenilen dizgenin elektronik enerjisi Born-Oppenheimer yaklaşımı³⁵ (Born ve Oppenheimer, 1927) altında

$$E_{YFK}[\rho] = V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + T[\rho] \quad (3.1)$$

biçiminde ifade edilebilir. Kohn ve Sham değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli

³⁵ Bu yaklaşım, çekirdeklerin elektronlara kıyasla sonsuz büyük kütlelere sahip olmalarından ötürü durağan kabul edilebilecekleri ya da elektronların çekirdek hareketlerini adyabatik olarak takip edecekleri biçiminde özetlenebilir. Diğer bir deyiş ile çok elektronlu dizgelerin enerjileri, çekirdeklerin konumlarına bağlı ancak momentumlarından bağımsız olarak ele alınır. Çekirdekler arası itme enerjisi hesaplama sonucunda elde edilen elektronik enerjiye eklenecek dizgenin enerjisi belirlenir.

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J^{Coul}[\rho]) \quad (3.2)$$

biçiminde tanımlamaktadır (Koch ve Holthausen, 2001; Jensen, 2007). Bu son eşitliği

$$V_{ee}[\rho] + T[\rho] = E_{xc}[\rho] + J^{Coul}[\rho] + T_s[\rho] \quad (3.3)$$

biçiminde yeniden düzenleyerek (3.1) eşitliğini

$$E_{YFK}[\rho] = V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] + J^{Coul}[\rho] + T_s[\rho] \quad (3.4)$$

haline getirmek mümkündür. Burada $V_{ne}[\rho]$ elektron yoğunluğunun katıldığı çekirdek-elektron etkileşme enerjisini

$$V_{ne}[\rho] = -\sum_i \int \frac{\rho(\vec{r})Z_n}{|\vec{r} - R_n|} = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5)$$

olarak tanımlamak mümkündür³⁶. Ψ_s N tane etkileşmeyen elektronun tek Slater (1929; 1931) determinantıyla elde edilen moleküler *spin*-yörüngemsi

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

olmak üzere etkileşimsiz dizgeye ait $T_s[\rho]$ kinetik enerjisi

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.7)$$

ile verilir. Buradaki s indisi kinetik enerjinin bir tek Slater determinatından yararlanılarak hesaplandığını belirtmektedir. Dikkat edilirse tıpkı HF-ÖUA kuramında olduğu gibi, KS kuramı da elektronların yerleştiği *spin*-yörüngemsiilerin ilgilenilen dizgenin etkileşimsiz (*non-interacting*) temsiline ait olan yörüngemsiiler olduğu düşüncesinden hareket eder. Yukarıdaki Slater determinantında kullanılan $\varphi_i(j)$ *spin*-yörüngemsiileri \vec{r}_j konumunda bulunan j numaralı elektronun yerleştiği i *spin*-yörüngemsiisini etiketler. (3.4) ifadesindeki bir diğer terim $J^{Coul}[\rho]$ elektronlar arasındaki Coulomb öz-etkileşim (*self-interaction*) enerji fonksiyoneli ve

³⁶ Bu bölüm boyunca verilecek olan eşitliklerde Rydberg'e atfedilen atomik birim sistemi yerine, elektronun kütlesi m , yükü e , indirgenmiş Planck sabiti \hbar ve elektrostatik permitivite $4\pi\epsilon_0$ sabitlerinin sayısal değerlerinin 1'e eşit olduğu *Hartree'nin atomik birimleri* kullanılacaktır. *Rydberg atomik birimlerinde* ise $\hbar=1$, $m=1/2$, $4\pi\epsilon_0=1$ ve $e^2=2$ olarak kabul edilir (Mueller, 2001). Dolayısıyla 1 hartree =2 rydberg eşitliği geçerlidir.

$$J^{Coul}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.8)$$

ifadesiyle tanımlanır.

Bu tanımlamalarda dikkati çeken bir diğer nokta da çok parçacıklı bir moleküler dizgenin gerçek kinetik enerji fonksiyoneliyle ($T[\rho]$) Kohn-Sham kuramında göz önüne alınan etkileşimsiz dizgenin kinetik enerji fonksiyonelinin ($T_s[\rho]$) birbirinden farklı olması gerçeğidir. Eşitlik (3.2) yardımıyla YFK bünyesinde barındırdığı bu eksikliğini ilgilenilen çok parçacıklı dizgeyi olabildiğince iyi betimleyecek *a priori* değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli tanımlarını aramak problemine indirgeyerek karşılamaya çalışır. Koch ve Holthausen (2001), prensipte değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin gerçek formunun ancak çok-parçacıklı dizgeye ait zamandan bağımsız Schrödinger denklemi tam olarak çözüldüğünde elde edilebileceğini kaydetmektedirler (s. 47).

Eğer değiş-tokuş korelasyon terimi ihmâl edilirse sunulan bu formülasyonun fiziksel anlamda içeriğinin HF şemasıyla büyük benzerlikler taşıdığı görülür. Bu nedenle, YFK için varyasyon ilkesinden hareketle öz uyumlu eşitliklerin (KS-ÖUA eşitlikleri) türetilmesi şaşırtıcı değildir. Kohn-Sham etkileşimsiz referans dizgesine ait Hamiltoniyen

$$\hat{H}^{KS} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i v^{KS}(\vec{r}_i) = \sum_i \hat{h}_i^{KS} \quad (3.9)$$

şeklinde verilir. Burada $v^{KS}(\vec{r}_i)$, ikinci Hohenberg-Kohn teoreminde sözü edilen Kohn-Sham etkin potansiyelidir³⁷ ve Euler-Lagrange varyasyon ilkesinden yararlanılarak

$$v^{KS}(r_i) = v(r_i) + \frac{\delta J^{Coul}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_i)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r_i)} = v(r_i) + j^{Coul}(r_i) + v_{xc}(r_i) \quad (3.10)$$

³⁷ Burada alışılmışın aksine dizgenin potansiyelinin elektron yoğunluğu tarafından değil de, elektronik yoğunluğun dizgeyi tanımlayan potansiyel tarafından *sui generis* (eşsiz, tek) biçimde belirlenebileceği düşünülür (Hohenberg ve Kohn, 1964).

eşitliğiyle tanımlanır (Kohn ve Sham, 1965). Burada $j^{Coul}(r_i) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j$

eşitliğinin sağlandığı açıkça görülmektedir. Yukarıda tanımlanan Slater determinantının inşasında kullanılan $|\varphi_i\rangle$ öz-vektörleri bir tek elektron için yazılan

$$\hat{h}_i^{KS} |\varphi_i\rangle = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{KS}(\vec{r}_i) \right) |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (3.11)$$

eşitliğinin çözümleridir. Dizgenin elektron yoğunluğu $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ normalizasyon

koşulunu sağlayacak biçimde $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 = \sum_i^N \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle$ ile

tanımlanabileceğinden, YFK'nda kullanılacak öz uyumlu eşitlikler (KS eşitlikleri) $|\varphi_i\rangle$ moleküler spin-yörüngemsilerinin

$$|\varphi_i\rangle = \sum_m^{N(baz)} C_{mi} |\chi_m\rangle \quad (3.12)$$

biçiminde hesaplamalara dâhil edilen ve genellikle ortonormal olmayan atomik yörüngemsileri temsil eden sonlu sayıdaki standart baz fonksiyonlarının ($|\chi_m\rangle$) doğrusal birleşimi biçiminde yazılmasıyla elde edilebilir. Yazılan son eşitlikte $N(baz)$ kullanılan baz setinin eleman sayısını göstermektedir. (3.11) eşitliğinin soldan $\langle \chi_{m'} |$ ile çarpımı

$$\sum_{m,m'}^{N(baz)} C_{mi} \langle \chi_{m'} | h_i^{KS} | \chi_m \rangle = \varepsilon_i \sum_{m,m'}^{N(baz)} C_{mi} \langle \chi_{m'} | \chi_m \rangle \quad (3.13)$$

biçiminde ifade edilebilir. Bu son eşitlikte $\langle \chi_{m'} | \chi_m \rangle = \mathbf{S}_{m'm}$ üst üste binme (*overlap*) matrisinin elemanlarını ve $\langle \chi_{m'} | h_i^{KS} | \chi_m \rangle = \mathbf{h}_{m'm}^{KS}$ KS Hamiltoniyenin elemanlarını göstermek üzere

$$\mathbf{h}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.14)$$

olarak matris formunda yazılabilir. Bu eşitlikteki (\mathbf{h}^{KS}) matrisinin HF-ÖUA kuramındaki Fock matrisinin YFK'daki karşılığı olduğu görülmektedir. (3.14)'te verilen eşitlik çözülürken \mathbf{h}^{KS} matrisinin elde edilmesi ve yoğunluk matrisinin inşası iki temel iştir. Bir diğer husus ise (3.14) eşitliğinin pek çok kaynakta söylenilen aksine bir özdeğer-özvektör eşitliği olmamasıdır. Bir tür seküler eşitlik olarak görülebilecek (3.14) eşitliğinin bir özdeğer-özvektör eşitliği olarak görülebilmesi

ancak ve ancak ϵ matrisinin köşegenleştirilmesi durumunda mümkündür. Böylesi köşegen ϵ matrisi elektronların yerleştiği moleküler yörüngemsilere ait enerji özdeğerlerini içerir. Dolayısıyla dizgenin elektronik enerjisi tüm moleküler spin-yörüngemsi enerjilerinin toplamı (köşegen ϵ matrisinin izi) olarak düşünülebilir. Eşitlik (3.14), Löwdin simetrik köşegenleştirme izleği (Löwdin, 1950) takip edilerek bir özdeğer eşitliğine dönüştürülebilir. Bunu görebilmek için $C' = S^{1/2}C$ matrisinden yararlanarak (3.14) eşitliğini C' matrisi cinsinden ifade etmeye çalışalım. (3.14) eşitliğinin soldan $S^{-1/2}$ matrisiyle çarpımının, $S^{1/2}S^{-1/2} = \mathbf{1}$ özdeşliğinden yararlanarak $S^{-1/2}h^{KS} S^{-1/2}C' = S^{-1/2}S S^{-1/2}C'\epsilon = C'\epsilon$ biçiminde düzenlenmesi mümkündür. Dönüşük KS Hamiltoniyeni $h^{KS} = S^{-1/2}h^{KS} S^{-1/2}$ olmak üzere, (3.14) eşitliği $h^{KS}C' = C'\epsilon$ halini alır. Yazılan son eşitlik ($h^{KS} = C'\epsilon C'^{-1}$), köşegenleştirilmiş ϵ matrisinin özdeğerlerinin KS Hamiltoniyenin özdeğerleri olacağını söylemektedir³⁸.

3.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Lewars (2003), bilgisayara dayalı moleküler fizik alanındaki uygulamaları dikkate alındığında yarı-deneysel yöntemlerle benzer bir niteliğe sahip olması hasebiyle YFK'nın bir tür *ab initio* hesaplama yöntemi olup olmadığı konusunda ilgili literatürde bir uzlaşmaya varılamadığını kaydetmektedir (s. 386). Zira yarı-deneysel yöntemlerde iç tabakalarda yer alan elektronları (*kor elektronları*) temsil eden ve deneysel parametrelere fit edilen yardımcı fonksiyonlar HF-ÖUA şemasına dâhil edilerek hesaplama süreci hızlandırılmaktayken (Thiel, 2005), YFK'da ilgilenilen dizgeye ait kesin olarak doğru olan değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerini türetmek mümkün olmadığından bunların yerine çeşitli fiziksel

³⁸ KS Hamiltoniyenin köşegenleştirilmesi sürecinde $S^{1/2}$ (ya da $S^{-1/2}$) matrisinin nasıl hesaplanacağını ayrıntılarına değinmek açıklayıcı olacaktır. Bir A matrisi, B köşegen bir matris olmak üzere $A = XB X^{-1}$ biçiminde ifade edilebiliyor ya da başka deyişle A matrisi köşegen bir matrisinin benzeri ise, *köşegenleştirilebilir bir matristir*. Özel olarak A simetrik (ya da Hermitiyen) bir matris ise, X matrisinin ortogonal (ya da birimsel) olacağı söylenir. Öte yandan, birbirlerine benzerlik dönüşümüyle bağlı A ve B matrisleri için f türetilebilir bir fonksiyon olmak üzere $f(A) = Xf(B)X^{-1}$ eşitliğinin sağlandığı göz önüne alınırsa (Löwdin, 1998, Ek F), $A^{-1/2} = XB^{-1/2}X^{-1}$ ifadesinin doğruluğu kolayca görülebilir. Bu sayede, köşegen B matrisinin elemanlarının kareköklerinin tersi alınarak kolayca hesaplanan $B^{-1/2}$ matrisi yardımıyla $A^{-1/2}$ matrisinin hesabı kolaylaştırılmış olur. O halde, S matrisi bir kez köşegenleştirildiğinde $S^{-1/2}$ matrisinin kolayca elde edilebileceği görülür. Bundan yararlanarak yukarıda açıklanan simetrik Löwdin köşegenleştirme süreci gerçekleştirilebilir.

niceliklere (ya da dizgelere) ilişkin makul sonuçlar üreten belirli değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli önerilerinden yararlanılmaktadır. Her ne kadar elektronlar arası bu değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerini tam olarak elde etmenin bilinen bir yolu yoksa da, Jones ve Gunnarsson (1989) az sayıda elektron içeren atomlar ya da iyonlar için literatürde tam olarak doğru birkaç değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin bulunduğunu kaydetmektedirler (s. 699). YFK'nın en belirgin eksikliği de bu noktada ortaya çıkmaktadır. Johnson (1995, s. 174) ile Koch ve Holthausen (2001, s. 39), Hohenberg-Kohn teoremleri ve Kohn-Sham eşitliklerinin elektronik yoğunluğun çok parçacıklı bir dizgenin tüm özelliklerini elde etmekte kullanılabilecek temel bir fiziksel nicelik olarak görülebileceğini belirtmekle birlikte, bu çıkarımların dizgenin enerjisini elektronik yoğunluğun fonksiyoneli olarak nasıl ifade edileceği konusunda tutarlı bir kuramsal çerçeve sunmaya yetmediğini belirtmektedirler.

§3.2'de ortaya konan formülasyona dönecek olursak, bir tek Slater determinantıyla inşa edilen çok parçacıklı bir dizgenin dalga fonksiyonunun aslında dizgenin etkileşimsiz temsiline ait tam olarak doğru dalga fonksiyonu olduğu görülür. Oysa, ilgilenilen fiziksel dizgelerdeki elektronlar gerçekte etkileşmektedirler ve eşitlik (3.2) ile tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli dizgenin tam olarak etkileşimli temsiline aittir. (3.6) eşitliğiyle tanımlanan Slater determinantının üreteceği moleküler yörüngemsi inşasında kullanılan moleküler yörüngemsiler KS-ÖUA eşitlikleri çözümlenerek elde edildiklerinden, onların elektronlar arası etkileşimleri kapalı biçimde (*implicitly*) kapsadıkları söylenebilir. Benzeri düşünceler kinetik enerji fonksiyoneli için de geçerlidir. Gerçek kinetik enerji fonksiyoneli ($T[\rho]$) açıkça ifade etmemize yardımcı bir kuram yoktur. Ancak etkileşimsiz parçacıklara ait kinetik enerji fonksiyoneli ($T_s[\rho]$) KS yörüngemsileri yardımıyla hesaplanabilir. Bu düşünce KS kuramının temel dayanağını açıklaması bakımından önemlidir. KS eşitlikleri bileşenleri gerçekte etkileşen bir dış potansiyel etkisi altındaki çok parçacıklı dizgeleri, HK teoremleri uyarınca aynı elektronik yoğunluğa sahip olacağı varsayılan *etkin bir yerel potansiyelin* (KS potansiyeli, Bkz. 39. dipnot) etkisi altında bileşenleri etkileşmeyen bir dizgeye dönüştürerek çözümler.

Hohenberg-Kohn teoremlerine göre, çok parçacıklı bir dizgenin değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli dizgenin elektron yoğunluğunun emsâlsiz (*unique*) bir fonksiyoneli. YFK prensipte tam bir kuramdır, zira ilgilenilen dizgeyi temsil eden gerçek değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli bilindiği takdirde kesin olarak doğru sonuçlar üretmeye muktedir. Ancak YFK'nın gereksindiği değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin tam olarak (*exactly*) elde edilememesi, uygulamada onun da bir yaklaşım yöntemi olarak görülmesi sonucunu doğurur. Bu noktada, yukarıda genel matematiksel yapısı özetlenen YFK'nın uygulamada gereksindiği değiş-tokuş korelasyon fonksiyonel önerileri üzerinden bir tartışma yürütmek açıklayıcı olacaktır.

3.3.1 Yerel Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

YFK hesaplamalarında kullanılan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri geleneksel olarak değiş-tokuş Fonksiyoneli ($E_x[\rho]$) ve korelasyon fonksiyonelinin ($E_c[\rho]$) toplamı olarak ifade edilebilir (Filippi, Umrigar ve Gonze, 1996). Değiş-tokuş enerjisi esas olarak elektronik durumların kuantum mekaniksel anlamda anti-simetrik dalga fonksiyonlarıyla temsil edilmeleri zorunluluğundan kaynaklanırken, korelasyon fonksiyoneli bireysel elektronların hareketinden kaynaklı elektrostatik doğaya sahiptir. Bu noktada elektronların spinleri kaçınılmaz olarak göz önüne alınmak zorundadır. Paralel spinli elektronlar arasındaki korelasyonun zıt spinli elektronlar arasındaki korelasyondan farklı olacağı düşünülebilir ve spin farklılıklarını da göz önüne alarak korelasyon enerji fonksiyoneli bölümlendirilebilir ($E_c[\rho]=E^{\alpha\alpha}_c[\rho_\alpha]+E^{\beta\beta}_c[\rho_\beta]+E^{\alpha\beta}_c[\rho_\alpha,\rho_\beta]$). Değiş-tokuş fonksiyoneli üzerinde spinlerin etkisi daha açıktır, çünkü elektronların anti-simetrik dalga fonksiyonlarıyla temsil edilme zorunluluğu (*Pauli Dışarılama İlkesi*) spin kavramı göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Tanım olarak değiş-tokuş fonksiyoneli yukarı (α) ve aşağı (β) spin yoğunluklarının toplamı şeklinde yazılır ($E_x[\rho]=E^\alpha_x[\rho_\alpha]+E^\beta_x[\rho_\beta]$). Bilhassa, spin durumlarının farklılığının önem taşıdığı açık tabakalı dizgelerde bu bölümlendirmelerin oldukça kullanışlı oldukları söylenebilir.

Değiş-tokuş enerji fonksiyonellerinin arketipi sayılabilecek homojen elektron gazı için, $C_D=0,75(3/\pi)^{1/3}$ bir sabit olmak üzere Dirac tarafından önerilen $E_x[\rho] = -C_D \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r}$ fonksiyonelinin yerel olmasından hareketle, başlangıçta *yerel* (diğer bir deyişle elektron yoğunluğuna göre alınan *fonksiyonel türevin* elektron yoğunluğuna göre alınan *kısmî türevine* eşit olan) değiş-tokuş fonksiyonel önerileri üzerinde duruldu (*Local Density Approximation-LDA*). Yukarıda verilen spin bölümlendirmelerinden yararlanarak elde edilen ve yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (*Local Spin Density Approximation-LSDA*) adıyla anılan değiş-tokuş fonksiyoneli ailesi kapalı tabakalı (*closed-shell*) moleküler dizgeler için Dirac yaklaşımına dayanan LDA yaklaşımıyla özdeştir. Fakat bu durum her zaman gerçeği yansıtmaz. LDA yaklaşımında göz ardı edilen korelasyon fonksiyoneli teriminin etkisini Dirac değiş-tokuş fonksiyonelinin önündeki çarpanı (*pre-factor*) değiştirmek suretiyle gidermeye çalışan ve Hartree-Fock yaklaşımının basitleştirilmesi amacıyla ortaya konulmuş olan X_α modelinin (Slater, 1951) atomik ve moleküler dizgeler için LDA modelinden daha iyi sonuçlar ürettiği gözlenmiştir (Slater, 1975).

3.3.2 Yerel Olmayan Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Şimdiye değin üzerinde durulan yerel değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri esas itibariyle homojen elektron gazı göz önüne alınarak geliştirilenlerdir. Oysa moleküler dizgelerdeki elektron yoğunluğu homojen olmaktan oldukça uzaktır. Dolayısıyla önerilen bu fonksiyoneller moleküler yapıdaki kimyasal bağlanmaları algılama konusundaki yetersizlikleri nedeniyle bazı ek düzeltmelere ihtiyaç duymaktadırlar. LDA (ya da LSDA) yaklaşımı için akla gelen ilk düzeltme homojen olmayan elektron gazı kavramıdır. Dirac ve Thomas-Fermi değiş-tokuş fonksiyonellerine von Weizsäcker (1935) tarafından getirilen gradiyent düzeltmesinden esinlenerek önerilen bu düzeltmeye göre moleküler bir dizgenin enerjisini, onun sahip olduğu elektron yoğunluğuna bağlayacak olan fonksiyonel yalnızca elektron yoğunluğuna değil, aynı zamanda elektron yoğunluğunun türevlerine de bağlı olmalıdır. Bu düşünceden hareketle, *gradiyent düzeltmeli* ya da *genelleştirilmiş gradiyent düzeltmeli* fonksiyoneller olarak anılan araçlar geliştirilmiştir.

Bu noktada, *yerel* kavramının ilgili literatürde kullanılışı sırasında ortaya çıkan yanlış anlama (*quid pro quo*) üzerinde durmak yararlı olacaktır. YFK’da kullanılan *yerel* deyimini, enerji fonksiyonelinin bir noktadaki değerinin yalnızca o noktadaki yoğunluğa değil aynı zamanda o noktanın hemen yakınlarında yoğunluğun gradiyentine de bağlı olması durumunu nitelemek amacıyla da kullanılabilir. Ancak bu teknik anlamda *yanlış* bir kullanımdır. Gradyente bağlı enerji fonksiyonellerinin yoğunluğa göre alınan fonksiyonel türevlerinin ‘genellikle’ yoğunluğa göre hesaplanan kısmi türevlerinden farklı olmaları gerçeği, onların yerel olmayan fonksiyoneller sınıfına dâhil edilmelerini teknik anlamda zorunlu kılar³⁹.

Açıklayıcı olması bakımından, $\rho^{(n)} = d^n \rho / dx^n$ olmak üzere $F[\rho(x)] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots, \rho^{(n)}) dx$ fonksiyoneli düşünelim. Gelfand ve Fomin (1963), sınırlarında $\rho(x)$ ’nin sifira yakınsadığı bir x aralığında F -fonksiyonelinin ρ ’ya göre alınan fonksiyonel türevinin

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \sum_{p=0}^n (-1)^p \frac{d^p}{dx^p} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(p)}} \right) \quad (3.15)$$

ile tanımlandığını kaydetmektedir (s. 42). Bu eşitliğin üç boyuta teşmili için d/dx işlemcisi yerine $\vec{\nabla}$ işlemcisini yazmak yeterlidir. (3.15) eşitliği takip edilerek gradiyente bağlılık arz eden ve genel olarak $F[\rho(x)] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}) dx$ biçiminde ifade edilen fonksiyonellerin⁴⁰ yerel olabilmeleri için

$$\vec{\nabla} \left(\frac{\partial f}{\partial (\vec{\nabla} \rho)} \right) = 0 \quad (3.16)$$

³⁹ Eşitlik (3.10) ile tanımlanan Kohn-Sham potansiyelinin, $v^{KS}(r)$, yerel olarak nitelendiğini belirtmek bu noktada yararlı olacaktır (Koch ve Holthausen, 2001, s. 47). Buradaki *yerellik* onun yalnızca bir uzaysal koordinata bağlı olduğunu ve bir başka uzaysal koordinat değişkeni içermediğini nitelemek amacıyla kullanılır. Kohn-Sham etkin potansiyelindeki yerel olmayabilen değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinin (bunlara bir integral dönüşümünün çekirdeği gözüyle de bakılabilir) varlığı bu durumla bir çelişki oluşturmamaktadır. Zira değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerinin (E_{xc}) yerelliği ile onların türetildikleri değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinin ($v_{xc}(r)$) yerelliği arasındaki kavramsal farklılık gözetilmelidir. Prensipinde gerçek $v_{xc}(r)$ de yereldir, ancak uygulamada E_{xc} ’nin her zaman yerel bir çekirdekte (*kernel*den) türetilmediğini unutmamak gerekir.

⁴⁰ Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinde genellikle gradiyent terimlerine yer verilmesi ve elektron yoğunluğunun laplasiyeni gibi daha yüksek mertebeli türevlerinin dikkate alınmaması nedeniyle, bu tartışmada böylesi bir genel ifadeye sahip fonksiyonel ailesi göz önüne alınmıştır. Ancak yüksek mertebeli düzeltme terimlerini içeren değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin deneysel verilere daha yakın sonuçlar üreteceği unutulmamalıdır (Filatov ve Thiel, 1998).

eşitliğini sağlamaları gerektiği sonucu çıkarılabilir.

3.3.2.1 Becke88 Değiş-Tokuş Fonksiyoneli

Bu tez çalışması kapsamında yürütülen hesaplamalarda, çok elektronlu atomların değiş-tokuş (*exchange*) enerjilerini oldukça iyi bir yaklaşıklıkla üreten Becke'nin gradiyent düzeltmeli fonksiyoneli dikkate alınmıştır (Becke, 1988). LDA yaklaşımına eklenmek üzere tasarlanan bu inhomojenite etkisinden kaynaklanan değiş-tokuş enerji düzeltmesi

$$E_x^B[\rho] = E_x^{LSDA}[\rho] - \beta \int \rho^{4/3} \frac{x^2}{(1 + 6\beta x \text{Sinh}^{-1} x)} d^3r \quad (3.17)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Eşitlik (3.17)'te kullanılan x kısaltması $|\vec{\nabla} \rho(\mathbf{r})| / \rho^{4/3}$ niceliğini göstermektedir. β parametresi ise deneysel olarak saptanabilen belirli atomik niceliklere uyumlandırılarak tayin edilmiş bir sabit olup değeri $4,2 \times 10^{-3}$ a.u.'dur.

3.3.2.2 Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyoneli

Atomik ve moleküler dizgelerin korelasyon enerji fonksiyonellerini betimlemede Lee-Yang-Parr (LYP) fonksiyoneli günümüzde yaygın bir kullanıma sahiptir (Lee, Yang ve Parr, 1988). Spin durumu farklılıklarını göz önüne alan LYP korelasyon enerji fonksiyonelinin açık ifadesi $E_c^{LYP} = \int \varepsilon_c^{LYP}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr$ olmak üzere

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LYP} = & -4a \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho^2 (1 + d\rho^{-1/3})} - ab\omega \left\{ [144(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + (47 - 7\delta) |\nabla \rho|^2 \right. \\ & - (45 - \delta)(|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) + 2\rho^{-1}(11 - \delta)(\rho_\alpha |\nabla \rho_\alpha|^2 + \rho_\beta |\nabla \rho_\beta|^2)] \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{18} \\ & \left. + \frac{2}{3} \rho^2 (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 - |\nabla \rho|^2) - (\rho_\alpha^2 |\nabla \rho_\alpha|^2 + \rho_\beta^2 |\nabla \rho_\beta|^2) \right\} \quad (3.18) \end{aligned}$$

ile verilir (Miehlich, Savin, Stoll ve Preuss, 1989). Burada, aşağıdaki kısaltmalar kullanılmıştır:

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{(1 + d\rho^{-1/3})\rho^{14/3}} \quad \text{ve} \quad \delta = c\rho^{1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{(1 + d\rho^{-1/3})}.$$

3.3.2.3 Vosko-Wilk-Nusair Korelasyon Fonksiyoneli

Bunun dışında, Vosko, Wilk ve Nusair (1980) tarafından önerilen ve farklı yoğunluk ölçeklerinde gerçekleştirilen Monte-Carlo simülasyonlarından elde edilen sonuçların (Ceperley ve Alder, 1980) interpolasyonuna dayanan VWN korelasyon fonksiyoneli,

$$\varepsilon_c^{VWN} = A \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2Ab}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{Abx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right) \quad (3.19)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada, r_s bir elektronun yerleşebileceği etkin hacim olmak üzere $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$ biçiminde bir polinom ifadesi, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$, A , x_0 , b ve c ise uyumlandırma parametreleridir.

3.3.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonellerinin Ayrıştırılması

Tartışmanın bu noktasında, Harris (1984) tarafından geliştirilen Adyabatik Bağlantı Eşitliğine-ABE (*Adiabatic Connection Formula-ACF*) değinmek yararlı olacaktır. Bu eşitlik, sıfır ile bir arasında reel değerler alabilen λ parametresiyle ilgilenilen dizgedeki değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli oluşturulan E_x ve E_c terimlerinin E_{xc} üzerindeki ağırlıklarını betimleye çalışır. $\lambda = 0$ dizgenin farazi (*hypothetical*) etkileşimsiz temsiline karşılık gelirken, $\lambda = 1$ değeri tam anlamıyla etkileşimli gerçek temsiline karşılık gelir. Etkileşimsiz temilde korelasyon enerjisinden bahsedilemeyeceğine göre, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli yalnızca değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ibarettir ve bu değiş-tokuş enerjisi HF şeması yardımıyla tam olarak elde edilebilir, ancak bu sırada korelasyon enerjisinin hesaplanması imkânsızlaşır. Bu durumda KS yörüngemsilerinin HF yörüngemsilerine özdeş olacakları söylenebilir. Bu bakımdan dizgenin değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli üreten $v_{xc}(\lambda)$ değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin ABE parametresine (λ) de bağlı olduğu ve

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle \psi_\lambda | v_{xc}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle d\lambda \quad (3.20)$$

ilişkisini sağladığı varsayılır. Ancak §3.3.1’de değinilen $E_{xc}[\rho]=E_x[\rho]+E_c[\rho]$ ayrıştırmasını ABE parametresiyle ilişkilendirmek mümkün değildir, zira $\lambda = 0$ için $\langle \psi_0 | v_{xc}(0) | \psi_0 \rangle = E_x[\rho]$ iken, $\lambda = 1$ için $\langle \psi_1 | v_{xc}(1) | \psi_1 \rangle = E_{xc}[\rho]$ sonucu elde edilir. Diğer bir deyişle, $E_{xc}[\rho]$ teriminin gerçek değerinin bilinmemesi sorunu devam eder ve değış-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli istenilen biçimde değış-tokuş ve korelasyon terimlerine ayrıştırılamaz. Yukarıda kısaca değinilen adyabatik bağlantı eşitliğı, $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli çeşitli terimlerin ağırlıklandırılmış toplamı biçiminde ifade edilmesi düşüncesine dayanan ve günümüzde yaygın olarak kullanılan melez değış-tokuş korelasyon fonksiyonellerinin ortaya konmasında bir motivasyon kaynağı olmuştur.

3.3.4 Melez Değış-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Değış-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin λ -parametresine Şekil 3.1 (a)’da gösterildiğı gibi doğrusal bağımlı olduğı varsayılarak $E_{xc}^{HH} = 0,5 E_x^{(\lambda=0)} + 0,5 E_{xc}^{(\lambda=1)}$ ayrıştırması yapılabilir. Bu yaklaşım, etkileşimsiz dizgenin kesin değış-tokuş fonksiyoneli ve Becke’nin (1993a) önerdiğı değış-tokuş korelasyon fonksiyoneli eşit oranlarda içeren (HH kısaltmasıyla tanınan *half-and-half*) “yarı yarıya” yaklaşımıdır. Bunun ardından, Becke (1993b), λ -parametresine doğrusal olmayan bir bağımlılık arz eden üç-parametrelili bir değış-tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlı geliştirdi. E_{xc}^{B3} etiketiyle tanınan bu fonksiyonel

$$E_{xc}^{B3} = E_{xc}^{LSDA} + a(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + bE_x^B + cE_c^{PW91} \quad (3.21)$$

eşitliğıyle tanımlanır. Burada, E_c^{PW91} terimi Perdew ve Wang (1992) tarafından geliştirilen korelasyon fonksiyoneli, a , b ve c ise boyutsuz ağırlık sabitlerini göstermektedir. Ağırlık sabitlerinin, doğrusal adyabatik bağlantı modelinin öngördüğü değış-tokuş korelasyon fonksiyonelinin bilhassa bire yakın λ değışleri için daha da azaltması sonucunu doğuracağı Şekil 3.1 (b)’de gösterilmektedir. Bu

azalma, Lieb ve Oxford (1981) tarafından ortaya konan eşitsizlikte de gözlenmektedir⁴¹. Buna göre LDA yaklaşımının ürettiği değiş-tokuş korelasyon enerjisi ($E_{xc}^{LDA}[\rho]$), dizgenin gerçek değiş-tokuş ($E_x[\rho]$) ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi ($E_{xc}[\rho]$) arasında

$$E_x[\rho] \geq E_{xc}[\rho] \geq 2,273 E_{xc}^{LDA}[\rho] \quad (3.22)$$

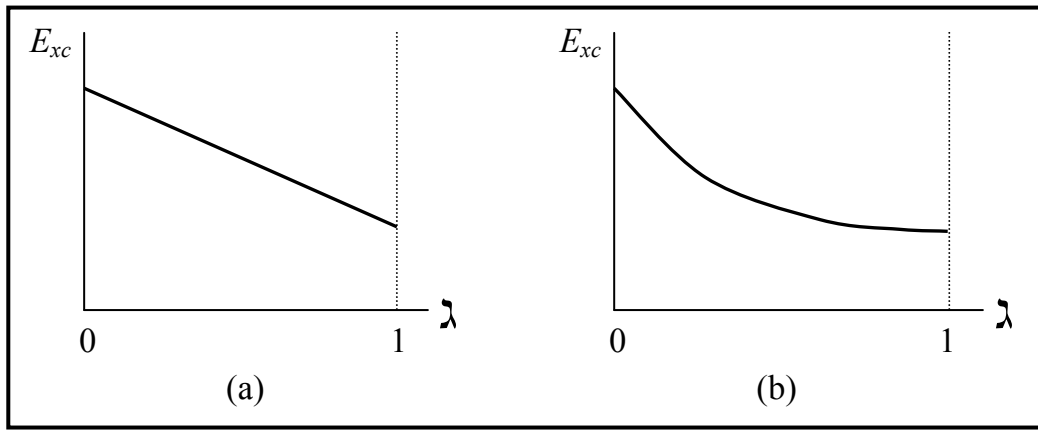
eşitsizliği bulunmaktadır⁴².

Moleküler dizgeler üzerinde deneysel sonuçlara en iyi uyumu sağlayan üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP kısaltmasıyla tanınan fonksiyoneldir (Stephens, Devlin, Chabalowski ve Frisch, 1994). Diedenhofen, Wagener ve Frenking (2001) B3LYP fonksiyonelinin bilhassa geçiş metali içeren komplekslerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında en sık kullanılan fonksiyonel

⁴¹ Eşitlik (3.2)'de verilen değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli tanımında yer alan ilk parantez içindeki terim *kinetik korelasyon* enerjisini temsil ederken, ikinci parantez içindeki terimler *potansiyel korelasyonu* ve *değiş-tokuş* enerjisini temsil etmektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelinin mutlak değerce büyük kısmı değiş-tokuş enerjisinden kaynaklanmaktadır. Korelasyon enerjisi E_{xc} fonksiyoneline mutlak değerce oldukça küçük bir katkı yapmaktadır. Bu noktada, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin niçin HF-ÖUA kuramındaki gibi davranılarak hesaplanmadığı sorusu sorulabilir. Bu soruyu Gritsenko, Schipper ve Baerends (1997), YFK'nda kullanılan değiş-tokuş korelasyon enerjisinin HF-ÖUA kuramında tanımlanandan farklı olduğunu ortaya koyarak yanıtlamışlardır. Üstelik HF-ÖUA eşitliklerinde tanımlı Coulomb integrallerinin her zaman değiş-tokuş integrallerinden daha büyük değer alacağı hatırlanırsa (Roothaan, 1951) kinetik korelasyon enerjisinin önemi daha iyi anlaşılabilir. Zira HF-ÖUA yaklaşımında kullanılan yörüngemsiyer KS-ÖUA şemasında elde edilenlerden farklıdır ve §3.3.3'te belirtildiği gibi özdeşlik yalnızca farazi (*hypothetical*) etkileşimsiz dizgeler için söz konusudur. HF-ÖUA kuramında korelasyon enerjisi dizgenin gerçek enerjisiyle kuramın hesapladığı enerji değerinin farkı olarak tanımlanırsa (Löwdin, 1962; Barden ve Schaefer, 2000), YFK'da değiş-tokuş enerjisi toplam elektron-elektron itme enerjisinden Coulomb enerjisinin farkıyla etkileşimli ve etkileşimsiz dizgelerin kinetik enerjileri farkının toplamı biçiminde hesaplanır. Bu enerjiler hem kısa- hem de uzun-erimli terimlerden oluşmaktadır. Literatürde, uzun-erimli korelasyon enerji terimleri *durgun (static)*, kısa-erimli korelasyon enerjisi ise *dinamik (dynamic)* olarak nitelendirilmektedir. HF-ÖUA kuramında değiş-tokuş enerjisinin uzun-erimli kısmı uzun-erimli korelasyon enerjisinin etkisini yok eder. YFK'nda hesaplamalara dâhil edilen değiş-tokuş korelasyon enerjilerinin ağırlıklı olarak kısa erimli terimler tarafından ya da başka deyişle yalnızca bir noktadaki yoğunluk ve o noktanın hemen yakınındaki noktalarda yoğunluğun türevleri tarafından belirlenmesinin nedeni de budur. Oysa değiş-tokuş enerjisini HF ve korelasyon enerjisini YFK yardımıyla hesaplamak, bu enerjilerin uzun erimli terimlerinin birbirlerini götürmelerinin önüne geçer, çünkü HF-ÖUA kuramında uzun erimli terimler gerçekte olduklarından daha etkindirler. Bu birbirini götürme *yaratıcı bir yok ediş*e karşılık gelir ve ancak bu şekilde değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin gerçek değerine yakınsamak mümkün olabilir. λ -parametresinin bire yakın değerleri için uzun erimli terimlerin etkinliklerinin artması nedeniyle, yalnızca bu limit durumunda gerçeğe yakın değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerine yakınsamak söz konusu olabilir.

⁴² Lieb ve Oxford (1981) tarafından önerilen belirli üst sınırlamalar yardımıyla gerçek değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonellerinin sağlaması gereken bu eşitsizlik, o yıllarda ortaya konmaya başlanan yeni değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli önerilerinin test edilmesinde ve geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır.

olduğunu kaydetmektedirler (s. 72). Öte yandan, Hertwig ve Koch (1997) ile Scuseria ve Staroverov (2005), Gaussian03W yazılımında kullanılan B3LYP fonksiyonelinin Stephens, Devlin, Chabalowski ve Frisch (1994) tarafından önerilenden farklı olduğunu ortaya koymuşlardır⁴³. Bu fonksiyonelde, değiş-tokuş terimi için Becke'nin 1988'de geliştirdiği fonksiyonel önerisi kullanılırken, korelasyon fonksiyoneli için Lee-Yang-Parr tarafından geliştirilen LYP-fonksiyoneli ile Vosko-Wilk-Nusair tarafından önerilen Gelişigüzel Faz Yaklaşımında-GFY işleyen VWN-fonksiyoneli kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin λ -ABE parametresine bağımlılığı: (a) Yarı-yarıya yaklaşımı, (b) Adyabatik bağlantı yaklaşımı.

(3.18) eşitliğinde verilen LYP korelasyon fonksiyoneli yerel ve yerel olmayan terimlerin toplamı biçiminde ayrıştırılamaz. Bu nedenle, açık ifadesi

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_x (E_x^B - E_x^{LSDA}) + (1 - a_c) E_c^{VWN-GFY} + a_c E_c^{LYP} \quad (3.23)$$

biçiminde verilen B3LYP fonksiyoneline yer alan korelasyon terimlerinin her ikisinin de farklı işaretlerle a_c ile çarpıldığına dikkat çekmek gerekir. Bunun nedeni, VWN-GFY korelasyon fonksiyoneline ait interpolasyon eşitliğinin mevcut en doğru LSDA korelasyon terimi olarak görülmesidir (Hertwig ve Koch, 1997). Bu sayede, (3.23) eşitliğindeki LYP ve VWN-GFY terimlerinin farkı yerel olmayan korelasyon terimi için iyi bir yaklaşımı temsil eder. Gaussian 03W yazılımında kullanılan

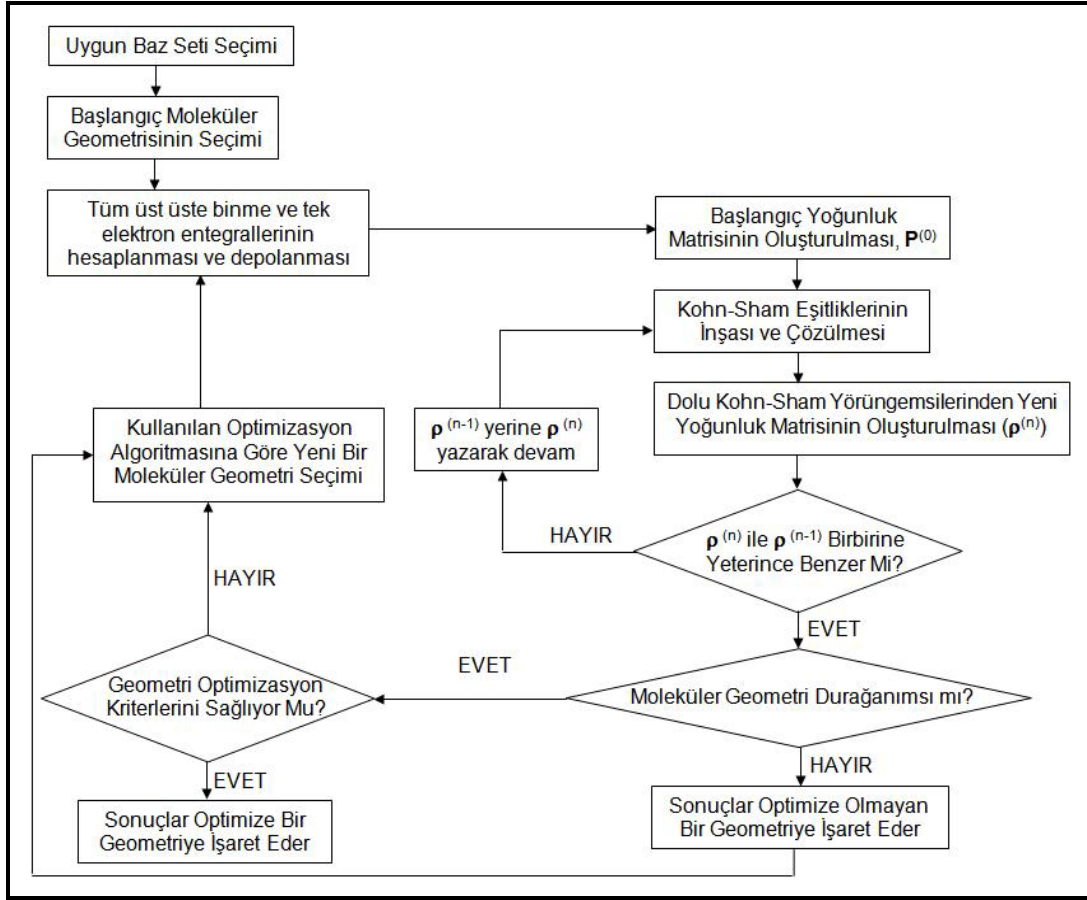
⁴³ Hertwig ve Koch (1997), B3LYP fonksiyonelinin çeşitli yazılımlarda göz önüne alınan ifadelerinde karşılaşılan farklılıkların VWN fonksiyonelinin farklı deneysel parametrisasyonlarından kaynaklandığını ortaya koymakla birlikte, bu farklılıkların moleküler yapı üzerindeki etkilerinin sınırlı düzeyde kaldığını belirtmektedirler.

B3LYP fonksiyoneli (3.23) eşitliğinde verilen fonksiyonel olup, bu eşitlikte görülen boyutsuz melezleşme katsayıları $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ ve $a_c = 0,81$ değerlerine sahiptir. Burada E_x^{HF} terimi dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF-ÖUA eşitliklerinin çözümünden elde edilen değiş-tokuş enerji fonksiyoneli göstermektedir.

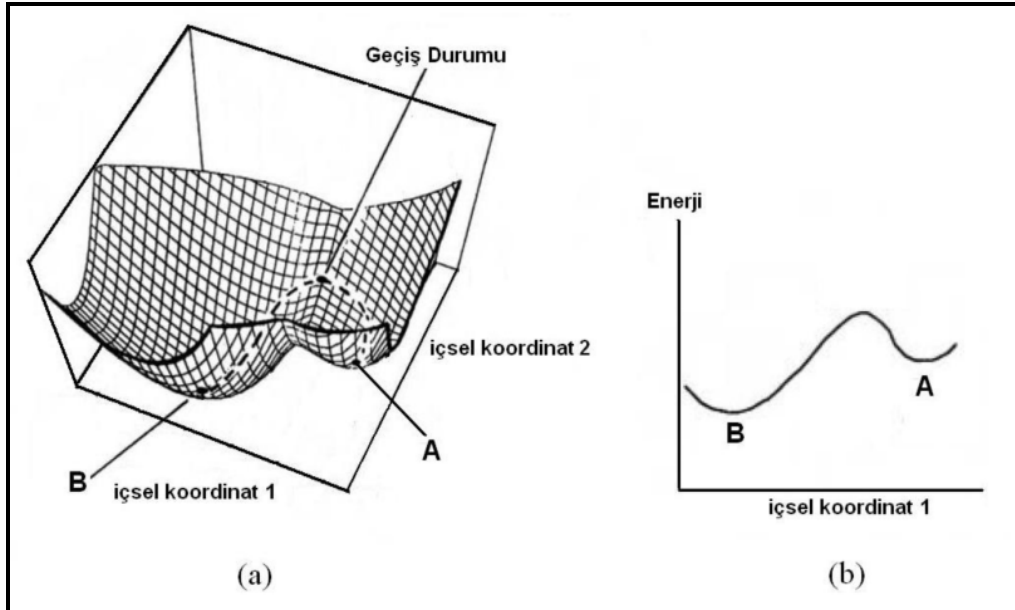
Becke'nin üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) önerisinin ardından, parametre sayısını bire indiren ve B1B95 kısaltmasıyla etiketlenen değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli önerildi (Becke, 1996). Açık ifadesi,

$$E_{xc}^{B1B95}[\rho] = E_{xc}^{B95} + a(E_x^{HF} - E_{xc}^{B95}) \quad (3.24)$$

ile verilen B1B95 fonksiyoneliindeki E_{xc}^{B95} terimi Becke'nin 1988'de önerdiği standart değiş-tokuş fonksiyoneliyle 1995'te tasarladığı korelasyon fonksiyoneli içeren ve B95 etiketiyle adlandırılan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli göstermektedir ve boyutsuz a parametresi 0,28'e eşittir. Bu fonksiyonel önerisi, atomik parametreler göz önüne alındığında üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli B3LYP'ye kıyasla daha doğru sonuçlar üretmekle birlikte, teknik anlamda bilgisayar hesaplamalarında B3LYP fonksiyoneli kadar etkin bir kullanıma sahip değildir. B1B95 fonksiyonelinin dizgedeki yoğunluğa ve yoğunluğun gradiyentine ek olarak kinetik enerji yoğunluğuna da bağlı olması nedeniyle uygulamada hesaplanacak entegral sayısındaki artıştır.



Şekil 3.2 KS-ÖUA yöntemiyle moleküler geometri optimizasyonuna ait akış çizgesi.



Şekil 3.3 (a) İki içsel koordinata göre çizilmiş temsili bir potansiyel enerji yüzeyi haritası (b) İçsel koordinat 2'nin belirli bir değeri için potansiyel enerji yüzeyinin içsel koordinat 1 doğrultusundaki izdüşümü.

3.4 Geometri Optimizasyonu

Yukarıda tez çalışması kapsamında yürütülen hesaplamaların dayandığı YFK ana hatlarıyla gözden geçirilmeye çalışıldı. Kuantum mekaniksel elektronik yapı hesaplamaları çoğu kez ilgilenilen dizgeye ait geometrinin optimize edilmesiyle başlar. YFK'na yönelik yukarıda yürütülen tartışmada sıkça dizgelerin taban durumlarına vurgu yapılmasından da anlaşılacağı gibi öncelikle ilgilenilen dizgenin taban durumunun (en düşük enerjili halinin) bilinmesi gerekmektedir⁴⁴. İlgilenilen dizgenin en düşük enerjili geometrisinin araştırılması anlamını taşıyan geometri optimizasyonu üzerinde durmak yararlı olacaktır.

Şekil 3.2'de görülen KS-ÖUA yönteminin akış çizgesinde, hem öz uyumu sağlayacak bir döngü hem de öz uyum yakalandıktan sonra sonuçların durağan bir geometriye karşı gelip gelmediklerini de kontrol eden optimizasyon döngüsü bulunmaktadır. Moleküler bir dizgenin enerjisi hiç şüphesiz ki onun geometrisiyle yakinen ilgilidir. Bu bakımdan molekülün enerjisi gerçekte sahip olduğu geometrik parametrelere (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları gibi) de bağlı çok değişkenli bir fonksiyon olarak görülebilir. Söz konusu bu çok değişkenli fonksiyon literatürde Potansiyel Enerji Yüzeyi (PEY) olarak adlandırılır. Açık ki, böyle bir potansiyel enerji yüzeyinin boyut sayısı molekülün geometrik parametrelerine (içsel koordinatlar-*internal coordinates*) bağlıdır. N -tane atom içeren bir moleküler dizge $3N-6$ boyutlu bir potansiyel enerji yüzeyine sahiptir⁴⁵. Ekseriyetle PEY pek çok farklı minimum içerir, fakat bunlardan yalnızca biri *genel (global) minimum*dur. Diğer minimumlar ise *yerel minimumlar* olarak adlandırılır. Şekil 3.3'te böylesi bir potansiyel enerji yüzeyi görülmektedir. Şekil 3.3'te gösterilen PEY'i üzerindeki **A**

⁴⁴ Her ne kadar dizgelerin taban durumlarını dikkate alarak yapılan açıklamalar YFK'nın anlaşılması açısından pedagojik bir öneme haiz ise de, YFK'nın çok parçalı dizgelerin uyarılmış durumları için de uygulanabilir olduğunu belirtmek gerekir (Dreizler ve Gross, 1990, böl. 3; Ludeña ve diğer., 1995; Kohn, Becke ve Parr, 1996; Koch ve Holthausen, 2001, böl. 5).

⁴⁵ Her atom için üç konumsal serbestlik derecesinden üç tane öteleme, üç tane de dönme serbestlik derecesi çıkarılarak elde edilen bu değer doğrusal moleküller için muadili üç tanesi öteleme, iki tanesi de dönme serbestlik derecesi olmak üzere toplam beş içsel koordinatın $3N$ -tane atomik koordinattan çıkarılmasıyla $3N-5$ ile ifade edilir. Moleküler geometrinin belirtilmesinde kullanılan bu yöntem Z-matrisi inşasının temelini teşkil etmektedir. Moleküler dizgedeki atomik konumlar kartezyen koordinatlar cinsinden ifade edildiği takdirde PEY'nin boyut sayısının $3N$ ile ifade edilebileceği görülür (Cramer, 2004).

noktasının bir yerel minimumu, **B** noktasının ise genel minimumu temsil ettiği söylenebilir.

Optimizasyon sonucunda bu genel minimuma ya da genel minimuma tatmin edici yakınlıktaki bir yerel minimuma ulaşılmaya çalışılır. Yerel minimumlar moleküler dizgenin enerjisinin (E) gradiyentiyle⁴⁶ (G) karakterize edilir. PEY üzerindeki yerel (ya da genel) minimumlar $i = 1, 2, \dots, 3N-6$ olmak üzere

$$G_i = \frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \quad (3.25)$$

eşitliğini sağlamaktadırlar. Burada q_i , i . içsel serbestlik derecesini temsil etmektedir⁴⁷. §3.4.3'te değinilecek optimizasyon ölçütleri sağlanmadığı sürece moleküler geometri potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki bir yerel enerji minimumuna (moleküler enerji fonksiyonunun gradiyentini sıfır kılan geometrik parametrelere sahip nokta) tekabül etse de, optimize bir geometri olarak kabul edilmez. Bu noktada, ulaşılan minimumun durağan (*stationary*) bir düşük enerjili denge durumuna karşı gelip gelmediği sorusunun yanıtlanması gerekmektedir⁴⁸. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki durağan noktaların karakterizasyonu sırasında, çok değişkenli toplam enerji fonksiyonunun ikinci türevlerini içeren Hessiyen (**H**) matrisinin tüm özdeğerlerinin pozitif olup olmadığı sorusu yanıtlanmaya çalışılır⁴⁹. $(3N-6) \times (3N-6)$ boyutlu simetrik Hessiyen matrisinin elemanları

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (3.26)$$

⁴⁶ Burada sözü edilen *gradiyent* kavramı alışlagelen anlamının dışında kullanılmaktadır. Gradyent deyiimi genellikle, üç boyutta doğrultuya bağlı türev alma işlemi betimlerken, burada potansiyel enerji yüzeyinin her biri çok değişkenli enerji fonksiyonunun bağımsız değişkenlerinden birine karşılık gelen boyutları (ya da içsel koordinatları) dikkate alınarak hesaplanan ve $(3N-6) \times 1$ -boyutlu bir vektörle temsil edilen türev alma işlemi betimlemektedir.

⁴⁷ Geometri optimizasyonu çalışılan koordinat takımına son derece bağımlıdır. Genellikle içsel koordinatlar üzerinden gerçekleştirilen optimizasyon süreçlerinin tamamlanabilmesi için gereksinilen adım sayısı kartezyen koordinatlarda yürütülenlere göre daha azdır (Pulay, Fogarasi, Pang ve Boggs, 1979; Pulay ve Fogarasi, 1992; Fogarasi, Zhou, Taylor ve Pulay, 1992; Baker, 1993). Bunun nedeni kartezyen koordinatların kendi aralarında son derece doğrusal bağımlı olmalarıdır.

⁴⁸ İlgili literatürde *durağan* noktalar ile *minimum* noktaları arasındaki ayrım zaman zaman kaybolmakta ve anlamları çakışabilmektedir. Bazı yazarlar yerel minimum noktalarının tümünü durağan olarak nitelendirilebilmektedirler. Ancak bu metinde, PEY üzerindeki minimum noktaları ile durağan noktalar arasındaki kavramsal farklılık gözlemlenmiştir.

⁴⁹ Hessian matrisindeki negatif özdeğerlerin varlığı, söz konusu negatif özdeğerlere karşılık gelen içsel koordinatlar üzerinde tanımlı titreşim kiplerine sanal (*imaginary*) frekans değerleri atfedileceği anlamına gelir ki; bu durum fiziksel bir anlam taşımaz ve kararlı bir denge geometrisinin varlığına işaret etmez.

ifadesiyle tanımlanır. PEY üzerinde gradiyentin sifira eşit olduğu bir noktada Hessiyen matrisi negatif bir özdeğere sahip değilse, o noktanın durağan bir nokta olduğu söylenir ve kararlı bir denge geometrisinin varlığına işaret eder (Hratchian ve Schlegel, 2005).

3.4.1 Newton-Raphson Optimizasyon Algoritması

PEY üzerinde durağan bir noktaya ($\{q_d\}$ içsel koordinat setine) yakınsamak amacıyla molekülün enerjisinin

$$E(q) \approx E(q_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} (q_i - q_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j} (q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0) \quad (3.27)$$

ya da matris formunda

$$E(\mathbf{q}) \approx E(\mathbf{q}_0) + (\Delta \mathbf{q}^\dagger) \mathbf{G} + \frac{1}{2} (\Delta \mathbf{q}^\dagger) \mathbf{H} (\Delta \mathbf{q}) \quad (3.28)$$

biçiminde ifade edilebilecek başlangıç geometrisi (q_0) yakınında ikinci mertebeden yüksek terimleri budanmış Taylor seri açılımını göz önüne alalım. Burada $\Delta \mathbf{q}$ matrisinin elemanları $\Delta q_i = (q_i - q_i^0)$ olarak tanımlanır. (3.27) eşitliğini q_i 'ye göre türetilmesiyle elde edilen

$$\left. \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} = \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} \right|_{q_i=q_0} + \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j} (q_j - q_j^0) = 0 \quad (3.29)$$

denklemini bir minimum noktası için matris formunda

$$\mathbf{G} + \mathbf{H} \Delta \mathbf{q} = \mathbf{0} \quad (3.30)$$

biçiminde ifade edebiliriz. Böylelikle, optimizasyon sırasında moleküler geometride gereksinilen değişimin

$$\Delta \mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{G} \quad (3.31)$$

eşitliğiyle belirlenebileceği görülür. \mathbf{q}_0 ile temsil edilen başlangıç geometrisine $\Delta \mathbf{q}$ değişiminin eklenmesiyle elde edilecek olan yeni geometri bir sonraki optimizasyon döngüsünde başlangıç geometrisi kabul edilerek durağan bir noktaya ulaşıncaya değin bu işleme devam edilir. Ardışık olarak yinelenecek optimizasyon döngülerinde kullanılan geometriler arasındaki ilişki (3.31) eşitliğinden yararlanarak, k ($k \geq 0$) döngünün sıra sayısını belirtmek üzere

$$\mathbf{q}_{k+1} = \mathbf{q}_k - (\mathbf{H}_k)^{-1} \mathbf{G}_k \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada açıklanan Newton-Raphson yöntemiyle yürütülen optimizasyon süreçlerin hesapsal maliyeti, her döngüde Hessiyen matrisinin hesaplanacak olması nedeniyle oldukça yüksektir. Bu nedenle ileride açıklanacağı gibi Hessiyen matrisinin (ya da onun tersinin) hesabını birinci mertebeden türevleri içeren gradiyent vektörlerine bağlamak optimizasyon algoritmalarının öncelikli hedefleri arasında yer alır.

3.4.2 Optimizasyon Algoritmaları

Şekil 3.2'den de görüleceği üzere optimizasyon ölçütleri sağlanmadığı sürece devam edecek olan optimizasyon döngüsünde dikkati çeken bir diğer husus ise, sonraki döngüde dikkate alınacak geometrinin nasıl belirleneceği sorusuna verilecek yanıtta geçmektedir. Bu belirleme işlemi kullanılan optimizasyon algoritması tarafından yürütülür. Kuantum mekaniksel çok parçacıklı dizgelerin geometrilerini optimize etmek üzere geliştirilen pek çok farklı algoritma, yukarıda açıklanan Newton-Raphson (NR) algoritmasının modifiye edilerek geliştirilmesi esasına dayanır. NR yönteminin k . adımında PEY üzerinde kullanılan doğrultu arama (*line search*) vektörü \mathbf{s} , (3.32) eşitliğinden de görüleceği üzere $\mathbf{s}_k = - (\mathbf{H}_k)^{-1} \mathbf{G}_k$ ile tanımlıdır. Optimizasyon algoritmaları arasındaki farklılıklar, doğrultu arama vektörleri üzerinden yürütülecek bir tartışma yardımıyla ortaya konabilir.

Optimizasyon algoritmalarında geometri güncelleme işleminin nasıl yapıldığını tarihsel gelişim süreci de dikkate alarak kısaca açıklamak yerinde olacaktır. Bilinen en basit azalma doğrultusu arama algoritması Basamaklı İniş (*Steepest Descent*) algoritmasıdır. Yalnızca birinci mertebeden türevlerle ilgilenen Basamaklı İniş algoritmasında, azalma doğrultusu aranırken göz önüne alınan vektör $\mathbf{s} = - \mathbf{G}$ ile tanımlıdır. Başka deyişle, bu algoritma uyarınca yürütülen optimizasyon süreçlerinde gradiyentin artmaya başladığı doğrultunun ters yönünde hareket edilerek bir minimuma ulaşılmaya çalışılır. Geçmiş etkilerini içermeyen bu algoritmanın PEY üzerinde geçtiği bir noktanın yakınlarından tekrar geçerek aramayı devam ettirmesi kuvvetle muhtemeldir. Doğrultu arama sırasındaki karar verme mekanizması basite

indirgenerek hızlandırılmış olmasına (yalnızca gradiyenti hesaplar başka deyişle birinci mertebeden türevlerle ilgilenir) karşın, yakınsama süreci tümüyle göz önüne alındığında etkinliği çok gelişkin olmayan bu yöntemin bir minimuma yakınsaması oldukça uzun sürer. Üstelik bulunan minimum noktasının durağan olup olmadığı sorusunu da ikinci mertebeden türevleri dikkate almadığından yanıtı bırakır.

NR yöntemine benzer optimizasyon algoritmalarının kuantum mekaniksel moleküler fizik alanında kullanılan optimizasyon algoritmalarındaki eksiklikleri giderme amacına hizmet eden en kullanışlı formülasyon olarak kabul edilir. Çok değişkenli fonksiyon optimizasyonu için NR-benzeri yöntemlerin geliştirilmeye açık olması iki temel nedene dayandırılarak açıklanabilir. Bunlardan ilki, sınırlı hafıza sürümlerinin geliştirilmeleridir. Bu sayede, NR formülasyonunda arama doğrultusu saptanırken gereksinilen Hessiyen matrisinin tersini, birkaç adım önce (en çok 5 adım) hesaplanan PEY'ne ait gradiyent ve Hessiyen matrislerinden yararlanarak tahmin etmeye çalışması ve böylece PEY eğriliğinin (*curvature*) dikkate alınmasıdır. İkincisi ise, NR-benzeri algoritmalarla Eşlenik Gradyent (*Conjugate Gradient*) algoritmaları arasındaki ilişkilerin kurulabilmiş olmasıdır.

3.4.2.1 BFGS Optimizasyon Algoritması

Uygulamada kullanılan en başarılı NR-benzeri optimizasyon algoritması Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) algoritmasıdır (Broyden, 1970; Fletcher, 1970; Goldfarb, 1970; Shanno, 1970). Bu algoritma, bir sonraki optimizasyon adımında kullanılacak Hessiyen matrisinin tahmin edilmesi sırasında

$$(\mathbf{H}_{k+1})^{-1} = (\mathbf{1} - \mathbf{s}_k (\mathbf{g}_k)^T / (\mathbf{g}_k)^T \mathbf{s}_k) (\mathbf{H}_k)^{-1} (\mathbf{1} - \mathbf{g}_k (\mathbf{s}_k)^T / (\mathbf{g}_k)^T \mathbf{s}_k) + (\mathbf{s}_k)^T \mathbf{s}_k / (\mathbf{g}_k)^T \mathbf{s}_k \quad (3.33)$$

eşitliğinden yararlanır. Burada $\mathbf{g}_k = \mathbf{G}_{k+1} - \mathbf{G}_k$ vektörünü göstermektedir. BFGS algoritmasının Hessiyen matrisi tahmininde bir önceki adımda göz önüne alınan Hessiyen matrisinden yararlanması nedeniyle hesapsal maliyetinin hala yüksek bir düzeyde seyrettiği söylenebilir. Bu nedenle maliyeti azaltacak biçimde yeni algoritma tasarımlarına duyulan gereksinimi karşılamak amacıyla geliştirilmiş algoritmalarından en bilinenleri aşağıda kısaca özetlenmeye çalışılacak olan eşlenik gradiyent algoritmalarıdır.

3.4.2.2 Eşlenik Gradyent Algoritmaları

NR eşitliklerinin çözülmesini hızlandıran eşlenik⁵⁰ gradyent yöntemleri, arama doğrultusunu (\mathbf{s}_k) tekrarlama bağıntılarına indirgeyerek geçmiş etkilerini de göz önüne alma üstünlüğüne sahiptirler. Eşlenik gradyent algoritmalarında kullanılan arama doğrultusu genel olarak

$$\mathbf{s}_{k+1} = -\mathbf{G}_{k+1} + \gamma_{k+1} \mathbf{s}_k \quad (3.34)$$

eşitliğiyle verilebilir. Burada γ , kullanılan algoritmaya göre değişen bir parametredir ve $\mathbf{s}_0 = -\mathbf{G}_0$ olarak kabul edilir. Bu yanıyla eşlenik gradyent algoritmalarının başlangıç adımlarının Basamaklı İniş algoritmasıyla özdeş olduğu söylenebilir. Ancak ilerleyen optimizasyon adımlarında PEY üzerinde izlenecek yol geçmiş etkilerinin karar mekanizmasına dâhil edilmesi sayesinde Basamaklı İniş algoritmasının izleyeceği yoldan farklılaşır. Fletcher-Reeves (FR), Polak-Ribière (PR) ve Hestenes-Stiefel (HS) gibi yaygın biçimde kullanılan eşlenik gradyent algoritmalarında göz önüne alınan tekrarlama bağıntılarındaki γ -parametreleri sırasıyla

$$\gamma_{k+1}^{\text{FR}} = (\mathbf{G}_{k+1})^T(\mathbf{G}_{k+1}) / (\mathbf{G}_k)^T(\mathbf{G}_k) \quad (3.35)$$

$$\gamma_{k+1}^{\text{PR}} = (\mathbf{G}_{k+1})^T(\mathbf{g}_k) / (\mathbf{G}_k)^T(\mathbf{G}_k) \quad (3.36)$$

$$\gamma_{k+1}^{\text{HS}} = (\mathbf{G}_{k+1})^T(\mathbf{g}_k) / (\mathbf{s}_k)^T(\mathbf{g}_k) \quad (3.37)$$

eşitlikleri ile verilir (Schlick, 1998). Eşlenik gradyent algoritmalarının hesapsal ve zamansal maliyetleri, NR eşitliklerini çözerken her optimizasyon adımında Hessiyen matrisine ihtiyaç duymamaları nedeniyle makul bir düzeyde seyretmektedir.

3.4.2.3 BERNY Optimizasyon Algoritması

Bu tez kapsamında yürütülen optimizasyon işlemlerinde, Schlegel tarafından geliştirilen BERNY optimizasyon algoritması (Schlegel, 1982a ve 1982b; Peng ve Schlegel, 1993) kullanılmıştır. NR-benzeri algoritmalar arasında, Schlegel'in deyimiyle “*modifiye edilmiş bir eşlenik gradyent algoritması*” olarak görülebilecek BERNY algoritmasında (Schlegel, 1982b), gradyent vektörlerinin hesabı ile enerji

⁵⁰ Burada kullanılan *eşlenik* deyimi, PEY’de, $\mathbf{s}_i^T \mathbf{H} \mathbf{s}_j = \mathbf{0}$ eşitliğini sağlayan \mathbf{s}_i ve \mathbf{s}_j doğrultularını nitelemektedir.

hesabı neredeyse aynı zaman ölçeğinde ilerler ve PEY üzerinde doğrultu araması sırasında Hessiyen matrisinin tahmin edilir ya da güncellenirken doğrudan gradiyent vektörlerinden yararlanılır. Bu yanıyla, NR-benzeri BFGS algoritmasından ayrılarak eşlenik gradiyent algoritmalarına yakınlaşır.

BERNY algoritması uyarınca Hessiyen matrisinin güncellenmesi sürecinin ayrıntılarına değinmek açıklayıcı olacaktır. Bu algoritmanın ayırt edici özelliği son derece doğrusal bağımlılık arz eden kartezyen koordinatlar üzerinden değil doğrusal bağımlılığı azaltılmış fazladan bir koordinat takımı⁵¹ (*redundant coordinates*) üzerinden çalışmasıdır. BERNY optimizasyon algoritmasındaki herhangi bir adım (k . adım); (i) Hessiyen matrisinin tahmin edilmesi sırasında göz önüne alınacak terimlerin elde edilmesi, (ii) bir önceki ($k-1$ 'inci adım) adım ile mevcut adımı (k 'inci adım) birleştiren doğrultu boyunca minimum arama ve (iii) bulunan minimumun PEY üzerindeki yerinin belirlenmesi biçiminde üç alt kısma ayrılabilir.

İlk kısımda (i), Schmidt dikleştirme ilkesinden hareketle, m -boyutlu yeni ortogonal koordinat takımının elemanı olan vektörler (\mathbf{Q}^k), optimizasyon adımında içsel koordinatlarda öngörülen $\Delta\mathbf{q}^k$ değişimleri yardımıyla

$$\mathbf{Q}^k = \Delta\mathbf{q}^k - \sum_{j=1}^{k-1} \sigma^j (\sigma^j \cdot \Delta\mathbf{q}^k) \quad (3.38)$$

biçiminde tanımlanır. Burada, $k = 1, \dots, m$ ve ortonormal birim vektörler $\sigma^j = \mathbf{Q}^j (\mathbf{Q}^j \cdot \mathbf{Q}^j)^{-1/2}$ ile tanımlıdır, diğer bir deyişle $(\sigma^j)^\dagger \cdot \sigma^j = \mathbf{1}$ eşitliği sağlanmaktadır. Bu izleğin sağladığı asıl kazanç, neredeyse doğrusal bağımlı olan içsel koordinatların doğrusal bağımsız hale getirilmesidir. Bu noktada algoritmanın temel amacı ($m \times m$)-boyutlu

$$(\Delta\mathbf{q}^\dagger \cdot \sigma)(\sigma^\dagger \mathbf{H} \sigma) = -\mathbf{G}^\dagger \sigma \quad (3.39)$$

⁵¹ Fazladan (*redundant*) koordinatlar deyimi literatürde bir karışıklığa neden olmaktadır. Moleküldeki herhangi bir *içsel koordinatın* öngörülen bir aralıkta ve adım sayısında değiştirilerek molekülün geri kalan içsel koordinatları üzerinde yürütülen sıradan optimizasyon işlemi biçiminde özetlenebilecek PEY taramasında kullanılan fazladan koordinatlar molekülün içsel koordinatlarından herhangi biri olabileceği gibi, düzlem dışı bükülme açısı ya da dihedral açı gibi geometrik parametreler de olabilir (Peng, Ayala, Schlegel ve Frisch, 1996). Burada kullanılan fazladan koordinat deyimiyle molekülün içsel koordinatları yardımıyla tanımlanan ve kendi içinde doğrusal bağımlılığı azaltılmış koordinat takımı nitelenmektedir.

doğrusal eşitlik topluluğunun fazladan koordinat takımı uzayında çözülmesine indirgenir⁵². Burada, \mathbf{H} fazladan koordinat uzayında Hessiyen matrisinin karşılığıdır. Bu eşitliğin çözümleri olan matris elemanları

$$(\mathbf{v}^{i\dagger} \mathbf{H} \mathbf{v}^j) = (\Delta \mathbf{q}^{i\dagger} \mathbf{v}^i)^{-1} [(\mathbf{G}^{i\dagger} \mathbf{v}^j) - \sum_{k=1}^{i-1} (\Delta \mathbf{q}^{i\dagger} \mathbf{v}^k) (\mathbf{v}^{k\dagger} \mathbf{H} \mathbf{v}^j)] \quad (3.40)$$

ile verilir (Nesbet, 2004). Hessiyen matrisi güncellenirken dikkate alınacak eşitlik, \mathbf{H}^0 başlangıç adımında basit bir değerlik kuvvet alanı (Schlegel, 1984) yardımıyla tahmin edilen Hessiyen matrisini göstermek üzere

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \Delta \mathbf{H} \quad (3.41)$$

olarak yazılabilir. Burada simetrikleştirilmiş $\Delta \mathbf{H}$ matrisi

$$\Delta \mathbf{H} = \sum_{i,j} \mathbf{v}^i [(\mathbf{v}^{i\dagger} \mathbf{H} \mathbf{v}^j)_{j \leq i} + (\mathbf{v}^{j\dagger} \mathbf{H} \mathbf{v}^i)_{j > i} - (\mathbf{v}^{i\dagger} \mathbf{H}^0 \mathbf{v}^j)] \mathbf{v}^{j\dagger} \quad (3.42)$$

eşitliğiyle tanımlıdır.

Minimum arama aşamasında (ii), bir önceki adımda bulunan minimum noktadaki enerji ve gradiyent değerleri ile mevcut noktadaki enerji ve gradiyent değerleri ikinci mertebeden bir polinom ifadesiyle birbirine bağlanarak söz konusu iki noktayı birleştiren doğrultu boyunca yalnızca bir minimum noktasının bulunması sağlanır. Bu sırada minimum noktadaki gradiyent vektörü, mevcut noktayla bir önceki adımda göz önüne alınan noktadaki gradiyent vektörlerine dayalı interpolasyon yardımıyla belirlenir.

Bulunan minimumun PEY üzerindeki yerinin NR-algoritmasında olduğu gibi $\mathbf{s}_k = -(\mathbf{H}_k)^{-1} \mathbf{G}_k$ vektörüyle yenilenerek bir sonraki adıma geçilir (iii). Yenileme (ya da geometri değişimi) işlemi için gereken Hessiyen matrisinin tersinin elde edilmesi köşegenleştirme işlemiyle kolaylaştırılır. Bu sayede Hessiyen matrisinin negatif özdeğerlere sahip olup olmadığı da kontrol edilebilir. Eğer Hessiyen matrisi kendi pozitif tanımlılığını ortadan kaldıran en az bir negatif özdeğere sahip olursa, o özdeğerin işareti terslenerek ilgili özvektör boyunca Basamaklı İniş algoritması takip

⁵² Eşitlik (3.39)'da kapalı biçimde görülen arama vektörü $\Delta \mathbf{q}$ 'nun, algoritmada kullanılan fazladan koordinat takımını geren birim vektörlerin ortonormallik koşuluna ilâveten Hessiyen matrisinin simetri özelliği ($\mathbf{H}^\dagger = \mathbf{H}$) kullanılarak NR-yönteminde öngörülen arama vektörüne eşdeğer olduğu kolayca görülebilir.

edilerek süreç sonlandırılır. Hessiyen matrisinin negatif özdeğerlerini ele alma biçimi dikkate alındığında, bu algoritmanın geçiş durumu geometrilerinin aranması amacıyla da etkin biçimde kullanılabilmesi görülür.

Bu algoritmanın moleküldeki atom sayısına (N) bağlı zaman ölçeği N^3 ile ifade edildiğinden (Hratchian ve Schlegel, 2005), büyük moleküller için zamansal maliyetinin yüksek olacağı söylenebilir. Hratchian ve Schlegel (2005) kartezyen ve fazladan koordinat takımları arasındaki dönüşümün hesapsal maliyeti artırıcı etkisinin Cholesky ayrışımı ya da seyrek elemanlı (*sparse*) matris yöntemleriyle doğrusal ölçeğe indirgenebileceğini, ancak görünürdeki bu olumsuzluğun algoritmanın koordinat dönüşümü sayesinde artırılmış etkinliği tarafından tazmin edileceğini kaydetmektedirler (s. 202).

3.4.3 Optimizasyon Ölçütleri

Bir noktanın durağan olması optimizasyonu sonlandırmak için gereklidir, ancak yeterli değildir. Bilgisayara dayalı moleküler fizik alanında yukarıda ana hatları kısaca özetlenmeye çalışılan optimizasyon algoritmalarının yineleme döngülerinde kullanılan tekrarlama (*recurrence*) eşitliklerinin ardışık iki adım arasında tanımlı olmaları nedeniyle, bulunan durağan nokta genel minimumun çok uzağında yer alabilir. Ardışık üç adımı içeren tekrarlama bağıntıları kullanacak biçimde tasarlanan arama doğrultuları üzerine kurulu algoritmik bir formülasyon kullanılmış olsaydı daha güvenilir minimum arama süreçlerinin gerçekleştirilebileceği öngörüsünde bulunmak mümkündür. Bu bakımdan, optimizasyon sürecinin (PEY üzerinde durağan nokta arama işleminin) sonlandırılması için aşağıda değinilecek olan belirli yakınsama ölçütlerinin tanımlanması gerekmektedir.

Bu tez çalışması sırasında kullanılan Gaussian03W yazılımında dört farklı optimizasyon yakınsama ölçütü kullanılır ve bu dört ölçütün de sağlandığı noktada optimizasyon süreci sonlandırılır. Bu ölçütler; Maksimum Kuvvet, RMS Kuvvet, Maksimum Yer Değiştirme ve RMS Yer Değiştirmedir. Bu dört nicelik için kabul

edilen yakınsama eşiklerinin⁵³ altına inilen durağan noktanın molekülün optimize edilmiş geometrisine karşılık geldiği kabul edilir. Maksimum kuvvet niceliği molekülün enerjisinin içsel koordinatlara göre hesaplanan gradiyentinin en büyük bileşeni, RMS kuvvet niceliği ardışık iki optimizasyon döngüsünde göz önüne alınan moleküler geometrilere ait gradiyent vektörlerinin elemanlarının farklarının karelerinin ortalamasının karekökü, Maksimum Yer Değiştirme söz konusu iki ardışık geometrideki atomik konumlar arasındaki en büyük farkı, RMS Yer Değiştirme ise bu ardışık geometrilere ait atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü olarak tanımlanabilir. Görüldüğü üzere optimizasyon ölçütleri arasında molekülün enerjisinin ardışık optimizasyon döngülerindeki değerlerini dikkate alan bir ölçüt bulunmamakla birlikte, genel minimuma yakın bölgelerde ardışık iki optimizasyon döngüsünde hesaplanan enerjiler arasındaki farkın sıfıra çok yakın olacağı söylenebilir. Minimumlardan uzakta yer alan bölgelerde ise söz konusu enerji farkının büyük değerler alacağı söylenebilir.

3.5 Doğal Bağ Yörüngemsilerinin İncelemesi

Yukarıda özetlenen kuram çerçevesinde elde edilen sonuçlardan yararlanarak yapılacak olan popülasyon analizi birtakım kusurlara sahip olacaktır. Bunlardan en önemlisi kullanılan standart atomik baz setlerinin $\{\chi_k\}$ kendi içlerinde ortonormal olmamalarından kaynaklanan moleküldeki atomik yörüngemsilerin melezleşmelerinde (*hybridizations*) gözlenen belirsizliktir. Bu nedenle kimyasal bağların açıklanmasında başvurulmuş atomik yörüngemsilerin melezleşmelerini ortaya koymak amacıyla, öncelikle moleküldeki atomik yörüngemsilerin hesaplamalar sırasında kullanılan baz setinin elemanları cinsinden ortonormal hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ortaya konan Doğal Atomik Yörüngemsi (DAY) ve Doğal Bağ Yörüngemsi (DBY) kavramları üzerinde durmak yararlı olacaktır. DAY kavramı birinci mertebeden (tek elektron için) indirgenmiş yoğunluk matrisi kavramını kullanarak molekül içinde bağ yapmış durumdaki atomik yörüngemsilerin

⁵³ Bu yakınsama eşikleri istenildiği takdirde kullanıcı tarafından özelleştirilebilir. Tez kapsamında yürütülen optimizasyon süreçleri için bu yakınsama ölçütlerinin sayısal değerleri bir sonraki bölümdeki ilgili kısımlarda bulunabilir.

tanımlanmasına, DBY kavramı ise atomlar arasındaki elektron yoğunluğundan yararlanarak molekülde atomlar-arası bağlanmaların tanımlanmasına yardımcı olur. Her iki kavram da Weinhold önderliğindeki araştırma grubu tarafından ortaya konmuştur (Foster ve Weinhold, 1980; Reed ve Weinhold, 1983; Reed, Curtis ve Weinhold, 1985; 1988).

Çok parçacıklı bir dizgenin k . mertebeden indirgenmiş yoğunluk matrisi genel olarak

$$\Gamma_k(r'_1, r'_2, \dots, r'_k | r_1, r_2, \dots, r_k) = \binom{N}{k} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_k, r_{k+1}, \dots, r_n) \Psi(r'_1, r'_2, \dots, r'_k, r_{k+1}, \dots, r_n) dr_{k+1} \dots dr_n \quad (3.43)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada ψ , N -elektronlu dizgenin dalga fonksiyonunu gösterirken, $\binom{N}{k}$ N 'nin k -lı kombinasyonlarının sayısını göstermektedir. Elektronik yapı kuramlarında birinci ve ikinci mertebeden hesaplanan yoğunluk matrislerine özel bir önem atfedilir. Bunun nedeni çok parçacıklı dizgelerin Hamiltoniyenlerinin bir ve iki elektronlu operatörleri içermeleridir. Örneğin, elektronik Hamiltoniyende üç elektronu kapsayan üçlü etkileşme terimleri var olsaydı üçüncü mertebeden yoğunluk matrislerinin de göz önüne alınması gerekirdi. $\{\chi_k\}$ bazında doluluk matrisinin (\mathbf{P}) elemanları tek elektrona indirgenmiş yoğunluk matrisi cinsinden

$$P_{kl} = \int \chi_k^*(r') \Gamma_1(r' | r) \chi_l(r) dr dr' \quad (3.44)$$

ile tanımlanırken, bağ mertebeye matrisinin (\mathbf{D}) elemanları

$$\Gamma_1(r' | r) = \sum_{kl} D_{kl} \chi_k(r') \chi_l^*(r) \quad (3.45)$$

eşitliğini sağlamaktadır. Bağ mertebeye matrisinin eşdeğer bir tanımını KS-ÖUA şemasında atomik yörüngemileri $\{\chi_k\}$ bazının elemanlarının doğrusal bileşimi biçiminde yazarken kullanılan \mathbf{C} matrisi cinsinden $\mathbf{D}=\mathbf{CAC}^\dagger$ ile vermek mümkündür (Reed, Weinstock, Weinhold, 1988). Burada \mathbf{A} doğal yörüngemilerdeki doluluk (*occupation*) sayılarını gösteren köşegen matristir. (3.45) eşitliği (3.44)'te yerine konursa \mathbf{P} ve \mathbf{D} matrisleri arasında $\{\chi_k\}$ bazındaki üst üste binme matrisi (\mathbf{S}) cinsinden

$$\mathbf{P}=\mathbf{SDS} \quad (3.46)$$

ilişkisinin varlığı gözlenebilir. Ortonormal bir bazda ($\mathbf{S}=\mathbf{1}$), \mathbf{D} ve \mathbf{P} matrislerinin özdeş oldukları ve (3.44) eşitliği uyarınca \mathbf{P} matrisinin yoğunluk matrisini temsil edeceği kolayca görülür. Bu noktada, Mulliken analizindeki brüt (*gross*) atomik yörüngesi popülasyonunun yalnızca \mathbf{DS} matrisinin köşegen elemanlarını kapsadığı söylenebilir (Jensen, 2007, böl. 9).

DAY kuramının temel amacı ortogonal olmayan $\{\chi_k\}$ atomik yörüngesi bazını ortonormal $\{\phi_k\}$ bazına dönüştüren birimsel olmayan doğrusal \mathbf{T} dönüşümünü bulmaktır. Bu sayede, yeni ortonormal atomik bazda yoğunluk matrisini

$$\mathbf{P}_N = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{P} \mathbf{T} = (\mathbf{T}^{-1}) \mathbf{D} (\mathbf{T}^\dagger)^{-1} \quad (3.47)$$

eşitliğiyle ifade etmek mümkündür. Aranılan \mathbf{T} dönüşümünün birimsel olmama ($\mathbf{T}^\dagger \neq \mathbf{T}^{-1}$) koşulu (3.46) eşitliğinden yararlanılarak elde edilen

$$\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^\dagger \mathbf{S} \quad (3.48)$$

eşitliğine dayandırılmaktadır.

Yürütülecek DBO hesaplamaları sırasında, bağ mertebesi matrisi \mathbf{D}

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \dots \\ D^{BA} & D^{BB} & D^{BC} & \dots \\ D^{CA} & D^{CB} & D^{CC} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

şeklinde atomik bloklara ayrılır. Moleküldeki A atomunun ön DAY'leri D^{AA} bloğunu köşegenleştiren fonksiyonlar olarak tanımlanır. Bu ön DAY'ler genelde kendi aralarında ortogonal değildir. Bu nedenle öncelikle bir merkeze ait doluluk sayısı yüksek olan bu ön DAY'ler diğer atomik merkezlerdeki DAY'lere dikleştirilir. Ardından atomik merkezlerdeki zayıfça doldurulmuş DAY'ler (Rydberg durumları) aynı merkezdeki yüksek doluluğa sahip yörüngesilere Gramm-Schmidt izleğiyle dikleştirilir. Son olarak Rydberg yörüngesileri moleküldeki diğer atomik merkezlerin Rydberg yörüngesilerine dik hale getirilir.

Bu izleği takiben DBY'ler elde edilirken, doluluk sayısı ikiye yakın (1,9 - 1,999 arası olanlar) olan yörüngesiler iç tabaka ya da ortaklanmamış elektron çiftlerini barındıran yörüngesiler olarak kabul edilerek elektron yoğunluğuna katkı

vermelerinin önüne geçilmesi amacıyla **D** matrisinden uzaklaştırılırlar, zira kor elektronlarının ve ortaklanmış elektron çiftlerinin yerleştiği bu yörüngesiler kimyasal bağlanmaya katkı vermezler. Öte yandan, moleküldeki kimyasal bağlanmaları ortaya koymak için **D** matrisindeki ikili bloklar⁵⁴ yukarıdakine benzer biçimde köşegenleştirilir. Bunun sonucunda elde edilen **D** matrisinin özvektörleri DBY'leri, bunlara karşılık gelen özdeğerler de DBY'lerin sahip olduğu elektron popülasyonunun sayısal değerini üretir. DBY'leri bir kez elde edildiğinde DAY'lerin doğrusal bileşimi olarak ifade edilebilirler. Bu sayede moleküldeki atomik yörüngesilerin kimyasal bağlanmalara verdikleri katkıların ve bağlara katılan atomların Doğal Hibrit Yörüngesilerinin (DHY) belirlenmesi mümkün hale gelir. Bir σ -bağındaki hibritler temsili olarak $\sigma = c_A h_A + c_B h_B$ eşitliğiyle tanımlanırken, buna karşılık gelen karşıt DHY eşitliğiyle $\sigma^* = c_A h_A - c_B h_B$ tanımlanmaktadır.

3.6 Baz Seti Ataması ve Etkin Kor Potansiyeli: YFK'nın Geçiş Metali İçeren Bileşiklere Uygulanması

Atom numarası 36'dan büyük olan elementlerin iç tabaka elektronlarını ele alırken göz önüne alınması gereken diğer bir etki de görelilikten kaynaklanan etkilerdir. Kimyasal etkileri açısından önemsiz sayılan iç tabaka elektronların kuantum mekaniksel hesaplamalar sırasında önem kazanmasının nedeni kimyasal etkileri açısından son derece önemli olan değerlik elektronlarına karşılık gelen moleküler yörüngesilerin tam olarak tanımlanabilmesi için çok sayıda baz fonksiyonuna duyulan gereksinimdir. Aksi halde dizgedeki elektronlar arası itici etkileşim eksik biçimde ele alınmış olur. Öte yandan, uygulamada bu elementleri içeren moleküller üzerinde yürütülen YFK hesaplamaları sırasında ihtiyaç duyulan iki elektron entegrallerinin sayısında gözlenen artış zamansal maliyeti oldukça artıracaktır. Hem baz setinin genişlemesinden kaynaklanan hesaplamaların zamansal maliyetindeki artışı hem de iç tabaka elektronları için söz konusu olan görelilik

⁵⁴ İkili bloklar üzerinden elde edilen DBY incelemeleri kovalan karakter taşıyan moleküldeki kimyasal bağlanmalar hakkında genellikle yeterli sonuçlar üretir. Ancak bazı özel kimyasal bağlar içeren moleküllerde bu yeterli olmayıp kimyasal bağlanmada yer alan bazı elektronlar ikiden fazla atomik merkez arasında paylaşılır. Böylesi durumlarda üçlü bloklar üzerinden DBY incelemesi yapılması elzemdir. Üç atomik merkez içeren kimyasal bağlanma özelliğine sahip bor elementini içeren bileşikler bu anlamda ilk akla gelen örnekler arasında sayılabilir.

etkilerini makul bir hesaplama maliyetine indirgeyerek ele almanın yolu aşağıda açıklanacağı üzere Etkin Kor Potansiyellerinin-EKP (Effective Core Potential-ECP) tanımlanmasından geçmektedir.

Bu amaçla, ilk olarak ağır atomlar için HF ya da Dirac-Hartree-Fock (DHF) izleği takip edilerek atomdaki tüm elektronları temsil eden dalga fonksiyonları elde edilir. Atomlardaki değerlik yörüngemsileri iç tabaka yörüngemsilerine dik olduklarından çok sayıda radyal kök içeren fonksiyonel formlara sahiptirler. Değerlik elektronlarını temsil edecek sanki-yörüngemsiler (*pseudo-orbitals*) dış tabakalarda HF (ya da DHF) dalga fonksiyonlarının davranışlarını taklit eden ve iç tabakalarda radyal kök içermeyecek biçimde tasarlanırlar. Bunun ardından moleküldeki kor elektronlarını temsil eden bir potansiyelimsi (*pseudo-potential*) belirlenir, öyle ki; atomun Schrödinger denklemi değerlik yörüngemsilerine ikame edilen yörüngemsileri üretebilsin. Son aşamada da kullanılan sayısal potansiyelimsi genel olarak

$$U_{ECP}(r) = \sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\zeta_k r^2) \quad (3.50)$$

ile ifade edilen Gaussiyen formdaki bir fonksiyon setine fit edilir. İlgilenilen kor yörüngemsilerinin açısal momentumuna (*s*-, *p*-, *d*- ya da *f*-) bağlı olarak d_k , n_k ve ζ_k parametreleri en küçük kareler yöntemiyle belirlenir. Bu parametrelerin geçiş metali atomlarında kullanılan sayısal değerleri için Bkz. (Hay ve Wadt, 1985). Hay ve Wadt tarafından geliştirilen potansiyelimsinin dışında Stevens, Basch ve Kraus (1984) tarafından geliştirilen yönteme ek olarak Stuttgart–Dresden ECP (Dolg, Wedig, Stoll ve Preuss, 1987) adıyla tanınan EKP yöntemi de mevcuttur.

Kullanılan EKP yöntemleriyle verimli bir biçimde kullanılacak özel baz setleri tasarlanmıştır. Bu baz setlerinin geliştirilmesinin ardında yatan fiziksel nedenler geçerli oldukları periyotta yer alan elementlerin değerlik kabukları göz önüne alınarak anlaşılabilir. Bu tez çalışmasında rodyum ihtiva eden NHK kompleksleri incelendiğinden geçiş metallerinin değerlik kabukları üzerinden bir tartışma yürütmek gerekir. Geçiş metali elementleri için $(n+1)s$ -, $(n+1)p$ - ve $(n)d$ -yörüngemsileri değerlik yörüngemsi uzayını oluşturur⁵⁵. Rodyum özelinde ise

⁵⁵ Burada n baş kuantum sayısı 1, 2, ... gibi tam sayı değerleri alabilmektedir.

değerlik uzayının elemanları $(n+1)s$ - ve $(n)d$ - yörüngesileridir⁵⁶. Dolayısıyla, rodyum elementi iki farklı tür değerlik elektronuna sahiptir. Bu nedenle değerlik elektronları iç ve dış olmak üzere ikiye ayrılmış baz setleriyle temsil edilebilir. Kullanılacak baz fonksiyonlarında bu farklılık radyal kısımlarında iki tane farklı üstel (ζ) kullanılarak gözetilebilir. Açıklanan nedenlerle, bu tez çalışmasında Los Alamos National Laboratory’de geliştirilen LANL2DZ etkin kor potansiyeli ve çifte- ζ (double- ζ) baz seti kullanılmıştır. Bu sette Gaussian formdaki baz fonksiyonları sıkı (büyük ζ -üsteline sahip) ve gevşek (küçük ζ -üsteline sahip) olarak çiftlenmiştir. Bu sayede değerlik elektron bulutunun radyal esnekliği artırılmıştır. Genel olarak geçiş metalleri hakkında konuşursak, bu elementlerin atomları üç farklı tür değerlik elektronlarına sahip olabileceklerinden üçlenmiş- ζ (triple- ζ) setlerinin kullanılması daha uygun olacaktır. Belirli komplekslerde ise metali liganda bağlayan bağlarda polarizasyon etkisini de göz önüne almak gerekir. Bu amaçla “triple- ζ plus polarization” ya da “triple- ζ plus double polarization” yapılarına sahip baz setleri geliştirilmiştir.

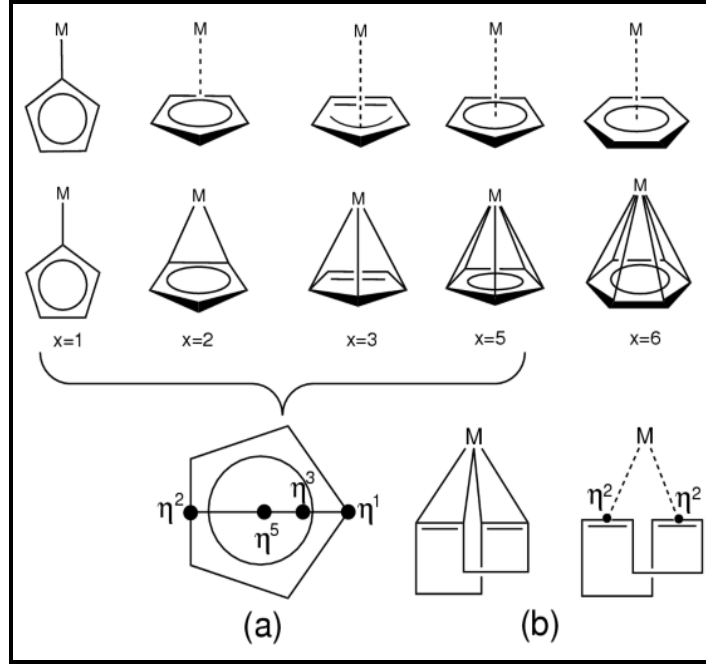
Etkin kor potansiyeli yöntemi makul yörüngemsi geometrileri üretmekle birlikte tatmin edici olmayan enerji değerleri üretebilir. Ancak göz önüne alınan molekülde az sayıda ağır atom varsa (ki çoğu zaman böyledir) enerji değerinde oluşacak olası bir hatanın molekülün enerji değeri üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeyde kalacaktır. Buna karşın geometri optimizasyonu sırasında hem ağır atomların varlığından kaynaklı görece etkiler hesaba katılmış hem de hesaplamaların zamansal maliyeti makul bir düzeye çekilmiş olacaktır.

3.7 Koordinasyon Bağlarının Tanımındaki Belirsizlikler

Organometalik bileşikler söz konusu olduğunda yoğunluk fonksiyoneli, *ab initio* HF-ÖUA kuramı ya da moleküler mekanik ilkeler çerçevesindeki hesaplamalar gerçekleştirilirken karşılaşılabilecek en önemli zorluk koordinasyon bağlarının layikiyle tanıtılmasıdır. Organometalik bileşikler metalin koordinasyon sayısının yanısıra koordinasyon geometrisiyle de karakterize edilirler. Örneğin dört

⁵⁶ Rodyum elementinin atomlarının değerlik elektronları $5s^1 4d^8$ düzeninde yerleşmişlerdir.

koordinasyonlu bir metal atomu kare düzlemsel geometriye sahip olabileceği gibi tetrahedral geometriye de sahip olabilir. Dolayısıyla, ligandlar için mümkün olabilen farklı geometrik yapıların metalin elektronik yapısındaki yansımaları da farklı olacaktır. Bunlar arasında, bilhassa metal atomunun birden çok π -bağlı karbon atomuyla bağ yapması durumu üzerinde durmaya değerdir.



Şekil 3.4 Koordinasyon bağlarının (kesikli çizgiler) tanımlanmasındaki belirsizlik (M: Metal atomu).

Metalin koordinasyon bağı yaptığı π -bağlı karbon atomu sayısı x olmak üzere ilgili koordinasyon bağının dokunaçlığı (*hapticity*)⁵⁷ η^x ile gösterilir ($x = 1, 2, 3, 5$ ve 6). Şekil 3.4(a)'da siklopentadienil (Cp) halkasının olası dokunaçları (η -noktaları) ve onlar üzerinden gerçekleşen koordinasyon bağlarıyla bu bağların tanımlanmasında sıklıkla karşılaşılan belirsizlikler resmedilmiştir. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere

⁵⁷ *Haptisite* (*hapticity*) sözcüğü, “dokunma duyusu ile ilgili” anlamına gelen *haptic* sözcüğünden türetilmiştir. Ligandın metalle kolektif biçimde bağ yapmış halde ya da diğer bir deyişle kolektif olarak metale dokunan atomları nitelenmek amacıyla kullanılan *dokunaçlık* (*haptisite*) terimi, $x=1$ için *dişlilik* (*denticity*) olarak da adlandırılır (Şekil 3.4). Ligand metale *diş geçirerek* doğrudan bağlanabileceği gibi *dokunarak* dolaylı biçimde de bağlanabilir. Dokunaçlığın varlığı koordinasyon kimyasındaki elektron sayımında genel olarak kabul gören 18-elektron kuralının değişmesine neden olabilir. Bu tez çalışmasında ilgilenilen kompleksler için 16-elektron kuralı geçerlidir. Rh(I) iyonundan gelen 8, halid iyonundan gelen 2, siklooktadien halkasındaki her bir η^2 dokunacından gelen 2 ve karben karbonundan bağışlanan 2 elektron ile inşa edilen koordinasyon çevreleri bir sonraki bölümde açıklanacağı üzere kare düzlemsel geometriye uyum sağlamıştır.

koordinasyon bağlarındaki hibritleşmeler her zaman net biçimde ortaya konamamaktadır. Olefin ($-\text{HC}=\text{CH}-$) grubu (Bkz. Şekil 3.4(b)) ile metaller arasındaki koordinasyon bağları (η^2) aslen olefinik C atomlarının kütle merkeziyle metal arasındaki bir tek bağ olarak görülmektedir. Yine benzeri biçimde siklopentadienil halkasında η^1 , η^2 , η^3 ve η^5 bağlanmaları mümkün olabilirken, altı üyeli fenil halkası için η^6 bağlanması söz konusu olabilmektedir (Şekil 3.4).

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan yazılımlar yalnızca atomlar arası bağları tanıma eğiliminde olduklarından, birden büyük dokunaçlığa ($x > 1$) sahip noktalar içeren bileşiklerdeki koordinasyon bağları ele alınırken metalden x adet tek bağın çıktığı kabulü, bileşiğin elektronik doğası üzerinde gerçekte var olmayan bir takım sınırlamaları gündeme getirecektir. Bunun sonucunda, yalnızca bileşiğin geometrisinde ve ligand(lar)ın yöneliminde değil aynı zamanda bileşiğin sitokiyometrisinin ya da metalin oksidasyon ve spin durumunun tanımlanmasında gerçeği yansıtmaktan uzak sonuçlar elde edilecektir. White ve Douglass (2001) asimetric hidrojenizasyonda kullanılan kare düzlemsel Rh(I) komplekslerinin modellenmesinde de benzeri sorunlarla karşılaşıldığını belirtmektedirler (s. 242). Benzeri bir zorluk tez çalışması kapsamında incelenen komplekslerin geometrilerinde de gözlenmektedir (Şekil 3.4(b)). Yukarıda açıklanan olumsuzlukları nedeniyle, siklooktadien halkasındaki olefin grupları üzerinden tanımlanacak metalosiklopropan⁵⁸ kelatları yerine, olefinik karbon atomlarının kütle merkezlerine bir *sanki-atom* (*pseudo-atom* ya da *dummy atom*) yerleştirmek suretiyle hesaplamaları gerçekleştirme yolu tercih edilebilir. Ancak bu yöntem de önemli bir eksikliği bünyesinde barındırmaktadır çünkü sanki-atom esasında atom numarası gibi atomik parametre ya da baz seti atfedilmeyen yalnızca uzaysal koordinatlara sahip bir noktadır (Jensen, 2007, Ek D). Sanki-atom yöntemleri özellikle klasik fizik yasaları çerçevesinde işleyen moleküler mekanik hesaplamalarında etkin bir kullanıma sahiptir (Doman, Landis ve Bosnich, 1992; Comba, 1993; Hay, 1993; Hollis, Burdett ve Bosnich, 1993; Doman, Hollis ve Bosnich, 1995; White ve Brown, 1995; Landis, Root ve T. Cleveland, 1995) ve kuantum mekaniksel ilkeler

⁵⁸ Metalosiklopropan yerine metalosiklopropan kelatının kullanımı ligandın elektronik yapısını esaslı biçimde değiştirecektir. Metalosiklopropan kelatlarının varlığının tercihi ise olefinik C atomlarının değerliğini aşırı biçimde artmasına olacaktır.

çerçevesinde çalışan yöntemlerde beklenen tatmin edici sonuçları üretememektedir. Yukarıda açıklanan iki yöntem de gerçeği yansıtmaktan uzak olduklarından, Jensen (2007) metal ile bu tarz sorunlu ligandlar arasında van der Waals ve elektrostatik temelli kovalan olmayan (*non-bonded*) etkileşimlerden yararlanmanın en tercih edilen yöntem olduğunu kaydetmektedir (s. 59).

3.8 Moleküler Kısım Yaklaşımı

Moleküler yapıdaki bağlanma durumlarını (moleküler yörüngemsileri) molekülün oluşması sırasında birbirine yaklaşan atomik orbitallerin etkileşimleri biçiminde incelemek yerine, molekül geometrisindeki belirli fonksiyonel gruplar ve ligand kısımlarının etkileşimleri biçiminde ele almak molekülün bağlanma durumlarının incelenmesini daha anlaşılabilir kılacaktır. Bu ihtiyaç karşısında molekül kısımlara (*fragments*) ayrılır. Bu kısımlar tek bir atom olabileceği gibi fonksiyonel grup, büyük moleküler parçalar ya da kimi durumlarda donör-ekseptör komplekslerindeki moleküllerin tamamı olabilir.

Kısım incelemelerinde tanımlanan kısımlara ait yeni yörüngemsiler (kısım yörüngemsileri-*fragment orbitals*) elde edilmesi ve moleküler yörüngemsilerin kısım yörüngemsileri cinsinden ifade edilmesi moleküllerin bağlanma durumlarının yorumlanmasını kolaylaştırır. KS YFK hesaplamaları kapsamında kısım incelemeleri yürütülürken, molekülün bir bütün olarak hesaplanan enerjisinden ($E[\rho]$) molekülü oluşturan kısımların enerjileri toplamının ($E_F[\rho]$) farkı ($\Delta E[\rho]$),

$$\Delta E[\rho] = E[\rho] - E_F[\rho] = \int (\epsilon[\rho, \mathbf{r}] - \sum_A \epsilon_F[\rho, \mathbf{r}]) d\mathbf{r} \quad (3.51)$$

en küçük olana değin devam edecek olan öz uyumlu hesaplamalar sayesinde kısım yörüngemsileri (KY) moleküler yörüngemsileri üretecek biçimde elde edilirler (Velde ve diğer., 2001).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR

Sezgilerini nasıl ispatlayabilir insan?

– Oğuz Atay

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında ele alınan NHK Rh(I) komplekslerinin moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesine yönelik X-ışını kırınımı deneyi, yapı çözümü ve arıtımı aşamalarıyla kompleksler hakkında yürütülen kuantum mekaniksel hesaplamaların ayrıntıları özetlenmeye çalışılacaktır.

4.1 Kompleks 1: [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

4.1.1 Kompleks 1'in X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı

0,60 × 0,53 × 0,22 mm ölçülerine sahip sarı renkli levha şeklindeki uygun bir tek kristal numunesi gerçekleştirilecek kırınım deneyi için seçildi ve STOE IPDS II kırınım metresinin gonyometre başlığına yerleştirildi. Tüm kırınım ölçüleri oda sıcaklığında (293 K) grafit monokromatörden sağlanan MoK_α radyasyonu ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) kullanılarak toplandı. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar⁵⁹ ve şiddet simetrisi kompleksin monoklinik $P 2_1/m$ uzay grubu simetri işlemleri uyarınca kristallendiğini gösterdi. Birim hücre parametreleri [$1,63^\circ < \theta < 28,16^\circ$] kırınım aralığında toplanan 42573 yansıma kullanılarak X-AREA yazılımı (Stoe ve Cie, 2002) yardımıyla belirlendi. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla [$1,63^\circ < \theta < 26,00^\circ$] aralığında 3162'si bağımsız olmak üzere toplam 28972 kırınım şiddeti ω -dönü modunda $h_{min} = -9$, $h_{max} = 9$, $k_{min} = 0$, $k_{max} = 30$, $l_{min} = 0$, $l_{max} = 9$ Miller indisleri aralıklarında arasında toplandı. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-polarizasyon ve

⁵⁹ Üç tür sistematik yokluktan söz edilebilir: Bunlar tümleşik (*integral*), bölgesel (*zonal*) ve seri (*serial*) yokluklar olarak sıralanabilir. Tümleşik yokluklar, *orijin belirlemeden* (ya da örgü merkezlenmesinden) kaynaklanır ve tüm *hkl* yansımalarını etkiler. Bölgesel yokluklar *kayma düzlemlerinin* varlığıyla ilişkilendirilir ve *hk0*, *h0l*, *0kl* ile *hhl* gibi orijinden geçen karşıt örgü düzlemlerinden elde edilen şiddetleri etkiler. Seri yokluklar ise *vida eksenlerinin* varlığıyla ilişkilidir ve *h00*, *0k0* ve *00l* gibi karşıt örgü düzlemlerinden elde edilen şiddetleri etkiler (Hahn ve Looijenga-Vos, 2005).

soğurma düzeltmeleri ($\mu = 0,657 \text{ mm}^{-1}$) X-RED yazılımı (Stoe ve Cie, 2002) kullanılarak gerçekleştirildi. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX program süitinde (Farrugia, 1999) gömülü bulunan SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözüldü. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 209 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirildi. Konumları fark Fourier haritası yardımıyla belirlenemeyen H atomlarının konumları ve ısı titreşim parametreleri uygun binici (*riding*) modelleri kullanılarak arıtıldı. Metin (–CH–), metilen (–CH₂–) ve metil (–CH₃–) gruplarındaki C–H uzunlukları sırasıyla 0,98, 0,97 ve 0,96 Å değerlerine sabitlenirken aromatik C–H uzunlukları 0,93 Å değerine sabitlendi. Binici model ile arıtılan hidrojenlerin yön-bağısız titreşim parametreleri bağlı buldukları atomların 1,2U_{eş} değerine sabitlenirken, binici metil hidrojenleri için 1,5U_{eş} değerine sabitlendi. Siklootadien halkasındaki C13 atomu PART yönergesi uyarınca konumsal düzensizliğe sahip olacak biçimde arıtıldı (Şekil 5.1). Yapı arıtım sürecine ilişkin diğer ayrıntılar Tablo 4.1’te verilmiştir.

[1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklootadien) rodyum(I) bileşiğinin yapı faktörleri dışındaki diğer kristalografik verileri CCDC 243199 kayıt numarası altında saklanan kristalografik enformasyon dosyasında (cif) bulunabilir. Dosyaya internet üzerinden www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif sayfasındaki formu doldurarak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta aracılığıyla başvurarak ulaşılabilir.

Tablo 4.1 [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklootadien) rodyum(I) bileşiğinin kristal yapı, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₃₃ H ₄₈ N ₄ RhCl
Renk/Şekil	Sarı / Levha
Formül Ağırlığı	669.11
Birim Hücre	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Birim hücre parametreleri	<i>a</i> = 7,9307(5) Å <i>b</i> = 25,0061(12) Å

	$c = 8,0780(6) \text{ \AA}$
	$\beta = 101.366(6)^\circ$
Birim Hücre Hacmi	$1570,58(17) \text{ \AA}^3$
Z	2
Yoğunluk (hes.)	$1,351 \text{ Mgm}^{-3}$
Sönüm katsayısı	0,0073(5)
Soğurma katsayısı (μ)	$0,657 \text{ mm}^{-1}$
Kırınım metre / ölçüm yöntemi	STOE IPDS II / ω -scan
T_{\min} / T_{\max}	0,6941 / 0,8799
F(000)	672
Arıtım yöntemi	F^2 tam matris en küçük kareler
Bağımsız yansıma sayısı	3162
Gözlenen yansıma sayısı	2261
Veri / parametre	3162 / 209
S (F^2)	0,818
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0321 / wR_2 = 0,0675$
R indisleri (tüm veriler)	$R_1 = 0,0431 / wR_2 = 0,0686$
Ağırlık Çarpanı	$w = 1 / [\sigma(F_0^2) + (0.0343P)^2]$ burada $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$	$-0,333 / 0,680 \text{ e\AA}^{-3}$
Δ/σ_{\max}	0,001

4.1.2 Kompleks 1'in Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları

Konumsal düzensizliğe sahip atomların majör bileşenlerinin koordinatlarını dikkate alarak [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin kristalografik olarak gözlenen geometrisini başlangıç geometrisi kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı çerçevesinde Gaussian 03W yazılımı (Gaussian Inc., 2004) içine gömülü yarı-görelî (*quasi-relativistic*) LanL2DZ (Effective Core Pseudo-Potential Plus Double Zeta) baz seti (Hay ve Wadt, 1985) yardımıyla gerçekleştirildi.

YFK hesaplamalarında yerel olmayan Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyoneliyle dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve geleneksel yerel spin yoğunluk değiş-tokuş enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) kullanıldı (Hertwig ve Koch, 1997). Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alındı. Moleküldeki 298 elektron 1179'u ilkel ve 461'ü kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 38 iç tabaka elektronu Etkin Kor Sankipotansiyeline (ECP) dâhil edildi. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri, maksimum kuvvet için $1,2 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için 2×10^{-6} hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $1,25 \times 10^{-3}$ Å ve RMS yer değiştirme için $2,27 \times 10^{-4}$ Å değerlerinin aşağısındaki değerlere sahip bir durağan noktaya yakınsadı. Bunun dışında, DBO hesaplamalarına dayalı bir popülasyon analizi yapılarak kompleksteki bağlanma durumları incelendi.

4.2 Kompleks 2: [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

4.2.1 Kompleks 2'nin X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı

$0,52 \times 0,45 \times 0,35$ mm ölçülerine sahip kahverengi prizmatik şekle sahip uygun bir tek kristal örneği gerçekleştirilecek kırınım deneyi için seçildi ve STOE IPDS II kırınım metresinin gonyometre başlığına yerleştirildi. Tüm kırınım ölçüleri oda sıcaklığında (293 K) grafit monokromatörden sağlanan MoK_α radyasyonu ($\lambda = 0,71073$ Å) kullanılarak toplandı. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi, kompleksin $R - 3$ uzay grubunda kristallendiğini gösterdi. Birim hücre parametreleri $[1,77^\circ < \theta < 25,56^\circ]$ kırınım aralığında toplanan 40746 yansıma kullanılarak X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) yazılımı yardımıyla belirlendi. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla $[1,77^\circ < \theta < 25,54^\circ]$ aralığında 6052'si bağımsız olmak üzere toplam 29364 kırınım şiddeti ω -dönü modunda $R_{\text{int}} = 0.0381$ değerine sahip olacak şekilde $h_{\text{min}} = -47$, $h_{\text{max}} = 48$, $k_{\text{min}} = -48$, $k_{\text{max}} = 48$, $l_{\text{min}} = -12$, $l_{\text{max}} = 12$ Miller indisleri aralıklarında toplandı. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-kutuplanma ve

soğurma düzeltmeleri ($\mu = 0,639 \text{ mm}^{-1}$) X-RED yazılımı (Stoe ve Cie, 2002) kullanılarak yapıldı. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX (Farrugia, 1999) program süitinde gömülü bulunan SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözüldü. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 406 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirildi. C22 atomuna bağlı hidrojen atomları dışındaki tüm hidrojen atomlarının konumları uygun binici (*riding*) modelleri kullanarak belirlendi. Metin (CH), metilen (CH₂) ve metil (CH₃) gruplarındaki C-H uzunlukları sırasıyla 0,98, 0,97 ve 0,96 Å değerlerine sabitlenirken aromatik C-H uzunlukları 0,93 Å değerine sabitlendi. Binici model ile arıtılan hidrojenlerin yön-bağısız titreşim parametreleri bağlı buldukları atomların 1,2U_{eş} değerine sabitlenirken, binici metil hidrojenleri için 1,5U_{eş} değerine sabitlendi. Moleküler yapıda *orto* konumundaki üç metil grubu dönü düzensizliği arz etmektedir. Bu nedenle C10, C11 ve C24 atomlarındaki metil grupları iki alternatif konuma yerleştirildi (Bkz. Şekil 5.4). Siklooktadien halkasındaki iki C atomu (C30 ve C35) PART yönergesi uyarınca konumsal düzensizliğe sahip olacak biçimde arıtıldı. Yapı arıtım sürecine ilişkin diğer ayrıntılar Tablo 4.2’te verilmiştir.

[1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin yapı faktörleri dışındaki diğer kristalografik verilerini CCDC 272728 kayıt numarası altında saklanan kristalografik enformasyon dosyasında (cif) bulabilirsiniz. Dosyaya internet üzerinden www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif sayfasındaki formu doldurarak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta aracılığıyla başvurarak ulaşılabilir.

Tablo 4.2 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin kristal yapı, veri toplama ve arıtım sürecine ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₃₅ H ₅₀ N ₂ O ₂ RhCl
Renk/Şekil	Kahverengi/Prizmatik
Formül Ağırlığı	669,13
Birim Hücre	Trigonal
Uzay Grubu	<i>R</i> -3

Birim hücre parametreleri	$a = 39,9042(14) \text{ \AA}$ $b = 39,9042(14) \text{ \AA}$ $c = 10,6423(3) \text{ \AA}$
Birim Hücre Hacmi	$14675,8(8) \text{ \AA}^3$
Z	18
Yoğunluk (hes.)	$1,363 \text{ Mgm}^{-3}$
Sönüm Katsayısı	0,00016(2)
Soğurma katsayısı (μ)	$0,639 \text{ mm}^{-1}$
Kırınım metre / ölçüm yöntemi	STOE IPDS II / ω -scan
T_{\min}, T_{\max}	0,724, 0,800
F(000)	6336
R(int)	0,0381
Arıtım yöntemi	F^2 tam matris en küçük kareler
Bağımsız yansıma sayısı	6052
Gözlenen yansıma sayısı	5201
Veri / parametre	6052 / 406
S (F^2)	1,050
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,030, wR_2 = 0,0798$
R indisleri (tüm veriler)	$R_1 = 0,037, wR_2 = 0,0825$
Ağırlık Çarpanı	$w = 1 / [\sigma(F_0^2) + (0,0501P)^2 + 16,341P]$, burada $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$	$-0,42, 0,39 \text{ e\AA}^{-3}$
Δ/σ_{\max}	0,001

4.2.2 Kompleks 2'nin Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları

Konumsal düzensizliğe sahip atomların majör bileşenlerinin koordinatlarını dikkate alarak [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin kristalografik geometrisini başlangıç geometrisi kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı çerçevesinde Gaussian03W (Gaussian Inc., 2004) yazılımı

içine gömülü yarı-görelî (quasi-relativistic) LanL2DZ (Effective core pseudo-potential plus double zeta) baz seti (Hay ve Wadt, 1985) yardımıyla gerçekleştirildi. YFK hesaplamalarında yerel olmayan Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyoneliyle dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve konvansiyonel yerel spin yoğunluk değiş-tokuş enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelî melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) kullanıldı (Hertwig ve Koch, 1997). Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alındı. Moleküldeki 314 elektron 1237'si ilkel ve 483'ü kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 38 iç tabaka elektronu Etkin Kor Sankipotansiyeline (ECP) dâhil edildi. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri maksimum kuvvet için 4×10^{-6} hartree/bohr, RMS kuvvet için 1×10^{-6} hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $4,27 \times 10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $1,04 \times 10^{-4}$ Å değerlerinin aşağısındaki değerlere sahip durağan bir noktaya yakınsadı. Bunun dışında, DBY hesaplamalarına dayalı bir popülasyon analizi yapılarak kompleksteki bağlanma durumlarını incelendi.

4.3 Kompleks 3: [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

4.3.1 Kompleks 3'ün X-ışını Kırınımı Deneyi ve Yapı Çözümü ile Arıtımı

0,380 × 0,317 × 0,280 mm ölçülerine sahip kahverengi prizmatik şekle sahip uygun bir tek kristal örneği gerçekleştirilecek kırınım deneyi için seçildi ve STOE IPDS II kırınım metresinin gonyometre başlığına yerleştirildi. Tüm kırınım ölçüleri oda sıcaklığında (293 K) grafit monokromatörden sağlanan MoK_α radyasyonu ($\lambda = 0,71073$ Å) kullanılarak toplandı. Kırınım desenindeki sistematik yokluklar ve şiddet simetrisi kompleksin monoklinik $P 2_1/c$ uzay grubu simetri işlemleri uyarınca kristallendiğini gösterdi. Birim hücre parametreleri $[1,36^\circ < \theta < 26,11^\circ]$ kırınım aralığında toplanan 41574 yansıma kullanılarak X-AREA yazılımı yardımıyla belirlendi. Kristal yapıyı belirlemek amacıyla $[1,70^\circ < \theta < 26,09^\circ]$ aralığında 6105'si bağımsız olmak üzere toplam 29895 kırınım şiddeti ω -dönü modunda $R_{int} = 0,0881$

değerine sahip olacak şekilde $h_{min} = -12$, $h_{max} = 12$, $k_{min} = -24$, $k_{max} = 24$, $l_{min} = -19$, $l_{max} = 19$ Miller indisleri aralıklarında arasında toplandı. Toplanan veriler üzerindeki Lorentz-polarizasyon ve soğurma düzeltmeleri ($\mu = 1,578 \text{ mm}^{-1}$) X-RED yazılımı kullanılarak yapıldı. Yapı doğrudan yöntemler kullanılarak WinGX program süitinde (Farrugia, 1999) gömülü bulunan SHELXS-97 yazılımı aracılığıyla çözüldü. Yapı arıtımı asimetrik birimdeki atomik kompozisyondaki hidrojen dışındaki atomlara ait konumsal ve yön-bağlı ısı yer değiştirme parametrelerini içeren 335 kristalografik parametre üzerinden tam matris en küçük kareler yöntemiyle gerçekleştirildi. C22 atomuna bağlı hidrojen atomları dışındaki tüm hidrojen atomlarının konumları uygun binici (riding) modelleri kullanarak belirlendi. Metin (–CH–), metilen (–CH₂–) ve metil (–CH₃–) gruplarındaki C–H uzunlukları sırasıyla 0,98, 0,97 ve 0,96 Å değerlerine sabitlenirken aromatik C–H uzunlukları 0,93 Å değerine sabitlendi. Binici model ile arıtılan hidrojenlerin izotropik titreşim parametreleri bağlı buldukları atomların 1,2U_{eş} değerine sabitlenirken, binici metil hidrojenleri için 1,5U_{eş} değerine sabitlendi. Yapı arıtım sürecine ilişkin diğer ayrıntılar Tablo 4.3'te verilmiştir.

[1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin yapı faktörleri dışındaki diğer kristalografik verilerini CCDC 600355 kayıt numarası altında saklanan kristalografik enformasyon dosyasında (cif) bulabilirsiniz. Dosyaya internet üzerinden www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif sayfasındaki formu doldurarak ya da data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta aracılığıyla başvurarak ulaşılabilir.

Tablo 4.3 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin kristal yapı, veri toplama ve arıtımına ilişkin ayrıntılar.

Kapalı Formül	C ₃₁ H ₄₂ N ₂ O ₂ RhI
Renk/Şekil	Kahverengi/Prizmatik
Formül Ağırlığı	704,50
Birim Hücre	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Birim Hücre Parametreleri	$a = 10,3851(5) \text{ Å}$ $b = 19,8826(12) \text{ Å}$

	$c = 15,6972(8) \text{ \AA}$
	$\beta = 107,303(4)^\circ$
Birim Hücre Hacmi	$3094,5(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Yoğunluk (hes.)	$1,512 \text{ Mgm}^{-3}$
Sönüm Katsayısı	$0,0020(2)$
Soğurma katsayısı (μ)	$1,578 \text{ mm}^{-1}$
Kırınım metre / Ölçüm Yöntemi	STOE IPDS II / ω -scan
T_{\min}, T_{\max}	0,562, 0,652
F(000)	1424
R(int)	0,0881
Arıtım yöntemi	F^2 tam matris en küçük kareler
Bağımsız yansıma sayısı	6105
Gözlenen yansıma sayısı	4087
Veri / parametre	6105 / 335
S (F^2)	0,932
R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,038, wR_2 = 0,0973$
R indisleri (tüm veriler)	$R_1 = 0,058, wR_2 = 0,1029$
Ağırlık Çarpanı	$w = 1 / [\sigma(F_o^2) + (0,0558P)^2]$ burada $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$	-1,088, 0,400 $e\text{\AA}^{-3}$
Δ/σ_{\max}	< 0,001

4.3.2 Kompleks 3'ün Kuantum Mekaniksel Hesaplamaları

[1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin kristalografik geometrisini başlangıç geometrisi kabul eden optimizasyon süreci Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı çerçevesinde Gaussian03W (Gaussian Inc., 2004) yazılımı içine gömülü yarı-görel (quasi-relativistic) LanL2DZ (Effective core pseudo-potential plus double zeta) baz seti (Hay ve Wadt, 1985) yardımıyla gerçekleştirildi. YFK hesaplamalarında yerel

olmayan Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyoneliyle dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve konvansiyonel yerel spin yoğunluk değiş-tokuş enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) kullanıldı (Hertwig ve Koch, 1997). Kapalı ve açık tabakalar sırasıyla sınırlı (restricted) ve sınırsız (unrestricted) Kohn-Sham öz-uyumlu alan eşitlikleriyle ele alındı. Moleküldeki 282 elektron 1105'si ilkel ve 431'i kartezyen Gaussian baz fonksiyonlarıyla temsil edilirken, 74 iç tabaka elektronu Etkin Kor Sanki-potansiyeline (ECP) dâhil edildi. Optimizasyon sonucunda moleküler geometri maksimum kuvvet için $1,71 \times 10^{-4}$ hartree/bohr, RMS kuvvet için $3,2 \times 10^{-5}$ hartree/bohr, maksimum yer değiştirme için $4,28 \times 10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $7,0 \times 10^{-5}$ Å değerlerinin aşağısındaki değerlere sahip durağanımsı bir noktaya yakınsadı. Bunun dışında, DBO hesaplamalarına dayalı bir popülasyon analizi yapılarak kompleksteki bağlanma durumları incelendi.

4.4 Kısım Yaklaşımı Hesaplamaları

Kısım yaklaşımı altında tez kapsamında incelenen komplekslerin moleküler yörüngemsilerini molekülü oluşturan kısımlara ait kısım yörüngemsileri cinsinden ifade etmek mümkündür. Bu noktada, tez kapsamında ele alınan komplekslerin dört temel kısımdan oluştukları düşünülebilir. İlk kısım siklooktadien (COD), ikinci kısım halid iyonu ($X=Cl$ ya da I), üçüncü kısım NHK halkasıyla ligandın geriye kalan organik kısmı [NHK] ve son olarak da metal atomu ($M=Rh$). Buna göre, incelenen kompleksler [NHK]M(COD)X genel formülüyle temsil edilebilirler. Her bir kısmın moleküler yörüngemsilerinin kompleksin tamamına ait moleküler yörüngemsilerin oluşumlarına verdikleri katkılar Ziegler-Rauk (Ziegler ve Rauk, 1977; Ziegler ve Rauk, 1979) enerji ayrışım şeması uyarınca ADF (Scientific Computing and Modelling NV, 2008) yazılımı kullanılarak hesaplandı. Kısım hesaplamalarının tamamında sıfıncı meretebeden düzenli yaklaşımla uyumlu çifte zeta görelili baz seti ve B3LYP hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanıldı.

BÖLÜM BEŞ

BULGULAR VE TARTIŞMA

'Neden' saklıdır, fakat 'etkisi' açıktır.

– Ovid

Bu bölümde sırasıyla tez çalışması kapsamında incelenen komplekslerin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenen moleküler ve kristal yapıları ve ilgili kuantum mekaniksel hesaplama sonuçları tartışılarak göz önüne alınan yapıların sergiledikleri ortak davranışlar hakkında DBY ve moleküler kısım yaklaşımı altında elde edilen inceleme sonuçlarına dayalı bir değerlendirme yapılacaktır.

5.1 [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

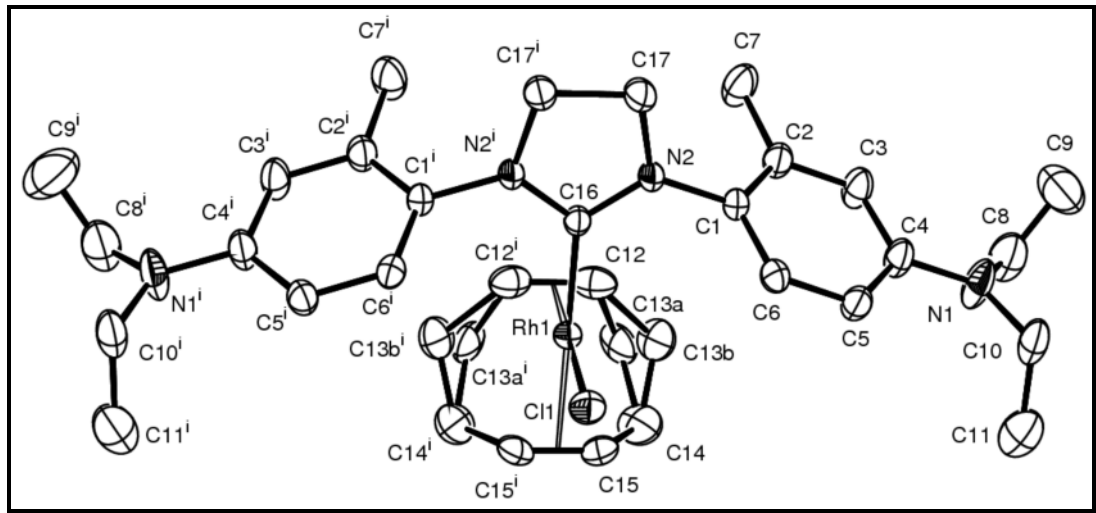
5.1.1 Kompleks 1'in Moleküler ve Kristal Yapısı

Asimetrik birimde öngörülen moleküler yapısının (Şekil 5.1) yarısı bulunan (1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden) kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin moleküler yapısı [(i) $x, -y + 3/2, z$] simetri işlemiyle tamamlanmaktadır. İmidazolidin halkasının 1 ve 3 konumlarında 2-metil-4-dietilaminofenil gruplarını içeren bileşiğin koordinasyon çevresi köşelerinde sırasıyla karben karbonu (C16), klor atomu ve siklooktadien halkasının η^2 dokunaçlarını içerecek tarzda (0 1 0) düzlemine paralel yönelmiş halde bulunan hafifçe bozulmuş *cis*-kare düzlemsel⁶⁰ geometriye uyum sağlamıştır. Rh1, C11, C16 atomları ile η^2 dokunaçları kesirsel y koordinatları $3/4$ olan özel konumlarda bulunmaktadır.

2-konumunda metil, 4-konumunda dietilamino gruplarını taşıyan aromatik halkaların ortalama halka düzlemleri ile ideal olarak düzlemsel konformasyona sahip NHK halkasının ortalama halka düzlemi arasındaki dihedral açılar $69,9(2)^\circ$ dir.

⁶⁰ Kare düzlemsel koordinasyon çevresinde *cis*- deyimini aynı (ya da benzer) ligandların birbirlerine mümkün olduğunca yakın bulunduğu durumu betimler (Müller, 2006c).

Dietilamino gruplarındaki her iki C(aromatik)-N-C-C(metil) burulma açıları [C4-N1-C8-C9 ve C4-N1-C10-C11] (+) *anti*-klinal konformasyonel imlecine sahiptir (Tablo 5.1). Beklendiği gibi, NHK halkasında formel olarak tek C–N bağı olması beklenen bağların uzunlukları birbirlerinden oldukça farklılaşmıştır (Herrmann, Elison, Fischer, Köcher ve Artus, 1995; Herrmann, Goossen ve Spiegler, 1997; Herrmann ve Köcher, 1997; Weskamp, Böhm ve Herrmann, 2000; Herrmann, 2002). C17–N2 bağı uzunluğu C16–N2 bağından uzundur (Tablo 5.1). Bu durum, azot atomlarından normalde boş olması gereken karben karbonunun $p(\pi)$ orbitallerine elektron bağıışı sonucunda NHK halkasındaki N–C–N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır. Rh atomunun 1,5 siklooktadien ligandının η^2 -alken (CHR=CHR) karbon atomlarına ve klorit çıkış iyonuna uzaklıklarının sırasıyla 2,156(47) ve 2,377(52) Å olması beklenmektedir (Allen, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 2004a, s. 827 ve s. 879). Kompleks 1'in moleküler yapısında söz konusu bu uzaklıklar 2,085(3)-2,203(3) aralığında ve 2,397(1) Å olarak elde edilmiştir. Rh-C(η^2 -alken) uzaklıklarında gözlenen farklılığı klorid çıkış iyonunun *trans* etkisiyle açıklamak mümkündür.



Şekil 5.1 [1,3 – bis (2 – metil – 4 – dietilaminofenil) imidazolidin – 2 – iliden) kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü (Farrugia, 1997). Açık bağlar Rh atomunun siklooktadien halkasındaki η^2 dokunaçlarıyla yaptığı koordinasyon bağlarını göstermektedir. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir. (i) $x, -y + 3/2, z$.

Moleküllerin istiflenme düzeninin kararlılığına başat katkıyı H-H etkileşimlerinin sağladığı söylenebilir. Temel asimetrik birimdeki H8 atomu ile $(x+1, y, z+1)$ konumundaki H12B atomu arasındaki uzaklık $[2,241 \text{ \AA}]$, onların kovalan olmayan van der Waals yarıçapları (Bondi, 1964) toplamından $[2,40 \text{ \AA}]$ küçüktür. Şekil 5.2’te gösterilen bu etkileşme aracılığı ile moleküllerin paketlenme düzeni içerisinde $(1\ 0\ \bar{1})$ düzlemine paralel olarak yönelmiş tabakalar oluşmaktadır.

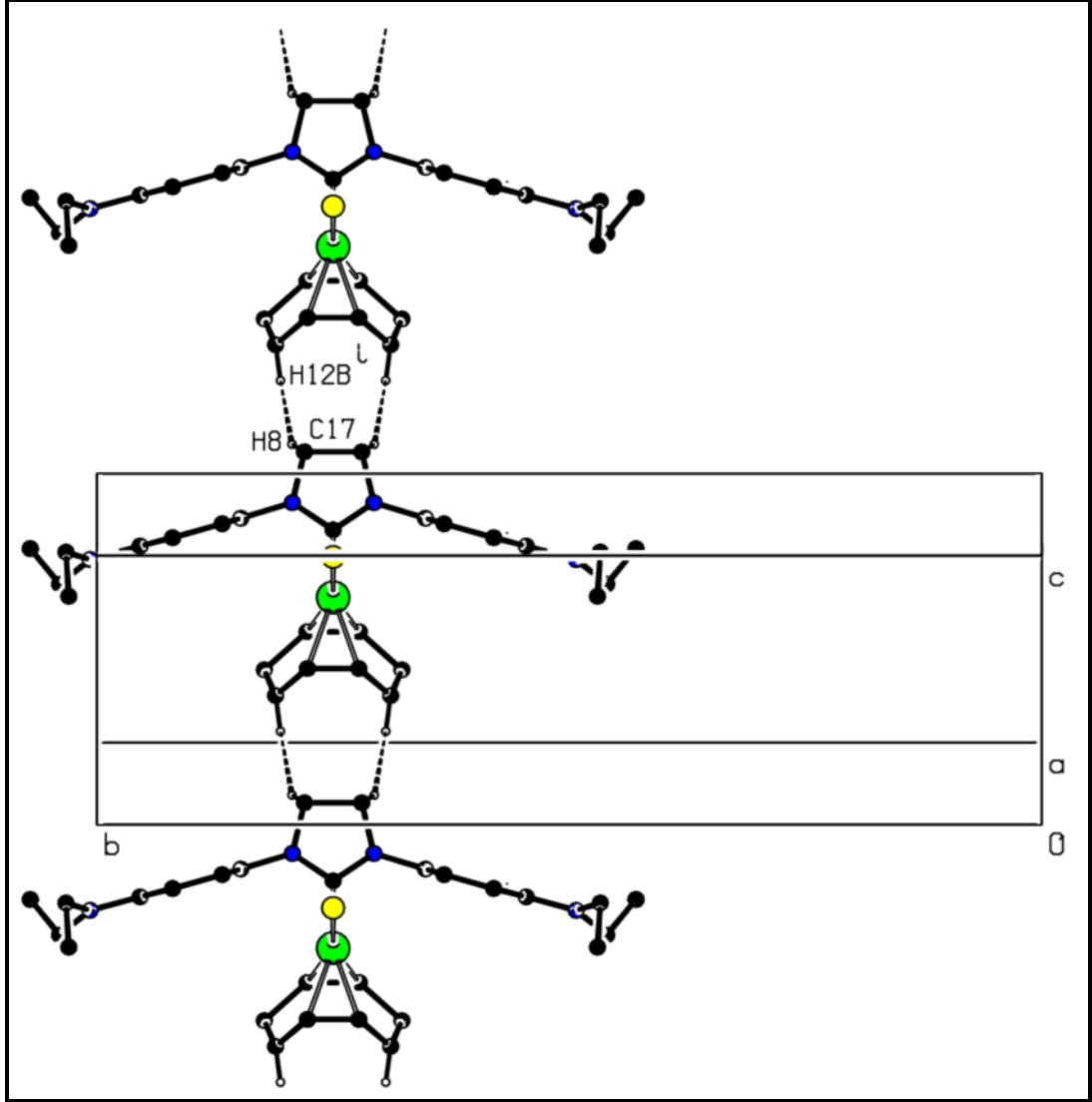
5.1.2 Kompleks 1’in Kuantum Mekaniksel İncelemesi

Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılarak tercih edilen moleküler geometri üzerindeki paketlenme etkileri anlaşılabilir. Öte yandan, bileşikte konumsal düzensizlik arz eden atomların majör ve minör bileşenlerinin bileşiğin farklı iki konformerine⁶¹ karşılık geldiği düşünülürse, söz konusu bu konformerlerin kararlılıkları hakkında da yol gösterici sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Majör ve minör konformerlerin atomik konumlarıyla bileşiğin optimize edilmiş geometrisine ait atomik konumları birbirlerine fit edildiğinde (Şekil 5.3) bu konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) majör konformer için $0,0173 \text{ \AA}$ minör konformer için $0,0201 \text{ \AA}$ olarak elde edilir. Minör konformerin (a) optimize geometriden ayrılma miktarının majör konformerin (b) optimize geometriden ayrılma miktarından daha fazla olduğu, ya da diğer bir deyişle majör konformerin bileşiğin kararlı geometrisine daha yakın bir geometriye sahip olduğu söylenebilir. Söz konusu konformerlerin kristalografik olarak gözlenen geometrilerine ait hesaplanan enerji değerleri dikkate alındığında, minör konformerin (a) majör konformerden (b) $6,224 \text{ kcal/mol}$ daha yüksek bir enerjiye sahip olduğu görülür. Öte yandan elde edilen bu karşılaştırma değerleri kristalografik yapıların izole optimize moleküler geometriye çok yakın bir geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla her iki konformerin birbirine yakın kararlılık düzeylerine sahip oldukları söylenebilir. Bu düşünce majör ve minör konformerlere ait atomların

⁶¹ Burada “konformasyonel izomer” yerine “konformer” deyimini kullanılmaktadır.

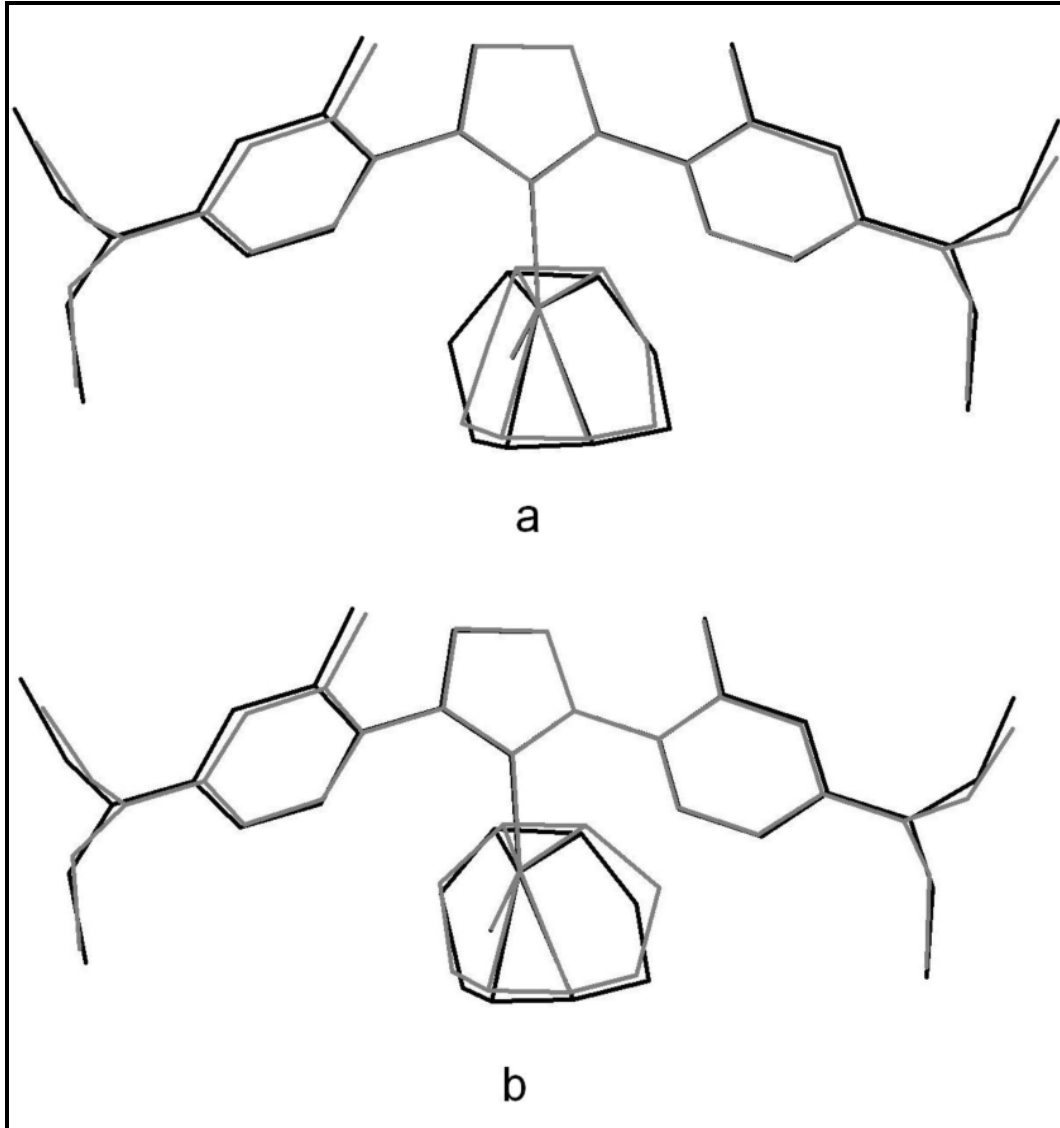
konumlarını doldurma faktörlerinin (*site occupancy factors*) birbirlerine yakın değerlere [0.52:0.48] artırılması gerçeği ile de uyumludur.



Şekil 5.2 Kompleks 1'in moleküllerinin istiflenme düzeninde gözlenen H...H temasının görünümü (Spek, 2003). Anlaşılır olması bakımından etkileşimlere katılmayan H atomları ve siklooktadien halkasındaki düzensiz atomun minör bileşeni ihmal edilmiştir.

Tablo 5.1 Kompleks 1'e ait bazı seçilmiş geometrik parametreler (Å, °). Cg1 ve Cg2 sırasıyla siklootadien halkasındaki çift bağlı karbon atomlarının (C12ⁱ=C12 ve C15ⁱ=C15) kütle merkezlerini göstermektedir.

	X-ışınları	YFK		X-ışınları	YFK
Bağ Uzunlukları					
Rh1-C16	1,995(4)	2,024	Rh1-C11	2,397(1)	2,512
Rh1-Cg1	1,969	2,035	Rh1-Cg2	2,095	2,174
N2-C16	1,339(3)	1,368	N2-C17	1,471(4)	1,495
N2-C1	1,440(3)	1,443	N1-C4	1,390(4)	1,401
Rh1-C12	2,085(3)	2,168	Rh1-C15	2,203(3)	2,265
C12-C13A	1,497(17)	1,535	C13A-C14	1,47(2)	1,558
C12-C13B	1,569(16)		C13B-C14	1,44(2)	
C14-C15	1,503(5)	1,524			
Bağ Açılı					
C16-Rh1-Cg1	92,16	94,81	C11-Rh1-Cg2	91,61	90,77
Cg1-Rh1-Cg2	87,32	86,53	C11-Rh1-C16	88,89(11)	87,99
C17-N2-C16	113,5(2)	113,00	C8-N1-C10	116,9(3)	116,73
C16-Rh1-C12	92,06(14)	95,78	C11-Rh1-C15	91,54(10)	89,13
Rh1-C12-C13A	114,1(8)	113,13	C13A-C14-C15	115,6(7)	113,78
Rh1-C12-C13B	108,5(6)		C13B-C14-C15	117,5(7)	
C14-C15-Rh1	108,4(2)	106,28			
Burulma Açılı					
C17-N2-C16-Rh1	-172,9(3)	-169,79	C17-N2-C1-C6	107,3(3)	105,73
C4-N1-C10-C11	93,0(4)	86,57	C4-N1-C8-C9	97,6(4)	86,12



Şekil 5.3 Kompleks 1'in major (b) ve minor (a) konformerlerinin optimize geometrileri üzerine süper pozisyonları. Siyah ve gri çizgiler sırasıyla kompleksin optimize ve kristalografik yapılarını göstermektedir. Açıklık amacıyla hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

5.2 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

5.2.1 Kompleks 2'nin Moleküler ve Kristal Yapısı

Asimetrik birimindeki atomik kompozisyonuna ait termal elipsoit çizimi (Farrugia, 1997) Şekil 5.4'te görülen [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin-2-iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiği,

NHK halkasının 4 ve 5 konumlarında 2,4,6-trimetilfenil gruplarını, 1 ve 3 konumlarında ise metoksietilen zincirlerini içermektedir. Rh atomunun ideal olarak kare düzlemsel olması beklenen koordinasyon çevresinin birer köşesinde klor atomu ile 2 konumundan metal atomuna bağlanan NHK halkası bulunurken diğer iki köşesi siklooktadien halkasındaki çift bağların (C28=C29 ve C32=C33) orta noktalarına yerleştirilen η^2 dokunaçlarıyla yapılan koordinasyon bağları tarafından doldurulmaktadır.

Beş üyeli NHK halkası C3 atomu üzerine kurulu zarf konformasyonuna sahiptir. C3 atomu NHK'nin ortalama halka düzleminden -0,187(2) Å'luk ayrılmayla en çok sapan atomdur. NHK halkasının buruşma parametreleri (Cremer ve Pople, 1975; Cremer, 1984) $q_2 = 0,308(3)$ Å ve $\varphi_2 = 292,6(6)^\circ$ olarak elde edilmektedir. Benzeri komplekslerde de gözleendiği gibi NHK halkasındaki C-N bağ uzunluklarında dikkate değer bir farklılaşma gözlenmektedir (Herrmann, Elison, Fischer, Köcher ve Artus, 1995; Herrmann, Goossen ve Spiegler, 1997; Herrmann ve Köcher, 1997; Weskamp, Böhm ve Herrmann, 2000; Herrmann, 2002). Karben karbonunun (C1) azotlarla yaptığı bağların uzunlukları, imidazolidin halkasının 4 ve 5 konumlarındaki karbon atomlarının azot atomlarıyla yaptıkları bağların uzunluklarından daha kısadır (Tablo 5.2). Bu durum azot atomlarından normalde boş olması gereken karben karbonunun $p(\pi)$ orbitallerine elektron bağıışı sonucunda NHK halkasındaki N-C-N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır. NHK halkasına 1 ve 3 konumlarında bağlanan metoksietil gruplarındaki C-C torsiyon açıları sırasıyla (+) ve (-) *Syn*-Klinal konformasyona uyum sağlamışlardır⁶² (Tablo 5.2). C2 atomuna bağlı 2,4,6-trimetilfenil halkası NHK'e sanki-ekvatorial (*pseudo-equatorial*) bağlanırken, diğer 2,4,6-trimetilfenil halkası ne sanki-ekvatorial ne de sanki-aksiyal (*pseudo-axial*) olarak nitelendirilemeyen iki taraflı (*bisectional*) bağlanmıştır. Asimetrik C2 ve C3 atomları sırasıyla *S* ve *R* stereojenik düzenlerine sahiptir. Stereojenik imleçlerin belirlenmesinde kullanılan öncelik sıralaması $N > C_4$

⁶² Burulma açılarının konformasyonel imleçleri belirlenirken dikkate alınan sınıflama; [0, 30] (+) *Syn*-Periplanar (+sp), [30, 90] (+) *Syn*-Klinal (+sc), [90, 150] (+) *Anti*-Klinal (+ac), [150, 180] (+) *Anti*-Periplanar (+ap), [0, -30] (-) *Syn*-Periplanar (-sp), [-30, -90] (-) *Syn*-Klinal (-sc), [-90, -150] (-) *Anti*-Klinal (-ac), [-150, -180] (-) *Anti*-Periplanar (-ap).

(veya C_5 konumundaki C atomları) > 2,4,6-trimetilfenil halkalarının NHK'e bağlandıkları C atomları > H olarak dikkate alınmıştır.

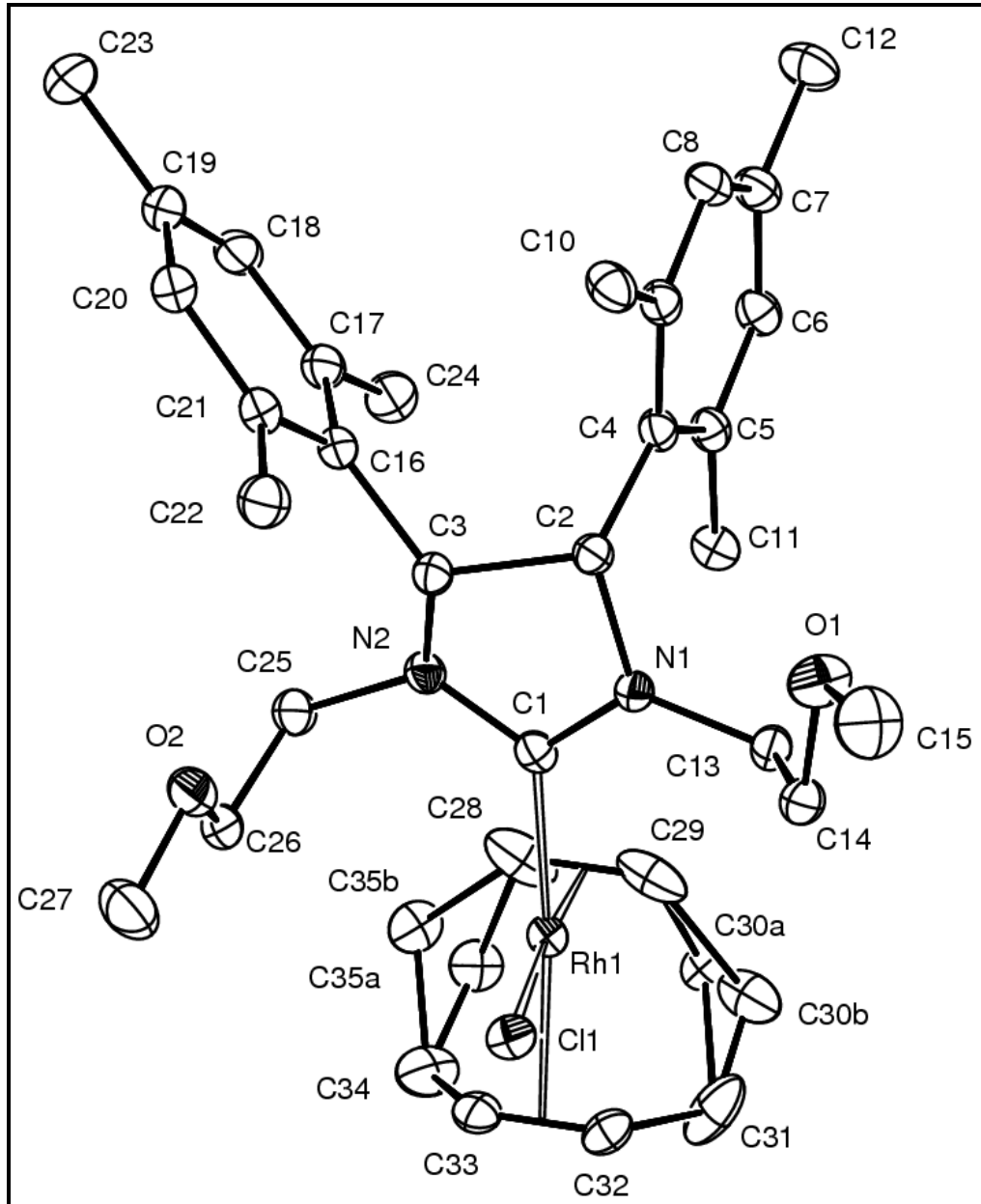
Siklooktadien halkasındaki çift karbon bağlarının (C28=C29 ve C32=C33) orta noktaları (η^2 -dokunaçları) dikkate alındığında, ($\bar{10} \ 13 \ \bar{1}$) düzlemine paralel Rh merkezli hafifçe bozulmuş kare düzlemsel koordinasyon geometrisinin *cis*-stereo izomerizmine uyduğu söylenebilir (Şekil 5.4). Kompleks 2'nin moleküler yapısında Rh atomunun 1,5 siklooktadien ligandının η^2 -alken (CHR=CHR) karbon atomlarına uzaklıkları 2,096(3)-2,216(3) Å aralığında değişmektedir. Karben karbonunun karşısında yer alan Rh1-C32 ve Rh1-C33 uzaklıkları, klor atomunun karşısında yer alan Rh1-C28 ve Rh1-C29 uzaklıklarından daha fazladır (Tablo 5.2). Rh atomunun çıkış klorit iyonuna uzaklığı ise 2,3774(6) Å olarak bulunmuştur. Söz konusu bu atomlar arası uzaklıkların beklenen değerleri ise sırasıyla 2,156(47) ve 2,377(52) Å olarak rapor edilmektedir (Allen, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 2004a, s. 827 ve s. 883). Rh-C(η^2 -alken) uzaklıklarında gözlenen farklılığı klorit çıkış iyonunun güçlü *trans*-etkisiyle açıklamak mümkündür.

Moleküllerinin birim hücre içerisindeki paketlenmeleri (Spek, 2003) Şekil 5.5'te gösterilen bileşiğin kristal yapısında rodyum atomları bir kenarının uzunluğu 9,181 Å olan eşkenar üçgenlerin köşelerinde yer almaktadırlar. Birbirine paralel düzlemler üzerindeki bu eşkenar üçgenler Şekil 5.6'da görülmektedir. (0 0 1) düzlemine paralel biçimde yönelmiş Rh atomlarının oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklık 6,248 Å'dur. Kristal yapıda geometrik ayrıntıları Tablo 5.3'te C-H...Cl türü zayıf moleküller arası hidrojen bağı gözlenmektedir. Çizge-seti notasyonuna (Bernstein, Davis, Shimoni ve Chang, 1995) göre, Şekil 5.7'de gösterilen *C(9)* biçiminde tanımlanan polimerik zincirler *c*-ekseni boyunca moleküllerin ötelenmesiyle elde edilir. Bu zayıf H-bağı kristal yapıdaki moleküller istiflenmelerin kararlılığına katkı yapan başat etkileşimdir.

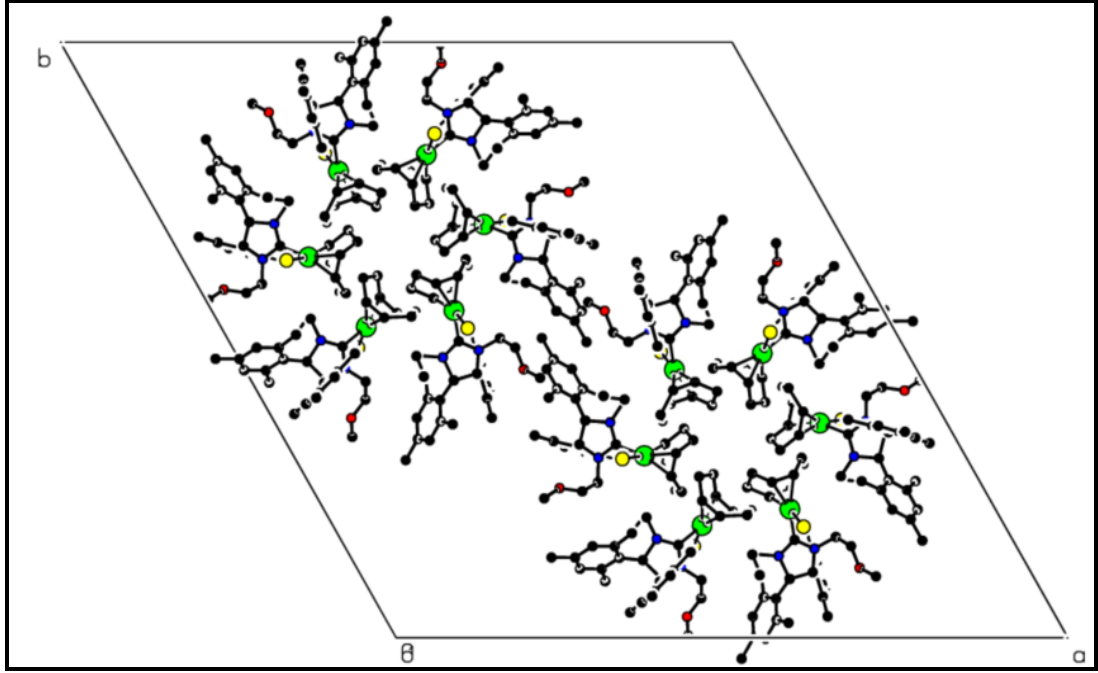
Tablo 5.2 Kompleks ‘’ye ait bazı seçilmiş geometrik parametreler (Å, °). Cg1 ve Cg2 sırasıyla siklootadien halkasındaki çift bağlı karbon atomlarının (C28=C29 ve C32=C33) kütle merkezlerini göstermektedir.

	X-ray	YFK		X-ray	YFK
Bağ Uzunlukları					
Rh1-C11	2,3774(6)	2,502	Rh1-C1	2,032(3)	2,047
Rh1-Cg1	1,980	2,044	Rh1-Cg2	2,099	2,181
N1-C1	1,341(3)	1,361	N1-C2	1,478(3)	1,499
N2-C1	1,345(4)	1,367	N2-C3	1,489(4)	1,514
N1-C13	1,447(4)	1,466	C2-C3	1,555(4)	1,587
Rh1-C29	2,103(3)	2,174	Rh1-C28	2,096(3)	2,156
Rh1-C33	2,200(3)	2,305	Rh1-C32	2,216(3)	2,274
C32-C33	1,371(4)	1,395	C28-C29	1,397(6)	1,430
C28-C35B	1,528(6)	1,526	C29-C30B	1,668(12)	1,534
C28-C35A	1,620(10)		C29-C30A	1,386(13)	
C30A-C31	1,661(11)	1,558	C34-C35A	1,345(8)	1,558
C30B-C31	1,272(11)		C34-C35B	1,548(9)	
C31-C32	1,509(6)	1,523	C33-C34	1,510(4)	1,527
Bağ Açılımları					
C1-Rh1-Cg1	95,25	95,72	C11-Rh1-Cg2	91,07	89,90
Cg1-Rh1-Cg2	86,87	86,02	C11-Rh1-C1	87,08(6)	88,37
N1-C2-C3	98,32(18)	99,91	C1-N1-C2	113,6(2)	114,26
C1-N1-C13	124,8(2)	125,01	N2-C3-C2	100,9(2)	101,84
N1-C2-C4	116,5(2)	115,84	C1-N2-C25	124,6(2)	124,60
C28-Rh1-C29	38,87(17)	38,58	N2-C3-C16	117,9(2)	117,82
C32-C33-C34	124,1(3)	124,88	C32-Rh1-C33	36,16(11)	35,46
C11-Rh1-C32	89,45(8)	87,78	C31-C32-C33	125,5(4)	126,22
C28-Rh1-C33	81,38(12)	80,50	C29-Rh1-C32	81,11(13)	80,95
Burulma Açılımları					
C11-Rh1-C1-N1	75,17(19)	81,56	C11-Rh1-C1-N2	-96,7(2)	-93,47
C11-Rh1-C32-C31	-142,6(2)	-139,77	C11-Rh1-C33-C34	153,7(2)	155,51
C1-N1-C2-C4	-107,9(2)	-119,07	C1-N2-C3-C16	163,3(2)	155,39

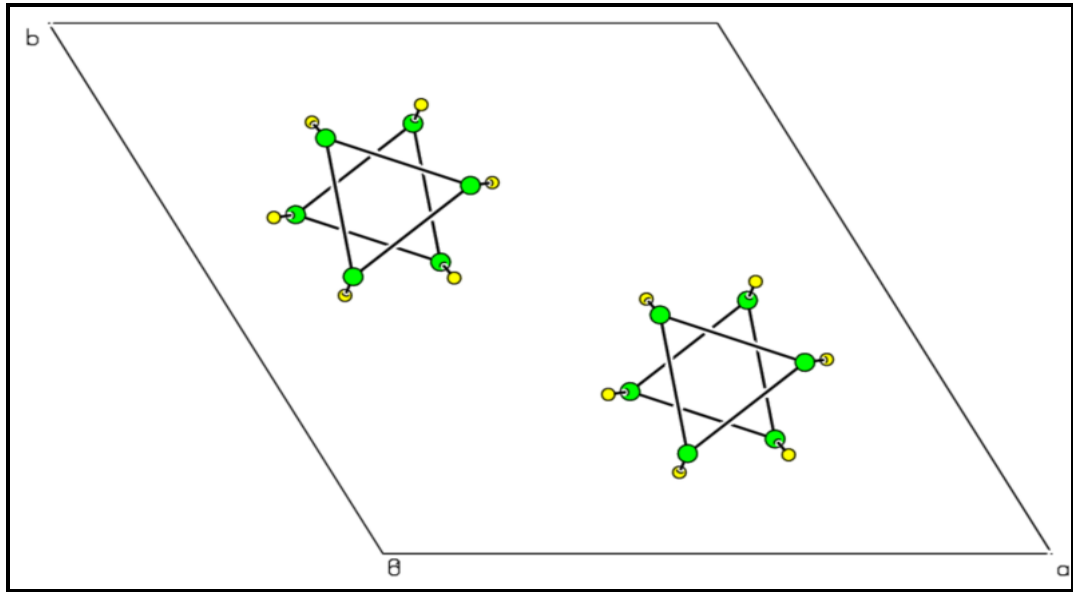
C1-N1-C2-C3	20,7(2)	13,12	C13-N1-C1-N2	178,1(2)	174,02
C25-N2-C3-C16	-43,1(3)	-47,23	C13-N1-C2-C4	71,4(3)	66,35
N1-C13-C14-O1	-72,3(3)	-67,87	N2-C25-C26-O2	59,9(4)	63,00



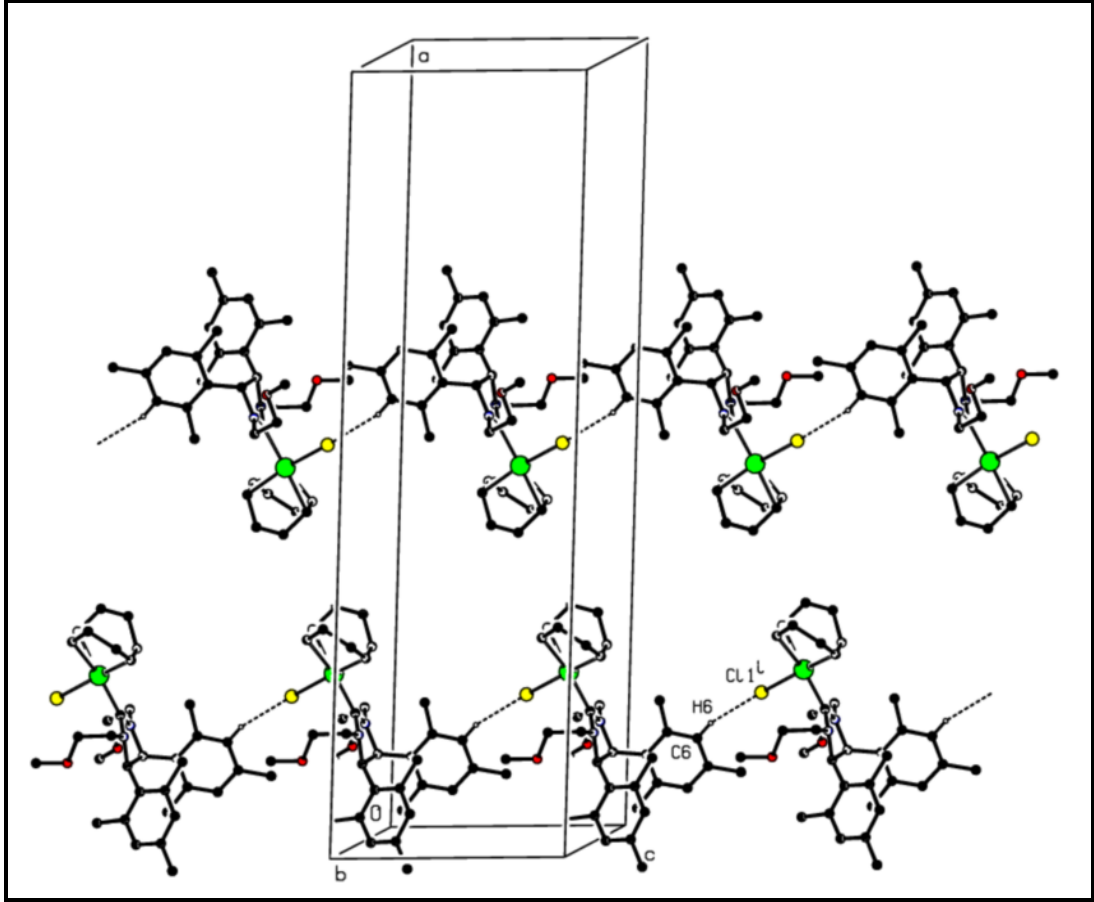
Şekil 5.4 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. Açık bağlar koordinasyon bağlarını göstermektedir. Dönü düzensizliğine sahip metil gruplarının ikincil konumları süreksiz çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 5.5 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) moleküllerinin birim hücre içerisindeki yönelimleri. Konumsal düzensizliğe sahip atomların minör bileşenleri gösterilmemiştir.



Şekil 5.6 Kompleks 2'deki rodyum atomlarının birim hücre içerisinde oluşturduğu eşkenar üçgenler.



Şekil 5.7 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (2,4,6 – trimetilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] kloro (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) moleküllerinin oluşturduğu polimerik zincirler. Anlaşılır olması bakımından düzensiz atomların minör bileşenleri ve hidrojen bağlarına katılmayan hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

Tablo 5.3. Kompleks 2'nin kristal yapısında gözlenen zayıf H-bağının geometrik ayrıntıları (Å, °).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	∠ D–H···A
C6–H6···Cl1 ^L	0,93	2,81	3,706(3)	161

D: donör, A: akseptör.

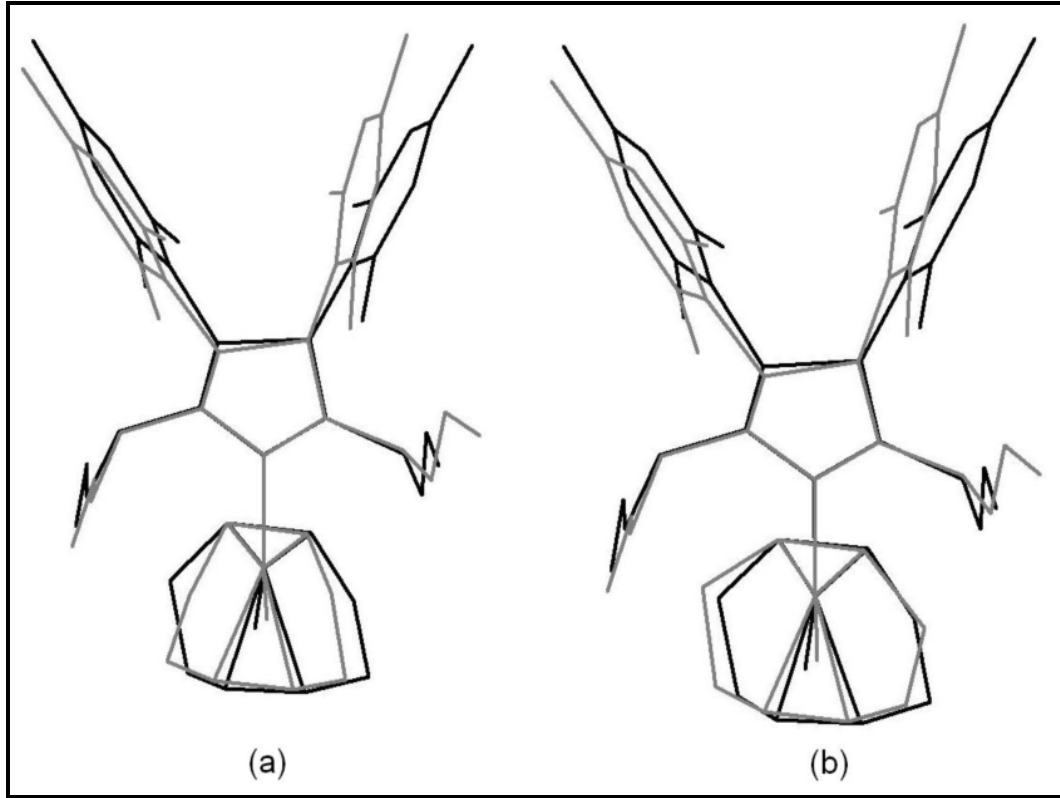
Eşdeğer atomik konumları üretmekte kullanılan simetri işlemi: (i) $x, y, 1 + z$.

5.2.2 Kompleks 2'nin Kuantum Mekaniksel İncelemesi

Bileşiğin optimize edilmiş geometrisi ile kristalografik olarak elde edilen geometrisi karşılaştırılarak tercih edilen moleküler geometri üzerindeki paketlenme

etkileri anlaşılabilir. Öte yandan, bileşikte konumsal düzensizlik arz eden atomların majör ve minör bileşenlerinin bileşiğin farklı iki konformerine karşılık geldiği düşünülürse söz konusu bu konformerlerin kararlılıkları hakkında da yol gösterici sonuçlara ulaşmak mümkündür.

Bileşiğin hem majör hem de minör konformerinde *S* kiral imlecine sahip asimetric karbon atomuna (C2) bağlı 2,4,6-trimetilfenil gruplarıyla, siklooktadien halkasındaki atomların bileşiğin optimize geometrisindeki yönelimlerinden farklı yönelimlere sahip oldukları Şekil 5.8'te görülmektedir. Bu yönelim farkını, seçilen geometrik parametrelerinin kristalografik ve YFKndan elde edilen değerleri üzerindeki farklılıkları Tablo 5.2'te verilen değerler üzerinde de gözlemek mümkündür. *R* kiral imlecine sahip C3 atomuna bağlanan trimetilfenil grubunun her iki konformer için de optimize geometrideki karşılıklarının yöneliminden çok farklı bir yönelime sahip olmaması kristal yapıda moleküller arası zayıf hidrojen bağlarının varlığıyla açıklanabilir. Majör ve minör konformerlerin atomik konumlarıyla bileşiğin optimize edilmiş geometrisine ait atomik konumları birbirlerine fit edildiğinde bu konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) majör konformer için 0,0212 Å, minör konformer için 0,0214 Å olarak elde edilir. Minör konformerin (*a*) optimize geometriden ayrılma miktarının majör konformerin (*b*) optimize geometriden ayrılma miktarından daha fazla olduğu, diğer bir deyişle majör konformerin bileşiğin kararlı geometrisine daha yakın bir geometriye sahip olduğu söylenebilir. Optimize edilmiş geometride karben halkası ile koordinasyon düzlemi arasındaki açı 88,29° iken, kristalografik olarak gözlenen geometride bu açı 85,82(8)° olarak elde edilmiştir. Öte yandan, minör ve majör konformerlere ait atomların buldukları konumları doldurma oranları (*site occupancy factors*) [0,57:0,43] tartışmaya dâhil edilirse, konformerlerin popülasyonları bakımından çok farklılaşmamaları gerçeği birbirlerine yakın kararlılık düzeyleriyle ilişkilendirilebilir. Bileşiğin kristalografik olarak gözlenen majör konformerini minör konformerinden 8,314 kcal/mol daha kararlıdır.

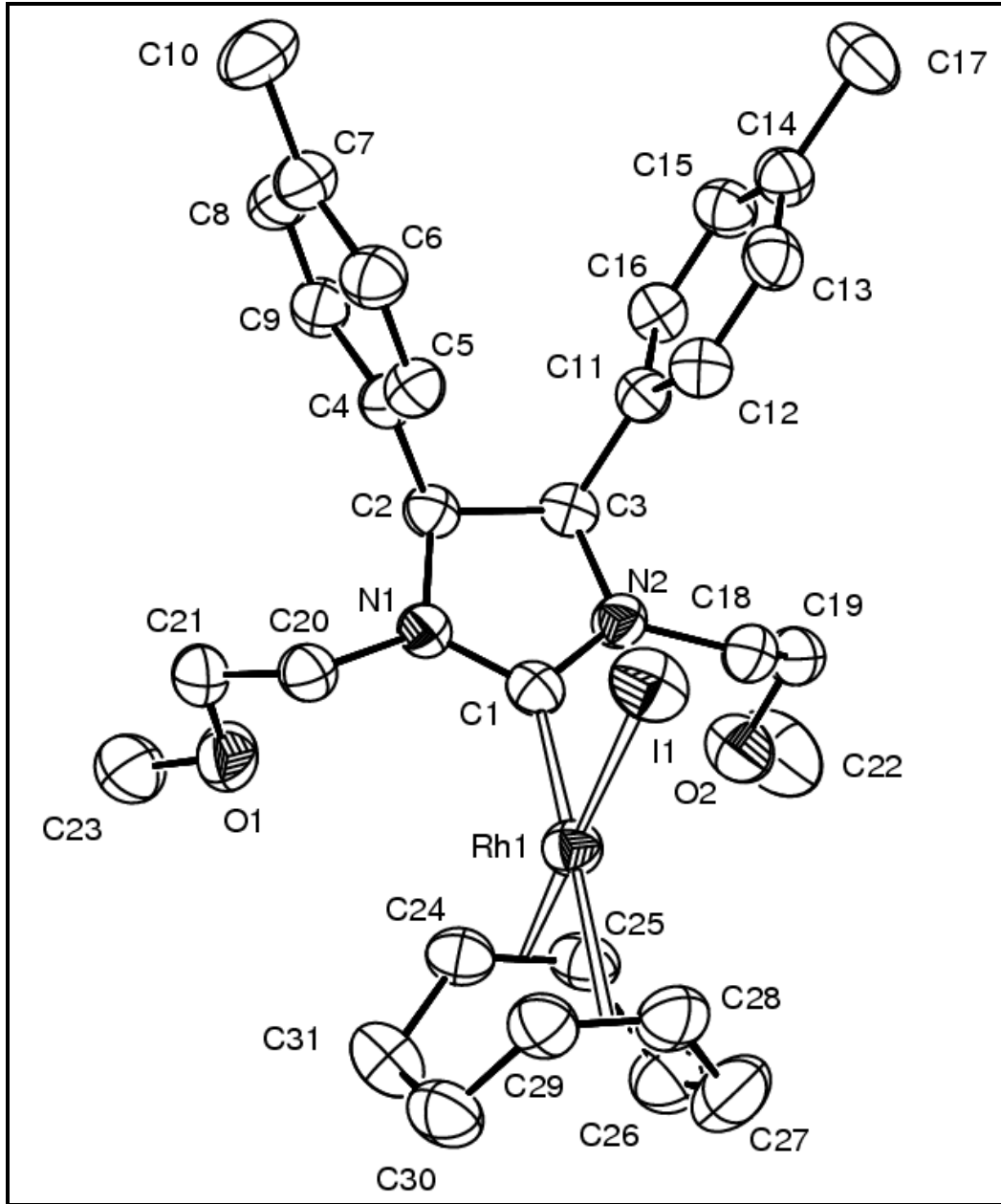


Şekil 5.8 Kompleks 2'in majör (b) ve minör (a) konformerlerinin optimize geometrileri üzerine süper pozisyonları. Siyah ve gri çizgiler sırasıyla kompleksin optimize ve kristalografik yapılarını göstermektedir. Açıklık amacıyla hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

5.3 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I)

5.3.1 Kompleks 3'ün Moleküler ve Kristal Yapısı

Asimetrik birimindeki atomik kompozisyonuna ait termal elipsoit çizimi (Farrugia, 1997) Şekil 5.9'te görülen [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] iyodo (1,5 – siklooktadien) bileşiği, NHK halkasının C_4 ve C_5 konumlarında 4-metilfenil gruplarını, N_1 ve N_3 konumlarında ise metoksietil zincirlerini içermektedir. Rh atomunun ideal olarak kare düzlemsel olması beklenen koordinasyon çevresinin birer köşesinde iyot atomu ile C_2 konumundan metal atomuna bağlanan NHK halkası bulunurken diğer iki köşesi siklooktadien halkasındaki çift bağların ($C_{24}=C_{25}$ ve $C_{28}=C_{29}$) orta noktalarına yerleştirilen koordinasyon bağları tarafından doldurulmaktadır.



Şekil 5.9 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – ilidene] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) bileşiğinin %30 olasılık düzeyinde çizilmiş termal elipsoit görünümü. Açık bağlar Rh atomunun siklooktadien halkasıyla yaptığı koordinasyon bağlarını göstermektedir. Anlaşılabilir olması amacıyla hidrojen atomları ihmal edilmiştir.

Beş üyeli NHK halkası neredeyse düzlemsel bir konformasyona sahiptir. NHKnin ortalama halka düzleminden $-0,034(2)$ Å'luk bir ayrılmaya sahip C2 atomu bu halkadan en çok sapan atom olma özelliğine sahiptir. Benzeri komplekslerde de

olduğu gibi (Herrmann, Elison, Fischer, Köcher ve Artus, 1995; Herrmann, Goossen ve Spiegler, 1997; Herrmann ve Köcher, 1997; Weskamp, Böhm ve Herrmann, 2000; Herrmann, 2002), NHK halkasındaki C-N bağ uzunluklarında dikkate değer bir farklılaşma gözlenmektedir. Karben karbonunun (C1) azotlarla yaptığı bağların uzunlukları C_4 ve C_5 konumlarındaki karbon atomlarının azot atomlarıyla yaptıkları bağların uzunluklarından daha kısadır (Tablo 5.4). Bu durum azot atomlarından normalde boş olması gereken karben karbonunun $p(\pi)$ orbitallerine elektron bağıışı sonucunda NHK halkasındaki N-C-N birimi üzerinde meydana gelen kısmi delokalizasyon etkisiyle açıklanmaktadır. NHK halkasına 1 ve 3 konumlarında bağlanan metoksietil gruplarındaki N-C-C-O torsiyon açıları (+) ve (-) Syn-Klinal konformasyona uyum sağlamışlardır (Tablo 5.4). Asimetrik C2 ve C3 atomları sırasıyla *S* ve *R* kiral konfigürasyonlara sahiptir. Kiral imleçlerin belirlenmesinde kullanılan öncelik sıralaması $N > C_4$ (veya C_5 konumundaki C atomları) $> 2,4,6$ -trimetilfenil halkalarının NHK'e bağlandıkları C atomları $> H$ olarak dikkate alınmıştır.

Toplam buruşma genliği (Cremer ve Pople, 1975; Cremer, 1984) $Q = 1,4643 \text{ \AA}$ olan bot konformasyonuna uyum sağlamış halde bulunan siklooktadien halkasındaki çift karbon bağlarının ($C_{24}=C_{25}$ ve $C_{28}=C_{29}$) orta noktaları dikkate alındığında, (4 17 6) düzlemine paralel Rh merkezli hafifçe bozulmuş kare düzlemsel koordinasyon geometrisinin *cis*- stereo izomerizmine uyduğu söylenebilir (Şekil 5.9).

Kompleks 3'ün moleküler yapısında Rh atomunun 1,5 siklooktadien ligandının η^2 -alken (CHR=CHR) karbon atomlarına uzaklıkları 2,118(4)-2,216(4) Å aralığında değişmektedir. Karben karbonunun karşısında yer alan Rh1-C28 ve Rh1-C29 uzaklıkları iyot atomunun karşısında yer alan Rh1-C24 ve Rh1-C25 uzaklıklarından daha fazladır (Tablo 5.4). Rh atomunun çıkış iyot iyonuna uzaklığı 2,6773(4) Å olarak bulunmuştur. Söz konusu bu atomlar arası uzaklıkların beklenen değerleri ise sırasıyla 2,156(47) ve 2,715(71) Å olarak rapor edilmektedir (Allen, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 2004a, s. 827 ve s. 883). Kompleks 1 ve 2'de gözleendiği gibi, Rh-C(η^2 -alken) uzaklıklarında gözlenen farklılığı iyot çıkış iyonunun güçlü *trans*-etkisiyle açıklamak mümkündür.

Kristal yapıda komplekse ait moleküllerin C–H · · · I türünde zayıf hidrojen bağlarıyla *c*-ekseni boyunca ötelenmeleri sonucunda *C*(8) polimerik zincirleri (Bernstein, Davis, Shimoni ve Chang, 1995) oluşmaktadır (Şekil 5.10). Moleküller arası etkileşimlere ilişkin ayrıntılar Tablo 5.5’te verilmiştir. Moleküllerin birim hücrenin *a*-ekseni boyunca oluşturdukları yığınların (*molecular aggregates*) kararlılığının Şekil 5.11’de gösterilen atomlar arası kısa temaslarla sağlandığı söylenebilir. Kovalan olmayan van der Waals atomik yarıçap değerleri (Bondi, 1964) göz önüne alındığında, en fazla dikkat çeken temasların H · · · H ve H · · · O türündeki etkileşimler oldukları anlaşılır. Temel asimetrik birimdeki H10B atomuyla (1–*x*, *y*, *z*) konumundaki O2 atomu arasındaki uzaklık [2,659 Å] söz konusu atomik yarıçap değerlerinin toplamından [2,72 Å] küçüktür. Temel asimetrik birimdeki H17C ve H25 atomları ile (1–*x*, *y*, *z*) konumundaki H22B atomu ve (1 + *x*, *y*, *z*) konumundaki H6 atomları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 2,394 ve 2,395 Å değerinde olup ilgili atomik yarıçap toplamlarından [2,40 Å] düşük bir değerdedir. Kristal yapının kararlılığı üzerinde etkiye sahip bir diğer etkileşme de, karbon halkasının *S* kiral imlecine sahip karbon atomuna bağlı aromatik halkanın (Tablo 5.5) dâhil olduğu C–H · · · π etkileşimidir (Şekil 5.12). Söz konusu bu etkileşimle oluşan sanki-siklik sentonların⁶³ simetri merkezleri, birim hücre orijini ve (0 1/2 1/2) noktalarında yer almaktadır. C–H · · · π etkileşimlerinin özellikle siklooktadien halkasının kararlılığı üzerinde belirleyici oldukları söylenebilir.

Tablo 5.4 Kompleks 3’e ait bazı seçilmiş geometrik parametreler (Å, °). Cg1 ve Cg2 sırasıyla siklooktadien halkasındaki çift bağlı karbon atomlarının (C24=C25 ve C28=C29) kütle merkezleri olan η² dokunaçlarını göstermektedir.

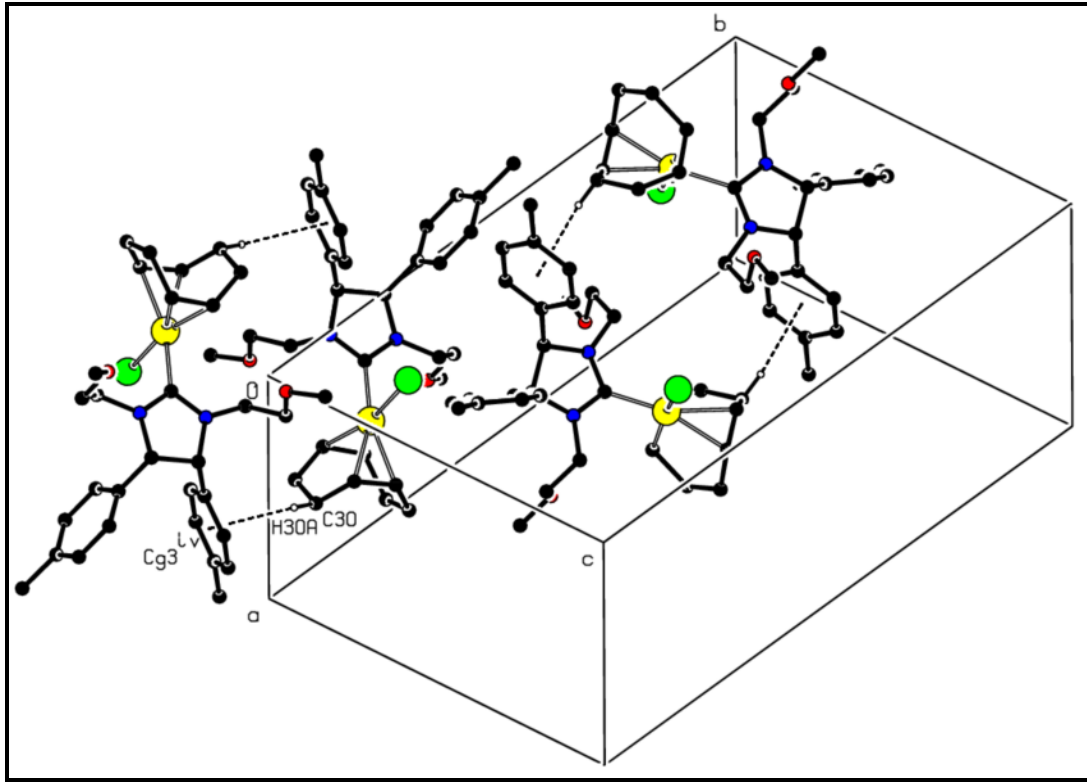
	X-ışınları	YFK		X-ışınları	YFK
Bağ Uzunlukları					
Rh1-C1	2,014(4)	2,03	Rh1-Cg1	2,006	2,068
Rh1-Cg2	2,103	2,185	Rh1-I1	2,6774(4)	2,803

⁶³ Moleküllerin oluşmasına neden olan atomlar arasındaki kovalent (ya da iyonik) bağlanmalarda olduğu gibi, moleküllerin (ya da anyon katyon çiftleri gibi birbirinden kristalografik olarak bağımsız farklı yapı birimlerinin) kovalan olmayan etkileşimlerle birbirlerine “bağlanmaları” sonucu oluşan üst-yapı birimleri *senton* (*synthon*) olarak adlandırılmaktadır (Desiraju, 1995; Desiraju, 2001; Brammer, 2004; Braga, Brammer ve Champness, 2005).

C24-Rh1	2,125(4)	2,176	C25-Rh1	2,118(4)	2,198
C28-Rh1	2,206(4)	2,275	C29-Rh1	2,216(4)	2,311
C1-N2	1,332(5)	1,362	C1-N1	1,337(5)	1,361
C2-N1	1,472(5)	1,491	N2-C3	1,471(5)	1,491
C11-C3	1,506(5)	1,523	C2-C4	1,518(5)	1,524
C2-C3	1,566(5)	1,593	C24-C25	1,386(6)	1,425
C25-C26	1,549(7)	1,534	C26-C27	1,473(8)	1,559
C27-C28	1,472(8)	1,523	C28-C29	1,365(7)	1,394
C29-C30	1,486(7)	1,527	C30-C31	1,493(7)	1,558
Bağ Açılıarı					
C1-Rh1-II	85,44(9)	86,106	C1-Rh1-Cg1	93,45	94,48
Cg1-Rh1-Cg2	87,06	85,95	I1-Rh1-Cg2	94,04	93,57
N2-C1-N1	108,2(3)	108,32	C1-N2-C3	114,4(3)	113,88
C1-N1-C2	114,0(3)	113,98	N1-C2-C3	101,6(3)	101,83
C28-Rh1-C29	35,95(18)	35,39	C25-Rh1-C24	38,12(17)	38,02
C1-Rh1-C25	94,75(16)	95,43	C1-Rh1-C24	91,78(15)	93,03
C29-Rh1-II	95,80(12)	94,85	C28-Rh1-I1	91,97(16)	91,92
Burulma Açılıarı					
C18-N2-C3-C11	-48,0(5)	-52,71	C4-C2-N1-C20	52,8(5)	53,40
N1-C2-C3-N2	-5,1(3)	-1,87	N2-C1-N1-C2	-4,3(4)	-0,87
C25-C26-C27-C28	21,5(9)	33,32	C24-C25-C26-C27	-84,2(7)	-91,27
C29-C30-C31-C24	20,7(7)	33,65	C25-C24-C31-C30	53,0(7)	43,30
I1-Rh1-C1-N1	-94,5(3)	-85,62	I1-Rh1-C1-N2	80,6(3)	89,30

Tablo 5.5 Kompleksin kristal yapısında gözlenen zayıf H-bağı ve C-H... π etkileşiminin geometrik ayrıntıları (Å, °). Burada Cg3, S kiral imlecine sahip stereojenik karbona bağlı aromatik halkanın kütle merkezini göstermektedir. D: donör, A: akseptör. Eşdeğer atomik konumları üretmekte kullanılan simetri işlemleri: (i) $x, 1/2-y, z-1/2$; (iv) $-x, -y, -z$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	\angle D-H...A
C16-H16...I1 ¹	0,93	3,04	3,9441	164
C-H...Cg	C-H	H...Cg	C...Cg	\angle C-H...Cg
C30-H30A...Cg3 ^{iv}	0,93	2,86	3,757(5)	154



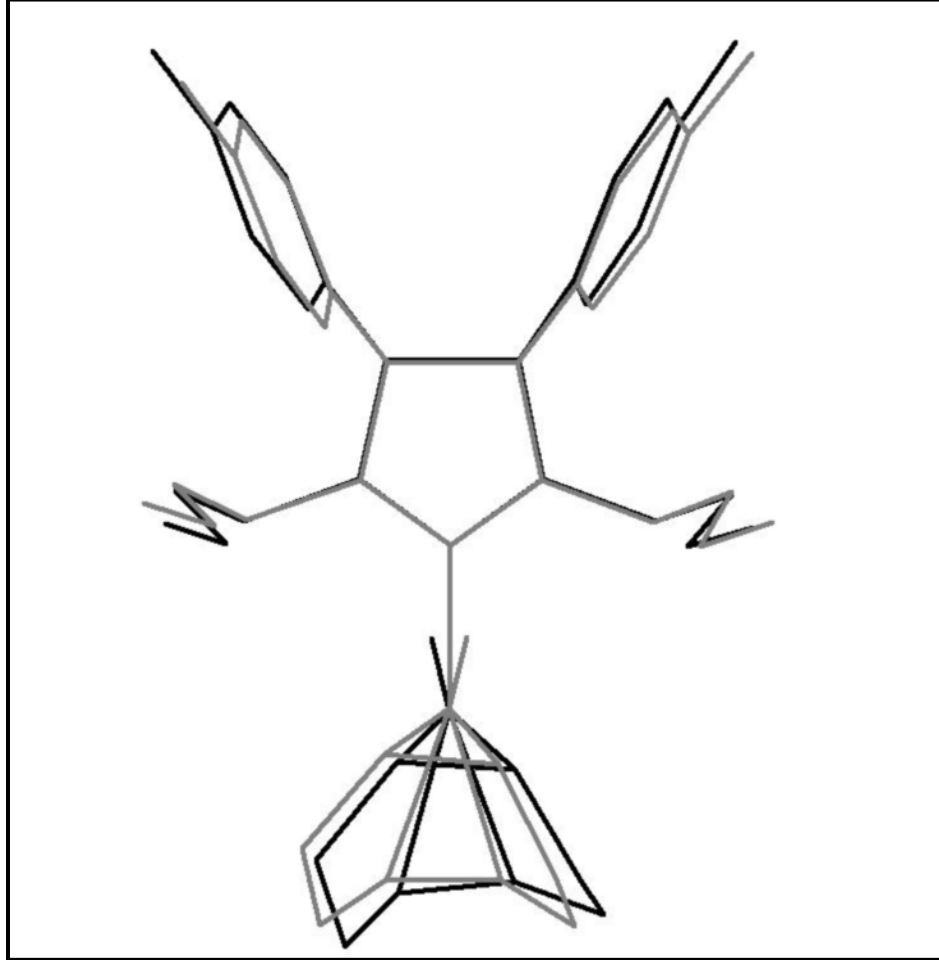
Şekil 5.12 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] iyodo (1,5 – siklooktadien) rodyum(I) moleküllerinin kristal yapıda oluşturduğu sanki-siklik sentonlar.

5.3.2 Kompleks 3'ün Kuantum Mekaniksel İncelemesi

Bileşikteki asimetrik karbon atomlarına (C2 ve C3) bağlı 4-metilfenil gruplarıyla, siklooktadien halkasındaki atomik konumların bileşiğin optimize geometrisindeki yönelimlerinden farklı yönelimlere sahip oldukları Şekil 5.13'te görülmektedir. Bu yönelim farkını doğuran seçilen geometrik parametrelerinin kristalografik ve YFK'ndan elde edilen değerleri üzerindeki farklılıkları Tablo 5.4'te verilen değerler üzerinde de gözlemek mümkündür. Asimetrik karbonlara bağlı aromatik halkaların yönelimleri *S* kiral imlecine sahip C2 atomunda daha belirgindir. Önceki alt kısımda sözü edilen C–H · · π etkileşimlerinin bu yönelim farkının oluşmasının başlıca nedeni olduğu söylenebilir. Söz konusu bu etkileşim siklooktadien halkasını da ilgilendirdiğinden Şekil 5.13'te görülen konformasyonel farklılıkları açıklamaktadır. Bunun ötesinde, diğer komplekslerin siklooktadien halkalarının katıldığı herhangi bir

moleküller arası etkileşimin olmaması bu halkalarda yer alan belirli karbon atomlarının konumsal düzensizliğe sahip olmasıyla sonuçlandığı söylenebilir.

Kristalografik inceleme sonucunda elde edilen moleküler geometrideki atomik konumlarla bileşiğin optimize edilmiş geometrisine ait atomik konumları birbirlerine fit edildiğinde bu konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü (r.m.s.) 0,0208 Å olarak elde edilir. Bu noktada, her iki yöntemden elde edilen geometrilerin birbirlerinden çok farklılaşmadığı söylenebilir. Optimize geometrideki karben halkasıyla koordinasyon düzlemi arasındaki açı $87,78^\circ$ iken kristalografik olarak gözlenen geometride bu açı $84,17(10)^\circ$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.13 [1,3 – bis (metoksietil) – 4,5 – bis (4 – metilfenil) imidazolidin – 2 – iliden] iyodo (1,5 – sikloektadien) rodyum(I) bileşiğinin optimize edilmiş (siyah) ve kristalografik (gri) geometrilerinin üst üste bindirilmesi.

5.4 Doğal Bağ Yörüngemsilerinin İncelenmesi

Bu kısımda, tez kapsamında incelenen komplekslerin bağlanma durumları hakkında DBY yöntemiyle elde edilen sonuçlar özetlenmeye çalışılacaktır. Tüm komplekslerin böylesi bir başlık altında toplu halde incelenmesinin nedeni söz konusu komplekslerin sergilemeleri beklenen belirli ortak davranışların var olmasıdır. Deneysel X-ışını kırınımı deneylerinden elde edilen sonuçlar komplekslerdeki imidazolidin halkalarındaki N–C–N alt biriminde gözlenen C–N bağ uzunluklarının halkadaki diğer tek C–N bağlarından epeyce kısa olduğunu göstermektedir. Ş1’de, NHK’lerin ligand olarak kullanılmalarını kısaca açıklarken bahsedilen imidazolidin halkasındaki elektron transferini Doğal Bağ Yörüngemsilerine dayanarak nicel olarak incelemek mümkündür.

Tablo 5.6 İncelenen komplekslerin imidazolidin halkalarının N–C–N birimindeki atomlarının melezleşme durumları ile azot atomlarının çiftlenmemiş elektronlarının (*lone pair*-LP) ve karbon karbon atomlarının boş olması gereken $p(\pi)$ doğal atomik yörüngemsilerinin elektronik popülasyonları.

Kompleks	1	2	3
Karbon Karbonu Melezleşmesi	$sp^{2,260}$	$sp^{2,170}$	$sp^{2,215}$
Azot Atomlarının Ort. Melez. ‡	$sp^{1,785}$	$sp^{1,795}$	$sp^{1,750}$
Azot LP-Popülasyonu (ort.) ‡	1,66563	1,65724	1,66265
$C_{\text{karbon}} p(\pi)$ Popülasyonu	0,67980	0,69342	0,68966

‡ N–C–N birimindeki azot atomlarının elektronik düzenlenimleri birbirlerinden çok fazla farklılaşmadığı için ortalamaları üzerinden tartışma yürütülecektir.

Tablo 5.7 Yakın koordinasyon çevresindeki ve N–C–N birimindeki atomların değerlik DAY’lerine ait elektronik popülasyonları.

Atom	Doğal Elektronik Düzenlenim			
	Kompleks 1			
C16	$2s^{1,03363}$	$2p_x^{1,12699}$	$2p_y^{0,70045}$	$2p_z^{0,69497}$
N2	$2s^{1,22414}$	$2p_x^{1,33102}$	$2p_y^{1,30246}$	$2p_z^{1,63904}$
N2 ⁱ	$2s^{1,22478}$	$2p_x^{1,33114}$	$2p_y^{1,30273}$	$2p_z^{1,63802}$
Cl	$3s^{1,94643}$	$3p_x^{1,95389}$	$3p_y^{1,97397}$	$3p_z^{1,75093}$

Rh	5s ^{0,26885}	4d _{xy} ^{1,81281}	4d _{xz} ^{1,6514}	4d _{yz} ^{1,89050}	4d _{x²-y²} ^{1,67301}	4d _{z²} ^{1,38268}
Kompleks 2						
C1	2s ^{1,01909}	2p _x ^{1,13727}	2p _y ^{0,71166}	2p _z ^{0,70459}		
N1	2s ^{1,22676}	2p _x ^{1,29855}	2p _y ^{1,43489}	2p _z ^{1,52687}		
N2	2s ^{1,24238}	2p _x ^{1,31552}	2p _y ^{1,38507}	2p _z ^{1,55392}		
C11	3s ^{1,94430}	3p _x ^{1,97494}	3p _y ^{1,90836}	3p _z ^{1,79060}		
Rh1	5s ^{0,28354}	4d _{xy} ^{1,85128}	4d _{xz} ^{1,87827}	4d _{yz} ^{1,74642}	4d _{x²-y²} ^{1,53069}	4d _{z²} ^{1,43621}
Kompleks 3						
C1	2s ^{1,01771}	2p _x ^{1,05767}	2p _y ^{0,70589}	2p _z ^{0,77350}		
N1	2s ^{1,22550}	2p _x ^{1,35242}	2p _y ^{1,32160}	2p _z ^{1,58975}		
N2	2s ^{1,22553}	2p _x ^{1,34913}	2p _y ^{1,31971}	2p _z ^{1,59511}		
I1	5s ^{1,94000}	5p _x ^{1,90532}	5p _y ^{1,96308}	5p _z ^{1,75393}		
Rh1	5s ^{0,30291}	4d _{xy} ^{1,76919}	4d _{xz} ^{1,29099}	4d _{yz} ^{1,75231}	4d _{x²-y²} ^{1,85675}	4d _{z²} ^{1,83609}

İmidazolin-2-iliden halkasının N–C–N alt biriminde, deneysel X-ışını kırınımı çalışmalarından elde edilen bağ uzunlukları yardımıyla azot atomlarından karben karbonuna doğru gerçekleştiği ortaya konan elektron transferi Tablo 5.6’da verilen hibritleşme değerleri tarafından kuramsal olarak da doğrulanmaktadır. Delokalizasyon sonucunda bağ uzunluklarında meydana gelen farklılaşmayı daha açık biçimde ortaya koyabilmek amacıyla, tek C(sp³)–N(sp³) bağının uzunluğunun 1,47 Å civarında olması gerektiği (Allen, Watson, Brammer, Orpen ve Taylor, 2004b, s. 802) hatırlanmalıdır. Oysa her üç komplekste de N–C–N birimindeki N–C bağ uzunlukları bu değer in oldukça altında bulunmuştur.

Bu elektron transferi sonucunda, N–C–N alt biriminde oluşması beklenen kısmi delokalizasyon etkisiyle, karben karbonunun normalde sp³ olması beklenen hibritleşme değerinin 2 ile 3 arasındaki bir değere eşit olduğu görülmektedir (Tablo 5.6). Daha çok aromatik dizgelerdeki atomların sergileyeceği hibritleşme türüne (sp²)’ye yakın olan bu hibritleşme türleri N ve C_{karben} atomları için farklıdır. Bu farklılık C_{karben} atomlarının normalde boş olması gereken p(π) yörüngemsilerinin barındırdığı elektron populasyonundan kaynaklanmaktadır. Bağ yapmamış halde 2 tane çitlenmemiş elektrona (*lone-pair*) sahip azot atomlarının incelenen

komplekslerde çitlenmemiş elektronlarının yerleşeceği yörüngemsilerin ortalama elektronik populasyonu yaklaşık 1,66 olarak elde edilmiştir (Tablo 5.6). Bu değerler, deneysel olarak öngörülen elektron bağışının incelenen kompleksler hakkında yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar tarafından nicel olarak ortaya konduğunu göstermeleri bakımından önemlidir.

Söz konusu bu kısmi delokalizasyonun etkisini Tablo 5.7’de azot atomlarının p_z yörüngemsilerindeki popülasyon fazlalığı üzerinden de gözlemek mümkündür. Serbest bir imidazolin-2-iliden halkasının azot atomlarının çiftlenmemiş dört tane elektronunun ideal biçimde üç atomik merkez arasında delokalize olması durumunda, karben karbonunun p_z doluluk oranı $4/3$ ’e eşit olacağı öngörülebilir. Ancak incelenen komplekslerdeki imidazolin-2-iliden halkalarında bu doluluk oranının 0,69 ila 0,77 arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 5.7). Bu oranlara bakılarak Kompleks 1, 2 ve 3’ün kısmi delokalizasyonlarının ideal delokalizasyonun sırasıyla yaklaşık %52, %53 ve %58’i düzeylerinde olduğu görülür. Boehme ve Frenking (1996) serbest bir imidazolin-2-iliden halkasında söz konusu bu delokalizasyon düzeyinin %39,8 olduğunu rapor etmiştir. Bu noktada imidazolin-2-iliden halkalarının metallerle kompleks oluşturmaları sırasında karben halkasının azotlarından karben karbonuna yapılan elektron bağışının arttığı söylenebilir. Öte yandan, Heinemann, Müller, Apeloig ve Schwarz (1996) imidazolin-2-iliden halkasının anyonik karben karbonunun hidrojenizasyonu⁶⁴ sonucunda C–N bağı uzunluklarında dikkate değer bir uzamanın meydana geleceğini rapor etmişlerdir. Metallerle kompleks oluşturmaları sırasında anyonik karben karbonunun metal iyonuna bağlanması sonrasında C–N bağı uzunluklarında beklenen uzamanın gözlenmemesi incelenen komplekslerdeki bağlanma durumlarının anlaşılabilmesi için açıklanması gereken bir noktadır. Bu amaçla kompleksleri oluşturan temel kısımlar arasındaki yörüngemsi etkileşmeleri, kısım yaklaşımı (*fragment approach*) altında incelenmiştir (§ 5.5).

Söz konusu elektron aktarımının komplekslerin kararlılığına sağladığı enerji miktarları hesaplamalar sırasında elde edilen KS moleküler yörüngemsileri

⁶⁴ Hidrojenizasyon deyimi hirojen atomlarıyla doyurma anlamında kullanılmaktadır.

yardımıyla inşa edilen DBY'ne dayanarak MP2 pertürbasyon kuramı kullanılarak NBO 3.1 yazılımında (Carpenter ve Weinhold, 1988) belirlendi. Buna göre, komplekslerin oluşumları sırasında gerçekleşen bu elektron aktarımının komplekslerin bağlanma durumlarının kararlılığına dikkate değer bir katkıyı sağladığı görülmektedir. Azot atomlarının çitlenmemiş elektron yörüngemsilerinden (*lone-pair*) C_{karben} atomlarının boş olan $p(\pi)$ karşıt bağ yörüngemsilerine elektron aktarım etkileşmesinin komplekslerin elektronik kararlılıklarına verdikleri katkılar sırasıyla 117,09, 119,56 ve 121,10 kcal/mol olarak elde edilmiştir.

Bunların dışında geometrik anlamda çıkarılabilecek bir sonuç, imidazol-2-iliden halkasındaki (Şekil 1.2) doymamış C–C bağının N–C–N birimindeki kısmi elektron delokalizasyonu ile birlikte halkanın bütünü aromatik kılacağını ve aromatikliğin en önemli belirteçlerinden biri olan halka düzlemselliğini doğuracağıdır. Frison ve Sevin (1999) imidazol-2-iliden ligandlarının imidazolin-2-iliden ligandlarından yaklaşık 20 kcal/mol daha kararlı olduklarını bildirmişlerdir. Bu kararlılığın ardında imidazol-2-iliden ligandlarının doymamış C_4 – C_5 bağı sayesinde artırılan aromatikliği yatmaktadır. Bu anlamda, C_4 – C_5 konumlarında doymuş bağ içeren imidazolin-2-iliden halkasının konformasyonunun düzlemsel olmayacağı düşüncesi Kompleks 2 ve 3 için X-ışını kırınımı çalışmalarından elde edilen sonuçlar tarafından da desteklenmektedir. Hatırlanacağı üzere, Kompleks 1'in moleküler geometrisi bir simetri işlemiyle tamamlandığından NHK halkası ideal olarak düzlemseldir.

Tablo 5.8 Rh– C_{karben} ve N–C–N birimindeki σ -bağlarının kutuplanma durumları.

Bağ	Hibrit Yörüngemsiler
Kompleks 1	
N2-C16	$0,5909 (sp^{2,27})_C + 0,8068 (sp^{1,78})_N$
N2 ⁱ -C16	$0,5909 (sp^{2,25})_C + 0,8067 (sp^{1,79})_N$
Rh1-C16	$0,8152(sp^{1,58})_C + 0,5792 (sp^{0,01} d^{9,99})_{Rh}$
Kompleks 2	
N1-C1	$0,5925 (sp^{2,17})_C + 0,8056 (sp^{1,77})_N$
N2-C1	$0,5944 (sp^{2,17})_C + 0,8042 (sp^{1,82})_N$
Rh1-C1	$0,8128 (sp^{1,70})_C + 0,5826 (sp^{0,01} d^{9,77})_{Rh}$

Kompleks 3	
N1-C1	$0,5914 (sp^{2,22})_C + 0,8064 (sp^{1,75})_N$
N2-C1	$0,5914 (sp^{2,21})_C + 0,8064 (sp^{1,75})_N$
Rh1-C1	$0,8082 (sp^{1,64})_C + 0,5889 (sp^{0,01}d^{11,71})_{Rh}$

N–C–N alt birimindeki bağların kutuplanmaları da dikkate değer farklılıklar arz etmektedir. Tablo 5.8’de N–C–N birimindeki N–C bağlarına ait hibrit yörüngemsilerinin kutuplanma katsayıları⁶⁵ görülmektedir. C ve N atomlarına ait doğal hibrit yörüngemsilerinin (σ -bağları) kutuplanma katsayılarının birbirlerinden oldukça farklı olmaları (yaklaşık 0,6 ya 0,8) söz konusu bağların oldukça kutuplanmış olduklarını göstermektedir. Bu sonuç azot atomlarının karbon atomlarından daha elektronegatif olmaları gerçeğiyle uyum içindedir. Rh–C_{karben} bağına katkı veren hibrit yörüngemsilerin kutuplanma durumları (Tablo 5.8), bu bağın büyük ölçüde (yaklaşık % 65) karben karbonu tarafından kutuplandığını ortaya koymaktadır. Komplekslerin bağlanma durumlarının kısım yaklaşımı altında moleküler yörüngemsilere dayandırılması bu noktada tartışmamızı ilerletecektir.

5.5 Moleküler Kısım İncelemeleri

NHK komplekslerindeki Rh–C_{karben} bağının doğasını anlayabilmek için kısımlara ayrılmış komplekslerdeki [NHK] kısmının moleküler yörüngemsileri üzerinde durmamız gerekir. Her üç kompleksteki kısım yörüngemsileri arasındaki etkileşimler incelenmiş ve [NHK] kısımlarıyla Rh atomunun değerlik yörüngemsileri arasındaki etkileşimler Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16’da gösterilmiştir. Görüleceği üzere, incelenen komplekslerin [NHK] kısımlarının en yüksek doldurulmuş kısım yörüngemsileri (HOMO) σ -karakteri taşımaktayken, bu düzeylerin altında yer alan kısım yörüngemsileri π -karakteri taşımaktadır. NHK(σ_1) yörüngemsilerinin enerjilerine bakılarak, NHK ligandlarının σ -vericiliklerinin kompleks numaralarına göre 1 > 3 > 2 sırasına uymakta olduğu sonucu çıkarılabilir. Komplekslerin σ -vericiliklerinin

⁶⁵ Bu katsayıların kareleri söz konusu hibrit yörüngemsilerde bulunan elektronların hangi atomik merkezlerde hangi olasılıklarda bulunduğunu göstermektedir ve toplamları prensipte bire eşit, uygulamada ise sayısal hesaplamalardan kaynaklanan yuvarlama hataları nedeniyle bire çok yakın bir değere eşit olmalıdır.

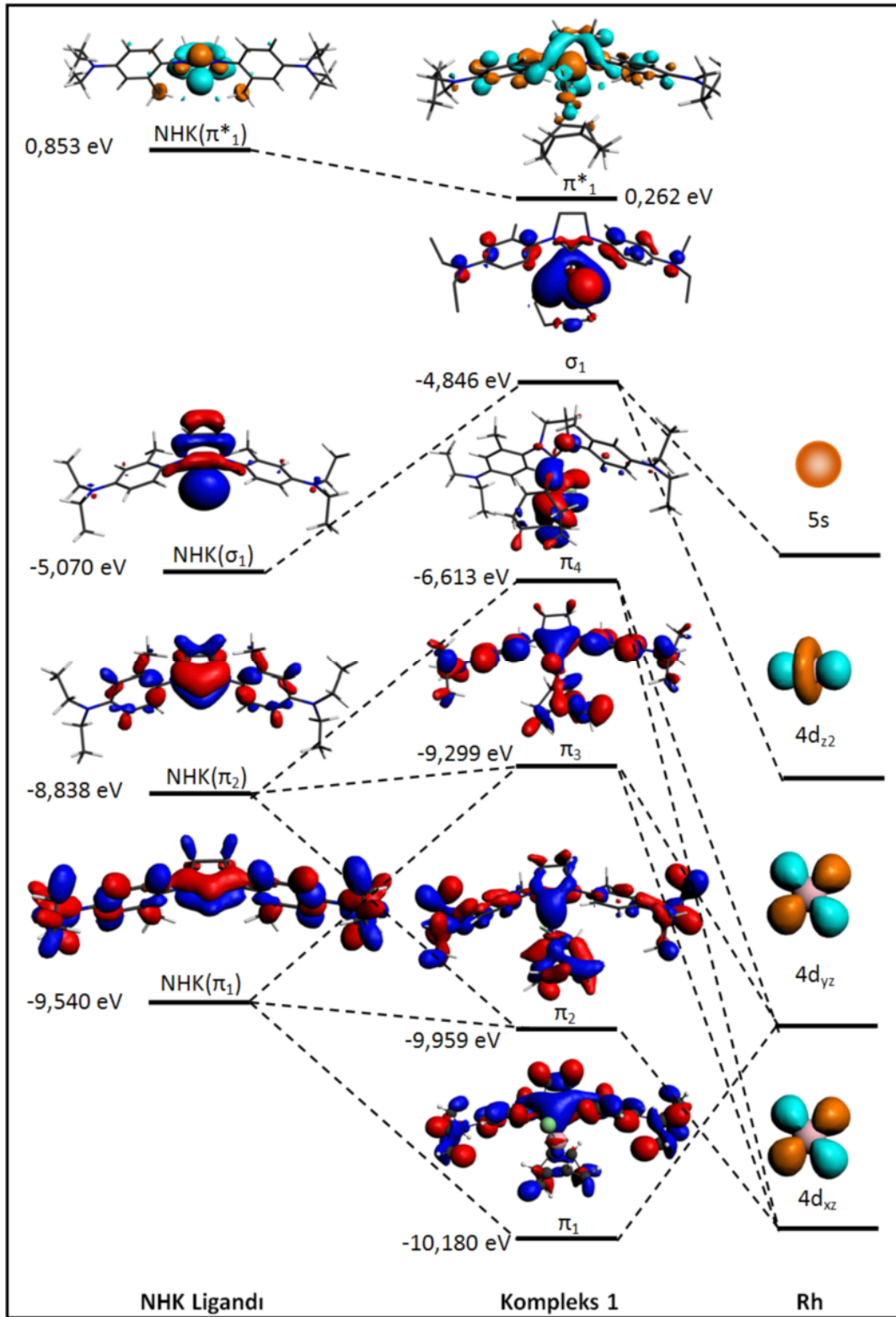
karşılaştırılmasında kullanılacak diğer bir veri de DBY incelemelerinden elde edilen $Rh-C_{\text{karben}}$ bağının kutuplanma katsayılarıdır. Tablo 5.8’de görülen kutuplanma katsayılarına dayanarak $Rh-C_{\text{karben}}$ σ -bağının oluşumu sırasında C_{karben} atomunun verdiği katkının Kompleks 1 için %66,5, Kompleks 2 için %66,0 ve Kompleks 3 için %65,3 düzeylerinde olduğu görülür. $Rh-C_{\text{karben}}$ bağının kutuplanma durumlarına dayanarak yapılacak olan σ -vericilik sıralaması $1 > 2 > 3$ biçimindedir. Yukarıda yapılan her iki sıralamadan çıkarılacak en önemli sonuç Kompleks 1’in diğer iki kompleksten daha iyi σ -vericisi olduğudur. Dolayısıyla 4 ve 5 konumlarına bağlanan hacimli sterik grupların NHK ligandlarının σ -vericiliklerini olumsuz etkilediği söylenebilir. Komplekslerin σ -vericilikleri ile π -alıcılıklarının ters orantılı olduğu genel kabulünden yola çıkarak Kompleks 2’nin π -alıcılığının Kompleks 1 ve 3’e göre daha yüksek olduğu düşünüldüğünde, Kompleks 2’deki $N-C_{\text{karben}}$ bağlarının 1 ve 3’tekilerden daha uzun olması gerektiği sonucu çıkarılabilir. Bu çıkarım X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilen sonuçlar tarafından da desteklenmektedir.

DBY incelemelerinden elde edilen sonuçlara yeniden dönecek olursak, azot atomlarından C_{karben} atomuna ve oradan da metalin değerlik yörüngemsilerine bağışlanan elektronlar aracılığıyla σ -bağlarının gerçekleştiğini ortaya koymuştuk. Tablo 5.6’da verilen populasyon analizi sonuçlarına dayanarak, azot atomlarının LP yörüngemsilerinden bağışlanan elektron miktarlarının $[2 \times (2,00 - N_{\text{ort}}(\text{LP-populasyonu}))]$, C_{karben} atomunun sahip olduğu $p(\pi)$ yörüngemsi populasyonlarından az olduğu görülür. Dolayısıyla C_{karben} atomlarının boş olması gereken $p(\pi)$ yörüngemsilerinin sahip oldukları elektronik populasyonları yalnızca azot atomlarından aktarılan elektronlarla açıklamak mümkün değildir. Bu noktada, π -bağışı ve π -geri bağışı mekanizmalarının hatırlanması gerekmektedir. $Rh(I)$ iyonunun d_{yz} ve d_{xz} yörüngemsilerinin [NHK] ligandlarının π ve π^* yörüngemsileriyle etkileşmeleri sonucunda metalden liganda π -elektron bağışının dışında bir de NHK ligandından metale aktarılan elektronların tekrar metalden liganda moleküler π yörüngemsileri vasıtasıyla geri kazandırılması anlamına gelen π -geri bağışı mekanizmasını tartışmamıza dâhil etmek gerekmektedir. Her iki bağlanma türü arasında kinetik bir dengenin varlığı söz konusudur.

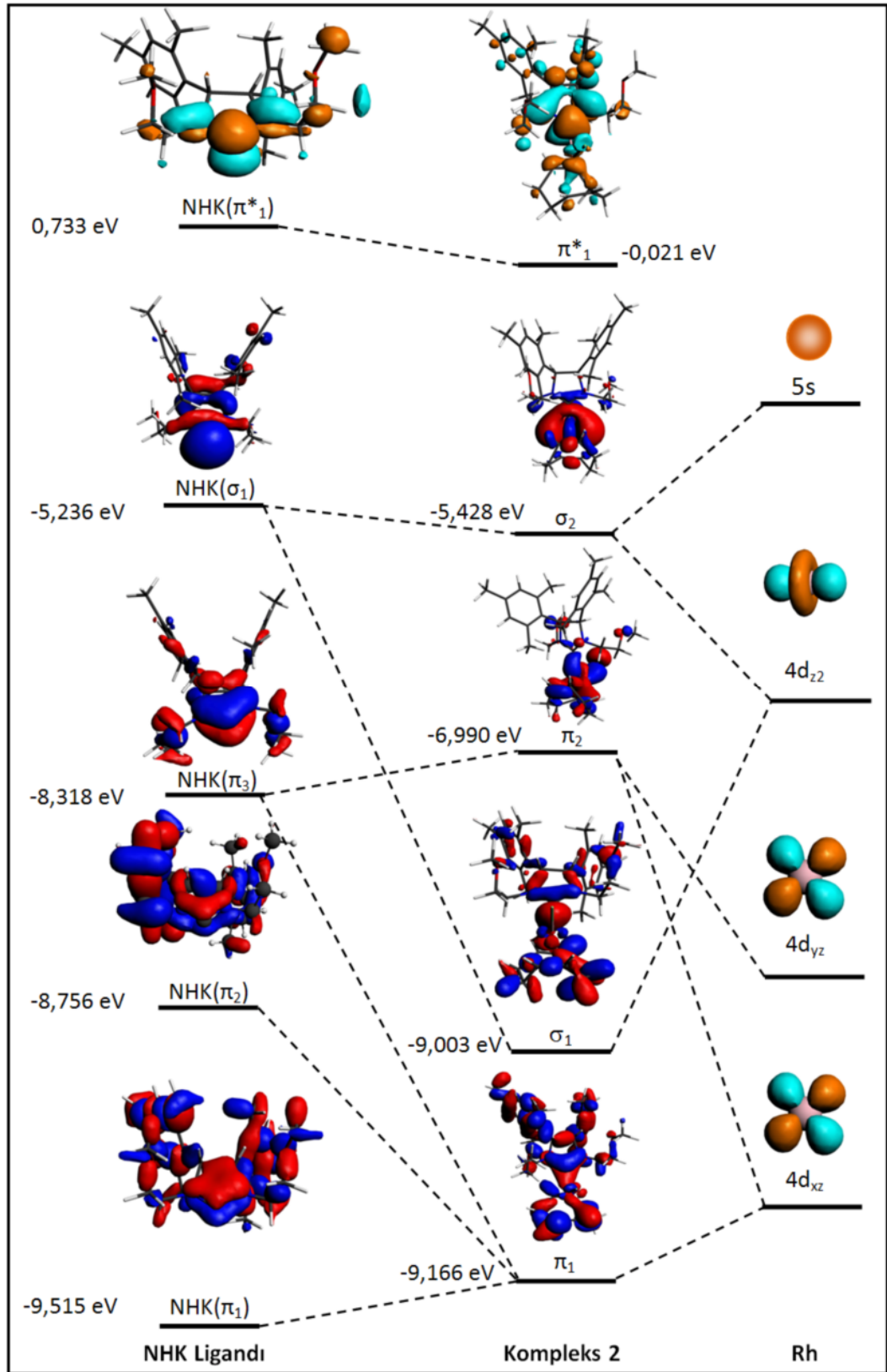
Tablo 5.7’de verilen populasyon değerlerinden de görüleceği üzere Kompleks 2’nin NHK halkasındaki kısmi delokalizasyonun düzeyini yalnızca C_{karben} atomunun $2p_z$ populasyonuna bakılarak öngörülmesi yanıltıcı olabilir. C_{karben} atomunun $2p_z$ populasyonlarının $2p_x$ ve $2p_y$ doğal atomik yörüngemsi populasyonlarıyla karşılaştırıldıklarında sergiledikleri farklılıklar, Kompleks 2’de gözlenen kısmi delokalizasyon etkisinin diğer komplekslere göre sınırlı ölçüde kaldığını göstermektedir. Bu durum, π -geri bağıışı sayesinde N–C–N birimindeki kısmi aromatisasyon etkisinin azaltılmasıyla açıklanabilir. Kompleks oluşumu tamamlandıktan sonra gerçekleşecek olan π -geri bağıışı kompleksin en düşük enerjili π^* yörüngemsi üzerinden yürür. Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16’da görülen komplekslerin π^* yörüngemsi büyük ölçüde [NHK] ligandının kısmi yörüngemsiyle oluşturulmaktadır. Siklooktadien (COD) ve halid iyonu ($X=\text{Cl}, \text{I}$) kısımlarının π^* yörüngemsi katkıları düşük düzeyde kalmaktadır. Burada dikkat çeken önemli bir nokta kompleks oluşumu sırasında [NHK] kısımlarının π^* yörüngemsi enerjilerinin azalıyor oluşudur. Bu sayede komplekslerin π -geri bağlanma yetenekleri artırılmış olmaktadır. İncelenen kompleksler arasında π -geri bağlanma yeteneği en fazla olanı Kompleks 2’dir. Zira Kompleks 2’nin π^* yörüngemsi negatif enerjili bağılı bir duruma karşılık gelmektedir ve elektronlar kolayca σ_2 (HOMO) yörüngemsisinden π_1^* yörüngemsisine geçebilirler (Şekil 5.15). Dolayısıyla Kompleks 2’de π -geri bağıışı mekanizmasının işleyişi diğer komplekslere nazaran kolaylaşmıştır. Bu sonuç daha önce sözü edilen Kompleks 2’nin N–C–N birimindeki C–N bağlarının diğer komplekslere oranla uzun oluşunu da açıklamaktadır. Ancak Kompleks 2’nin π -geri bağıışı için diğer komplekslerden daha yüksek bir enerji bariyerine sahip olduğu da unutulmamalıdır. Yeniden Tablo 5.7’de verilen C_{karben} atomunun $2p_z$ populasyonlarına dönecek olursak, N–C–N biriminde gerçekleşen kısmi aromatisasyonun Kompleks 2’nin artırılmış π -geri bağıışı yeteneği nedeniyle zayıflatıldığını söylemiştik. Buna karşın Kompleks 2, C_{karben} atomunun $2p_z$ populasyonu en düşük olan kompleks değildir (Tablo 5.7). $2p_z$ populasyonu en fazla olan C_{karben} atomu Kompleks 3’tedir (Tablo 5.7). π -geri bağıışı yeteneği ile π -geri bağıışı için gerekli enerji engeli farklı kavramlardır ve C_{karben} atomlarının $2p_z$ populasyonlarını tartışırken π -geri bağıışı için aşılması gereken enerji engelini göz önüne almamız gerekir. Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16’da verilen değerler yardımıyla π -

geri bağlanması için gerekli enerji miktarı (5,078 eV) en düşük olan kompleks, üçüncü komplekstir. Dolayısıyla π -geri bağıışı sayesinde artırılmış $2p_z$ populasyonu en yüksek olan Kompleks 3'tür. π -geri bağıışı yeteneği yüksek olan 2. kompleksin 3. komplekse göre düşük olan $C_{\text{karben}} 2p_z$ populasyonu, Kompleks 2 nin π -geri bağıışı için gerekli enerji engeli (5,407 eV) en büyük olan kompleks olmasıyla açıklanabilir. Öte yandan, π -geri bağıışı mekanizmasının C_{karben} atomunda son bulacağı düşüncesi gerçeği tam olarak yansıtmamaktadır. Azot atomlarından başlayan π -bağıışı mekanizmasının karşıtı olan π -geri bağıışı mekanizması da yine azot atomlarında son bulacaktır. Bu haliyle, N-C-N birimindeki aromatisasyon düzeyleriyle de ilgilenmek gerekmektedir. Kompleks 2'nin N-C-N birimindeki N-C_{karben} bağ uzunluklarının diğer komplekslerdeki N-C_{karben} bağlarından daha uzun olması gerçeği söz konusu kompleksin artırılmış π -geri bağıışı yeteneğiyle tutarlıdır. Zira DBY analizlerine göre en kötü σ -vericisi olan Kompleks 3'ün en iyi π -alıcısı olması Kompleks 3'ün N-C-N birimindeki kısmi aromatisasyon mertebesinin yüksekliği ile desteklenmektedir. Kompleks 2'deki N-C-N birimindeki bağ uzunluklarının diğer komplekslerdekilere göre fazla oluşu bu kompleksin yukarıda değinilen artırılmış π -geri bağıışı yeteneği ile açıklanabilir.

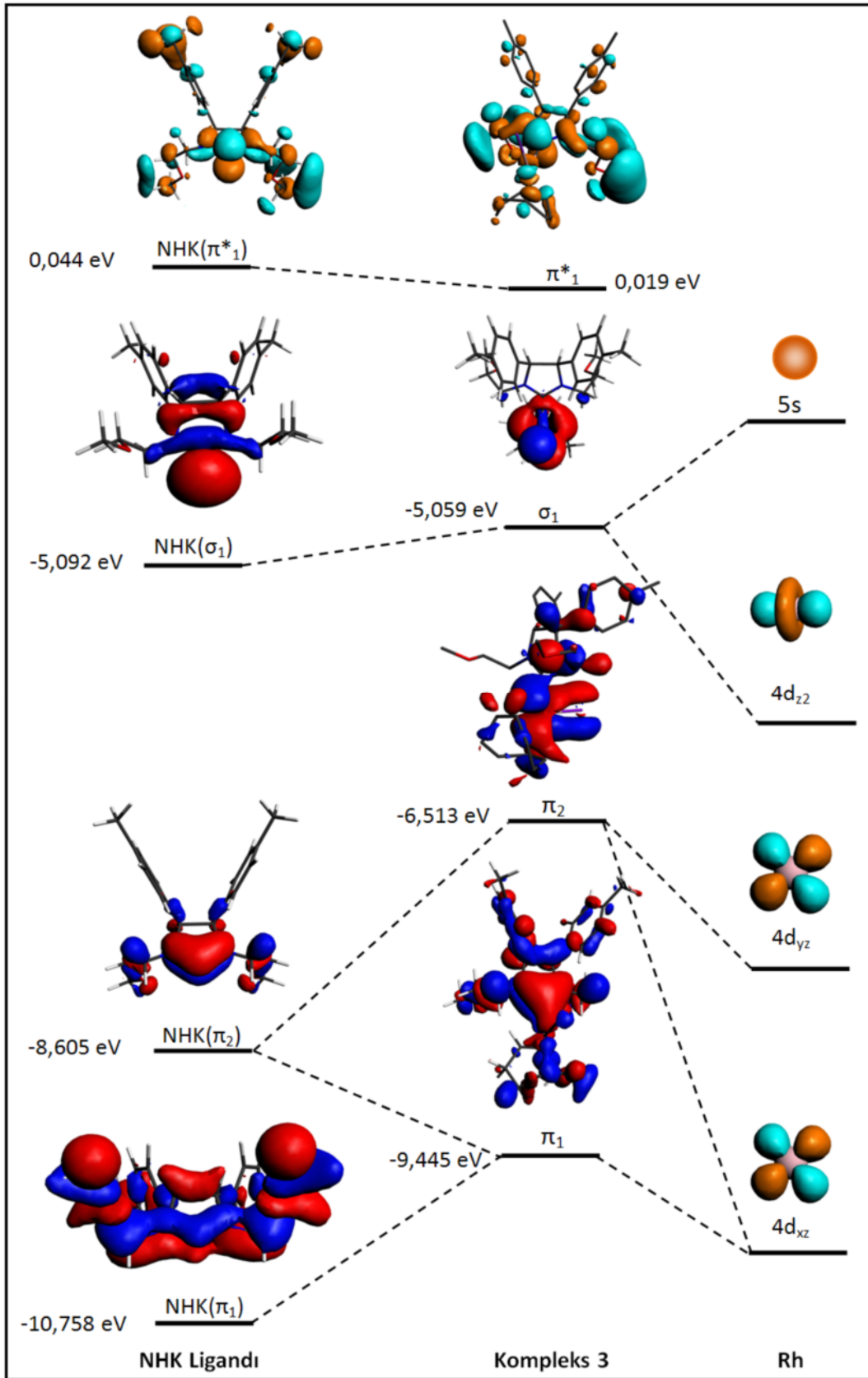
Rh(I) iyonu ile [NHK] kısmı arasındaki σ -bağlarının oluşumu sırasında metalin 5s ve $4d_{z^2}$ yörüngeleri [NHK] kısmının en yüksek enerjili σ -yörüngeleriyle etkileşmektedir. Komplekslerin daha düşük enerjili σ -yörüngelerinin (örneğin Şekil 5.15'teki σ_1 yörüngesi) oluşumunda ise [NHK] kısmının etkin biçimde katkı sunduğu görülmektedir. NHK komplekslerinin π -verici davranışları, üzerinde yeni durulmaya başlanan bir olgudur (Scott, Dorta, Stevens, Correa, Cavallo ve Nolan, 2005; Jacobsen, 2005; Jacobsen, Correa, Costabile ve Cavallo, 2006; Jacobsen, Correa, Poater, Costabile ve Cavallo, 2008). [NHK] ligandlarının π yörüngelerinin katıldığı moleküler yörüngesi etkileşimleri onların geçiş metali komplekslerinde sergileyecekleri davranışları çeşitlendirmeleri bakımından önemlidir. Bu anlamda Şekil 5.14, 5.15 ve 5.16'da görülen [NHK] kısım yörüngelerinin N-Heterosiklik karben ligandlarının π -verici davranışlarını açıkça ortaya koydukları söylenebilir. Komplekslerdeki π -bağlanmalarına beklendiği gibi Rh atomunun d_{π} yörüngeleri ($4d_{xz}$ ve $4d_{yz}$) eşlik etmektedir.



Şekil 5.14 Kompleks 1'in moleküler yörüngeleri ile NHK ligandı ve Rh atomunun kısım yörüngeleri arasındaki başat etkileşimler (ölçeksiz çizilmiştir).



Şekil 5.15 Kompleks 2'nin moleküler yörüngeleri ile NHK ligandı ve Rh atomunun kısım yörüngeleri arasındaki başat etkileşimler (ölçeksiz çizilmiştir).



Şekil 5.16 Kompleks 3'ün moleküler yörüngeleri ile NHK ligandı ve Rh atomunun kısım yörüngeleri arasındaki başat etkileşimler (ölçeksiz çizilmiştir).

KAYNAKLAR

- Abramowitz, M. ve Stegun, I. A. (1972). *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables* (2. Baskı). Washington: Publication of National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 55.
- Allen, F. H., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. ve Taylor, R. (2004a). Typical interatomic distances: Organometallic compounds and coordination complexes of the *d*- and *f*-block metals. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (812-896). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Allen, F. H., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. ve Taylor, R. (2004b). Typical interatomic distances: Organic compounds. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (790-811). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Andrushewsky, N. M., Shchedrin, B. M. ve Malinowsky, T. J. (1988). The ambiguity problem of vector-set interpretation. *Acta Crystallographica A*, 44 (4), 422-425.
- Arduengo III, A. J., Harlow, R. L. ve Kline, M. A. (1991). A stable crystalline carbene. *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1), 361-363.
- Arduengo III, A. J., Dias, H. V. R., Calabrese, J. C. ve Davidson, F. (1993). Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes. *Organometallics*, 12 (9), 3405-3409.
- Arduengo III, A. J., Gamper, S. G., Calabrese, J. C. ve Davidson, F. (1994). Low-coordinate carbene complexes of nickel(0) and platinum(0). *Journal of the American Chemical Society*, 116 (10), 4391-4394.

Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R. ve Marshall, W. J. (1995). A stable diaminocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (44), 11027-11028.

Arduengo III, A. J., Davidson, F., Dias, H. V. R., Goerlich, J. R., Khasnis, D., Marshall, W. J. ve Prakasha, T. K. (1997). An air stable carbene and mixed carbene "dimers". *Journal of the American Chemical Society*, 119 (52), 12742-12749.

Baker, J. (1993). Techniques for geometry optimization: A comparison of cartesian and natural internal coordinates. *Journal of Computational Chemistry*, 14 (9), 1085-1100.

Ballhausen, C. J. (1962). *Introduction to ligand field theory*. New York: McGraw-Hill.

Barden, C. J. ve Schaefer, H. F. III (2000). Quantum chemistry in the 21st century. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (8), 1405-1423.

Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.

Becke, A. D. (1992a). Density-functional thermochemistry. I. the effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*, 96 (3), 2155-2160.

Becke, A. D. (1992b). Density-functional thermochemistry. II. the effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of Chemical Physics*, 97 (12), 9173-9177.

Becke, A. D. (1993a). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (2), 1372-1377.

- Becke, A. D. (1993b). Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7), 5648-5652.
- Becke, A. D. (1996a). Density-functional thermochemistry. IV. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Chemical Physics*, 104 (3), 1040-1046.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. ve Chang, N.-L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (15), 1555-1573.
- Bethe, H. (1929). Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395 (2), 133-208.
- Boehme, C. ve Frenking, G. (1996). Electronic structure of stable carbenes, silylenes, and germylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2039-2046.
- Boehme, C. ve Frenking, G. (1998). N-heterocyclic carbene, silylene, and germylene complexes of MCl (M=Cu, Ag, Au). a theoretical study. *Organometallics*, 17 (26), 5801-5809.
- Boettger, J. C. ve Trickey, S. B. (2000). Inclusion of relativistic effects in gaussian-basis density functional calculations for extended systems. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 501-502, 285-296.
- Bondi, A. (1964). van der Waals volumes and radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (1), 441-451.
- Born, M. ve Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 389 (20), 457-484.

- Bourissou, D., Guerret, O., François, P., Gabbai, F. P. ve Bertrand, G. (2000). Stable carbenes. *Chemical Reviews*, 100 (1), 39-92.
- Braga, D., Brammer, L. ve Champness, N. (2005). New trends in crystal engineering. *CrystEngComm*, 7, 1-19.
- Bragg, W. H. ve Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 89 (605), 428-438.
- Bragg, W. L. (1914). The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 89 (613), 468-489.
- Bragg, W. L. (1929). Determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 123 (792), 537-559.
- Bragg, W. L., Darwin, C. G. ve James, R. W. (1926). The intensity of reflection of X-rays by crystals. *Philosophical Magazine*, 1, 897-922.
- Brammer, L. (2004). Developments in inorganic crystal engineering. *Chemical Society Reviews*, 33 (8), 476-489.
- Bricogne, G. (2001). Fourier transforms in crystallography: Theory, algorithms and applications. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. baskı) içinde (25-98). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe ve Willis, T. M. (2004). Intensity of diffracted intensities. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (554-595). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

- Broyden, C. G. (1970). The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1: General considerations. *Journal of the Institute of Mathematics and its Applications*, 6 (1), 76-90.
- Carpenter, J. E. ve Weinhold, F. (1988). Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 169, 41-62.
- Ceperley, D. M. ve Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45 (7), 566-569.
- Chen, A. C., Ren, L., Decken, A. ve Crudden, C. M. (2000). Rhodium carbene complexes: Highly selective catalysts for the hydroformylation of styrene derivatives. *Organometallics*, 19 (18), 3459-3461.
- Cochran, W. (1952). A relation between the signs of structure factors. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 65-67.
- Cochran, W. ve Douglas, A. S. (1957). The use of a high-speed digital computer for the direct determination of crystal structure. II. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 243 (1233), 281–288.
- Cochran, W. ve Woolfson, M. M. (1955). The theory of sign relations between structure factors. *Acta Crystallographica*, 8 (1), 1-12.
- Comba, P. (1993). The relation between ligand structures, coordination stereochemistry, and electronic and thermodynamic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 123 (1-2), 1-48.
- Coppens, P. (1970). The evaluation of absorption and extinction in single crystal structure analysis. Ahmed, F. R., Hall, S. R. ve Huber, C. P. (Ed.). *Crystallographic computing* içinde (255-270). Copenhagen: Munksgaard.

- Cowley, A. H. (2001). Some aspects of the lewis base and ligand behavior of N-heterocyclic carbenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 617-618, 105-109.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry*. (2. baskı). Sussex: John Wiley and Sons.
- Cremer, D. ve Pople, J. A. (1975). General definition of ring puckering coordinates. *Journal of the American Chemical Society*, 97 (6), 1354-1358.
- Cremer, D. (1984). On the correct usage of the Cremer-Pople puckering parameters as quantitative descriptors of ring shapes - a reply to recent criticism by Petit, Dillen and Geise. *Acta Crystallographica B*, 40 (5), 498-500.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ. ve Dixneuf, P. H. (1997). Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, 534 (1-2), 153-158.
- Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Bruneau, C. ve Dixneuf, P. H. (1997) Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A*, 118 (1), L1-L4.
- Çetinkaya, B., Gürbüz, N., Seçkin, T. ve Özdemir, İ. (2002). Synthesis and immobilization of N-heterocyclic carbene complexes of Ru(II): Catalytic activity and recyclability for the furan formation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (1-2), 31-38.
- Denk, M. K., Thadani, A., Hatano, K. ve Lough, A. J. (1997). Steric stabilization of nucleophilic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (23), 2607-2609.

- Desiraju, R. G. (1995). Supramolecular synthons in crystal engineering-a new organic-synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (21), 2311-2327.
- Desiraju, G. R. (2001). Chemistry beyond the molecule. *Nature*, 412 (6845), 397-400.
- Deuvel, D. V. (2002). Unified view of the interaction of tetrakis (carboxylato) dirhodium(II) with axial donor-acceptor ligands. *Organometallics*, 21 (21), 4303-4305.
- Didisheim, J. J. ve Schwarzenbach, D. (1987). Rigid-link constraints and rigid-body molecules. *Acta Crystallographica A*, 43 (2), 226-232.
- Diedenhofen, M., Wagener, T. ve Frenking, G. (2001) The accuracy of quantum chemical methods for the calculation of transition metal compounds. Cundari, T. R. (Ed.). *Computational Organometallic Chemistry* içinde (69-122). New York: Marcel Dekker.
- Dixon, D. A., Dobbs, K. D., Arduengo III, A. J. ve Bertrand, G. (1991). Electronic structure of λ^5 -phosphaacetylene and corresponding triplet methylenes. *Journal of the American Chemical Society*, 113 (23), 8782-8785.
- Díez-González, S. ve Nolan, S. P. (2007). Stereoelectronic parameters associated with n-heterocyclic carbene (nhc) ligands: A quest for understanding. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (5-6), 874–883.
- Dolg, M., Wedig, U., Stoll, H. ve Preuss, H. (1987). Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *The Journal of Chemical Physics*, 86 (2), 866–872.

- Doman, T. N., Landis, C. R. ve Bosnich, B. (1992). Molecular mechanics force fields for linear metallocenes. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (18), 7264–7272.
- Doman, T. N., Hollis, T. K. ve Bosnich, B. (1995). Molecular mechanics force fields for bent metallocenes of the type $[M(Cp)_2Cl_2]$. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (4), 1352–1368.
- Dreizler, R. M. ve Gross, E. K. U. (1990). *Density functional theory*. Berlin: Springer-Verlag.
- Dunn, T. M. ve McClure, D. S. ve Pearson, R. G. (1965). *Some aspects of crystal field theory*. New York: Harper and Row.
- Farrugia, L. J. (1997). Ortep-3 for windows-a version of ortep-III with a graphical user interface (gui) by J. Farrugia. *Journal of Applied Crystallography*, 30 (1), 568.
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32 (4), 837-838.
- Filatov, M. ve Thiel, W. (1998). Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation. *Physical Review A*, 57 (1), 189-199.
- Filippi, C., Umrigar, C. J. ve Gonze, X. (1996). Separation of the exchange-correlation potential into exchange plus correlation: An optimized effective potential approach. *Physical Review A*, 54 (6), 4810-4814.
- Fischer, E. O. (1964). On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3 (8), 580-581.

- Fletcher, R. (1970). A new approach to variable metric algorithms. *Computer Journal*, 13 (3), 317-322.
- Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P. ve Pulay, P. (1992). The calculation of ab initio molecular geometries: Efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (21), 8191-8201.
- Foster, J. P. ve Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102 (24), 7211-7218.
- Friesner, R. A. (2005). Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 (19), 6648-6653.
- Friesner, R. A., Murphy, R. B., Beachy, M. D., Ringnalda, M. N., Pollard, W. T., Dunietz, B. D. ve Cao, Y. (1999). Correlated ab initio electronic structure calculations for large molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (13), 1913-1928.
- Frison, G. ve Sevin, A. (1999). A dft electron localization function (ELF) study of the bonding of phosphinidenes with n-heterocyclic carbenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 103 (50), 10998-11003.
- Gardiner, M. G., Herrmann, W. A., Reisinger, C.-P., Schwarz, J. ve Spiegler, M. (1999). Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: New catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO. *Journal of Organometallic Chemistry*, 572 (2), 239-247.
- Garrison, J. C. ve Youngs, W. J. (2005). Ag(I) n-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and application. *Chemical Reviews*, 105 (11), 3978-4008.

Gáspár, R. (1954). Über eine approximation des Hartree-Fockschens potentials durch eine universelle potential funktion. *Acta Physica Hungarica*, 3, 263-286.

Gaussian Inc., Gaussian 03W-Revision C.02. (2004). Wallingford CT, USA.

Gelfand, I. M. ve Fomin, S. V. (1963). *Calculus of variations*. London: Prentice-Hall.

Gérard, H., Clot, E. ve Eisenstein, O. (1999). 18-electron Os(X)(CHR)(Cl)(CO)L₂ (X=H, Cl): Not octahedral and metastable?. *New Journal of Chemistry*, 23 (5), 495-498.

Germain, G., Main, P. ve Woolfson, M. M. (1970). On the application of phase relationships to complex structures. II. getting a good start. *Acta Crystallographica B*, 26 (3), 274-285.

Giacovazzo, C. (2001). Direct methods. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. baskı) içinde (210-234). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Gillis, J. (1948). Structure factor relations and phase determination. *Acta Crystallographica*, 1 (2), 76-80.

Gilmore, C. J. (2000). Direct methods and protein crystallography at low resolution. *Acta Crystallographica D*, 56 (10), 1205-1214.

Goedecker, S. (1999). Linear scaling electronic structure methods. *Reviews of Modern Physics*, 71 (4), 1085-1123.

Goedkoop, J. A. (1950). Remarks on the theory of phase limiting inequalities and equalities. *Acta Crystallographica*, 3 (5), 374-378.

- Goldfarb, D. (1970). A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 24 (109), 23-26.
- Green, J. C., Scurr, R. G., Arnold, P. L. ve Cloke, F. G. N. (1997). An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes. *Chemical Communications*, (20), 1963-1964.
- Greengard, L. ve Rokhlin, V. (1987). A fast algorithm for particle simulations. *Journal of Computational Physics*, 73 (2), 325-348.
- Griffith, J. S. ve Orgel, L. E. (1957). Ligand-field theory. *Quarterly Reviews of the Chemical Society*, 11 (4), 381-393.
- Gritsenko, O. V., Schipper, P. R. T. ve Baerends, E. J. (1997). Exchange and correlation energy in density functional theory. comparison of accurate dft quantities with traditional Hartree-Fock based ones and generalized gradient approximations for the molecules Li₂, N₂, F₂. *The Journal of Chemical Physics*, 107 (13), 5007-5015.
- Hahn, T. ve Looijenga-Vos, A. (2005). Contents and arrangement of the tables. Hahn, T. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. A): Space-group Symmetry* (5. baskı) içinde (17–41). Dordrecht: Springer.
- Hall, G. G. (1951). The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 205 (1083), 541-552.
- Hamilton, W. C. (1965). The crystal structure of orthorhombic acetamide. *Acta Crystallographica*, 18 (5), 866-870.
- Harker, D. ve Kasper, J. S. (1948). Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data. *Acta Crystallographica*, 1 (2), 70-75.

- Harris, J. (1984). Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory. *Physical Review A*, 29 (4), 1648-1659.
- Hauptman, H. (1975). A new method in the probabilistic theory of the structure invariants. *Acta Crystallographica A*, 31 (5), 680–687.
- Hauptman, H. (1986). The direct methods of X-ray crystallography. *Science*, 233 (4760), 178-183.
- Hauptman, H. ve Karle, J. (1950). Relations among the crystal structure factors. *Physical Review*, 80 (2), 244-248.
- Hay, B. P. (1993). Methods for molecular mechanics modeling of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 126 (1-2), 177-236.
- Hay, P. J. ve Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82 (1), 270-283.
- Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y. ve Schwarz, H. (1996). On the question of stability, conjugation, and “aromaticity” in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (8), 2023-2038.
- Herbst-Irmer, R. (2006). Twinning. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement içinde* (106-149). Oxford: Oxford University Press.
- Herrmann, W. A. ve Köcher, C. (1997). N-heterocyclic carbenes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (20), 2162-2187.
- Herrmann, W. A. (2002). N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 41 (8), 1290-1309.

- Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Köcher, C. ve Artus, G. R. J. (1996). Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35 (23-24), 2805-2807.
- Hertwig, R. H. ve Koch, W. (1995). On the accuracy of density functionals and their basis set dependence: An extensive study on the main group homonuclear diatomic molecules Li_2 to Br_2 . *Journal of Computational Chemistry*, 16 (5), 576-585.
- Hertwig, R. H. ve Koch, W. (1997). On the parameterization of the local correlation functional. what is Becke-3-LYP?. *Chemical Physics Letters*, 268 (5-6), 345-351.
- Hirshfeld, F. L. (1976). Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing?. *Acta Crystallographica A*, 32 (2), 239-244.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 (3B), B864-B871.
- Hollis, T. K., Burdett, J. K. ve Bosnich, B. (1993). Why are bis(pentamethylcyclopentadienyl) complexes $[\text{MCp}_2]$ of calcium, strontium, barium, samarium, europium, and ytterbium bent?. *Organometallics*, 12 (9), 3385-3386.
- Hratchian, H. P. ve Schlegel, H. B. (2005). Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces. Dykstra, C. E., Frenking, G., Kim, K. S. ve Scuseria, G. E. (Ed.). *Theory and applications of computational chemistry: The first forty years içinde* (195-249). Amsterdam: Elsevier.
- Hu, X. L., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K. ve Meyer, K. (2004). Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: Nature of the metal-carbene bond. *Organometallics*, 23 (4), 755-764.

- Huang, J., Schanz, H. -J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Capps, K. B., Bauer, A. ve Hoff, C. D. (2000). Structural and solution calorimetric studies of sulfur binding to nucleophilic carbenes. *Inorganic Chemistry*, 39 (5), 1042-1045.
- Huber, R. (1965). Die automatisierte faltmolekülmethod. *Acta Crystallographica*, 19 (3), 353-356.
- Hughes, E. W. (1941). The crystal structure of melamine. *Journal of the American Chemical Society*, 63 (6), 1737-1752.
- International Union of Crystallography. (1992). Report of the executive committee for 1991. *Acta Crystallographica A*, 48 (6), 922-946.
- Iwasaki, H. ve Ito, T. (1977). Values of ϵ for obtaining normalized structure factors. *Acta Crystallographica A*, 33 (1), 227-229.
- Jackson, J. D. (1975). *Classical electrodynamics* (2. baskı). New York: John Wiley and Sons.
- Jacobsen, H. (2005). Bonding aspects of P-heterocyclic carbene transition metal complexes. A computational assessment. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (24-25), 6068-6078.
- Jacobsen, H., Correa, A., Costabile, C. ve Cavallo, L. (2006). π -acidity and π -basicity of N-heterocyclic carbene ligands. a computational assessment. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (21), 4350-4358.
- Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C ve Cavallo, L. (2008). Understanding the M-(NHC) (NHC=N-heterocyclic carbene) bond. *Coordination Chemistry Reviews*, doi:10.1016/j.ccr.2008.06.006.

- Jafarpour, L. ve Nolan, S. P. (2000). Transition-metal systems bearing a nucleophilic carbene ancillary ligand: From thermochemistry to catalysis. *Advances in Organometallic Chemistry*, 46, 181-222.
- Jazzar, R. F. R., Macgregor, S. A., Mahon, M. F., Richards, S. P. ve Whittlesey, M. K. (2002). C-C and C-H bond activation reactions in n-heterocyclic carbene complexes of ruthenium. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (18), 4944-4945.
- Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry* (2. baskı). London: John Wiley and Sons.
- Johnson, B. G. (1995). Development, implementation and applications of efficient methodologies for density functional calculations. Seminario, J. M. ve Politzer, P. (Ed.). *Theoretical and computational chemistry (vol. 2): Modern Density Functional Theory* içinde (169-215). Amsterdam: Elsevier.
- Jones, R. O. ve Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61 (3), 689-746.
- Jørgensen, C. K. (1971). *Modern aspects of ligand field theory*. Amsterdam: North Holland.
- Kabsch, W. (1988). Evaluation of single-crystal x-ray diffraction data from a position-sensitive detector. *Journal of Applied Crystallography*, 21 (6), 916-924.
- Kahlenberg, V. (1999). Application and comparison of different tests on twinning by merohedry. *Acta Crystallographica B*, 55 (5), 745-751.
- Kahlenberg, V. ve Messner, T. (2001). Twin3.0 - a program for testing twinning by merohedry. *Journal of Applied Crystallography*, 34 (3), 405-405.

- Karle, J. (1978). Joint probability distribution of the invariants comprising determinantal inequalities: Heuristic derivation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 75 (6), 2545-2548.
- Karle, J. ve Hauptman, H. (1950). The phases and magnitudes of the structure factors. *Acta Crystallographica*, 3 (3), 181-187.
- Karle, J. ve Hauptman, H. A. (1956). A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, 3P₁2, 3P₂2. *Acta Crystallographica*, 9 (8), 635-651.
- Karle, J. ve Karle, I. L. (1966). The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non-centrosymmetric crystals. *Acta Crystallographica*, 21 (6), 849-859.
- Koch, W. ve Holthausen, M. C. (2001). *A chemist's guide to density functional theory* (2.baskı). London: John Wiley and Sons.
- Kohn, W. (1999). Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71 (5), 1253-1266.
- Kohn, W., Becke, A. D. ve Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (31), 12974-12980.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140 (4A), A1133-A1138.
- Kollmar, C. (1999). A simplified approach to the density functional theory of molecules. *Zeitschrift für Naturforschung Sektionen A*, 54 (2), 101-109.

- Konnert, J. H. (1976). A restrained-parameter structure-factor least-squares refinement procedure for large asymmetric units. *Acta Crystallographica A*, 32 (4), 614-617.
- Kraut, J. (1961). The crystal structure of 2-amino-ethanol phosphate. *Acta Crystallographica*, 14 (11), 1146–1152.
- Kuhn, N., Kratz, T., Boese, R. ve Bläser, R. (1994). Heterozyklen als liganden: xx. spektroskopische und strukturelle charakterisierung von pentacarbonylmetallkomplexen der imidazol-2-ylidene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 470 (1-2), C8-C11.
- Küçükbay, H., Çetinkaya, B., Guesmi, S. ve Dixneuf, P. H. (1996). New (carbene) ruthenium-arene complexes: Preparation and uses in catalytic synthesis of furans. *Organometallics*, 15 (10), 2434-2439.
- Landis, C. R., Root, D. M. ve Cleveland, T. (1995). Molecular mechanics force fields for modeling inorganic and organometallic compounds. Lipkowitz, K. B. ve Boyd, D. B. (Ed.). *Reviews in computational chemistry (vol. 6)* içinde (73-148). New York: VCH Publishers.
- Larsen, E. ve La Mar, G. N. (1974). The angular overlap model. how to use it and why. *Journal of Chemical Education*., 51 (10), 633-639.
- Larson, A. C. (1970). The inclusion of secondary extinction in least-squares refinement of crystal structures. Ahmed, F. R., Hall, S. R. ve Huber, C. P. (Ed.). *Crystallographic computing* içinde (291-294). Copenhagen: Munksgaard.
- Lee, M.-T. ve Hu, C.-H. (2004). Density functional study of N-heterocyclic and diamino carbene complexes: comparison with phosphines. *Organometallics*, 23 (5), 976-983.

- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37 (2), 785-789.
- Lewars, E. (2003). *Computational chemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Levy, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the ν -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 76 (12), 6062-6065.
- Levy, M. (1982). Electron densities in search of hamiltonians. *Physical Review A*, 26 (3), 1200-1208.
- Lieb, E. H. ve Oxford, S. (1981). An improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, 19 (3), 427-439.
- Lipson, H., Langford, J. I. ve Hu, H.-C. (2004). Trigonometric intensity factors. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (596-599). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Löwdin, P.-O. (1950). On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 18 (3), 365-375.
- Löwdin, P.-O. (1955). Quantum theory of many particle systems. ii. study of the ordinary Hartree-Fock approximation. *Physical Review*, 97 (6), 1490-1508.
- Löwdin, P.-O. (1962). Exchange, correlation, and spin effects in molecular and solid-state theory. *Reviews of Modern of Physics*, 34 (1), 80-87.

- Löwdin, P.-O. (1998). *Linear Algebra for Quantum Theory*. New York: John Wiley and Sons.
- Ludeña, E. V., Kryachko, E. S., Koga, T., López-Boada, R., Hinze, J., Maldonado, J. ve Valderrama, E. (1995). The local-scaling version of density functional theory: A practical method for rigorous calculations of many-electron systems. Seminario, J. M. ve Politzer, P. (Ed.). *Theoretical and computational chemistry (vol. 2): Modern density functional theory* içinde (75-124). Amsterdam: Elsevier.
- Luzzati, V. (1953). Résolution d'une structure cristalline lorsque les positions d'une partie des atomes sont connues: traitement statistique. *Acta Crystallographica*, 6 (2), 142-152.
- Maslen, E. N. (2004). X-ray absorption. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (599-608). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Massa, W. (2004). *Crystal structure determination* (2. Baskı.). Heidelberg: Springer-Verlag.
- McGuinness, D. S., Saendig, N., Yates, B. F. ve Cavell, K. J. (2001). Kinetic and density functional studies on alkyl-carbene elimination from Pd(II) n-heterocyclic carbene complexes: A new type of reductive elimination with clear implications for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (17), 4029-4040.
- McLachlan, D. ve Christ, C. L. (1949). The projection of crystal structure factors on the reciprocal lattice. *Journal of Applied Physics*, 20 (9), 829-831.
- Merrill, G. N., Gronert, S. ve Kass, S. R. (1997). Systematic study of the potential energy surface for the base-induced elimination reaction of fluoride ion with ethyl fluoride using density functional theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (2), 208-218.

- Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. ve Preuss, H. (1989). Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157 (3), 200-206.
- Miessler, G. L. ve Tarr, D. A. (2003). *Inorganic chemistry* (3. baskı). New Jersey: Prentice Hall.
- Mighell, A. D. ve Jacobson, R. A. (1963). Analysis of three-dimensional Patterson maps using vector verification. *Acta Crystallographica*, 16 (6), 443-445.
- Morrill, C., Funk, T. W. ve Grubbs, R. H. (2004). Synthesis of tri-substituted vinyl boronates via ruthenium-catalyzed olefin cross-metathesis. *Tetrahedron Letters*, 45 (41), 7733-7736.
- Møller, C. ve Plesset, M. S. (1934). Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46 (7), 618-622.
- Mueller, M. (2001). *Fundamentals of quantum chemistry*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Müller, P. (2006a). Crystal structure refinement. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement* içinde (7-25). Oxford: Oxford University Press.
- Müller, P. (2006b). SHELXL. Müller, P. (Ed.). *Crystal structure refinement* içinde (1-6). Oxford: Oxford University Press.
- Müller, U. (2006c) *Inorganic structural chemistry* (2. Baskı), London: John Wiley and Sons Ltd.
- Navarro, O., Kelly, R. A. ve Nolan, S. P. (2003). A general method for the Suzuki-Miyaura cross-coupling of sterically hindered aryl chlorides: Synthesis of di- and

- tri-ortho-substituted biaryls in 2-propanol at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (52), 16194-16195.
- Nesbet, R. K. (2004). *Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Niehues, M., Erker, G., Kehr, G., Schwab, P., Fröhlich, R., Blacque, O. ve Berke, H. (2002). Synthesis and structural features of arduengo carbene complexes of group 4 metallocene cations. *Organometallics*, 21 (14), 2905-2911.
- Nordman, C. E. ve Nakatsu, K. (1963). Interpretation of the Patterson function of crystals containing a known molecular fragment. the structure of an alstonia alkaloid. *Journal of the American Chemical Society*, 85 (3), 353-354.
- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952a). Linear structure-factor inequalities and their application to the structure determination of tetragonal ethylenediamine sulphate. *Acta Crystallographica*, 5 (5), 564-570.
- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952b). On an application of inequality methods to centrosymmetric crystals with partly known structures. *Acta Crystallographica*, 5 (5), 687.
- Okaya, Y. ve Nitta, I. (1952c). Application of our linear inequalities and some remarks on S. Magdoff's paper on 'forbidden reflections in the Harker-Kasper inequalities'. *Acta Crystallographica*, 5 (5), 687-688.
- Öfele, K. (1968). 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12 (3), P42-P43.
- Öfele, K., Herrmann, W. A., Mihalios, D., Elison, M., Herdweck, E., Scherer, W. ve Mink, J. (1993). Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und

übergangsmetallen: CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metallkomplexen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 459 (1-2), 177-184.

Parr, R. G. ve Yang, W. (1989). *Density functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press.

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. (1935a). A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals. *Zeitschrift für Kristallographie*, 90 (6), 517-542.

Patterson, A. L. (1935b). Tabulated data for the seventeen plane groups. *Zeitschrift für Kristallographie*, 90 (6), 543-554.

Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B. ve Frisch, M. J. (1996). Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 17 (1), 49-56.

Peng, C. ve Schlegel, H. B. (1993). Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition-states. *Israel Journal of Chemistry*, 33 (4), 449-454.

Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. ve Fiolhais, C. (1992a). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46 (11), 6671-6687.

Perdew, J. P. ve Wang, Y. (1992b). Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. *Physical Review B*, 45 (23), 13244-13249.

- Prince, E., Finger, L. W. ve Konnert, J. H. (2004). Constraints and restraints in refinement. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (693-701). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F. ve Boggs, J. E. (1979). Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 101 (10), 2550-2560.
- Pulay, P. ve Fogarasi, G. (1992). Geometry optimization in redundant internal coordinates. *The Journal of Chemical Physics*, 96 (4), 2856-2860.
- Reed, A E., Weinstock R.B., Weinhold F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83 (2), 735-746.
- Reed, A. E., Curtiss, L. A. ve Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88 (6), 899-926.
- Reed, A. E. ve Weinhold, F. (1983). Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 78 (6), 4066-4073.
- Rees, D. C. (1980). The influence of twinning by merohedry on intensity statistics. *Acta Crystallographica A*, 36 (4), 578-581.
- Regitz, M. (1996). Nucleophilic carbenes: An incredible renaissance. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35 (7), 725-728.
- Richard, J. D. (2006). Tilley, *Crystals and crystal structures*. West Sussex: John Wiley and Sons Ltd.

- Roberts, P. J., Petterson, R. C., Sheldrick, G. M., Isaacs, N. W. ve Kennard O. (1973). Crystal and molecular structure of 17-hydroxyandrost-4-en-3-one (testosterone). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (14), 1978-1984.
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews Modern Physics*, 23 (2), 69-89.
- Rossmann, M. G. ve Arnold, E. (2001). Patterson and molecular-replacement techniques. Shmueli, U. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. B): reciprocal space* (2. baskı) içinde (235-263). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Rüdenberg, K. (1951). On the three- and four-center integrals in molecular quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, 19 (11), 1433-1434.
- Sabine, T. M. (1985). Extinction in polycrystalline materials. *The Australian Journal of Physics*, 38 (3), 507-518.
- Sabine, T. M. (2004). The flow of radiation in a real crystal. Prince, E. (Ed.). *International tables for crystallography (vol. C): Mathematical, physical and chemical tables* (3. baskı) içinde (609-616). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Sakurai, K. (1952). A graphical method for applying Harker-Kasper inequalities to structure determination. *Acta Crystallographica*, 5 (4), 546-548.
- Sayre, D. (1952). The squaring method: A new method for phase determination. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 60-65.
- Sayre, D. (2002). X-ray crystallography: The past and present of the phase problem. *Structural Chemistry*, 13 (1), 81-96.

- Saravanakumar, S., Kindermann, M. K., Heinicke, J. ve M. Köckerling (2006). Influence of anellation in N-heterocyclic carbenes: novel quinoxaline-anellated NHCs trapped as transition metal complexes. *Chemical Communications*, (6), 640-642.
- Schlegel, H. B. (1982a). An efficient algorithm for calculating ab initio energy gradients using *s, p* cartesian gaussians. *The Journal of Chemical Physics*, 77 (7), 3676-3681.
- Schlegel, H. B. (1982b). Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *Journal of Computational Chemistry*, 3 (2), 214-218.
- Schlegel, H. B. (1984). Estimating the hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theoretica Chimica Acta*, 66 (5), 333-340.
- Schlick, T. (1998). Geometry optimization: 2. P. von Ragué Schleyer, (Ed.), *Encyclopedia of computational chemistry (vol.2)* içinde (1142-1156). New York: John Wiley and Sons.
- Schrock, R. R. (1974). Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular hydrogen abstraction. *Journal of the American Chemical Society*, 96 (21), 6796-6797.
- Schrock, R. R. (1979). Alkylidene complexes of niobium and tantalum. *Accounts for Chemical Research*, 12 (3), 98-104.
- Scientific Computing and Modelling NV, ADF2008.01. (2008). Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands.
- Scott, N. M., Dorta, R., Stevens, E. D., Correa, A., Cavallo, L. ve Nolan, S. P. (2005). Interaction of a bulky N-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I).

double C-H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (10), 3516-3526.

Scuseria, G. E. ve Staroverov, V. N. (2005). Progress in the development of exchange-correlation functionals. Dykstra, C. E., Frenking, G., Kim, K. S. ve Scuseria, G. E. (Ed.). *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years* içinde (669-724). Amsterdam: Elsevier.

Shanno, D. F. (1970). Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24 (111), 647-656.

Sheldrick, G. M. (1985). Data Collection, Structure Determination, Proteins, and Databases. Sheldrick, G. M., Kroger, C. ve Goddard, R. (Ed.). *Crystallographic Computing 3* içinde (184-189). Oxford: Clarendon Press.

Sheldrick, G. M. (1990). Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallographica A*, 46 (6), 467-473.

Sheldrick, G. M. (1998). *The SHELX-97 Manual*.

Sheldrick, G. M. (2008). A history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64 (1), 112-122.

Simpson, P. G., Dobrott, R. D. ve Lipscomb, W. N. (1965). The symmetry minimum function: high order image seeking functions in X-ray crystallography. *Acta Crystallographica*, 18 (2), 169-179.

Sinanoğlu, O. (1962). Many-electron theory of atoms and molecules. I. shells, electron pairs vs many-electron correlations. *The Journal of Chemical Physics*, 36 (3), 706-717.

- Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34 (10), 1293-1322.
- Slater, J. C. (1931). Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, 38 (6), 1109-1144.
- Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, 81 (3), 385-390.
- Slater, J. C. (1975). Comparison of TFD and X_α methods for molecules and solids. *International Journal of Quantum Chemistry: Symposium*, 9, 7-21.
- Spek, A. L. (2003). Single-crystal structure validation with the program platon. *Journal of Applied Crystallography*, 36 (1), 7-13.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. ve Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (45), 11623-11627.
- Stevens, W. J., Basch, H. ve Krauss, M. (1984). Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 81 (12), 6026-6033.
- Sübner, M. ve Plenio, H. (2005). π -face donor properties of N-heterocyclic carbenes. *Chemical Communications*, (43), 5417-5419.
- Stoe ve Cie (2002). X-AREA (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). Stoe ve Cie, Darmstadt, Germany.
- Szabo, A ve Ostlund, N. S. (1989). The Hartree-Fock approximation. *Modern quantum chemistry* (2. baskı) içinde (108-230). New York: McGraw-Hill Inc.

- Termaten, A. T., Schakel, M., Ehlers, A. W., Lutz, M., Spek, A. L. ve Lammertsma, K. (2003). N-heterocyclic carbene functionalized iridium phosphinidene complex [Cp*(NHC)IrPMes*]: Comparison of phosphinidene, imido, and carbene complexes. *Chemistry: A European Journal*, 9 (15), 3577-3582.
- Thiel, W. (2005). Semiempirical quantum-chemical methods in computational chemistry. Dykstra, C. E., Frenking, G., Kim, K. S. ve Scuseria, G. E. (Ed.). *Theory and applications of computational chemistry: The first forty years* içinde (559-580). Amsterdam: Elsevier.
- Tonner, R., Heydenrych, G. ve Frenking, G. (2007) Bonding analysis of N-heterocyclic carbene tautomers and phosphine ligands in transition-metal complexes: A theoretical study. *Chemistry: An Asian Journal*, 2 (12), 1555- 1567.
- van Vleck, J. H. (1932). Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41 (2), 208-215.
- van Vleck, J. H. (1935). The group relation between the mulliken and slater-pauling theories of valence. *The Journal of Chemical Physics*, 3 (12), 803-806.
- Velde, G. T., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca-Guerra, C., van Gisbergen, S. J. A., Snijders, J. G. ve Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22 (9), 931–967.
- Viterbo, D. (2002). Solution and refinement of crystal structures. C. Giacovazzo, (Ed.). *Fundamentals of crystallography* (2. Baskı) içinde (413-502). Oxford: Oxford University Press.
- von Laue, M. (1914). Die interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das raumgitter der kristalle. *Jahrbücher für Radioaktivität und Elektronik*, 11, 308-345.

- von Weizsäcker, C. F. (1935). Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik*, 96 (7-8), 431-458.
- Vosko, S. J., Wilk, L. ve Nusair, M. (1980). Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58 (8), 1200-1211.
- Wallwork, S. C. (1980). Teaching pamphlets 3: introduction to the calculation of structure factors. Cardiff: University College Cardiff Press.
- Wanzlick, H. W. ve Kleiner, H. J. (1961). Nucleophile carben-chemie darstellung des bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]. *Angewandte Chemie*, 73 (14), 493.
- Wanzlick, H. W. (1962). Nucleophile carben-chemie. *Angewandte Chemie*, 74 (4), 129-134.
- Wanzlick, H. W. ve Schönherr, H. -J. (1968). Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 7 (2), 141-142.
- Waser, J. (1963). Least-squares refinement with subsidiary conditions. *Acta Crystallographica*, 16 (11), 1091-1094.
- Weskamp, T., Böhm, V. P. W. ve Herrmann, W. A. (2000). N-heterocyclic carbenes: State of the art in transition-metal-complex synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 600 (1-2), 12-22.
- White, D. P. ve Brown, T. L. (1995). molecular mechanics model of ligand effects 7. binding of η^2 ligands to $\text{Cr}(\text{CO})_5$ and $\text{CpRh}(\text{CO})$: ER values for olefins. *Inorganic Chemistry*, 34 (10), 2718-2724.

- White, D. P. ve Douglass, W. (2001). Molecular mechanics modeling of organometallic catalysts. Cundari, T. R. (Ed.). *Computational Organometallic Chemistry* içinde (237-274). New York: Marcel Dekker Inc.
- Wilson, A. J. C. (1949a). *X-ray optics*. London: Methuen.
- Wilson, A. J. C. (1949b). The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Crystallographica*, 2 (5), 318-321.
- Woolfson, M. M. (1954). The statistical theory of sign relationships. *Acta Crystallographica*, 7 (1), 61-64.
- Woolfson, M. M. (1956). An improvement of the 'heavy-atom' method of solving crystal structures. *Acta Crystallographica*, 9 (10), 804-810.
- Woolfson, M. M. (1987). Direct methods-from birth to maturity. *Acta Crystallographica A*, 43 (5), 593-612.
- Zachariasen, W. H. (1952). A new analytical method for solving complex crystal structures. *Acta Crystallographica*, 5 (1), 68-73.
- Ziegler, T. (1991a). Density functional theory as a practical tool for the study of elementary reaction steps in organometallic chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63 (6), 873-878.
- Ziegler, T. (1991b). Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chemical Reviews*, 91 (5), 651-667.
- Ziegler, T. ve Rauk, A. (1977). On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theoretica Chimica Acta*, 46 (1), 1-10.

Ziegler, T. ve Rauk, A. (1979). A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorganic Chemistry*, 18 (6), 1558-1565.

Zimmermann, J., Kolb, R., Hesse, S., Schlapp, M., Schmechel, R. ve von Seggern, H. (2004). Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr:Eu²⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (17), 2352-2357.